ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 3 (2011) С. 768-776

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 3 (2011) P. 768-776

УДК 541.183

ISSN 1729-4428

Л.Ю. Козак, О.Л. Козак

Термодинамічна складова нестійкості кристалічної гратки

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76000, E-mail:lub53l@ukr.net

У даній статті досліджуються умови стійкості кристалічної гратки. Показано, що для коректної оцінки стійкості кристалічної гратки необхідно враховувати термодинамічну складову. На двовимірній моделі було показано, що кристалічна гратка зі сферично симетричним потенціалом міжатомної взаємодії є нестійкою відносно зсувних деформацій за низьких температур. Запропоновано використати таку модель для пояснення пластичності. Внаслідок нестійкості під час дії зовнішніх зусиль атоми гратки переміщаються у нові, більш стійкі, положення, у результаті чого відбувається пластична деформація.

Ключові слова: двохмірна, кристалічна, потенціал, міжатомна взаємодія, нестійкість, пластична деформація.

Стаття поступила до редакції 03.03.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Сьогодні у фізиці міцності і пластичності твердих тіл для досліджень широко використовують різноманітні дискретні моделі, відповідно до яких тверді тіла представлені трьохвимірною кристалічною граткою, вузли якої є центрами коливання атомів. Ці моделі використовують для дослідження механічних властивостей, розрахунку теоретичної міцності [1 -3], визначення параметрів пружної і пластичної деформації [4 - 7], вивчення процесів кристалізації [8 - 10] та ін. Більшість цих процесів досліджуються з використанням комп'ютерної техніки, бурхливий розвиток якої дозволяє вирішувати все більш і більш складні завдання.

Останнім часом комп'ютерне моделювання стало ефективним методом дослідження пластичної деформації і її механізмів. В даній роботі пропонується розглянути і проаналізувати механізми пластичної деформації, що відтворюються у комп'ютерному моделюванні.

I. Моделювання кристалічної гратки

Для дослідження механічних властивостей кристалічної гратки у випадку комп'ютерного моделювання використовують методи молекулярної динаміки і динаміки частинок. Сили міжатомної взаємодії у кристалічній гратці у випадку використання методів молекулярної динаміки описують парними потенціалами взаємодії Леннарда-Джонса, Борна та іншими подібними до них (рис. 1). Такі потенціали описують взаємодію, для якої характерне відштовхування між атомами за малих відстаней і притягання за великих відстаней. Ці потенціали розрізняються рівноважною відстанню, глибиною і шириною потенціальної ями, а також швидкістю убування сил взаємодії на нескінченності. Такі потенціали дозволяють на якісному рівні правильно описувати багато фізичних явищ і властивостей речовин. Разом з тим, добре відомо [11 -14], що парні потенціали можуть забезпечити стійкість тільки щільно упакованих кристалічних граток. Гратки з нижчою щільністю упаковки, такі як прості кубічні гратки, виявляються нестійкими відносно зсувних деформацій для більшості парних потенціалів.

М. Борн, ще у тридцятих роках минулого століття у своїх теоретичних дослідженнях показав,

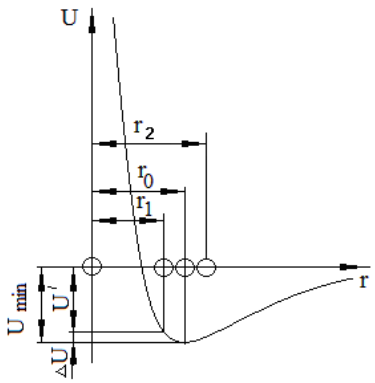

Рис. 1. Залежність енергії взаємодії U між атомами від відстані r.

що деякі кристалічні гратки, типові для металів, нестійкі відносно малих зсувних деформацій за деякими кристалографічними напрямами [15, 16].

Умови нестійкості розглядав Френкель на лінійній трьохатомній моделі [17]. Про нестійкість кристалічних граток згадується у дослідженнях пов'язаних з комп'ютерним моделюванням кристалів і їх поведінки під навантаженням [5 - 7, 18 - 20].

Нестійкість кристалічної гратки характерна у випадку врахування міжатомної взаємодії з дальніми атомами [11, 14]. Вплив дальніх атомів може перетворити положення рівноваги на нестійке, якщо сили взаємодії з дальніми атомами будуть дестабілізуючими. Саме це і відбувається в моделях більшості нещільно упакованих кристалічних граток і багатоатомних молекул, оскільки відстані між дальніми сусідніми атомами проявляються на нестійкій ділянці потенціалу взаємодії [11].

Для стабілізації нестійкої кристалічної гратки накладають додаткові зовнішні сили, або використовують спеціальні потенціали. Такі потенціали здатні чинити опір зміні кутів між зв'язками, що дозволяє зробити стійкими структури з низькою щільністю заповнення кристалічної гратки і адекватно описати частоти коливань ряду молекулярних зв'язків [12, 13].

Разом з тим, моделі нестійких кристалічних граток можна використати для пояснення властивостей твердих тіл. Так, наприклад, розплавлені метали можна розглядати, як тверді тіла, що не мають опору зсуву. Під дією високої температури, кристалічна гратка зі стійкої перетворюється в нестійку. З цієї ж причини відбувається перебудова кристалічної гратки під час поліморфних перетворень. За відповідної температури кристалічна гратка, наприклад, для заліза - об'ємноцентрована кубічна, втрачає стійкість і перетворюється в іншу - гранецентровану кубічну.

