

УДК 538.911

УПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В ВОЛОКНИСТОМ НАНОКОМПОЗИТЕ

Р.И.Коштовный, С.М.Орел,

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины

Введение. Волокнистые композиты имеют большое практическое значение [1,2], так как могут, например, иметь высокую электропроводность в сочетании с механической прочностью. В формировании механических и физических свойств нанокompозитов существенную роль играют размерные эффекты, что проявляется, в частности, в характере деформационного упрочнения [3,4,5]. Аномальное поведение упругих свойств волокнистого композита наблюдалось при достижении диаметров волокон ~ 10 нм [5,6].

При описании таких материалов нельзя пренебречь взаимодействием между составляющими композит компонентами, которое может давать существенный вклад в формирование его упругих свойств [6]. Физически малый объем, используемый для теоретического описания механических свойств [7,8], должен теперь содержать обе компоненты композита так, чтобы усредненные упругие свойства этого элемента были применимы ко всему композиту. Естественным образом можно выделить минимальный структурный элемент, если композит обладает трансляционной симметрией. В этом случае можно использовать циклические граничные условия и рассчитывать упругие свойства, при приемлемых затратах машинного времени, фрагментов материала, содержащих несколько тысяч атомов.

В процессе изготовления материал подвергается значительным деформациям, что обуславливает появление внутренних напряжений, а значит и увеличение упругой энергии. Термодинамическому описанию процессов, протекающих в материале при интенсивных пластических деформациях, посвящено значительное число работ [3,9-13]. В формировании стационарного состояния системы важную роль играет флуктуационное рождение вакансий и их перемещение в объеме твердого тела [14,13]. В композиционных материалах важно также учитывать взаимную диффузию атомов веществ, составляющих композит. Целью настоящей работы является расчет упругой энергии композита и определение возможности ее понижения за счет образования точечных дефектов замещения. Для описания упругих свойств используется модельный потенциал взаимодействия, соответствующий случаю низких температур. Не рассматривается также вклад в энергию нулевых колебаний.

Зависимости упругой энергии нанокompозита с упорядоченным расположением волокон от размеров и относительных долей компонент. Для расчета упругих свойств волокнистого нанокompозита с периодическим расположением волокон рассмотрим его идеальную гипотетическую модель. Предположим, что вещества, составляющие композит, – металлы с объемно центрированной кубической решеткой, постоянные которых отличаются незначительно. Структура композита обладает трансляционной симметрией. Элементарная ячейка получается заменой части ионов вещества матрицы ионами включения. Пример одной из простейших ячеек приведен на рис.1.

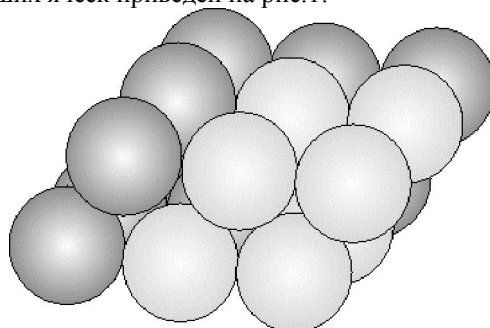


Рис.1. Элементарная ячейка

Изменение числа ионов, образующих элементарную ячейку, позволяет исследовать зависимость упругих свойств композита от размеров его компонент и площади границы раздела. Моделирование различных допустимых сочетаний параметров, характеризующих взаимодействие между ионами вещества матрицы и волокна и свободными электронами, дает информацию об общих закономерностях формирования свойств нанокompозита.

Основными структурными элементами металлов служат положительные ионы остова и электроны проводимости. Силы притяжения обусловлены кулоновским взаимодействием свободных электронов с

положительными ионами, а также обменной энергией между свободными электронами. Отталкивание в металлах обусловлено кулоновским взаимодействием ионов остова и перекрытием электронных оболочек. Учет указанных взаимодействий позволяет записать потенциальную энергию металла в виде [15]:

$$E = A \exp[B(1-x)] - C/x, \quad x = (V/V_0)^{1/3}, \quad (1)$$

где A, B, C – постоянные, которые определяются с помощью экспериментальных данных; V_0 – объем единицы массы вещества при нормальных условиях; $V \sim r^3$, r – расстояние между ионами.

