

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Каминский Петр Петрович

**НЕОБРАТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ
КАК СТРУКТУРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ, ИНИЦИИРУЕМОЕ
ИЗМЕНЕНИЕМ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Хон Юрий Андреевич

Томск – 2015

Оглавление

Введение.....	4
Раздел 1 Модель деформируемого кристалла на атомном уровне. Межатомные взаимодействия в кристалле при деформации	26
1.1 Модель деформируемого кристалла на атомном уровне	27
1.2 Параметризованные функционалы локальной электронной плотности	35
1.3 Энергии многочастичных межатомных взаимодействий.....	67
Раздел 2 Неупругая обратимая деформация кристалла	75
2.1 Параметр порядка в деформируемом кристалле без дефектов. Уравнение эволюции для параметра порядка.....	77
2.2 Стационарные решения и их устойчивость	81
2.3 Динамика развития неупругой обратимой деформации.....	86
Раздел 3 Зарождение необратимой деформации как структурного превращения на наномасштабном уровне.....	90
3.1 Модель термически активируемой деформации кристалла.....	92
3.2 Модель пластической деформации кристалла с учетом динамических неупругих смещений атомов	100
3.3 Однородная деформация и её устойчивость	102
3.4 Динамика развития однородной пластической деформации	108
3.5 Зарождение локализованного пластического сдвига в кристаллах.....	111
3.6 Образование стационарных локализованных структур. Фрагментация	118
3.7 Зарождение микротрещины в хрупком кристалле	127
3.8 Роль поверхности в зарождении пластической деформации	134
Раздел 4 Макроскопические пространственно-временные структуры в деформируемых средах	139

4.1 Модель деформируемой среды с многоуровневой структурой	141
4.2 Уравнения эволюции деформируемой среды на макроуровне	146
4.3 Макроскопические пространственно-временные структуры в деформируемых средах	147
4.3.1 Локализация деформации на стадии легкого скольжения	149
4.3.2. Пространственно-временные структуры на стадии линейного упрочнения	156
4.3.3 Пространственно-временные структуры в деформируемых средах на стадии параболического упрочнения.....	164
4.4 Пространственно-временные структуры при сверхпластическом течении поликристаллов	169
4.5 Образование мезоскопических полос локализованного сдвига.....	182
Раздел 5 Структурные превращения в деформируемых кристаллах в электрическом поле.....	192
5.1 Электропластический эффект.....	192
5.2 Влияние постоянного электрического потенциала на пластическую деформацию проводников	203
Заключение	209
Список использованной литературы.....	215

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Материалы с кристаллической структурой принадлежат к числу тех сложных объектов, свойства которых до сих пор являются предметом интенсивного изучения. К настоящему времени на основе анализа накопленных экспериментальных данных развиты теория фазовых и структурных превращений в сплавах [1-7], методы расчета их физических и механических свойств [8-15], термодинамических свойств и диаграмм состояния бинарных и многокомпонентных систем [2, 4, 9, 16, 17]. Установлено, что механические свойства материала помимо химического и фазового состава [18, 19] в значительной степени определяются его внутренней структурой (микроструктурой). Одним из основных методов формирования требуемой микроструктуры является пластическая деформация материала. Именно с пластическим формоизменением кристаллических твердых тел в большей или меньшей степени связано большинство существующих и развивающихся технологических процессов получения и обработки новых материалов.

Важнейшими характеристиками материала, определяющими его механические и эксплуатационные свойства, являются предел пропорциональности σ_n или истинный предел упругости, макроскопический предел упругости $\sigma_y > \sigma_n$ и макроскопический предел текучести $\sigma_m > \sigma_y$ [20]. При напряжении меньшим σ_n деформация обратима и напряжение линейно связано с деформацией. При напряжениях меньших σ_y для поликристаллов и меньших σ_m для монокристаллов деформация обратима, но зависимость напряжения от деформации на этой стадии является нелинейной. Для массивных твердых тел σ_m меняется в широких пределах и по порядку величины составляет 10^{-5} - $10^{-2} G$, где G – характерный для данного вида деформации модуль упругости. Стадия нелинейной обратимой деформации $\sigma_n < \sigma < \sigma_m$, которую в поликристаллах обычно называют областью микропластической деформации, всегда предшествует стадии

макроскопической пластической деформации, на которой деформация охватывает поперечное сечение образца [20]. Стадия микропластической деформации заканчивается на макроскопическом пределе текучести σ_m [20]. Значение σ_m зависит от чувствительности испытательной машины. Но характерные значения σ_m и σ_y составляют близкие к пределу пропорциональности величины.

При уменьшении поперечного сечения d образца макроскопический предел текучести σ_m , как правило, возрастает. Первые эксперименты [21, 22] по одноосному растяжению металлических образцов с толщиной от нескольких до десятков микрон были выполнены на так называемых усах. Обзор выполненных ранее работ проведен в [23]. В настоящее время проводятся эксперименты на образцах с толщиной несколько сотен нанометров как при одноосном сжатии наностолбиков, так и при растяжении нанопроволок [24-48]. Показано, что $\sigma_m \sim d^n$, где n меняется от 0,4 до 1,0. При этом σ_m может достигать значений, составляющих определенную долю теоретической прочности кристалла.

Теория упругой деформации детально разработана в [49], поскольку тензор деформации характеризует состояние системы. Задача, в конечном счете, сводится к определению свободной энергии системы как функции состава, температуры, тензора упругой деформации и прочих параметров. Что касается необратимой деформации кристаллов, то здесь ситуация более сложная. Во многом это связано с большим разнообразием механизмов деформации. Например, в хрупких кристаллах механизм деформации связан с зарождением и развитием трещин. Для нехрупких (пластичных) материалов механизмами пластической деформации могут быть зарождение и/или движение различного типа дефектов кристаллической решетки, фазовые и структурные превращения, скольжение по границам раздела, диффузия атомов, фрагментация и т.д. [50-56]. Реализация тех или иных механизмов деформации зависит от характеристик исходного состояния материала, толщины исследуемых образцов, температуры, скорости изменения нагрузки и других условий деформирования. На каждой стадии необратимого формоизменения действуют те механизмы пластического

течения (или разрушения), которые обеспечивают требуемую скорость деформации образца.

В теории необратимой деформации кристаллов выделим четыре наиболее продуктивных подхода. Исторически первым является подход, основанный на теории дефектов кристаллической решетки. В этом подходе дефекты рассматриваются в качестве элементарных носителей пластической деформации кристаллов. Наиболее важными из них являются дислокации [57-70]. Плотности дефектов различного типа определяют величину пластической деформации. В случае дислокаций, например, зависимость деформации сдвига от плотности дислокаций описывается уравнением Тейлора-Орована. Кроме того, базовыми уравнениями, описывающими динамику системы, являются уравнения для плотностей дефектов, учитывающие взаимодействие между дефектами [64-70]. Движение дефектов осуществляется за счет действия локальных напряжений. Теория дислокаций лежит в основе физики пластичности кристаллов, по крайней мере, на начальных стадиях деформации. С дислокациями связывается также деформация двойникованием и фазовым превращением в материалах с памятью формы [71]. Долгое время считалось, что на основе теории дефектов можно будет решить если не все, то многие задачи физики пластической деформации кристаллов. Действительность оказалась сложнее. При больших степенях деформации (высокой плотности дефектов), когда существенную роль начинают играть коллективные эффекты в ансамбле взаимодействующих дефектов [72, 73], рассматриваемый подход встречает значительные трудности. Также не ясна физическая природа изначального происхождения дефектов.

Трудности, связанные с учетом взаимодействия между дефектами, автоматически исключаются во втором подходе [74, 75], основанном на теории калибровочного поля [76]. Введение механического поля, компонентами которого являются плотности дефектов, использование принципа локальной калибровочной инвариантности приводят к базовым уравнениям, подобным уравнениям Максвелла в электродинамике. Анализ уравнений позволяет дать качественную картину деформации монокристаллов вплоть до их фрагментации.

Калибровочная динамическая теория дефектов была применена для решения задач о поведении границ раздела, о влиянии фазового перехода на механическое поведение кристалла с дислокационными механизмами пластичности, об особенностях пластической деформации кристалла LiF при высоких температурах [75]. Этот подход позволяет находить возможные пространственно-временные структуры в деформируемых средах без привлечения данных о взаимодействии дефектов. Однако ответа на вопрос о природе источников дефектов данный подход не дает.

Третий подход основан на использовании достижений электронной теории твердого тела и развитии вычислительной техники. В рамках этого подхода стало возможным проводить расчеты термодинамических характеристик кристаллов (прежде всего, потенциальной энергии), изучать условия потери устойчивости кристалла при деформации [77], вычислять энергии образования дефектов, строить парные и многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия с использованием минимального набора экспериментальных данных [78-101]. Рассчитанные энергии межатомного взаимодействия применяются в дальнейшем для компьютерного моделирования процессов деформации на атомном уровне. Наиболее популярными методами компьютерного моделирования являются метод молекулярной динамики [102] и метод Монте-Карло [103]. В методе молекулярной динамики в качестве базовых уравнений выступают уравнения движения атомов, которые рассматриваются как классические частицы, движущиеся за счет действия градиентов потенциальной энергии. Метод молекулярной динамики удобен для анализа картин деформации на атомном уровне, но на временах порядка десятка и сотен пикосекунд и скоростях деформации, намного превышающих реальные скорости деформации. Работ, выполненных в рамках этого подхода, огромное количество. В качестве типичного результата, полученного в работах [104-113] применительно к проблеме зарождения дислокаций в деформируемом кристалле, отметим следующее. Дислокация в кристалле может зародиться при комнатной температуре при величине упругой деформации, близкой к теоретическому

значению прочности (порядка десяти процентов). При этой деформации кристалл теряет устойчивость относительно локального возмущения, создаваемого тепловыми флуктуациями. При понижении температуры напряжение начала зарождения дислокации быстро растет и приближается к теоретической прочности, поскольку вероятность больших флуктуаций уменьшается.

В четвертом подходе пластическая деформация и разрушение рассматриваются как неравновесные фазовые (структурные) превращения [114-120]. Математическое описание неупругой деформации как структурного (фазового) превращения проводится на основе метода фазового поля (phase field method) [120], который относится к мезоскопическому уровню описания твердого тела. По негласному соглашению слово «фаза» имеет смысл параметра порядка, характеризующего любую химическую или структурную неоднородность в кристалле, например, ближний и дальний порядок в расположении атомов, неупругую деформацию, ориентацию зерен в поликристалле, волну атомной плотности и т.д. Базовыми уравнениями в этом подходе являются уравнения Гинзбурга-Ландау для параметров порядка. Движущей силой деформации является изменение свободной энергии системы при изменении внутренней структуры. Конкретный физический смысл параметров порядка зависит от решаемой задачи. Например, при решении задачи о зарождении точечных дефектов и дислокаций в кристаллах в качестве параметра порядка выступали волновые функции пары атом-вакансия и дислокационного диполя соответственно [121]. В системах с мартенситными превращениями параметр порядка вводится естественным образом как объемная доля новой фазы [122]. Методом фазового поля моделировались дислокации [123-127], упругие неоднородности в сплавах [128, 129], поверхности [130], поры [71-76], разрушение [131-133].

Особый интерес в рамках четвертого подхода представляют исследования [133,134], в которых изменения структуры твердого тела рассматриваются на атомном уровне, но на диффузионных временах. Этот масштабный уровень принято считать наномасштабным уровнем. В работах [133, 134], в которых

предлагаемый метод исследований был назван методом кристаллического фазового поля (phase field crystal method), в качестве параметра порядка выступают функции распределения атомов, а свободная энергия системы выбирается в форме Свифта-Хохенберга [135]. Наиболее интенсивно при этом изучались вопросы кристаллизации из жидкой фазы [136], зарождение дефектов при кристаллизации [132], диаграммы состояния «жидкость-твердое тело» [137], деформация нанокристаллических материалов [138]. В ряде случаев было получено хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными. Особо отметим работу [139], где в качестве параметра порядка выбраны атомные функции распределения, конфигурационная часть свободной энергии записана в виде суммы энергий парного взаимодействия атомов, а энтропийный вклад в приближении самосогласованного поля. Широкое распространение метод атомных функций распределения получил при исследовании фазовых и структурных превращений в сплавах [140-142]. Заметим, что метод фазового кристаллического поля является частным случаем метода атомных функций плотности.

Несмотря на огромный массив экспериментальных и теоретических работ, выполненных в рамках указанных выше подходов, остается ряд вопросов, на которые до сих пор получить полного ответа не удалось. Акцентируем внимание на некоторых из этих вопросов.

Прежде всего, остаются неясными процессы, протекающие на стадии неупругой обратимой деформации. Эта стадия довольно короткая, вклад ее в общую деформацию мал. Поэтому особого внимания на нее обычно не обращают. Между тем, данная стадия деформации всегда предшествует стадии необратимой деформации кристалла. Как правило, отклонение от линейной зависимости напряжения от деформации выше предела пропорциональности объясняют смещением присутствующих в исходном состоянии дефектов. Но и в кристаллах без дефектов [47, 143] эта стадия хорошо выявляется и не может быть объяснена только асимметрией межатомного взаимодействия. Более того, сам предел пропорциональности зависит от толщины исследуемых образцов кристалла.

Второй вопрос – это механизм зарождения носителей пластической деформации и разрушения в идеальных (бездефектных) кристаллах. Дело в том, что различные оценки и расчеты, в том числе с использованием численных методов дают одинаковый ответ: дислокация в кристалле может зародиться лишь при величине упругой относительной деформации порядка 0.1 (см., например, [77-87, 104-112, 144]). Эта величина на несколько порядков больше наблюдаемого значения в массивных кристаллах. Для зарождения микротрещины требуются еще большие деформации. Как правило, большинство объяснений сводится к тому, что бездефектных кристаллов не существует. Зарождение пластического сдвига, например, связывается с наличием в поверхностном слое кристалла неких источников, которые генерируют дислокации при напряжении, меньшем теоретической прочности σ_{th} . В качестве таких источников опять же рассматриваются либо отдельные дислокации, либо их сегменты, хотя их нахождение вблизи поверхности энергетически невыгодно. Отсюда следует вывод, что в совершенном кристалле, в котором нет таких источников, пластический сдвиг должен зарождаться и развиваться лишь при напряжении $\sigma_{sh} \sim \sigma_{th}$, когда кристаллическая решетка теряет свою устойчивость [77]. Расчеты методом молекулярной динамики [104, 111], на первый взгляд, подтверждают этот вывод. Для нано- и микроразмерных кристаллов экспериментальное значение напряжения, при котором происходит зарождение дислокации, действительно растет с уменьшением толщины кристалла [25, 26, 30, 33, 43-47], но, по-прежнему, остается меньше σ_{th} . Далее, потенциалы межатомного взаимодействия не зависят от размеров системы. Поэтому объяснение зависимости σ_{sh} от толщины кристалла встречает определенные трудности.

Имеются отдельные экспериментальные работы, в которых показано, что зарождение и развитие пластического сдвига в кристаллах наблюдается и в отсутствие первоначальных дислокаций в поверхностном слое. Так в работе [143] изучалась одноосная деформация (с постоянной скоростью) кристаллов NaCl, поперечное сечение которых менялось от 152 до 920 мкм². В этих кристаллах дислокации, осуществляющие скольжение, в исходном состоянии отсутствовали,

но σ_{sh} было на два-три порядка меньше σ_{th} . При этом деформация развивалась лавинообразно, кривая зависимости деформирующего напряжения от величины деформации имела характерный зубчатый вид. Далее, в кристаллах с толщиной, равной нескольким сотням нанометров, после первого этапа нагрузки (одноосное сжатие) исходных дислокаций вследствие «механического отжига» [45] в кристалле уже не было. Развитие сдвига начиналось с поверхности кристалла. Но величина напряжения начала сдвиговой деформации на втором этапе оставалась практически той же самой, что и на первом этапе, и была примерно в 3 раза меньше σ_{th} . При хрупком разрушении кристаллов, когда о дислокациях говорить не приходится, предел пропорциональности имеет то же самое характерное значение, что и при дислокационной пластичности. При этом зародышевых трещин на поверхности кристалла в исходном состоянии не обнаружено [145]. Установлено, что зарождение дислокаций и микротрещин всегда начинается либо со свободной поверхности, либо с внутренних границ раздела [20, 146-148]. Состояние поверхности влияет на ход многих практически важных процессов, таких как начало перехода к пластической деформации, зарождение и накопление микротрещин при различных условиях деформации и пр. Часто при рассмотрении влияния поверхности особая роль отводится концентраторам напряжений, в зонах которых и происходят структурные превращения (в частности, зарождаются дислокации). К сожалению, происхождение концентраторов напряжений как источников дислокаций и микротрещин до сих пор остается не ясным. В работе [149] подчеркивается, что поверхность следует рассматривать как самостоятельный масштабный уровень, играющий ведущую роль в развитии процессов пластического течения при всех видах нагружения. Таким образом, картина зарождения элементарного акта необратимой деформации и роль свободной поверхности кристалла в рамках существующих теоретических подходов по-прежнему остается не ясной.

Третий вопрос связан с многоуровневым характером пластической деформации. Термины «структурные и масштабные уровни пластической деформации, иерархия структурных уровней, многоуровневый характер

пластической деформации и разрушения» широко используются в литературе на протяжении многих лет [114-117, 149-152]. Они были введены [114-117, 149] на основе результатов экспериментальных исследований пространственных размеров структур, наблюдаемых в деформированных образцах. Исследования показали, что на заданном масштабном уровне наблюдения может возникать много структур с близкими характерными размерами. Структурные изменения наблюдаются на всех масштабах наблюдения. Вопрос о характерных временах формирования наблюдаемых структур, которые являются неотъемлемым атрибутом любой иерархической системы, изучен в меньшей степени. Наблюдения *in situ* показывают, что в зависимости от стадии пластического течения могут образовываться пространственно-временные структуры в виде движущихся и неподвижных областей локализованной деформации на всех масштабах наблюдения [114-117]. Наиболее полно изучены закономерности формирования макроскопических пространственно-временных структур на стадиях I-III пластического течения [50, 153-155]. Несмотря на большой объем проведенных экспериментальных исследований на различных материалах условия и механизмы формирования пространственно-временных структур в деформируемых средах до сих пор остаются дискуссионными. Общепризнано лишь, что пластически деформируемую среду следует рассматривать как нелинейную неравновесную систему.

Четвертый вопрос – влияние электрического поля на пластическую деформацию [156-163]. Установлено, что при пропускании по деформируемому проводнику импульсов электрического тока наблюдается резкое снижение сопротивления металла деформированию и повышение пластичности. Это явление, открытое более сорока лет назад и получившее название электропластического эффекта, к настоящему времени довольно подробно изучено экспериментально [156-163] и используется в технологических процессах обработки металлов. Качественное изменение картины деформации при пропускании импульсов электрического тока не может быть объяснено только влиянием температуры и (или) магнитного поля. В имеющихся работах, как

правило, рассматривается только один аспект – влияние ускоренных электрическим полем электронов (так называемый «электронный ветер») на скорость движения дислокаций [164]. В такой постановке роль импульсного характера электрического тока, частоты следования импульсов, скважности остается во многом непонятной. В работе [165] показано, что электронный ветер не может привести к движению дислокации. Кроме того, механизмы и соответствующие им моды пластической деформации могут быть не связаны непосредственно с дислокациями, как это имеет место, например, в [163]. Более того, по данным [166] в нагруженном при комнатной температуре ниже предела текучести сплаве Ni-Al под действием импульсов электрического тока длительностью 10^{-4} с происходит такое перераспределение легирующих элементов, которое без электрического тока может быть получено лишь в результате многочасового отжига. В работе [165] рассматривается влияние магнитного поля на понижение высоты потенциального барьера, связанного с парамагнитными примесями. Но электропластический эффект наблюдается и в материалах с другим типом примесей. Это означает, что имеется общий механизм и, следовательно, требуется общий подход к описанию влияния импульсного электрического тока на изменения внутренней структуры при пластической деформации образца.

Далее, оказывается, что электрический заряд на поверхности металлического проводника влияет на деформацию. В металлических системах состояние поверхности легко менять за счет изменения величины и знака электрического потенциала. Установлено, что в области упругой деформации электрический потенциал меняет поверхностное натяжение [167]. В работах [168-172] показано, что электрический потенциал, создаваемый стабилизированным источником тока, увеличивает скорость ползучести алюминия. При возрастании потенциала до 1 В скорость ползучести увеличивается на 70%. Свыше 1 В скорость ползучести остается такой же. Знак заряда на поверхности никакой роли не играет. Микротвердость заряженного проводника возрастает примерно на 10 %

[172]. Физика влияния заряда на поверхности проводника на пластическую деформацию до сих пор остается не ясной.

Имеются несколько причин, по которым удовлетворительного ответа на поставленные выше вопросы получить не удастся. Прежде всего, практически во всех существующих подходах и моделях деформируемого кристалла атомы, представляющие из себя положительно заряженные ядра и электронную подсистему, рассматриваются как классические частицы. Нахождение сил взаимодействия между ними проводится на основе электронной теории, например, функционала электронной плотности [173, 174]. При низких температурах не исключается вероятность реализации туннельного эффекта [175, 176], и/или влияния нулевых колебаний на вероятность перехода через потенциальные барьеры [93]. Но все эти квантовые эффекты дают вклад лишь при низких температурах, хотя зарождение пластического сдвига, либо трещины происходит при всех температурах в кристаллах с различной массой атомов.

Далее, неявно предполагается, что деформируемый кристалл представляет изолированную систему и находится в одном из чистых состояний. Каждое такое состояние характеризуется своим пространственным распределением атомов (ядер и электронов) и своим характером межатомного взаимодействия. Пространственные распределения атомов могут быть как однородными, так и неоднородными. Состояние с периодическим распределением атомов и с наименьшей потенциальной энергией соответствует основному состоянию кристалла. Все возможные дефекты кристаллической решетки являются квантовыми состояниями реального кристалла [178]. Энергетический спектр кристалла определяет особенности его поведения при различных степенях деформации (различных граничных условиях). Деформация кристалла фактически рассматривается как переход из одного чистого состояния кристалла в другое при изменении граничных условий.

И, наконец, расчеты потенциальной энергии кристаллов в различных чистых состояниях проводятся в рамках адиабатического приближения [179]. Как следствие, динамика атомов при деформации полностью определяется видом

гиперповерхности потенциальной энергии. Каждому минимуму гиперповерхности потенциальной энергии соответствует определенный энергетический уровень кристалла с характерным для него (уровня) распределением атомов. Минимумы потенциальной энергии разделены потенциальными барьерами. Переход от одной конфигурации атомов к другой (структурное превращение) осуществляется за счет смещений атомов под действием приложенной силы и тепловых флуктуаций. Высота потенциального барьера определяет величину внешней силы и амплитуду тепловых колебаний, необходимых для локального изменения структуры кристалла.

На самом деле деформируемый кристалл не является изолированной системой, а находится в смешанном состоянии [180]. В качестве изолированной системы следует рассматривать систему «кристалл + нагружающее устройство». Смешанное состояние можно рассматривать как некогерентную смесь различных чистых состояний кристалла [181]. Другими словами, при деформации в кристалле могут возбуждаться локальные области, различающиеся характером межатомного взаимодействия и, соответственно, дальним и ближним порядком в распределении атомов. При заданных граничных условиях и значении деформации реализуется тот набор структурных состояний, при котором потенциальная энергия системы принимает наименьшее значение.

Известно, что адиабатическое приближение становится неприменимым, если энергетические уровни системы оказываются близкими друг к другу. Такая ситуация имеет место, например, при расщеплении уровней в точке их пересечения. В этом случае переход системы из одного состояния в другое происходит без преодоления потенциального барьера (эффект Ландау-Зинера [180-182]) вследствие электронных переходов. Проявление эффекта (туннелирования) Ландау-Зинера наблюдается во многих системах [183-186]. Твердые тела, в том числе кристаллы изначально имеют энергетический спектр с близко расположенными уровнями. При деформации кристалла расстояние между атомами меняется, энергетические уровни смещаются друг относительно друга и могут пересекаться. Снятие вырождения в точке их пересечения приводит к

возможности структурных превращений в деформируемом кристалле по механизму туннелирования Ландау-Зинера. По существу это означает, что структурное превращение обусловлено изменением межатомного взаимодействия при деформации. Заметим, что механизм изменения химической связи между атомами за счет флуктуаций электронной плотности рассматривался в [187, 188] при исследовании структурной релаксации в аморфных материалах.

Строгое квантовомеханическое рассмотрение деформируемого кристалла как системы, находящейся в смешанном состоянии, и структурных превращений в такой системе в настоящее время вряд ли возможно. Поэтому на первом этапе целесообразно применить феноменологический подход к решению данной задачи.

Цель и задачи исследования – разработка новых представлений о необратимой деформации кристалла, в том числе кристалла находящегося в электрическом поле, как структурном превращении, стимулированном изменением межатомных взаимодействий.

Пути достижения поставленной цели рассмотрены на основе решения конкретных актуальных задач физики деформируемого кристалла, которые были кратко обозначены выше и могут быть сформулированы следующим образом:

1. Разработать представления и построить модель неупругой деформации кристалла как системы, находящейся в смешанном состоянии, структурные превращения в которой инициированы изменением межатомных взаимодействий при электронных переходах Ландау-Зинера между энергетическими уровнями.
2. На основе теории функционала электронной плотности разработать метод многочастичных межатомных потенциалов взаимодействия, зависящих от взаимного расположения атомов и распределения электронной плотности в сплавах для расчета полной энергии кристаллов с дефектами.
3. На основе решения нелинейных уравнений, описывающих эволюцию деформируемой среды, исследовать зарождение и развитие неупругой необратимой деформации идеального кристалла, условия и механизмы зарождения в нем однородной и локализованной деформации на наномасштабном уровне.

4. Исследовать зарождение и развитие необратимой деформации кристалла на мезоскопическом и макроскопическом структурном и масштабном уровнях. Рассмотреть механизмы формирования многоуровневых пространственно-временных структур в деформируемом кристалле. Исследовать сценарии зарождения и развития макроскопической пластической деформации на стадиях легкого скольжения, линейного и параболического упрочнения на кривой деформирования.

5. Исследовать механизмы влияния импульсного электрического тока на снижение деформирующего напряжения проводника (электропластический эффект) и постоянного электрического потенциала на переход от упругой деформации к пластической.

Методы исследования. Для расчёта энергии связи металлов и сплавов, параметров межатомного взаимодействия применялся метод, основанный на теории функционала электронной плотности. Для получения базовых уравнений, описывающих эволюцию деформируемой среды, использовались подходы, развитые в теории систем, далеких от состояния равновесия, основанные на выделении параметров порядка вблизи пределов устойчивости системы. При решении нелинейных дифференциальных уравнений параболического типа использовались методы анализа линейной устойчивости решений и другие численные методы решения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Развиты новые представления о необратимой деформации кристалла на наномасштабном уровне. Деформируемый кристалл рассматривается как система, находящаяся в смешанном состоянии, структурные изменения в деформируемом кристалле инициированы изменением межатомных взаимодействий. В основе модели лежит информация о зависимости двух близлежащих энергетических уровней кристалла от степени упругой деформации. Для расчета многочастичных энергий межатомного взаимодействия развит полуэмпирический метод параметризованных функционалов электронной плотности. Параметры построенных функционалов определяются из условия вариационного минимума

полной энергии твердого тела относительно электронной плотности почти свободных электронов и экспериментальных значений термодинамических характеристик кристалла в чистых состояниях.

Предложен новый механизм зарождения пластического сдвига и микротрещины в кристалле, связанный с туннелированием Ландау-Зинера. Для реализации механизма не требуются напряжения, близкие к теоретической прочности кристалла. Предел пропорциональности и напряжение зарождения необратимой деформации являются характеристиками кристалла в смешанном состоянии, которые уменьшаются с увеличением характерного размера кристалла. Развита теория влияния свободной поверхности кристалла на распространение необратимой деформации в его объеме.

Предложена модель и теория формирования пространственно-временных структур в одноосно деформируемом кристалле на различных стадиях макроскопической пластической деформации. Исследованы факторы, определяющие формирование и распространение волн переключения (полос Людерса-Чернова) на стадии легкого скольжения, возбуждение и распространение бегущих автосолитонов (системы движущихся полос локализованной деформации) на стадии линейного упрочнения и статических автосолитонов (неподвижных полос локализованной деформации) на стадии параболического упрочнения на кривой пластического течения.

Предложен механизм влияния постоянного электрического потенциала на поверхности металлического проводника на ускорение его пластической деформации в условиях ползучести и импульсного электрического тока на снижение деформирующего напряжения при активной деформации проводника.

Теоретическая и практическая ценность диссертационной работы определяется следующими факторами:

Развиты новые представления о механизмах обратимых и необратимых структурных превращений в кристаллах, связанные с изменением межатомного взаимодействия при деформации. Полученные многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия могут быть использованы для моделирования

процессов, протекающих в сплавах на наномасштабном уровне, например, методами молекулярной динамики или фазового кристаллического поля.

Выявлена фундаментальная роль ранее не учитываемых квантовых свойств кристалла на формирование наблюдаемых значений пределов пропорциональности, напряжений зарождения носителей необратимой деформации в пластичных и хрупких кристаллах. Полученные результаты расширяют общие представления о физике пластичности и прочности кристаллов на наномасштабном уровне при различных условиях деформирования и могут быть использованы при решении задач о структурных превращениях в деформируемых средах при низких температурах, выяснении физических механизмов проявления аномально высоких скоростей массопереноса при пластической деформации, зарождении дефектов при циклической деформации. Результаты исследования пространственно-временных структур в одноосно деформируемом образце важны для понимания физики локализации макроскопической пластической деформации.

Достигнуто понимание роли поверхностного слоя на развитие пластической деформации в объеме кристалла. Это важно, как для понимания физики интерфейсных явлений и механизмов связи поверхностный слой-объем материала, так и для практического применения полученных результатов при разработке технологий модификации поверхности материалов. Выявленные микроскопические механизмы влияния импульсного электрического тока на снижение деформирующего напряжения могут быть использованы для выбора параметров электрического тока в технологических процессах обработки материалов.

Достоверность полученных результатов, обоснованность выводов достигается физической и математической корректностью постановки решаемых задач, применением современных методов решения (метод функционала плотности; метод фазового кристаллического поля; теория систем, далеких от состояния равновесия; теория возмущений), соответствием полученных

результатов результатов других теоретических методов, а также хорошим согласием результатов с соответствующими экспериментальными данными.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Международная конференция IV Международная конференция «Computer –Aided Design of Advanced Materials and Technologies» CADAMT (Байкальск, 1997); Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых систем» (Россия, Екатеринбург, 1998); XV Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова (Санкт-Петербург, 2005); Международная конференция «Физическая мезомеханика, компьютерное конструирование и разработка новых материалов» (Россия, Томск, 2006, 2009, 2011); XVIII Петербургские чтения по проблемам прочности и роста кристаллов, посвященные 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР профессора А. В. Степанова (Санкт-Петербург, 2008); Международная школа-семинар «Многоуровневые подходы в физической мезомеханике. Фундаментальные основы и инженерные приложения» (Россия, Томск, 2008); XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н. Давиденкова (Санкт-Петербург, 2010); VI Международная конференция, посвященная памяти академика Г.В. Курдюмова (Россия, Черноголовка, 2010); XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева (Россия, Санкт-Петербург, 2012); VII Международная конференция, посвященная 110-летию со дня рождения академика Г.В. Курдюмова (Россия, Черноголовка, 2012); Международная конференция «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» (Россия, Томск, 2013); 54 международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Россия, Екатеринбург, 11-15 ноября 2013 г.); XXI Петербургские чтения по проблемам прочности. К 100 – летию со дня рождения Л.М. Качанова и Ю.Н. Работнова (Россия, Санкт-Петербург, 2014); VIII Международная конференция «Фазовые превращения и

прочность кристаллов», посвященная памяти академика Г.В. Курдюмова (Россия, Черноголовка, 27-31 октября 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 29 печатных работ, из них 28 статей в российских и зарубежных реферируемых журналах (27 в журналах по списку ВАК).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, заключения. Содержание изложено на 243 страницах, включая 52 рисунка, 2 таблицы и список из 335 библиографических ссылок.

Во введении обоснована актуальность темы, выбор объектов и методов исследования. Сформулирована цель и конкретные задачи работы, перечислены полученные новые результаты, раскрыта их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту, дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

В первом разделе изложены представления и модель структурных превращений в кристалле при деформации на наномасштабном уровне. Деформируемый кристалл рассматривается как система, находящаяся в смешанном состоянии, структурные изменения в которой инициированы изменением межатомных взаимодействий. Напряжения, при которых происходят такие превращения, и пространственное распределение атомов могут быть в принципе вычислены. Но вычислительные трудности расчётов в рамках стандартного метода функционала электронной плотности сильно возрастают при понижении симметрии кристаллической структуры, связанной с возбуждением локализованных структур в исходной кристаллической решетке. Это делает расчеты из первых принципов неоправданно трудоемкими. Одним из возможных путей преодоления указанных трудностей является использование полуэмпирических многочастичных потенциалов, которые, с одной стороны, учитывают многочастичный характер взаимодействий в твёрдом теле и, с другой стороны, отличаются простотой применения. Для расчета многочастичных энергий межатомного взаимодействия развит полуэмпирический метод параметризованных функционалов электронной плотности. Параметры

построенных функционалов определяются из условия вариационного минимума полной энергии относительно электронной плотности почти свободных электронов и экспериментальных значений характеристик кристалла в чистых состояниях. Проведено тестирование полученных энергий межатомного взаимодействия на примере расчета различных характеристик сплавов переходных металлов.

Во втором разделе представлены результаты исследования перехода от упругой деформации к необратимой деформации как структурного превращения, инициированного изменением межатомного взаимодействия. Распределение неупругих смещений атомов при таком превращении характеризуется одним вещественным параметром порядка. В модели бистабильной среды уравнение эволюции представляется в виде уравнения Гинзбурга-Ландау. Рассмотрены возможные решения этого уравнения.

Третий раздел посвящен решению задачи о зарождении и развитии необратимой деформации в однородном не упруго деформированном кристалле, не содержащем какие-либо зародыши необратимой деформации. Необратимая деформация связывается с зарождением пластического сдвига, микротрещиной, границей раздела двух фрагментов. В предложенной модели необратимые структурные изменения характеризуются еще одним параметром порядка. Эволюция структуры при деформации описывается системой двух нелинейных дифференциальных уравнений. Выполнен качественный анализ решений этой системы уравнений. На основе анализа результатов численного интегрирования уравнений эволюции выяснены причины, которые определяют происхождение наблюдаемых значений (меньших теоретической прочности) микроскопических предела упругости и текучести однородного кристалла. В рамках единого подхода решена задача о зарождении как однородной, так и локализованной пластической деформации в однородно деформируемом кристалле. Исследована роль свободной поверхности в зарождении неупругой деформации.

В четвертом разделе предложена модель формирования многоуровневых структур в кристалле при его деформации. Получены уравнения эволюции

многоуровневой системы. Подробно изучены сценарии локализации макроскопической пластической деформации при одноосном растяжении образца на всех стадиях деформационного упрочнения на кривой пластического деформирования. Макроскопическая пластическая деформация характеризуется двумя макроскопическими параметрами порядка. На основе численного решения нелинейных дифференциальных уравнений исследуются сценарии локализации макроскопической деформации: волна переключения на стадии легкого скольжения, система бегущих полос на стадии линейного упрочнения, неподвижные полосы локализованной деформации на стадии параболического упрочнения.

В пятом разделе проведено исследование влияния импульсного электрического тока и постоянного электрического потенциала проводника на переход от упругой деформации к пластической. Предложена модель структурных превращений в кристалле при совместном действии электрического поля и упругой деформации. Влияние импульсного электрического тока на пластическую деформацию проводника (электропластический эффект) рассматривается с двух сторон. Вначале проведен анализ ситуации с точки зрения термодинамики кристалла с электрическим током. Найдены условия, при выполнении которых упруго деформированное состояние кристалла становится метастабильным, а пластически деформированное состояние - стабильным. Предложен микроскопический механизм электропластического эффекта. Рассматривается совокупное действие двух эффектов. Прежде всего, это расщепление энергетического уровня кристалла с дефектом в электрическом поле (квадратичный эффект Штарка) и, как следствие, понижение энергии системы. Зависимость энергетического спектра кристалла от деформации ведет к реализации эффекта Ландау-Зинера при меньшем значении упругой энергии кристалла. Выяснена роль импульсного характера электрического тока.

Влияние постоянного электрического потенциала, приложенного к проводнику от источника постоянного тока, изучено в том же ключе, что и действие импульсного электрического тока. Отличие состоит в том, что в данном

случае необходимо учитывать влияние поверхности кристалла. Проведенный термодинамический анализ ситуации привел к выводу об определяющей роли двойного электрического слоя на поверхности материала. Найдены условия, при выполнении которых электрическое поле стимулирует структурные изменения на поверхности. Предложен микроскопический механизм влияния электрического поля. Как и в случае электропластического эффекта электрическое поле приводит к расщеплению энергетических уровней кристалла с поверхностью, а эффект Ландау-Зинера ускоряет структурные превращения.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

На защиту выносятся:

1. Развитие представлений о необратимой деформации кристалла, основанных на рассмотрении:

- дефектов кристаллической решетки как квантовых состояний реального кристалла;
- деформируемого кристалла как системы, находящейся в смешанном состоянии;
- неупругой деформации как структурного превращения, связанного с переходом кристалла с одного энергетического уровня на другой;
- электронных переходов между близко расположенными энергетическими уровнями кристалла (эффект Ландау-Зинера) как обуславливающих изменение межатомного взаимодействия и возбуждение динамических смещений атомов.

2. Метод параметризованных функционалов электронной плотности для вычисления энергий межатомного взаимодействия в системах с пониженной симметрией, в том числе с дефектами кристаллического строения.

3. Результаты исследования закономерностей зарождения необратимой деформации (пластического сдвига и микротрещины) в идеальном кристалле на атомном уровне, а именно:

- зарождение неупругой деформации начинается с возбуждения динамических смещений атомов, приводящих к сдвигу в плоскости скольжения и к появлению избыточного объема в случае микротрещины;

- динамические смещения инициируют возбуждение термически активируемых смещений и связанных с ними носителей необратимой деформации;

- особенности межатомных взаимодействий и их изменения на свободной поверхности кристалла обуславливают роль поверхности как источника начальных возмущений при возбуждении динамических смещений атомов.

4. Результаты исследования закономерностей формирования и развития макроскопической пластической деформации, протекающей на двух соседних структурных уровнях, при одноосном растяжении образца:

- в виде волны переключения и соответствующей ей полосы Чернова-Людерса на стадии легкого скольжения,

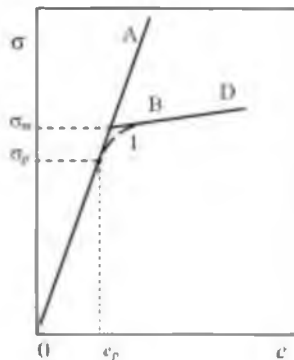
- бегущего автосолитона в виде движущихся полос локализованной деформации на стадии линейного упрочнения;

- статического автосолитона в виде неподвижных полос локализованной деформации на стадии параболического упрочнения.

5. Механизмы влияния импульсного электрического тока на снижение величины деформирующего напряжения (электропластического эффекта) и электрического заряда на поверхности металлического проводника на скорость пластической деформации, связанные с расщеплением энергетических уровней деформируемого кристалла в электрическом поле (квадратичный эффект Штарка) и наличием двойного слоя на поверхности заряженного проводника.

Раздел 1 Модель деформируемого кристалла на атомном уровне. Межатомные взаимодействия в кристалле при деформации

В интервале напряжений $\sigma_m > \sigma > \sigma_p$, где σ_p – предел пропорциональности, σ_m – микроскопический предел текучести, на кривой течения наблюдается стадия неупругой деформации кристалла [20]. Ниже σ_m деформация обратима, но зависимость напряжения от деформации на этой стадии является нелинейной (рисунок 1.1). Кривая напряжение – деформация на этой стадии лежит ниже отрезка 0А прямой, описывающей упругую деформацию. При снятии нагрузки образец восстанавливает свою форму, кривая напряжение – деформация имеет замкнутую петлю гистерезиса.



Отрезок 0А – упругая деформация, пунктирная кривая 1 – неупругая деформация, отрезок ВD – микропластическая деформация, ϵ_p – деформация на пределе пропорциональности σ_p – предел пропорциональности, σ_m – микропластический предел текучести

Рисунок 1.1 – Зависимость напряжения σ от деформации ϵ

Выше σ_m в кристалле зарождаются отдельные дефекты, для хрупких твердых тел стадия неупругой обратимой деформации завершается зарождением трещины и ее распространением по поперечному сечению образца. Для реальных твердых тел σ_m меняется в широких пределах и по порядку величины составляет 10^{-5} - 10^{-2} G . Здесь G – характерный для данного вида деформации модуль упругости. Стадия нелинейной обратимой деформации довольно короткая, вклад ее в общую деформацию мал. Поэтому особое внимание на нее обычно не обращают. Между тем, данная стадия деформации всегда предшествует стадии микроскопической пластической деформации [20].

Происхождение низких по сравнению с теоретической прочностью $\sigma_{th} \approx G/10$ значений σ_p и σ_m остается не выясненным. Чаще всего объяснения сводятся к тому, что имеющиеся в кристалле дефекты под действием приложенных сил обратимо смещаются. Но при деформации фазовым превращением либо при хрупком разрушении, когда о дислокациях говорить не приходится, предел пропорциональности имеет то же самое характерное значение, что и при дислокационной пластичности. Во введении отмечалось, что причины такого положения дел связаны с электронными переходами между различными состояниями деформируемого кристалла. Этот вопрос обсуждается ниже.