В роботі [18] висловлено припущення, що у випадку прикладення зовнішньої сили, в кристалі поряд зі структурним станом існуючої гратки з'являється можливість виникнення іншої гратки. Тому під дією навантаження в атомів гратки виникають нові степені свободи, кристал переходить в стан з низькою стійкістю відносно малих зсувних деформацій, поведінка кристала стає нелінійною.

А.В. Панін взагалі вважає [21], що фізика пластичної деформації і руйнування твердих тіл пов'язана з втратою їх стійкості відносно деформації зсуву на різних масштабних рівнях. Слід зауважити, що ця думка вперше була висловлена, ще академіком А.В. Степановим. Згідно його уявлень [22], втрата пружної стійкості кристалічної гратки має місце за деякого критичного напруження, яке є нижче теоретичної міцності цієї гратки. Втрата пружної стійкості сприяє перебудові гратки кристала, в результаті чого вся система переходить у більш рівноважний стан.

Враховуючи згадане вище, нами пропонується для моделювання процесів пластичної деформації використати модель нестійкої кристалічної гратки.

II. Нестійкість кристалічної гратки

Нестійкість кристалічної гратки твердих тіл в природі проявляється у різних процесах і слід розрізняти її різні види. Найбільш типовий вид нестійкості (повна втрата стійкості гратки) проявляється, коли атоми кристалічної гратки за певної температури повністю втрачають зв'язок між собою (повна відсутність міжатомної взаємодії) і тверде тіло перетворюється в газ – це процес сублімації. Він є характерним для мало пластичних твердих тіл з ковалентним і молекулярним типами хімічного зв'язку.

Другий тип нестійкості, що характерний для кристалічної гратки речовин з металічним і іонним типами хімічного зв'язку, проявляється в ослаблені міжатомної взаємодії атомів з їх дальніми сусідами за збереження взаємодії з найближчими сусідами атомів. Така нестійкість кристалічної гратки виникає після досягнення, деякої характерної для конкретного твердого тіла, температури плавлення. У цьому випадку кристалічна гратка втрачає стійкість відносно зсувних деформацій, тобто втрачає опір зсуву.

Наступний, третій, вид нестійкості характерний для випадку поліморфних перетворень. Перебудова однієї кристалічної гратки, нестійкої, в іншу – стійку, відбувається за відповідної температури поліморфного перетворення, або близької до неї, що супроводжується змінами характеру сил міжатомної взаємодії.

До четвертого виду нестійкості слід віднести пластичну деформацію, яка також пов'язана, як і в попередньому випадку, з перебудовою кристалічної гратки. Але пластична деформація відрізняється упорядкованим переміщенням атомів (ковзання, двійникування) на відміну від хаотичного переміщення атомів у попередніх випадках. При цьому, через значно менші внутрішні сили, що дестабілізують кристалічну гратку у випадку поліморфних перетворень, для зміщення атомів під час пластичної деформації необхідна дія зовнішніх сил.

Нижче розглянемо останній вид нестійкості кристалічної гратки, що проявляється під час пластичної деформації.

Для дослідження скористаємось двохмірною моделлю кристалічної гратки зі сферично симетричним потенціалом (рис. 1). Для початку розглянемо кристал з п'яти атомів (рис. 2). У такому кристалі між периферійними атомами 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4, 4 - 1 діє сила притягання, оскільки відстань між ними більша рівноважної – $r_2 > r_0$. А між центральним атомом 5 і периферійними атоми діють сили відштовхування, оскільки відстань між ними r_1 є меншою від рівноважної - $r_1 < r_0$. Загалом, сили відштовхування врівноважуються силами притягання. Таке положення атомів забезпечує мінімальну енергію кристала.

Кристал з п'яти атомів дещо стиснутий порівняно з випадком, коли міжатомна взаємодія

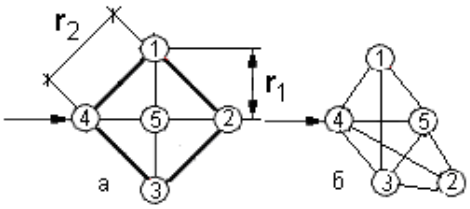

Рис. 2. Двохмірний кристал: а – нестійка рівновага: б - кристал після деформації.

поширюється тільки на перших сусідів атома $r_1 = r_0$.

Для стиснутої кристалічної гратки, коли $r_1 < r_0$ (рис. 1а), енергія центрального атома 5 з одним із периферійних атомів буде рівна

$$U'_{15} = Umin - \Delta U,$$

де Umin – енергія парної взаємодії атомів за рівноважної відстані r_0; ΔU – підвищення потенціальної енергії атома 5 у парній взаємодії, обумовлене його зміщенням відносно рівноважного положення.

Повна енергія взаємодії атома 5 з периферійними атомами буде

$$U'_5 = U'_{15} + U'_{25} + U'_{35} + U'_{45} = 4U' = 4\,Umin - 4\Delta U,$$

Таким чином, у кристалі внутрішній атом має дещо вищу потенціальну енергію порівняно з його положенням, коли відстань до сусідів $r_1 = r_0$. Це означає, що він знаходиться у нестійкому положенні. За таких обставин можна очікувати, що центральний атом буде намагатись переміститись у таке положення, де його потенціальна енергія буде мінімальною. Але зміщення атома 5 в положення з мінімальною енергією неможливе, оскільки йому заважають сусіди. А ось одночасне зміщення всіх атомів в заданому напрямі можливе (рис. 2б). Якщо прикласти незначне зусилля, весь ряд атомів зміститься в нове положення, де потенціальна енергія внутрішнього атома 5 буде нижча [14].