Уравнение (1) позволяет выбрать величины безразмерных параметров модели и соотношения между ними, близкие к возможным в ОЦК – металлах (за исключением щелочных металлов, для которых потенциальная энергия имеет другой вид [15]). Для модельных расчетов удобно использовать потенциал взаимодействия в виде:

$$\varphi = a \exp(-by) - a/(1+y), \quad (2)$$

где $y = r/r_0 - 1$ – характеризует отклонение иона от равновесного положения в идеальном кристалле. Величина коэффициента a зависит от выбора системы единиц, и в проведенных расчетах для всех потенциалов полагалась равной единице. Упругие свойства веществ и величины их постоянных решеток можно изменять в широких пределах, варьируя величины параметров b и r_0 . Во всех расчетах отличие между однотипными величинами, определяющими упругие свойства разных веществ, составляющих композит, не превосходило 10%. Аналогично моделируется взаимодействие между ионами разных веществ. Равновесные положения ионов во всех случаях определяются из условия минимума полной энергии всех ионов, составляющих элементарную ячейку, при циклических граничных условиях.

Выбор близких значений величин, определяющих взаимодействие ионов, позволил воспользоваться разложением потенциальной энергии иона в ряд по смещениям относительно положений равновесия и вычислять силы, действующие на него, в линейном приближении. Это привело к существенному сокращению затрат машинного времени.

Состояние каждого иона удобно характеризовать той избыточной энергией, которой он обладает в композите, по сравнению с его энергией в однородном веществе. Типичная зависимость распределения энергии в плоскости, перпендикулярной оси волокна, приведена на рис.2а. Линии равной энергии получены экстраполяцией. На рис.2б приведены зависимости избыточной энергии иона от его положения вдоль линии, проходящей через центры боковых сторон (кривая 1 – параллельно $[1\ 0\ 0]$), и вдоль диагонали основания $[1\ 1\ 0]$ (кривая 2). Элементарная ячейка выбрана так, что номера ионов $n_x = n_y = 7, 20$ соответствуют граничным ионам матрицы, а номера $n_x = n_y = 8, 19$ – граничным ионам волокна.

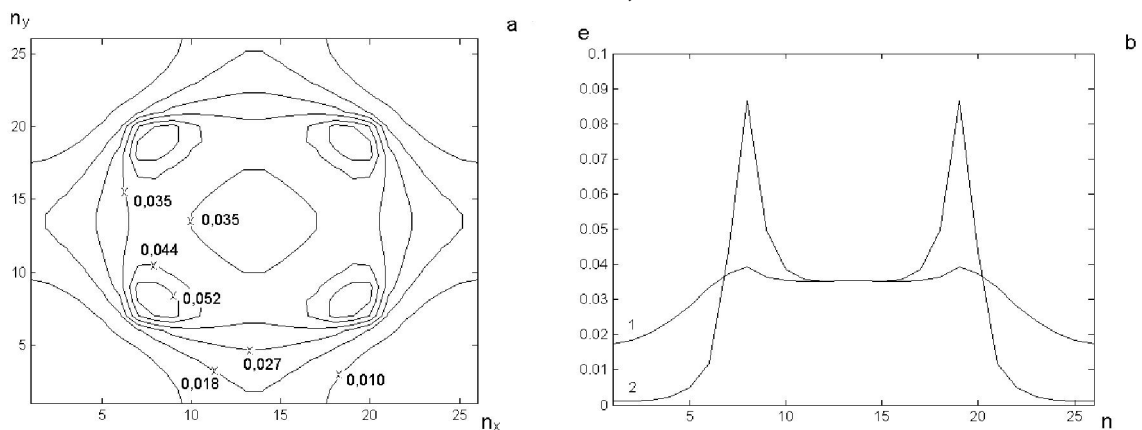


Рис.2. Распределение энергии в плоскости, перпендикулярной оси волокна

Поскольку в качестве координат используются значения n_x и n_y , рис. 2 не отражает искажений, обусловленных деформациями. Направление смещения и форма границы раздела диктуются постоянными решеток веществ. Если постоянная решетки вещества матрицы меньше, чем у вещества волокна, наблюдается смещение ионов волокна к его оси. Эти смещения распределены так, что волокно стремится приобрести форму цилиндра. Если вещества поменять местами, смещения изменяют направление, а боковые грани волокна становятся вогнутыми. В обоих случаях распределение энергии по сечению композита качественно совпадает: в матрице это распределение всюду неоднородно, в волокне же существует