1.1 Модель деформируемого кристалла на атомном уровне

Рассмотрим кристалл, ограниченный свободными поверхностями. Пространственное распределение ядер и электронов характеризуется функциями $\rho(\vec{R})$ и $n(\vec{r})$ соответственно. Здесь ρ – функция распределения ядер, $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$ – совокупность координат ядер, i – номер ядра, n – локальная электронная плотность в трехмерном пространстве. В дальнейшем под координатами атомов будем подразумевать координаты ядер. Полная энергия электронов $E[\rho(\vec{R}), n(\vec{r})]$ представляет потенциальную энергию кристалла при заданном расположении ядер [181]. Функция $\rho(\vec{R})$ в исходном (ненагруженном) кристалле предполагается периодической в объеме кристалла, то есть кристаллическая решетка не содержит каких-либо дефектов.

При вычислении потенциальной энергии кристалла обычно используется адиабатическое приближение [179]. В рамках адиабатического приближения развиты различные методы расчета энергий различных конфигураций атомов в изолированном кристалле, в том числе основанные на методе функционала электронной плотности [173, 174]. Проводя расчеты всех возможных конфигураций атомов, можно, в принципе, найти энергетический спектр кристалла в так называемом чистом состоянии. Расчеты характеристик основного состояния металлов и сплавов (полная энергия, параметры кристаллических

решеток, модули упругости и пр.) [77] показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Помимо основного состояния рассчитываются характеристики как однородных, так и неоднородных возбужденных состояний кристалла [77]. Однородным состояниям соответствуют другие типы кристаллических решеток (с большей энергией) без дефектов. Вычисленные разности энергий между ГЦК, ОЦК и ГПУ структурами металлов (таблица 1.1) по порядку величины меняются в интервале 0,01-0,1 эВ. Неоднородным состояниям кристалла соответствуют кристаллические решетки с дефектами различного типа. Другими словами, дефекты кристаллической решетки являются квантовыми состояниями реального кристалла [178]. В частности, кристалл с завершённым сдвигом, в результате которого на поверхности образуются ступеньки, находится в одном из чистых состояний.

Таблица 1.1 – Разность энергий между ОЦК, ГЦК и ГПУ кристаллическими структурами (в эВ)

Металл	ОЦК	ОЦК [189]	ГЦК	ГЦК [189]	ГПУ	ГПУ [189]
Al	0,093		0	0	0,032	
V	0	0	0,257	0,266	0,308	0,266
Fe	0	0	0,172	0,379	0,09	0,476
Ti	0,1	0,123	0,056	0,07	0	0
Cu	0,276	0,047	0	0	0,14	0,016
Cr	0	0	0,394	0,388	0,463	0,416
Mo	0	0	1,834	0,408	0,481	0,421
Nb	0	0	0,327	0,354	0,364	0,308
W	0	0	0,491	0,4896	0,519	0,6

Примечание – Все энергии рассчитаны при равновесных значениях объемов^{*)}. Энергии экспериментально наблюдаемых структур приняты за ноль. Для сравнения приведены результаты расчетов [189].

* Расчеты проведены Туч Е.В. под руководством Кульковой С.Е.

Предположим вначале, что задача о чистых состояниях изолированного кристалла решена, т.е. найдены их собственные функции $\varphi_i(\vec{R})$ и собственные значения. Здесь индекс $i=0, 1, \dots, N$ задает номер состояния, при этом $i=0$ соответствует основному состоянию. Деформируемый кристалл всегда находится в смешанном состоянии, которое можно рассматривать как некогерентную смесь N -чистых состояний изолированного кристалла [181]. Волновая функция изолированной системы «кристалл + нагружающее устройство» $\Psi(\vec{R}, \vec{R}^*)$, где $\vec{R}$, $\vec{R}^*$ – совокупность координат атомов (ядер) в кристалле и нагружающем устройстве, соответственно, может быть представлена в виде разложения по собственным функциям изолированного кристалла [180, 181]

$$\Psi(\vec{R}, \vec{R}^*) = \sum_i c_i(\vec{R}^*) \varphi_i(\vec{R}), \quad (1.1)$$

где c_i – коэффициенты разложения. Тогда пространственное распределение атомов (квадрат волновой функции) запишется в виде

$$|\Psi|^2 = \sum_i c_i^2 \varphi_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} c_i c_j \varphi_i \varphi_j. \quad (1.2)$$

Первое слагаемое представляет суперпозицию пространственных распределений всех чистых состояний. Второе слагаемое в правой части (1.2) вносит дополнительное изменение к этому распределению в тех точках кристалла, где волновые функции перекрываются.

Для изолированного кристалла все коэффициенты c_i кроме c_0 равны нулю. Усложнение внутренней структуры кристалла при деформации означает, что c_i зависят от степени деформации (через изменение координат атомов нагружающего устройства). По мере увеличения степени деформации кристалла возбуждаются состояния с большими значениями c_i и энергии. Пространственные размеры доменов определяются квадратами φ_i , а доля доменов каждого типа пропорциональна c_i^2 . Последнее слагаемое в правой части (1.2) обеспечивает плавный переход от одного распределения атомов к другому на границах доменов. Согласно (1.2) как деформируемый кристалл, так и разгруженный

кристалл, всегда представляют из себя смесь областей (доменов, кристаллитов) с различными типами дальнего и ближнего порядка в распределении атомов. Имеются области, в которых сохраняется кристаллическая структура без дефектов, есть области с высокой плотностью дефектов. Разгруженный кристалл представляет изолированную систему, структура которой формируется в результате релаксации смешанного состояния. При больших характерных временах релаксации пространственное распределение различных возбужденных структур сохраняется.

При заданных коэффициентах c_i в (1.1) пространственное распределение атомов должно обеспечивать наименьшее среднее значение потенциальной энергии E всей системы. Учитывая, что $\sigma = \partial E / \partial e$, зависимость напряжения от деформации (рисунок 1.1) можно преобразовать в зависимость E от e (рисунок 1.2). Сплошные кривые 1, 2, 3 представляют энергию кристалла в области упругой, обратимой неупругой и необратимой деформации, соответственно. Эти состояния имеют наименьшее значение энергии при заданной степени деформации. Пунктирные кривые 4-7 соответствуют состояниям с большей энергией и при данной степени деформации они не реализуются.

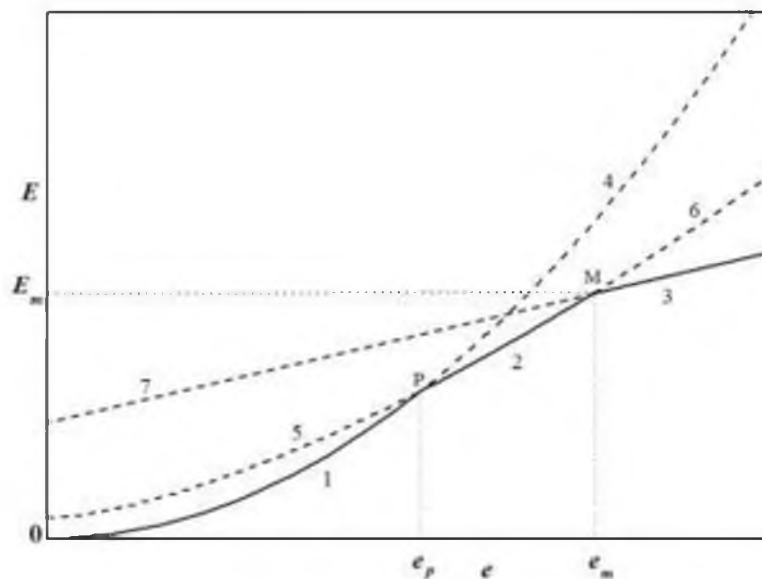


Рисунок 1.2 – Зависимость потенциальной энергии кристалла от деформации

Каждому энергетическому уровню соответствует свой минимум на гиперповерхности потенциальной энергии системы. Соседние минимумы разделены потенциальными барьерами, высота которых определяет то деформирующее напряжение, при котором система теряет устойчивость относительно малых либо конечных возмущений [77]. В рамках адиабатического приближения переход с одного энергетического уровня на другой (структурное превращение) осуществляется за счет смещений атомов под действием приложенной силы и тепловых флуктуаций. И этот механизм в рамках адиабатического приближения при не слишком низких температурах является единственным. В результате неявно предполагается, что все возможные изменения формы кристалла под действием внешней силы обусловлены указанными термически активируемыми смещениями атомов. Существуют различные типы указанных смещений и, соответственно, механизмов пластической деформации. В первую очередь это колебания атомов вблизи положений равновесия с характерной (Дебаевской) частотой $\nu_D \approx 10^{13} \text{с}^{-1}$ и периодом колебания $\tau_D \approx 10^{-13} \text{с}$. Далее, это диффузия атомов с характерным временем $\tau_{dif} \approx \tau_D \exp\left(\frac{Q}{k_B T}\right)$. Здесь Q – энергия активации диффузии, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для большинства металлов экспериментальные значения $Q \approx 2k_B T_m$, T_m – температура плавления [190]. При $T = T_m$ $\tau_{dif} \approx 10^{-5} \text{с}$. Характерное время смещения атомов за счет движения дефектов при активной деформации $\tau_D \ll \tau_D \ll \tau_{dif}$. При низких температурах следует учитывать известные квантовые эффекты: туннелирование и нулевые колебания атомов. Высота потенциального барьера определяет величину внешней силы и амплитуду тепловых колебаний, необходимых для локального изменения структуры кристалла.

Адиабатическое приближение становится неприменимым, если энергетические уровни системы оказываются близкими друг к другу [179, 181]. В этом случае в окрестностях точек пересечения переходы системы из одних состояний в другие происходят без преодоления потенциального барьера (эффект

Ландау-Зинера [180, 182]) вследствие электронных переходов. Проявление эффекта туннелирования Ландау-Зинера наблюдается во многих системах [183-186]. Твердые тела, в том числе кристаллы изначально имеют энергетический спектр с близко расположенными уровнями. При деформации кристалла расстояние между атомами меняется, энергетические уровни смещаются друг относительно друга и, вследствие этого, могут пересекаться. На рисунке 1.2 точками пересечения энергетических уровней являются точки Р и М. Снятие вырождения в точке их пересечения приводит к расщеплению уровней. Схематическая картина расщепления энергетических уровней в точке их пересечения Р приведена на рисунке 1.3.

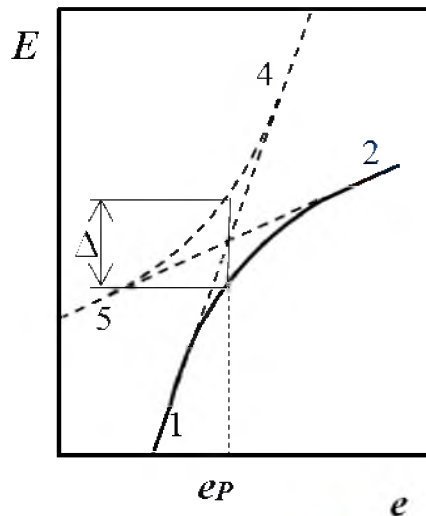


Рисунок 1.3 – Расщепление энергетических уровней 1, 4 и 2, 5 в точке пересечения Р, Δ - ширина энергетической щели

В точке М картина имеет такой же вид. В результате переход с кривой 1 на кривую 2 и с кривой 2 на кривую 3 (рисунок 1.2) возможен без преодоления потенциального барьера по механизму туннелирования Ландау-Зинера. Вероятность такого перехода (вероятность Ландау-Зинера) определяется следующими формулами [180]

$$P_{LZ} = e^{-\frac{\pi\Delta\tau_{LZ}}{\hbar}}, \quad (1.3)$$

$$\tau_{LZ} = \Delta/(\hbar\Omega), \quad (1.4)$$

где Δ – ширина щели, τ_{LZ} – время Ландау-Зинера, Ω – скорость сближения уровней, $\hbar$ – постоянная Планка. Заметим, что температура в (1.3) не входит. Поэтому туннелирование Ландау-Зинера реализуется при всех температурах. Наличие постоянной Планка в (1.3), (1.4) означает существенно квантовый характер туннелирования Ландау-Зинера.

Электронные переходы в деформируемом кристалле приводят к локальному изменению межатомных связей и дополнительным смещениям атомов в локальных областях. В результате кристалл испытывает дополнительную неупругую деформацию при том же самом деформирующем напряжении. По существу это означает, что структурное превращение обусловлено изменением межатомного взаимодействия под действием внешней силы (при деформации). По-видимому, впервые механизм структурных превращений за счет флуктуаций электронной плотности и, как следствие, изменения химической связи между атомами, был предложен в [187, 188] при исследовании структурной релаксации в аморфных материалах. Следуя [187, 188], неупругие смещения атомов выше микроскопического предела пропорциональности будем называть для краткости динамическими неупругими смещениями (или просто динамическими смещениями), подчеркивая тем самым, что их происхождение обусловлено действием внешней силы. Заметим, что термин динамические смещения также используется в литературе при рассмотрении мартенситных превращений [5].

Из сказанного выше следует, что микроскопический предел пропорциональности (равно как и микроскопический предел текучести) является характеристикой деформируемого кристалла и имеет квантовое происхождение. Для его оценки необходимо сравнить энергии двух состояний кристалла, например, упруго деформированного кристалла и кристалла с динамически неупругими смещениями. Казалось бы, методы расчета таких структур есть. Но здесь возникают определенные вычислительные трудности. Дело в том, что новые структуры всегда возбуждаются в локальной области кристалла, например, в нескольких плоскостях скольжения (при пластическом сдвиге) кристалла. По этой причине подходы, основанные на использовании первопринципных методов

расчета типа метода функционала плотности в формализме Кона-Шема, требуют, как будет видно из дальнейшего, рассмотрения суперячейки с очень большим числом атомов. Это связано с очень большими вычислительными затратами. В подходах, в которых потенциальная энергия представлена в виде суммы многочастичных межатомных потенциалов типа [191], необходимо учитывать зависимость потенциалов от локального окружения атомов. Эта задача также до сих пор не решена. Тем не менее, второй подход выглядит предпочтительнее, поскольку позволяет, в принципе, рассматривать системы, содержащие большое число атомов, требуя при этом привлечения значительно меньших вычислительных ресурсов. Задача, таким образом, сводится к нахождению структурно зависящих энергий межатомного взаимодействия в деформируемом кристалле. После ее решения могут быть определены возможные структурные состояния в кристалле при неупругой деформации. По существу, даже однокомпонентный кристалл при деформации следует рассматривать как многокомпонентную систему, в которой взаимодействие компонентов определяется ближним порядком в распределении атомов. Кинетика структурных превращений наряду с термически активируемыми определяется и динамическими неупругими смещениями.

Подводя итог сказанному, основные положения предлагаемой в работе модели деформируемого кристалла могут быть кратко сформулированы следующим образом:

1. Кристалл при деформации рассматривается как система, находящаяся в смешанном состоянии. Распределение атомов представляет некогерентную смесь различных чистых состояний изолированного кристалла.

2. В кристалле при деформации возбуждаются два типа смещений атомов. Во-первых, это хорошо известные термически активируемые смещения, вероятность осуществления которых зависит от величины приложенной силы и температуры. Во-вторых, это динамические неупругие смещения, связанные с квантовым туннелированием Ландау-Зинера и изменением межатомного взаимодействия. Эти смещения не зависят от температуры.

3. Кинетика структурных превращений в кристаллах, не содержащих дефектов рассматриваемого типа, при деформации определяется в первую очередь возбуждением динамических неупругих смещений, а затем термически активируемых смещений.

Таким образом, на первый план выдвигается задача определения структурно зависящих энергий межатомного взаимодействия. Эта задача рассматривается нами ниже.

1.2 Параметризованные функционалы локальной электронной плотности

В данном параграфе излагаются основные принципы, которые позволяют записать полную энергию твердого тела с помощью параметризованных функционалов локальной электронной плотности для металлов. Данный раздел исследований выполнен в соавторстве с Кузнецовым В.М. и Бадаевой (Переваловой) В.Ф. Результаты, полученные автором данной диссертации лично, опубликованы в [193, 194]. Термин «параметризованный» означает, что функционал содержит параметры, которые определяются, используя экспериментальные данные. Это сделано для того, чтобы иметь возможность рассчитывать свойства кристаллов, находящихся как в основном, так и в возбужденном состоянии. В первом случае используются экспериментальные данные, во втором – данные, рассчитанные каким-либо первопринципным методом.

Для обоснования вида параметризованного функционала электронной плотности приведем ряд общеизвестных фактов. Прежде всего отметим, что квантовомеханический расчет свойств твердого тела в рамках адиабатического приближения заключается в решении нерелятивистского волнового уравнения Шредингера, многочастичная волновая функция $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ которого зависит от совокупности пространственных и спиновых переменных $x = \{\vec{r}, s\}$ очень большого числа частиц [195].

Обычно выделяют два основных подхода к решению уравнения Шредингера [196]. Первый из них базируется на использовании конфигурационного разложения волновой функции Ψ . Второй подход называют теорией функционала электронной плотности (ФЭП).

Конфигурационное разложение многоэлектронной волновой функции Ψ системы N -частиц заключается в ее представлении в виде бесконечного ряда антисимметризованных произведений (детерминантов) ортонормированных одноэлектронных функций

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, \dots, x_N) &= \sum_{k_1, \dots, k_N}^{\infty} c_{k_1, \dots, k_N} \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \Psi_{k_1}(x_1) & \dots & \Psi_{k_1}(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{k_N}(x_1) & \dots & \Psi_{k_N}(x_N) \end{vmatrix} \\ &= \sum_K^{\infty} c_K \Psi_K(x_1, \dots, x_N),\end{aligned}\quad (1.3)$$

где $K = \{k_1, k_2, \dots, k_N\}$. Определители в (1.3) называются конфигурациями. Они описывают состояния типа состояний невзаимодействующих электронов с волновыми функциями $\Psi_{k_1}, \dots, \Psi_{k_N}$.

Бесконечный ряд (1.3) является точным представлением многоэлектронной функции $\Psi(x_1, \dots, x_N)$, которая должна удовлетворять стационарному уравнению Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1.4)$$

с гамильтонианом

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j}{R_{ij}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{ij} \frac{z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.5)$$

где $\vec{r}_i$ и $\vec{R}_j$ радиусы-векторы i -ого электрона и j -ого ядра, r_{ij} , R_{ij} – расстояния между соответствующими электронами и ядрами, z_i – заряд ядра i -ого атома.

При использовании для решения уравнения Шредингера линейного вариационного метода Рэлея-Ритца [12, 197] пробная функция представляется в

виде конечной линейной комбинации функций заданного базисного набора M функций $\Phi_K(x_1, \dots, x_N)$

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{K=1}^M C_K \Phi_K(x_1, \dots, x_N). \quad (1.6)$$

Эта функция должна удовлетворять вариационному уравнению

$$\delta\varepsilon = 0 \quad (1.7)$$

на выделенном классе пробных функций. Здесь среднее значение энергии систем

$$\varepsilon[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

является функционалом от Ψ .

При подстановке (1.6) в вариационное уравнение (1.7) определению подлежат неизвестные коэффициенты C_K . Функция Ψ будет являться хорошей вариационной функцией, если ряд (1.6) сходится достаточно быстро, так что первые M членов этого ряда могут с заданной точностью аппроксимировать функцию Ψ . В этом смысле базисные функции Φ_K должны быть разумно подобраны.

В рамках данного подхода усредненные по конфигурациям числа заполнения s - d состояний в металлах вводятся в многоконфигурационном разложении (1.6) как

$$\begin{cases} n_d = \sum_K |C_K|^2 n_K^d, \\ n_v = \sum_K |C_K|^2 n_K^v, \end{cases} \quad (1.9)$$

где n_d и n_v – числа заполнения электронных валентных d - и почти свободных внешних s - и p -состояний.

Как отмечается в [196], область применимости традиционных многочастичных методов при условии достижения необходимой химической точности обычно ограничивается молекулами, содержащими небольшое число химически активных электронов (порядка десяти). Если в разложении (1.6) положить $M=1$, то $\Psi(x)$ будет называться одноконфигурационной и определяться

одноэлектронными функциями $\{\varphi_K(x)\}$, число которых будет совпадать с числом электронов в системе,

$$\Psi_K(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\varphi_{k_i}(x_j)|. \quad (1.10)$$

Используя вариационный принцип и условие ортонормированности $\varphi_{k_i}(x)$, легко получить систему нелинейных интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока [197]

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_q + V_x\right)\varphi_i(x_i) = \varepsilon_i\varphi_i(x_i), \quad (1.11)$$

где первое слагаемое левой части уравнения описывает кинетическую энергию электрона, второе – кулоновскую энергию электрона в точке x_1 , а третье слагаемое – нелокальную обменную энергию. Решение системы (1.11) методом самосогласованного поля при расчете электронного строения изолированных атомов приводит к достаточно точным результатам.

Для простых и щелочных металлов, атомы которых имеют полностью заполненные атомные оболочки, однодетерминантное приближение оказывается приемлемым в рамках ортогонального базиса функций $\Phi_{nlm}(\vec{r})$.

Для переходных металлов, $3d$ - оболочки которых заполнены не полностью, использование одноконфигурационного приближения приводит к чрезмерно завышенной кинетической энергии почти свободных sp - электронов. Это обусловлено ортогональностью волновых функций почти свободных электронов к волновым функциям незаполненных d - состояний. В однодетерминантном приближении эту проблему удастся решить путем введения гибридизированных sd - состояний Ψ_{sd} . Гибридизированная sd - орбиталь строится как линейная комбинация

$$\Psi_{sd} = n_s\phi_s + n_d\phi_d, \quad (1.12)$$

где числа заполнения n_s и n_d соответственно s - и d - состояний уже являются дробными. Особенно важно подчеркнуть, что возможность разделения электронов в металлах на две подсистемы и введение дробных чисел заполнения одночастичных s - и d - состояний вытекает из конфигурационного разложения

(1.6). В рамках однодетерминантного приближения, числа заполнения s - d состояний являются приближением к соответствующим усредненным по конфигурациям числам заполнения электронных состояний, которые вводятся в многоконфигурационном разложении как (1.9).

Введение чисел заполнения электронных состояний n_d и n_v позволяет в фиксированном базисе функций $\Phi_{nlm}(\vec{r})$ записать выражение для полной энергии металла или сплава (1.8) в многоконфигурационном приближении в виде суммы трех слагаемых

$$E = E_v[\{\Psi_i^{sp}\}] + E_c[\{\Psi_i^{cd}\}] + E_{vc}[\{\Psi_i^{sp}\}, \{\Psi_i^{cd}\}], \quad (1.13)$$

где первое слагаемое представляет собой энергию sp - электронов, второе слагаемое – энергию внутренних атомных оболочек и валентных d - электронов для переходных металлов, а E_{vc} – энергию взаимодействия этих групп электронов.

В особенности отметим, что для макроскопических многоэлектронных систем наряду с вычислительными трудностями, связанными с построением обменного нелокального потенциала V_x , возникают сложности принципиального характера. К таким сложностям относится неучет в теории Хартри-Фока корреляционной энергии, обуславливающей кулоновское взаимодействие электронов с антипараллельными спинами, которые принадлежат одной двукратно занятой орбитали. Электроны с антипараллельными спинами, принадлежащие разным орбиталям, достаточно хорошо коррелированы в своем движении вследствие пространственной разобщенности орбиталей.

Теория функционала электронной плотности, как отмечалось в нобелевской лекции (1998 г.) одного из создателей этой теории Вальтера Кона [196], в настоящее время называется «стандартной моделью». С ее помощью удалось достаточно точно рассчитать свойства большого числа многочастичных объектов, как в физике, так и в химии.

Эта теория основывается на теореме, впервые доказанной Пьером Хоэнбергом и Вальтером Коном и опубликованной в работе [173]. Согласно этой

теореме полная энергия E основного невырожденного состояния системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем статическом поле U_{ext} , является минимумом следующего функционала электронной плотности $\rho(\vec{r})$

$$E[\rho] = \int U_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dV + F[\rho], \quad (1.14)$$

где $F[\rho]$ – универсальный ФЭП, который не зависит от внешнего поля U_{ext} . В случае твердого тела потенциал U_{ext} обуславливается полем ядер или ионов с положительным зарядом z_i

$$U_{ext} = \sum_i z_i / |\vec{r} - \vec{R}_i|.$$

Для удобства обычно выделяют из $E[\rho]$ энергию классического дальнегодействующего электрон-электронного взаимодействия

$$E[\rho] = \int U_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dV + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' + G[\rho]. \quad (1.15)$$

В этом случае универсальный функционал электронной плотности $G[\rho]$ описывает кинетическую T и обменно-корреляционную E_{xc} энергии электронов [174].

Теорема Хоэнберга-Кона [173] сформулировала возможность нахождения характеристик основного состояния многоэлектронной системы не на языке волновых функций, а на языке трехмерной плотности $\rho(\vec{r})$. Данная теорема не дала рецепта построения $G[\rho]$ для реальных систем. К настоящему времени сложились два основных подхода к проблеме построения $G[\rho]$ для атомов, молекул и твердых тел. Первый или дифференциальный подход основывается на формализме Кона-Шэма [174] и позволяет проблему нахождения энергии основного состояния многоэлектронной системы свести к решению системы интегро-дифференциальных уравнений на нахождение некоторых одночастичных волновых функций. Второй или интегральный подход [198-201] формулирует задачу в терминах электронной плотности $\rho(\vec{r})$ и является логическим продолжением статистического приближения Томаса-Ферми-Дирака-Киржница [198].

Дифференциальный подход в теории ФЭП базируется на результатах работы [174], в которой авторы Кон и Шэм предложили выделить из $G[\rho]$ кинетическую энергию T невзаимодействующих квазичастиц основного состояния с плотностью $\rho(\vec{r})$. Оставшаяся часть универсального функционала по смыслу должна описывать обменную и корреляционную энергии электронов. При этом квазичастичные ортонормированные волновые функции $\varphi_v(\vec{r})$ вводятся посредством соотношения

$$\rho(\vec{r}) = \sum_v^N |\varphi_v(\vec{r})|^2, \quad (1.16)$$

а кинетическая энергия невзаимодействующих частиц определяется известным равенством

$$T[\rho] = \sum_v \langle \varphi_v(\vec{r}) | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_v(\vec{r}) \rangle. \quad (1.17)$$

Здесь важно подчеркнуть, что в (1.17) не учитывается вклад в кинетическую энергию от перекрестных слагаемых, возникающих при подстановке в формулу для $T = \langle \Psi | \frac{\nabla^2}{2} | \Psi \rangle$ многоэлектронной волновой функции Ψ .

Вариация функционала энергии (1.14) по φ_v с учетом выражений (1.16), (1.17) приводит к системе одночастичных уравнений

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + U_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + U_{xc} \right] \varphi_v(\vec{r}) = \varepsilon_v \varphi_v(\vec{r}), \quad (1.18)$$

где $U_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ – обменно-корреляционный потенциал. В отличие от уравнений Хартри-Фока (1.11), уравнения (1.18) явно учитывают корреляционные эффекты, а локальный обменный потенциал Кона-Шэма составляет 2/3 от обменного потенциала Слэтера. Подробный анализ особенностей обсуждаемого подхода проведен в [202], мы же отметим только некоторые важные моменты. Нахождение относительно точного значения кинетической энергии многоэлектронной системы происходит за счет перехода к квазичастичным волновым функциям. Это значительно затрудняет теоретическое рассмотрение, поскольку электронная плотность восстанавливается по найденным волновым

функциям, и тем самым исключается возможность исследовать основное состояние системы только за счет вариации энергетического функционала по плотности. Хотя такая возможность как раз и предусматривалась теоремой Хоэнберга-Кона [173]. Этой трудности не будет, если мы сумеем для любой электронной плотности $\rho(\vec{r})$ найти соответствующий ей потенциал $U_{\text{экв}}$, а, следовательно, и систему функций $\varphi_v(\vec{r})$, однозначно реализующих представление (1.16). Если задача нахождения системы функций $\varphi_v(\vec{r})$ для любой электронной плотности $\rho(\vec{r})$ когда-либо будет решена, то появится возможность прямой вариации энергии по плотности, что кардинально упростит формализм Кона-Шэма.

В рамках дифференциального подхода выполнено большое количество расчетов свойств кристаллических твердых тел с различным типом химической связи [11, 203, 204]. Как отмечается в работе [196], все эти расчеты отличаются друг от друга разными приближенными выражениями, используемыми для расчета обменно-корреляционной энергии и различным выбором базисных функций, которые используются для разложения волновых функций валентных электронов в вычислительных методах зонной теории твердого тела. Среди наиболее часто используемых, следует отметить приближения локальной плотности (LDA), локальной спиновой плотности (LSDA), обобщенное градиентное разложение (GGA), приближение взвешенной плотности (WDA), учет поправки на самодействие (SIC) [196]. В большинстве случаев критерием правильности расчета кинетической и обменно-корреляционной энергии является совпадение отдельных рассчитываемых характеристик твердого тела с их экспериментальными значениями. Однако широкое его использование существенно ограничивается большой трудоемкостью расчетов в случае многочастичных систем с пониженной симметрией или находящихся далеко от положения равновесия (например, в областях необратимой деформации или конечных температур).

Интегральный подход. В этом подходе для задания вида универсального ФЭП $G[\rho]$, который описывает кинетическую и обменно-корреляционную энергии, часто используют градиентное разложение [173]

$$G[\rho] = \int g_0(\rho) dV + \int g_2(\rho) |\nabla \rho|^2 dV + \dots \quad (1.19)$$

Особенности градиентного подхода подробно обсуждаются в работах [195, 198].

Использование в расчетах полной энергии твердого тела только первого слагаемого в формуле (1.19) соответствует случаю однородного взаимодействующего электронного газа (приближение Томаса-Ферми-Дирака). Для кинетической энергии электронов составляющая второго порядка по $|\nabla \rho|$ имеет вид

$$T_2[\rho] = \lambda \int \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} dV. \quad (1.20)$$

Значение множителя $\lambda = 1/72$ было найдено Киржницем в [198]. Ранее Вейцекер получил $\lambda = 1/8$ [205]. Как было показано в [206], оба значения являются правильными, первое – в пределе слабоизменяющейся, вторая – в пределе резко осциллирующей плотности. Поведение поправок второго и четвертого порядков для большого числа атомов и молекул подробно исследуется в [207, 208]. Их учет приводит к лучшему согласию рассчитанных энергий атомов с соответствующими энергиями хартри-фоковских расчетов. Однако поправка шестого порядка $T_6[\rho]$ является расходящейся для экспоненциально убывающих плотностей. В связи с этим ставится под сомнение быстрая сходимость всего разложения (1.19).

К основным недостаткам градиентного разложения следует отнести то, что первое слагаемое ряда (1.19) не объясняет связывания атомов в молекулы и твердые тела. Учет последующих слагаемых позволяет обойти эту трудность. Однако рассчитываемая плотность $\rho(\vec{r})$ не обнаруживает правильной оболочечной структуры [209].

В работах [210, 211] был предложен новый подход к расчету основного состояния многоэлектронных систем, который обычно называют подходом Кима-Гордона. Данный подход базируется на трех основных приближениях.

Полная электронная плотность системы описывается суперпозицией сферически симметричных атомных плотностей

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=0} \rho^{am}(|\vec{r} - \vec{R}_j|). \quad (1.21)$$

Требование (1.21) является вполне приемлемым для систем с замкнутыми электронными оболочками, в которых не образуются сильные химические связи, и для расстояний, превышающих половину равновесного межатомного расстояния.

Для нахождения кинетической энергии используется градиентное разложение. При этом обычно ограничиваются первой поправкой (1.20) к кинетической энергии. Это требование обуславливает большую точность расчетов, чем в случае приближения Томаса-Ферми-Дирака, в котором при записи $T[\rho]$ пренебрегают квантовыми поправками и не учитывают эффект электронных корреляций.

Для построения сферически симметричных электронных плотностей свободных атомов используются первопринципные волновые функции, найденные из каких-либо самосогласованных атомных расчетов.

Основным недостатком подхода Кима-Гордона является то, что плотность (1.21) не минимизирует функционал энергии (1.13). По-видимому, это обусловлено локальностью используемых выражений, поскольку, как показано в [212], функционалы вида

$$G[\rho] = \int g(\rho, |\nabla\rho|) dV \quad (1.22)$$

не описывают правильно электронные плотности атомов.

Интегральный подход применительно к исследованию свойств металлов и сплавов в период 1980-2000 гг. активно разрабатывался в Томске. Основные результаты этих исследований отражены в работах [200, 201] и монографиях [2,

10]. Характерная черта используемого подхода заключалась в том, что параметризованные функционалы электронной плотности строились не для атомной системы, как например в [215], а для металла. Это позволило описать межатомное взаимодействие большого числа $3d$ -переходных металлов и их сплавов. Достигнуто хорошее качественное согласие с экспериментальными данными рассчитанных физических характеристик (энергии связи, объемного модуля упругости, энергии образования сплавов). Однако отсутствие минимума энергетического функционала $E[\rho]$ на используемой кристаллической электронной плотности существенно ограничило возможности метода, например, при расчете свойств сплавов разновалентных металлов. Кроме того, описание кинетической энергии d -электронов выражениями, известными из теории изолированного атома, приводит к фактическому неучету короткодействующего отталкивания, обусловленного перекрыванием d -оболочек соседних атомов в кристалле. Эта неточность не позволила качественно правильно представить поведение кристалла при сдвиговых деформациях и при больших степенях сжатиях.

Для устранения вышеуказанного недостатка автором диссертации совместно с В.М. Кузнецовым был предложен новый подход [193, 194, 216] к расчету термодинамических свойств сплавов, в котором все электроны в кристалле были разделены на две группы: остовные и почти свободные электроны. Одно из отличий этого подхода от работ других авторов [10, 201, 213] заключалось в учете взаимодействия между остовными электронами соседних атомов. Для нахождения энергии взаимодействия между остовными и почти свободными электронами использовался формализм псевдопотенциала. В отличие от [215] вид и параметры псевдопотенциала выбирались не подгонкой под свойства изолированного атома, а подгонкой под свойства исходных однокомпонентных кристаллов: распределение электронной плотности $\rho_0(\vec{r})$, равновесный объем Ω_0 и объемный модуль упругости B . При этом смоделированная кристаллическая электронная плотность $\rho_0(\vec{r})$ минимизировала

полную энергию металла $E[\rho]$. Построенные таким образом функционалы кинетической и обменно-корреляционной энергии чистых металлов использовались в дальнейшем для расчета свойств бинарных сплавов, в том числе сплавов на основе переходных металлов.

Для обоснования параметризованного вида функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергий в выражении для полной энергии твердого тела

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1.23)$$

осуществим преобразование от многоэлектронной волновой функции Ψ к плотности электронов $\rho(\vec{r})$. Для твердого тела в общем виде такого преобразования сделать не удастся, поэтому поступим следующим образом. Предположим, что для некоторого идеального кристалла известно решение уравнений Кона-Шэма (1.18) и получены ортонормированные функции $\varphi_\nu(x)$ квазичастиц основного состояния. Здесь индекс $\nu = \{n, \vec{k}\}$, где n – номер зоны, $\vec{k}$ – волновой вектор. Аргумент $x = \{\vec{r}, s\}$ описывает совокупность пространственной и спиновой переменных. Пусть на каждом уровне ν находятся по два электрона с противоположными спинами. Тогда кинетическая энергия примет вид

$$T = 2 \sum_{\nu} \langle \varphi_{\nu}(\vec{r}) | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_{\nu}(\vec{r}) \rangle, \quad (1.24)$$

а электронная плотность определится известным соотношением

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{\nu} |\varphi_{\nu}(\vec{r})|^2. \quad (1.25)$$

Явный вид функционала обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$ неизвестен. Обычно для его записи применяют локальное приближение [174]

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dV. \quad (1.26)$$

Здесь и в дальнейшем при написании формул будем использовать атомную систему единиц [218], в которой за единицу длины взят первый радиус Бора a_0 , а за единицу энергии – удвоенный потенциал ионизации атома водорода.

Выделим из всей совокупности электронов, каждому из которых соответствует волновая функция $\varphi_v(\vec{r})$, такие группы электронов, энергию которых возможно описать в рамках известных функционалов плотности. Естественной формой такого разбиения может служить разделение на локализованные (остовные) и коллективизированные (почти свободные) электроны. Пусть $\{\varphi_v^c(\vec{r})\}$ и $\{\varphi_v^v(\vec{r})\}$ – множества одноэлектронных функций остовных и почти свободных электронов, $\rho_c(\vec{r})$ и $\rho_v(\vec{r})$ – соответствующие им плотности, n_c и n_v – числа остовных и почти свободных электронов, в расчете на один атом. В этом случае, по аналогии с (1.13), кулоновскую энергию E_q можно представить в виде суммы трех слагаемых

$$E_q = E_1^q[\rho_v] + E_2^q[\rho_c] + E_3^q[\rho_c, \rho_v], \quad (1.27)$$

где E_1^q – кулоновская энергия взаимодействия почти свободных электронов и точечных ионных псевдозарядов n_v , E_2^q – описывает энергию взаимодействия остовных электронов с псевдозарядами n_c , третье слагаемое E_3^q определяет энергию кулоновского взаимодействия остовных и почти свободных электронов между собой и с соответствующими положительными псевдозарядами. Для обменной и корреляционной энергий электронов можно выполнить следующее формальное преобразование

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho_v) dV + \int \varepsilon_{xc}(\rho_c) dV + \int [\varepsilon_{xc}(\rho_c + \rho_v) - \varepsilon_{xc}(\rho_c) - \varepsilon_{xc}(\rho_v)] dV. \quad (1.28)$$

Из формул (1.26) – (1.28) следует, что полная энергия твердого тела имеет вид

$$E = E_1[\{\varphi_v^v\}] + E_2[\{\varphi_v^c\}] + E_{\text{вз}}[\{\varphi_v^c\}, \{\varphi_v^v\}]. \quad (1.29)$$

Для непреходных металлов почти свободными электронами будем считать валентные s и p - электроны изолированных атомов. Из-за ортогональности волновых функций почти свободных электронов к волновым функциям остовных электронов возникают резкие осцилляции $\varphi_v^v(\vec{r})$ вблизи ядра. Поэтому, как в

методе сохраняющего норму псевдопотенциала [217, 218], удобно перейти к псевдоволновым функциям $\Phi_{n\vec{k}}^v(\vec{r})$, и, соответственно, к псевдоплотностям почти свободных электронов $\bar{\rho}_v(\vec{r})$, которые не имеют этих осцилляций. Тогда энергия почти свободных электронов E_1 примет следующий вид

$$E_1[\{\varphi_v^v\}] = E_1[\{\varphi_{n\vec{k}}^v\}] + E_n[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}], \quad (1.30)$$

где

$$E_n[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}] = \sum_{\vec{k}} \langle \Phi_{n\vec{k}}^v | \hat{W}_{\vec{k}} | \Phi_{n\vec{k}}^v \rangle. \quad (1.31)$$

Оператор псевдопотенциала $\hat{W}_{\vec{k}}$ зададим таким образом, чтобы волновые функции $\Phi_{n\vec{k}}^v(\vec{r})$ были ортонормированными, а псевдопотенциал учитывал не только ортогонализационную энергию электронов, но и поправки к кулоновской, обменной и корреляционной энергиям, связанные с заменой истинной функции на псевдоволновую. В этом случае полную энергию твердого тела (1.29) можно представить в виде

$$E = E_1[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}] + E_2[\{\varphi_v^c\}] + E_3[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}], \quad (1.32)$$

где

$$E_3[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}] = E_{вз}[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}] + E_n[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}]. \quad (1.33)$$

Нужно отметить, что введенный таким образом псевдопотенциал не является малым, так как не включает в себя кулоновское взаимодействие почти свободных электронов с точечными ионами. Представление энергии почти свободных электронов в виде (1.30) удобно тем, что позволяет $E_1[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}]$ записать в приближении почти однородной электронной плотности.