На рис. 3 наведено розрахунки потенціальної енергії кристала з п'яти атомів за відомою методикою [28]. Рівноважна відстань для парної міжатомної взаємодії в цих розрахунках становить 2,5 Å. Внаслідок стискання кристала його параметр гратки становить $r_1 = 2{,}38$ Å і при цьому його потенціальна енергія є мінімальною.

На рис. 4 приведено залежність енергії центрального атома 5 від його відстані до сусідніх атомів. Мінімум енергії атома 5 відповідає відстані $r_1 = 2{,}5$ Å. У кристалі, коли відстань атома 5 до його сусідів дещо менша - $r_1 = 2{,}38$ Å, його енергія є вищою на ΔU.

Таким чином одержані дані свідчать про те, що мінімальна потенціальна енергія кристала може досягатись, у випадку, коли не всі його атоми знаходиться у положенні з мінімальною потенціальною енергією. У цьому випадку дія зовнішніх сил може посприяти зміщенню таких атомів у положення з мінімальною енергією.

Мінімум потенціальної енергії кристала відповідає абсолютному нулю температури. Якщо температура зростатиме, то відстань між атомом 5 і його сусідами збільшиться до відстані $r_1 = 2{,}5$ Å. При цьому енергія атома 5 знизиться на ΔU і стане

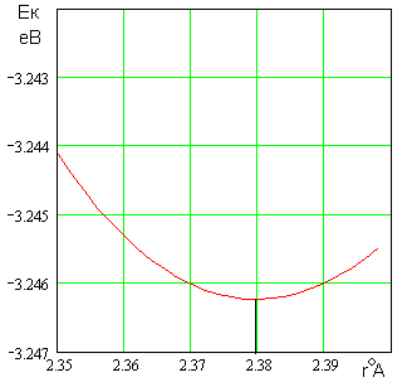

Рис. 3. Залежність потенціальної енергії кристала від відстані між атомами ***r***.

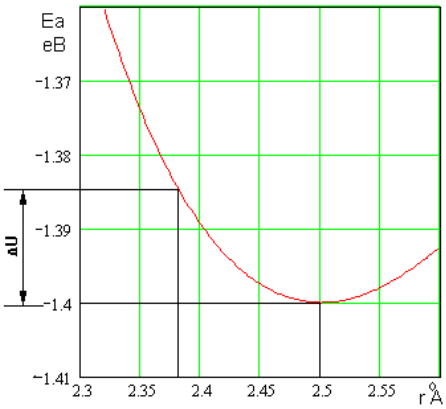

Рис. 4. Залежність енергії взаємодії центрального атома 5 з периферійними – 1, 2, 3, 4.

мінімальною, в той час як потенціальна енергія кристала зросте за рахунок теплової енергії.

Таким чином кристал з п'яти атомів є нестійким відносно малих зсувних деформацій за температури 0 К і стабілізується з підвищенням його температури. Розглянемо це детальніше.

III. Моделювання зсуву в двохмірній кристалічній гратці

Для дослідження зсуву на двохмірній кристалічній гратці була створена модель [27], в основу якої закладено кристал з п'яти атомів. Як і в попередньому випадку, міжатомна взаємодія описується сферично-симетричним потенціалом. Сили взаємодії у розрахунках приймали короткодіючими, що поширюються на перших та других сусідів атома. Радіус дії міжатомних сил обмежувався відстанню $r = 2r_0$, де $r_0 = 2{,}5$ A^o - рівноважна відстань між атомами в двохатомній моделі.

Міжатомну відстань визначали з умови мінімальної потенціальної енергії кристала. Розрахунки проведені для кристалів, які утворені різною кількістю атомів, свідчать про зменшення міжатомної відстані зі збільшенням їх розміру [27].

Граничною величиною, до якої вкорочується міжатомна відстань, є відстань для кристала безмежних розмірів. Ця відстань дорівнює $r_1 = 2.335$ A^o, тоді як рівноважна міжатомна відстань парної взаємодії атомів - $r_o = 2{,}5$ A^o.

Подібне вкорочення відстані між атомами буде характерним і для трьохмірної гратки [3].

Загалом, про ефект зближення атомів у кристалічній гратці до відстаней, що менші рівноважної r_0 для потенціалів їх парної взаємодії, згадується в роботах [23-26].

Моделювання зсуву атомних площин. На моделі двохмірного кристала (рис. 5) досліджували зсув атомних площин. При цьому розраховували зміну потенціальної енергії атома 1. Вважали, що атом 1 рухається у напрямі [100] одночасно з його сусідами 5, 6, 7, 8, 9. У цьому випадку зміна енергії атома 1 обумовлюється тільки взаємодією з трьома сусідніми атомами 2, 3, 4.

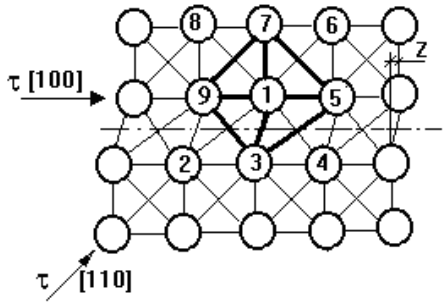

Рис. 5. Зсув атомної площини.