область практически однородного распределения энергии (рис. 2). Это значит, что внутренняя часть волокна находится в условиях однородного бокового сжатия (растяжения).

Значительная часть избыточной энергии приходится на приграничные ионы (рис. 2b). Величина их вклада в энергию определяется не только потенциалами взаимодействия, но и постоянными решеток веществ. Если постоянные решеток совпадают, этот вклад определяется только потенциалом взаимодействия между ионами матрицы и волокна.

Модельный потенциал (2) позволяет описывать множество сочетаний свойств веществ, составляющих матрицу и волокно. Получающиеся композиты, в свою очередь, можно классифицировать по подобию поведения их упругих свойств. В дальнейшем рассматриваются такие сочетания потенциалов, для которых вещество волокна имеет большую жесткость и большую постоянную решетки, чем вещество матрицы. Такое соотношение постоянных решеток позволяет моделировать одно из возможных напряженных состояний композита.

В связи со сложным распределением деформаций и напряжений в композите целесообразно роль границы раздела оценивать по величине средней энергии e , приходящейся на ион. Зависимость e от $n = [(N_m + N_w) / 2]^{1/2}$ (N_m, N_w – количество ионов матрицы и волокна в одной из плоскостей элементарной ячейки) при неизменном отношении N_m / N_w приведена на рис.3. Как показывает анализ, такой монотонный рост e с увеличением n в основном обусловлен неоднородными деформациями в приграничных областях и матрице. С ростом n распределение деформаций в матрице становится более однородным, а изменение e – пропорциональным изменению площади границы раздела. В центральной части волокна при больших величинах n деформации малы, а энергия иона волокна в этой области практически становится равной его энергии в исходном веществе.

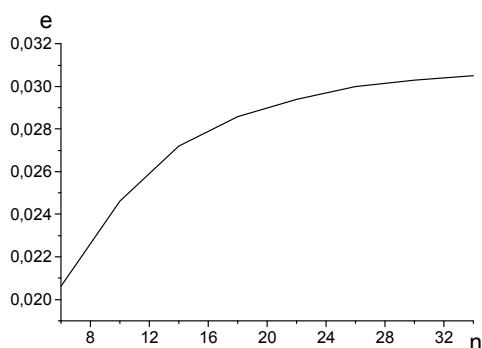


Рис.3. Зависимость энергии от числа ионов в элементарной ячейке

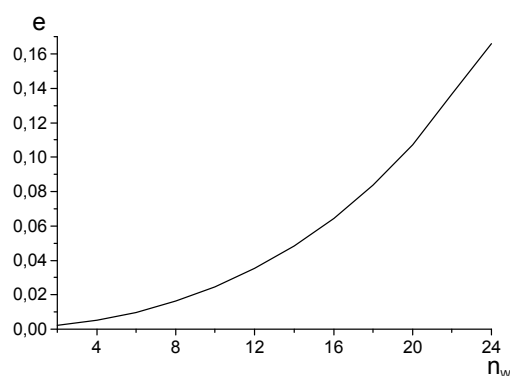


Рис.4. Зависимость упругой энергии от поперечных размеров волокна

На рис.4 представлена зависимость e от $n_w = (N_w / 2)^{1/2}$ при $n = const$. Нелинейная при малом числе ионов волокна, эта зависимость (при значениях n , приближающихся к линейному участку $e(n)$, рис.3) становится прямо пропорциональной изменению площади границы раздела.

