

ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

УДК 539.2

PACS numbers: 61.46.+w, 61.72.Bb, 61.72.Mm, 62.90.+k, 64.80.Gd, 81.35.+k, 82.65.Dp

А. И. Олемской, Р. З. Валиев*, А. В. Хоменко

Сумский государственный университет
Украина, 244007 Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2
*Институт сверхпластичности РАН,
Россия, 450000 Уфа

О ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ ГРАНИЦЫ ЗЕРНА В НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛАХ

На основе анализа экспериментальных данных о структуре и физико-механических свойствах нано- и субмикрорекристаллов сделан вывод, что их аномальный характер обусловлен переходом границ зерен в возбужденное состояние, который сопровождается появлением дальнедействующих упругих полей. В этих условиях системе термодинамически выгодно перейти в гетерогенное состояние, в котором поле границ зерна экранируется прослойкой с пониженной вязкостью. Не отличаясь структурно от остальной части зерна, она обладает всеми атрибутами термодинамической фазы, что позволяет провести стандартный анализ фазового равновесия этой прослойки с центральной частью зерна. Полученные результаты объясняют экспериментально найденную зависимость объемной доли прослойки от размера зерна. С микроскопической точки зрения экранирующие свойства прослойки обусловлены размытием атомного потенциального рельефа, которое приводит к понижению сдвиговой вязкости. На мезоскопическом уровне система напоминает смешанное состояние сверхпроводника второго рода.

На основі аналізу експериментальних даних про структуру і фізико-механічні властивості нано- та субмікрорекристалів зроблено висновок, що їх аномальний характер обумовлено переходом меж зерен у збуджений стан, який супроводжується появою далекодіючих пружних полів. У цих умовах системі термодинамічно вигідніше увійти у гетерогенний стан, у якому поле межі зерна екранується прошарком зі зниженою в'язкістю. Не відрізняючись структурно від іншої частини зерна, вона має всі атрибути термодинамічної фази, що дозволяє провести стандартний аналіз фазової рівноваги цього прошарку з центральною частиною зерна. Отримані результати пояснюють експериментально знайдену залежність об'ємної частки прошарку від розміру зерна. З микроскопічної точки зору екрануючі властивості прошарку зумовлені розмиттям атомного потенціалу рельєфу, яке призводить до зниження зсувної в'язкості. На мезоскопічному рівні система нагадує змішаний стан надпровідника другого роду.

With the analysis of experimental data on the structure and the physical and mechanical properties of nano- and submicrocrystals, it is concluded that their anomalous behaviour is caused by the excitation of grain boundaries, that is accompanied by appearance of long-range elastic field. With these conditions, the system at issue has the thermodynamical profit to turn to the heterogeneous state, where the field of grain boundaries is screened by the intervening layer with a low viscosity. Having the same structure as the rest of a grain, this intervening layer possesses a whole set of attributes of thermodynamical phase. This circumstance allows to carry out the standard analysis of the phase equilibrium between this patch and core of a grain. The obtained results explain the experimental dependence of the volume part of such patches on the grain size. With the microscopic point of view, the screening properties of the patch are caused by the smearing of atomic potential relief that leads to the decrease of the shear viscosity. On the mesoscopic level, the system at issue reminds a mixed state of the two-kind superconductor.

Ключевые слова: нанокристалл, субмикрорекристалл, граница зерна, упругое поле, гетерогенное состояние, термодинамическая фаза, фазовое равновесие.

В последнее время получен и активно исследуется новый класс металлических материалов с субмикроструктурной (СМК) структурой (см. [1] и имеющиеся там ссылки). В отличие от нанокристаллов (НК) они не обладают пористостью и имеют зерно $\sim 0,1$ мкм. Как правило, столь малый размер достигается в результате больших пластических деформаций с последующей фиксацией начальных стадий рекристаллизации. В сравнении с обычными поликристаллами как НК, так и СМК характеризуются пониженными значениями температуры Дебая и упругих постоянных, аномально большими величинами коэффициента диффузии, низкотемпературной сверхпластичностью и т. д. Принципиально важная особенность этих систем состоит в наличии аномальной пограничной области, которая окружает межкристаллитные границы [2]. Если последние имеют обычную толщину порядка межатомного расстояния, то указанная область простирается на несколько десятков ангстрем, и в этом смысле можно говорить о зернограничной фазе (ЗГФ) [1, 2]. Хотя ее кристаллическое строение не отличается от обычного, атомы ЗГФ обладают «более высокой динамической активностью» (см. [1] и ниже), с чем собственно и связаны аномальные свойства НК и СМК.

Природа этих свойств до настоящего времени остается не понятой. В этой связи в разд. 1 проводится анализ экспериментальных данных, который позволяет заключить, что аномальное поведение НК и СМК связано с ростом среднеквадратичного смещения атомов ЗГФ, которое, в свою очередь, обусловлено размягчением межатомных связей. Исходя из этой предпосылки, в разд. 3 проводится термодинамический анализ устойчивости упруго-напряженной гетерофазной смеси, состоящей из ЗГФ и обычной кристаллической фазы (распределение упругих полей такой смеси исследуется в разд. 2 и Приложении). Микроскопическая природа ЗГФ исследуется в разд. 4 на основе концепции о перестраиваемом потенциальном рельефе [3]. Показано, что подобно смешанному состоянию сверхпроводника второго рода возбуждение границы

зерна (ГЗ) в НК и СМК приводит к образованию прослойки ЗГФ, которая экранирует дальнедействующее поле напряжений возбужденной ГЗ.

1. Анализ экспериментальных данных

На рис. 1 показаны микроструктура и дифракционные картины сплава Al—4% Cu—0,5% Zr с размером зерна $\sim 0,2$ мкм. В исходном сильно деформированном состоянии (степень логарифмической деформации $\varepsilon = 6$) отчетливо видны контуры экстинкции внутри зерен, указывающие на значительные упругие напряжения вблизи ГЗ (рис. 1, а). Кроме того, в исходном состоянии отсутствует полосчатый контраст, присущий электронно-микроскопическим фотографиям в темном поле (ТЭМ). Он появляется, если образец подвергнуть двухчасовому отжигу при 413 К (рис. 1, б). При этом также исчезают экстинкционные

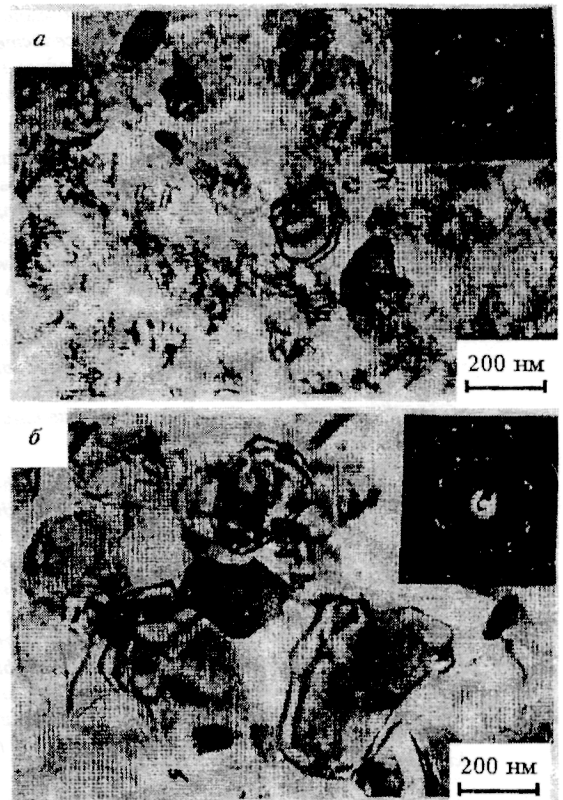


Рис. 1. Микроструктура, наблюдаемая в ТЭМ, и дифракционные картины сплава Al—4% Cu—0,5% Zr: а — после деформации $\varepsilon = 6$ при комнатной температуре; б — после той же деформации и отжига при 413 К в течение 2 ч [1]

контуры и возникают отчетливые кикучи-линии на дифракционной картине, полученной с отдельного зерна.