В переходных металлах валентные d -электроны занимают промежуточное положение между локализованными и коллективизированными электронами. Волновые функции и соответствующие им плотности d -электронов имеют достаточно резкую зависимость от радиус-вектора $\vec{r}$. Поскольку наша задача состоит в том, чтобы выделить из всей совокупности электронов такие группы, для которых известен вид функционалов электронной плотности $T[\rho]$ и $E_{xc}[\rho]$, а известен он фактически только для электронов с почти однородной плотностью

[173] и для электронов изолированных атомов [219], то в дальнейшем остовные и d - электроны рассматриваются, принадлежащими к одной группе электронов, а внешние s - и p -электроны считаются почти свободными. Критерием такого разделения является отношение кинетической энергии квазигомогенного электронного газа $T_h \sim \int \rho_l^{5/3} dV$ к кинетической энергии электронов в изолированном атоме [219]

$$T_l \sim \int \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} \rho_l(r) + \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_l(r)|^2}{\rho_l(r)} \right] \cdot dV, \quad (1.34)$$

где l – орбитальное квантовое число. В атомах для валентных s - и p -электронов $T_h \sim T_l$, а для d -электронов T_h более, чем на порядок, меньше T_l . Именно поэтому к остовным электронам в нашем подходе относятся электроны внутренних заполненных оболочек и d -электроны. В модельном функционале плотности разделение d - и почти свободных электронов учитывалось следующим образом. В переходных металлах имеются пять зон, соответствующих d - состояниям, которые пересекают зоны почти свободных электронов. Каждую из этих зон можно рассматривать как d – зону в модели линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), которая гибридизуется с зоной почти свободных электронов, и волновую функцию $\varphi_v^v(\vec{r})$ искать в виде разложения по атомным волновым функциям d - уровней и ортонормированным плоским волнам [220]. Возьмем в качестве начального приближения разложение $\varphi_v^d(\vec{r})$ только по атомным волновым функциям d - уровней, а почти свободные s - электроны будем, как и для непереходных металлов, рассматривать в методе псевдопотенциала. Пусть энергия E_{sd} есть разность между энергиями почти свободных электронов, рассчитанных с учетом и без учета sd - гибридизации. Тогда полную энергию для переходных металлов, как и в случае простых металлов, представим в форме (1.32), учитывая, что $\{\varphi_v^c\}$ – это множество волновых функций остовных и d - электронов. При этом

$$E_3[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^v\}] = E_{63}[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^v\}] + E_n[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}] + \quad (1.35)$$

$$+E_{sd}[\{\Phi_{n\vec{k}}^v\}, \{\varphi_v^c\}].$$

Таким образом, полная энергия металла, так же, как и в (1.13), представляется в виде суммы трех слагаемых

$$E[\rho] = E_1[\bar{\rho}_v] + E_2[\rho_c] + E_3[\rho_c, \bar{\rho}_v]. \quad (1.36)$$

Приступим к записи конкретных выражений для вычисления слагаемых формулы (1.36). Для представления энергии почти свободных электронов $E_1[\bar{\rho}_v]$ используем приближение почти однородного электронного газа [221], а неоднородность учтем введением градиентной поправки Киржница ΔT_1 к кинетической энергии [198]

$$E_1[\bar{\rho}_v] = E_1^q[\bar{\rho}_v] + T_1[\bar{\rho}_v] + \Delta T_1[\bar{\rho}_v] + E_1^x[\bar{\rho}_v] + E_1^c[\bar{\rho}_v]. \quad (1.37)$$

Здесь первые три слагаемые представляют собой функционал Томаса-Ферми-Дирака-Киржница, E_1^c - описывает корреляционную энергию почти свободных электронов,

$$E_1^q[\bar{\rho}_v] = \frac{1}{2} \sum_{ij} ' \frac{n_v^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \int \frac{\bar{\rho}_v(\vec{r})\bar{\rho}_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' - \sum_i \int \frac{n_v \bar{\rho}_v(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} dV, \quad (1.38)$$

$$T_1[\bar{\rho}_v] + \Delta T_1[\bar{\rho}_v] = \alpha_k \int [\bar{\rho}_v(\vec{r})]^{5/3} dV + \frac{1}{72} \int \frac{|\nabla \bar{\rho}_v(\vec{r})|^2}{\bar{\rho}_v(\vec{r})} dV, \quad (1.39)$$

$$E_1^x[\bar{\rho}_v] = -\alpha_a \int [\bar{\rho}_v(\vec{r})]^{4/3} dV, \quad (1.40)$$

$$E_1^c[\bar{\rho}_v] = \int \left[-0,0357 \frac{[\bar{\rho}_v(\vec{r})]^{4/3}}{0,05625 + [\bar{\rho}_v(\vec{r})]^{1/3}} - 0,0311 \bar{\rho}_v(\vec{r}) \ln \left(1 + \right. \right. \\ \left. \left. + 2,39 [\bar{\rho}_v(\vec{r})]^{1/3} \right) \right] dV, \quad (1.41)$$

где $\alpha_k = 0,3(3\pi^2)^{2/3}$, $\alpha_a = 0,75(3/\pi)^{1/3}$.

Выражение (1.41) для E_1^c было получено Гомбашем [222] как результат экстраполяции между корреляционной энергией электронного газа большой

плотности в приближении хаотических фаз и корреляционной энергией Вигнера [223] в приближении малых плотностей.

Для нахождения энергии остовной подсистемы используем приближение Кима-Гордона [210, 211], в рамках которого плотность остовных электронов в кристалле представляется в виде суперпозиции соответствующих плотностей изолированных атомов.

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_j \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|) \quad (1.42)$$

Для вычисления кинетической и обменно-корреляционной энергии используем выражения, полученные в рамках приближения Томаса-Ферми-Дирака. Энергию остовных электронов в этом случае запишем в виде

$$E_2[\rho_c] = E_2^q[\rho_c] + T_2[\rho_c] + E_2^x[\rho_c], \quad (1.43)$$

где

$$\begin{aligned} E_2^q[\rho_c] = N \left\{ - \int \frac{Z}{r} \rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}) dV + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}) \rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' \right\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{n_c^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \iint \frac{\rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r}' - \vec{R}_j|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' - \right. \\ \left. - 2 \int \frac{n_c \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|)}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} dV \right\}, \quad (1.44) \end{aligned}$$

$$T_2[\rho_c] = N T_{\text{ат}} + \alpha_k \left\{ \int [\rho_c(\vec{r})]^{5/3} dV - N \int [\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r})]^{5/3} dV \right\}, \quad (1.45)$$

$$E_2^x[\rho] = N E_{\text{ат}}^x - \alpha_a \left\{ \int [\rho_c(\vec{r})]^{4/3} dV - N \int [\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r})]^{4/3} dV \right\}. \quad (1.46)$$

В (1.44-1.46) N – число атомов в кристалле, $T_{\text{ат}}$ и $E_{\text{ат}}^x$ – кинетическая и обменная энергии остовных электронов в изолированном атоме. Первые слагаемые в (1.44-1.45) одинаковы по величине, как в изолированном атоме, так и в кристалле. Поэтому удобно за начало отсчета энергии в кристалле выбрать

энергию ионных остовов изолированных атомов. Если остовные электроны соседних атомов не перекрываются, то вклад от $E_2[\rho_c]$ в энергию связи кристалла будет равен нулю. Выражения (1.45), (1.46), записанные для атомов ближайших соседей, впервые использовались Фуксом в работе [224] для описания короткодействующего взаимодействия между ионами меди.

Функционал $E_3[\rho_c, \bar{\rho}_v]$ состоит из двух слагаемых

$$E_3[\rho_c, \bar{\rho}_v] = E_3^q[\rho_c, \bar{\rho}_v] + F[\rho_c, \bar{\rho}_v]. \quad (1.47)$$

Первое слагаемое – это кулоновская энергия взаимодействия остовных электронов с почти свободными электронами

$$E_3^q[\rho_c, \bar{\rho}_v] = \sum_{i \neq j} \left[\frac{n_c n_v}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{n_v \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|)}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} dV \right] - \sum_i \left[\int \frac{n_c \rho_v(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} dV - \int \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r}' - \vec{R}_i|) \bar{\rho}_v(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' \right]. \quad (1.48)$$

Второе слагаемое включает в себя: ортогонализационную энергию E_n ; обменную и корреляционную энергии взаимодействия между остовными и почти свободными электронами; энергию гибридизации E_{sd} для d - переходных металлов.

Явный вид $F[\rho_c, \bar{\rho}_v]$ неизвестен. Будем искать его в виде параметризованного функционала в локальном приближении

$$F[\rho_c, \bar{\rho}_v] = \int \varepsilon(\rho_c(\vec{r}), \bar{\rho}_v(\vec{r}), \vec{r}, \{\gamma_i\}) dV, \quad (1.49)$$

где $\{\gamma_i\}$ – неизвестные параметры. Вследствие слабого перекрывания остовных электронов соседних атомов удобно представить этот функционал в виде

$$F[\rho_c, \bar{\rho}_v] = \sum_j \int \varepsilon(\rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|), \rho_v(\vec{r}), \vec{r}, \{\gamma_i\}) dV. \quad (1.50)$$

Запись $F[\rho_c, \bar{\rho}_v]$ в аддитивной форме (1.50) позволяет использовать параметры $\{\gamma_i\}$, найденные для идеального металла, при расчете физических свойств более сложных систем, например, сплавов.

Для определения параметров функционала $\{\gamma_i\}$ будем считать, что плотность почти свободных электронов идеального металла известна и равна $\bar{\rho}_0(\vec{r})$. В этом случае функционал $E[\rho]$ должен принимать минимальное значение на $\bar{\rho}_0(\vec{r})$. Поскольку явный вид всех выражений, входящих в (1.36), известен, то можно найти первую вариационную производную энергии $E[\rho]$ по $\bar{\rho}_v(\vec{r})$

$$\frac{\delta E}{\delta \bar{\rho}_v} = \frac{\delta E_1}{\delta \bar{\rho}_v} + \frac{\delta E_3^q[\rho_c, \bar{\rho}_v]}{\delta \bar{\rho}_v} + \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}_v} \sum_j \varepsilon(\rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|), \bar{\rho}_v(\vec{r}), \vec{r}, \{\gamma_i\}), \quad (1.51)$$

которая при произвольной плотности $\bar{\rho}_v(\vec{r})$ будет функцией от радиус-вектора $\vec{r}$. Если подставить в (1.51) истинную кристаллическую плотность $\bar{\rho}_0(\vec{r})$, то из свойства минимальности энергии $E[\rho]$ первая вариационная производная должна быть константой. Значение этой константы определяет химический потенциал μ почти свободных электронов в кристалле.

Тогда формулу

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\delta E_1[\bar{\rho}_v]}{\delta \bar{\rho}_v} \right|_{\bar{\rho}_v = \bar{\rho}_0} + \left. \frac{\delta E_3^q[\rho_c, \bar{\rho}_v]}{\delta \bar{\rho}_v} \right|_{\bar{\rho}_v = \bar{\rho}_0} + \\ & + \left. \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}_v} \sum_j \varepsilon(\rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|), \bar{\rho}_v(\vec{r}), \vec{r}, \{\gamma_i\}) \right|_{\bar{\rho}_v = \bar{\rho}_0} = \mu \end{aligned} \quad (1.52)$$

можно рассматривать как уравнение на определение неизвестной плотности энергии $\varepsilon(\vec{r})$, которое должно выполняться в каждой точке пространства $\vec{r}$. Однако найти $\varepsilon(\vec{r})$ в виде некоторой аналитической функции от $\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r})$, $\bar{\rho}_v(\vec{r})$, $\vec{r}$ и конечного числа параметров γ_i не удастся. Поэтому приходится пользоваться различными модельными выражениями. Подчеркнем, что уравнение (1.52) нужно учитывать при выборе конкретного вида параметризованного функционала, поскольку оно может служить критерием его оптимального выбора.

В качестве основы для задания конкретного вида $\varepsilon(\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}), \bar{\rho}_v(\vec{r}), \vec{r}, \{\gamma_i\})$ используем выражение Гомбаша $\varepsilon_n(\vec{r})$, которое получено для описания ортогонализационной энергии E_n изолированного атома [225, 226],

$$\varepsilon_n(\vec{r}) = \sum_l \varkappa_l r^4 \left\{ [\rho_{c,l}^{\text{ат}}(\vec{r})]^2 + \rho_{c,l}^{\text{ат}}(\vec{r}) \bar{\rho}_{v,l}(\vec{r}) \right\} \bar{\rho}_{v,l}(\vec{r}) + \frac{\bar{\rho}_v(\vec{r})}{8r^2}, \quad (1.53)$$

где $\varkappa_l = \frac{2\pi^4}{(2l+1)^2} \left[1 + \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{n-l-1} \right) \right]$; $\bar{\rho}_v(\vec{r}) = \sum_l \bar{\rho}_{v,l}(\vec{r})$; $\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}) = \sum_l \rho_{c,l}^{\text{ат}}(\vec{r})$; $\rho_{c,l}^{\text{ат}}(\vec{r})$ и $\bar{\rho}_{v,l}(\vec{r})$ – парциальные плотности остовных и валентных электронов; n – главное квантовое, а l – орбитальное число валентных s - и p -электронов.

Учитывая относительно слабую зависимость парциальных плотностей остовных электронов от l , в расчете на один электрон, выражение (1.53) представим в виде

$$\varepsilon_n(\vec{r}) = f(\vec{r}) \bar{\rho}_v(\vec{r}) + \sum_l \varkappa_l r^4 \rho_{cl}^{\text{ат}}(\vec{r}) [\bar{\rho}_{v,l}(\vec{r})]^2 \quad (1.54)$$

Для изолированного атома функция $f(\vec{r})$ при малых значениях r стремится к плюс бесконечности как $\frac{1}{r}$. Чтобы избежать расходимости в химическом потенциале, определяемом формулой (1.52), функция $f(\vec{r})$ для металлов должна при малых r асимптотически приближаться к функции вида $\frac{Z}{r}$. Такое асимптотическое поведение обусловлено вкладом в μ кулоновской энергии $E_q[\rho]$. Поэтому в данной работе плотность энергии $\varepsilon(\vec{r})$ представлена в следующем параметрическом виде

$$\begin{aligned} \varepsilon(\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}), \bar{\rho}_v(\vec{r}), \vec{r}, \{\gamma_i\}) = \\ = \frac{Z}{r} e^{-\gamma_1 r} \bar{\rho}_v(\vec{r}) + \sum_l \varkappa_l r^4 \rho_{cl}^{\text{ат}}(\vec{r}) [\bar{\rho}_{v,l}(\vec{r})]^2 + \gamma_2 [\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r})]^{\gamma_3} r^{\gamma_4} [\bar{\rho}_v(\vec{r})]^{\gamma_5} \end{aligned} \quad (1.55)$$

Первое слагаемое в (1.55) дает правильное асимптотическое поведение μ при малых r вблизи ядра каждого атома, а последнее – в наиболее общем виде позволяет учесть зависимость плотности энергии от распределения остовных и почти свободных электронов.

Из предыдущих формул данного раздела следует, что все слагаемые, кроме кулоновской составляющей $E_q[\rho]$, записаны в локальном виде и их расчет не вызывает трудностей. Для облегчения вычисления $E_q[\rho]$ представим $\bar{\rho}_v(\vec{r})$ в виде

разложения по базису некоторых псевдоатомных функций, центрированных на узлах кристаллической решетки,

$$\bar{\rho}_v(\vec{r}) = \sum_j \bar{\rho}_v^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|, \{\beta_i\}), \quad (1.56)$$

где $\bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}, \{\beta_i\})$ – псевдоатомная функция, зависящая от набора параметров $\{\beta_i\}$. Запись кристаллической плотности почти свободных электронов в виде (1.56) существенно облегчает процедуру нахождения неизвестных параметров $\{\gamma_i\}$. Кулоновскую составляющую $E_q[\rho]$, с учетом выбора энергии изолированных ионов в качестве начала отсчета, запишем в виде

$$\begin{aligned} E_q[\rho] = N \bigg\{ & - \int \frac{Z}{r} \bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}, \{\beta_i\}) dV \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{[2\rho_c^{\text{ат}}(r) + \bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}, \{\beta_i\})] \bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}', \{\beta_i\})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \iint \frac{\rho^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \rho^{\text{ат}}(|\vec{r}' - \vec{R}_j|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' - \right. \\ & \left. - 2 \int \frac{Z_i \rho^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} dV \right\} \bigg\}, \quad (1.57) \end{aligned}$$

где $\rho^{\text{ат}}(r) = \rho_c^{\text{ат}}(r) + \rho_v^{\text{ат}}(r, \{\beta_i\})$.

Пусть значения параметров $\{\beta_i^0\}$ соответствуют плотности почти свободных электронов $\bar{\rho}_0(\vec{r})$. Поскольку теперь плотность $\bar{\rho}_v(\vec{r})$ является функцией параметров $\{\beta_i\}$, то и полную энергию кристалла можно рассматривать как функцию $E(\{\beta_i\})$ тех же параметров. Таким образом, энергия кристалла $E(\{\beta_i\})$ при заданном равновесном объеме Ω_0 должна принимать минимальное значение при значениях этих параметров, равных $\{\beta_i^0\}$. Это приводит к следующей системе уравнений для определения $\{\gamma_i\}$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \beta_i} \right|_{\substack{\{\beta_i\} = \{\beta_i^0\} \\ \Omega = \Omega_0}} = 0. \quad (1.58)$$

В работе [193] нами проведено обсуждение вопроса о соотношении условий (1.52) и (1.58). Показано, что в случае конечного числа параметров β_i эти условия не являются эквивалентными.

Для нахождения значений $\{\gamma_i\}$ потребуем, чтобы функционал $E[\rho]$ принимал минимальное значение на заданной плотности почти свободных электронов $\bar{\rho}_0(\vec{r})$ и правильно описывал равновесные свойства идеального металла (равновесный объем Ω_0 и объемный модуль упругости второго порядка B_0). Для простоты записи формул положим в (1.56) $i=1$, то есть будем считать, что псевдоатомная функция почти свободных электронов металла задается одним параметром β . Кроме того, учтем следующее обстоятельство. Поскольку плотность почти свободных электронов при равновесном объеме Ω_0 представлена в виде суперпозиции псевдоатомных плотностей, то будем считать, что это представление справедливо и при других значениях объема Ω вблизи Ω_0 . Это условие зададим уравнением

$$\left. \frac{d\beta_p(\Omega)}{d\Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0} = 0, \quad (1.59)$$

где β_p - параметр, определяющий вид распределения кристаллической плотности, соответствующей минимальному значению полной энергии при объеме Ω .

Уравнение (1.59) эквивалентно уравнению $\left. \frac{\partial E}{\partial \beta} \right|_{\Omega=\Omega_0+\Delta} = 0$ при малых Δ и $\beta=\beta_0$ облегчает вычисление модуля всестороннего сжатия B . Это связано с тем, что при заданной кристаллической структуре металла его полная энергия зависит явно от объема Ω через координаты ядер $\{\vec{R}_j\}$ и неявно – через зависимость β_p от Ω . Условие (1.59) помогает избавиться от этой неявной зависимости. Таким образом, для определения значений параметров $\{\gamma_i\}$ имеем систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E}{\partial \beta} \Big|_{\substack{\beta=\beta_0 \\ \Omega=\Omega_0}} = 0; \\ \frac{\partial E(\Omega, \beta)}{\partial \Omega} \Big|_{\substack{\beta=\beta_0 \\ \Omega=\Omega_0}} = 0; \\ \frac{\partial E}{\partial \beta} \Big|_{\substack{\Omega=\Omega+\Delta \\ \beta=\beta_0}} = 0; \\ B = \Omega \frac{\partial^2 E(\Omega, \beta)}{\partial^2 \Omega} \Big|_{\substack{\Omega=\Omega_0 \\ \beta=\beta_0}} = B_0 \end{array} \right. \quad (1.60)$$

Здесь B_0 - экспериментальное значение модуля всестороннего сжатия металла. Первые два уравнения в системе (1.60) являются необходимым условием минимума $E[\rho]$ на заданных плотности почти свободных электронов $\bar{\rho}_0(\vec{r})$ и равновесном объеме Ω_0 . При нахождении минимума нужно учитывать еще и достаточное условие, которое имеет вид

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \Omega^2} \Big|_{\substack{\Omega=\Omega_0 \\ \beta=\beta_0}} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \beta^2} \Big|_{\substack{\beta=\beta_0 \\ \Omega=\Omega_0}} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \Omega \partial \beta} \Big|_{\substack{\Omega=\Omega_0 \\ \beta=\beta_0}} \right)^2 > 0. \quad (1.61)$$

Система уравнений (1.60) – (1.61) решается для каждого интересующего нас идеального металла, и вычисляются параметры модельного функционала $\{\gamma_i\}$. Корректность полученных параметризованных функционалов электронной плотности проверяется расчетом тех свойств идеальных металлов, которые не использовались в процессе определения параметров $\{\gamma_i\}$. Минимальность функционала $E[\rho]$ на правильной электронной плотности приводит к тому, что неточность $\Delta(\vec{r})$ в описании кристаллической плотности $\rho(\vec{r}) = \bar{\rho}_0(\vec{r}) + \Delta(\vec{r})$ приводит к ошибке в энергии, имеющей второй порядок малости по $\Delta(\vec{r})$,

$$E[\rho] = E[\bar{\rho}_0] + O(\Delta^2). \quad (1.62)$$

Это делает возможным в расчетах интегральных свойств твердых тел, которые определяются энергией E , использовать приближенные выражения для $\rho(\vec{r})$. Одним из таких приближений является представление плотности почти свободных электронов в виде (1.56). Как показано в [227], такое представление

очень хорошо воспроизводит кристаллическую валентную плотность в легких щелочных металлах, если в качестве $\rho_v^{\text{ат}}(\vec{r})$ используется соответствующая электронная плотность изолированных атомов. Исследования, выполненные в рамках подхода Кима-Гордона и его модифицированных версиях, подтверждают достаточно высокую точность представления кристаллической плотности $\bar{\rho}_v(\vec{r})$ в виде суперпозиции атомных плотностей для веществ с замкнутыми электронными оболочками. Применение данного формализма к системам с незамкнутыми оболочками возможно благодаря специальной процедуре по нахождению псевдоатомных плотностей $\bar{\rho}_v^{\text{ат}}$ [228], число которых может превышать число атомов в системе.

В развиваемой модели [194] для аппроксимации кристаллической плотности почти свободных электронов используется сумма (1.56), где в качестве $\bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r})$ выбираются атомные псевдоплотности. Для задания $\bar{\rho}_v^{\text{ат}}$ применяются слэтеровские функции, зависящие от параметров β_i ,

$$\bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}, \{\beta_i\}) = \sum_{i=1}^k B_i n 1_i^v r^{\alpha_i} \exp(-\beta_i r), \quad (1.63)$$

где $\sum_{i=1}^k n 1_i^v = n_v$; $B_i = \beta_i^{\alpha_i+3} / (4\pi(\alpha_i + 2)!) -$ нормировочный множитель;

$\{\alpha_i\}$ - целые числа. Параметры α_i и β_i определяются из наилучшего совпадения $\bar{\rho}_v^{\text{ат}}$ с плотностями валентных s - и p -электронов изолированного атома.

Ранее нами для задания кристаллической плотности остовных электронов использовалась суперпозиция атомных плотностей (1.42). Поскольку в качестве начала отсчета энергии твердого тела выбрана энергия изолированных атомов, то вклад в энергию связи, обусловленный ионной подсистемой, будут давать лишь те области, в которых перекрывание остовных оболочек соседних атомов значительно. В связи с этим, достаточно задать правильное поведение $\rho_c(\vec{r})$ в области вблизи середины межатомного расстояния, которое определяется радиусом сферы Вигнера-Зейтца R_c .

Представим плотность остовных электронов каждого атома так же, как плотность почти свободных электронов, в виде (1.63). Тогда суммарная атомная плотность запишется в виде

$$\rho^{\text{ат}}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^t B_n n 1_n r^{\alpha_n} \exp(-\beta_n r), \quad (1.64)$$

где

$$\sum_{n=1}^t n 1_n = n_v + n_c = Z; \quad t - \text{общее число слэтеровских функций.}$$

Использование выражения (1.64) позволило аналитически вычислить интегралы, входящие в (1.57), для кулоновской составляющей $E_q[\rho]$ и получить удобные для ее расчета формулы [193]:

$$\begin{aligned} E_q[\rho] = N \left\{ \frac{1}{2} \iint \frac{[2\rho_c^{\text{ат}}(\vec{r}) + \bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r})]\bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' - \int \frac{Z}{r} \bar{\rho}_v^{\text{ат}}(\vec{r}) dV \right\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \iint \frac{\rho^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \rho^{\text{ат}}(|\vec{r}' - \vec{R}_j|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' - \right. \\ \left. - 2 \int \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \rho^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|) dV dV' \right\} = N I_1 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} I_{ij} \\ = N \left[I_1 + \frac{1}{2} \sum_j p_j I_{oj} \right]. \end{aligned} \quad (1.65)$$

Здесь p_j – число атомов, находящихся на координационной сфере радиуса $\vec{R}_{0j}$,

$$\begin{aligned} I_1 = -\frac{N_t^2 \beta_t}{2(\alpha_t + 2)} \times \\ \times \left[1 + \frac{1}{(\alpha_t + 2)!} \sum_{k=-1}^{\alpha_t} \frac{(\alpha_t + 1 - k)(\alpha_t + k + 2)!}{(k + 1)! 2^{\alpha_t + 3 + k}} \right] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{N_t \beta_t^{\alpha_t+3}}{(\alpha_t+2)!} \sum_{n=1}^{t-1} \frac{N_n}{(\alpha_n+2)} x \\
& \times \sum_{k=-1}^{\alpha_n} \frac{(\alpha_n+1-k)(\alpha_t+k+2)! \beta_n^{k+1}}{(k+1)! (\beta_n+\beta_t)^{\alpha_t+k+3}}; \tag{1.66}
\end{aligned}$$

$$I_{oj} = n_c \sum_{n=1}^t Q_1^n + \sum_{n,m}^t {}'Q_2^{nm} + \sum_{n=1}^t Q_3^n; \tag{1.67}$$

$$Q_1^n = N_n \exp(-\beta_n R_j) \frac{\beta_n}{\alpha_n+2} \sum_{k=-1}^{\alpha_n} \frac{(\alpha_n+1-k)}{(k+1)!} (\beta_n R_j)^k; \tag{1.68}$$

$$Q_2^{nm} = -\frac{1}{2R_j} \frac{N_n N_m}{(\alpha_n+2)(\alpha_m+2)} \sum_{k=-1}^{\alpha_n} \frac{(\alpha_n+1-k)}{(k+1)!} (\beta_n)^{k+1} x$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{p=0}^{a_m+1} (\beta_m)^{p+1} \sum_{l=0}^p \frac{R_j^l}{(p-l)! l!} (k+p+1-l)! x \\
& \times \left\{ \exp(-\beta_m R_j) \left[\frac{(-1)^{p-l}}{(\beta_n - \beta_m)^{k+p+2-l}} - \frac{1}{(\beta_m + \beta_n)^{k+p+2-l}} \right] + \right. \\
& + \exp(-\beta_n R_j) \sum_{q=0}^{k+p+2-l} \frac{R_j^q}{q!} \left[\frac{(-1)^l}{(\beta_n + \beta_m)^{k+p+2+l-q}} \right. \\
& \left. \left. - \frac{(-1)^{p-l}}{(\beta_n - \beta_m)^{k+p+2+l-q}} \right] \right\} \tag{1.69}
\end{aligned}$$

$$Q_3^n = -\frac{1}{2R_j} \frac{(N_n)^2}{(\alpha_n+2)^2} \exp(-\beta_n R_j) x$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{k=-1}^{\alpha_n} \frac{(\alpha_n + 1 - k)}{(k + 1)!} \sum_{p=0}^{\alpha_n+1} \sum_{l=0}^p \frac{1}{(p-l)! l!} \times \\
& \times \left\{ (-1)^{p+l} \frac{(\beta_n R_j)^{k+p+2}}{k+p+2-l} - \right. \\
& \left. \times \left\{ -\frac{(\beta_n R_j)^l (k+p+1-l)!}{2^{k+p+2-l}} \left[1 - (-1)^l \sum_{q=0}^{k+p+1-l} \frac{(2\beta_n R_j)^q}{q!} \right] \right\} \right\}. \quad (1.70)
\end{aligned}$$

Таким образом, кулоновскую энергию $E_q[\rho]$ удалось записать только через сумму энергий парных взаимодействий I_{0j} и собственную энергетическую часть I_1 .

Выражение (1.67) после простых преобразований запишем в виде, значительно снижающем объем вычислений,

$$J_{0j} = \sum_{n=1}^t \left(2 \sum_{\substack{m \\ m \geq n}}^t N_m - N_n \right) Q_1^n + 2 \sum_{\substack{n,m \\ n > m}}^t Q_2^{nm} + \sum_{n=1}^t Q_3^n. \quad (1.71)$$

При выводе формул (1.66 – 1.71) считали, что для аппроксимации каждой парциальной плотности $\rho_{nl}^{\text{ат}}(r)$ используется лишь одна слэтеровская функция. Параметры α_{nl} и β_{nl} этих функций определялись в [216] из условия наилучшего совпадения соответствующих $\rho_{nl}^{\text{ат}}(r)$ с плотностями электронов в атоме $\rho_{nl}(r)$, которые строились с помощью затабулированных в [229] волновых функций Германа-Скилмана. Это условие достигается минимизацией следующей функции

$$f = \sum_{i=1}^{k'} \left(1 - \rho_{nl}(r_i) / \rho_{nl}^{\text{ат}}(r_i) \right)^2, \quad (1.72)$$

где k' – число точек, в которых происходит привязка. Точки r_i выбирались в областях плавного спада парциальных плотностей $\rho_{nl}(r)$.

Подчеркнем, что для Ni рассматривалась конфигурация $3d^9 4s^1$, для Ti – $3d^2 4s^1 4p^1$. Поскольку в [229] последняя конфигурация не рассчитывалась, при

аппроксимации использовались результаты, полученные в [229] для $Ti(3d^2 4s^2)$. При этом изменяли соответствующие числа заполнения и предполагали, что плотности $4s$ - и $4p$ -электронов одинаковы. Для Al брали конфигурацию $3s^2 3p^1$, причем считали, что $3s$ - и $3p$ -электронные плотности совпадают.

Согласно экспериментальным данным [230] Ni, Cu, Al при низких температурах являются ГЦК металлами, а Ti реализуется в гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре. Поскольку ГЦК и ГПУ решетки содержат одинаковое число атомов на двух первых координационных сферах (решетки являются плотноупакованными), то энергия связи металла будет относительно слабо зависеть от структуры. В связи с этим все расчеты по нахождению параметров $\{\gamma_i\}$ были проведены для ГЦК решеток.

Модельные параметры $\{\gamma_i\}$, входящие в (1.55), были найдены в [194] путем минимизации таким образом, чтобы максимально точно удовлетворялись формулы (1.60), (1.61). Данная процедура аналогична решению системы интегродифференциальных уравнений, поэтому, хотя для определения пяти неизвестных $\{\gamma_i\}$, существует пять уравнений, нельзя говорить об единственности найденного решения. На основании вышесказанного можно сделать вывод, что построенный функционал электронной плотности $E[\rho]$ точно описывает равновесный объем Ω_0 и объемный модуль упругости B рассматриваемых металлов и с достаточной степенью точности является минимальным на заданной кристаллической электронной плотности, о чем свидетельствует малость частных производных энергии по параметру плотности почти свободных электронов β .

Представляет интерес расчет тех свойств чистых металлов, которые не использовались в процессе выбора параметров модельного функционала электронной плотности. Сравнение их с экспериментальными значениями позволит судить о корректности сделанных в работе приближений. Для всех рассматриваемых металлов были вычислены энергии связи и сдвиговые модули упругости второго порядка C_{44} и C' (таблица 1.2.). Из анализа этих значений можно увидеть, что энергия связи хорошо согласуется с экспериментальными

значениями. Максимальное отклонение, равное 10 %, получено для Ni. Значение модуля C_{44} удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для всех металлов, за исключением Al, для которого рассчитанное значение C_{44} , более чем в 2 раза, превышает экспериментальное значение. Для Al, для которого число почти свободных электронов велико и равно трем, такое отличие обусловлено выбором электронной плотности $\rho_0(\vec{r})$ в виде суперпозиции сферически симметричных псевдоатомных плотностей, поскольку для Al такой выбор не описывает правильно анизотропию в распределении электронного заряда. Теоретическое значение модуля сдвига C' качественно согласуется с экспериментальными данными. Для металлов Ni и Cu число почти свободных электронов равно 1, и вклад, обусловленный этими электронами, в величину сдвиговых модулей мал.

Таблица 1.2 – Рассчитанные и экспериментальные значения энергии связи $E_{\text{св}}$ и сдвиговых модулей упругости C_{44} и C' [194] для металлов

Металл	$E^{\text{св}}$	$E_{\text{экс}}^{\text{св}}$ [192]	C_{44}	$C_{44}^{\text{экс}}$ [231]	C'	$C'_{\text{экс}}$ [231]
Al	-2,093	-2,080	0,00283	0,00107	0,00092	0,00089
Ti	-0,949	-0,931	0,00286	-	0,00048	-
Ni	-0,395	-0,443	0,00367	0,00448	0,00096	0,00188
Cu	-0,422	-0,412	0,00258	0,00278	0,00065	0,00087

Анализ вкладов в рассчитываемые характеристики от основной подсистемы показал, что короткодействующие силы отталкивания, возникающие из-за перекрытия плотностей 3d- электронов между ближайшими атомами, дают значительный вклад в рассчитанные значения модулей упругости. В процентном отношении этот вклад в значения B , C_{44} и C' составляет, соответственно, для Ti – 13 %, 10 % и 24 %; для Cu – 45 %, 52 % и 75 %; для Ni – 58 %, 62 % и 83 %. Максимальное влияние d- электронов на упругие свойства Ni обусловлено тем, что этот металл имеет наименьший равновесный объем и более протяженные, чем в меди, 3d- оболочки.

В титане из-за его большого объема и малого числа d - электронов короткодействующее межатомное взаимодействие значительно слабее влияет на рассчитываемые упругие характеристики. Важность правильного описания плотности d - электронов подтверждается тем фактом, что незначительное ее перераспределение приводит к существенным изменениям в сдвиговых модулях упругости. Например, для Cu изменение параметра β с 5,331 до 5,301 (0,56 %), приводящее к незначительному расширению $3d$ - оболочки, обуславливает увеличение модулей сдвига C_{44} - с 0,00258 до 0,00266 (3,1 %), C' - с 0,00065 до 0,00068 (4,1 %). Для Ni данные закономерности проявляются еще более сильно, а именно: изменение параметра β - с 5,210 до 5,115 (1,73 %) приводит к увеличению модулей сдвига C_{44} - с 0,00367 до 0,00409 (11,4 %), а C' - с 0,00096 до 0,00108 (13,1%).

Таким образом, на основании результатов наших исследований [194, 216] можно сделать вывод, что большие значения модулей упругости второго порядка, свойственные $3d$ - металлам, в значительной степени определяются силами короткодействующего отталкивания между $3d$ - оболочками соседних атомов. Для описания специфики этого взаимодействия необходимо правильно задавать поведение соответствующей электронной плотности в области перекрывания. Хорошим приближением для описания кинетической и обменной энергии, обусловленной данным межатомным взаимодействием, являются формулы (1.45) и (1.46), полученные в рамках подхода Кима-Гордона и использующие выражения, свойственные теории Томаса-Ферми-Дирака.

Полученные результаты свидетельствуют о корректности предложенной модели для описания характеристик чистых металлов, что позволяет применить ее для расчета физических свойств более сложных систем, например, сплавов.

В рамках этого подхода автором диссертации были произведены расчеты термодинамических характеристик значительного числа бинарных сплавов на основе Cu , Ni и Al . Результаты этих исследований в соавторстве с Кузнецовым В.М. и Переваловой В.Ф. были опубликованы в работах [232-235].

В [232] для системы Ni-Al были рассчитаны энергии образования, равновесные объемы и переносы заряда почти свободных электронов в неупорядоченных ГЦК (A1) и ОЦК (A2)-сплавах, а также аналогичные характеристики для полностью упорядоченных сплавов стехиометрического состава со сверхструктурами B2, $L1_0$ и $L1_2$. Показано, что в упорядоченных сплавах атомам Ni энергетически выгоднее находиться в узлах кристаллической решетки, окруженных более легкими атомами Al. При таком расположении атомов наблюдается максимальный перенос заряда и практически отсутствуют силы отталкивания между остоновыми электронами соседних атомов. Энергии образования и равновесные объемы упорядоченных фаз, а также ширина области гомогенности α -твердого раствора на основе Ni хорошо согласуются с экспериментальными значениями и позволяют на основе используемой модели сил связи в кристалле качественно правильно объяснить основные закономерности образования фаз в этой системе.

В [233] были исследованы системы сплавов Cu-Al и Ni-Cu, которые имеют качественно различные диаграммы состояния. В Cu-Al реализуются несколько упорядоченных фаз, а в Ni-Cu образуется непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций компонентов. Проведенные расчеты энергии образования для сплава эквиатомного состава CuAl показали, что из двух рассмотренных сверхструктур B2 и $L1_0$, также как и для сплава NiAl [232], меньшей энергией обладает сверхструктура B2. Ее выгодность определяется максимальным значением переноса заряда почти свободных электронов, по сравнению с $L1_0$, и практическим отсутствием сил отталкивания между остоновыми электронами соседних атомов. Используемая модель сил связи также позволяет объяснить разницу в величине энергии образования для сплавов систем Cu-Al и Ni-Al, которая определяется более сильным взаимодействием остоновых электронов с почти свободными в NiAl, поскольку, например, перенос заряда для сплава NiAl (B2) больше переноса заряда сплава CuAl (B2) на 0,059.

В системе Ni-Cu перенос заряда незначительный и особенности в сплавообразовании в основном объясняются характером взаимодействия между

основными электронами соседних атомов. Величина этого взаимодействия больше для ОЦК-структуры по сравнению с ГЦК, поскольку в ОЦК-решетке радиус первой координационной сферы меньше. Это приводит к тому, что как для чистых металлов, так и для сплавов системы Ni-Cu более выгодной является ГЦК-структура.

Согласно [236], максимальная энтальпия образования твердого раствора Ni-Cu наблюдается при 35 атомных процентах Cu и составляет величину $\Delta H = (0,00068 \pm 0,00016)$ ат. ед./ат. при $T = 973$ К. В наших расчетах [233] максимум энергии образования $\Delta H = (0,00024 \pm 0,0001)$ ат. ед./ат. приходится на концентрацию 45 ат.%. Сплавы системы Ni-Cu должны быть распадающимися во всем интервале концентраций компонентов из-за положительных значений энергии образования. Температура распада, оцененная в рамках теории Горского-Брегга-Вильямса для сплава $Ni_{0,5}-Cu_{0,5}$, равна 90 К.

Экспериментально область несмешиваемости в сплавах Ni-Cu обнаружена не была. Это говорит, по-видимому, о незначительной подвижности атомов при столь низких температурах.

Анализ результатов исследований, опубликованных нами в работах [232-235], показал, что энергия образования сплавов ΔH слабо зависит от перераспределения плотности почти свободных электронов при переходе от чистых металлов к сплаву и определяется в основном переносом заряда между ячейками Вигнера-Зейтца, центрированными на атомах разного сорта. В связи с этим мы упростили процедуру расчета термодинамических свойств сплавов, записав формулу для полной энергии сплава в рамках метода ячеек [237]. Это позволило рассчитать термодинамические свойства большого числа сплавов на основе щелочных и благородных металлов [238-241].

В заключение подчеркнем, что в рамках предложенной модели сил связи параметрически задана только составляющая $E_3[\rho_c, \bar{\rho}_v]$, которая описывает взаимодействие остовных электронов с почти свободными. Если считать, что характер взаимодействия остовных электронов с почти свободными не меняется

для каждого атома в твердом теле в зависимости от положения и сорта окружающих его атомов, то, поставив вариационную задачу на нахождение распределения плотности почти свободных электронов и равновесного объема Ω_0 , можно найти полную энергию систем с ограниченной трансляционной симметрией. В частности, возможно использование предложенного подхода для расчета физических свойств поверхностей в металлах [242] и металлических ультрадисперсных частиц [243].

1.3 Энергии многочастичных межатомных взаимодействий

В предыдущем параграфе был описан метод параметризованных функционалов электронной плотности, с помощью которого нам удалось построить уравнения состояния металлов [244] и сплавов [234,245], а также рассчитать термодинамические свойства большого числа сплавов на основе щелочных, 3d-переходных и благородных металлов со структурами A1, A2, B2, L1₀ и L1₂ [232-235]. Свойства фаз с более сложными кристаллическими структурами рассчитаны не были в связи с громоздкостью вычислений. Также не были построены межатомные потенциалы взаимодействия, которые, как известно, важны для компьютерного моделирования физических процессов в твердом теле, например методами молекулярной динамики или атомных функций плотности.

Молекулярно-динамические расчеты с использованием параметризованных функционалов электронной плотности из п. 1.2 требуют неоправданно больших затрат машинного времени. Поэтому в кандидатских диссертациях Бадаевой (Переваловой) В.Ф. [246] и Руденского Г.Е. [247], выполненных под руководством Кузнецова В.М. и Каминского П.П., в рамках метода параметризованных функционалов электронной плотности [193, 194, 235] была предложена [238, 246, 247] методика построения многочастичных потенциалов взаимодействия, которые использовались в расчетах свойств фаз со сложными кристаллическими решетками [248, 249], в том числе и под давлением [245, 250-252], а также в молекулярно-динамических расчетах [254] физических процессов

в металлах и сплавах. Основные особенности вышеупомянутой методики будут изложены в тексте данного параграфа.

Напомним, что в нашем подходе полная энергия твердого тела (1.36) представлена в виде трех слагаемых (1.37), (1.43) и (1.47). Запишем энергию почти свободных электронов $E_1[\bar{\rho}_v]$ в следующем общем виде

$$E_{1m}[\bar{\rho}_v] = \sum_{m=1}^5 E_{1m}[\bar{\rho}_v] \quad (1.73)$$

где слагаемые с $m=2, 3$ соответствуют кинетической энергии почти свободных электронов (1.39), с $m=4$ – обменной энергии (1.40), с $m=5$ – корреляционной энергии (1.41). Первое слагаемое ($m=1$) в формуле (1.73) определяет кулоновскую энергию (1.38) взаимодействия почти свободных электронов с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Данная кулоновская энергия изначально была записана нами в (1.65) через парные потенциалы взаимодействия. Расчет остальных слагаемых в $E_{1m}[\bar{\rho}_v]$ можно провести только численно, поскольку для описания кинетической и обменно-корреляционной энергий почти свободных электронов используются выражения, содержащие не берущиеся в аналитической форме тройные интегралы по ячейкам Вигнера-Зейтца $E_{1m} = \int \varepsilon_{1m}(\bar{\rho}_v) dV$.

Для представления этих интегралов в виде суммы потенциалов межатомных взаимодействий для металлов, также как и в работе [253], проведем разложение подынтегральных выражений по отклонению кристаллической псевдоплотности почти свободных электронов $\bar{\rho}_v(\vec{r})$ от ее среднего значения $\tilde{\rho}_v$

$$\Delta\rho_v(\vec{r}) = \bar{\rho}_v(\vec{r}) - \tilde{\rho}_v \quad (1.74)$$

При этом учтем условие электронейтральности кристалла в целом

$$\int \Delta\rho_v(\vec{r}) dV = 0. \quad (1.75)$$

Результат разложения для $m=2, 4, 5$ запишем в следующем общем виде

$$E_{1m} = V \left[\varepsilon_{1m}(\tilde{\rho}) - \frac{1}{2} \tilde{\rho}_v^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_{1m}}{\partial \bar{\rho}_v^2} \Big|_{\tilde{\rho}_v} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{1m}}{\partial \bar{\rho}_v^2} \Big|_{\tilde{\rho}_v} \times$$

$$\times \sum_{j \neq 0} \int \bar{\rho}_v^{\text{at}}(r) \bar{\rho}_v^{\text{at}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|) dV. \quad (1.76)$$

Последнее слагаемое в формуле (1.76) содержит так называемые интегралы перекрытия псевдоатомных слэтеровских функций $\bar{\rho}_v^{\text{at}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)$, центрированных на разных узлах кристаллической решетки $\vec{R}_j$.