Следовательно, при величинах n , составляющих несколько десятков, можно считать, что увеличение энергии композита происходит в основном за счет увеличения площади границы раздела матрица – волокно. Величина e зависит как от потенциала взаимодействия между ионами матрицы и волокна, так и от того, насколько сильно отличаются их постоянные решеток.

Зависимости упругой энергии от положений точечного дефекта относительно границы раздела. Расчет упругой энергии «идеального» композита позволил выделить вклад в нее, обусловленный появлением точечного дефекта замещения. Такими дефектами были вакансии, атом вещества волокна в матрице и, соответственно, атом вещества матрицы в волокне. Следует отметить, что при вычислении изменения энергии нанокompозита, обусловленного дефектом замещения, не учитывается энергия образования иона из свободного атома.

Поскольку наличие точечного дефекта в элементарной ячейке нарушает трансляционную симметрию, при расчете энергии используются иные граничные условия. Вокруг дефекта выделяется область, на границах которой можно считать положения ионов такими же, как в бездефектном композите. Благодаря

возможности варьирования соотношений между постоянными решеток исходных веществ, удается выбрать такие потенциалы и размеры области, при которых достигается точность вычислений, достаточная для определения вклада в энергию от дефекта замещения. Наибольшие трудности возникают при расчетах изменений энергии, обусловленных вакансией. Вносимое вакансией возмущение носит «дальнодействующий» характер, что, в частности, проявляется в увеличении энергии композита при наличии вакансии внутри волокна.

В качестве примера рассмотрим изменение энергии нанокompозита с $n = 26$ (рис.5, кривая 1. $n_x = 7$ и 8 – пограничные атомы матрицы и волокна). Наибольший выигрыш в энергии получается при удалении одного из приграничных атомов. При перемещении вакансии в матрицу небольшой локальный максимум сменяется незначительным приростом энергии по сравнению с «идеальным» композитом. Смещение же вакансии внутрь волокна сопровождается резким возрастанием энергии. Это обусловлено появлением значительных неоднородных деформаций в той части волокна, состояние которой было близко к состоянию однородно напряженного вещества (рис.2).

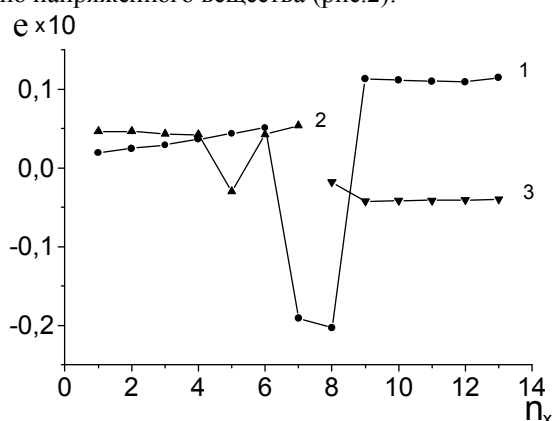


Рис.5. Изменение вклада в энергию, вносимого точечным дефектом, в зависимости от его положения

Замещение иона волокна меньшим по размеру ионом матрицы приводит к понижению энергии независимо от положения дефекта (кривая 3 на рис.5). Сопоставление кривых 1 и 3 позволяет сделать вывод, что замена иона волокна ионом, размер которого меньше некоторого критического, становится энергетически невыгодным. Уменьшение упругой энергии, при определенных соотношениях радиусов ионов матрицы и волокна, может приводить к увеличению растворимости вещества матрицы в веществе волокна. Эта тенденция усиливается по мере пропорционального уменьшения числа ионов в элементарной ячейке.

Выбор потенциалов взаимодействия и количества ионов в элементарной ячейке проводился из условия обеспечения такой точности вычислений, которая позволяла определить изменение энергии, вызванное дефектом замещения. Необходимость выполнения этого условия накладывает ограничения на размер элементарной ячейки, на соотношение ионных радиусов веществ. С другой стороны, для использования при вычислении сил, действующих на ион, линейного приближения, необходимо обеспечить достаточно близкие значения постоянных решеток.