Отсутствие характерного полосчатого контраста на микрофотографии деформированного образца (рис. 1, а) свидетельствует о том, что его исходное состояние принципиально отличается от отожженного. Наличие упругих напряжений в деформированном состоянии и появление кикучи-линий в отожженном указывают на сильно неравновесный характер первого. Поскольку в исследуемом образце отсутствуют дислокации и другие дефекты, то можно заключить, что неравновесность системы обусловлена состоянием самой ГЗ. Этот вывод подтверждается данными по исследованию температуры Дебая Θ , полученной из температурной зависимости мессбауэровских спектров [1]. Оказалось, что в исходном состоянии значение Θ на ~10% меньше, чем в равновесном. Учитывая связь $\mu \propto \Theta^{-1}$ температуры Дебая Θ со среднеквадратичным смещением атомов μ [4], приходим к выводу, что в деформированном состоянии атомы обладают большей амплитудой колебаний. Очевидно, что такое повышение динамической активности атомов обусловлено сильной неравновес-

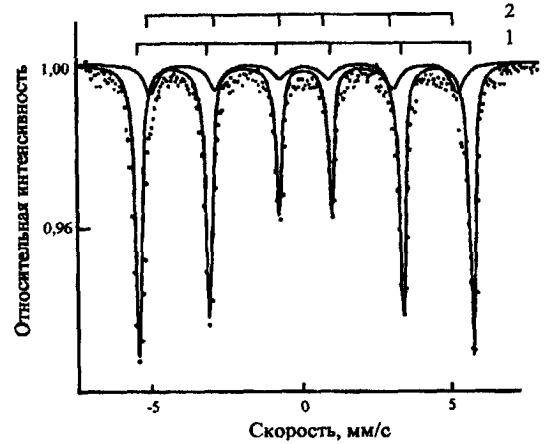


Рис. 2. Мессбауэровский спектр (изотоп ^{57}Co в Fe) СМК-железа (размер зерна 0,22 мкм) при комнатной температуре. Точки отвечают экспериментальным данным, линии — разложению на составляющие [2]

ностью системы.

Принципиально важными оказываются результаты мессбауэровских исследований, выполненных на чистом железе при комнатной температуре [2]. Как видно из рис. 2 и таблицы, мессбауэровские спектры представляют суперпозицию составляющих 1 и 2, существенно различающихся параметрами электрической и магнитной сверхтонкой структуры. Это свидетельствует о наличии двух различ-

Средний размер зерен $2R$, мкм	Подспектр	Отн. интегральная интенсивность (объемная доля, ЗГФ ρ отвечает подспектру 2)	Эффективное магнитное поле, кЭ	Ширина внешних пиков спектра на 1/2 высоты, мм/с
0,12	1	0,78±0,02	331±5	0,32±0,05
	2	0,22±0,02	301±5	0,32±0,05
0,23	1	0,91±0,02	331±5	0,33±0,05
	2	0,09±0,02	301±5	0,54±0,05
0,23	1	0,87±0,02	329±5	0,33±0,05
	2	0,13±0,02	299±5	0,35±0,05
0,26	1	0,93±0,02	331±5	0,34±0,05
	2	0,07±0,02	299±5	0,38±0,05
0,65	1	0,95±0,02	330±5	0,30±0,05
	2	0,05±0,02	302±5	0,40±0,05

ных состояний атомов железа. Параметры более интенсивной составляющей 1 практически совпадают с параметрами крупнозернистого α -Fe. Наличие составляющей 2, очевидно, связано с возбужденным состоянием атомов вблизи ГЗ. Из таблицы видно, что при радиусе зерна $R \approx 0,06$ мкм доля таких атомов $p = (22 \pm 2)\%$. Отсюда, используя связь $p \approx 3d/R$, находим полутолщину пограничного слоя $d = (4,4 \pm 0,4)$ нм. Столь большие, по сравнению с атомным масштабом, значения $2d$ позволяют говорить не только о геометрической ГЗ, но и о наличии ЗГФ, расположенной в приграничном слое зерна (рис. 3). Структурные исследования не обнаруживают различий в расположении атомов в исходной зеренной фазе (ЗФ) и ЗГФ [1]. Однако, как видно из предыдущего, атомы ЗГФ характеризуются повышенными значениями среднеквадратичного смещения, что собственно и отличает ЗГФ от ЗФ.

Таким образом, различия деформированного и отожженного состояний образца, проявляющиеся на рис. 1, обусловлены неравновес-

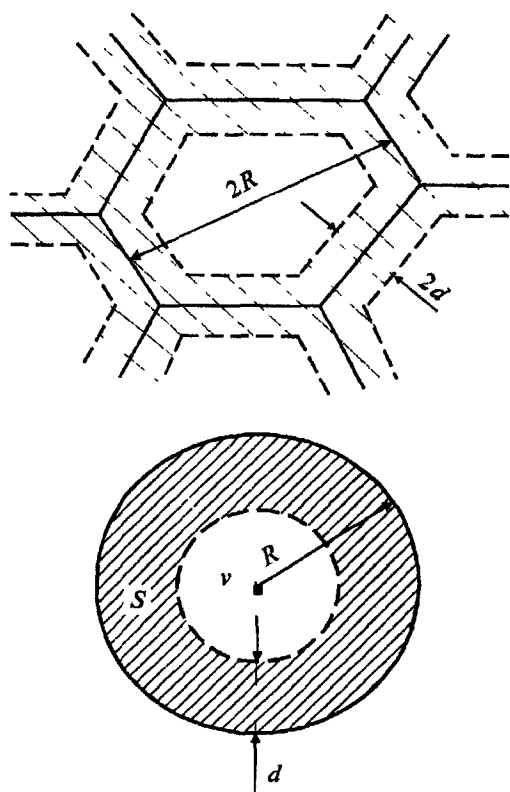


Рис 3 а — картина распределения фаз в НК и СМК (область ЗГФ заштрихована); б — сферическая модель распределения фаз в отдельном зерне

ностью зерна, характеризующейся наличием ЗГФ. При этом следует иметь в виду, что изначальной причиной неравновесности является, по видимому, не массивная ЗГФ, а геометрическая ГЗ. В пользу такого предположения говорит тот факт [1], что возбужденное состояние СМК достигается не сразу после холодной деформации, а лишь в результате последующего отжига, который, не меняя размера зерна, приводит к оформлению хорошо выраженных ГЗ. При этом протекают такие процессы, как фрагментация, вращение зерен как целого, динамическая рекристаллизация и т. д. [5]. Все они обеспечиваются интенсивным переходом решеточных дислокаций в ГЗ. В результате последняя переходит в возбужденное состояние, наличие которого приводит к дальнедействующей компоненте упругого поля: согласно [6] при удалении x от ГЗ она спадает по закону $x^{-1/2}$. Поскольку электронно-микроскопические исследования (см. рис. 1) указывают на локализацию поля деформации в приграничной области ЗГФ, то можно полагать, что последняя обеспечивает экранирование дальнедействующего поля возбужденной ГЗ на расстояниях порядка $d \leq 10$ нм.

Очевидно, такого рода неравновесное состояние должно быть отделено в фазовом пространстве от равновесного барьером конечной высоты Q . При нагреве до температур T , соизмеримых с величиной Q , должна происходить деградация системы, сопровождаемая релаксацией упругих напряжений. В самом деле, как видно из микрофотографий на рис. 4, отжиг предварительно деформированного СМК-сплава Al—4% Cu—0,5% Zr при 343—353 К приводит лишь к слабому (на 20—30%) уменьшению числа экстинкционных контуров, а полосчатый контраст не проявляется вообще. Это означает, что несмотря на релаксацию 20—30% упругих напряжений ГЗ осталась при этом в неравновесном состоянии. С увеличением температуры нагрева до 363 К около трети зерен приобретают полосчатый контраст, т. е. переходят в равновесное состояние. Экстинкционные контуры, связанные с напряжениями, пропадают, однако рост зерен при этой температуре еще не происхо-

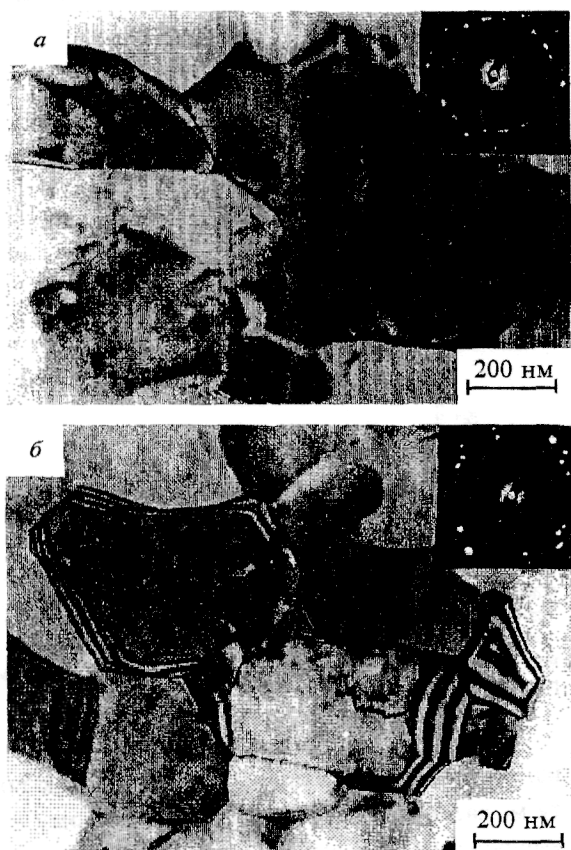


Рис. 4. Микроструктура и дифракционные картины сплава Al—4% Cu—0,5% Zr; *a* — деформация + отжиг при 353 К; *б* — деформация + отжиг при 363 К

дит. Он начинается только при $T = 373$ К, где за 30 мин достигается размер 0,17 мкм, а 80—90% зерен, приходя в равновесное состояние, приобретают полосчатый контраст.