Градиентное слагаемое в (1.39), учитывающее неоднородность плотности почти свободных электронов, является поправкой второго порядка малости к их кинетической энергии. Поэтому в разложении подынтегрального выражения ограничимся нулевым членом по $\Delta\rho(\vec{r})$

$$E_{13} = \frac{1}{72\bar{\rho}} \cdot \int |\nabla \bar{\rho}_v^{\text{at}}(r)|^2 dV + \frac{1}{72\bar{\rho}} \sum_{j \neq 0} \int \frac{\partial \bar{\rho}_v^{\text{at}}(r)}{\partial r} \cdot \frac{\partial \bar{\rho}_v^{\text{at}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)}{\partial |\vec{r} - \vec{R}_j|} \times \\ \times \frac{\vec{r}(\vec{r} - \vec{R}_j)}{r|\vec{r} - \vec{R}_j|} dV \quad (1.77)$$

В случае идеального бесконечного кристалла средняя плотность должна выбираться в виде $\bar{\rho}_v = n_v/v$, где n_v - число почти свободных электронов, приходящихся на один атом. Рассчитанная по (1.76) энергия почти свободных электронов в пределах 5-7 % согласуется с прямыми численными расчетами E_1 по (1.39-1.41) методом специальных точек. При моделировании кристалла с точечным дефектом, например с вакансией, объем сплава необходимо увеличивать из-за переноса удаленного из решетки атома на поверхность кристалла. Для кристаллов со свободной поверхностью [254], необходимо вводить эффективное распределение средней плотности $\bar{\rho}_v^{\text{surf}}(z)$ вблизи свободной поверхности. Разложение в данном случае нужно проводить по величине $\Delta\rho_v(\vec{r}) = \rho_v(\vec{r}) - \bar{\rho}_v^{\text{surf}}(z)$. Данный подход также позволяет моделировать локальные изменения плотности вблизи иных типов дефектов (например, пор).

Для представления энергии остовных электронов (1.43) через парные потенциалы взаимодействия запишем ее в следующем общем виде

$$E_2[\rho_c] = E_2^q[\rho_c] + \sum_{m=2}^4 \varepsilon_{2m}(\rho_c) dV, \quad (1.78)$$

где первое слагаемое определяет кулоновскую энергию взаимодействия остовных электронов с соответствующими ионными остовами (1.44), а индекс суммирования m нумерует слагаемые, описывающие кинетическую (1.45) и обменную (1.46) энергии остовной подсистемы.

Для расчета корреляционной энергии используем Гомбашевское слагаемое (1.41), в которое подставлена плотность остовных электронов $\rho_c(\vec{r})$ вместо плотности почти свободных электронов $\bar{\rho}_v(\vec{r})$.

Как и раньше, за начало отсчета полной энергии металла выбрана энергия ионных остовов изолированных атомов. Кроме того, как отмечалось в разделе 1.2, в нашем подходе плотность остовных электронов в кристалле записывается в виде суперпозиции сферически симметричных атомных плотностей

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_{j=0} \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|) \equiv \frac{1}{2} \sum_j W_2(R_j), \quad (1.79)$$

где каждая атомная функция имеет вид так называемых функций Слэтера (1.64). Параметры этих функций подбираются путем аппроксимации атомных функций Германа-Скиллмана [229], причем для каждой остовной орбитали используются две слэтеровские функции.

Такой подход позволил нам [253], по аналогии с работой Кима-Гордона [211], записать энергию остовной подсистемы чистого металла в следующем виде

$$\begin{aligned}
E_1[\rho_c] = & \frac{1}{2} \sum_j \left\{ \frac{z_c^2}{R_j} + \iint \frac{\rho_c^{\text{ат}} \cdot \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' - 2 \int \frac{z_c \rho_c^{\text{ат}}(r)}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} dV \right. \\
& + \sum_{m=2}^4 \int [\varepsilon_{2m}(\rho_c^{\text{ат}}(r) + \rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)) - \varepsilon_{2m}(\rho_c^{\text{ат}}(r) \\
& \left. - \varepsilon_{2m}(\rho_c^{\text{ат}}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)))] dV. \quad (1.80)
\end{aligned}$$

Абсолютные значения потенциалов взаимодействия $W_2(R_j)$ определяются степенью перекрытия остовных оболочек соседних атомов. Если остовные электронные оболочки практически не перекрываются, как например в Al, то и значения потенциалов $W_2(R_j)$ близки к нулю. В конкретных расчетах, например, методом молекулярной динамики, потенциалы $W_2(R_j)$ необходимо вычислять численно по (1.80) и аппроксимировать кубическими полиномами.

Наибольшую сложность при проведении расчетов представляют слагаемые энергии взаимодействия E_3 из (1.47) для подсистем остовных и почти свободных электронов. Причем в наших работах разных лет использовались отличные друг от друга параметризованные выражения для описания энергии взаимодействия остовных и почти свободных электронов [194, 235, 247].

В работе [247] энергия взаимодействия подсистем остовных и почти свободных электронов в металле E_3 (1.47) была записана в виде:

$$E_3 = \sum_j \int W_3(|\vec{r} - \vec{R}_j|, \rho_v(\vec{r}), \{\gamma_i\}) \rho_v(\vec{r}) dV \quad (1.81)$$

где W_3 – локальный псевдопотенциал, действующий на приходящую в точку $\vec{r}$ плотность почти свободных электронов $\rho_v(\vec{r})$. Этот псевдопотенциал задается некоторым набором параметров $\{\gamma_i\}$, которые для каждого исследуемого металла вычисляются в результате подгонки под условие минимума полной энергии на выбранной плотности почти свободных электронов, под экспериментальные значения равновесного объема, модуля всестороннего сжатия, сдвигового модуля упругости C_{44} , а также под давления на нулевой изотерме при относительной деформации объема $x=V/V_0=0,8$ и $x=1,2$. Нулевая изотерма аппроксимируется универсальным уравнением состояния в форме Роуза и Смита [255].

В работе [247] для облегчения вычислений проведено разложение псевдопотенциала W_3 по отклонению $\Delta\rho_v(\vec{r})$ плотности почти свободных электронов $\rho_v(\vec{r})$ от величины средней плотности в чистом металле при равновесии. При таком разложении появляются интегралы от произведения трех слэтеровских функций, представляющие собой слагаемые модельного трехчастичного взаимодействия. Они вычисляются с использованием разложения одной из подынтегральных функций плотности в ряд по сферическим гармоникам, при этом учитываются лишь слагаемые нулевого порядка в таком разложении.

Важным условием, которому должна удовлетворять предложенная нами модель сил связи в твердых телах, является стабильность изолированных атомов. Выполнение данного условия существенно, например, при расчетах поверхностных свойств кристаллов, а также при больших растягивающих деформациях кристаллической решетки. Проведенные расчеты подтвердили стабильность изолированных атомов в рамках рассматриваемой модели. Нарушение этого условия означало бы невыполнимость используемой в нашем подходе суперпозиции атомных электронных плотностей для построения суммарной электронной плотности в кристалле.

Таким образом, в рамках интегрального подхода метода функционала электронной плотности удалось с использованием параметризованных выражений для чистых металлов представить полную энергию твердого тела, в том числе сплавов, в виде суммы объемно зависящего слагаемого, потенциалов парного и тройного взаимодействий

$$E = E_0[\tilde{\rho}_v] + \sum_{ij} W(\vec{R}_{ij}, \tilde{\rho}_v) + \sum_{ijk} Q(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{ik}). \quad (1.82)$$

Для сплавов никаких дополнительных параметров теории не вводится, а используются величины, рассчитанные для чистых металлов.

В рамках такого представления были исследованы [247] особенности сплавообразования в системах Ni-Al, Cu-Au. Причем в отличие от работы [232] удалось рассчитать свойства фаз со сложными кристаллическими решетками,

такими как $Ni_3Al_3(D5)$, $Ni_2Al_3(D5_{13})$ и $NiAl_3(D0_{20})$. Кроме вычисленных энергий образования, равновесных объемов сплавов, переносов заряда почти свободных электронов были рассчитаны фононные спектры [247], ударные адиабаты и изэнтропы разгрузки металлов и сплавов [250, 256].

В заключение данного параграфа отметим, что к преимуществам подхода, использующего в расчетах параметризованные функционалы плотности, следует отнести:

1). Наличие реальной возможности проводить расчеты физико-механических характеристик металлов и сплавов, находясь в рамках одной теоретической модели.

2). Отсутствие параметров, определяемых из тех или иных характеристик сплавов, что обуславливает большие возможности для расширения областей приложений и улучшения предсказательной способности нашего подхода применительно к расчетам свойств сплавов.

Следующим шагом в совершенствовании предложенного подхода может стать учет угловой зависимости в слагаемом трехчастичного взаимодействия. В настоящей работе учет трехчастичного вклада произведен в нулевом порядке разложения $\rho_v^{at}(|\vec{r} - \vec{R}_j|)$ по сферическим гармоникам, что эквивалентно равномерному распределению атомной плотности локализованной в узле j -атома по сфере радиуса R_j . В первом порядке разложения псевдопотенциала по сферическим гармоникам, выражение для полной энергии (1.82) дополнится слагаемыми вида:

$$E_{3\theta} = \sum_{i \neq j \neq k} V_1(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{ik}) \cos \theta_{jk}^i, \cos \theta_{jk}^i = \frac{(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{ik})}{|\vec{R}_{ij}| |\vec{R}_{ik}|} \quad (1.83)$$

Эти слагаемые, на наш взгляд, увеличат точность расчета свойств твердых тел с дефектами кристаллической структуры (вакансии, поверхностная энергия и т.д.) на микроскопическом уровне. Такую работу планируется провести в дальнейшем.

Таким образом, полученные в данном разделе работы многочастичные потенциалы пригодны для микроскопического описания движения дефектов при пластической деформации. Они могут служить для расчета входных параметров, используемых при описании деформации на мезоскопическом уровне, в рамках развиваемого далее феноменологического подхода.

Раздел 2 Неупругая обратимая деформация кристалла

Под деформацией твердого тела понимается изменение его геометрии (размеров и/или формы) под действием внешних сил [20,50-71]. Упругая обратимая деформация, когда напряжения и деформация связаны законом Гука, имеет место ниже предела пропорциональности σ_n . Выше предела пропорциональности следует стадия неупругой обратимой деформации. Напряжение и деформация не связаны законом Гука. Кривая «напряжение – деформация» на этой стадии лежит ниже отрезка прямой, описывающей упругую деформацию. При снятии нагрузки образец восстанавливает свою форму, кривая «напряжение – деформация» имеет замкнутую петлю гистерезиса. Для хрупких твердых тел стадия неупругой обратимой деформации завершается разрушением образца. Стадия неупругой обратимой деформации довольно короткая, вклад ее в общую деформацию мал. Поэтому особого внимания на нее обычно не обращают.

Традиционно неупругую обратимую деформацию кристалла связывают с обратимыми смещениями имеющихся в кристалле дефектов различного типа под действием приложенных сил. Этим же объясняется наблюдаемое значение предела пропорциональности. Предполагается, что, если дефектов нет, то кристалл деформируется обратимо вплоть до напряжений, сравнимых с теоретической прочностью.

Фактически при таком подходе происходит неявное отождествление кристаллической решетки и реального кристалла. На самом деле кристаллическая решетка – это модель бесконечного идеального кристалла, одно из возможных состояний кристалла с периодическим распределением атомов. Все возможные дефекты кристаллической решетки являются квантовыми состояниями реального кристалла [178] и описываются атомными функциями плотности [139], которые в области локализации дефекта теряют свою периодичность. В пространстве атомных функций плотности потенциальная энергия системы имеет множество минимумов [257,258]. Расположенные по шкале энергии глубины минимумов образуют энергетический спектр деформируемого кристалла. Самый глубокий

(глобальный) минимум соответствует основному состоянию, все остальные локальные минимумы – метастабильным состояниям. Пространственно-периодические атомные функции плотности, соответствующие метастабильным состояниям, описывают кристаллы с другим типом кристаллической решетки. Непериодическим атомным функциям плотности соответствуют дефекты кристалла, в том числе границы зерен, выделения других фаз и пр. Переход системы из одного минимума в другой предполагает преодоление потенциального барьера, разделяющего соседние минимумы. Это возможно лишь при наличии зародыша, размер которого превышает критическое значение. Если такого зародыша нет, то изменение структуры происходит лишь тогда, когда система становится неустойчивой относительно малых возмущений.

На самом деле при деформации кристалла еще до потери его устойчивости наступает момент, когда глубины соседних минимумов сравниваются. Другими словами, энергетические уровни перекрываются. В этой ситуации за счет электронных переходов между энергетическими уровнями возможен переход системы в другое состояние без преодоления потенциального барьера (эффект Ландау-Зинера [180,182]). Подобные электронные переходы приводят к локальному изменению межатомного взаимодействия, что сопровождается возбуждением дополнительных динамических неупругих смещений атомов и, как следствие, локальной дисторсией кристаллической решетки.

Характерное время возбуждения динамических неупругих (неадиабатических) смещений атомов определяется временем Ландау-Зинера

$$\tau_{LZ} = \Delta / \dot{\Delta}, \quad (2.1)$$

где Δ – расстояние между энергетическими уровнями, а $\dot{\Delta}$ – скорость изменения расстояния между ними [180,183]. Величина Δ зависит от величины деформации, а $\dot{\Delta}$ – от ее скорости. Обратим внимание, что τ_{LZ} не зависит от температуры.

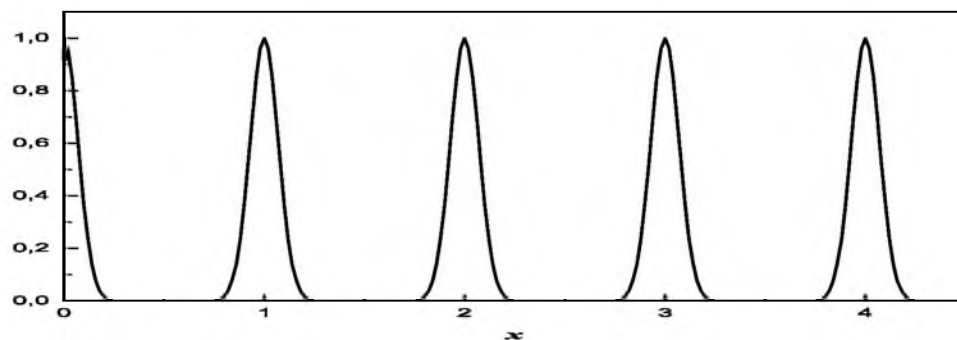
В зависимости от типа и исходной структуры кристалла неадиабатический вклад в деформацию может приводить и к сохранению, и к изменению локального объема. Локальный объем сохраняется, например, при чисто

сдвиговой деформации. Если локальный объем увеличивается, то его обычно называют избыточным [259]. Заметим, что рассматриваемый здесь избыточный объем не связан с флуктуациями плотности при колебаниях атомов.

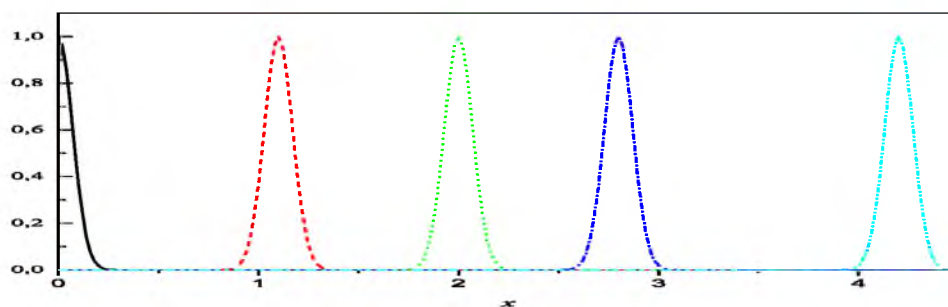
Возможность возбуждения неадиабатических смещений атомов, связанных с электронными переходами между энергетическими уровнями, на этой стадии во внимание не принимается. Обсуждение этого вопроса проведено ниже.

2.1 Параметр порядка в деформируемом кристалле без дефектов. Уравнение эволюции для параметра порядка

Для описания структурных изменений на атомном уровне в деформируемом кристалле будем использовать атомные функции плотности $\rho_\alpha(\vec{r}, t)$, где α – номер компонента, $\vec{r}$ – средние значения координат атомов, t – время, определяемое отношением величины деформации кристалла к скорости деформации [139]. Усреднение по координатам проводится на временах, значительно превышающих характерное время колебаний атомов. На рисунке 2.1 приведены атомные функции плотности, описывающие распределение атомов в одномерной цепочке. На рисунке 2.1a периодическому распределению атомов соответствует либо исходное состояние системы (внешние силы отсутствуют), либо упруго деформированное состояние. Если периодичность в распределении атомов нарушена, как это имеет место на рисунке 2.1 б, то такое распределение характерно для кристалла при неупругой деформации.



а



б

Рисунок 2.1 – Атомные функции плотности для периодического (а) и неперидического (б) распределения атомов

Сам термин «атомные функции плотности» был введен в работе [139], в которой был развит метод моделирования структурных/фазовых превращений на атомном уровне, но на диффузионных временах. Несколько ранее этот метод был назван методом фазового кристаллического поля [133]. Функция $\rho_a(\vec{r}, t)$ может быть получена, по крайней мере, двумя способами. Первый из них (наиболее последовательный) – это решение уравнения Шредингера с помощью подхода функционала электронной плотности. Квадрат волновой функции дает мгновенные значения атомной функции плотности. Второй способ – решение классических уравнений движения атомов, как это имеет место в методе молекулярной динамики. Последующее усреднение квадрата волновой функции (в первом случае), либо координат атомов (во втором случае) на диффузионных временах дает атомную функцию плотности. В дальнейшем предполагается, что атомные функции плотности могут быть найдены при любых граничных условиях.

Заметим, что в работах [133,139] атомные функции плотности находятся из решения кинетических уравнений Ландау-Халатникова

$$\frac{\partial \rho_\alpha(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \sum_{\beta=1}^n \int_V L_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\delta F}{\delta \rho_\beta(\vec{r}', t)} d\vec{r}'. \quad (2.2)$$

Здесь $L_{\alpha\beta}$ – матрица кинетических коэффициентов, определяющих скорость элементарных атомных смещений от точки $\vec{r}$ к точке $\vec{r}'$. Интегрирование ведется по объему системы V . Атомным плотностям соответствует минимум функционала свободной энергии

$$F[\rho_\alpha] = \int_V (\rho_\alpha(\vec{r})) d\vec{r}.$$

Плотность f свободной энергии F в приближении парного взаимодействия между атомами в работе [139] определяется выражением

$$f = \frac{1}{2} \int_V \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}') \rho_\alpha(\vec{r}) \rho_\beta(\vec{r}') d\vec{r}' + k_B T \sum_\alpha \rho_\alpha(\vec{r}) \ln \rho_\alpha(\vec{r}), \quad (2.3)$$

где $W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')$ – парный потенциал взаимодействия между атомами. Из (2.2) видно, что скорость изменения атомной функции плотности $\frac{\partial \rho_\alpha(\vec{r}, t)}{\partial t}$ пропорциональна движущей силе превращения $\frac{\delta F}{\delta \rho_\beta(\vec{r}', t)}$.

Уравнения (2.2) представляют систему нелинейных уравнений в частных производных. Как правило, в уравнения (2.2) при их численном решении вводится дополнительное слагаемое, связанное с наличием тепловых флуктуаций. За счет этих флуктуаций система имеет возможность не задерживаться в локальных минимумах свободной энергии и достигать состояния с наименьшей свободной энергией. В результате уравнения становятся нелинейными стохастическими уравнениями. Решение уравнений (2.2) дает зависящее от времени пространственно-неоднородное распределение атомов. При этом эволюция пространственного распределения атомов протекает на атомных масштабах, но на диффузионных временах.

В дальнейшем будем рассматривать однокомпонентные кристаллы без дефектов. В этом случае неупругая обратимая деформация выше предела пропорциональности связана только с динамическими неупругими смещениями атомов. Обозначим через $\rho_{el}(\vec{r}, t)$ атомную функцию плотности в области упругой деформации. Зная $\rho_{el}(\vec{r}, t)$, можно найти тензор упругой деформации e_{ij} . И, наоборот, зная e_{ij} , можно найти функцию $\rho_{el}(\vec{r}, t)$.

В области неупругой обратимой деформации представим атомную функцию плотности в виде

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_{el}(\vec{r}, t) + \Delta\rho_{nel}(\vec{r}, t). \quad (2.4)$$

Функция $\Delta\rho_{nel}(\vec{r}, t)$ позволяет найти локальное значение неупругой обратимой деформации кристалла $\varepsilon_{nel}(r, t) = \varepsilon_{nel}[\Delta\rho_{nel}(r, t)]$. Ограничимся случаем, когда вблизи порога устойчивости упругой деформации неустойчивой становится только одна мода. Тогда функцию $\Delta\rho_{nel}(\vec{r}, t)$ можно представить в виде [260,261]

$$\Delta\rho_{nel}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2}\tilde{q}[\exp(i\vec{k}\vec{r}) + \exp(-i\vec{k}\vec{r})], \quad (2.5)$$

где $\vec{k}$ – волновой вектор, $\tilde{q}$ – вещественная амплитуда (огибающая) неустойчивой моды. В физике $\tilde{q}$ принято называть параметром порядка. Из выражений (2.4) и (2.5) видно, что при упругой деформации $\tilde{q} = 0$. Если же деформация неупругая, то $\tilde{q} \neq 0$. Отсюда следует, что уравнение эволюции для параметра порядка должно иметь, по крайней мере, два устойчивых решения: $\tilde{q} = 0$ и $\tilde{q} \neq 0$.

В случае одной переменной уравнение эволюции для параметра порядка всегда можно представить в виде уравнения Ландау-Халатникова [261]

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = -L_{\tilde{q}} \frac{\delta F_{\tilde{q}}}{\delta \tilde{q}}, \quad (2.6)$$

где $L_{\tilde{q}}$ – кинетический коэффициент, $F_{\tilde{q}} = \int f_{\tilde{q}} dV$ – функционал, имеющий смысл неравновесного термодинамического потенциала (свободной энергии), интегрирование ведется по объему системы.

Для деформируемого кристалла плотность свободной энергии $f_{\tilde{q}}$ является функцией тензора упругой деформации e_{ij} и параметра порядка $\tilde{q}$. Вблизи порога устойчивости упругой деформации изотропного кристалла представим $f_{\tilde{q}}$ в виде

$$f_{\tilde{q}} = \frac{K}{2} e_{ii}^2 + \mu \left(e_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} e_{ii} \right)^2 - \theta_{\tilde{q}} (e_{ij})^2 \tilde{q}^2 + \frac{\alpha_{\tilde{q}}}{2} \tilde{q}^2 - \frac{\beta_{\tilde{q}}}{3} \tilde{q}^3 + \frac{\gamma_{\tilde{q}}}{4} \tilde{q}^4 + \frac{\zeta_{\tilde{q}}}{2} |\nabla \tilde{q}|^2, \quad (2.7)$$

где K – модуль объемного сжатия, μ – модуль сдвига, $\theta_{\tilde{q}}$ – константа связи, $\alpha_{\tilde{q}}, \beta_{\tilde{q}}, \gamma_{\tilde{q}}, \zeta_{\tilde{q}}$ – коэффициенты разложения. При этом коэффициент $\alpha_{\tilde{q}}$ может зависеть от температуры, напряженности электрического и магнитного поля. Варьируя $F_{\tilde{q}}$ по параметру порядка, получаем уравнение эволюции

$$\tilde{t}_{\tilde{q}} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} = \alpha_{\tilde{q}} \tilde{q} + \beta_{\tilde{q}} \tilde{q}^2 - \gamma_{\tilde{q}} \tilde{q}^3 + \zeta_{\tilde{q}} \Delta \tilde{q}, \quad (2.8)$$

где

$$\tilde{t}_{\tilde{q}} = 1/L_{\tilde{q}}, \quad \tilde{\alpha}_{\tilde{q}} = (-\alpha_{\tilde{q}} + 2\theta_{\tilde{q}} e_{ij}^2). \quad (2.9)$$

Заменой переменных

$$q = \tilde{q} \gamma_{\tilde{q}}^{1/3}, \quad t_q = \tilde{t}_{\tilde{q}} / \gamma_{\tilde{q}}^{1/3}, \quad \alpha_q = \tilde{\alpha}_{\tilde{q}} / \gamma_{\tilde{q}}^{1/3}, \quad b_q = \beta_{\tilde{q}} / \gamma_{\tilde{q}}^{2/3}, \quad l_q = \zeta_{\tilde{q}} / \gamma_{\tilde{q}}^{1/3} \quad (2.10)$$

уравнение (2.8) для безразмерного параметра порядка q принимает вид

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = \alpha_q q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \Delta q. \quad (2.11)$$

Здесь параметры t_q и l_q имеют смысл характерного времени возбуждения динамических неупругих смещений и характерного размера неоднородностей параметра порядка q соответственно. Напомним, что при возбуждении динамических неупругих смещений t_q пропорционально τ_{LZ} и от температуры не зависит.

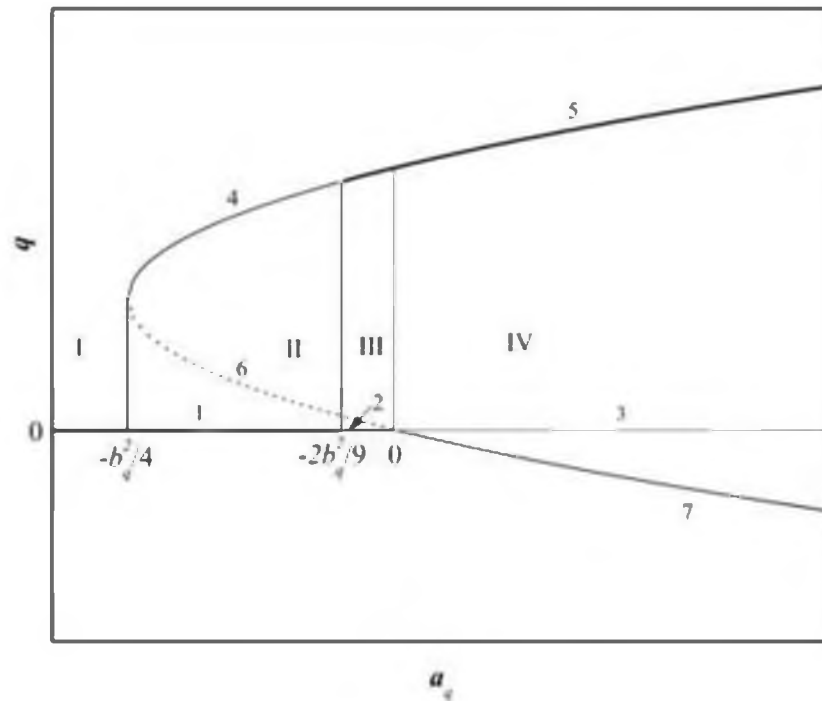
2.2 Стационарные решения и их устойчивость

Для выяснения физического смысла параметров уравнений (2.11) рассмотрим вначале однородные стационарные решения и их устойчивость. Таким решениям соответствует однородная деформация идеального кристалла (кристалла без дефектов). Напомним, что такой кристалл в адиабатическом приближении испытывает пластическую деформацию лишь при напряжении,

близком к теоретической прочности. Из (2.11) следует, что однородные стационарные решения удовлетворяют уравнению $a_q q + b_q q^2 - q^3 = 0$. Это уравнение имеет три решения:

$$\begin{cases} q_0 = 0 \\ q_A = \frac{b_q}{2} + \left(\frac{b_q^2}{4} + a_q \right)^{1/2} \\ q_N = \frac{b_q}{2} - \left(\frac{b_q^2}{4} + a_q \right)^{1/2} \end{cases} \quad (2.12)$$

Соответствующая диаграмма состояния приведена на рисунке 2.2 для $b_q > 0$.



Отрезки прямых 1-3 – решение q_0 , кривые 4, 5 – решение q_A , кривые 5, 6 – решение q_N . Жирная линия соответствует абсолютно устойчивым, тонкая – относительно устойчивым, прерывистая – неустойчивым решениям. Остальные обозначения приведены в тексте

Рисунок 2.2 – Зависимость решений (2.12) от параметра a_q при $b_q > 0$

Как видно из (2.12), при выполнении неравенства

$$a_q < -b_q^2/4 \quad (2.13)$$

имеется только одно решение $q_0 = 0$, соответствующее упругой деформации (область I на рисунке 2.2). В интервале

$$-b_q^2/4 < a_q < 0 \quad (2.14)$$

имеются три положительных решения q_0, q_A и q_N . При

$$a_q > 0 \quad (2.15)$$

также имеется три решения, но решение $q_N < 0$.

Для анализа устойчивости решений относительно малых однородных возмущений имеется два метода. Первый из них – стандартный анализ устойчивости. В этом случае к рассматриваемому однородному решению, например, q_i добавляется малое однородное возмущение $\delta q \sim \exp(\lambda t)$. Если $Re\lambda > 0$, то возмущение δq экспоненциально нарастает, поэтому решение q_i будет неустойчивым. Если же $Re\lambda < 0$, то решение q_i устойчиво. Для нахождения λ искомое решение $q = q_i + \delta q$ подставляется в уравнение (2.11), затем его правая часть разлагается в ряд Тейлора по δq . Ограничиваясь только линейными слагаемыми, получаем алгебраическое уравнение для определения λ . Второй метод анализа устойчивости решений состоит в исследовании зависимости свободной энергии от параметра порядка. Экстремумам свободной энергии соответствуют стационарные однородные решения. В точках минимума свободной энергии решения устойчивы, в точках максимума – неустойчивы. Если имеются два минимума, то более глубокий минимум определяет абсолютно устойчивое решение, а менее глубокий – относительно устойчивое решение. Оба решения имеют одинаковую устойчивость, если глубины минимумов одинаковы. Естественно, что оба метода дают одинаковые результаты. В случае одной переменной, как это имеет место в данном разделе, более наглядно использовать анализ свободной энергии.

Выражая коэффициенты в (2.7) через коэффициенты из (2.9), (2.10) находим зависящую от параметра порядка часть плотности свободной энергии $f(q)$ в виде

$$f(q) = -\frac{a_q}{2} q^2 - \frac{b_q}{3} q^3 + \frac{1}{4} q^4. \quad (2.16)$$

На рисунке 2.3 приведены зависимости $f(q)$ при различных значениях a_q . Видно, что в области I (рисунок 2.1), когда выполняется неравенство (2.13) решение единственно и абсолютно устойчиво.

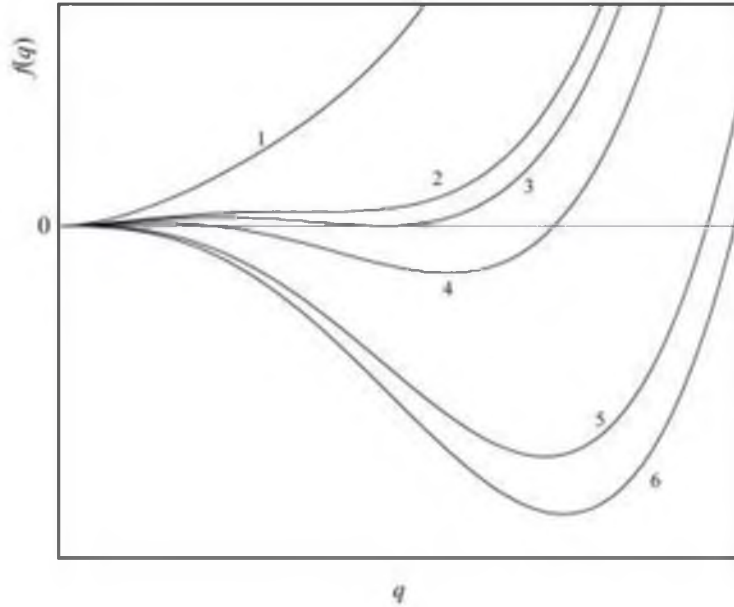


Рисунок 2.3 – Зависимость плотности свободной энергии $f(q)$ от параметра порядка p при $b_p=0.5$, $a_p=-0,125$ (кривая 1), $a_p=-0,0623$ (кривая 2), $a_p=-2b_p^2/9$, (кривая 3), $a_p=-0,04$ (кривая 4), $a_p=0$, (кривая 5), $a_p=0,01$ (кривая 6)

Плотность свободной энергии имеет единственный минимум в точке q_0 . Из уравнения $b_q^2/4 + a_q = 0$, с учетом (2.9), можно найти величину предельной упругой деформации $e_{q,ij}^c$ и связанный с ней предел пропорциональности на кривой деформирования. При $-b_q^2/4 < a_q < 2b_q^2/9$ (область II на рисунке 2.1) свободная энергия имеет два минимума в точках q_0 и q_A . Решение q_0 абсолютно устойчиво (стабильно), а q_A относительно устойчиво (метастабильно). При $-2b_q^2/9 = a_q$ оба решения имеют одинаковую устойчивость (глубины минимумов одинаковы). Третье решение q_N неустойчиво (соответствует максимуму свободной энергии). При $-2b_q^2/9 < a_q < 0$ (область III на рисунке 2.2) решение

q_0 относительно устойчиво, а q_A абсолютно устойчиво, решение q_N по-прежнему неустойчиво. При $a_q = 0$ свободная энергия имеет единственный минимум в точке q_A . В области IV на рисунке 2.2, где $a_q > 0$, свободная энергия имеет два минимума в точках q_A и q_N и максимум в точке q_0 . При этом решение q_A устойчиво абсолютно, а решение q_N – устойчиво относительно. Неустойчивость решения в точке q_0 означает, что при упругой деформации, соответствующей выполнению условия (2.15), любое малое возмущение q приводит к неупругой обратимой деформации. Условие $a_q = 0$ определяет, таким образом, предел устойчивости упругой деформации $e_{q,ij}^y$. В теории деформации поликристаллов этот предел может быть ассоциирован с макроскопическим пределом упругости. В интервале $e_{q,ij}^c < e_{ij} < e_{q,ij}^y$ имеет место неупругая обратимая деформация. Параметр b_q определяет ширину интервала деформации, в котором имеется гистерезис.

Величина неупругой деформации β_{km}^q пропорциональна q_A . В линейном приближении

$$\beta_{km}^q = Q_{km} q_A \quad (2.17)$$

где Q_{km} – параметр, характеризующий механизм неупругой обратимой деформации.

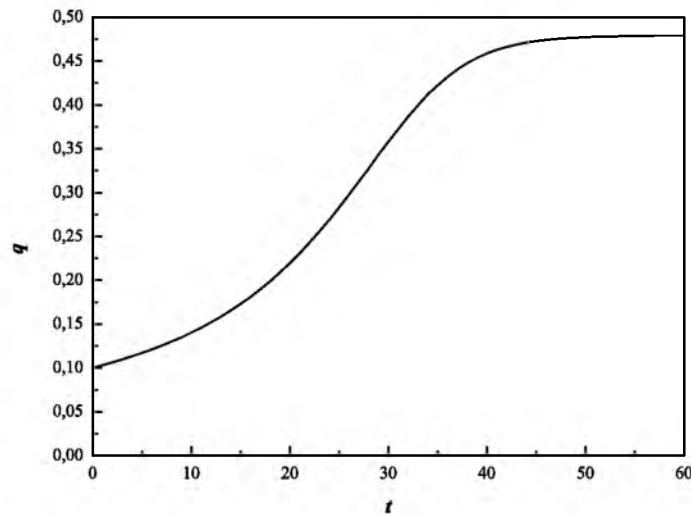
Помимо однородных решений уравнение (2.11) при $a_q > 0$ имеет стационарные пространственно периодические решения. Действительно, полагая производную по времени в (2.11) равной нулю, получаем уравнение

$$\Delta q = -(a_q q + b_q q^2 - q^3)/l_q^2. \quad (2.18)$$

Если заменить $x \rightarrow t, q \rightarrow x$, то уравнение (2.18) в одномерном случае сводится к уравнению нелинейного осциллятора. Его решения описывают периодические негармонические колебания [262].

2.3 Динамика развития неупругой обратимой деформации

Стационарные однородные решения устанавливаются при $t \rightarrow \infty$. При конечных временах параметр порядка зависит от координат и времени $q(x,t)$ на участке неупругой обратимой деформации. При $-\frac{2b_q^2}{9} < a_q < 0$ в зависимости от вида начального возмущения δq (однородное либо локализованное) имеется два сценария перехода из состояния q_0 в состояние $q_A = \frac{b_q}{2} + \left(\frac{b_q^2}{4} + a_q\right)^{1/2}$. При $\delta q = \text{Const} > q_N = \frac{b_q}{2} - \left(\frac{b_q^2}{4} + a_q\right)^{1/2}$ начальное возмущение нарастает, в противном случае затухает. За время $t \approx 20t_q$ переменная q принимает стационарное значение q_A (рисунок 2.4).



Начальное условие: $q(x, t = 0) = 0,1$.

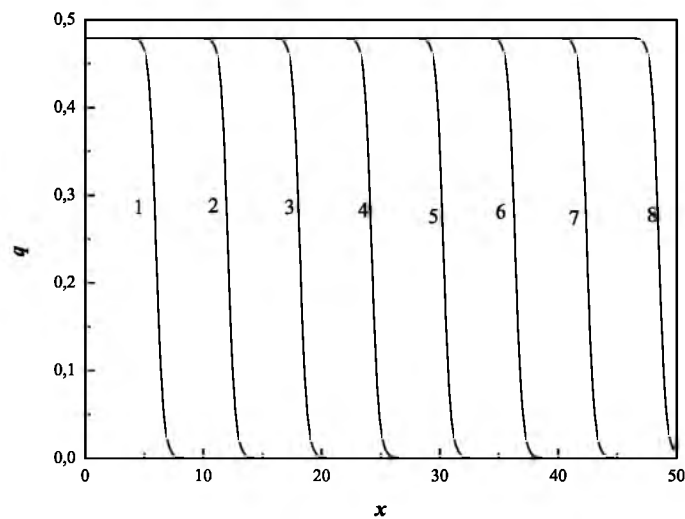
Граничные условия: $0 \leq x \leq L, \frac{dq}{dx}\Big|_{x=0} = \frac{dq}{dx}\Big|_{x=L} = 0, L = 50l_q$

Рисунок 2.4 – Временная зависимость параметра порядка q при $a_q = -0.01$,

$$b_q = 0.5, l_q = 0.1$$

Если начальное возмущение с амплитудой $\delta q > q_N$ локализовано, то формируется и распространяется волна переключения [263,264]. В одномерном случае $q = q(x - vt)$. Пример такой волны приведен на рисунке 2.5 для тех же значений параметров, что и на рисунке 2.4. С волной переключения параметра

порядка связана волна переключения обратимой неупругой деформации (2.17). В каждый момент времени фронт волны переключения разделяет не упруго деформированную часть образца от упруго деформированной. Таким образом фронт волны переключения соответствует границе полосы Людерса-Чернова, распространяющейся по поликристаллу [20]. При разгрузке образца и последующей деформации начальные и граничные условия для параметров порядка задаются профилем волны переключения в момент разгрузки.



Начальное условие: $q(x, t = 0) = 0,1$. Граничные условия: $0 \leq x \leq L$,

$$\left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=L} = 0, L = 50l_q. \text{ Начальное возмущение в виде}$$

$$\Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2] \text{ с } \Delta q = 0,1, \sigma_q = 1 \text{ задано в точке } x_0 = 0$$

Рисунок 2.5 – Пространственное распределение параметра порядка q в волне переключения при $t/t_q=200$ (кривая 1), 400 (кривая 2), 600 (кривая 3), 800 (кривая 4), 1000 (кривая 5), 1200 (кривая 6), 1400 (кривая 7), 1600 (кривая 8).

$$\text{Значения } a_q = -0.01, b_q = 0.5, l_q = 0.1$$

Скорость v и ширина фронта ΔL волны переключения определяются выражениями [262]

$$v = \left(\frac{l_q}{t_q} \right) (q_A + q_0 - 2q_N)/2, \Delta L \approx l_q. \quad (2.18)$$

В точке $q_A = 2q_N$ скорость волны равна нулю. Параметр порядка принимает стационарное однородное значение за время $\Delta t/t_q \approx L/l_q$.

В реальных средах волна переключения зарождается гетерогенным образом в одной или нескольких областях образца, в которых возмущение параметра порядка достигает значения q_N . Это возмущение создается либо макроскопической неоднородностью образца, либо внешним источником локальных деформаций. При этом характерные размеры областей должны превышать критическое значение L_c . В противном случае волна переключения не развивается, деформация протекает практически однородно, без ярко выраженного фронта.

В случае $a_q > 0$ решение q_A абсолютно устойчиво, а q_0 неустойчиво. Возмущения с любой амплитудой нарастают. Исходное состояние становится неустойчивым относительно малых однородных возмущений. Подобного типа переход в устойчивое состояние q_A обычно рассматривается как распространение волны заселения [263]. Ее скорость может быть сколь угодно большой, и ограничена снизу значением $v_0 \approx l_q/t_q$. Картина деформации при распространении волны заселения качественно отличается от той, которая имеет место в случае волны переключения. Неустойчивость относительно малых возмущений соответствует тому, что изменения внутренней структуры начинаются в тех местах образца, где эти возмущения имеются. В однородном образце они должны быть распределены равномерно по всей его длине. Нарастание малых возмущений приводит к однородной деформации, что обеспечивает более высокую скорость обратимой неупругой деформации по сравнению с волной переключения. Данный случай соответствует ситуации, описанной в монографии Дударева Е. Ф. [20], когда пластическая деформация развивается равномерно по всей длине образца. В этом случае полосы Людерса-Чернова в поликристалле не формируются, и вовлечение зерен в пластическую деформацию во всех сечениях образца заканчивается при одном и том же

напряжении. Это напряжение обычно рассматривают в качестве физического предела текучести. Отметим, что при $a_q > 0$ имеется также относительно устойчивое решение $q_N < 0$. Отрицательный знак q_N означает, что смещения атомов противоположны смещениям, определяемым q_A .