Розрахунок зміни енергії зсуву атома 1 за малих деформацій проводили в двох напрямах - [100] і в напрямі [110].

Відповідно до отриманих графіків енергія для зміщення атома 1 разом з атомами площини у кристалографічному напрямі [100] (крива 1) знижується, а в напрямі [110] (крива 2) підвищується. Зниження енергії у випадку зміщення атомних площин у напрямі [100] свідчить, що кристалічна гратка безмежних розмірів відносно зсувних деформацій є нестійка.

Результати наведені вище стосуються випадку, коли кінетична енергія атомів кристалічної гратки рівна нулю (0 К).

IV. Моделювання зсуву атомних площин з урахуванням теплової енергії

Слід зауважити, що у випадку моделювання, коли розглядають стійкість кристалічної гратки, кінетична енергія динамічної атомної системи ігнорується, а її стійкість розглядають як положення, що відповідає мінімальній потенціальній енергії без врахування термодинамічного потенціалу. Такий стан відповідає абсолютному нулю температури кристалу [3].

Разом з тим, очевидним є факт впливу температури на стійкість кристалічної гратки. Втрата стійкості кристалічної гратки проявляється під час плавлення і поліморфних перетворень, про що згадувалось вище.

Загалом, у моделюванні для випадку врахування кінетичної енергії атомів, тобто за умови динамічності атомної системи, слід описувати кристалічну гратку як положення у просторі точок з мінімальною потенціальною енергією (ТМПЕ), навколо яких коливаються атоми. Тоді за високих температур кристалічна гратка буде мати вигляд більш правильної форми. А якщо її зображати положенням атомів, то у кожний фіксований момент вона буде виглядати по різному і швидше за все як невпорядкована аморфна структура, ніж кристалічна гратка правильної форми.

На двохмірній кристалічній гратці (рис. 5) досліджували [28] вплив температури на опір зсуву атомних площин за малих деформацій. Для цього визначали форму рельєфу потенціальної енергії атома у випадку зсуву атомної площини у напрямі [100] за трьох різних температур (рис. 7). Зміну температури моделювали як зміну міжатомної відстані у кристалічній гратці. Відомо, що збільшення кінетичної енергії атомів створює внутрішній тиск, що обумовлює теплове розширення твердих тіл за рахунок збільшення міжатомної відстані.

Графік 1 (рис.7) зміни потенціальної енергії атома у випадку зсуву атомної площини відповідає мінімальній температурі (0 К). Графіки 2 і 3 одержані для випадку, коли за підвищення температури

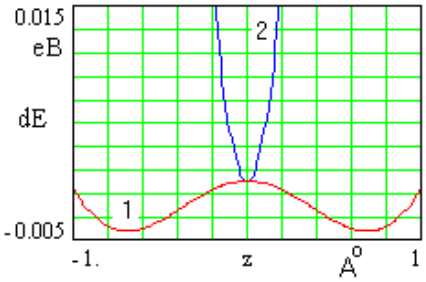

Рис. 6. Залежність зміни потенціальної енергії атома 1 від зсуву z атомних площин у напрямі [100] - 1, і у - [110] - 2.

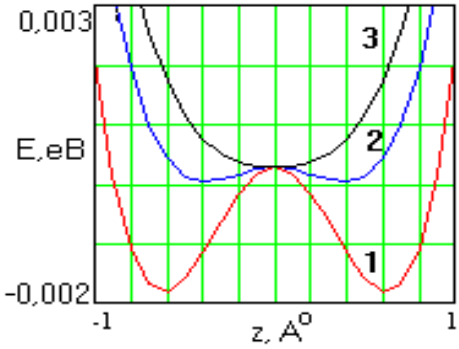

Рис. 7. Зміна потенціальної енергії E при зсуві z атома 1 у напрямі [100] за різних температур: 1 - T_1; 2 - T_2 ; 3 - T_3 . $T_3 > T_2 > T_1$.

міжатомна відстань збільшилась з r_{01}= 2,335 A^o за температури T_1 до - r_{02} = 2,45 A^o за - T_2 і до міжатомної відстані r_{03} = 2,6 A^o за температури T_3.

В результаті моделювання було встановлено, що збільшення мінімальної відстані між атомами з ростом температури, сприяє стабілізації кристалічної гратки. Це спостерігається у зменшенні "горба" на дні потенціальної ями кривої 2, яка описує зміну потенціальної енергії атома кристалічній гратці (рис. 7, лінія 2). У випадку збільшення відстані до r_{03} = 2,6 A^o (лінія 3) "горб" зникає. Така зміна рельєфу потенціальної енергії означає, що для зміщення атома у цьому випадку необхідна затрата енергії. А це є свідченням того, що гратка за температури T_3 є стійкою.

Отримані результати свідчать про температурну залежність стійкості двомірної гратки з квадратною коміркою, міжатомна взаємодія в якій описується сферично симетричним потенціалом.