Поскольку согласно электронно-микроскопическим данным (рис. 1) упругие напряжения являются неотъемлемым атрибутом возбужденного состояния зерна, то принципиально важную роль играют данные об искажениях решетки, обусловленных этими напряжениями. На рис. 5 приведены кинетические кривые, полученные в результате дилатометрических исследований сплава Al—4% Cu—0,5% Zr. Видно, что при переходе СМК в равновесное состояние наблюдается сжатие, не превышающее (при постоянном размере зерна) величины $\Delta l/l \sim 2 \cdot 10^{-4}$. Поскольку объемная доля ЗГФ $p \approx 3d/R$ при толщине прослоек $d \leq 10^2$ Å и радиусе зерен $R \sim 5 \cdot 10^3$ Å не превышает 10%, то можно заключить, что дефор-

мация δ , обусловленная переходом ЗГФ в равновесное состояние и связанная с дилатацией выражением $\Delta l/l = p\delta$, составляет незначительную величину $\delta \sim 10^{-3}$. По-видимому, столь малое увеличение межатомного расстояния в ЗГФ не может быть причиной значительных упругих искажений, приводящих к столь сильно развитому экстинкционному контуру на рис. 1. Действительно, высокоразрешающие электронно-микроскопические исследования [7] дают деформацию решетки в ЗГФ не менее 3—5%, что более чем на порядок превосходит значение $\delta \sim 0,1\%$, обусловленное расширением решетки.

Используя вид временной зависимости дилатации $\Delta l/l$ (рис. 5), легко оценить высоту барьера Q , разделяющего равновесное и неравновесное состояния системы. С этой целью аппроксимируем начальный участок этой зависимости дебаевской экспонентой $\exp(-t/\tau)$, где время релаксации задается соотношением Аррениуса $\tau \propto \exp(Q/T)$. По углу наклона получающейся зависимости $\ln \tau(T^{-1})$, находим значение $Q = 4,3 \cdot 10^3$ К. Оно составляет около половины энергии активации процесса граничной самодиффузии в алюминии [8].

Таким образом, в результате развитой пластической деформации и предварительного отжига решеточные дислокации поглощаются ГЗ, которые переходят при этом в неравно-

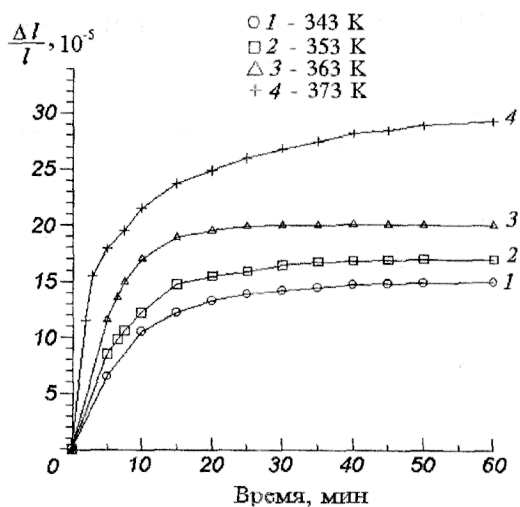


Рис. 5. Временная зависимость относительного сжатия СМК-образца Al—4% Cu—0,5% Zr в процессе отжига при различных температурах

весное состояние, характеризуемое наличием дальнедействующего упругого поля. Во избежание макроскопического вклада в термодинамический потенциал вблизи ГЗ образуется прослойка ЗГФ, экранирующая это поле. Устойчивость упруго-напряженной гетерофазной структуры обеспечивается наличием барьера Q , отделяющего возбужденное СМК-состояние от равновесного. Правомерность такой картины подтверждается следующим экспериментом. Если деформированный образец предварительно отжечь при 373 К в течение 30 мин и охладить до комнатной температуры, то при повторном нагреве до 363 К он не проявляет характерного дилатометрического поведения (рис. 5). Очевидно, это связано с тем, что в ходе предварительного отжига при 373 К система преодолела барьер Q и необратимо перешла в равновесное состояние.

На существование ЗГФ указывает также аномальное поведение таких физических свойств, как температура Кюри T_c , намагниченность насыщения I_s , гистерезисные свойства магнетиков, теплоемкость и т. д. [1]. Так, в чистом Ni переход в СМК возбужденное состояние приводит к понижению T_c на 30–40 К, значение I_s спадает на величину ~10%. Поскольку обе величины T_c и I_s представляют структурно-нечувствительные характеристики, то такое поведение указывает на микроскопические изменения при появлении ЗГФ. Действительно, как видно из дилатометрических

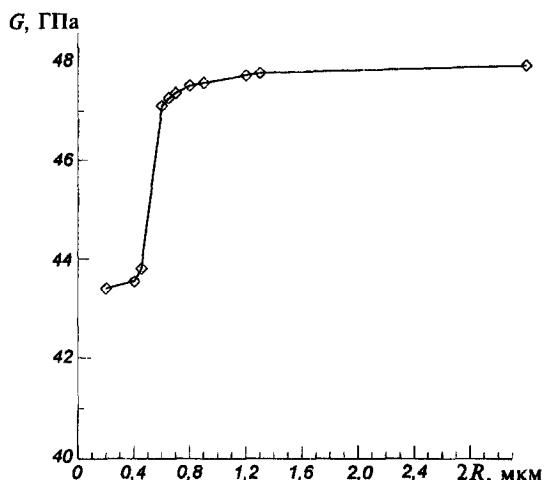


Рис. 6. Зависимость модуля сдвига СМК-меди от размера зерна [1]

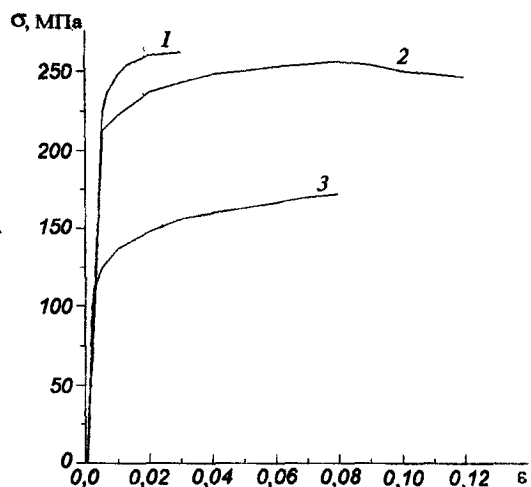


Рис. 7. Зависимость упругих напряжений σ от деформации ϵ СМК магниевого сплава МА8 при комнатной температуре и скорости деформации $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (1 — возбужденная СМК-структура с размером зерна 0,3 мкм; 2 — отожженная СМК-структура с тем же размером зерна; 3 — сплав с размером зерна 10 мкм) [1]

измерений, образование ЗГФ приводит к росту межатомных расстояний, что обуславливает уменьшение интеграла перекрытия и, как следствие, спадание величин T_c , I_s .

Принципиально важным обстоятельством является размягчение модуля упругости СМК, происходящее при уменьшении размера зерна (рис. 6) [1]. Оно может быть понято, если рассматривать упругую среду как гетерофазную смесь ЗФ и ЗГФ, первая из которых обладает обычным модулем упругости λ_0 , а вторая — пониженным значением λ_s . Тогда в аддитивном приближении, отвечающем суммированию вкладов полей деформаций, среда, содержащая объемную долю p ЗГФ и оставшуюся часть $1-p$ обычной ЗФ, характеризуется эффективным модулем упругости

$$\lambda^{-1} = (1-p)\lambda_0^{-1} + p\lambda_s^{-1}, \quad \lambda_s < \lambda_0. \quad (1)$$

Оценки экспериментальных данных [1], основанные на этом приближении, дают значения λ_s , составляющие десятки процентов от обычного λ_0 . Так, в НК палладии $\lambda/\lambda_0 \approx 0,34$ [1]. Исследование СМК-образцов никеля в возбужденном и невозбужденном состояниях показало [9], что подобно податливости λ^{-1} в (1) ведет себя и намагниченность I_s .

