

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Механическая прочность металлических наноструктур

В статье использован подход к механической прочности нанокристаллов, основанный на анализе элементарных носителей разрушения с позиций неравновесной статистической термодинамики. Получено уравнение, связывающее предел текучести кристалла с его пределом упругости. Уравнение является аналогом известного уравнения Холла-Петча. Однако в полученное уравнение входят члены, позволяющие более корректно провести анализ размерных эффектов в нанокристаллических материалах. Подобный анализ проведен для металлических наноструктур. Показано, что, начиная с критического размера нанокристалла, повышение его твердости сменяется на обратный эффект. Для целого ряда металлов приведены значения критического размера нанокристалла.

Ключевые слова: прочность, наноструктура, предел текучести, предел упругости, размерный эффект, термодинамика.

Введение

Экспериментальные исследования механических свойств наноматериалов показали, что предел прочности, твердость многих металлов (Pd, Cu, Ag, Ni и др.) значительно выше, чем в соответствующих массивных аналогах [1, 2]. Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна до некоторого критического размера практически характерно для всех кристаллов. Это вытекает из известного уравнения Холла-Петча, что предел текучести σ_T зависит обратно пропорционально от среднего размера зерна d [2]:

$$\sigma_T = \sigma_M + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_M — предел прочности монокристалла; k — некоторый размерный коэффициент.

Соотношение (1) достаточно хорошо выполняется в широком диапазоне значений d вплоть до 1 мкм. Значения σ_T , полученные экстраполяцией в область размера $d < 100$ нм, в 2–3 раза превышают таковые для традиционных материалов [1, 2]. Экспериментальные результаты, полученные на нанокристаллах, показывают, что они значительно прочнее крупнозернистых аналогов. Нанофазные Cu, Pd, Fe с размером зерна — 5 нм, полученные компактированием ультрадисперсных порошков, показали значения твердости в 2–5 раз выше, чем у образцов с обычным размером зерна.

Можно констатировать, что твердость металлов и керамических материалов возрастает по мере того, как размер зерна переходит в нанофазную область. Однако величина размера зерна, до которой происходит упрочнение, зависит от ряда факторов, и природа этого явления не совсем ясна. Обычно соотношение Холла-Петча (1) выполняется для значительной части исследованных наноматериалов лишь до определенного размера зерна, а при более низких его значениях наблюдаются обратные эффекты: твердость (прочность) падает по мере снижения размера зерна.

В настоящее время не совсем ясно, соответствуют ли значения твердости, полученные для реальных компактированных наноматериалов, идеально плотным наносистемам. Поведение наноматериалов в данном случае может быть замаскировано вкладами от остаточной пористости — трещинами и другими дефектами, возникающими в наноматериалах вследствие особенностей методов их получения. Вопрос о природе микродефектов, возникающих в наноматериалах, и их роли в формировании свойств остается в значительной степени открытым. В частности, не совсем ясным является проявление дислокационного механизма в процессе деформации наноматериалов. Теоретическая трактовка уравнения Холла-Петча основывается на рассмотрении границ как барьеров для сдвига от зерна к зерну. Однако в наноразмерных зернах могут не реализовываться скопления дислокаций, достаточных для реализации сдвигового механизма деформации.

Несмотря на большое количество работ по исследованию влияния размерного фактора на механические свойства наноструктур, физические механизмы этого влияния остаются предметом продолжающихся дискуссий. обстоятельный обзор этой проблемы приведен в работе [3]. Там отмечается, что сейчас наметилось три систематических теоретических подхода для выяснения роли размерного эффекта в механической прочности наноструктур. Первые два из них используют методы компью-

терного моделирования: методы молекулярной динамики и 3D-динамики дискретных дислокаций. Третий — базируется на уравнениях дислокационной кинетики, описывающих эволюцию плотности дислокаций в наноматериале с учетом структурных особенностей межзеренных границ и поверхности микро- и нанокристаллов как источников, стоков и барьеров для дислокаций.

В настоящей работе мы используем другой подход к механической прочности нанокристаллов, основанный на анализе элементарных носителей разрушения (фрустронов) с позиций неравновесной статистической термодинамики. Основы такого подхода изложены нами в ряде работ (см., например, [4–6]).

Неравновесная термодинамика процесса разрушения

Дефекты в твердом теле или поверхностном слое (дислокации, поры и т.д.) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц (источников разрушения — фрустронов [7]), погруженную в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного, вызывающего образование дефектов.

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (1)$$

где f_i — функция распределения; k — постоянная Больцмана.