Отметим ряд особенностей, присущих рассмотренному выше механизму неупругой обратимой деформации, связанному с возбуждением динамических неупругих смещений.

Во-первых, этот механизм действует при всех температурах, поскольку вероятность электронных переходов между энергетическими уровнями кристалла определяется только их расположением друг относительно друга.

Во-вторых, в кристаллах, в которых дефекты по каким-либо причинам двигаться не могут, либо отсутствуют совсем, возбуждение динамических неупругих смещений является единственным механизмом неупругой деформации. Это может иметь место, например, при низких температурах, когда подвижность дефектов резко снижается, либо в микро – и нанокристаллах, в которых дефекты могут отсутствовать с самого начала.

В-третьих, так называемая «теоретическая прочность кристалла» принципиально становится недостижимой. Дело в том, что при деформации кристалла его энергетические уровни, соответствующие различным структурным состояниям, неизбежно пересекутся еще до того как произойдет потеря устойчивости кристалла относительно малых возмущений структуры. В окрестности указанной точки пересечения туннелирование Ландау-Зинера приводит к возбуждению динамических неупругих смещений атомов, которые инициируют термически активируемые смещения.

Раздел 3 Зарождение необратимой деформации как структурного превращения на наномасштабном уровне

Для пластичных материалов за стадией неупругой обратимой деформации следует стадия пластической деформации, когда изменения размеров и/или формы твердого тела становятся необратимыми, то есть они сохраняются после снятия нагрузки. Начало стадии пластической деформации реальных кристаллических и поликристаллических твердых тел характеризуется макроскопическим пределом текучести σ_m , характерное значение которого составляет близкую к e_{ij}^c величину порядка $10^{-4} - 10^{-3} G$. Хрупкие кристаллы выше предела упругости деформируются путем зарождения трещины и ее распространения по поперечному сечению образца.

Объяснение сложного, зависящего от многих факторов изменения микроструктуры и механических свойств твердых тел при пластической деформации проводится на основе различных подходов. В каждом из них существует свой набор переменных для описания неупругого поведения кристалла. Имеются и свои трудности, ограничивающие область применимости того или иного метода. Физическая причина этого состоит в том, что пластическая деформация при заданных условиях нагружения протекает на всех возможных структурных и масштабных уровнях [52,265-269], существуют разные элементарные механизмы пластической деформации кристалла. Это может быть фазовое и/или структурное превращение, зарождение и/или движение дефектов, образование границ раздела при фрагментации и пр. При описании пластической деформации необходимо учитывать все типы носителей деформации, а также их ансамбли. Кроме дислокаций это могут быть дисклинации [265], мартенситные ламели в сплавах с памятью формы [267,268], зерна и конгломераты зерен в поликристаллах и пр. [265,270]. На этом пути достигнуты большие успехи в понимании механизмов пластической деформации различного типа твердых тел.

В существующих подходах каждый механизм деформации требует введения своего набора переменных. Например, в уравнении Тейлора-Орована при

дислокационной пластической деформации в качестве переменных используется плотность дислокаций и средняя скорость их движения. Неупругая деформация мартенситным превращением традиционно описывается на языке параметра порядка [122]. На величину макроскопического предела упругости обычно внимания не обращают. Границы зерен часто представляют как области с ближним порядком, характерным для жидкости [259,271-273]. И, наконец, раскрытие трещины сопровождается появлением ближнего порядка, характерного для свободной поверхности.

Наиболее развитый подход к описанию пластической деформации основан на использовании в качестве переменных плотностей дефектов (см., например, [61, 274, 275]). Из решения динамических уравнений можно найти локальную связь “напряжение-деформация”. Тензорный характер плотности дефектов и, как следствие, большое число уравнений делают задачу трудноразрешимой. В подобной постановке достаточно корректные решения получены для монокристаллов при учете только одного типа дефектов – дислокаций [61, 65-70, 275, 276]. По своей сути теория дислокаций представляет описание пластической деформации однородного кристалла на микроуровне [268, 269].

Под атомным уровнем неупругой деформации будем понимать масштабы наблюдения l_a , сравнимые с межатомными расстояниями a_0 , и времена, превышающие периоды колебания атомов $t_a \gg t_{Deb}$, где t_{Deb} – время Дебая. Величины l_a и t_a определяют порядок величины коэффициента переноса $D \approx \frac{l_a^2}{t_a}$, который может и не быть коэффициентом диффузии. Рассмотрим случай, когда необратимая деформация связана с возбуждением только термически активируемых смещений. Это означает, что в кристалле либо зарождаются дефекты, либо имеются подвижные дефекты, например, дислокации, которые под действием внешней силы начинают двигаться. Подвижность дефектов связана с малыми высотами потенциальных барьеров, разделяющих два устойчивых состояния кристалла. Примером такого барьера в теории дислокаций может служить барьер Пайерлса-Набарро [276].

3.1 Модель термически активируемой деформации кристалла

Для описания необратимой деформации на атомном уровне, связанной с возбуждением только термически активируемых смещений, как и в главе 2, будем пользоваться методом атомных функций плотности $\rho_\alpha(\vec{r}, t)$, где α – номер компонента, $\vec{r}$ – средние значения координат атомов, t – время, определяемое отношением величины деформации кристалла к скорости деформации. Усреднение по координатам проводится на временах, значительно превышающих характерное время колебаний атомов.

Функция плотности атомов $\rho_\alpha = \rho_\alpha(\vec{r})$ определяет свободную энергию единицы объема образца

$$f = \frac{1}{2} \int_V \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}') \rho_\alpha(\vec{r}) \rho_\beta(\vec{r}') d\vec{r}' + k_B T \sum_\alpha \rho_\alpha(\vec{r}) \ln \rho_\alpha(\vec{r}). \quad (3.1)$$

Кинетические уравнения, описывающие эволюцию атомных функций плотности, являются уравнениями Ландау-Халатникова [133,139]

$$\frac{\partial \rho_\alpha(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \int_V L_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\delta F_\rho}{\delta \rho_\beta(\vec{r}', t)} d\vec{r}'. \quad (3.2)$$

Здесь t – время, $L_{\alpha\beta}$ – матрица кинетических коэффициентов, определяющих скорость элементарных атомных смещений от точки $\vec{r}$ к точке $\vec{r}'$, $F_\rho[\rho_\alpha] = \int_V f_\rho(\rho_\alpha(\vec{r})) d\vec{r}$ – функционал свободной энергии, V – объем системы. Решение системы уравнений (3.2) с плотностью свободной энергией (3.1) описывает распределение атомов в деформируемой среде при любых механизмах пластической деформации.

Решение кинетических уравнений (3.2) при заданных граничных условиях позволяет, в принципе, найти соответствующие этим условиям $\rho_\alpha(\vec{r})$. В области упругой деформации функции $\rho_{\alpha,elastic}(\vec{r}, t)$ описывают распределение упругих смещений атомов. В области пластической деформации функции $\rho_\alpha, \rho_l(\vec{r}, t)$ позволяют найти локальное значение пластической деформации кристалла $\varepsilon_{pl}(\vec{r}, t) = \varepsilon_{pl}[\rho_\alpha, \rho_l(\vec{r}, t)]$, установить тип всех тех дефектов, которые приводят к пластической деформации при заданных условиях деформирования. Другими

словами, вместо рассмотрения различного типа дефектов кристаллической решетки и учета взаимодействия между ними при описании пластической деформации достаточно использовать лишь атомную функцию распределения (в однокомпонентном кристалле). В многокомпонентных кристаллах, каковыми являются сплавы, число атомных функций распределения равно числу компонентов. Неявно предполагается, что функции $\rho_\alpha, \rho_l(\vec{r}, t)$ правильно описывают картину зарождения и движения всех типов носителей деформации, в том числе необратимой деформации на микроуровне. Это на самом деле так. Как показано в [127], даже структуры ядра дислокации в сплаве Ni_3Al , вычисленные методом молекулярной динамики и методом фазового поля при одних и тех же входных параметрах, совпадают.

Для простоты в дальнейшем рассмотрим однокомпонентный кристалл. Предположим вначале, что задача построения функционала свободной энергии $F_p[\rho_{micro}(\vec{r}, t)]$ деформируемого кристалла в (3.2) решена. Тогда уравнение (3.2) позволяет найти атомную функцию плотности $\rho_{micro}(\vec{r}, t)$ в любой момент времени t деформирования при любом начальном значении $\rho_0(\vec{r}_0, t = 0)$. Здесь $\vec{r}_0$ – начальные положения атомов, которые характеризуют исходную микроструктуру кристалла, включая дефекты различного типа. Ниже предела упругости кристалла координаты атомов задаются функцией $\rho_{elastic}(\vec{r}, t)$. Зная $\rho_{elastic}(\vec{r}, t)$, можно найти смещения всех атомов и вычислить величину упругой деформации $e_{ik}(\vec{r}, t)$.

Выше предела пропорциональности функция $\Delta\rho(\vec{r}, t) = \rho_{micro}(\vec{r}, t) - \rho_{elastic}(\vec{r}, t)$ отлична от нуля в тех точках, где прошли необратимые смещения атомов. Вблизи порога устойчивости $\rho_{elastic}(\vec{r}, t)$ функцию $\Delta\rho$ можно представить в виде, аналогичном (2.5)

$$\Delta\rho(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \tilde{p} [\exp(i\vec{k}_p \vec{r}) + \exp(-i\vec{k}_p \vec{r})], \quad (3.3)$$

где $\vec{k}_p$ – волновой вектор неустойчивой моды. Скалярное поле $\tilde{p}$ характеризует необратимые изменения внутренней структуры в деформируемой среде. Поле $\tilde{p}(\vec{r}, t)$ имеет смысл скалярного параметра порядка. Ясно, что в области упругой

деформации $\tilde{p}(\vec{r}, t) = 0$. Зная $\tilde{p}(\vec{r}, t)$, можно вычислить величину пластической деформации ε_{km}^p как функцию координат и времени. В линейном приближении

$$\varepsilon_{km}^p(\vec{r}, t) = \varepsilon_{km}^{p0} \tilde{p}(\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

где тензор ε_{km}^{p0} определяется типом носителя пластической деформации.

В адиабатическом приближении свободная энергия системы $F_{\tilde{p}} = \int_V f_{\tilde{p}} dV$ представляет функционал упругой деформации e_{ik} и параметра порядка $\tilde{p}$. Плотность свободной энергии $f_{\tilde{p}}$ вблизи порога устойчивости упругой деформации представим в виде разложения по параметру порядка и его градиента

$$f_{\tilde{p}} = \frac{K}{2} e_{ll}^2 + \mu \left(e_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} e_{ll} \right)^2 - \theta_p(e_{ik}) \tilde{p}^2 + \frac{\alpha_{\tilde{p}}}{2} \tilde{p}^2 - \frac{\beta_{\tilde{p}}}{3} \tilde{p}^3 + \frac{\gamma_{\tilde{p}}}{4} \tilde{p}^4 + \frac{\zeta_{\tilde{p}}}{2} |\nabla \tilde{p}|^2, \quad (3.5)$$

Здесь K, μ – модули упругости, δ_{ik} – дельта символ, θ_p – константа связи, зависящая от величины упругой деформации, $\alpha_{\tilde{p}}, \beta_{\tilde{p}}, \gamma_{\tilde{p}}, \zeta_{\tilde{p}}$ – коэффициенты разложения. В (3.5) по дважды повторяющимся индексам проводится суммирование, при этом $\alpha_{\tilde{p}}$ может зависеть от температуры, напряженности электрического и магнитного полей. Из уравнения Гинзбурга-Ландау

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = -L_{\tilde{p}} \frac{\delta F_{\tilde{p}}}{\delta \tilde{p}}, \quad (3.6)$$

где $L_{\tilde{p}}$ – кинетический коэффициент, легко получить уравнение эволюции

$$t_{\tilde{p}} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = \alpha_{\tilde{p}} \tilde{p} + \beta_{\tilde{p}} \tilde{p}^2 - \gamma_{\tilde{p}} \tilde{p}^3 + \zeta_{\tilde{p}} \Delta \tilde{p}, \quad (3.7)$$

где

$$t_{\tilde{p}} = 1/L_{\tilde{p}}, a_{\tilde{p}} = (-\alpha_{\tilde{p}} + 2\theta_p e_{ij}^2). \quad (3.8)$$

Заменой переменных

$$p = \tilde{p} \gamma_{\tilde{p}}^{1/3}, t_p = t_{\tilde{p}} / \gamma_{\tilde{p}}^{1/3}, a_p = a_{\tilde{p}} / \gamma_{\tilde{p}}^{1/3}, b_p = \beta_{\tilde{p}} / \gamma_{\tilde{p}}^{2/3}, l_p^2 = \zeta_{\tilde{p}} / \gamma_{\tilde{p}}^{1/3} \quad (3.9)$$

уравнение (3.7) для безразмерного параметра порядка p принимает вид

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = a_p p + b_p p^2 - p^3 + l_p^2 \Delta p. \quad (3.10)$$

Параметры t_p и l_p имеют смысл характерного времени возбуждения термически активируемых смещений и характерного размера неоднородностей

параметра порядка p , соответственно. Подчеркнем, что характерное время t_p зависит от температуры. При понижении температуры t_p быстро возрастает. Уравнение (3.10) описывает эволюцию бистабильной среды. Бистабильность среды связана с наличием потенциальных барьеров между различными состояниями кристалла.

Для выяснения физического смысла параметров уравнения (3.10) рассмотрим однородные стационарные решения и их устойчивость. Из (3.10) следует, что однородные стационарные решения удовлетворяют уравнению $a_p p + b_p p^2 - p^3 = 0$. Это уравнение имеет три решения:

$$\begin{cases} p_0 = 0, \\ p_B = b_p/2 + (b_p^2/4 + a_p)^{1/2}, \\ p_N = b_p/2 - (b_p^2/4 + a_p)^{1/2}. \end{cases} \quad (3.11)$$

Соответствующая диаграмма состояния приведена на рисунке 3.1 для $b_p > 0$.

Как видно из (3.11), при выполнении неравенства

$$a_p < -b_p^2/4 \quad (3.12)$$

имеется только одно решение $p_0 = 0$, соответствующее упругой деформации (область I на рисунке 3.1). В интервале

$$b_p^2/4 < a_p < 0 \quad (3.13)$$

имеются три положительных решения p_0, p_B и p_N . При $a_p > 0$ также имеется три решения, но решение $p_N < 0$.

На рисунке 3.2 приведены зависимости $f(p)$ при $a_p < 0$, $a_p = -2/9b_p^2$, $a_p = 0$ и $a_p > 0$. Видно, что в области I (рисунок 3.1), когда выполняется неравенство (3.12), решение p_0 единственно и абсолютно устойчиво. Свободная энергия имеет единственный минимум в точке p_0 . Из уравнения $b_p^2/4 + a_p = 0$, таким образом, можно найти величину предельной упругой деформации $e_{p,ij}^c$ и связанное с ней напряжение на кривой напряжения – деформация можно назвать микроскопическим пределом пропорциональности. При $-b_p^2/4 < a_p < -2b_p^2/9$ (область II на рисунке 3.2) свободная энергия имеет два минимума в точках p_0 и p_B . Решение p_0 абсолютно устойчиво (стабильно), а p_B относительно устойчиво (метастабильно). Оба решения имеют одинаковую устойчивость (глубины минимумов одинаковы) при $-2b_p^2/9 = a_p$. Третье решение p_N неустойчиво (соответствует максимуму свободной энергии). При $-2b_p^2/9 < a_p < 0$ (область III на рисунке 3.1) решение p_0 относительно устойчиво, а p_B абсолютно устойчиво, решение p_N по-прежнему неустойчиво. При $a_p = 0$ свободная энергия имеет единственный минимум в точке p_B . В области IV на рисунке 3.1, где $a_p < 0$, свободная энергия имеет два минимума в точках p_B и p_N и максимум в точке p_0 . При этом решение p_B устойчиво абсолютно, а решение p_N – устойчиво относительно. Неустойчивость решения в точке p_0 означает, что при упругой деформации, соответствующей выполнению условия $a_p > 0$ любое малое возмущение p приводит к возбуждению и развитию термически активируемых смещений. Условие $a_p = 0$ определяет, таким образом, напряжение $e_{p,ij}^m$, выше которого происходит спонтанное зарождение дефектов, либо их смещение. Применительно к сдвиговой деформации это напряжение может быть связано с критическим напряжением сдвига. В интервале $e_{p,ij}^c < e_{ij} < e_{p,ij}^m$ имеет место неупругая обратимая деформация. Параметр b_p определяет ширину интервала деформации, в котором имеется гистерезис. При $b_p=0$ гистерезис отсутствует.

Подчеркнем, что рассмотренная выше бистабильность среды связана с наличием потенциальных барьеров между различными состояниями кристалла.

Помимо однородных решений уравнение (3.10) при $a_p > 0$ имеет стационарные пространственно периодические решения с волновым вектором $k > 0$. В одномерном случае этим решениям при дислокационных механизмах деформации можно сопоставить периодическое распределение следов скольжения.

Проведем теперь ряд оценок, которые позволят глубже понять суть вопроса. Прежде всего, воспользуемся результатами расчета зарождения пластического сдвига в однородном кристалле (без исходных дефектов) в адиабатическом приближении. По данным [104] пластический сдвиг зарождается при упругой деформации $e \approx 0.1$.

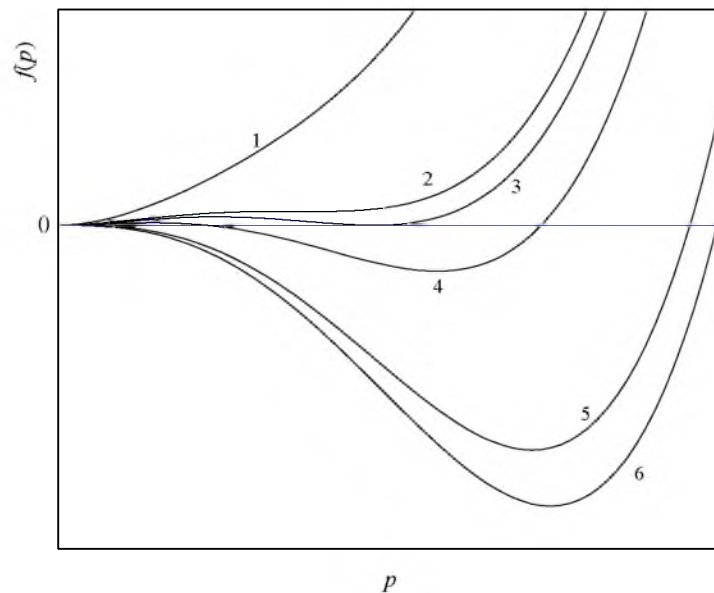


Рисунок 3.2 – Зависимость свободной энергии $F(p)$ от параметра порядка p при $b_p=0.5$, $a_p=-0,125$ (кривая 1), $a_p=-0,0623$ (кривая 2), $a_p=-2/9b_p^2$, (кривая 3), $a_p=-0,04$ (кривая 4), $a_p=0$, (кривая 5), $a_p=0,01$ (кривая 6)

Из уравнения $a_p = 0$ находим, что $\theta_p \approx 10^2 \alpha_p$. При экспериментальном значении упругой деформации на пределе пропорциональности $e^* \approx 10^{-3}$ получаем значение $a_p = \alpha_p(-1 + 10^{-8}) < 0$, что противоречит условию $a_p > 0$. Другими словами, пластическая деформация в однородном кристалле не должна была бы протекать. На самом деле никакого противоречия нет. Дело в том, что кристалл с дислокацией на атомном уровне представляет неоднородную систему: ядро дислокации и окружающее его поле упругих смещений. Вблизи ядра величина упругой деформации достигает значения, сравнимого с величиной порядка 0.1. Поэтому под нагрузкой, когда суммарная упругая деформация достигнет значения $e_{p,ij}^m$, кристалл деформируется путем движения дислокации. Сразу же заметим, что образование дефектов упаковки из уравнения (3.10) не следует, поскольку зародышей дефектов упаковки может и не быть. В этом случае используются представления о концентраторах напряжений. Хотя происхождение самих концентраторов на атомном уровне остается не ясным.

Таким образом, уравнение (3.10) качественно правильно отражает основные закономерности перехода кристалла к необратимой деформации и может служить в качестве базового уравнения при последующем решении задачи. Простота модели позволяет избежать трудоемких численных расчетов и получить ряд результатов аналитически либо с помощью сравнительно несложных расчетов. Но есть и ограничения модели. Прежде всего, время релаксации и характерные длины являются входными параметрами. Их расчет представляет отдельную задачу. Предполагаемая бистабильность системы позволяет рассматривать переход кристалла из исходного состояния только в одно из заданных состояний кристалла. В то время как свободная энергия (3.1) имеет много локальных минимумов.

3.2 Модель пластической деформации кристалла с учетом динамических неупругих смещений атомов

Непосредственное применение уравнения (3.2) для описания пластической деформации встречает две трудности. Во-первых, это необходимость рассмотрения относительно высоких температур, при которых тепловые флуктуации обеспечивают необходимую условиями деформирования подвижность дефектов (скорость релаксации). Для тех температур, при которых амплитуда тепловых флуктуаций мала, скорость релаксации будет низкой, что приведет к необходимости деформации при нереально высоком деформирующем напряжении. В действительности пластическая деформация может протекать при всех температурах при сравнимом уровне приложенных к образцу сил. Во-вторых, если в качестве исходного состояния выступает идеальный кристалл, то для зарождения, например, пластического сдвига потребуются упругая деформация, сравнимая с деформацией вблизи потери устойчивости кристаллической решетки. Как указывалось выше, физическая причина такого положения дел заключается в том, что игнорируется сама возможность возбуждения динамических неупругих смещений. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

В главе 2 распределение динамических неупругих смещений атомов вблизи порога устойчивости упругой деформации характеризовалось безразмерным параметром порядка $q(r, t)$. Для удобства обсуждения кинетическое уравнение (2.11) запишем еще раз

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \Delta q. \quad (3.15)$$

Параметры в этом уравнении определены в разделе 2.1. Напомним только, что характерное время t_q , пропорциональное времени Ландау-Зинера, определяется скоростью электронных переходов между энергетическими уровнями и непосредственно с температурой образца не связано.

Уравнения (3.10), (3.15) описывают эволюцию двух не связанных подсистем (бистабильных сред), когда термически активируемые и динамические неупругие

смещения не оказывают друг на друга никакого влияния. В предлагаемой модели систему связанных уравнений эволюции представим в виде

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = a_p p + b_p p^2 - p^3 + l_p^2 \Delta p + c_p q p, \quad (3.16)$$

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \Delta q - c_q p q. \quad (3.17)$$

Здесь c_p , c_q – безразмерные параметры связи. Знак плюс перед коэффициентом c_p в уравнении (3.16) означает, что увеличение q приводит к росту переменной p , то есть динамические неупругие смещения стимулируют возбуждение термически активируемых смещений. В свою очередь увеличение p снижает скорость изменения переменной q . Уравнения (3.16), (3.17) рассматривались в работах [278] при изучении сценариев эволюции структурно неоднородных сред. Но получены они были на основе использования формализма химической кинетики.

Введение в правые части уравнений (3.16), (3.17) произведений параметров порядка означает, что параметр порядка одной подсистемы выступает в качестве внешнего поля для другой подсистемы. Действительно, добавим в (3.5) слагаемое

$$f_{\tilde{p}\tilde{q}} = -\frac{\delta_{\tilde{p}}}{2} \tilde{q} \tilde{p}^2, \quad (3.18)$$

где коэффициент $\delta_{\tilde{p}} > 0$. Знак « $-$ » означает, что возбуждение поля динамических неупругих смещений понижает свободную энергию системы. Варьируя функционал $F_{\tilde{p}} = \int_V (f_{\tilde{p}} + f_{\tilde{p}\tilde{q}}) dV$ по $\tilde{p}$, из уравнения Гинзбурга-Ландау после перехода к безразмерным переменным получаем уравнение (3.16). Точно также, если добавить в (2.7) слагаемое $\tilde{p}\tilde{q}$

$$f_{\tilde{q}\tilde{p}} = \frac{\delta_{\tilde{q}}}{2} \tilde{p} \tilde{q}^2, \quad (3.19)$$

где $\delta_{\tilde{q}} > 0$, то можно получить уравнение (3.17).

Заметим, что уравнения (3.16), (3.17) нельзя получить путем вариации какого-либо одного термодинамического потенциала, зависящего от параметров

порядка. Это отражает тот факт, что поведение систем, далеких от состояния равновесия, определяется кинетикой процессов.

Уравнения (3.16), (3.17) представляют частный случай уравнений, описывающих сценарии самоорганизации в распределенных средах [279,280]. Как показано в этой работе, существенную роль в выборе сценария самоорганизации играют три фактора: устойчивость однородного состояния относительно малых возмущений переменных, соотношение между характерными временами t_q/t_p и соотношение между характерными длинами l_q/l_p . Рассмотрим теперь решения уравнений (3.16), (3.17) и соответствующие им режимы деформации кристалла.

3.3 Однородная деформация и её устойчивость

Примерами однородной деформации могут быть образование дефекта упаковки в плоскости скольжения, фазовое превращение, сдвиг по границам зерен в поликристалле и пр. Однородной пластической деформации соответствуют однородные решения системы уравнений (3.16), (3.17). Рассмотрим вначале однородные стационарные решения, которые находятся из решения системы двух алгебраических уравнений

$$X = pX_1 = 0, \quad (3.20)$$

$$Y = qY_1 = 0. \quad (3.21)$$

Здесь

$$X_1 = a_p + b_p p - p^2 + c_p q, \quad (3.22)$$

$$Y_1 = a_q + b_q q - q^2 - c_q p. \quad (3.23)$$

Функции X , Y называются функциями источников, а уравнения $X=0$, $Y=0$ – нуль-изоклинами. Точки пересечения нуль-изоклин (точки равновесия) и являются однородными решениями.

Анализ устойчивости однородных решений относительно малых однородных возмущений $\delta p, \delta q \propto \exp(\gamma t)$, где γ – комплексная частота, проводится стандартным методом [277]. Правая часть уравнений (3.16), (3.17) разлагается в ряд Тейлора с сохранением только линейных по δp , δq членов.

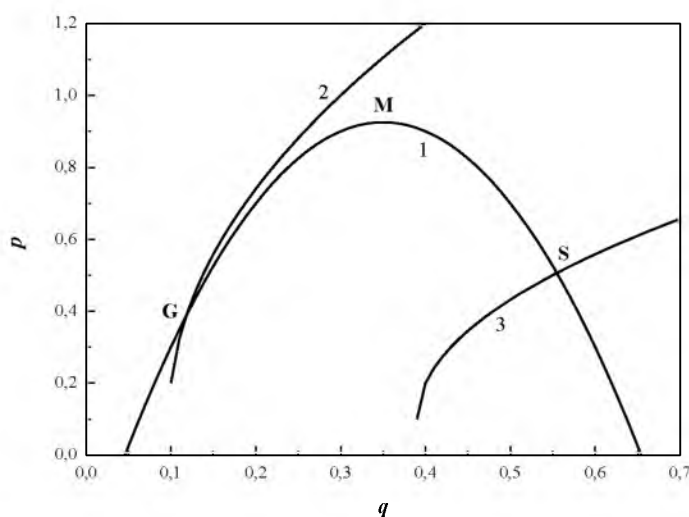
Получающаяся система линейных однородных уравнений имеет ненулевое решение при равенстве ее определителя нулю. В результате получается квадратное уравнение для нахождения γ . Условие устойчивости однородного решения в точке равновесия относительно малых однородных возмущений δp , δq имеет вид ($Re \gamma < 0$)

$$t_q X'_p + t_p Y'_q < 0, \quad (3.24)$$

$$X'_p Y'_q - X'_q Y'_p > 0. \quad (3.25)$$

Здесь штрих означает производную от функции источника по соответствующей переменной (нижний индекс). Все производные вычисляются в точке равновесия.

Типичные нуль-изоклины и точки пересечения при различных значениях коэффициентов a_q , a_p приведены на рисунке 3.3, 3.4.



Значения параметров: $a_q = -0.03$, $b_q = 0.7$, $c_q = 0.1$ (кривая 1), $a_p = -0.4$, $b_p = 0.2$, $c_p = 4$ (кривая 2), $a_p = -0.4$, $b_p = 0.2$, $c_p = 1$ (кривая 3)

Рисунок 3.3 – Зависимости $X_1=0$ (кривые 2-3), $Y_1=0$ (кривая 1) при

$$b_q^2/4 + a_q > 0, \quad b_p^2/4 + a_p < 0$$

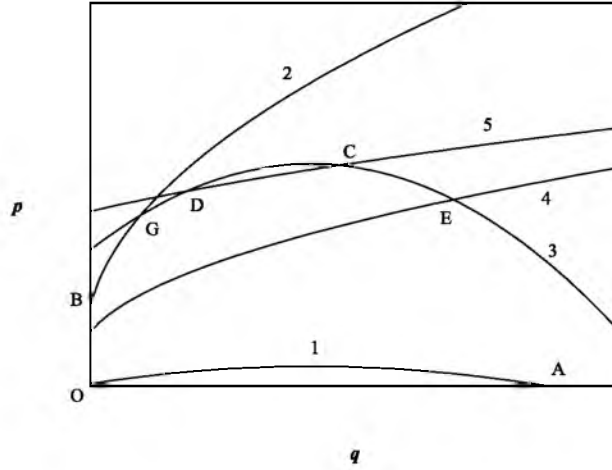


Рисунок 3.4 – Зависимости $X_1=0$ (кривые 2, 4, 5), $Y_1=0$ (кривые 1, 3) при

$$a_q > -b_q^2/4, a_p > -b_p^2/4$$

Из (3.20), (3.21) следует, что в области $p \geq 0, q \geq 0$ всегда имеется решение $p_0 = 0, q_0 = 0$. Оно устойчиво, если выполняются неравенства

$$a_q + a_p < 0, a_q a_p > 0 \quad (3.26)$$

При

$$a_q < -b_q^2/4, a_p < -b_p^2/4 \quad (3.27)$$

кривые $X_1 = 0, Y_1 = 0$ в рассматриваемой области не пересекаются, решение $p_0 = 0, q_0 = 0$ единственно. Условия (3.27) определяют область упругой деформации кристалла.

При выполнении неравенств (3.26) и нарушении одного из неравенств (3.27) возможны две ситуации. Если первое неравенство выполняется, а второе нарушается, то существуют только решения на оси p ($q=0$). Неупругая деформация связана с возбуждением только термически активируемых смещений атомов. Этот случай рассмотрен в предыдущем разделе. Если же второе неравенство в (3.27) выполняется, а первое нарушается, то появляются решения в области $p > 0, q > 0$. В качестве примера на рисунке 3.3 приведены зависимости $X_1=0, Y_1=0$ для некоторых значений параметров в уравнениях (3.16), (3.17). Видно, что кривые могут пересекаться либо в точке G с координатами p_G, q_G либо в точке S с координатами p_S, q_S . Точка G расположена левее, а точка S правее максимума

М на кривой $Y_1=0$. Однородные решения в этих точках устойчивы относительно малых однородных возмущений. Различие между этими двумя точками заключается в характере устойчивости однородных решений относительно неоднородных возмущений. Точка S устойчива, а точка G может быть неустойчивой относительно указанных возмущений. Условия этой неустойчивости рассмотрены ниже. Видно также, что решение p_0, q_0 отделено от решения p_G, q_G либо p_S, q_S областью, где действительных решений нет. С уменьшением коэффициента c_p точка G переходит в точку S.

Если нарушаются оба неравенства в (3.27), то решение p_0, q_0 может быть как устойчивым (при $a_p+a_q<0$), так и неустойчивым (при $a_p+a_q>0$). Для этого, по крайней мере, один из коэффициентов a_q, a_p должен стать положительным. Пусть это будет a_q . Тогда в рассматриваемой области значений параметров порядка могут существовать устойчивые относительно малых однородных возмущений однородные стационарные решения p_h, q_h . Функция $Y_1=0$ имеет максимум $p_{2m}=(a_q+b_q^2/4)/c_q$ в точке $q=q_m=b_q/2$. Функции $X_1=0, Y_1=0$ в точке $q=0$ принимают значения $p_1=(b_p^2/4+a_p)^{1/2}+b_p/2$ и $p_2=a_q/c_q$, соответственно.

При выполнении неравенств

$$p_{2m} < p_1 \quad (3.28)$$

зависимости $X_1=0, Y_1=0$ при всех значениях c_p изображаются непересекающимися кривыми 1 и 2, 4, 5 на рисунке 3.4. Это имеет место, в частности, при больших значениях c_q . Имеются только две устойчивые точки равновесия A и B. Два типа смещений протекают независимо друг от друга. Неупругая деформация

$$\beta_{kt} = P_{kt}p_B + Q_{kt}q_A. \quad (3.29)$$

Если

$$p_2 < p_1 < p_{2m}, \quad (3.30)$$

то кривые $X_1=0, Y_1=0$ могут либо не пересекаться, либо пересекаться в точках D и C (рисунок 3.4). Проведенный численный анализ показывает, что точка D является седловой. В точке C выполняются неравенства $Y_q'<0, X_p'<0$, точка C

является точкой устойчивого равновесия. Пересечение кривых происходит в том случае, когда значения c_p меньше некоторого значения c_{p0} .

При выполнении неравенства

$$p_2 > p_1 \quad (3.31)$$

кривые $X_1=0$, $Y_1=0$ пересекаются только в одной точке равновесия. Это либо точка Е, либо точка G (рисунок 3.4). Пересечение в точке Е возможно в том случае, когда значения c_p меньше некоторого значения c_{pm} . В точке Е $Y_q' < 0$, $X_p' < 0$, вследствие чего однородные решения в этой точке устойчивы относительно любых малых возмущений. Это означает, что неупругая деформация протекает однородно. Любые возмущения затухают. При выполнении неравенства

$$c_p > c_{pm} \quad (3.32)$$

изоклины (кривые 2, 3 на рисунке 3.4) пересекаются в точке равновесия G. Решение p_G , q_G устойчиво относительно малых однородных возмущений. Точка G примечательна тем, что в этой точке $X_p' < 0$, $Y_q' > 0$, и однородное решение p_G , q_G может стать неустойчивым относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды [278,279]. Заметим, что наличие точки G возможно лишь в том случае, когда коэффициент $b_q > 0$. Другими словами, на кривой зависимости параметра порядка q от величины упругой деформации имеет место гистерезис.

Помимо устойчивости решений относительно малых однородных возмущений обычно проводится анализ устойчивости относительно малых неоднородных возмущений. Линейный анализ устойчивости однородного состояния p_G , q_G относительно малых неоднородных возмущений $\delta p, \delta q \propto \exp(\gamma t + i \vec{k} \vec{r})$, где $\vec{k}$ – волновой вектор, проводится стандартным методом [263,264,279,280] и сводится к решению дисперсионного уравнения

$$D(\gamma, k) = (t_p \gamma - X_p' + k^2 l_p^2)(t_q \gamma - Y_q' + k^2 l_q^2) - X_q' Y_p' = 0, \quad (3.33)$$

где k – волновой вектор. Производные берутся в точке p_G , q_G . В зависимости от значений величин

$$\tau = t_q/t_p, l = l_q/l_p \quad (3.34)$$

и соотношения между ними возможны следующие ситуации [279,280].

При

$$\tau \leq \tau_H = -Y'_q/X'_p \quad (3.35)$$

однородное состояние становится неустойчивым ($Re\gamma > 0$) относительно однородных колебаний ($k = 0$) с частотой $\omega = Im\gamma$. В точке бифуркации Андронова – Хопфа $\tau = \tau_H$ частота колебаний

$$\omega_H = [(X'_p Y'_q - X'_q Y'_p)/t_p t_q]^{1/2}. \quad (3.36)$$

Если $\gamma = 0$, то однородное состояние становится неустойчивым относительно малых неоднородных возмущений (бифуркация Тьюринга) с волновым вектором

$$k_0^2 - K^2 < k^2 < k_0^2 + K^2, \quad (3.37)$$

при

$$l \leq l_T = [(X'_p Y'_q - X'_q Y'_p)^{1/2} - (-X'_q Y'_p)^{1/2}] / X'_p. \quad (3.38)$$

В (3.37)

$$k_0^2 = (X'_p l_q^2 + Y'_q l_p^2) / 2 l_p^2 l_q^2, \quad (3.39)$$

$$K^2 = [X'_p l_q^2 + Y'_q l_p^2 X'_p Y'_q - 4 l_p^4 l_q^4 (X'_p Y'_q - X'_q Y'_p)]^{1/2} / 2 l_p^2 l_q^2. \quad (3.40)$$

Для того, чтобы K^2 было вещественным, производные X'_q , Y'_p должны иметь разные знаки. Нарастание малых неоднородных возмущений приводит к расслоению однородного состояния системы с образованием диссипативных структур.

В [279,290] показано, что состояние, устойчивое относительно малых однородных и неоднородных возмущений, может стать неустойчивым относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды. Для этого производные X'_q , Y'_p должны иметь разные знаки и, кроме того, должны выполняться неравенства

$$\tau \ll 1, \quad (3.41)$$

$$l \ll 1. \quad (3.42)$$

Тогда даже при $\tau > \tau_H$, $l > l_T$ в системе могут возбуждаться автосолитоны при

наличии неоднородных возмущений конечной амплитуды [279,280]. В этом случае переход из состояния p_0, q_0 в состояние $q > 0, p > 0$ описывается неоднородными решениями $q(\vec{r}, t), p(\vec{r}, t)$, соответствующими автосолитонам [280]. Автосолитоны представляют собой локализованные неравновесные области и могут быть статическими, бегущими со скоростью V_a , или пульсирующими. На периферии автосолитона решения переходят в стационарные однородные решения в точке p_h, q_h . Бегущие автосолитоны возбуждаются при выполнении неравенств (3.41), (3.42) и $\tau < l$. Если $\tau > l$, тогда возбуждаются статические автосолитоны. В одномерном случае автосолитоны представляют страты (полосы). Переменная q меняется резко на длине, сравнимой с l_q . Переменная p меняется плавно на расстоянии порядка l_p . Скорость бегущих автосолитонов всегда конечна и находится в интервале

$$\alpha^{1/2} V_q < V_a < V_q. \quad (3.43)$$

Бегущий автосолитон может иметь осциллирующий «хвост». В этом случае будет наблюдаться система движущихся с одной и той же скоростью полос. При $Re\gamma = 0$ зависимость ω от k определяется выражением

$$\omega = [l_p^2 l_q^2 k^4 - (X_p' l_q^2 + Y_q' l_p^2) k^2 + (X_p' Y_q' - X_q' Y_p')]^{1/2} / (t_p t_q)^{1/2}. \quad (3.44)$$

Отсюда следует, что имеет место квадратичный закон дисперсии, и при $k = 0$ $\omega = \omega_H$. Более детально локализованные решения будут рассмотрены в следующих разделах.

3.4 Динамика развития однородной пластической деформации

Рассмотрим теперь механизм влияния динамических неупругих смещений на развитие пластической деформации. Предположим, что $t_q \ll t_p$, то есть за время деформирования параметр порядка q принимает стационарное значение q_A . Тогда задача сводится к анализу решений одного уравнения (3.16). Интересен случай, когда параметры в уравнении (3.16) удовлетворяют второму неравенству (3.27). Это означает, что при $q = 0$ решение $p = 0$ является единственным и

устойчивым. Другими словами, кристалл деформируется упруго вплоть до потери его устойчивости. Перепишем уравнение (3.16) в виде

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = (a_p + c_p q)p + b_p p^2 - p^3 + l_p^2 \Delta p. \quad (3.45)$$

Отсюда видно, что устойчивые решения этого уравнения определяются соотношениями между коэффициентами b_p и

$$\tilde{a}_p = a_p + c_p q. \quad (3.46)$$

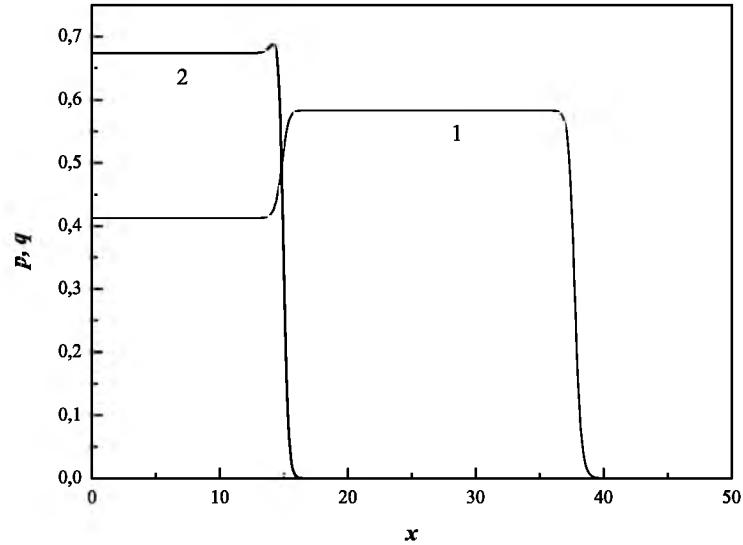
При $\tilde{a}_p > -2b_p/9$ прежнее устойчивое решение $p = 0$ является неустойчивым. Абсолютно устойчивым становится стационарное решение

$$\tilde{p}_B = b_p/2 + (b_p^2/4 + \tilde{a}_p)^{1/2}, \quad (3.48)$$

соответствующее однородному пластически деформированному состоянию. Таким образом, основная роль динамически неупругих смещений состоит в изменении условий устойчивости решений, соответствующих термически активным смещениям. Как было отмечено выше, имеется два типа точек равновесия (рисунок 3.4). В точках типа С и Е однородное состояние устойчиво относительно как однородных, так и неоднородных возмущений при любых соотношениях между τ и l (формулы (3.34)). В точке G однородное состояние устойчиво относительно как однородных, так и неоднородных возмущений только при $\tau \approx l$. Если точка О устойчива относительно малых возмущений, то переход в точки типа Е, С, G осуществляется распространением волны переключения при наличии возмущения конечной амплитуды. На рисунке 3.5 приведено распределение параметров порядка в волне переключения при переходе в точку Е (рисунок 3.4). Видно, что волна переключения переменной p зарождается на фоне волны переключения переменной q .