Приведем в заключение другие данные,

подтверждающие наличие ЗГФ в неравновесном состоянии [1]. На рис. 7 показаны кривые деформации магниевого сплава, обладающего СМК-структурой. Оказалось, что в возбужденном (деформированном) состоянии критическое напряжение течения σ_c примерно на 10% выше, чем в равновесном (в сталях повышение σ_c , обусловленное возбуждением ГЗ, достигало 50%). В зависимости от радиуса зерна R величина этого напряжения аппроксимируется известной зависимостью Холла—Петча [10]

$$\sigma_c = \sigma_0 + KR^{-1/2}, \quad \sigma_0, K = \text{const.} \quad (2)$$

Как видно из рис. 8, она резко меняет свой наклон K при характерном размере зерна $2R_c \approx 0,5$ мкм. Именно при этом размере происходит и размягчение упругого модуля СМК (рис. 6).

Описанные выше эффекты еще в большей степени проявляются при переходе от СМК к НК, где уменьшение размера зерна приводит к повышению объемной доли ЗГФ до значений $p \leq 100\%$. Согласно [11] при этом усиливается расщепление мессбауэровского спектра, существенно понижается температура Дебая, сильнее проявляется размягчение модулей упругости. Неравновесный характер системы является причиной примерно 100-кратного повышения коэффициента D зернограницной диффузии НК [11] (в СМК его кратность понижается до нескольких десятков раз [1]). Ис-

пользуя соотношения Эйнштейна $D \propto \eta^{-1}$, отсюда можно заключить, что ЗГФ представляет жидкоподобную прослойку (с кристаллической структурой!), обладающую пониженным значением коэффициента сдвиговой вязкости η . Это обуславливает, с одной стороны, сверхпластические свойства СМК и НК при пониженных температурах, а с другой — высокие демпфирующие свойства и вязкость [1, 11].

2. Распределение упругих полей

Приведенные в разд. 1 экспериментальные данные показывают, что существенный вклад в термодинамику НК и СМК дают упругие напряжения. Однако, согласно дилатометрическим данным, среднее по зерну статическое изменение межатомного расстояния составляет $\delta a \leq 10^{-3}a$ и, таким образом, не может обеспечить достаточный уровень этих напряжений. Однако при более подробном рассмотрении ситуация оказывается не столь простой и требует дополнительного анализа.

Во-первых, рассмотрим поле деформации $\epsilon_x(r)$, создаваемое возбужденной ГЗ [6]. Для обычной границы, моделируемой эквидистантным распределением дислокаций, упругие напряжения спадают с удалением x от нее по экспоненциальному закону $\sigma_0(x) \propto \exp(-x/w)$, где w — микроскопический масштаб, определяемый расстоянием между зернограницными дислокациями [12]. При возбуждении ГЗ за счет поглощения решеточных дислокаций происходит разброс расстояний между зернограницными, и на экспоненциальную компоненту $\sigma_0(r)$ накладывается стохастическая $\sigma(r)$ [6]. Она является знакопеременной в направлении, параллельном ГЗ, так что среднее по объему $\bar{\sigma}(r) = 0$. Дисперсия поля $\sigma(r)$ спадает при удалении x от ГЗ как $\delta/x^{1/2}$, где δ — дисперсия расстояний между граничными дислокациями. Таким образом, учитывая, что образование жидкоподобной прослойки ЗГФ экранирует упругое поле ГЗ на толщине d , приходим к выводу: возбуждение ГЗ приводит к появлению знакопеременного (в направлениях, параллельных ГЗ), слабо изменяющегося по толщине ЗГФ поля деформации $\epsilon_x(r)$, сред-

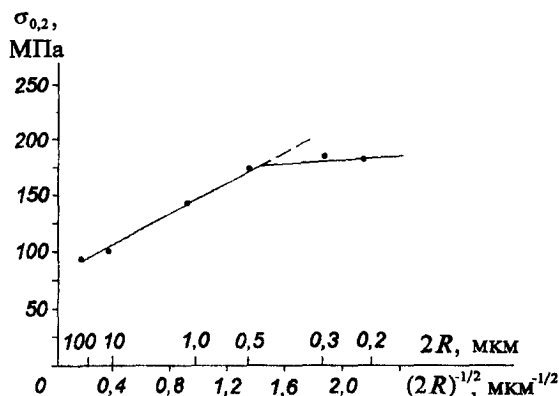


Рис. 8. Зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ от размера зерна магниевого сплава МА8 при комнатной температуре [1]

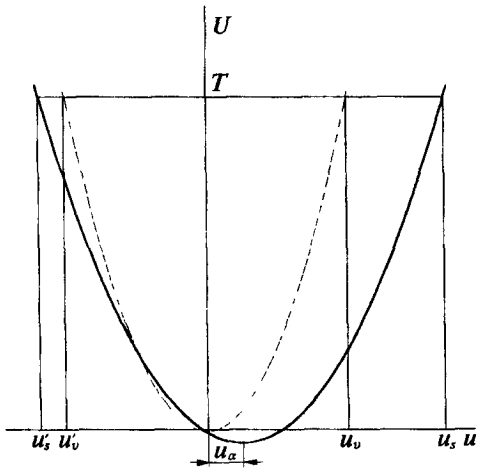


Рис. 9. Вид зависимости потенциального рельефа в ЗФ (штриховая линия) и ЗГФ (сплошная). Смещение по оси абсцисс определяет статическую деформацию (10), а по оси ординат — изменение потенциальной энергии атома при переходе в возбужденное состояние

нее значение которого $\overline{\epsilon}_s(r) \approx 0$ на расстояниях $x > w$.

Кроме указанной компоненты, обусловленной возбуждением ГЗ, имеются две другие, связанные с появлением ЗГФ (согласно разд. 1 последнее проявляется в размягчении упругих модулей и уменьшении температуры Дебая). С микроскопической точки зрения такое поведение объясняется изменением атомного потенциального рельефа $U(r)$ (рис. 9). Действительно, поскольку упругий модуль λ и кривизна параболы $U = cr^2/2$, сводящаяся к жесткости пружинки c , моделирующей межатомную связь, связаны равенством $c = \lambda a$, a — межатомное расстояние, то размягчение упругого модуля λ означает уменьшение кривизны зависимости $U(r)$. Как видно из рис. 9, при заданном уровне возбуждения (температуре T) это приводит к росту смещения от значения u_0 , присущего ЗФ, до значения u , в ЗГФ. В рамках теории Дебая такое возрастание следует из формулы [4]

$$u^2 = 9\hbar^2 T / (m \Theta^2) \quad (3)$$

за счет уменьшения дебаевской температуры Θ (здесь температуры T , Θ выражены в энергетических единицах, m — масса атома, \hbar — постоянная Планка). Как известно [4], при температуре плавления T_m эффективная деформа-

ция $\epsilon_d = u/a$ оценивается значением Линдемана $\epsilon_m \approx 0,2$, и при умеренных температурах $T \approx 0,1 T_m$ формула (3) дает значение $\epsilon_0 \geq 5\%$. Оно характеризует исходную ЗФ. Для определения эффективной деформации ϵ_e , присущей ЗГФ, воспользуемся условием (см. рис. 9) $(c_0/2)u_0^2 = (c_s/2)u_s^2 = T$, откуда следует $\epsilon_s = u_s/a = (c_0/c_s)^{1/2}(u_0/a) = (\lambda_0/\lambda_s)^{1/2}\epsilon_0$. Согласно [1] максимальное значение отношения упругих модулей $\lambda_0/\lambda_s \approx 3$, так что разница деформаций $\tilde{\epsilon} \equiv \epsilon_s - \epsilon_0 \sim 5\%$. Именно такое значение наблюдалось в высокоразрешающем электронномикроскопическом эксперименте [7]. В результате приходим к важному выводу: упругие напряжения в гетерофазной СМК-структуре обусловлены не только статическими искажениями решетки $\epsilon_s(r)$, связанными с возбуждением ГЗ, но и разницей амплитуд колебаний атомов в ЗГФ и ЗФ.

Оценим уровень этих напряжений по заданному размягчению $\Delta\lambda$ модуля упругости ЗГФ. Согласно [4] $\Delta\lambda$ приводит к росту числа акустических фононов \bar{n}_k в состоянии, задаваемом волновым вектором k , на величину

$$|\Delta\bar{n}_k| \approx |\Delta(T/s\hbar k)| \approx (T/\hbar s^2 k)\Delta s \propto (\Delta\lambda)^{1/2}, \quad (4)$$

где $s = (\lambda/\rho)^{1/2}$ — скорость звука, ρ — плотность среды. В результате между областями ЗГФ и ЗФ возникает градиент плотности фононов $|\nabla n_k| \sim \Delta\bar{n}_k/VR$, V — объем, приводящий к диффузионному потоку

$$j_k = D|\nabla n_k| \sim (D/R)(\Delta\bar{n}_k/V), \quad (5)$$

направленному от периферии зерна, где локализована ЗГФ, к центральной части ($D \sim sl$ — коэффициент диффузии, определяемый длиной свободного пробега фонона l). Поскольку компоненты тензора упругих напряжений σ_k представляют поток импульса фононов $\hbar k$ [13], то можно заключить, что установление стационарного потока (5) означает появление компоненты упругого поля

$$\sigma_k = \hbar k j_k \sim \frac{\hbar s k}{V} \frac{l}{R} \Delta\bar{n}_k. \quad (6)$$

В результате суммарное (по волновому вектору k) упругое поле определяется оценкой

$$\sigma_d \sim \frac{T}{\Omega} \frac{l}{R} \frac{\Delta s}{s} \leq \frac{T}{\Omega} \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где Ω — атомный объем и принято, что длина свободного пробега фонона l ограничена размером зерна R . Таким образом, с размягчением модуля $\Delta \lambda$ упругие напряжения σ_d возрастают корневым образом.