Дифференцируя (1) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (l h f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j), \quad (2)$$

где P_{ij} — вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид:

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (3)$$

где g_i, g_j — статистические веса для уровней E_i и E_j .

Тогда (2) примет вид:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left(f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (4)$$

Из уравнения (4), опуская промежуточные вычисления (подробное решение изложено нами в работе [6]), для вероятности диссипативных процессов получаем выражение:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp \left\{ -\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right\}, \quad (5)$$

где G^0 — термодинамический потенциал термостата; ΔS — изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m — среднее значение энергии основного состояния источников; τ — время релаксации.

Для функции отклика Φ системы на внешнее поле имеем:

$$\Phi = \frac{F}{F + P}, \quad (6)$$

где P — вероятность диссипативного процесса и определяется (6); F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем $F = 1/\tau_p$, где τ_p — время жизни возбужденного состояния. С учетом (5) выражение (6) примет вид:

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp \left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right)}. \quad (7)$$

Обозначая предэкспоненциальный множитель в (7) через C , получим:

$$\Phi = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right)}. \quad (8)$$

Размерные эффекты в прочности малых частиц

Уравнение (8) можно линеаризовать, тогда получим:

$$\Phi = \frac{T}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0}, \quad (9)$$

где A — работа (энергия) разрушения; T — температура; G^0 — потенциал Гиббса; C_1 — постоянная.

По гипотезе Бонда [8], полная работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью поверхности образца:

$$A = K_B \sqrt{d^2 d^3} = K_B d^{2,5}. \quad (10)$$

Для малых частиц основную роль играет поверхность, так что $G^0 = \sigma \cdot S = \sigma \cdot \pi d^2$; σ — поверхностное натяжение. В качестве функции отклика системы на приложенное разрушающее напряжение возьмем функцию $1/(\sigma_T - \sigma_M)$, где величины σ_T и σ_M определены в (1). Тогда уравнение (9) примет вид

$$\sigma_T = \sigma_M + C \sigma d^{-1/2}. \quad (11)$$

Уравнение (11) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча (1). Однако коэффициенты пропорциональности в обеих формулах различаются. В нашем случае поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения σ .

Размерные эффекты в поверхностном натяжении малых частиц

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [9]. Затем Р.Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения. В 1949 г. Р.Толмен [10] вывел свое известное уравнение для поверхностного натяжения σ :

$$\sigma / \sigma_\infty = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}. \quad (12)$$

Здесь σ_∞ — поверхностное натяжение для плоской поверхности; R_s — радиус поверхности натяжения; $\delta > 0$ — расстояние между эквивалентной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы.

Порядок величины параметра δ , называемого толменовской длиной, или постоянной Толмена, должен быть сравним с эффективным молекулярным диаметром a .

При $R \gg \delta$ формула Толмена может быть переписана в виде

$$\sigma / \sigma_\infty = 1 - 2\delta / R. \quad (13)$$

Таким образом, подход Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения σ_∞ .

В работе [11] нами получено выражение для размерной зависимости поверхностного натяжения нанокристалла, аналогичное (13):

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{r_k}{r_k + r}\right), \quad (14)$$

где r_k — критический радиус.

Рассчитанные нами значения критического радиуса для большинства металлов таблицы Менделеева приведены ниже в таблице.

Критический радиус частиц чистых металлов (М)

M	r _{k, нм}	M	r _{k, нм}	M	r _{k, нм}	M	r _{k, нм}	M	r _{k, нм}	M	r _{k, нм}	M	r _{k, нм}
Li	1,4	Sr	8,3	Sn	2,0	Cd	1,9	Fe	3,1	Gd	7,6	Ac	7,1
Na	2,1	Ba	8,9	Pb	2,6	Hg	0,8	Co	2,8	Tb	7,5	Th	9,6
K	3,7	Al	2,2	Se	1,9	Cr	3,8	Ni	2,7	Dy	7,6	U	4,2
Rb	4,2	Ga	0,9	Te	3,5	Mo	6,5	Ce	5,4	Ho	7,8	Np	2,6
Cs	5,2	In	1,6	Cu	2,3	W	8,4	Pr	6,0	Er	7,8	Pu	2,7
Be	1,8	Tl	2,4	Ag	3,1	Mn	2,8	Nd	6,4	Tm	7,4	Am	6,4
Mg	3,1	Si	4,9	Au	3,3	Tc	5,1	Sm	6,3	Yb	6,5	Bk	5,2
Ca	7,0	Ge	4,0	Zn	1,5	Re	7,1	Eu	8,3	Lu	8,2	-	-

Из таблицы видно, что критический радиус чистых металлов не превышает 10 нм, а размерные эффекты начинаются примерно при 9 r_k.