Физическим объектом в физике пластичности, обладающим свойствами волны переключения является полоса Людерса-Чернова. Согласно исследованиям, выполненным в работе [20], полоса в плоскости скольжения зарождается на поверхности образца выше макроскопического предела упругости вблизи одного из захватов испытательной машины, при дальнейшем действии нагрузки охватывает все поперечное сечение образца, а затем движется к

противоположному захвату. Напряжение, при котором полоса охватывает поперечное сечение образца, имеет смысл макроскопического предела текучести.



Значения $a_q = -0.01$, $b_q = 0.6$, $c_q = 0.1$, $a_p = -0.3$, $b_p = 0.2$, $c_p = 1.5$, $t_p = 10t_q$, $l_p = l_q = 0.1$, $L = 50l_q$. Начальные условия: $q(x, t = 0) = 0$, $p(x, t = 0) = 0$.

Граничные условия: $0 \leq x \leq L$, $\frac{dq}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=L} = 0$,

$\frac{dp}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=L} = 0$, $L = 50l_q$. Начальные возмущения в виде

$$\Delta p \exp[-\sigma_p(x - x_0)^2], \Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2] \text{ с } \Delta q = 0.1, \Delta p = 0.001,$$

$\sigma_q = 1, \sigma_p = 1$ заданы в точке $x_0 = 0$

Рисунок 3.5 – Пространственное распределение параметра порядка q (кривая 1) и p (кривая 2) при $t/t_q = 1000$

При неустойчивости решения в точке О относительно малых возмущений переход в точки типа Е, С, G осуществляется распространением волны заселения при наличии сколь угодно малого возмущения, в том числе тепловых флуктуаций. Пластическая деформация будет протекать однородно во всем объеме системы. При этом скорость деформации может быть сколь угодно большой. В качестве

примеров такой высокоскоростной деформации можно привести, по-видимому, двойникование и мартенситные превращения.

3.5 Зарождение локализованного пластического сдвига в кристаллах

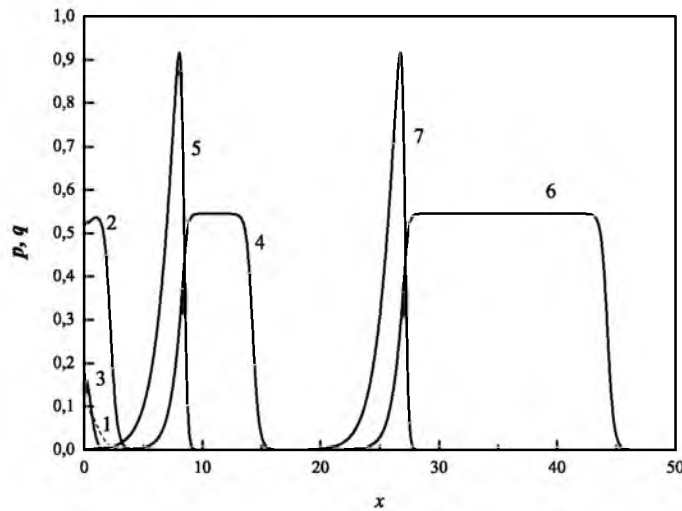
Сдвиги по плоскостям скольжения являются основным механизмом пластической деформации кристаллов. В результате одного элементарного сдвига одна часть кристалла смещается относительно другой на одно межатомное расстояние. Незавершенный локализованный сдвиг представляет дислокацию, которую рассматривают как основной элементарный носитель пластической деформации. Экспериментальные данные показывают, что локализованный пластический сдвиг всегда зарождается либо на свободной поверхности, либо на границах раздела. Ядро дислокации представляет область ближнего порядка в распределении атомов, отличного от такового в исходном кристалле. Возникает вопрос о причинах локализации термически активируемых смещений атомов в деформируемом кристалле, не содержащем какие-либо зародыши пластической деформации, т.е. в идеальном кристалле.

Как отмечалось в разделе 3.2, локализованные в пространстве решения $p = p(\vec{r}, t), q = q(\vec{r}, t)$ существуют, если нуль-изоклины уравнений (3.16), (3.17) пересекаются в точке G (рисунки 3.4, 3.5). По-прежнему считаем, что, как и для однородной деформации, параметры в уравнении (3.16) удовлетворяют неравенствам (3.26), второму неравенству в (3.27), а первое неравенство не выполняется. То есть сам по себе пластический сдвиг ни однородный, ни локализованный при реальных нагрузках зародиться не может. Но динамические неупругие смещения атомов могут возбуждаться.

Из рисунка 3.3 видно, что имеется устойчивое относительно малых возмущений однородное решение p_G, q_G , отделенное от точки p_0, q_0 . При выполнении условия $\tau < l$ это решение для выбранных значений c_q, c_p может быть неустойчивым относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды. Развитие неустойчивости приведет к возбуждению бегущих с конечной скоростью автосолитонов – локализованных решений $p = p(\vec{r}, t), q =$

$q(\vec{r}, t)$. Дальнейший анализ зарождения и локализации адиабатических смещений может быть проведен только на основе численного решения уравнений (3.16), (3.17).

На рисунке 3.6 приведено пространственное распределение параметров порядка при $\tau = 1/15$, $l_p = 0.11$, $l_q = 0.1$. Для выбранных значений параметров в функциях источников $q_G = 0,083$, $p_G = 0,130$. При этих параметрах возбуждается бегущий автосолиiton.



Начальные условия: $q(x, t = 0) = 0$, $p(x, t = 0) = 0$. Граничные условия:

$$0 \leq x \leq L, \left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=L} = 0, \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=L} = 0, L = 50l_p.$$

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(x - x_0)^2]$, $\Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2]$ с

$$\Delta q = 0,1, \Delta p = 0,001, \sigma_q = 1, \sigma_p = 1 \text{ заданы в точке } x_0 = 0$$

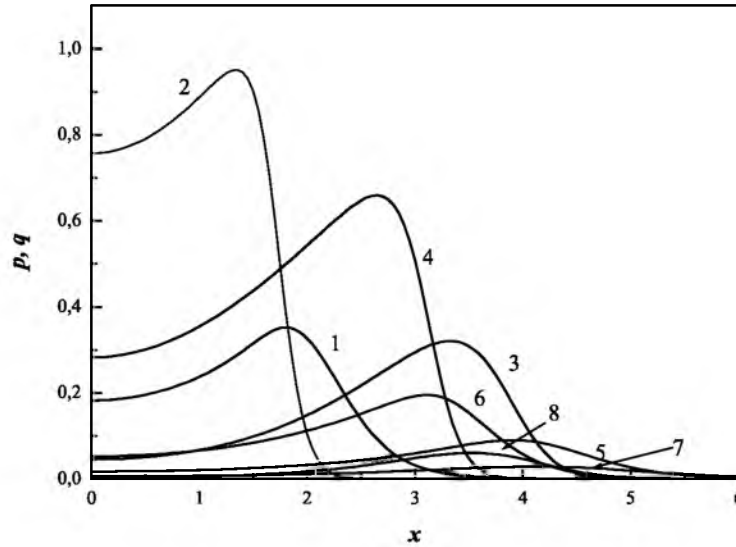
Рисунок 3.6 – Пространственное распределение параметров порядка p (кривые 3, 5, 7), q (кривые 1, 2, 4, 6) при $a_p = -0.3$, $b_p = 0.2$, $a_q = -0.03$, $b_q = 0.6$, $c_p = 3.5$, $c_q = -0.1$, $l_p = 0.11$, $l_q = 0.1$, $t_q = 1$, $t_p = 15$, в моменты времени $t=0$ (кривая 1), $t=100$ (кривые 2, 3), $t=1000$ (кривые 4, 5), $t=1500$ (кривые 6, 7)

Видно, что впереди автосолитона и сзади него неупругие смещения атомов (как термически активируемые, так и динамически неупругие) отсутствуют.

Переменная q на фронте волны переключения, ширина которого составляет несколько значений l_q , быстро нарастает до стационарного значения $q_h \approx 0,55$. Фронт волны движется со скоростью v_q . Неустойчивость однородного состояния q_h, p_0 относительно малых возмущений p приводит к возрастанию переменной p и уменьшению q до значений, близких к q_G . Развитие неустойчивости однородного состояния p_G, q_G относительно малых неоднородных возмущений ведет вначале к быстрому возрастанию, а затем уменьшению переменной p до нуля. Область локализованного пластического сдвига движется с постоянной скоростью $V \approx 0,1l_p/t_p$. Это значение находится в интервале $l_p/t_p = v_p < V < v_q = l_q/t_q$. При этом размер области пластической деформации не меняется, а размер области динамических смещений с течением времени увеличивается. Возрастает и величина упругой энергии. Это приводит к двум следствиям. Во-первых, коэффициент деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ становится не равным нулю. Во-вторых, постоянство скорости распространения пластического сдвига обеспечивает постоянство θ , что имеет место на стадии легкого скольжения.

Ширина области локализации переменной p на рисунке 3.6 равна $\approx 15l_p$. Среднее значение $\langle p \rangle$ в этой области равно $\approx 0,168$. Величина $\langle p \rangle > p_G$. Это означает, что при локализованном сдвиге величина пластической деформации больше, чем при однородной.

Рассмотрим теперь особенности зарождения и развития локализованного сдвига при изменении параметров τ и l . На рисунке 3.7 приведены результаты расчета при $\tau = 1/5$, что всего лишь в три раза больше значения τ , для которого построены кривые на рисунке 3.6.



Начальные условия: $q(x, t = 0) = 0, p(x, t = 0) = 0$. Граничные условия:

$$0 \leq x \leq L, \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=L} = 0, \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=L} = 0, L = 50l_q.$$

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(x - x_0)^2], \Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2]$ с

$$\Delta q = 0,1, \Delta p = 0,001, \sigma_q = 1, \sigma_p = 1 \text{ заданы в точке } x_0 = 0$$

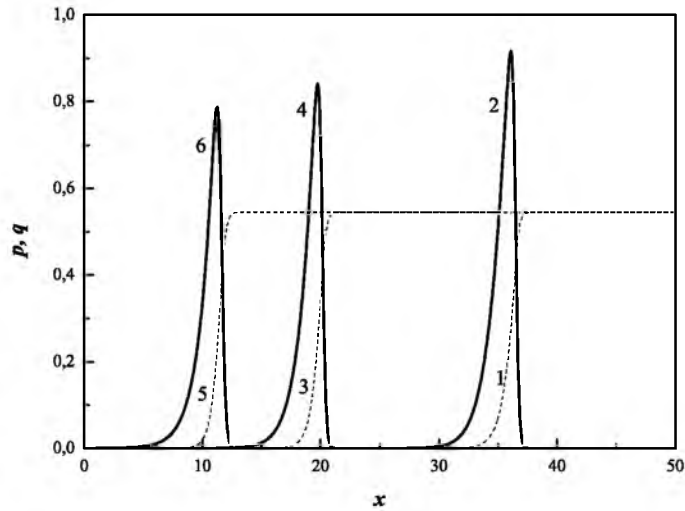
Рисунок 3.7 – Пространственное распределение параметров порядка p (кривые 2, 4, 6, 8), q (кривые 1, 3, 5, 7) при $a_p = -0.3, b_p = 0.2, a_q = -0.03,$

$$b_q = 0.6, c_p = 3.5, c_q = -0.1, l_q = 0.11, l_p = 0.1, t_q = 1, t_p = 5,$$

в моменты времени $t=100$ (кривые 1, 2), $t=150$ (кривые 3, 4), $t=200$ (кривые 5, 6), $t=250$ (кривые 7, 8)

Видно, что в данном случае автосолитон возбуждается, но быстро затухает. То есть локализованный пластический сдвиг зарождается вблизи поверхности, но вглубь кристалла не развивается. Данный автосолитон, по-видимому, можно рассматривать в качестве одного из представителей короткоживущих дефектов, о существовании которых в свое время говорил В.А. Лихачев.

При постоянном значении l уменьшение τ при прочих равных условиях приводит к увеличению области неупругих обратимых смещений (рисунок 3.8) и уменьшению скорости автосолитона. Другими словами, уменьшение τ приводит к уменьшению скорости локализованного пластического течения.



Начальные условия: $q(x, t = 0) = 0, p(x, t = 0) = 0$. Граничные условия:

$$0 \leq x \leq L, \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=L} = 0, \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=L} = 0, L = 50l_q.$$

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(x - x_0)^2]$, $\Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2]$ с

$$\Delta q = 0,1, \Delta p = 0,001, \sigma_q = 1, \sigma_p = 1 \text{ заданы в точке } x_0 = 0$$

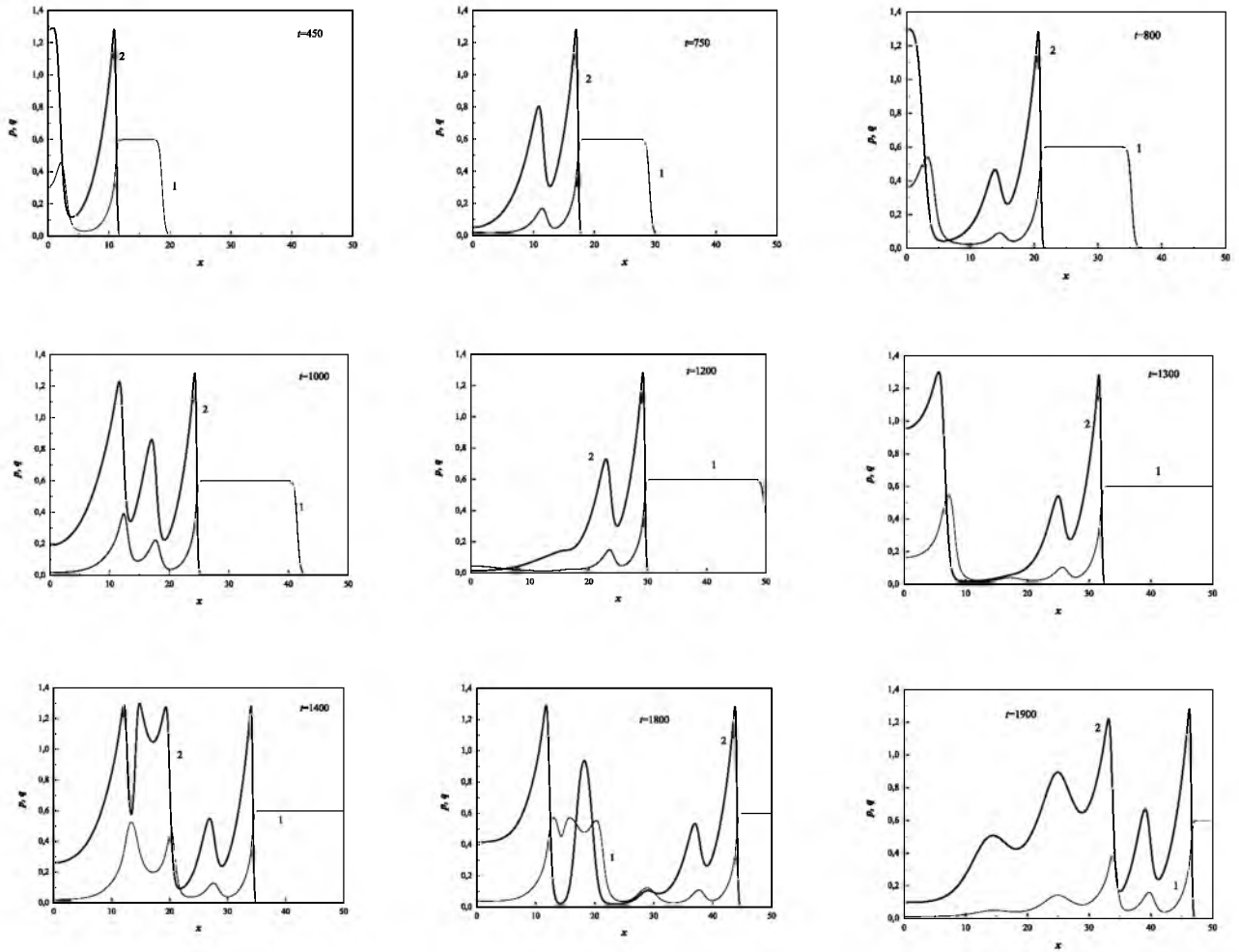
Рисунок 3.8 – Пространственное распределение параметров порядка p (кривые 2, 4, 6), q (кривые 1, 3, 5) при $a_p = -0.3, b_p = 0.2, a_q = -0.03, b_q = 0.6, c_p = 3.5, c_q = -0.1, l_q = 0.11, l_p = 0.1, t_q = 1, t_p = 8$ в моменты времени $t=1500$ (кривые 1, 2), $t=500$ (кривые 3, 4), $t=100$ (кривые 5, 6)

При $a_q < 0$ локализованный сдвиг зарождается, если амплитуда Δq начального возмущения превышает критическое значение $\Delta q_c \approx b_q/2 - (b_q^2/4 + a_q)^{1/2}$. Для значений параметров, при которых построены кривые на рисунке 3.6, $\Delta q_c \approx 0.05$. Из выражения для Δq_c следует, что чем больше коэффициент a_q (больше величина упругой деформации), тем при меньшем значении начального возмущения зарождается локализованный пластический сдвиг. Обратим внимание на то, что начальное возмущение для переменной p может быть сколь угодно малым.

Требование конечности начального возмущения Δq означает, что зарождение локализованного сдвига происходит гетерогенным образом.

Источником начальных возмущений в совершенном кристалле выступает поверхность кристалла. Поэтому напряжение зарождения пластического сдвига зависит от состояния поверхности.

При $a_q \geq 0$ зарождение динамического сдвига происходит при сколь угодно малом начальном возмущении. При этом реализуется качественно иной по сравнению с приведенным на рисунке 3.6 сценарий зарождения локализованного сдвига. На рисунке 3.9 приведено пространственное распределение параметров порядка при $a_q = 0$ для различных моментов времени. Видно, что вместо одного локализованного сдвига возбуждается и распространяется серия автосолитонов, образуя с течением времени сложно меняющуюся картину. При этом каждый последующий автосолитон зарождается на «хвосте» предыдущего вследствие неустойчивости решения $p=0$ относительно малых возмущений. В определенные моменты времени проявляется некоторая периодичность в распределении пластических сдвигов (рисунок 3.9. $t=1300$).



Начальные условия: $q(x, t = 0) = 0, p(x, t = 0) = 0$. Граничные условия:

$$0 \leq x \leq L, \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dq}{dx}\bigg|_{x=L} = 0, \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{dp}{dx}\bigg|_{x=L} = 0, L = 50l_q.$$

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(x - x_0)^2], \Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2]$ с

$\Delta q = 0,1, \Delta p = 0,001, \sigma_q = 1, \sigma_p = 1$ заданы в точке $x_0 = 0$

Рисунок 3.9 – Пространственное распределение параметров порядка p (кривые 2), q (кривые 1) при $a_p = -0.3, b_p = 0.2, a_q = 0, b_q = 0.6, c_p = 5, c_q = -0.1, l_q = 0.11, l_p = 0.1, t_q = 1, t_p = 15$ в различные моменты времени (указаны в верхней части рисунков)

Образуются одномерные ячейки, с низкой плотностью дефектов либо совсем свободные от них. Пластические сдвиги локализованы по границам ячеек. Толщина границ составляет несколько характерных размеров отдельного

локализованного сдвига. Затем ячейки распадаются, пластические сдвиги выглядят распределенными случайным образом. Полученному распределению параметров порядка можно сопоставить, по-видимому, картину пластической деформации при формировании ячеистых структур на третьей стадии кривой пластического деформирования.

3.6 Образование стационарных локализованных структур. Фрагментация

Фрагментация (измельчение) зерен в поликристаллах является характерной особенностью изменения внутренней структуры материалов при больших пластических деформациях [281-283]. Процесс уменьшения размеров зерен условно можно разбить на три стадии [281-283]. На первой стадии образуются границы разориентированных областей кристаллической решетки либо блоков. На второй стадии эти границы превращаются в малоугловые субграницы фрагментов. На третьей стадии субграницы развиваются в большеугловые границы зерен. При дальнейшей деформации образовавшихся зерен процесс повторяется вплоть до формирования наноструктурного состояния с характерными размерами зерен порядка нескольких десятков-сотен нанометров.

При нанесении многоэлементных защитных покрытий удастся получить покрытия с характерным размером зерен порядка десяти нанометров и твердостью $H_\mu > 40$ ГПа [284]. Наноразмерность зерен нитридов переходных металлов и отсутствие зернограницного проскальзывания считаются основными факторами получения таких сверхтвердых покрытий. Авторы [284] обнаружили в зернах локальные внутренние напряжения сжатия σ порядка нескольких ГПа и высокую локальную кривизну-кручение кристаллической решетки порядка 100-300 °/мкм.

Для описания фрагментации зерен поликристалла с размером порядка 100 нм и больше развиты дислокационные и дисклинационные [285-289] модели. В работе [290] подчеркивается необходимость учета точечных дефектов, концентрация которых в межзеренном пространстве по данным [291] может

достигать значений, характерных для температур, близких к температурам плавления. Структурная модель непрерывной кривизны кристаллической решетки, в основе которой лежат представления о дислокационных зарядах, предложена в [284]. Малые размеры зерен в сверхтвердых покрытиях не позволяют использовать представления о дислокациях, расположенных внутри зерен. Предполагается поэтому, что источниками такой кривизны являются дефекты типа дислокаций и дисклинаций, расположенные в неравновесных границах нанозерен. Строго говоря, справедливость представлений о дефектах кристаллической решетки для наноразмерных систем проблематична.

Существует несколько возможных подходов к описанию фрагментации наноструктурных зерен. При континуальном подходе необходимо решать систему связанных уравнений для деформации в рамках теории упругости [49]. Для толстых стержней уравнения оказываются нелинейными, поэтому можно ожидать образования неоднородных структур. Но высокий уровень напряжений может потребовать модификации исходных уравнений. При этом дискретность структуры может серьёзно ограничить применимость континуального подхода. Существует точка зрения, согласно которой все образующиеся структуры в деформируемой системе, в том числе фрагментированные с высокой локальной кривизной кристаллической решетки, есть результат структурных превращений в зонах концентрации напряжений [114-117]. Соответствующего математического обоснования данная точка зрения до сих пор не получила. К тому же возникает вопрос об определении зон концентрации напряжений в наноразмерных структурах.

В условиях эксперимента [284] зерна растут в процессе нанесения сверхтвердых многокомпонентных покрытий. Рост зерен прекращается, когда движущие силы процесса обращаются в нуль. Деформация сжатия в зерне формируется как в процессе роста зерна, так и при последующем охлаждении образца. В рамках предложенного подхода фрагментация зерна происходит, если образование новых границ раздела приводит к понижению свободной энергии системы. Процесс фрагментации в рассматриваемом случае является

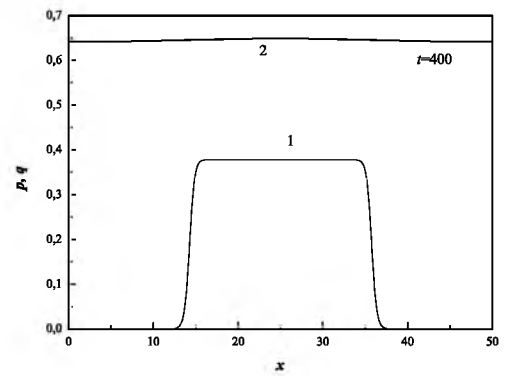
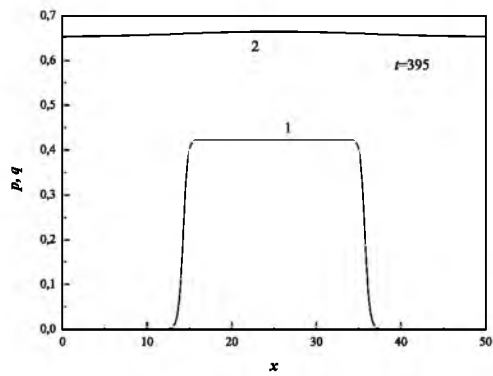
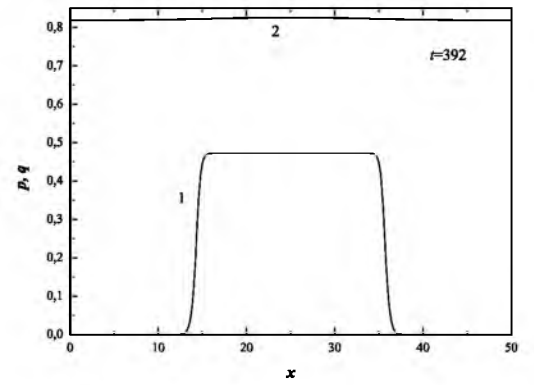
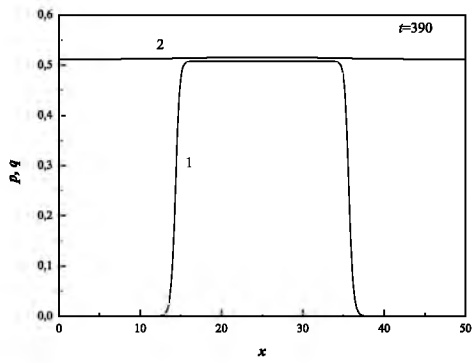
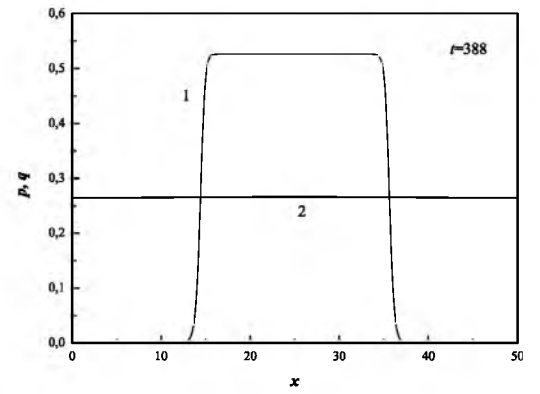
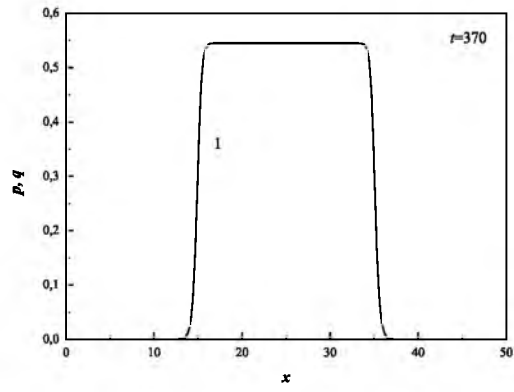
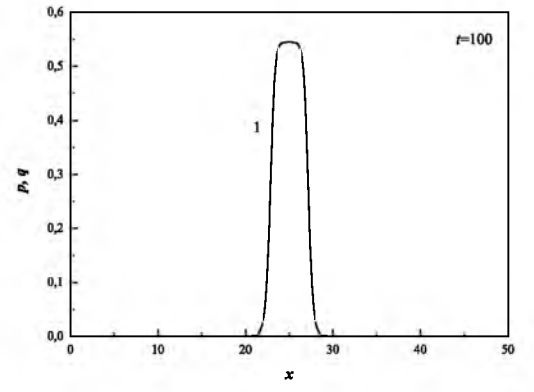
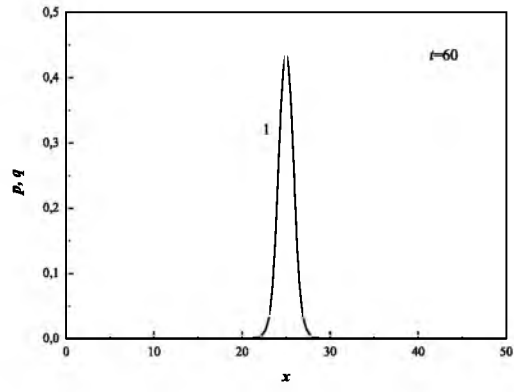
релаксационным процессом. При этом нет необходимости изыскивать источники напряжений как внутри зерна, так и на границах зерен, например, в виде частичных дислокаций Франка. Более того, такие дефекты на границах зерен, если они существуют, сами образуются в процессе релаксации.

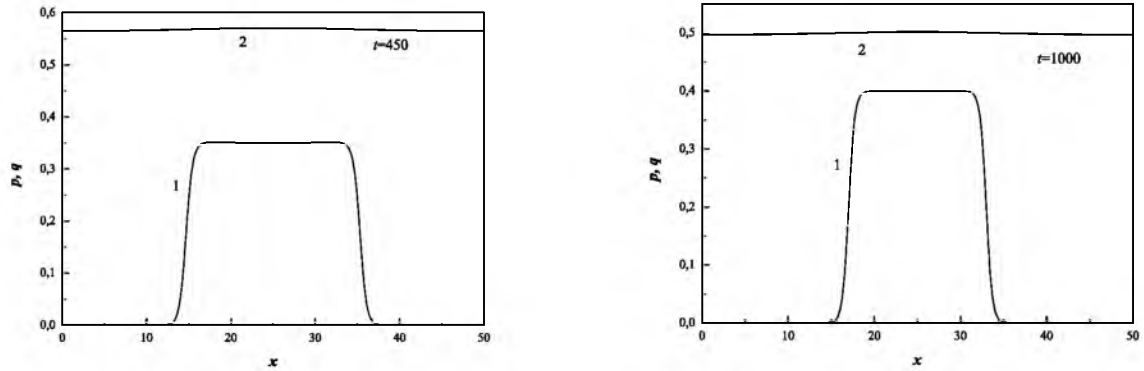
Центральным является вопрос о физической сущности границы фрагментов. По нашему мнению граница фрагментов в нанозернах представляет стационарную локализованную область, где реализуется неупругая необратимая деформация, существование которой становится возможной в условиях высоких упругих деформаций и отсутствии других механизмов пластической деформации, в частности зернограницного проскальзывания. Единственным механизмом пластической деформации становится разориентация смежных областей кристалла друг относительно друга. Возбуждение границы фрагментов приводит к пластической деформации и стабилизирует систему (понижает ее свободную энергию).

В разделе 3.2 указывалось, что стационарные локализованные в пространстве решения $p = p(\vec{r}, t)$, $q = q(\vec{r}, t)$ существуют при выполнении трех условий. Во-первых, нуль-изоклины уравнений (3.16), (3.17) должны пересекаться в точке G (рисунок 3.3). Во-вторых, должны выполняться условия (3.41), (3.42), которые приводят к неустойчивости однородного решения относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды. И, наконец, должно выполняться неравенство $\tau > l$.

Как и в предыдущих разделах, рассмотрим вначале случай, когда параметры в уравнении (3.16) удовлетворяют неравенству (3.26), второму неравенству в (3.27), а первое неравенство не выполняется. Это означает, что в отсутствие динамических неупругих смещений ($q=0$) решение $p=0$ является единственным и устойчивым. Другими словами, кристалл деформируется упруго вплоть до потери его устойчивости. Рассматривается одномерный случай. Характерный размер зерна равен L . Механизмом деформации может быть искривление кристаллической решетки.

На рисунках 3.10 – 3.14 представлены пространственно-временные структуры, формирующиеся при различных значениях l . Напомним, что величина l характеризует отношение пространственных масштабов изменения параметров порядка. При больших значениях l (рисунок 3.10) параметр порядка p меняется медленно. То есть рассматриваемое зерно испытывает медленно меняющуюся пластическую деформацию. Динамика развития пластической деформации имеет следующие особенности. До момента времени $t \approx 60$ происходит нарастание переменной q , переменная p не растет. К моменту времени $t \approx 100$ q нарастает до стационарного (неустойчивого относительно малых возмущений параметров порядка) значения $q_A = 0.566$, после чего размер области стационарного значения q увеличивается и к моменту времени $t \approx 370$ составляет $\approx 200l_q$. После этого наблюдается быстрый рост переменной p , которая за $\Delta t \approx 22$ нарастает до наибольшего значения при $t=392$. При этом величина q несколько уменьшается. При $t > 392$ переменная p монотонно уменьшается с течением времени. Таким образом, основные качественные изменения в системе (развитие пластической деформации) протекают в течение короткого (≈ 30) промежутка времени, но готовятся они на протяжении сравнительно длительного периода времени эволюции переменной q . Если следить только за эволюцией параметра порядка p , то эти изменения оказываются неожиданными и трудно объяснимыми с точки зрения, например, теории дефектов.





Параметры системы уравнений (3.16), (3.17): $a_p = -0.3$, $b_p = 0.2$, $a_q = -0.03$, $b_q = 0.6$, $c_p = 3.5$, $c_q = -0.1$, $t_q = 1$, $t_p = 1$, $L = 50l_q$.

Начальные и граничные условия те же, что и на рисунке 3.9

Рисунок 3.10 – Пространственное распределение параметров порядка q (кривые 1) и p (кривые 2) в различные моменты времени (указаны в правом верхнем углу) при $l = 100$, $l_q = 0.1$

При уменьшении параметра l до значений порядка 10 (рисунок 3.11) формируется неоднородное с четко выраженным пространственным периодом распределение параметров порядка. Но это распределение образуется путем деления в момент времени $t \approx 300$ возникшего широкого очага переменной q на два и удаления их друг от друга. Этот процесс можно трактовать, по-видимому, как дробление исходного зерна на два более мелких.

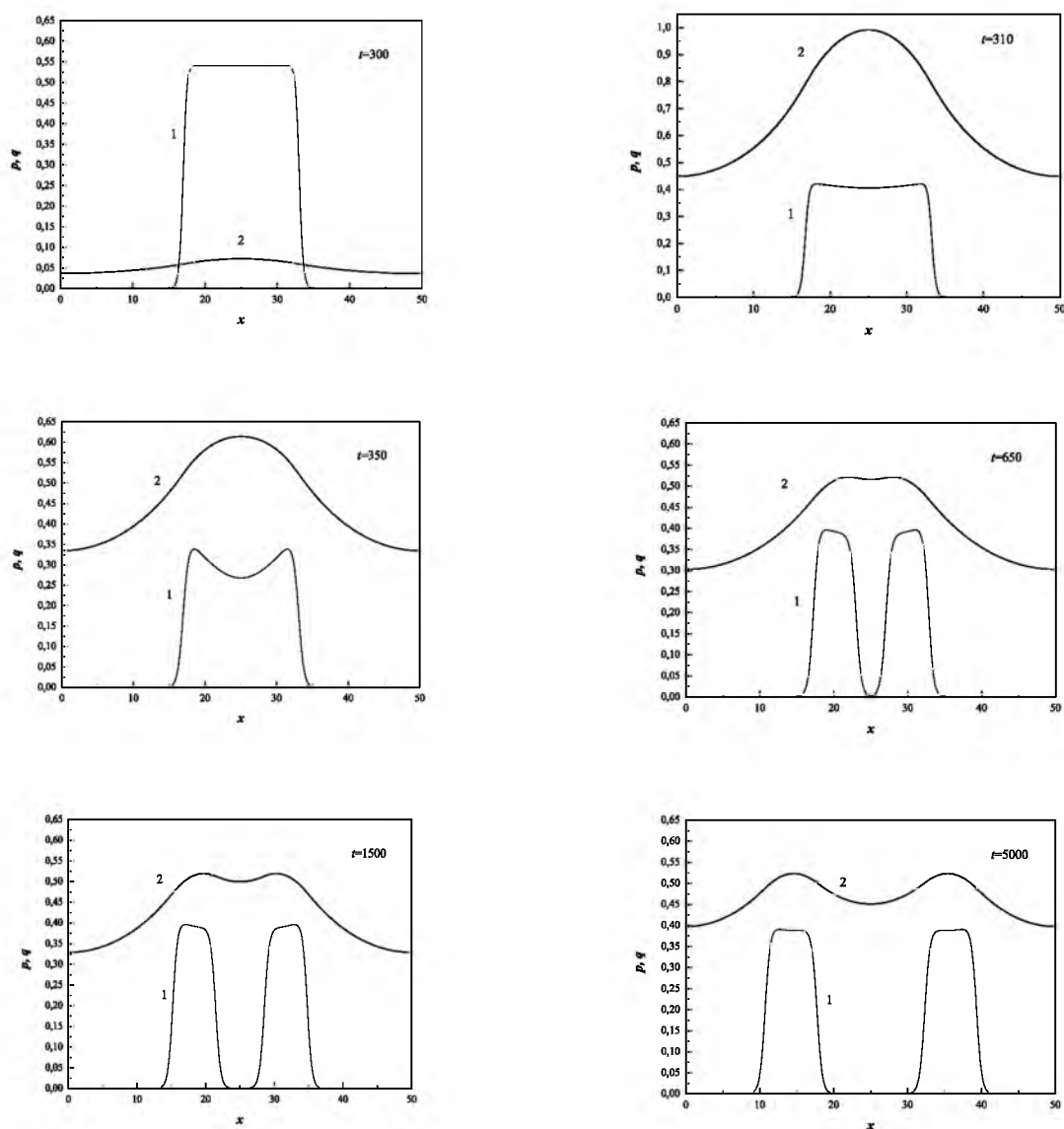


Рисунок 3.11 – Пространственное распределение параметров порядка q (кривые 1) и p (кривые 2) при $l = 10$, $l_q = 0.1$ в различные моменты времени (указаны в правом верхнем углу). Все остальные параметры системы уравнений (3.16), (3.17) те же, что и на рисунке 3.10

При значениях l порядка $1/10$ (рисунок 3.12) формируется локализованное в окрестности начального возмущения быстро убывающее неоднородное распределение параметров порядка. Пластическая деформация локализована вблизи границы раздела. При $l = 0.1$ и $l_q = 0.1a_0$ (a_0 – межатомное расстояние) величина $l_p \approx 1a_0$. Если пластическая деформация связана с искривлением

кристаллической решетки, то кривизна на границе раздела максимальна и убывает до нуля на нескольких межатомных расстояниях. Вдали от границы раздела зерно пластическую деформацию не испытывает.

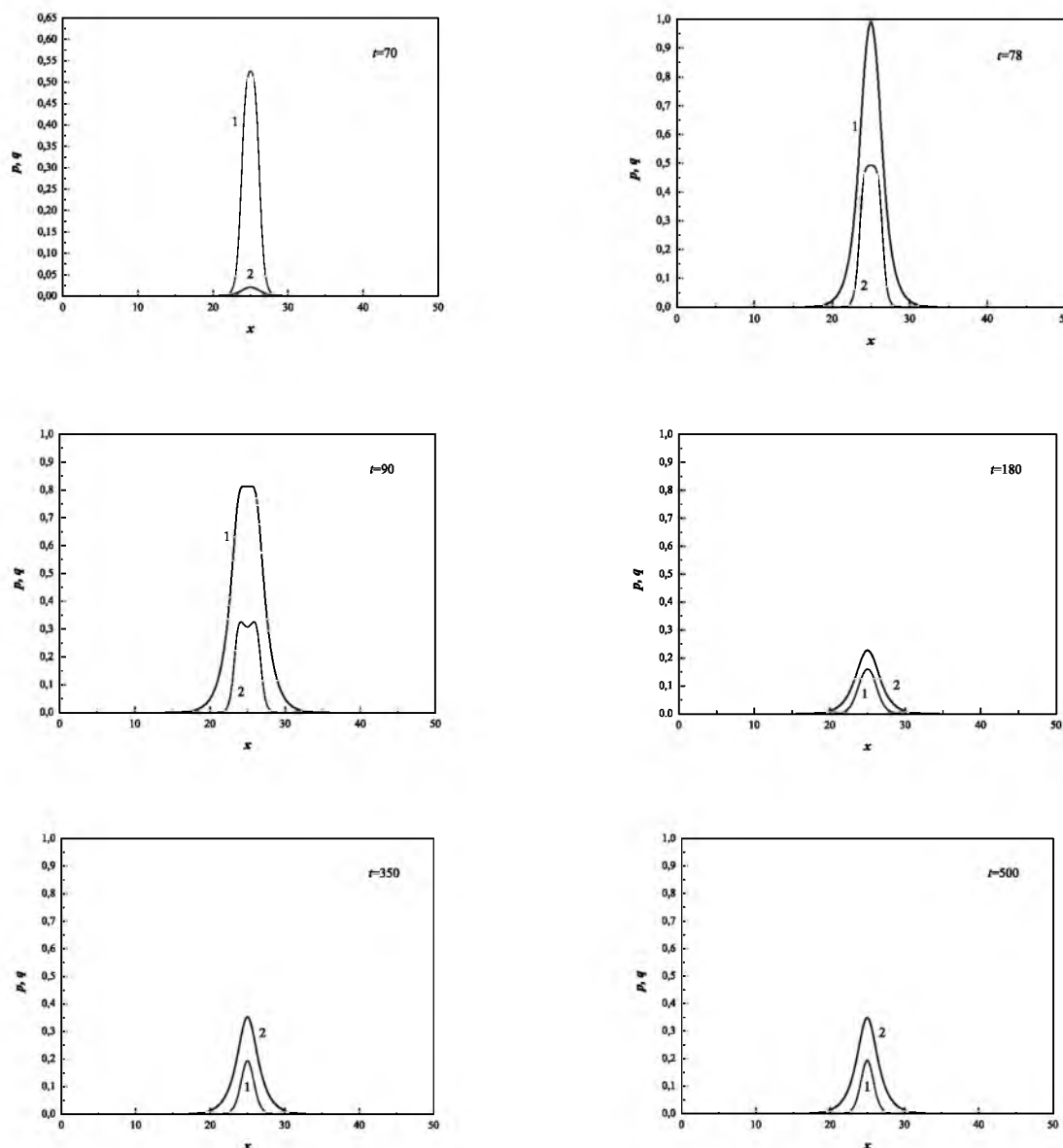


Рисунок 3.12 – Пространственное распределение параметров порядка q (кривые 1) и p (кривые 2) при $l = 0.7$, $l_q = 0.1$ в различные моменты времени (указаны в правом верхнем углу). Все остальные параметры системы уравнений (3.16), (3.17) те же, что и на рисунке 3.11

Без учета эволюции параметра порядка q локализацию переменной p объяснить трудно. Приходится предполагать наличие источников такой кривизны в виде дислокаций и дисклинаций, расположенных в неравновесных границах нанозерен.