Равенству (7) можно придать стандартный вид зависимости $\sigma_d(\epsilon_d)$ упругого поля от эффективной деформации $\epsilon_d = u/a$, обусловленной среднеквадратичным смещением u атома при его колебаниях. С этой целью запишем соотношения [4]

$$u^2 = \sum |U_k|^2, \quad |U_k|^2 \cong \frac{\hbar \bar{n}_k}{Nmsk}, \quad \bar{n}_k \gg 1 \quad (8)$$

между среднеквадратичным смещением u , фурье-образом поля смещений U_k и числом фононов \bar{n}_k в состоянии с волновым вектором k (N — число атомов). Определяя отсюда число фононов \bar{n}_k , из формулы (6) находим

$$\sigma_d \sim \lambda(l/R)(\epsilon_s^2 - \epsilon_0^2) \sim \lambda \bar{\epsilon}_d \tilde{\epsilon}_d, \quad \epsilon_d^2 = \sum_k k^2 |U_k|^2, \quad (9)$$

где принято $l \sim R$ и учтена связь $s^2 = \lambda \Omega / m$ скорости звука s с упругим модулем λ , атомным объемом Ω и массой m ; локальное значение динамической деформации ϵ_d задается формулой типа (8), величина $\bar{\epsilon}_d = (\epsilon_s + \epsilon_0)/2$ определяет средний по зерну уровень деформации, $\tilde{\epsilon}_d = \epsilon_s - \epsilon_0$ — ее дисперсию.

В согласии с проведенным анализом уменьшение дебаевской температуры Θ в области ЗГФ обуславливает рост смещений (3) и, следовательно, приводит к упругим напряжениям (7), (9). Характерно, что в отличие от стандартного закона Гука они пропорциональны не первой степени удельных деформаций ϵ_s , ϵ_0 , а разности их квадратов. Однако, поскольку источником поля является по сути дела дисперсия деформации $\tilde{\epsilon}_d$, то можно считать, что линейное соотношение $\sigma_d = \lambda_{эф} \tilde{\epsilon}_d$ по-прежнему остается в силе, хотя эффективный модуль упругости $\lambda_{эф} \sim \lambda \bar{\epsilon}_d$ уменьшен по сравнению с исходным λ наличием средней деформации $\epsilon_d \leq 10\%$.

Проводя параллель между статическим полем $\epsilon_s(\mathbf{r})$, обусловленным возбуждением ГЗ, и динамической компонентой $\tilde{\epsilon}_d(\mathbf{r})$, связанной с ростом амплитуды колебаний атомов в области ЗГФ, отметим, что обе эти составляющие представляют, по сути дела, дисперсию случайного поля смещений. Однако, если в первом случае стохастический характер проявляется в попеременном изменении знака зависимости $\epsilon_s(\mathbf{r})$ на мезоскопических расстояниях $\sim w$, то во втором — в изменении за время $\sim (m/c)^{1/2}$ смещений атомов в процессе их колебаний в изменяющемся потенциальном рельефе $U(\mathbf{r})$. Если это изменение симметрично относительно узлов решетки, то компоненты $\epsilon_s(\mathbf{r})$, $\tilde{\epsilon}_d(\mathbf{r})$ исчерпывают полный набор составляющих поля деформации. Однако можно полагать, что при перестройке рельефа $U(\mathbf{r})$ окажутся важными эффекты ангармонизма, характеризующиеся постоянной Грюнайзена γ [4]. Тогда, кроме динамической составляющей $\tilde{\epsilon}_d(\mathbf{r})$, образование ЗГФ приведет к наличию статических искажений (см. рис. 9)

$$\epsilon_s = -\Delta\gamma \frac{\Delta\Theta}{\Theta}, \quad (10)$$

определяемых совместными изменениями $\Delta\Theta$, $\Delta\gamma$ температуры Дебая и постоянной Грюнайзена. Согласно данным, приведенным в разд. 1, типичное значение $|\Delta\Theta/\Theta| \sim 0,1$. Что касается величины $\Delta\gamma$, то следует учесть, что она определяет не сам ангармонизм, характеризующийся значением $\gamma \approx 2$ [4], а степень его изменения при перестройке рельефа $U(\mathbf{r})$. Поэтому можно ожидать, что $\Delta\gamma \ll \gamma \sim 1$, и использовать оценку $\epsilon_s \ll 10^{-1}$. Она подтверждается приведенным в разд. 1 результатом дилатометрических исследований.

Таким образом, суммарное поле искажений неравновесной гетерофазной структуры зерна, обладающего возбужденной ГЗ, определяется равенством

$$\epsilon^2 = (\epsilon_s + \epsilon_d)^2 + (\epsilon_s^2 - \epsilon_0^2). \quad (11)$$

Структура данного равенства задается обсуждавшимся выше стохастическим характером компонент полного поля $\epsilon(\mathbf{r})$: поскольку вклад возбужденной ГЗ $\epsilon_s(\mathbf{r})$ и ангармоническая со-

ставляющая $\epsilon_s(\mathbf{r})$ поля, связанного с перестройкой атомного рельефа ЗГФ, носят статический характер, то складываются сами их величины; что касается динамической компоненты $\epsilon_d(\mathbf{r})$, определяемой значениями ϵ_s в ЗГФ и ϵ_0 в ЗФ, то для нее аддитивны лишь моменты второго порядка. С ростом степени неравновесности ГЗ, определяемой дисперсией расстояний между зернограничными дислокациями, компонента $\epsilon_b \propto \delta$ увеличивается. С другой стороны, для обеспечения экранировки возросших напряжений $\sigma(\mathbf{r})$, размытие потенциального рельефа $U(\mathbf{r})$ в области ЗГФ должно возрастать [3], приводя к увеличению разности смещений $u_s - u_0$, а следовательно, и разности квадратов эффективных деформаций $\epsilon_s^2 - \epsilon_0^2$. По той же причине может возрастать и ангармонический вклад ϵ_a . В результате происходит увеличение полной деформации ϵ . Отвечающая ей упругая энергия гетерофазной структуры зерна определена в рамках приближения упруго-изотропного континуума в Приложении.

3. Термодинамика фазового равновесия ЗГФ и ЗФ

Будем считать все зерна одинаковыми сферами радиуса R . ЗГФ полагается в виде сферического слоя, расположенного на периферии зерна и имеющего полутолщину d (см. рис. 3, б). Тогда объемная доля ЗГФ p определяется выражением

$$p = 1 - (1 - d/R)^3. \quad (12)$$

Условие термодинамического равновесия фаз [14]

$$\mu_0(P_0, T) = \mu_s(P_s, T) + E \quad (13)$$

определяется вкладом E упругого поля (см. формулу (П.14) в Приложении) и зависимостью химпотенциалов μ_s, μ_0 от давлений P_s, P_0 в объемах ЗФ и ЗГФ соответственно (температуры T разных фаз, естественно, одинаковы). Поскольку ЗФ ограничена двумя поверхностями (см. рис. 3, б), то величина давления P_0 отличается от внешнего P лапласовским давлением $P_{L0} = 2\sigma_0/R$, обусловленным поверхност-

ным натяжением ГЗ σ_0 , и аналогичной составляющей $P_L = 2\sigma/(R - d)$, связанной с наличием межфазной границы с поверхностным натяжением σ . В результате для ЗФ обычным образом [14] получаем

$$\mu_0(P_0) = \mu_{00} + 2\sigma_0\Omega/R + 2\sigma\Omega/(R - d), \quad (14)$$

где Ω — атомный объем, $\mu_{00} = \mu_0(P)$.

Поскольку лапласовское давление P_{L0} , обусловленное ГЗ, действует и на ЗГФ, то второе слагаемое правой части (14) появляется и для химпотенциала $\mu_s(P_s)$. Здесь вместо (14) имеем

$$\mu_s(P_s) = \mu_{s0} + 2\sigma_0\Omega/R, \quad (15)$$

где $\mu_{s0} = \mu_s(P)$, а само условие равновесия фаз (13) принимает вид

$$\mu_{00} + 2\sigma\Omega/(R - d) = \mu_{s0} + E. \quad (16)$$

Неравновесный характер ЗГФ выражается условием $\mu_{00} < \mu_{s0}$.