При максимально допустимом отличии постоянных решеток, замещение иона матрицы на ион волокна приводит к незначительному повышению энергии композита всюду (кривая 2 на рис.5) за исключением одного положения, в котором имеется локальный минимум. Появление этого минимума обусловлено некоторым понижением энергии ближайших приграничных ионов по сравнению с «идеальным» композитом.

Использование различных сочетаний потенциалов показало, что исходный нанокompозит неустойчив по отношению к образованию вакансии на месте приграничного атома в широком диапазоне изменений ионных радиусов. Энергия же ионов замещения зависит от потенциалов взаимодействия, поэтому приведенные на рис.5 зависимости (кривые 2,3) относятся только к случаю относительно большого отличия постоянных решеток веществ.

«Взаимодействие» точечных дефектов. При наличии в элементарной ячейке нескольких дефектов замещения, создаваемое каждым из них поле деформаций изменяет энергию остальных. Таким образом, появляется дополнительный вклад в энергию, обусловленный косвенным взаимодействием между точечными дефектами. Расчет энергии нанокompозита существенно усложняется из-за увеличения облас-

ти, в которой проявляются упругие деформации, создаваемые этими дефектами. В случае двух точечных дефектов задача может быть упрощена, если симметрия системы остается достаточно высокой. Одной из возможных является ситуация, когда оба дефекта замещения расположены на одной линии, проходящей через центры боковых сторон элементарной ячейки.

Зависимости изменения энергии композита от взаимного положения двух вакансий могут быть разбиты на три группы. Типичные представители каждой из них приведены на рис.6. Координате n_x одной из вакансий отвечает наличие символа на графике, отсутствие символа обозначает положение другой.

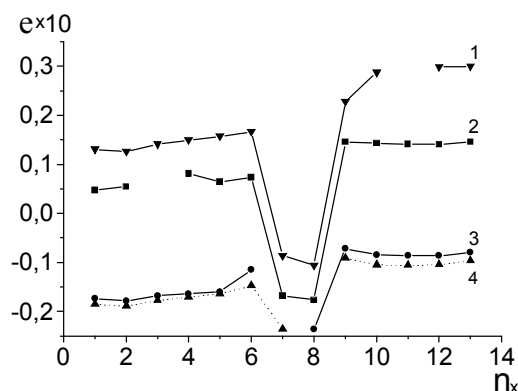


Рис.6. Изменение энергии нанокompозита с двумя вакансиями в элементарной ячейке

Если одна из вакансий находится внутри волокна, полученные значения энергии оказываются близкими к указанным на кривой 1, если внутри матрицы – к изображенным на кривой 2. Зависимости 3, 4 образуют третью группу: одна из вакансий расположена на месте иона, который принадлежит границе раздела. При любых взаимных положениях вакансий, относящихся к этой группе, энергия композита понижается. Абсолютный минимум энергии достигается при удалении ионов матрицы и волокна, принадлежащих границе. Соответствующие значения энергии оказываются меньше, чем в случае одного дефекта, что свидетельствует в пользу образования нескольких вакансий на границе раздела компонент в пределах одной элементарной ячейки.

Значительнее всего дальнедействующий характер косвенного взаимодействия между точечными дефектами проявляется при наличии в элементарной ячейке атома замещения и вакансии. На рис.7 представлены значения энергии для некоторых вариантов взаимного расположения этих дефектов: рис.7а – вакансия находится в матрице, рис.7б – в волокне. Энергия понижается, если отсутствует один из атомов границы (кривая 3), при любых положениях атома замещения, за исключением $n_x = 6$ (рис.7а) и $n_x = 7$ (рис.7б). Расчеты показывают, что существуют такие положения вакансии, при которых равновесные значения энергии могут быть определены при любых положениях атома замещения (кривая 2). Однако имеются и такие положения вакансии, при которых, в рамках сделанных приближений, определить равновесную энергию невозможно. Анализ показал, что в этом случае перестройка структуры оказывается существенной, и ее эволюция в равновесное состояние не может быть описана при помощи статического метода. Общим для всех таких ситуаций является положение атома замещения, указанное на кривой 1 рис.7 знаком вопроса. Этому положению ($n_x = 5$) одиночного иона волокна в матрице отвечает локальный минимум энергии (см. рис.5 кривая 2).