В рамках рассматриваемой модели никаких источников вводить не надо. Все образующиеся структуры являются результатом эволюции нелинейной системы. Характерной особенностью эволюции параметров порядка является прохождение их с течением времени через максимум при $t \approx 78$, минимум – при $t \approx 180$ и выход на стационарное значение.

При значениях l порядка $1/3$ (рисунок 3.13) также формируется локализованное в окрестности начального возмущения быстро убывающее неоднородное распределение параметров порядка.

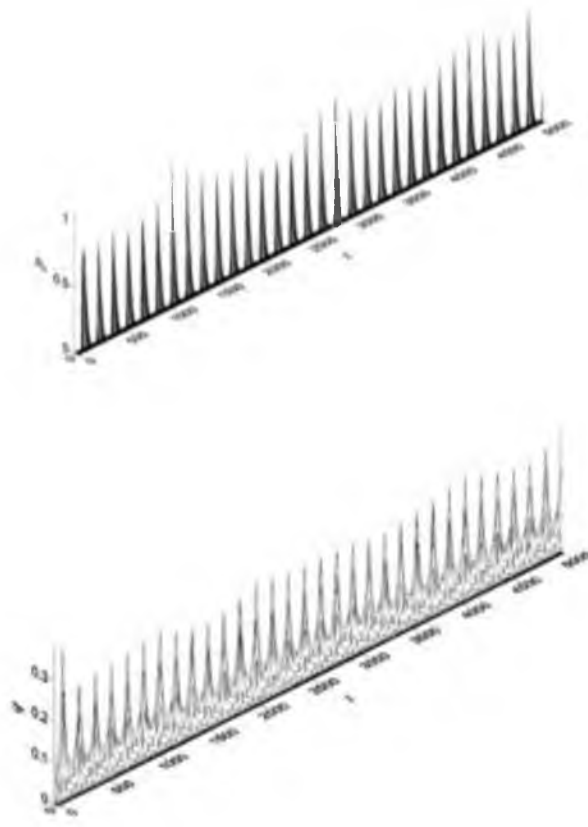


Рисунок 3.13 – Пространственно-временное распределение параметров порядка p (верхний график) и q (нижний график) при $l = 1/3$, $l_q = 0.1$. Все остальные параметры системы уравнений (3.16), (3.17) те же, что и на рисунке 3.9

Но амплитуда этого распределения меняется со временем. Возникает периодически действующий источник пластической деформации и,

соответственно, распространяющихся упругих волн. Причина такого поведения состоит в том, что при l порядка 1 стационарные локализованные структуры неустойчивы. Они устойчивы при $l \ll 1$. В переходной области значений l на границе устойчивого и неустойчивого режимов устанавливается осциллирующий режим изменения параметров порядка.

Отметим один существенный момент, связанный с фрагментацией. Математическим образом фрагментов является статический автосолиiton. Для возбуждения автосолиитонов необходимы начальные возмущения параметров порядка. При этом для возбуждения динамических неупругих смещений требуются возмущения, амплитуда которых превышает некоторое критическое значение q_c . Для значений параметров уравнений, приведенных на рисунках 3.10 - 3.13, величина $q_c \approx 0.08042$. При $\Delta q < q_c$ автосолиiton не возбуждается. Это связано с тем, что решение q_0, p_0 является устойчивым при $q < q_c$. Амплитуда начального возмущения параметра порядка p может быть сколь угодно малой. Источником начальных возмущений переменной q являются существующие границы зерен, либо свободная поверхность.

3.7 Зарождение микротрещины в хрупком кристалле

Микроскопические (зародышевые) трещины размером около 10^{-4} мм принадлежат к числу основных дефектов, зарождение и развитие которых приводит к разрушению твердых тел. Основные закономерности зарождения микротрещин экспериментально хорошо изучены (например, [50,55,292-297]). Отметим некоторые из них. Во-первых, зарождение микротрещин в металлах начинается уже на ранней стадии пластической деформации [55], составляющей около 5% от деформации разрушения образца. Процесс зарождения трещин более интенсивно протекает в местах локализации деформации в поверхностных слоях материала толщиной порядка 10 мкм. Во-вторых, микротрещины зарождаются при напряжениях $\sigma \leq \sigma_B \ll \sigma_{th} \approx 0,1\mu (\sigma_B - \text{предел прочности, } \sigma_{th} - \text{теоретическая прочность, } \mu - \text{модуль сдвига})$ [50].

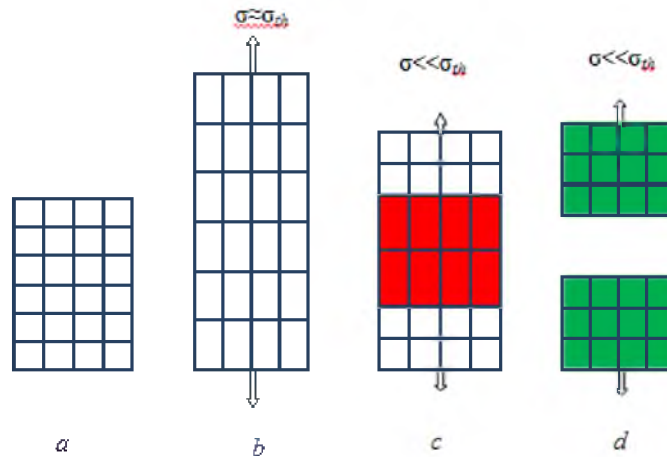
Если использовать известные потенциалы межатомного взаимодействия, то разрыв межатомных связей при $T=0$ К в идеальном кристалле возможен лишь при $\sigma > \sigma_{th}$. Для преодоления столь разительного противоречия теории и эксперимента предложены различные физические модели зарождения микротрещин в реальных кристаллах [293-298] с участием дефектов кристаллической решетки. Дефекты, накопленные за счет предшествующей пластической деформации, создают поле напряжений σ . В результате вероятность зарождения микротрещины $w \sim \exp[-(E - V\sigma)/k_B T]$ за счет тепловых флуктуаций возрастает. Здесь E – энергия связи, равная нескольким электронвольтам на атом, V – активационный объем, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. При повышенных температурах учет тепловых флуктуаций атомов в областях концентрации напряжений позволяет снизить расчетное значение σ_B до приемлемых значений [299]. Но существуют и известные трудности. Во-первых, при $T \rightarrow 0$ вероятность зарождения микротрещины w стремиться к нулю, хотя и при низких температурах $\sigma_B \ll \sigma_{th}$. Во-вторых, в хрупких материалах, в которых также $\sigma_B \ll \sigma_{th}$, величина пластической деформации слишком мала, чтобы накопить высокую плотность дефектов. Предположение о наличии на поверхности кристалла микроскопических концентраторов напряжений при низких температурах проблему не решает. Как отмечается в [300], неровности на поверхности кристалла снижают напряжение зарождения дефектов в несколько раз, но не на порядки величины. Таким образом, только одних тепловых флуктуаций в областях концентрации напряжений явно недостаточно для понимания процесса зарождения микротрещин при низких температурах. Модели зарождения трещин в результате конденсации вакансий [301] ограничены областью повышенных температур.

В работе [302] образование дефектов, в том числе микротрещин в кристалле, обсуждается с точки зрения теории фазовых равновесий. В работе [303] изменение внутренней структуры при деформации, в том числе и зарождение дефектов, предлагается рассматривать как неравновесное

(кинетическое) структурное превращение, протекающее в зоне концентрации напряжений. Соответствующего теоретического обоснования в работе [303] не приведено, хотя веские основания в пользу такого подхода имеются [304]. Таким образом, вопрос о механизмах низкотемпературных превращений при напряжениях, сравнимых с макроскопическим пределом текучести, по-прежнему остается открытым. Требуется учет дополнительных, ранее не рассматриваемых факторов, приводящих к изменению внутренней структуры среды при низкотемпературной деформации. Одним из таких факторов являются динамические неупругие смещения атомов. Их учет приводит к следующему механизму [305] зарождения микротрещины в хрупких кристаллах, который поясняется на рисунке 3.14.

Выше микроскопического предела пропорциональности возбуждаются динамические неупругие смещения атомов, характерные для зарождающейся трещины. Для трещины отрыва при растяжении кристалла динамические неупругие смещения приводят к увеличению расстояния между атомами (рисунок 3.14 с). Возбуждающиеся динамические неупругие смещения, характеризующиеся параметром порядка $q(x, t)$, имеют избыточный по сравнению с исходным состоянием объем. На кривой деформирования появляется участок неупругой обратимой деформации. На экспериментальных зависимостях напряжения от деформации такой участок всегда имеется. В хрупких кристаллах единственным механизмом необратимой деформации является зарождение микротрещины, приводящее к увеличению площади свободной поверхности. Именно процесс увеличения площади свободной поверхности представляет процесс образования микротрещины. Представленная выше качественная картина образования микротрещины не имеет ничего общего с картиной зарождения микротрещин за счет механизма конденсации вакансий [301]. Вакансионный механизм реализуется лишь при высоких температурах, в то время как структурные превращения за счет внешней силы протекают при любых температурах.

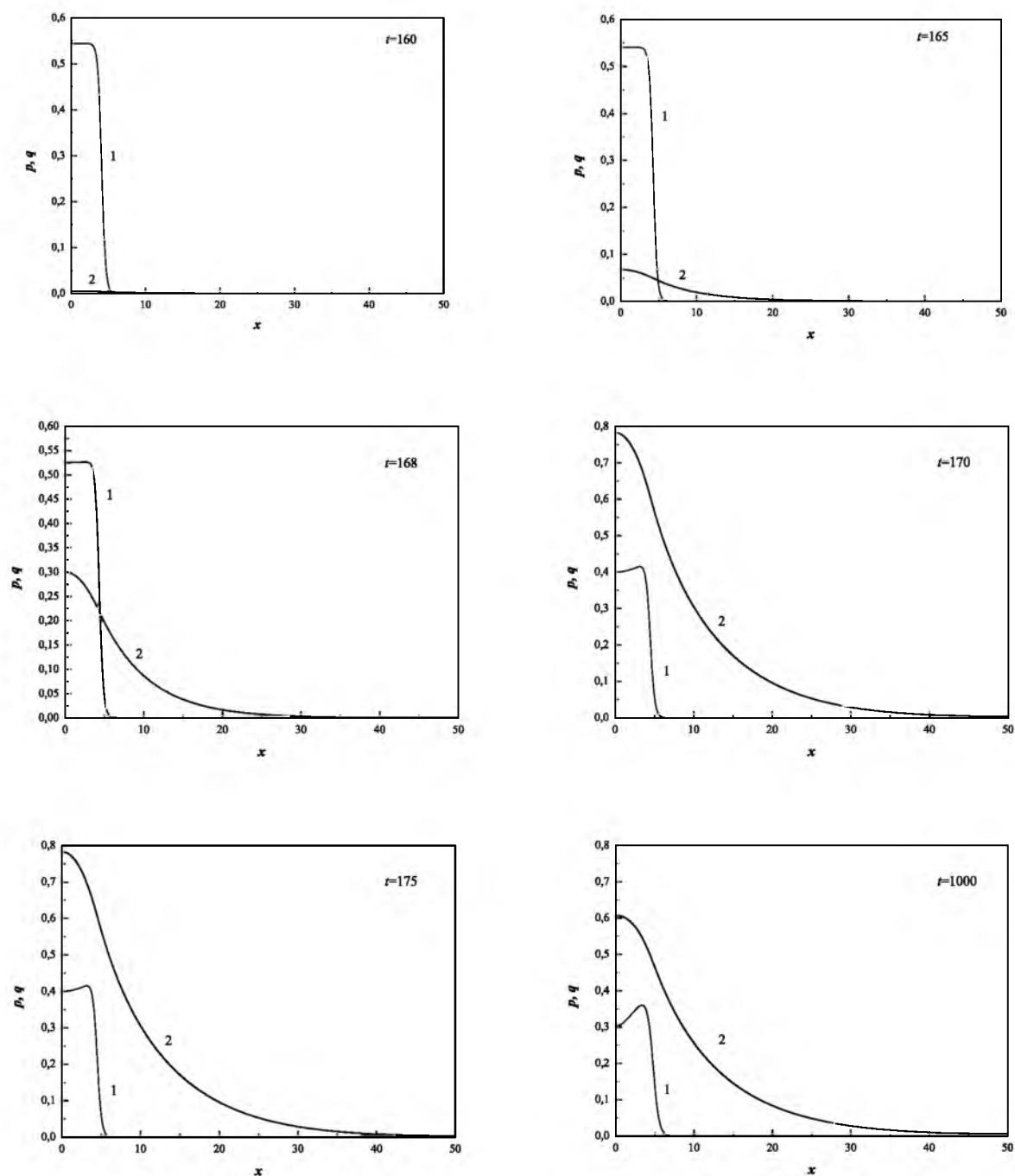
Рассмотрим трещину, которая зарождается в плоскости $z = 0$. Ось x направим вдоль оси распространения трещины. Точка $x = 0$ находится на свободной поверхности. В качестве параметра порядка $p(x, t)$, определяющего величину локальной пластической деформации, примем локальное смещение берегов трещины вдоль оси y . В начальном состоянии, когда трещины еще нет, $p(x, t = 0) = 0$, $q(x, t = 0) = 0$. Это состояние является устойчивым, что имеет место при выполнении неравенства $a_p + a_q < 0$. Примем поэтому $a_p = -0.3$, $a_q = -0.3$. Рассматривая трещину, симметричную относительно плоскости $z = 0$, положим $b_p = 0$. В этом случае имеются два равных по модулю, но противоположных по знаку решения $\pm p(x, t)$. Разные знаки соответствуют смещениям берегов трещины $z(x, t) \sim p(x, t)$ в противоположных направлениях. В дальнейшем будем рассматривать положительное решение. В точке $x_0 = 0$ имеются начальные возмущения параметров порядка p и q вида $\delta p = \Delta p \exp[-\sigma p (x - x_0)^2]$, $\delta q = \Delta q \exp[-\sigma q (x - x_0)^2]$, где $\Delta p, \Delta q$ – амплитуды возмущений, $\sigma p, \sigma q$ – дисперсии распределений.



a – исходное состояние, b – деформация кристаллической решетки в адиабатическом приближении, c – кристалл с неадиабатическими смещениями атомов (выделены серым цветом), d – разрушенный кристалл

Рисунок 3.14 – Картина зарождения трещины при одноосном растяжении кристалла

На рисунке 3.15 приведены пространственные распределения параметров порядка в разные моменты времени.



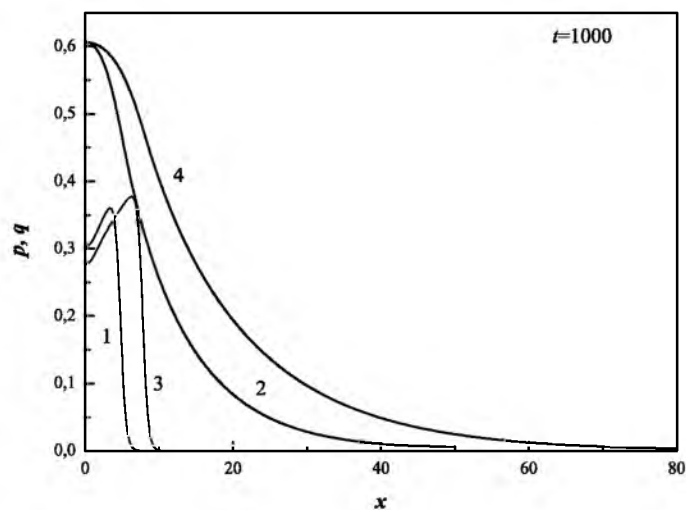
Параметры системы уравнений (3.16), (3.17): $a_p = -0.3$, $b_p = 0$, $a_q = -0.03$, $b_q = 0.6$, $c_p = 3.5$, $c_q = 0.1$, $l_q = 0.1$, $l_p = 4$, $t_q = t_p = 1$

Рисунок 3.15 – Пространственное распределение параметров порядка q (кривые 1) и p (кривые 2) в различные моменты времени (указаны в правом верхнем углу)

До времени $t=160$ нарастает переменная q , формируя фронт волны переключения, переменная p при этом практически не меняется. При $t>160$ начинается быстрый рост параметра порядка p , всего за 10 единиц времени p достигает максимального значения. Это состояние сохраняется около 10 единиц времени. После этого происходит медленное уменьшение параметров порядка до стационарного значения при $t\approx 1000$.

Таким образом, развитие трещины протекает в три этапа. На первом этапе (инкубационном) трещина не раскрывается, все изменения протекают в подсистеме динамических неупругих смещений. На втором этапе происходит быстрое раскрытие трещины. Система оказывается в неравновесном состоянии. На третьем этапе система переходит в равновесное (стационарное) состояние.

При фиксированном значении l_q и увеличении l_p возрастает длина трещины. Для сравнения на рисунке 3.16 приведено распределение параметров порядка при двух значениях l_p . Видно, что увеличение l_p в два раза приводит к увеличению длины трещины примерно в полтора раза.



Параметры системы уравнений (3.16), (3.17) те же, что и на рисунке 3.15

Рисунок 3.16 – Пространственное распределение параметров порядка q (кривые 1, 3) и p (кривые 2, 4) в момент времени $t=1000$ при $l_q=0.1$, $l_p=4$ (кривые 1, 2) и $l_q=0.1$, $l_p=8$ (кривые 3, 4)

При $l_q > l_q^c$ трещина не зарождается при любых значениях l_p . Для параметров системы уравнений (3.16), (3.17), приведенных на рисунке 3.15, $l_q^c \approx 0.16$.

Зарождение трещины существенно зависит от амплитуды Δq и дисперсии σ_q первоначального возмущения параметра порядка q . Для значений параметров, приведенных на рисунке 3.15, при $\sigma_q=1$ трещина зарождается, если $\Delta q > \Delta q_c = 0.0803$. При $\Delta q = 0.1$ трещина зарождается, если $\sigma_q > \sigma_q^c = 0.3946$.

Таким образом, из анализа решений уравнений (3.16), (3.17) следует, что микротрещина зарождается при выполнении следующих условий:

1. $a_q > -2b_q^2/9$, то есть величина упругой деформации должна превышать пороговое значение.

2. $\Delta q > \Delta q_c, \sigma_q > \sigma_q^c$. Амплитуда и ширина начального возмущения параметра порядка q должны превышать критические значения. В совершенном кристалле источники начальных возмущений расположены на его поверхности. Если специальной обработкой поверхности, как это было сделано в работах Иоффе [306], их амплитуду и ширину уменьшить до значений, меньших критического значения, то микротрещины не образуются. Предел прочности кристалла возрастает. При дальнейшем увеличении степени упругой деформации и ее локализации критическое значение амплитуды начального возмущения уменьшается. И условия зарождения микротрещины окажутся выполненными в местах локализации неупругой деформации. Неудивительно поэтому, что микротрещины всегда образуются в областях локализованной деформации в поверхностных слоях [55]. В объеме образца источниками начальных возмущений могут служить поры, границ зерен, фрагментов и пр.

3. $l_q < l_q^c$. Разделив это неравенство на l_p , получаем неравенство $l < l_c = \frac{l_q^c}{l_p}$. Параметр l при постоянном значении l_q зависит от величины l_p . Последняя величина определяет характерный размер области локализованной неупругой

деформации. При тех значениях l_p , когда $l \approx l_c$, зарождение трещины не происходит.

3.8 Роль поверхности в зарождении пластической деформации

Переходя к рассмотрению роли поверхности в процессах зарождения пластической деформации, обратим внимание на следующие обстоятельства. Прежде всего, известно, что поверхностный слой кристалла имеет характерную толщину l_s , равную нескольким межатомным расстояниям. При этом все величины, характеризующие твердое тело, монотонно меняются при удалении от поверхности, достигая значений, характерных для объема. В частности, межатомные расстояния (в направлении, перпендикулярном поверхности) и характерные энергии возбуждения принимают наименьшие значения на поверхности. В результате кристалл со свободной поверхностью представляет неоднородную систему с характерным размером неоднородности l_s . Низкие по сравнению с объемом значения энергий возбуждения приводят к тому, что коэффициенты переноса на поверхности D_s на несколько порядков превосходят коэффициенты переноса D в объеме материала [146, 147]. Как следствие, характерное время процессов на поверхности $t_s \ll t_v$. Здесь t_v – характерное время процессов в объеме. Поэтому при рассмотрении объемных изменений структуры материала на временах, сравнимых с t_v , поверхность находится в стационарном (либо близком к нему) состоянии, и структура поверхности рассматривается как входной параметр. По этой же причине все процессы в деформируемой среде начинаются, прежде всего, в поверхностном слое [145-150]. Все остальные объяснения, предполагающие изменение упругих модулей на поверхности, наличие концентраторов напряжений и пр. являются физически мало обоснованными.

Рассмотрим одномерный случай. Направим ось x в направлении, перпендикулярном поверхности. Начало координат расположим на первом слое атомов. Различие между атомными функциями плотности в поверхностном слое и в объеме заключается в разных типах ближнего порядка как в ненагруженном, так

и в нагруженном кристалле. Меньшие значения энергий возбуждения приводят к тому, что ближний порядок при нагрузке, прежде всего, начинает меняться в поверхностном слое. Если вводить параметры порядка p , q , как это было сделано в разделах 2.1 и 3.1, то и они становятся отличными от нуля, прежде всего, в начале координат.

Повторяя выкладки, проведенные в разделе 3.1, придем к тому же виду уравнений (3.16), (3.17) для параметров порядка. Единственное отличие заключается в том, в неоднородной системе все параметры уравнений могут зависеть от координат рассматриваемой точки. Для простоты ограничимся учетом зависимости от координаты только коэффициентов a_p и a_q . Тогда уравнения для параметров порядка принимают вид

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = a_p(x)p + b_p p^2 - p^3 + l_p^2 \Delta p + c_p q p, \quad (3.48)$$

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q(x)q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \Delta q - c_q p q. \quad (3.49)$$

Входящие в эти уравнения параметры имеют тот же смысл, что и в уравнениях (3.16), (3.17).

Решение уравнений (3.48), (3.49) с зависящими от координат коэффициентами возможно только численными методами. Для качественного анализа влияния неоднородности на характер решений поступим следующим образом. Заменим нелинейную функцию, например, a_p ступенчатой функцией (рисунок 3.17).

Тогда неоднородная среда с непрерывным распределением параметров заменится совокупностью N однородных слоев с шириной порядка межатомного расстояния и с постоянными значениями параметров. Для определенности присвоим индекс 1 слою атомов в окрестности точки $x=0$. Значения параметров порядка при меньшем индексе i ($i=1 \dots N$) являются начальными возмущениями для соседнего однородного слоя с номером $i+1$.

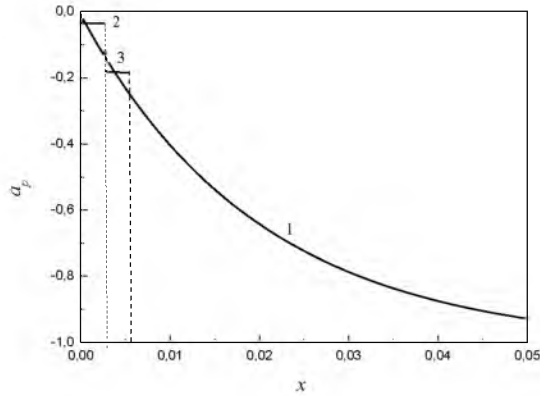


Рисунок 3.17 – Аппроксимация нелинейной функции $a_p(x)$ (кривая 1) ступенчатой функцией

Рассмотрим случай, когда и в объеме кристалла и в поверхностных слоях выполняется условие

$$a_p < -b_p^2/4. \quad (3.50)$$

Это означает, что термически активируемые смещения сами по себе не возбуждаются, упругое состояние устойчиво относительно возмущений параметра порядка p конечной амплитуды. Другими словами, дефекты при заданном уровне упругой деформации не зарождаются. Пусть в объеме кристалла ($i > N$) выполняется условие

$$-2b_q^2/9 < a_q < 0, \quad (3.51)$$

а в слое с номером 1 при том же самом уровне упругой деформации выполняется условие

$$a_q = 0. \quad (3.52)$$

Это приводит к тому, что для возбуждения динамических неупругих смещений в объеме кристалла необходимы возмущения конечной амплитуды, а в слое с номером 1 динамические неупругие смещения возбуждаются при сколь угодно малом начальном возмущении. Такими возмущениями, в частности, могут быть смещения атомов при тепловых и нулевых колебаниях. В слоях с номерами $N \geq i > 1$ коэффициент a_q принимает значения, промежуточные между (3.51) и (3.52).

Для понимания механизма влияния поверхности на зарождение пластической деформации в объеме удобно рассмотреть однородные стационарные решения в различных слоях. Условиям (3.51), (3.52) соответствуют нуль-изоклины, которые пересекаются так, как это имеет место на рисунке 3.3. Пусть в первом слое выполняется условие (3.52). При $a_q(1) = 0$ однородное стационарное значение параметра порядка $q_A(1) = b_q/2 + [b_q^2/4 + a_q(1)]^{1/2} = b_q$. Здесь цифрой 1 в q_A и a_q обозначен номер слоя. Во втором слое, где $a_q(2) < 0$, решение $q_A(2) = b_q/2 + [b_q^2/4 + a_q(2)]^{1/2}$. Это решение возбуждается при наличии начального возмущения с амплитудой δq , превышающей критическое значение $\delta q_c = \frac{b_q}{2} - [b_q^2/4 + a_q(2)]^{1/2}$. Нетрудно видеть, что $q_A(1) = b_q > \delta q_c$. Поэтому решение $q_A(2)$ также возбуждается. По мере увеличения номера слоя (уменьшении a_q) величина δq_c возрастает. Может оказаться, что в каком-то слое с номером i значение параметра порядка $q_A(i-1)$ станет меньше $\delta q_c(i)$. В этом случае потребуется дополнительное увеличение упругой деформации. В конечном счете, наступит момент, когда амплитуда начального возмущения станет достаточной для возбуждения динамических смещений в объеме кристалла. Динамические смещения, как указывалось выше, стимулируют термически активируемые смещения и связанную с ними пластическую деформацию. Заметим, что при наших предложениях о природе зарождения и развития пластической деформации нет необходимости вводить представления о концентраторах напряжений как внешних источников дополнительных упругих смещений. По этой причине неупругая деформация поверхностного слоя всегда протекает на наномасштабном уровне.

Таким образом, поверхностный слой кристалла в силу своей специфики (малые характерные времена, малые характерные размеры, малые энергии возбуждения) уже на стадии упругой объемной деформации испытывает неупругую деформацию. Локализация смещений атомов в поверхностном слое приводит к возбуждению локализованных динамических неупругих смещений с

амплитудой, превышающей критическое значение для возбуждения автосолитонов в объеме материала. Распространение же автосолитонов в объеме представляет процесс пластической деформации.

Раздел 4 Макроскопические пространственно-временные структуры в деформируемых средах

Неоднородность и стадийность пластической деформации принадлежат к числу отличительных особенностей необратимого формоизменения нагруженных сред [267,307,308]. Внутренняя структура материала при переходе от одной стадии пластического течения к другой претерпевает качественные изменения на всех масштабных уровнях [65-70,114-116,153-155,281,309-311]. Так, при электронно-микроскопическом исследовании дислокационной структуры монокристаллов Ni_3Fe показано, что каждой стадии пластического течения соответствует вполне определенный тип дислокационных ансамблей [267]. В конце каждой стадии характерный для нее тип дислокационных ансамблей заполняет весь объем образца, но их формирование начинается на переходной стадии, отделяющей предыдущую стадию от данной. При оптических методах исследования на поверхности образца выявляются пространственно-временные структуры, характерный размер которых меняется от долей микрона до миллиметров. В качестве примера можно привести фрагменты [311], движущиеся области неоднородной деформации, скорость которых на порядок превышает скорость движения подвижного захвата испытательной машины, а ширина фронта составляет как микроны [311], так и миллиметры [153-155]. При использовании методов туннельной микроскопии выявляются пространственно-временные структуры с характерным размером в несколько десятков нанометров [311]. По этим причинам термины «структурные и масштабные уровни пластической деформации, иерархия структурных уровней, многоуровневый характер пластической деформации и разрушения, структурные элементы деформации и пр.» прочно закрепились в научной литературе за последние десятки лет [52,114-117]. Указанные термины были введены на основе экспериментальных исследований пространственных размеров структур, наблюдаемых, как *in situ*, так и в разгруженных образцах. Выяснено, что на заданном масштабном уровне наблюдения может возникать много структур с близкими характерными

размерами. В этой связи говорят о структурных уровнях пластической деформации. Вопрос о характерных временах формирования наблюдаемых структур, которые являются неотъемлемым атрибутом любой иерархической системы, изучен в меньшей степени.

Несмотря на большой объем проведенных экспериментальных исследований на различных материалах, существующие теоретические подходы и методы развиты недостаточно для выяснения условий и механизмов формирования пространственно-временных структур в деформируемых средах. Общепризнано лишь, что пластически деформируемую среду следует рассматривать как систему, далекую от состояния равновесия. И структурные превращения в кристалле под действием внешних сил не могут быть объяснены с помощью формализмов, основанных на введении каких-либо термодинамических потенциалов. Исследование эволюции внутренней структуры деформируемых кристаллов должно быть основано на теории систем, далеких от состояния равновесия [260, 261, 263, 264, 312-317].

В случае однородных сред для описания процессов на макроуровне существуют различные методы, в том числе хорошо отработанный метод многомасштабных разложений с получением амплитудных уравнений (см., например [260]). Для его применения необходимо иметь так называемые базовые (фундаментальные) уравнения, определяющие зависимость физических величин от времени и пространственных координат. Коэффициенты получающегося амплитудного уравнения зависят от параметров базовых уравнений. Для деформируемого однородного кристалла в качестве таких базовых уравнений могли бы выступать динамические уравнения, описывающие движение дефектов, если бы деформация протекала на одном структурном/масштабном уровне.

Задача нахождения явного вида базовых уравнений для структурно-неоднородных сред далека от строгого решения. Необходимо поэтому развить подходы к качественному анализу возможных сценариев поведения пластически деформируемых сред. Такой подход излагается в последующих разделах.

4.1 Модель деформируемой среды с многоуровневой структурой

В качестве количественных характеристик внутренней структуры деформированного кристалла примем набор характерных размеров l_i структурных элементов ее формирующих. Здесь $i=0,1,\dots,n$. Значением $i=0$ будем обозначать структурные изменения, обусловленные динамическими неупругими смещениями атомов. Под структурным элементом в дальнейшем будем понимать область когерентного смещения точек деформируемой среды, и l_i будет иметь смысл длины когерентности. Поскольку деформация является нестационарным процессом, то структурные изменения характеризуются набором характерных времен t_i , имеющих смысл времен релаксации. В каждый момент времени образуются структуры, для формирования которых требуется наименьшее время. В дальнейшем предполагается, что $t_0 < t_1 < \dots < t_n$.

Если набор характерных длин не меняется, а возрастает лишь доля объема, охваченного пластической деформацией, то в этом случае деформация протекает на одной и той же стадии. Если же появляются области с другим распределением структурных элементов с другим набором l_i , то происходит переход к следующей стадии пластической деформации.

Движение структурных элементов приводит к возбуждению дополнительных (поступательных и вращательных) степеней свободы. На каждой стадии пластической деформации возбуждаются те степени свободы, которые обеспечивают требуемое граничными условиями и условиями деформирования изменение формы кристалла. С каждой степенью свободы связана определенная мода деформации. Например, возбуждению сдвиговых степеней свободы соответствуют сдвиговые моды деформации. На начальных стадиях активной пластической деформации кристалла сдвиги происходят по плоскостям скольжения кристалла. При больших деформациях дополнительно могут возбуждаться вращательные степени свободы и связанные с ними поворотные (ротационные) моды деформации. Эти моды деформации характеризуются длинами когерентности, которые намного превышают межатомные расстояния.

Возбуждение дополнительных степеней свободы, в том числе и вращательных, в конечном счете, определяется смещениями атомов. Помимо рассматриваемых обычно термически активируемых смещений важную роль играют динамические неупругие смещения, связанные с электронными переходами между энергетическими уровнями в нестационарной системе. Роль динамических неупругих смещений в зарождении пластической деформации на атомном уровне была рассмотрена в предыдущей главе. Рассмотрим теперь один из возможных подходов к описанию формирования многоуровневых структур в деформируемой среде [318].

Для простоты рассмотрим деформируемый однокомпонентный кристалл. Его внутреннюю структуру, как и в разделе 3, будем характеризовать атомной функцией плотности $\rho(\vec{r}, t)$, где $\vec{r}$ – совокупность средних значений координат атомов, t – время деформации. При постоянной скорости деформирования это время определяется отношением величины деформации к ее скорости. Усреднение по координатам проводится на временах, намного превышающих период колебаний атомов [120,139]. Вид атомной функции плотности в момент времени $t = 0$ задается исходной структурой кристалла. В кристалле без дефектов распределение атомов однородно. Каждому устойчивому распределению атомов соответствует определенный энергетический уровень кристалла. Внешняя сила при деформации кристалла обуславливает переход кристалла с одного энергетического уровня на другой. На языке дефектов это означает переход от одного распределения дефектов к другому.

В области упругой деформации (ниже микроскопического предела пропорциональности) имеется единственное решение уравнения (3.2) $\rho(\vec{r}, t) = \rho_{el}(\vec{r}, t)$, которое устойчиво относительно возмущений различного типа. Зная $\rho_{el}(\vec{r}, t)$ можно найти смещения атомов и вычислить тензор упругой деформации. И, наоборот, зная тензор деформации, можно определить функцию $\rho_{el}(\vec{r}, t)$.

Как было рассмотрено в разделе 3, при деформации, незначительно превышающей микроскопический предел пропорциональности (малые времена

пластической деформации), возбуждаются динамические неупругие смещения атомов. Решение ρ_{el} становится неустойчивым относительно возмущений малой либо конечной амплитуды $\Delta\rho_{el}$. Устойчивое распределение атомов будет определяться функцией

$$\rho_0(\vec{r}, t) = \rho_{el}(\vec{r}, t) + \Delta\rho_{el}(\vec{r}, t). \quad (4.1)$$

При дальнейшей деформации кристалла, когда возбуждаются термически активируемые смещения (переход в область микропластических деформаций), распределение атомов, описываемое функцией ρ_0 , становится неустойчивым относительно возмущений $\Delta\rho_0$ с характерным временем $t_1 > t_0$ и характерной длиной l_1 . Устойчивым становится распределение

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}, t) + \Delta\rho_0(\vec{r}, t). \quad (4.2)$$

Функция ρ_1 может описывать, например, распределение зародившихся в кристалле дислокаций на стадии перехода от неупругой обратимой деформации к микропластической. При увеличении степени деформации, как показывает эксперимент, начинается формирование ансамблей дефектов. Обычно это трактуется как появление нового структурного элемента деформации за счет взаимодействия между дефектами. Но этот же результат можно рассматривать как возникновение неустойчивости распределения ρ_1 относительно возмущений $\Delta\rho_1$ с характерным временем $t_2 > t_1$ и характерной длиной $l_2 > l_1$. Устойчивым будет распределение

$$\rho_2(\vec{r}, t) = \rho_1(\vec{r}, t) + \Delta\rho_1(\vec{r}, t). \quad (4.3)$$

Продолжение процесса дальнейшего деформирования приведет к функции распределения

$$\rho_{n+1}(\vec{r}, t) = \rho_n(\vec{r}, t) + \Delta\rho_n(\vec{r}, t) \quad (4.4)$$

с характерным временем t_n и размером неоднородностей l_n . Условимся называть эти изменения в распределении атомов, протекающими на n – структурном уровне.

По аналогии с (2.5) и (3.3), вблизи порога устойчивости распределения атомов на j -ом структурном уровне, представим функцию $\Delta\rho_j(\vec{r}, t)$ в виде [260,261]

$$\Delta\rho_j(\vec{r}, t) = \eta_j [\exp(k_j r) + \exp(-ik_j r)]/2, \quad (4.5)$$

где k_j – волновой вектор неустойчивой моды с амплитудой η_j , $j=0, \dots, n$. Амплитуда неустойчивой моды является параметром порядка. Параметры порядка, описывающие эволюцию многоуровневой деформируемой среды, находятся из решения системы нелинейных связанных уравнений параболического типа, которую для безразмерных параметров порядка $\varphi_j \sim \eta_j$ в общем случае можно записать в виде

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = \Phi_j(\{\varphi\}, \{\nabla \varphi\}), \quad (4.6)$$

где Φ_j – функция источников – нелинейная функция параметров порядка и их градиентов на j -ом структурном уровне, $\{\varphi\} = \varphi_0, \dots, \varphi_n$, $\{\nabla \varphi\} = \nabla \varphi_0, \dots, \nabla \varphi_n$.

Первые два уравнения в системе (4.6) были получены нами ранее в главе 3 (уравнения (3.16), (3.17)). Обозначая $\varphi_0 = q$, $\varphi_1 = p$, а также заменяя нижние индексы « q », « p » на 0 и 1, соответственно, перепишем уравнения (3.16), (3.17) в виде

$$\begin{cases} t_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial t} = a_0 \varphi_0 + b_0 \varphi_0^2 - \varphi_0^3 - c_{01} \varphi_1 \varphi_0 + l_0^2 \Delta \varphi_0, \\ t_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = a_1 \varphi_1 + b_1 \varphi_1^2 - \varphi_1^3 + d_{10} \varphi_1 \varphi_0 + l_1^2 \Delta \varphi_1. \end{cases} \quad (4.7)$$

Эти уравнения могут быть получены из системы уравнений (4.6) путем разложения функций источников в первых двух уравнениях в ряд по соответствующим параметрам порядка. Знак «+» перед коэффициентом d_{10} в четвертом слагаемом в правой части (4.7) означает, что структурные превращения на нижележащем уровне (с номером 0) стимулируют изменения структуры на вышележащем уровне (с номером 1). И, наоборот, знак «-» перед коэффициентом c_{01} в четвертом слагаемом в (4.7) ведет к тому, что структурные

превращения на уровне с номером 1 подавляют изменения структуры на нижележащем уровне (с номером 0).

Рассмотрим теперь структурный уровень с номером $j \leq n$. Будем по-прежнему исходить из того, что все уровни с номерами, меньшими j , дают положительный вклад в функцию источника. А структурные изменения на вышележащих уровнях дают отрицательный вклад в функцию источников на нижележащем уровне. Тогда эволюция многоуровневой системы может быть рассмотрена на основе следующей системы уравнений

$$t_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = a_j \varphi_j + b_j \varphi_j^2 - \varphi_j^3 + \varphi_j \sum_{m=0}^{j-1} d_{jm} \varphi_m - \varphi_j \sum_{k=j+1}^n c_{jk} \varphi_k + l_j^2 \Delta \varphi_j, \quad (4.8)$$

где $j = 0, \dots, n$, а коэффициенты разложения a_j, b_j, d_{jm}, c_{jk} считаются известными. Коэффициенты a_j могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от величины упругой деформации. Предполагается, что характерные времена t_j растут с увеличением j .

Система уравнений (4.8) описывает кинетику деформируемой среды, в которой возбуждаются структуры с различными характерными размерами. В этом смысле будем говорить, что деформация протекает на различных структурных и масштабных уровнях. Нетрудно видеть, что число возбуждающихся структурных состояний зависит от степени деформации. Действительно, при заданной скорости деформации время деформирования t_d прямо пропорционально величине деформации. За это время могут нарасти до стационарных значений лишь те возмущения параметров порядка, для которых $t_j < t_d$. Ясно, что чем больше степень деформации, тем большее число различных мод деформации может возбудиться.

Если положить коэффициенты d_{jm}, c_{jk} в (4.8) равными нулю, то каждое из уравнений в этой системе уравнений будет описывать бистабильную среду. Свойства такой среды были рассмотрены в разделах 1 и 3.

Для выяснения механизма формирования многоуровневых структур рассмотрим случай, когда отдельно взятая мода, характеризующаяся, например, параметром порядка η_j сама по себе возбудиться не может, то есть при $d_{jm} = 0$, $c_{jk} = 0$ выполняется неравенство $a_j < b_j^2/4$ (раздел 3). А моды, характеризующиеся параметрами порядка $\eta_{m < j}$ ($m = 0, \dots, j-1$), возбуждены. Объединим первое и четвертое слагаемое в правой части уравнений (4.8) и перепишем их в виде

$$t_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = \tilde{a}_j \varphi_j + b_j \varphi_j^2 - \varphi_j^3 + l_j^2 \Delta \varphi_j, \quad (4.9)$$

где

$$\tilde{a}_j = a_j + \sum_{m=0}^{j-1} d_{jm} \varphi_m - \sum_{k=j+1}^n c_{jk} \varphi_k. \quad (4.10)$$

При $\tilde{a}_j > 0$ решение $\eta_j = 0$ становится неустойчивым при сколь угодно малом его возмущении. Другими словами, возбужденные ранее более быстрые моды инициируют возбуждение более медленной моды за счет изменения устойчивости последней. По такому же механизму при возрастании времени (степени деформации) возбуждаются и другие более медленные моды. В частности, могут возбудиться моды с длиной когерентности порядка межатомных расстояний, не связанные со сдвигом. Их называют недислокационными модами деформации. Диффузия, фазовые превращения принадлежат к числу таких мод. Неудивительно поэтому, что при больших пластических деформациях роль таких недислокационных мод становится существенной, а в ряде случаев и определяющей.