Для анализа уравнения (16) введем безразмерный параметр

$$\alpha = \frac{\mu_{s0} - \mu_{00}}{(\Lambda/2)\epsilon^2\Omega}, \quad (17)$$

определяющий отношение термодинамической выгоды ЗФ в сравнении с ЗГФ к упругой энергии, задаваемой упругим модулем Λ и деформацией ϵ (см. (П.12), (11)). Введем также характерный размер

$$\rho = \frac{2\sigma}{(\Lambda/2)\epsilon^2}, \quad (18)$$

задаваемый соотношением между поверхностной и упругой составляющими. С учетом (П.14), (17), (18) условие (16) принимает вид

$$p = \rho/(R - d) - \alpha. \quad (19)$$

Отсюда следует, что с уменьшением зерна образование ЗГФ происходит, начиная с размеров меньше критического

$$R_c \equiv \rho/\alpha = 2\sigma\Omega/(\mu_{s0} - \mu_{00}). \quad (20)$$

Как и следовало ожидать, термодинамически устойчивая ЗГФ реализуется в материалах с большими значениями σ коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы

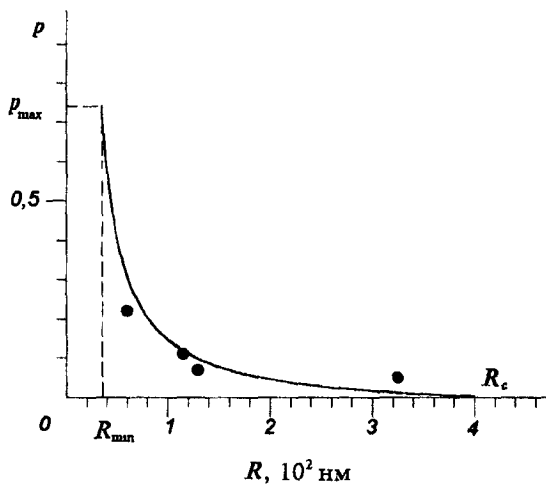


Рис. 10. Зависимость объемной доли ЗГФ от радиуса зерна при $\alpha = 0,04$, $d = 14,5$ нм (точки отвечают экспериментальным данным, приведенным в таблице)

(не путать с зернограничным натяжением σ_0), а также малыми значениями упругой деформации (11) и разности $\mu_{\alpha 0} - \mu_{\beta 0}$ химпотенциалов фаз (слабо неравновесная ЗГФ). По-видимому, эти условия достаточно легко реализуются в металлических материалах.

Найденная зависимость (19) качественным образом согласуется с результатами мессбауэровской спектроскопии, приведенными в таблице, где величина ρ дается относительной интенсивностью площади подспектра 2 на рис. 2. Если не учитывать последнюю точку $2R = 0,65$ мкм, где ошибка эксперимента порядка измеряемой величины, то зависимость объемной доли ЗГФ ρ от радиуса зерна R имеет вид сплошной кривой на рис. 10. При этом параметры (18), (20) принимают значения

$$\rho \approx 16 \text{ нм}, \quad R_c \approx 0,4 \text{ мкм}, \quad (21)$$

а величина относительной дисперсии экспериментальных и подгоночных данных составляет 6%. Параметр ρ определяет характерную толщину ЗГФ, R_c — критический размер зерна, начиная с которого неравновесная ЗГФ становится устойчивой.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ показывает, что в СМК и НК возможно образование устойчивой ЗГФ, толщина d которой растет с уменьшением размера зерна R . Решение системы уравнений (12), (19) приводит к зависимости $d_p(R)$, вид кото-

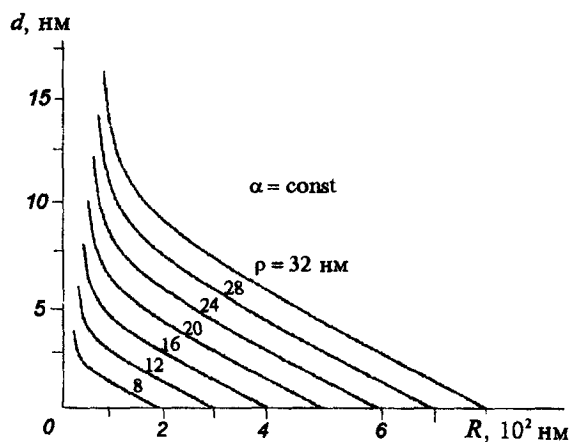


Рис. 11. Зависимость толщины прослойки ЗГФ от радиуса зерна при $\alpha = 0,04$

рой приведен на рис. 11. Его характерная особенность состоит в том, что с уменьшением радиуса зерна объемная доля достигает максимального значения

$$\rho_{\max} = (3 - \alpha)/4, \quad (22)$$

которое всегда меньше единицы. Это говорит о том, что даже в НК не все зерно переходит в возбужденное состояние. Для СМК в экспериментально наблюдаемой области, по-видимому, всегда $\rho \ll R$, и реализуется линейно спадающая зависимость вида

$$d \approx (\rho/3)(1 - R/R_c). \quad (23)$$

Для НК, где $d \sim R \sim \rho$, зависимость $d(R)$ нелинейна и толщина ЗГФ нарастает с уменьшением R значительно быстрее, достигая точки, в которой минимальный радиус зерна составляет $R_{\min} = 3^{-1}4^{4/3}(1 + \alpha)^{4/3}\rho \approx 2,20\rho$, а максимальная толщина ЗГФ $d_{\max} = \{1 - (1 + \alpha)/4^{1/3}\}R_{\min} \approx 0,37R_{\min} \approx 0,78\rho$.

С ростом степени неравновесности системы все три параметра ϵ , $\mu_{\alpha 0} - \mu_{\beta 0}$, σ возрастают, и поведение величин ρ , α , R_c , задающих вид зависимостей $\rho(R)$, $d(R)$, является неопределенным. Однако, как видно из рис. 11 и предельной зависимости (23), с возбуждением системы параметр ρ может только расти, поскольку это способствует увеличению толщины ЗГФ d . Если с той же интенсивностью увеличивается и параметр α , то критический радиус R_c не

меняется, и зависимость $d_p(R)$ имеет вид представленной на рис. 12. В обратном случае, когда слабо изменяется параметр α , возбуждение ГЗ способствует одновременному нарастанию величин ρ и R_c , и реализуется зависимость $d_p(R)$ типа показанной на рис. 11. В действительности, по-видимому, имеет место первая из указанных ситуаций ($R_c \approx \text{const}$). При этом возбуждение системы слабо сказывается на величине упругой энергии $\sim \Lambda \epsilon^2$ и приводит к одинаковому росту степени неравновесности ЗГФ $\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{в}}$ и поверхностного натяжения σ на границе фаз. В пользу такого утверждения говорит тот факт, что рассмотрение условий фазового равновесия в рамках схемы Гинзбурга—Ландау (см., например, раздел 8.2 в [15]), дает связь $\sigma \propto \mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{в}}$.

4. Обсуждение

Изложенный термодинамический анализ основывается на предположении, согласно которому аномальная область кристалла, образующаяся вблизи ГЗ, рассматривается как термодинамическая фаза, которая хотя и неравновесна, но может находиться в устойчивом метастабильном состоянии. Для обоснования такого предположения необходимо ответить на вопрос: какова микроскопическая природа отличия возбужденной ЗГФ от обычной ЗФ? Иными словами, следует выяснить физический смысл параметра «порядка» η , различающего эти фазы. Согласно анализу экспериментальных данных (разд. 1) указанное отличие состоит лишь в степени возбуждения (динамической активности) атомов, в связи с чем более уместно называть величину η параметром возбуждения (ПВ)¹.

На первый взгляд, может показаться, что роль ПВ играет величина типа разности $u_i - u_0$ между характерными значениями среднеквад-

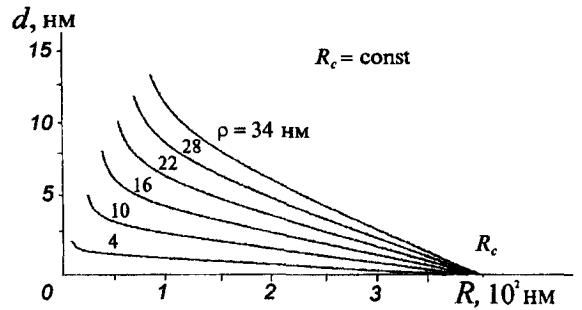


Рис. 12. Зависимость толщины прослойки ЗГФ от радиуса зерна при $R_c = 4 \cdot 10^2$ нм

ратичных смещений атомов в ЗГФ и ЗФ. Однако из рис. 9 видно, что эта разность обусловлена изменением потенциального рельефа атомов $U(\mathbf{r})$, в связи с чем величина $u_i - u_0$ представляет лишь вторичный ПВ (типа искажений решетки твердого раствора при его упорядочении [15]). Изначальной же причиной возбуждения атомов ЗГФ следует, по-видимому, считать изменение координатной зависимости $U(\mathbf{r})$ потенциальной энергии атомов относительно исходной зависимости $U_0(\mathbf{r})$, присущей равновесной ЗФ².