С учетом (14) уравнение (11) переписывается в виде

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma_\infty \left(1 - \frac{r_k}{r_k + d}\right) \cdot d^{-1/2}. \quad (15)$$

Таким образом, из уравнения (15) следует, что уравнение Холла-Петча перестает быть справедливым при критическом радиусе частиц меньше 9 r_k.

Для малых d (т.е. при d < r_k) А.И. Русанов [12] получил асимптотическую линейную зависимость:

$$\sigma = Kd. \quad (16)$$

Здесь K — коэффициент пропорциональности. Формула (16) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы.

В этом случае уравнение (11) принимает вид

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \quad (17)$$

Уравнение (17) показывает обратный эффект по отношению к уравнению Холла-Петча.

Рассмотренное выше поведение механических свойств наноструктур свидетельствует о многоуровневой иерархии, возникающей в деформируемом твердом теле, и может быть описано в рамках структуры поверхностного слоя, предложенной нами в работе [13] и изображенной на рисунке 1.

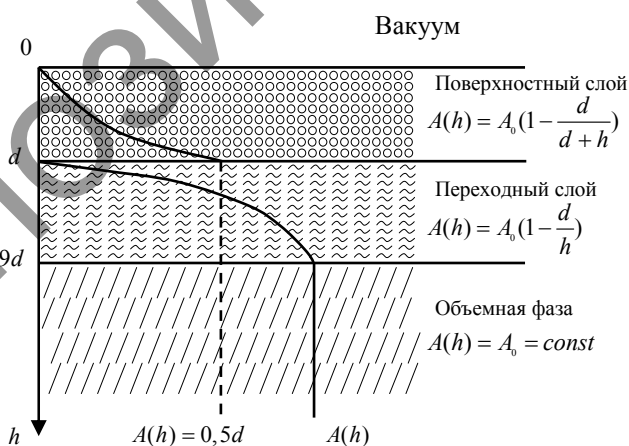


Рисунок 1. Схематическое изображение поверхностного слоя

Здесь A(h) — некоторое физическое свойство твердого тела в зависимости от его характерного размера h. Видно, что в переходном и следующем за ним поверхностном слое физические свойства являются нелинейными и размерно зависимыми.

В переходном слое при r_k < d < 9 r_k уравнение Холла-Петча справедливо, но при d < r_k справедливо уравнение (17). Сказанное иллюстрирует рисунок 2 из работы [3].

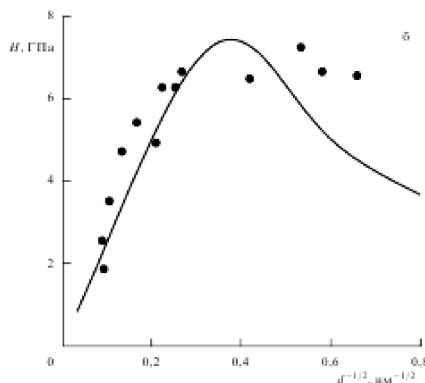


Рисунок 2. Зависимость микротвердости сплава Ni-W от размера зерна d [3]

Из рисунка 2 видно, что при размерах зерна 7–10 нм соотношение Холла-Петча нарушается и стремится к обратному, причем степень $p = 0,2–0,5$ [3], то есть близко к соотношению (17).

Из таблицы следует, что для вольфрама критический радиус равен 8,4 нм, то есть в пределах ошибок эксперимента он попадает в указанный выше диапазон.

Таким образом, результаты, представленные в таблице, могут быть использованы для оценки размера металлических наноструктур, когда упрочняющие свойства сменяются на разупрочняющие.