Слід зауважити, що розрахунки виконані на двохмірній кристалічній гратці наведені для встановлення якісних характеристик моделі, тому потенціали міжатомної взаємодії і їх дані вибрані довільно, хоча за величиною вони близькі для реальних атомів. Слід також взяти до уваги, що форма потенціалу міжатомної взаємодії має вплив на якісні характеристики моделі. У нашому випадку вибрано сферично симетричний потенціал, що дозволяє описувати пластичні тверді тіла. Але можливі інші форми – асиметричні. Очевидно, що зміна форми потенціалу привнесе нові кількісні і якісні зміни у процес моделювання, що дозволить описувати інші тверді тіла - крихкі, мало пластичні та ін..

V. Обговорення

У більшості випадків у моделюванні, наприклад, для визначення теоретичної міцності твердих тіл, використовують стійкі кристалічні гратки. А нестійкі гратки або відкидають або намагаються у той чи інший спосіб, стабілізувати, при цьому не завжди враховується вплив кінетичної енергії атомів на її стійкість. Загалом вважають, що стійкість кристалічної гратки забезпечується положенням її атомів в ТМПЕ за абсолютного нуля.

Але з аналізу наведеного вище витікає, що кристалічна гратка твердих тіл може бути стійкою або нестійкою у залежності температури. Нестійка кристалічна гратка за температури 0 К може стати стійкою, якщо її температуру підвищити до певного значення. Вище цього значення кристалічна гратка знову втрачає стійкість.

Така модель відповідає реальним процесам. Розплавлений метал чи інша речовина за відповідної температури кристалізується і утворює стійку кристалічну гратку, яка існує в деякому діапазоні температур. Зі зниженням температури кристалічна гратка знову втрачає стійкість і перетворюється в нестійку – відбувається поліморфне перетворення. Якщо поліморфне перетворення відсутнє кристалічна гратка під час охолодження все рівно втрачає стійкість і це проявляється у здатності твердих тіл пластично деформуватись

Зниження температури зменшує внутрішній тиск між атомами і міжатомні сили зближають їх, в результаті зміщаються ТМПЕ в просторі і кристалічна гратка дестабілізується. Така гратка може знаходитись у метастабільному стані, оскільки поверхневі атоми створюють опір переміщенню внутрішніх атомів. Прикладення зовнішніх сил сприятиме переміщенню атомів в ТМПЕ. При цьому гратка змінює свою форму і мінімізує енергію кристала – це процес пластичної деформації. Деколи ці зміни можуть відбуватись і у відсутність зовнішніх сил, наприклад, утворення двійників відпалу.

Для нашої моделі (рис. 5) зниження температури є дестабілізуючим фактором, у результаті якого квадратна гратка стає нестійкою і незначні зовнішні зусилля викликають зсуви атомних площин. В результаті гратка перетворюється з квадратної у трикутну, яка є стійкою за низьких температур. Таке перетворення можна розглядати як процес пластичної деформації [26 - 31].

Підвищення температури викликає зворотний процес - відновлення гратки з квадратною коміркою. Відновлення кристалічної гратки спостерігається в деформованих металах після їх нагрівання - це процес рекристалізації.

Наведені вище процеси відбувається за умови, що зниження температури не викликає поліморфних перетворень. Тобто зниження температури не викликає значних змін електронної структури твердих тіл і рівноважна відстань r_0 для потенціалу парної взаємодії атомів залишається незмінною.

Однак зниження температури може викликати суттєві зміни електронної структури пов’язані з встановленням чи втратою зв’язку між електронними оболонками іонних остовів, тобто виникненням чи руйнуванням тих чи інших гібридних конфігурацій, зниженням чи підвищенням ступеня локалізації валентних електронів. В кінцевому результаті ці перетворення призводять до зміни рівноважної відстані $\mathbf{r_0}$ між атомами, що в свою чергу вплине на положення ТМПЕ в просторі. Тоді, щоб мінімізувати енергію кристалічної гратки, атоми перемістяться у нові положення. Утвориться нова стійка кристалічна гратка.

Під час поліморфних перетворень діють значно більші внутрішні сили, що дестабілізують кристалічну гратку, тому процес перебудови кристалічної гратки відбувається значно інтенсивніше і у відсутність зовнішніх сил.

У випадку дії зовнішніх сил під час поліморфних перетворень, спостерігається явище наднадпластичності, яке обумовлене переходом металів і їх сплавів з метастабільного стану у стабільний. Вважається [32, 33], що перетворення одної модифікації в іншу відбувається за напружень і температур, які відповідають кривій фазової рівноваги, або близьких до них, і полягає у перебудові кристалічної гратки, яка супроводжується змінами характеру сил міжатомної взаємодії.

Загалом, в основі процесу пластичної деформації і поліморфних перетворень лежить один і той же процес – перегрупування атомів у кристалі [33]. Ці процеси відрізняються лиш величиною рушійної сили і упорядкованістю атомних переміщень у першому випадку та хаотичністю - у другому.

З одержаних теоретичних результатів випливає, що через підвищення стійкості кристалічної гратки за високих температур пластичність повинна падати, а за низьких - зростати. У цьому випадку, слід враховувати, що рухливість атомів з підвищенням температури зростає, а зі зниженням – падає. В результаті слід очікувати конкуруючу дії цих двох чинників на пластичність твердих тіл.

Експериментальні дані, для багатьох випадків підтверджують висновок про зниження падіння пластичності з підвищенням температури.