Приведем схему [16, 3], позволяющую по изменению атомного потенциального рельефа $U(\mathbf{r})$ определить ПВ η . Если набор полей $\{U(\mathbf{r})\}$, реализуемый при разных степенях воздействия Θ , в результате которого образуется возбужденная ГЗ, не является стохастическим, то имеем

$$\eta = \frac{\overline{|\Delta U(\mathbf{r})|^2}}{|\Delta U(\mathbf{r})|_{\text{max}}^2}, \quad \Delta U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) - U_0(\mathbf{r}), \quad (24)$$

где черта означает усреднение по объему ЗГФ. Очевидно, такое определение подразумевает, что ансамбль потенциальных рельефов $\{U(\mathbf{r})\}$ обладает распределением вероятности $P\{U(\mathbf{r})\} = \delta\{U(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})\}$ микроканонического типа.

Однако неравновесный характер системы заставляет полагать, что по мере роста пара-

¹Следует иметь в виду, что изначально причиной неравновесности НК и СМК является возбуждение ГЗ, обусловленное поглощением решеточных дислокаций. Поэтому возбуждение ЗГФ является, строго говоря, вторичным.

²Хотя понятие потенциального рельефа атомов $U(\mathbf{r})$ широко используется и интуитивно очевидно, учитывая его принципиальную важность для дальнейшего, укажем, что формально зависимость $U(\mathbf{r})$ определяется как вариационная производная от термодинамического потенциала системы по функции пространственного распределения атомов [3]. Из этого определения, в частности, следует, что по аналогии с электростатикой $U(\mathbf{r})$ можно понимать как потенциальную энергию «пробного атома» под действием суммарного потенциала реальных и внешнего полей.

метра возбуждения Θ , δ -образное распределение $P\{U(r)\}$ размывается, принимая квазигиббсовский вид [16]

$$P\{U(r)\} \propto \exp\left[-\Theta^{-1} \int V(U(r)) dr\right], \quad (25)$$

где $V(U(r))$ — синергетический потенциал [17]. При этом детерминистическое определение (24) становится неправомерным, и вместо него следует использовать стохастическое [3]

$$|\eta|^2(r) = \lim_{|r-r'| \rightarrow \infty} \frac{\langle \delta U(r) \delta U(r') \rangle}{\langle |\delta U(r)|^2 \rangle}, \quad (26)$$

$$\delta U(r) = U(r) - \langle U(r) \rangle,$$

где угловые скобки означают усреднение по распределению (25). В рамках такого подхода метастабильная система может быть исследована по аналогии с термодинамически равновесными, испытывающими фазовый переход по мере изменения параметра возбуждения Θ [17].

С целью наглядного представления определений (24), (26) на рис. 13 показано пространственное распределение ПВ вдоль оси r , проходящей через центр зерна и вид соответствующих координатных зависимостей $U(r)$ потенциального рельефа³. Условия $\overline{U(r)} = \text{const}$, $\langle U(r) \rangle = \text{const}$, отвечающие постоянному уровню отсчета зависимостей $U(r)$ на рис. 13, б, в, означают отсутствие статической деформации решетки [18]. Детерминистическая ситуация, отвечающая рис. 13, б, реализуется, очевидно, в термически невозбужденных системах, в которых изменение потенциального рельефа, связанное с размягчением межатомных связей, имеет чисто механический характер. При этом ПВ (24) определяется уменьшением высоты U_0 потенциального рельефа, которое и приводит к росту коэффициента D зернограничной диффузии (см. разд. 1).

В действительности, по-видимому, реализуется стохастическое распределение рельефов $\{U(r)\}$, показанное на рис. 13, в. Такая система

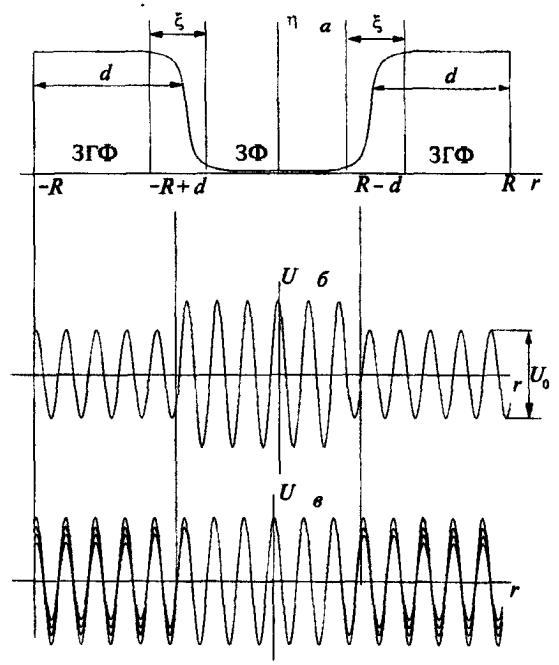


Рис. 13. а — вид координатной зависимости параметра возбуждения гетерофазной структуры зерна; б, в — соответствующий потенциальный рельеф для параметров (24), (26) соответственно

находится в термически неравновесном состоянии, определяемом параметром Θ , величина которого задает уровень энергии, запасаемой ГЗ в ходе предварительной обработки образца. Как и в случае механической перестройки рельефа (рис. 13, б), здесь происходит уменьшение эффективной высоты потенциального рельефа, что также приводит к росту величины D . Однако, если в первом случае среда является идеально упругой, т. е. сдвиговая вязкость $\eta = \infty$, то флуктуации рельефа во втором обусловлены, очевидно, процессами вязкого течения в среде с $\eta < \infty$ [18]. Именно эти процессы обеспечивают экранировку дальнего действия поля возбужденной ГЗ [6] в приповерхностном объеме ЗГФ. С другой стороны, они обуславливают и сверхпластические свойства.

Таким образом, при описании НК и СМК следует отдать предпочтение модели термически неравновесной системы, для которой реализуется флуктуирующий ансамбль рельефов

³ Отметим, что функция $U(r)$ претерпевает быстрые изменения на межатомных расстояниях и плавные на мезоскопических. Последние и обуславливают огрубленную координатную зависимость $\eta(r)$ ПВ, описывающую гетерофазный характер системы.

вида рис. 13, в, а ПВ определяется равенством (26).

Введение ПВ позволяет представить неравновесное состояние НК и СМК по аналогии с гетерогенным состоянием в полупроводниковых системах, претерпевающих фазовое превращение [19, 20]. Здесь, несмотря на проигрыш в поверхностной энергии, неоднородное состояние фиксируется благодаря тому, что в одной из фаз энергия носителей заряда меньше, чем в другой. Поэтому происходит их перераспределение, но чтобы не возникла огромная кулоновская энергия, размеры областей фаз должны быть ограничены длиной λ экранирования электростатического поля. В результате системе оказывается выгодным разбиться на чередующиеся прослойки фаз толщиной $\sim \lambda$ с повышенной и пониженной концентрациями носителей.

Как видно из картины, изложенной в разд. 2, в нашем случае роль носителей поля играют фононы, плотность которых в области ЗГФ выше, чем в ЗФ. Размер зерна R , естественным образом ограничивающий область распространения упругого поля, отвечает длине экранирования λ . Эти обстоятельства позволяют представить неравновесную систему НК и СМК как гетерогенное состояние, обусловленное распределением плотности фононов. Однако по сравнению с полупроводниковыми системами имеется ряд важных различий, не позволяющих непосредственно перенести формализм [19, 20] на наш объект. Прежде всего это связано с геометрией задачи: если в полупроводниковых системах наиболее низкоэнергетическим является одномерное распределение полей, то в нашем случае симметрия является сферической. Это приводит к появлению лапласовского давления, которое, как видно из разд. 3, принципиальным образом сказывается на термодинамике. Кроме того,

если в полупроводниковых системах полное число носителей поля сохраняется, то в нашем случае число фононов меняется с температурой [4]. Поэтому становится беспредметным вопрос о фазовой диаграмме, на которой можно указать область существования гетерогенного состояния⁴.