На основании полученных зависимостей можно сделать вывод: образование вакансии на месте одного из ионов границы благоприятствует замещению иона внутри волокна на ион матрицы. Таким образом, процесс выхода вакансии из волокна может сопровождаться поглощением волокном иона матрицы. Такой же процесс в матрице при участии иона волокна дает меньший выигрыш в энергии.

Изменение энергии композита с двумя атомами замещения (рис.8) во многом подобно тому, что имеет место при одном атоме замещения (рис.5). Однако локальный минимум при $n_x = 5$ пропадает, а абсолютный минимум достигается в системе с двумя атомами замещения внутри волокна. Перестановка двух разнородных атомов границы практически не изменяет энергию нанокompозита.

Вся совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Реализация рассмотренного идеального композита невозможна: на границе раздела должны существовать вакансии. Однако ни волокно, ни матрица не будут содержать вакансий. Выход вакансии из волокна на границу раздела может сопровождаться поглощением иона другого вещества. Приграничные ионы могут меняться местами. Все это должно по меньшей мере, приводить к образованию неупорядоченного слоя между матрицей и волокном.

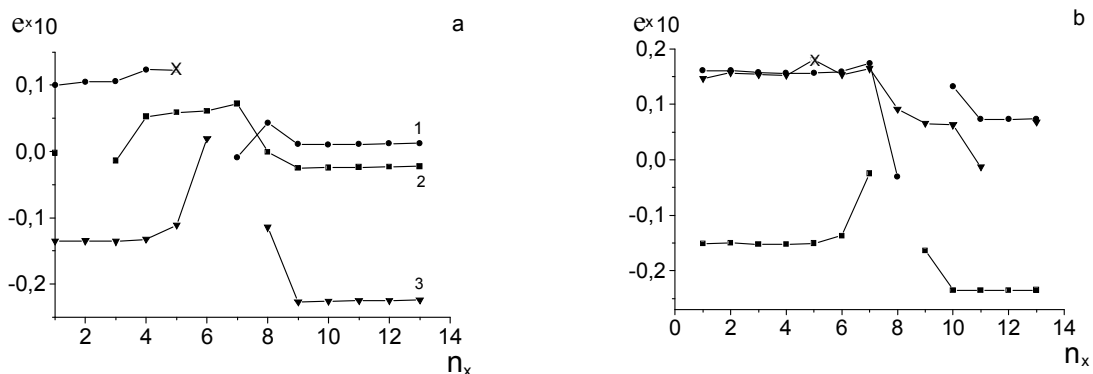


Рис.7. Изменение энергии нанокompозита при наличии атома замещения и вакансии в элементарной ячейке

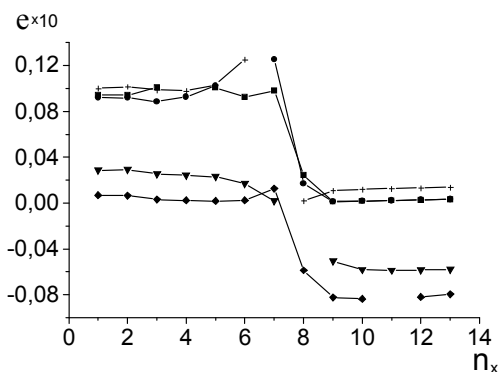


Рис.8. Изменение энергии нанокompозита с двумя атомами замещения в элементарной ячейке

Заключення. Расчеты энергии точечных дефектов замещения в модели идеального волокнистого нанокompозита показали, что это идеальное состояние не устойчиво. Одним из механизмов разрушения такой структуры является образование вакансий на границах раздела компонент, что сопровождается понижением полной энергии композита. Другим механизмом разрушения может быть потеря устойчивости системы при определенных относительных положениях атома замещения и вакансии. Эти явления, вероятно, играют важную роль в формировании межкристаллитной границы в наноматериалах: существование дефектов внутри зерна энергетически не выгодно.