Добре відомо [34] про зниження пластичності і міцності для багатьох металів, навіть високопластичних з підвищенням температури. Багато дослідників виявили присутність однієї и навіть кілька зон крихкості у проміжку між кімнатною температурою і температурою плавлення. Вважається, що «провали» пластичності є природними властивостями для всіх металів [34].

Зростання температури викликає зменшення видовження і відносного звуження у міді, нікелю, заліза та ін., що є свідченням зниження пластичності. Так «...пластичність міді, у якої при 20 ^{0}C, δ = 32 - 62% і ψ = 56 – 70 % (відносне видовження і звуження відповідно, пр. авт.) з підвищенням температури поступово знижається до δ = 17 – 29 % і ψ = 17 – 30 % при 500 – 600 ^{0}C» [34, с.11].

Свого часу, Зегер створив теорію температурної залежності межі течіння, використавши рівняння швидкості пластичної деформації під час термоактивованого руху дислокацій [35].

Відповідно до цієї теорії межа течіння повинна підвищуватися у випадку зниження температури, що в дійсності спостерігається в значному діапазоні температур (рис. 8, ділянки 1 - 3). [36], с. 36“ Але при подальшому пониженні температури для більшості металів і сплавів спостерігається відхилення температурних залежностей межі течіння і деформуючого напруження від монотонної кривої Зегера. Ці відхилення довго вважались аномаліями. Вони спостерігались як для моно- так і для полікристалів і полягають у тому, що починаючи з деякої характерної для даної речовини температури, межа течіння мало змінюється з пониженням температури, деколи від неї не залежить, а у деяких випадках не підвищується так як це витікає з теорії Зегера, а зменшується. Такі відхилення спостерігаються у настільки великого числа металів і сплавів, що їх потрібно швидше всього рахувати закономірностями, аніж аномаліями ” (рис. 8, ділянка 4).

Результати дослідження [37] залежності критичного напруження зсуву для монокристалів вісмуту у випадку різних температур (рис. 9) є хорошим підтвердженням результатів моделювання,

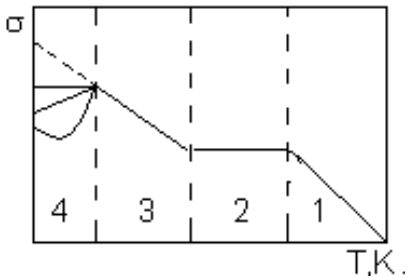

Рис. 8. Залежність межі течіння σ від температури Т для металів та їх сплавів [35].

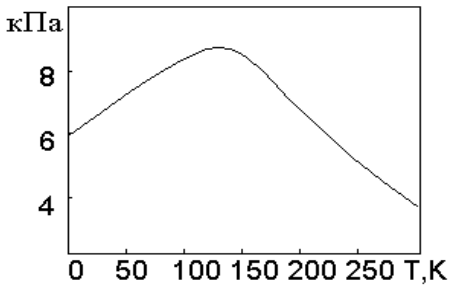

Рис. 9. Залежність критичного напруження від температури. Зсув у напрямі [111] для монокристалів вісмуту [37].

оскільки структура монокристалів найбільш близька до ідеальної кристалічної гратки. У відповідності до наведеного графіка межа течіння (критичне напруження) для монокристалів вісмуту підвищується у випадку зниженні температури, але за температури близько 150К ця тенденція змінюється на зворотну. Подальше зниження температури приводить до пониження критичного напруження.

Внаслідок дестабілізації кристалічної гратки зі зниженням температури текучість міді і сплавів на її основі спостерігається навіть за температури 4 К [38]. У багатьох з них межа текучості і напруження течіння за температури 4 К нижче, ніж при – 20 К.

Зниження межі течіння з підвищенням температури, що спостерігається у високотемпературній області обумовлено домінуванням іншого механізму, пов’язаного з підвищенням рухливості атомів, так званої аморфної пластичності.

Загалом, модель нестійкої кристалічної гратки пропонується застосувати для пояснення пластичної деформації твердих тіл.

Зсув атомних площин в ідеальній гратці за деякими кристалографічними напрями може здійснюватися за дуже низьких значень зсувних напружень або у відсутність їх (рис. 6). Але нестійкість кристалічної гратки (відсутність опору зсуву), як було зазначено вище, характерна у випадку її безмежних розмірів, коли число частинок нескінченне. В цьому випадку можна визначити можливі періодичні структури (тобто елементарну комірку ідеального кристала). Якщо ж число атомів кінцеве, то ідеальна кристалічна гратка займатиме деякий об'єм в просторі, при цьому періодичне

розташування поверхневих атомів вже неможливе. У приповерхневому шарі атоми будуть розташовані менш щільно, ніж в глибині тіла.

Для кристалічної гратки обмежених розмірів нестійкість є характерною тільки для внутрішніх областей з ідеальною граткою у той час, як приповерхневі шари, в силу їх специфічної будови, будуть стійкими і утримуватимуть внутрішні атомні площини від зсуву. Такий кристал буде метастабільним і його слід розглядати як двохфазну систему [39]. Стійка фаза – приповерхневі шари, дефекти будови, границі зерен (у полікристалів) і нестійка фаза – внутрішні області кристала правильної будови. Міцність такого кристалу буде залежати від співвідношення цих фаз.