Примером такого состояния, связанного с упругим полем, является полевая модель дефекта кристаллического строения [3], в рамках которой дислокация и дисклинация представляются по аналогии с вихрем Абрикосова в смешанном состоянии сверхпроводника второго рода. Характерно, что при этом ядро дефекта, отвечающее возбужденной ЗГФ, имеет размер порядка толщины межфазной границы. Иными словами, дефект представляет топологическую особенность (солитон), размер которого практически не зависит от внешних условий. По-видимому, именно такая ситуация реализуется для гетерогенного состояния в НК и СМК. Действительно, из таблицы видно, что с изменением радиуса зерна R значительно меняется лишь объемная доля p ЗГФ, тогда как ее толщина d остается практически постоянной. Отсюда можно заключить, что аномальные свойства НК и СМК обусловлены наличием смешанного состояния ЗФ и ЗГФ, последняя из которых экранирует действующее упругое поле, создаваемое возбужденной ГЗ.

Представленное гетерогенное состояние СМК и НК исследовано в разд. 3 в рамках простейшего макроскопического приближения. Однако, как и в случае полупроводниковых систем [19], оно не позволяет ответить на вопрос: какой должна быть разница плотностей фононов в ЗГФ и ЗФ, необходимая для стабилизации гетерогенного состояния?⁵ Очевидно, дальнейшее прояснение ситуации может быть достигнуто в рамках полевого подхо-

⁴Следует отметить, что такое состояние принципиальным образом отличается от обычной смеси фаз тем, что последние нельзя отделить друг от друга, как это имеет место для обычной многофазной системы. Быстро чередующееся пространственное распределение термодинамических фаз и силовых полей в гетерогенном состоянии позволяет понизить его термодинамический потенциал по сравнению со значениями, отвечающими отдельным фазам или их обычной смеси.

⁵Очевидно, в рамках макроскопического приближения, развитого в разд. 3, ответ на этот вопрос позволил бы установить соотношение между характерными масштабами ρ и R_c , т. е. величину параметра α , определенного равенством (17).

да типа Гинзбурга—Ландау (см. [20]).

Выражаем благодарность В. Г. Барьяхтару за поддержку работы и рецензенту за конструктивную критику.

Приложение

Упругая энергия гетерофазного зерна

Будем исходить из формулы [15]

$$\varepsilon = \frac{1}{2V} \int \int \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) : \hat{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (\text{П.1})$$

определяющей энергию $\varepsilon = NE$ в расчете на объем зерна $V = (4\pi/3)R^3$ ($N = V/\Omega$ — число атомов в этом зерне, E — энергия, приходящаяся на каждый из них, $\hat{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — диспергирующий модуль упругости среды; шляпка означает пару декартовых индексов, точка — свертку по паре таких индексов). Упругая составляющая $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ тензора полной деформации

$$\hat{u} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla) \quad (\text{П.2})$$

связана с полем собственной деформации $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ равенством

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \hat{u}(\mathbf{r}) - \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}). \quad (\text{П.3})$$

При заданном источнике $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ равновесное поле смещений $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ определяется условием минимума

$$\delta \varepsilon / \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{П.4})$$

для функционала (П.1). Проводя фурье-преобразования

$$\hat{\lambda}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \hat{\lambda}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad \mathbf{u}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \mathbf{u}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

$$\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{П.5})$$

получаем уравнение равновесия

$$(\mathbf{k} \cdot \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{u}_{\mathbf{k}} = -i \mathbf{k} \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} : \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}. \quad (\text{П.6})$$

Решение находится с помощью тензора Грина $\hat{G}_{\mathbf{k}} = k^{-2} \hat{\Omega}_{\mathbf{k}}$, определяемого равенством

$$\mathbf{n} \cdot \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{n} = \hat{\Omega}_{\mathbf{k}}^{-1}, \quad \mathbf{n} = \mathbf{k}/k. \quad (\text{П.7})$$

Умножая обе части (П.6) на $\hat{G}_{\mathbf{k}}$, находим рав-

новесную деформацию

$$\hat{u}_{\mathbf{k}} = \mathbf{n} \hat{\Omega}_{\mathbf{k}} (\mathbf{n} \cdot \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} : \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}), \quad (\text{П.8})$$

подстановка которой в (П.1) с учетом преобразований, обратных (П.5), дает

$$\varepsilon = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}} : \hat{\Lambda}_{\mathbf{k}} : \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}, \quad (\text{П.9})$$

$$\hat{\Lambda}_{\mathbf{k}} = \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} - (\hat{\lambda}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{n}) \hat{\Omega}_{\mathbf{k}} (\mathbf{n} \cdot \hat{\lambda}_{\mathbf{k}}). \quad (\text{П.10})$$

Формула (П.10) выражает эффективный упругий модуль $\hat{\Lambda}_{\mathbf{k}}$ через исходный $\hat{\lambda}_{\mathbf{k}}$.

Приведенные формулы применимы к описанию произвольной упругой среды. Для придания им конкретного вида воспользуемся приближением упруго-изотропного континуума, для которого тензор собственной деформации $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{I}_{\mathbf{k}}$ пропорционален единичному \hat{I} , а уравнение (П.7) решается в континуальном пределе $\mathbf{k} \rightarrow 0$, где декартовские компоненты функции Грина [21]

$$\Omega_{\mathbf{k}}^{\mu} = \frac{1}{G} \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{n_{\mu} n_{\nu}}{2(1-\nu)} \right), \quad (\text{П.11})$$

G , ν — модуль сдвига и коэффициент Пуассона. В результате упругая энергия (П.9) принимает вид

$$\varepsilon = (V/2) \Lambda \sum_{\mathbf{k}} |\varepsilon_{\mathbf{k}}|^2, \quad (\text{П.12})$$

$$\Lambda = 4G(1+\nu)/(1-\nu).$$

Используем полученный результат применительно к гетерофазной модели зерна (рис. 3, б). Здесь пространственная зависимость поля деформации имеет ступенчатый вид

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < r < R - d, \\ \varepsilon & \text{при } R - d < r < R, \end{cases} \quad (\text{П.13})$$

где d — толщина сферической прослойки, занимаемой ЗГФ, R — радиус зерна, ε — деформация ЗГФ, задаваемая формулой (11). Подставляя (П.13) в последнее равенство (П.5), а результат в (П.12), для упругой энергии $E = \varepsilon/N$, приходящейся на один атом, получаем

$$E = (\Lambda/2) \Omega \varepsilon^2, \quad (\text{П.14})$$

где эффективный упругий модуль Λ задается второй формулой (П.12), Ω — атомный объем, p — объемная доля ЗГФ, определяемая соотношением (12).

1. Р. З. Валиев, А. В. Корзников, Р. Р. Мулюков // ФММ. — 1992. — № 4. — С. 70.
2. Р. З. Валиев, Р. Р. Мулюков, В. В. Овчинников и др. // Металлофизика. — 1990. — 12, № 5. — С. 124.
3. А. И. Олемской, И. А. Скляр // УФН. — 1992. — 162, № 6. — С. 29.
4. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. — Москва: Мир, 1974.
5. В. В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. — Москва: Металлургия, 1985.
6. Р. З. Валиев, А. А. Назаров, А. Е. Романов // Дисклинация и ротационная деформация деформированных твердых тел. — Ленинград, 1990. — С. 5.
7. G. Kapelski, R. Z. Valiev. — В печати.
8. Metals Reference Book / Ed. I. Colin. — Holland: Smithelles, Buterworth and Co. Publ., Ltd., 1976.
9. R. Z. Valiev, Ya. D. Vishnyakov, R. R. Mulukov et al. // Phys. Status Solidi a. — 1990. — 117. — P. 549.
10. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. — Москва: Мир, 1968. — Вып. 3.
11. Encyclopedia of Materials, Science and Engineering. — Suppl. V. 1. / Ed. R. W. Cahn. — Pergamon Press, 1988. — P. 339.
12. А. М. Косевич. Физическая механика реальных кристаллов. — Киев: Наук. думка, 1981.
13. А. И. Олемской // Изв. вузов. Физика. — 1994. — № 4. — С. 119.
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. — Москва: Наука, 1976. — Ч. 1.
15. А. А. Кацнельсон, А. И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. — Москва: Изд-во МГУ, 1987.
16. А. И. Олемской, В. А. Петрунин // Изв. вузов. Физика. — 1987. — № 1. — С. 82.
17. В. Хорстхемке, Р. Лефевр. Индуцированные шумом переходы. — Москва: Мир, 1987.
18. В. Г. Барьяхтар, А. И. Олемской // ФТТ. — 1991. — 33. — С. 2705.
19. М. А. Кривоглаз, А. И. Карасевский // ЖЭТФ. — 1975. — 69. — С. 297.
20. А. И. Олемской // ФТТ. — 1979. — 13. — С. 2120.
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория упругости. — Москва: Наука, 1987.

Получено 22.04.1998 (оконч. вариант — 11.11.1999)