РЕЗЮМЕ

Розрахунки енергій точкових дефектів заміщення в моделі ідеального волокнистого нанокompозиту показали, що його стан є не стійкий. Одним з механізмів руйнування такої структури є утворення вакансій на границях розподілу компонент, що супроводжується зниженням повної енергії композиту. Іншим механізмом руйнування може бути втрата стійкості системи при визначених відносних положеннях атома заміщення і вакансії. Ці явища, вірогідно, відіграють важливу роль у формуванні міжкристалітної границі в наноматеріалах: існування дефектів у середині зерна енергетично невигідно.

SUMMARY

The calculations of point substitutional defect energy for ideal fibrous nanocomposite showed it state instability. One of the destruction mechanisms for this system is vacancy formation on the boundaries between components. This leads to total composite energy reduction. Another destruction mechanism also may be realized. It consists of system stability drop in case of specified relative substitutional atom and vacancy positions. These phenomena probably play important role in intercrystalline boundary formation in nanomaterials because the substitutional defects existence inside the grain is unfavorable in terms of energy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Heremans G. Fiber composites combined with matched high strength Cu-Nb microfilament conductors for high performance pulsed / G.Heremans, L.Bockstal, A.Nikulin et al. // 13-th Int.Conf. on Magnet Technology (MT-13). Victoria, Canada. 1993/ IEEE Trans. Magn. 1994. v.30, №4. P.2180-2183.

2. Verhoeven J.D. The receptivity and microstructure of heavily draw Cu-Ni alloys / J.D.Verhoeven, N.L.Downing, L.S.Chumbley at al. // J. Appl. Phys. 1989. v.55, №3. – P. 1293-1301.
3. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З.Валиев, И.В.Александров. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
4. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах / Р.А.Андриевский, А.М.Глезер // ФММ. – 2000. – Т.89, №1. – С. 91-112.
5. Матросов Н.И. Упрочнение ниобий – титанового волокна и развитие структуры при больших пластических деформациях / Н.И.Матросов, Е.А.Павловская, Л.Ф.Сенникова и др. – ФТВД. 1999. т.9б, №3. – С.46-50.
6. Матросов Н.И. Влияние взаимодействия компонентов на прочность волокнистого композита медь – ниобий – титан / Н.И.Матросов, А.Б.Дугадко, Е.А.Павловская и др. // ФТВД. – 1999. – Т.9, №4. – С.63-66.
7. Шермегор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред / Т.Д. Шермегор. – М.: Наука. 1977. – 399 с.
8. Канаун С.К. Метод эффективного поля в механике композитных материалов / С.К.Канаун, В.М.Левин. – Петро-заводск, 1993. – 598 с.
9. Сегал В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И.Копылов. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 с.
10. Герасименко В.И. Аналитическая модель жесткой релаксации межзеренных границ в металлах / В.И.Герасименко, Т.И.Мазилова, М.И.Михайловский // ФММ. – 91: – № 4: 15 (2001).
11. Kharchenko D.O. Nonequilibrium phase transitions in stochastic systems with colored fluctuations / D.O.Kharchenko, A.I.Olemskoi, I.A.Knyaz // Condensed Matter Physics. – 9: 1(45): 15 (2006).
12. Mikhailovskij I.M. The structure of the lateral twin boundary in tungsten / I.M.Mikhailovskij, N.Wanderka, V.A.Ksenofontov, T.I.Mazilova, E.V.Sadanov, A.A.Mazilov // Phil. Mag. Letters. – 87: № 10: 743 (2007).
13. Метлов Л.С. Мезоскопическая неравновесная термодинамика твердых тел / Л.С.Метлов // Вісник Донецького університету, сер. А, Природничі науки, в. 1, 250 (2008).
14. Метлов Л.С. Структурная перестройка твердых тел / Л.С. Метлов // Вісник Донецького університету, сер. А, Природничі науки, в. 1, 219 (2009).
15. Жуков В.Н. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В.Н.Жуков, В.А.Калинин – М.: Наука. 1968. – 312 с.

Поступила в редакцию 02.12.2009 г.