Подібну точку зору висловили автори у роботі [40]. На їх думку, навіть у чистому металі, існують різні області матеріалу (дві різні фази), у яких міжатомна взаємодія відрізняється за ступенем локалізації електронів, тобто ступенем проявлення міжатомних зв'язків різного типу – металічного або ковалентного. Відповідно міцність і пластичність чистих металів залежить, в основному, від співвідношення між об'ємом областей з правильною граткою і дефектних областей (співвідношенням двох фаз). Для дефектних областей (ковалентний тип хімічного зв'язку) характерна підвищена міцність і крихкість, а для бездефектних (металічний зв'язок) - пластичність і низька міцність. При цьому, властивості матеріалу у макроскопічному об'ємі визначаються не тільки (і не стільки) сумою часток у цьому об'ємі бездефектних чи дефектних областей, значно суттєвішим тут є степінь дисперсності, частота і рівномірність таких областей. Остання умова найкраще задовольняється для дрібнозернистої (дрібноблочної), коміркової структури металу. Саме така структура забезпечує високу міцність високочистим металам після їх термомеханічної обробки [40].

Відома низька міцність і надзвичайно висока пластичність характерна для масивних металічних монокристалів високої чистоти і правильної будови. У таких кристалах приповерхневі об'єми складають дуже малу частку відносно внутрішніх об'ємів.

В той же час дуже тонкі монокристали («вуса»), у яких об'єм приповерхневого шару може перевищувати внутрішній об'єм, опір зсуву є надзвичайно високим.

Загалом, пояснення пластичності як процесу втрати стійкості кристалічною граткою – це повернення до попередньої ідеї, коли пластичність розглядали як властивість бездефектної кристалічної гратки [22].

Використовуючи нестійку модель кристалічної гратки, на атомному рівні показано, що зсув атомних площин у бездефектній кристалічній гратці може відбуватись за напружень значно нижчих від теоретично розрахованих.

Висновки

1. У випадку моделювання кристалічної гратки слід вважати, що її стійкість максимальна в момент її виникнення, тобто під час кристалізації, а не за температури абсолютного нуля, коли атоми знаходяться в положеннях з мінімальною потенціальною енергією.

Кристалізація, тобто твердіння розплаву - це процес утворення стійкої відносно зсувних деформацій кристалічної гратки за рахунок зміни сил міжатомної взаємодії.

2. Зниження температури впливає на стійкість кристалічної гратки і приводить до її дестабілізації. В результаті кристалічна гратка може змінювати свою форму шляхом політропних перетворень чи за рахунок пластичної деформації. В обох випадках атоми переміщаються у положення з мінімальною потенціальною енергією.

3. Зниження температури викликає зміни у положенні атомів, що в свою чергу викликає зміщення у просторі точок з мінімальної потенціальною енергією, куди намагаються переміститись атоми. Така гратка стає метастабільною. Під дією незначних зовнішніх сил метастабільна гратка може змінювати свою форму шляхом упорядкованого зміщення атомів в положення з нижчою потенціальною енергією за механізмами ковзання і двійникування – це процес пластичної деформації.

4. Причина поліморфних перетворень є більш складною і обумовлена змінами в електронній структурі, викликаних зниженням температури. В результаті можуть скачкоподібно змінюватись потенціали міжатомної взаємодії їх форма та рівноважна відстань. Існуюча кристалічна гратка втрачає стійкість і перетворюється в іншу більш стійку. Рушійні сили в цьому випадку значно більші і перетворення відбуваються спонтанно, у відсутність зовнішніх сил.

[1] D. Roundyy , C. R. Krenn, Marvin L. Coheny, J.W. Morris. The ideal strength of tungsten // *Philosophical magazine A*, **81**(7), pp.1725-1747 (2001).

[2] C.R. Krenn, D. Roundy, J.W. Morris, Jr Marvin L. Cohen. Ideal strengths of bcc metals // *Materials Science and Engineering A*, 319-321, pp.111-114 (2001).

[3] P. Sandera, J. Pokluda. Ideal strength of cubic crystals under triaxial tension // *Metalic Materials*, **32**(4), pp.180-193 (1994).

[4] А.М. Кривцов. Описание пластических єффектов при молекулярно-динамическом моделировании скольного разрушения // *Физика твердого тела*, **46**(6), сс. 1025-1030 (2004).