Заключение

Предложенные в настоящей работе модели механических свойств металлических наноструктур неплохо согласуются с экспериментом и могут быть использованы при конструировании новых наноматериалов.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // ФММ. — 2000. — Т. 89. — № 1. — С. 91–112.
- 2 Андриевский Р.Л., Глезер А.М. Прочность наноструктур // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 4. — С. 337–358.
- 3 Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // УФН. — 2011. — Т. 181. — № 11. — С. 1129–1156.
- 4 Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2005. — № 3 (39). — С. 13–15.
- 5 Юров В.М. Магнитная восприимчивость малых частиц ферромагнетиков // Современные проблемы науки и образования. — 2009. — № 4. — С. 56–59.
- 6 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. и др. Структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 150 с.
- 7 Олемской А.И., Кацнельсон А.А. Синергетика конденсированной среды. — М.: УРСС, 2003. — 336 с.
- 8 Партон В.З. Механика разрушения: от теории к практике. — М.: Наука, 1990. — 240 с.
- 9 Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. — М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. — 303 с.
- 10 Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J.Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — № 2. — P. 333–337.
- 11 Юров В.М. Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2012. — № 1 (65). — С. 72–82.
- 12 Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 346 с.
- 13 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Толщина поверхностного слоя чистых металлов // Современные проблемы науки и образования / [Электронный журн.] — 2012. — № 5. <http://science-education.ru/105-693>.

В.М.Юров

Металдық нанокұрылымдардың механикалық беріктігі

Мақалада нанокұрылымдардың механикалық беріктігін зерттеуге элементар қиратуды тасымалдаушыларды тепе-теңдіксіз статистикалық термодинамика жағынан сараптау әдісі қолданылған. Кристалдың аққыштық шегі мен серпімділік шегін байланыстыратын теңдеу алынған. Теңдеу белгілі Холл-Петч теңдеуіне ұқсас. Сонымен қатар теңдеуде нанокристалдық материалдардағы размерлік эффектілерді сараптауға мүмкіндік беретін қосымша мүшелер бар. Осындай сараптау металдық нанокұрылымдарға жасалды. Нанокристалдардың сындық өлшемдерінен бастап қаттылықтың өсуі кері эффектіге ұласады. Бірқатар металдар үшін нанокристалдардың сындық өлшемдері келтірілген.

V.M.Yurov

Mechanical durability Metal Nanostructures

In work the approach to mechanical durability of the nanocrystals, based on the analysis of elementary carriers of destruction from positions of nonequilibrium statistical thermodynamics is used. The equation connecting a limit of fluidity of a crystal with its limit of elasticity is received. The equation is analogue of the known equation of the Hall-Petch. However the members allowing more correctly to carry out the analysis of dimensional effects in nanocrystal materials enter into the received equation. The similar analysis is spent for metal nanostructures. It is shown, that, since the critical size of a nanocrystal, increase of its hardness is replaced with a boomerang effect. For variety of metals values of the critical size of a nanocrystal are resulted.

References

- 1 Andrievsky R.A., Glezer A.M. *Dimensional effects in nanoerystal materials. II. Mechanical and physical properties* // FMM, 2000, vol. 89, No. 1, p. 91–112.
- 2 Andrievsky R.A., Glezer A.M. *Durability of nanostructures* // Successes of physical sciences, 2009, vol. 179, No. 4, p. 337–358.
- 3 Malygin G.A. *Durability and plasticity of nanocrystal materials and nanodimensional crystals* // Successes of physical sciences, 2011, vol. 181, No. 11, p. 1129–1156.
- 4 Yurov V.M. *Thermodynamics of luminescing systems* // Bull. of KarSU. Ser. Physics, 2005, No. 3 (39), p. 13–15.
- 5 Yurov V.M. *Magnetic susceptibility of small particles of ferromagnetic* // Modern problems of science and education, 2009. No. 4, p. 56–59.
- 6 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Vertjagina E.N., Zavatskaya O.N. *Structure and properties of ionic-plasma coverings*, Karaganda: the Publishing polygraphic centre of the Kazakhstan-Russian university, 2013, 150 p.
- 7 Olemskoj A.I., Katsnelson A.A. *Synergetics condensed by sredy*, Moscow: URSS, 2003, 336 p.
- 8 Parton V.Z. *Mechanics of destruction: from the theory to praktike*. Moscow: Nauka, 1990, 240 p.
- 9 Gibbs J.V. *Thermodynamic works*, Moscow-Leningrad: GITTL, 1950, 303 p.
- 10 Tolman R.C. *The effect of droplet size on surface tension* // J.Chem. Phys., 1949, vol. 17, No. 2, p. 333–337.
- 11 Yurov V.M. *Superficial tension and Tolmen's constant of metals* // Bull. of KarSU. Ser. Physics, 2012, No. 1 (65), p. 72–82.
- 12 Rusanov A.I. *Phase balance and the superficial phenomena*, Leningrad: Chemistry, 1967, 346 p.
- 13 Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Thickness of a blanket of pure metals* // Modern problems of science and education. electronic magazine, 2012, No. 5, www.science-education.ru.105-6930 http://www.science-education.ru.105-6930.