[5] В.А. Лагунов, А.Б. Синани. Компютерное моделирование и разрушение кристаллов // *Физика твердого тела*, **43(**4), сс. 644-650 (2001).
[6] А.И. Лобастов, В.Е. Шудегов, В.Г. Чудинов. Пластическая деформация монокристаллов алюминия в компютерном экперименте // *Журнал технической физики*, **70**(4), сс.123-127 (2000).
[7] В.И.Зиненко, Н.Г. Замкова. Динамика решетки кристаллов MF3 (M=Al, Ga, In) // *Физика твердого тела*, **42**(7), сс. 1310-1315 (2000).
[8] A.M. Ovrutsky, M.S. Rasshchupkina, A.A. Rozhko and G.A. Ermakova. Monte-Carlo Modeling of Crystallization of Thin Films // *Physics and Chemistry of Solid State*, **5(**3), pp. 498-503. (2004).
[9] Л.Ю. Козак. Теоретичне дослідження процесу твердіння рідин // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 147-151 (2001).
[10] В.А. Лагунов, А.Б. Синани. Компютерное моделирование кристаллической структуры при переходе из аморфного состояния // *Физика твердого тела*, **42**(6), сс. 1087-1091 (2000).
[11] Иванова Е.А. Развитие теоретических основ молекулярной динамики и динамики частиц // Інтернетвидання *http://www.ipme.ru/ipme/labs/dms/prive/ivanova/Home_page_Elena_Ivanova/Moment%20potentials%20RUS.htm*.
[12] А.П. Бызов, Е.А. Иванова. Потенциалы взаимодействия частиц с вращательными степенями свободы. // *Современные проблемы механики сплошной среды. Труды IX Международной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика РАН И.И. Воровича*, г.Ростов-на-Дону, 11-15 октября г. Т. 2. СС. 47-51. (110 Kb) (2005).
[13] А.П. Бызов, Е.А. Иванова. Математическое моделирование моментных взаимодействий частиц с вращательными степенями свободы // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*, (2), сс. 260-268 (1306 Kb) (2007).
[14] Л.Ю. Козак. Комп'ютерне моделювання зсуву атомної площини у двовимірній кристалічній гратці // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, (1), сс. 114-115 (1999).
[15] M. Born. On the stability of crystal lattices // *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, pp.160-172 (1940).
[16] M. Born. On the stability of crystal lattices // *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 38, pp.82-99 (1942).
[17] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металов*. Наука, Ленинград. 423с. (1972).
[18] Е.Е. Селядников. Солитон поля упругой деформации в структурно-неустойчивом кристалле // Физика твердого тела, **47**(3), сс. 469-473 (2005).
[19] W.G. Hoover, W.T. Ashurst, R.J. Olness. Two-dimensional crystal stability and fluid viscosity // *J.Chem. Phys.* 60, 5, pp.4043-4080 (1974)
[20] P.O. Esbjorn, E.J. Jensen. Computer studies of dislocation properties using two- dimensional model systems // *J.Phys. Chem. Solids*, 374. p. 1081-1091 (1976).
[21] *Доклады АН СССР*. Т. 268.- сс. 39-44 (1983).
[22] В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, Ю.А. Хон, Т.Ф. Елсукова // *Изв.вузов. Физика*, **12**(5), (1982).
[23] М.В. Классен-Неклюдова и Т.А. Конторова. По поводу дислокационной гипотезы пластичности // *Успехи физических наук*, **11(**1), сс. 142-151 (1954).
[24] Я.Й. Дутчак та ін. *Фізика металів*. НМК ВО, Київ. 162 с. (1993).
[25] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*. Мир, М. 419с. (1977).
[26] Р. Кан. *Физическое металловедение*, ч.II. Мир, М. 583с. (1970).
[27] Л.Ю. Козак. «*Пластичність металів і нестійкість кристалічної гратки*» Факел, Івано-Франківськ. 146 с. (2004).
[28] Л.Ю. Козак. Дослідження стійкості двохвимірної кристалічної гратки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 289-297 (2001).
[29] Л.Ю. Козак. Комп'ютерне моделювання впливу температури на стійкість двомірної кристалічної гратки // *ФХММ*, 6, сс.119-120 (1999).
[30] Л.Ю. Козак. Нові погляди на пластичність металів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(4), сс. 1007-1016 (2010).
[31] Л.Ю. Козак. Пластичність металів як вияв нестійкості кристалічної гратки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(1), сс. 120-133 (2002).
[32] Л.Ю. Козак. Природа пластичності металів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 594-601. (2004).
[33] А.С. Тихонов. Эффект сверхпластичности металов и сплавов. Наука, М. 141с. (1978).
[34] В.А. Калинин. И.С. Томашевская. О пластичности минералов при фазовых переходах // *Доклады АН СССР*, 268, сс. 39-44 (1983).
[35] А.В. Бобылев. Механические и технологические свойства металлов. Справочник. Металлургия, М. 296 с. (1980).
[36] A. Seeger. // *Fhil. Mag.* **46**, pp. 1194-1217 (1955).

[37] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия. М. (1986).
[38] В.З. Бенгус, В.А. Куклев, Г.С. Медько и др. *Физические процессы пластической деформации при низких температурах*. Наукова думка, Киев. 164 с. (1974).
[39] Д.А. Вигли. *Механические свойства материалов при низких температурах*. Мир, М.372 с. (1974).
[40] М.Ю. Гуткин, И.А., Овидько. Предел текучести и пластическая деформация нано-кристаллических материалов // Март, 2003. http://www.ipme.ru/labs/ltdm/ovidko.htme
[41] Б.И. Архаров, Ю.Г. Скрипка, Е.С. Мархасин. О значении механизма формирования межатомных связей в сплавах для их прочностных и пластических свойств // ФХММ, (2), сс. 47-50 (1978).

L. Kozak, O. Kozak

Thermodynamics Constituent of Crystal Lattice Instability

Ivano-Frankivsk State University of the Oil and Gas, Karpatska Str., 15, 76000, Ukraine

In this paper a conditions of the crystal lattice stability are researched. It has been shown that for the correct estimation of crystal lattice stability it is necessary to take into account a thermodynamics constituent. On the two-dimensional model it was shown, that a crystal lattice with spherically symmetric potential of the interatomic interaction is unstable at low temperatures. Such model is suggested to be used of process plasticity explanation. As a result of instability, the atoms of crystal lattice move to new position under the impact of external forces. It is resulted in the process of plasticity.

Key words: two-dimensional, a crystalline, a potential, interatomic interaction, an instability, a plasticity.