4.2 Уравнения эволюции деформируемой среды на макроуровне

Под деформацией на макроуровне будем понимать процессы, наблюдаемые на масштабах l_{macro} , меньших размера образца L , но больших самого крупного структурного элемента l_n , образующегося при деформации. В деформируемых средах переход на макроуровень связан, прежде всего, с непрерывным изменением исходного состояния и формированием многоуровневых структур. В n – уровневой системе характерные времена связаны неравенством

$$t_n > t_{n-1} > t_0. \quad (4.11)$$

Отсюда следует, что на временах $t_n \gg t_{n-2} > \dots > t_0$ параметры порядка φ_j с $j < n - 1$ принимают стационарные значения $\bar{\varphi}_j$. В этом случае в системе уравнений (4.8) остаются только два уравнения с $j = n - 1, n$, левые части которых содержат производные по времени. Делая замену индексов и переменных

$$n \rightarrow p, n - 1 \rightarrow q, \varphi_{n-1} \rightarrow q, \varphi_n \rightarrow p, d_{n,n-1} \rightarrow c_p, c_{n-1,n} \rightarrow c_q, \quad (4.12)$$

получаем систему уравнений для параметров порядка p, q , описывающих эволюцию структуры на макроуровне,

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = a_p p + b_p p^2 - p^3 + c_p q p + l_p^2 \Delta p, \quad (4.13)$$

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + c_q p q + l_q^2 \Delta q. \quad (4.14)$$

Эти уравнения по форме совпадают с соответствующими уравнениями (3.16), (3.17), которые описывают структурные изменения на атомном уровне, но с одним существенным отличием. Коэффициенты a_p, a_q , согласно (4.10), включают слагаемые со стационарными значениями параметров порядка $\bar{\varphi}_{j < n}, \bar{\varphi}_{j < n-1}$ соответственно. Поэтому при увеличении j они могут принимать положительные значения. Напомним, что положительный знак коэффициентов a_p, a_q приводит к неустойчивости решений $p = q = 0$ относительно малых возмущений. Это означает, что структурные изменения полностью определяются процессами на более низких структурных уровнях.

4.3 Макроскопические пространственно-временные структуры в деформируемых средах

В общем случае кривые деформирования состоят из чередующихся линейных, параболических и переходных стадий [267,307]. Вид кривой течения и величины, характеризующие отдельные ее стадии, от размера образца существенно не зависят [307]. Детальное рассмотрение особенностей локализации пластической деформации на различных стадиях проведено в [50]. Основные

закономерности локализации макроскопической деформации сводятся к следующему. На стадии легкого скольжения наблюдается, как правило, одна движущаяся полоса, хотя бывает и больше. В физике пластической деформации она известна как полоса Людерса - Чернова. Её скорость составляет величину порядка 10^{-3} см/с. Это значение более чем на порядок превышает скорость движения подвижного захвата испытательной машины. Размеры областей локализованной деформации вдоль оси растяжения образца составляют несколько миллиметров. После прохождения полосы по всей длине образца он испытывает однородную неупругую деформацию β_1 (длина площадки текучести). При одноосном растяжении образца его длина возрастет на величину ΔZ , а поперечные размеры при условии сохранения объема уменьшатся. В ряде случаев может возникнуть несколько полос локализованной деформации, но через каждую точку образца проходит только одна полоса. Следует отметить, что при скоростях движения подвижного захвата испытательной машины, превышающих критическое значение V_c , полоса Чернова-Людерса не формируется [319]. В монокристаллах концентрированных сплавов на основе меди $V_c \approx 10^{-3}$ см/с на стадии линейного упрочнения формируется система движущихся полос с тем же самым характерным размером, что и на стадии легкого скольжения, но через каждую точку образца может проходить несколько полос. На стадии параболического упрочнения формируется система неподвижных полос.

В большинстве существующих подходов к описанию деформируемых структурно-неоднородных сред переменными, характеризующими внутреннюю структуру, чаще всего являются скалярные плотности дефектов различного типа. Нелинейные функции источников и плотности потоков в системе уравнений для этих переменных определяются типом носителей пластической деформации и характером взаимодействия между ними. В такой постановке описание макроскопической деформации вследствие многоуровневого характера изменения внутренней структуры неизбежно приводит к большому числу переменных и, соответственно, уравнений для их определения. Поэтому последовательное

теоретическое описание пространственно-временных распределений макроскопической пластической деформации на различных стадиях кривой течения структурно-неоднородных сред, насколько нам известно, в настоящее время отсутствует.

Рассмотрим образец длиной L , который деформируется одноосным растяжением вдоль оси z . Пластическая деформация протекает в объеме $dV_{macro} = xydz$ за счет изменения внутренней структуры на различных структурных уровнях. Уравнения (4.13), (4.14) в этом случае принимают вид

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = a_p p + b_p p^2 - p^3 + l_p^2 \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + c_p qp, \quad (4.15)$$

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} - c_q pq. \quad (4.16)$$

Рассмотрим теперь локализованные решения этих уравнений на различных стадиях пластической деформации [320-329]. Начнем со стадии легкого скольжения.

4.3.1 Локализация деформации на стадии легкого скольжения

Характерной особенностью этой стадии является формирование и распространение локализованной деформации в виде бегущей полосы Чернова-Людерса, которая разделяет пластически деформированную и упруго деформированную части образца. Это означает, что образец находится в бистабильном состоянии. В упруго деформированном состоянии параметры порядка равны нулю, в пластически деформированном состоянии отличны от нуля. Переход из упруго деформированного состояния в пластически деформированное означает, что первое из них является относительно устойчивым либо неустойчивым, а второе – абсолютно устойчивым. Рассмотрим особенности деформации на этой стадии [278, 320, 321].

Точка равновесия $p_0 = q_0 = 0$ является устойчивой относительно малых возмущений, если выполняются неравенства (3.26). Пусть первое неравенство в (3.26) выполняется, а второе нарушается. То есть

$$a_p a_q \leq 0. \quad (4.17)$$

Для этого один из коэффициентов в (4.17) должен быть отрицательным, а другой положительным. Пусть отрицательным будет коэффициент a_p . Тогда при $q=0$ решение $p \neq 0$ при отсутствии начальных возмущений конечной амплитуды может и не существовать. Но при $q \neq 0$ решение $p \neq 0$ может существовать при наличии малых возмущений. В качестве примера можно привести структурные изменения в деформируемом поликристалле. Пусть параметр порядка p связан с поворотами зерен (поворотной модой деформации). При отсутствии внутризеренного скольжения и/или межзеренного скольжения ($q=0$) необратимые повороты зерен невозможны. Но при активации внутризеренных и/или межзеренных процессов ($q \neq 0$) поворотная мода деформации будет реализовываться.

Решение $p=0$, $q=0$ для выбранных значений параметров является неустойчивым, а решения в других точках равновесия являются устойчивыми относительно малых возмущений. Поэтому переход из точки $p=q=0$ в эти точки происходит путем формирования и распространения волны переключения. Примечательно, что значения параметра порядка p в точках пересечения всегда больше значения в точке $p \neq 0$, $q \neq 0$. То есть изменения структуры на нижележащих структурных уровнях приводят к большему значению пластической деформации, чем при их отсутствии.

Неустойчивость решения $p=q=0$ означает, что для формирования и распространения волны переключения требуется начальное возмущение параметров порядка малой амплитуды. В реальных средах волна переключения зарождается гетерогенным образом в одной или нескольких областях образца, в которых возмущение параметров порядка достигает критических значений. Это возмущение создается либо макроскопической неоднородностью образца, либо источником начальных возмущений. Согласно исследованиям, выполненным в работе [20], полоса Чернова-Людерса зарождается на поверхности образца при напряжении, соответствующем макроскопическому пределу упругости σ_y , а затем при напряжении σ_m охватывает все поперечное сечение образца. Напряжение σ_m

имеет смысл макроскопического предела текучести. При дальнейшем повышении напряжения волна переключения движется к противоположному захвату. После ее прохождения образец становится однородно деформированным при напряжении σ_1 . Если каким-либо образом уменьшить величину возмущения, то волна переключения начнет распространяться при напряжении $\sigma_2 > \sigma_1$.

Основные свойства волны переключения удобно рассмотреть на примере одного параметра порядка, например, p . В этом случае получены аналитические выражения для скорости v и ширины фронта ΔL волны для бистабильной среды [263,264]

$$v = (l_p/t_p)(p_h + p_0 - 2p_m)/2, \quad (4.18)$$

$$\Delta L \approx l_p. \quad (4.19)$$

Величина $v=0$ при $a_p = -2b_p^2/9$. Так как в (3.11)

$$p_h = b_p/2 + (b_p^2/4 + a_p)^{1/2}, \quad (4.20)$$

то v растет при увеличении a_p .

Величина пластической деформации β прямо пропорциональна p_h . После прохождения волны переключения образец однородно деформируется на величину $\beta_I \sim p_h$, которая представляет длину площадки текучести. Согласно (3.8) параметр a_p прямо пропорционален величине упругой деформации. Поэтому на стадии легкого скольжения пластическая деформация и напряжение связаны линейной зависимостью $\sigma = \theta_I \beta$. Коэффициент пропорциональности θ_I представляет коэффициент деформационного упрочнения. Из (4.18) следует, что скорость волны переключения $v \sim 1/\theta_I$. Этот вывод подтверждается экспериментально [50].

Проведем теперь некоторые оценки. Согласно [50] при скорости пластической деформации $\dot{\beta} \approx 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ характерное значение v составляет величину порядка 10^{-3} см/с , а $\Delta L \approx 0.1 \text{ см}$. Тогда из формулы (4.18) находим $t_p \approx \Delta L/v \approx 10^2 \text{ с}$. Время, в течение которого образец переходит в состояние p_h , равно $t_1 = \beta_1/\dot{\beta}_t \approx 10^4 \text{ с}$ при $\beta_1 \approx 0.1$. Как и следовало ожидать, имеет место

неравенство $t_p \ll t_1$. Волна переключения проходит по всему образцу за время $t_1 = L/v = \beta_1/\beta_t$. Отсюда получаем $v = V/\beta_1$, где V - скорость подвижного захвата испытательной машины. Для $\beta_1 \approx 0.1$ $v \approx 10V$, что и имеет место в действительности [50].

При условии

$$a_p + a_q > 0 \quad (4.21)$$

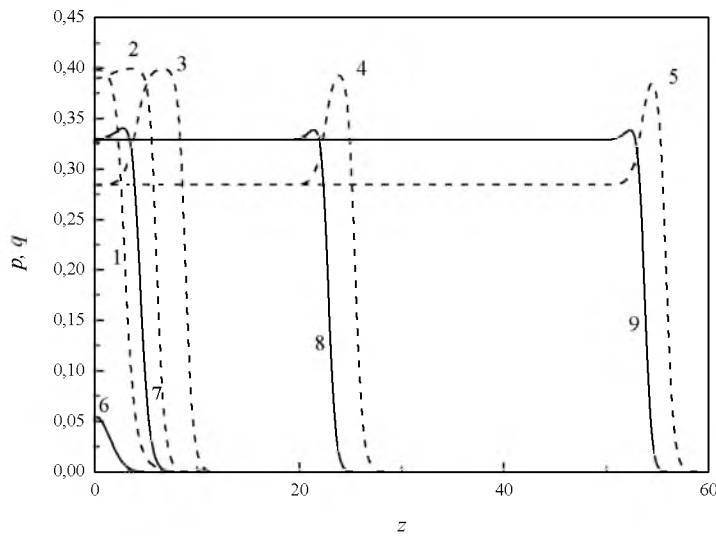
решение $p=0$, $q=0$ становится неустойчивым относительно малых однородных возмущений. Коэффициент a_p при этом может быть отрицательным, а a_q положительным.

Переход из неустойчивого состояния в устойчивое состояние обычно рассматривается как распространение волны заселения [263]. Ее скорость может быть сколь угодно большой, и ограничена снизу значением $v_0 \approx l_p/t_p$. Это означает, что фронтом волны является подвижный захват испытательной машины. При $a_p = 0$ величина p_h больше, чем при $a_p < 0$. Поэтому длина площадки текучести и θ_l будут несколько больше тех значений, которые наблюдаются при распространении волны переключения.

Картина деформации при распространении волны заселения качественно отличается от той, которая имеет место в случае волны переключения. Неустойчивость относительно малых возмущений соответствует тому, что изменения внутренней структуры начинаются в тех местах образца, где эти возмущения имеются. В однородном образце они должны быть распределены равномерно по всей его длине. Поэтому при деформации соответствующей волне заселения следы скольжения будут наблюдаться сразу по всей длине образца. При этом какая-либо корреляция в их распределении будет отсутствовать. Число следов скольжения и их распределение определяется только исходной структурой образца, скоростью и степенью деформации. Подобная картина распределения следов скольжения действительно наблюдалась в [319] на первой стадии одиночного скольжения дислокаций в монокристаллах концентрированных сплавов на основе меди при скоростях движения подвижного захвата

испытательной машины, превышающих критическое значение $V_c \approx 10^{-3}$ см/с. При скоростях, меньших V_c , распространяется полоса Чернова-Людерса. Таким образом, критическому значению скорости деформации соответствует потеря устойчивости упруго деформированного состояния относительно малых возмущений.

На рисунке 4.1 приведены профили волны переключения параметров порядка в различные моменты времени при переходе из точки $p=0, q=0$ в точку с координатами p_E, q_E . В точке Е $p_E \approx 0,329$ $q_E \approx 0,284$. Для выбранного значения параметра a_p при $q=0$ решение $p=0$ абсолютно устойчиво и единственно.



Параметры системы уравнений (4.15), (4.16): $a_p = -0,1$, $b_p = 0,2$, $c_p = 0,5$, $a_q = 0$, $b_q = 0,4$, $c_q = 0,1$, $l_p = 0,1$, $l_q = 0,1$, $t_p = 1$, $t_q = 0,5$, $L = 100$. Начальные условия: $q(z, t = 0) = 0$, $p(z, t = 0) = 0$.

Граничные условия: $0 \leq z \leq L, \frac{dq}{dz}\Big|_{z=0} = \frac{dq}{dz}\Big|_{z=L} = 0, \frac{dp}{dz}\Big|_{z=0} = \frac{dp}{dz}\Big|_{z=L} = 0$.

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(z - z_0)^2]$, $\Delta q \exp[-\sigma_q(z - z_0)^2]$ с $\Delta q = 0,05, \Delta p = 0,001, \sigma_q = 5, \sigma_p = 5$ заданы в точке $z_0 = 0$

Рисунок 4.1 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные линии) и p (сплошные линии) в моменты времени $t=50$ (кривая 1), $t=100$ (кривые 2, 6), $t=150$ (кривые 3, 7), $t=450$ (кривые 4, 8), $t=1000$ (кривые 5, 9)

Из приведенных данных видно, что формирование волны переключения параметра порядка p происходит в два этапа. На первом этапе вначале нарастает параметр порядка q (кривая 1 на рисунке 4.1) до стационарного значения при $p=0$. Точка $p=0$, $q \neq 0$ неустойчива относительно малых возмущений параметров порядка, и наступает второй этап, когда переменная p возрастает, а переменная q убывает до их стационарных значений в точке Е. Эта конфигурация параметров порядка, сохраняя свою форму, движется вдоль образца. Ширина фронта параметра порядка p составляет величину порядка $10 l_p$. За время, равное $180 t_p$, фронт волны параметра порядка p проходит расстояние, равное $10 l_p$. Таким образом, скорость фронта равна $\approx 0,05 l_p/t_p$. При уменьшении t_q область постоянного высокого значения q за фронтом волны переключения возрастает. Скорость волны при этом увеличивается незначительно.

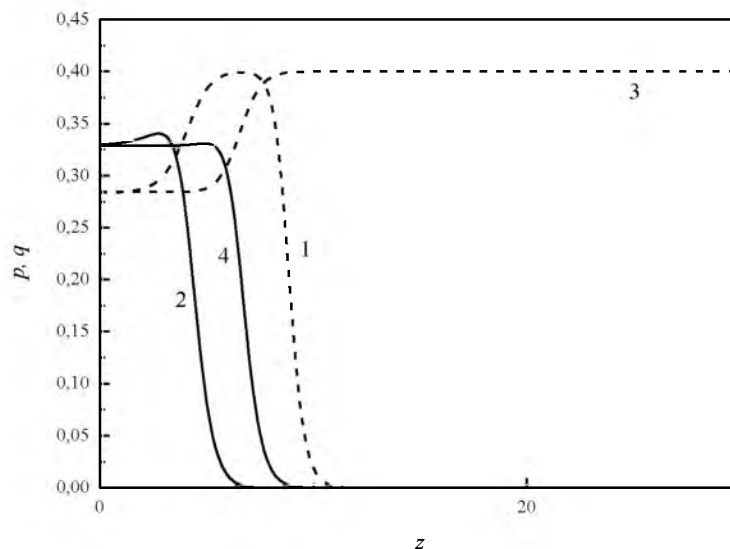
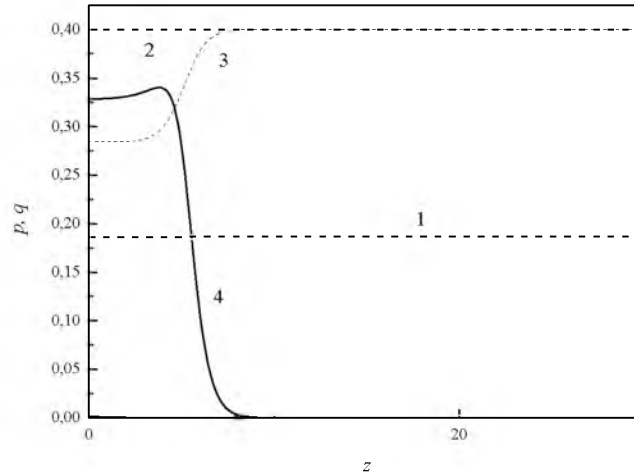


Рисунок 4.2 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные линии) и p (сплошные линии) в момент времени $t=150$ при $t_q=0,5$ (кривые 1, 2) и $t_q=0,1$ (кривые 3, 4). Остальные параметры имеют те же значения, что и на рисунке 4.1

Обратим внимание на примечательную особенность пластической деформации бистабильной среды. Рассмотрим однородную систему (нет начальных возмущений конечной амплитуды), в которой

коэффициент a_q принимает небольшое отрицательное значение. Для возбуждения волны переключения требуется начальное возмущение малой амплитуды. Но с учетом процессов, протекающих на нижележащих относительно q уровнях, начальное возмущение может быть сколь угодно малым. Изменим теперь состояние кристалла так, чтобы a_p возросло по абсолютной величине. Экспериментально это можно реализовать, закрепив, например, дислокации атомами примеси, исключив тем самым какие-либо механизмы деформации. Тогда при том же самом начальном возмущении, что и в предыдущем случае, волна переключения зародиться не сможет. При возрастании величины упругой деформации коэффициент a_q увеличивается, а величина начального возмущения, необходимого для зарождения волны переключения уменьшается. Если коэффициент a_q становится положительным, то состояние с $q=0$ становится неустойчивым относительно бесконечно малых возмущений. В однородной системе малые возмущения распределены равномерно по длине образца. Поэтому параметр порядка q при однородном возмущении нарастает до однородного стационарного значения при $p=0$, как это показано на рисунке 4.3 (прямые пунктирные линии 1, 2). Наибольшему значению параметра порядка q соответствует наибольшая длина участка неупругой деформации и, соответственно, напряжения деформирования. На следующем этапе, когда начинается рост переменной p , переменная q уменьшается до более низкого значения. Как следствие, величина неупругой деформации уменьшается, а пластической возрастает. Дальнейшее распространение сформировавшейся волны переключения переменной p протекает при меньшем значении неупругой деформации (рисунок 4.3, кривые 3, 4). Таким образом, формирование волны пластической деформации протекает при более высоком значении деформирующего напряжения, а ее распространение при более низком. В результате на кривой деформирования появляется скачок напряжения, так называемый «зуб» текучести.



Остальные параметры, начальные и граничные условия те же, что и на рисунке 4.3. Начальное возмущение для p задано в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(z - z_0)^2]$, с $\Delta p = 0,001$, $\sigma_p = 5$, $z_0 = 0$. Начальное возмущение для q задано в виде $\Delta q = 0,05$

Рисунок 4.3 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные линии) и p (сплошные линии) в моменты времени $t=25$ (прямая 1), $t=50$ (прямая 2), и $t=150$ (кривые 3, 4)

Таким образом, волна переключения, формирующаяся и распространяющаяся в бистабильной среде, по своим характеристикам совпадает с экспериментально наблюдаемой на стадии легкого скольжения полосой Чернова-Людерса. Другими словами, волна переключения является математическим образом полосы Чернова-Людерса.

4.3.2. Пространственно-временные структуры на стадии линейного упрочнения

На образцах длиной от пяти до десяти сантиметров на стадии линейного упрочнения наблюдается квазипериодическая система движущихся полос [50]. Расстояние между полосами составляет примерно один сантиметр. Их скорость имеет тот же порядок величины, что и на стадии легкого скольжения, и обратно пропорциональна коэффициенту деформационного упрочнения. Обсудим вопрос о происхождении этих полос на основе анализа решений системы уравнений (4.15), (4.16), с учетом имеющихся экспериментальных данных.

На стадии линейного упрочнения монокристаллов наряду с активным движением дислокаций по первичной системе плоскостей скольжения включаются сдвиги по сопряженной системе плоскостей скольжения [307]. Это означает, что при уровне упругой деформации (и, соответственно, напряжения), характерной для стадии линейного упрочнения, параметры порядка, связанные с движением дислокаций в первичной системе плоскостей скольжения, не равны нулю. Другими словами, решение $p=0$ неустойчиво относительно малых возмущений. А это имеет место, если коэффициент $a_p > 0$. Наличие сдвигов по сопряженной системе плоскостей скольжения в однородной системе (монокристалл) свидетельствует о том, что и коэффициент $a_q > 0$. В результате состояние $p=q=0$ является неустойчивым относительно малых возмущений.

На рисунке 4.4 приведены нуль-изоклины уравнений (4.15), (4.16) для положительных значений коэффициентов a_p , a_q с точками равновесия (0,0), А, В, С и G.

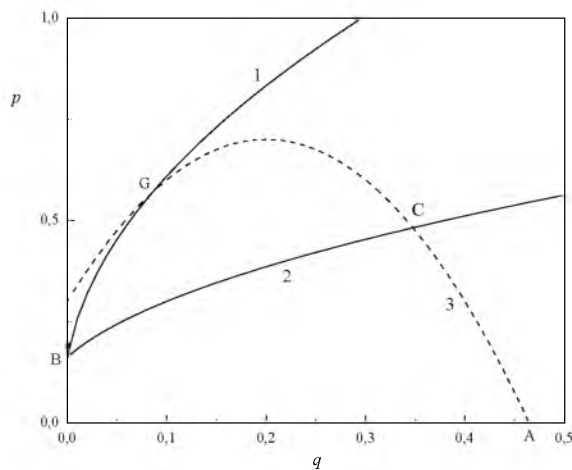


Рисунок 4.4 – Нуль-изоклины уравнений (4.15) (кривые 1, 2) и (4.16) (кривая 3) при $a_p=0,01$, $b_p=0,1$, $c_p=3$ (кривая 1), $c_p=0,5$ (кривая 2), $a_q=0,03$, $b_q=0,4$, $c_q=0,1$

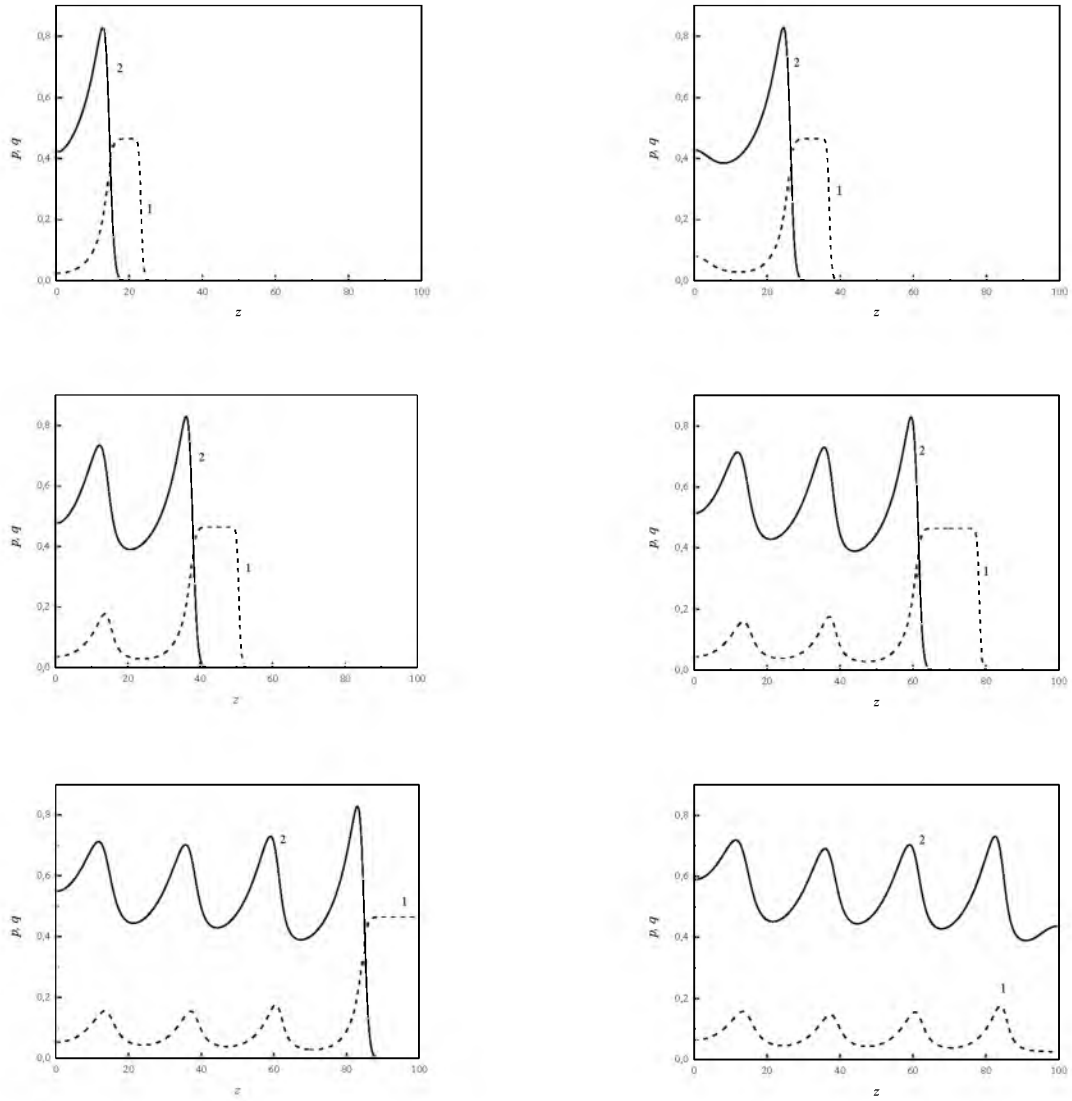
Для выбранных значений коэффициентов уравнений (4.15), (4.16) в точке А $q_A=0,46$, $p_A=0$, в точке В $q_B=0$, $p_B=0,16$, в точке G $q_G=0,09$, $p_G=0,58$, в точке С $q_C=0,34$, $p_C=0,48$. Переход из неустойчивого состояния (точка О на рисунке 4.4) в точку абсолютного равновесия С не приводит к формированию пространственно-

временных структур. Исследуем поэтому переход из точки О в точку G (рисунок 4.6), учитывая результаты, изложенные в разделе 3. Напомним, что в точке G однородное решение устойчиво относительно малых однородных возмущений, но неустойчиво относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды при выполнении условий ((3.41), (3.42)

$$\tau = t_q/t_p \ll 1, l = l_q/l_p \ll 1 \quad (4.22)$$

Сейчас мы рассмотрим случай, когда эти условия выполняются, и, кроме того, $\tau < l$.

На рисунке 4.5 приведены результаты расчета для $\tau = t_q/t_p = 0,03$ и $l = l_q/l_p = 0,2$. Видно, что в этом случае формируется система движущихся полос локализованной деформации. Механизм локализации заключается в следующем. В начальные моменты времени нарастание переменной p идет по тому же сценарию, что и формирование волны переключения, рассмотренному в предыдущем разделе. Но из-за неустойчивости точки G относительно возмущений конечной амплитуды и выполнения условия $t_q \ll t_p$ параметр q быстро нарастает, приводя к увеличению переменной p . Далее процесс повторяется.



Параметры системы уравнений (4.5), (4.6): $a_p=0,01$, $b_p=0,1$, $c_p=3$, $a_q=0,03$, $b_q=0,4$, $c_q=0,1$, $l_p=0,5$, $l_q=0,1$, $t_p=1$, $t_q=0,03$, $L=100$. Начальные условия:

$q(z, t = 0) = 0$, $p(z, t = 0) = 0$. Граничные условия:

$$0 \leq z \leq L, \frac{dq}{dz}\Big|_{z=0} = \frac{dq}{dz}\Big|_{z=L} = 0, \frac{dp}{dz}\Big|_{z=0} = \frac{dp}{dz}\Big|_{z=L} = 0.$$

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(z - z_0)^2]$, $\Delta q \exp[-\sigma_q(z - z_0)^2]$ с

$\Delta q = 0,001$, $\Delta p = 0,001$, $\sigma_q = 1$, $\sigma_p = 1$ заданы в точке $z_0 = 0$

Рисунок 4.5 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) в различные моменты времени (указаны в правом верхнем углу)

Формируется объект, названный в [279,280] бегущим автосолитоном с осциллирующим хвостом. Средние значения параметров порядка в автосолитоне близки к p_G, q_G .

Длина хвоста автосолитона и амплитуда осцилляций сильно зависят от соотношения между временами t_q и t_p . При увеличении τ число осцилляций и амплитуда быстро убывают. В качестве примера на рисунке 4.8 приведено пространственное распределение параметров порядка при $\tau = \frac{t_q}{t_p} = 0,04$. Видно, что амплитуда осцилляций быстро убывает, параметры порядка принимают значения p_G, q_G .

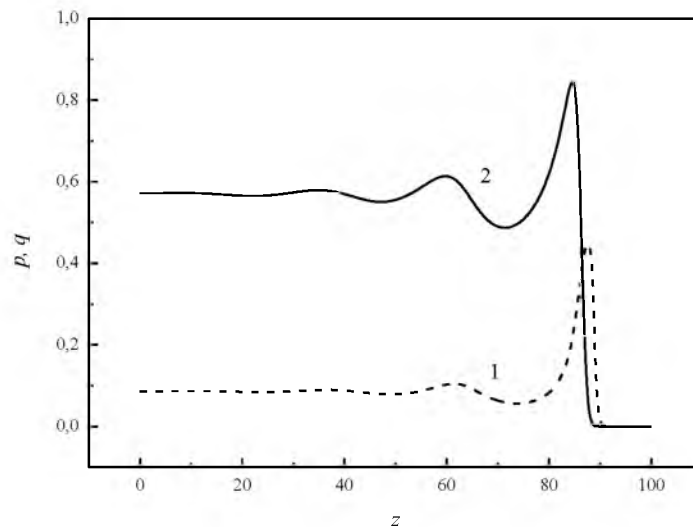


Рисунок 4.6 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирная кривая 1) и p (сплошная кривая 2) при $t_p=1$, $t_q=0,04$ в момент времени $t=100$. Остальные параметры, начальные и граничные условия те же, что и на рисунке 4.4

На рисунке 4.7 приведены пространственные распределения параметров порядка при $\tau = \frac{t_q}{t_p} = 0,025$ в момент времени $t=90$. Для сравнения здесь же приведены данные для $\tau = \frac{t_q}{t_p} = 0,03$. Видно, что в этом случае возрастают

скорость автосолитона, число и амплитуда осцилляций. Заметим, что остальные параметры системы уравнений (4.15), (4.16) остаются теми же самыми.

Изменение l при постоянном значении τ приводит к изменению формы автосолитона (амплитуды и числа осцилляций). Так при увеличении l , например при $l_p=0,5$, $l_q=0,2$, $l=0,4$ формируется автосолитон (рисунок 4.6), в котором хорошо выражена только первая полоса, а остальные полосы выражены слабо. При увеличении l_q , но сохранении величины l , число полос уменьшается. При этом скорость автосолитона возрастает. В качестве примера на рисунках 4.7-4.9 приведены пространственные распределения параметров порядка в автосолитонах при одном и том же значении $l=0,2$, но при разных значениях l_q и l_p . Видно, что ширина полос при $l_q=0,2$ возросла примерно в два раза. Соответственно число полос уменьшилось в два раза. Скорость автосолитона также увеличилась примерно в два раза.

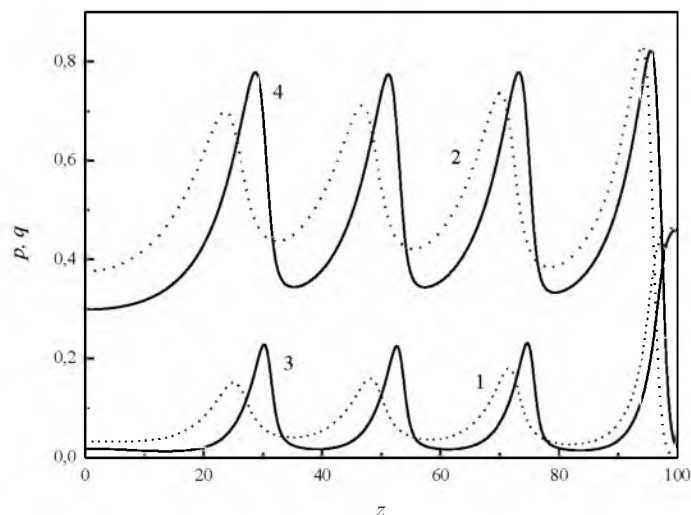


Рисунок 4.7 – Пространственные распределения параметров порядка q (кривые 1, 3) и p (кривые 2, 4) в момент времени $t=90$ при $t_p=1$, $t_q=0,03$ (точки) и $t_q=0,025$ (сплошные линии). Остальные параметры, начальные и граничные условия те же, что и на рисунке 4.4

Обратим внимание на одно важное обстоятельство. При растяжении образца пластическая деформация протекает до тех пор, пока во всем образце не

сформируется структура, характерная для точки G. Эта структура формируется в момент зарождения бегущего автосолитона на одном из концов образца. При дальнейшей деформации образца внутренняя структура, характерная для точки G, эстафетно охватывает все новые области образца. Эстафетный характер пластической деформации приводит к линейной зависимости напряжения от деформации. Длина стадии линейного упрочнения пропорциональна величине p_G .

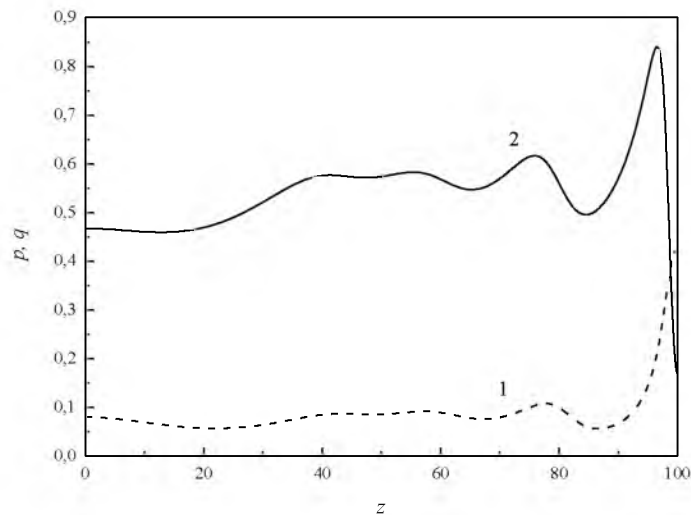


Рисунок 4.8 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирная кривая 1) и p (сплошная кривая 2) при $l_p=0,5$, $l_q=0,2$ в момент времени $t=90$. Остальные параметры, начальные и граничные условия те же, что и на рисунок 4.4

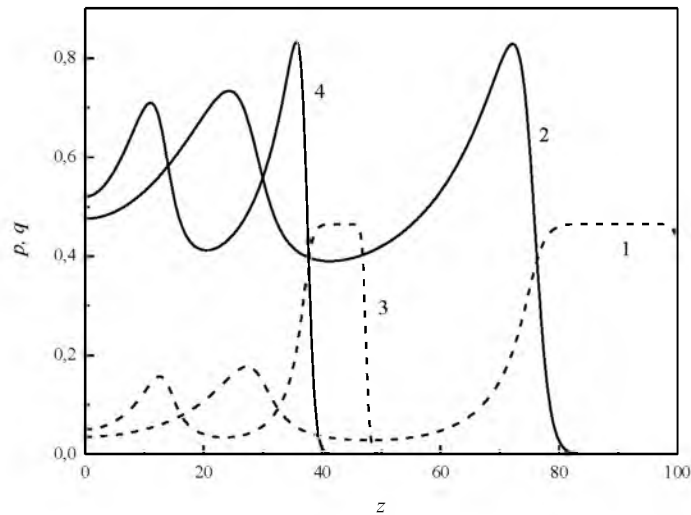


Рисунок 4.9 – Пространственные распределения параметров порядка q (пунктирные кривые 1, 3) и p (кривые 2, 4) в момент времени $t=40$ при $l_p=1$, $l_q=0,2$ (кривые 1, 3) и $l_p=0,5$, $l_q=0,1$ (кривые 3, 4). Остальные параметры, начальные и граничные условия те же, что и на рисунке 4.4

Обратим внимание на существенное различие между локализованными структурами, формирующимися на стадиях легкого скольжения и линейного упрочнения. Оно состоит в том, что фронт волны переключения на стадии легкого скольжения, образующий полосу локализованной деформации, всегда проходит только через недеформированную пластически часть образца. То есть полоса локализованной деформации проходит по образцу только один раз. На стадии же линейного упрочнения вторая и последующие полосы всегда формируются и движутся на фоне пластически деформированной части образца. Эта особенность локализации на самом деле имеет место [50]. Причина этого различия состоит в разных механизмах возбуждения локализованных структур. Напомним, что волна переключения связана с переходом системы из относительно устойчивого состояния в другое абсолютно устойчивое состояние. Возбуждение же автосолитона связано с неустойчивостью однородного состояния относительно возбудений конечной амплитуды.

Таким образом, в качестве математического образа наблюдаемых в [50] движущихся полос макроскопической деформации может выступать бегущий

автосолиiton, формирующийся в нелинейной неравновесной системе.

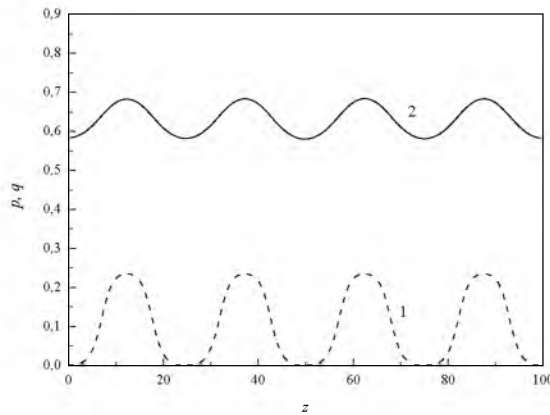
4.3.3 Пространственно-временные структуры в деформируемых средах на стадии параболического упрочнения

На стадии параболического упрочнения наблюдается квазипериодическая система неподвижных полос [50]. Расстояние между полосами примерно такое же, как и на стадии линейного упрочнения. Обсудим вопрос [322-324] о происхождении этих полос на основе анализа решений системы уравнений (4.5), (4.6), основываясь на имеющихся экспериментальных данных.

На стадии параболического упрочнения пластической деформации монокристаллов наряду с активным движением дислокаций по первичной системе плоскостей скольжения включаются сдвиги по поперечной системе плоскостей скольжения [307]. Это означает, что при уровне упругой деформации (и, соответственно, напряжения), характерной для стадии параболического упрочнения, степени свободы, связанные с движением дислокаций в первичной системе плоскостей скольжения, возбуждены. Другими словами, решение $p=0$ неустойчиво относительно малых возмущений. А это имеет место, если коэффициент $a_p > 0$. Наличие сдвигов по поперечной системе плоскостей скольжения в однородной системе (монокристалл) свидетельствует о том, что и коэффициент $a_q > 0$. В результате состояние $p=q=0$ является неустойчивым относительно малых возмущений.

Как указывалось в предыдущем разделе, пространственно неоднородные структуры возникают, если однородное состояние неустойчиво относительно возмущений конечной амплитуды. Другими словами, переход от упругой деформации к пластической происходит из точки О в точку G (рисунок 4.4). Исследуем переход из точки О в точку G при выполнении условий (4.22), но в отличие от предыдущего раздела, рассмотрим случай, когда $\tau > l$. Согласно общей теории [279,280] в этом случае возбуждаются статические автосолиитоны, представляющие пространственно неоднородные структуры. Расчеты показывают, что это действительно так.

Пространственный период образующихся структур сильно зависит от величин l и l_p . На рисунке 4.10 приведено пространственное распределение параметров порядка для случая, когда образуется четыре полосы локализованной деформации. Обратим внимание на следующие особенности указанного распределения. Прежде всего, средние значения $\langle p \rangle = 0,63$, $\langle q \rangle = 0,10$ превышают стационарные значения $p_G = 0,58$, $q_G = 0,09$. Далее, четыре полосы образуются в том случае, когда $l_p = 8$. Это значение l_p превышает соответствующее значение на стадии линейного упрочнения. Физически это означает, что на стадии параболического упрочнения длина корреляции процессов больше, чем на стадии линейного упрочнения. Это может проявляться в огрубление следов скольжения.



Начальные возмущения параметров порядка с амплитудой 0,001 и дисперсией 1 случайным образом заданы во всех точках оси z

Рисунок 4.10 – Пространственные распределения параметров порядка q (пунктирная кривая 1) и p (кривая 2) в момент времени $t=1500$ при $l_p=8$, $l_q=0,21$, $t_p=1$, $t_q=0,3$. Остальные параметры, граничные условия те же, что и на рисунке 4.2

На рисунке 4.11 представлена динамика формирования статического автосолитона. Видно, что в начальные моменты времени нарастает параметр порядка q . Это нарастание неравномерно вследствие выбранных (стохастических) граничных условий. Через небольшой промежуток времени быстро возрастает параметр порядка p , до значений превышающих p_G .

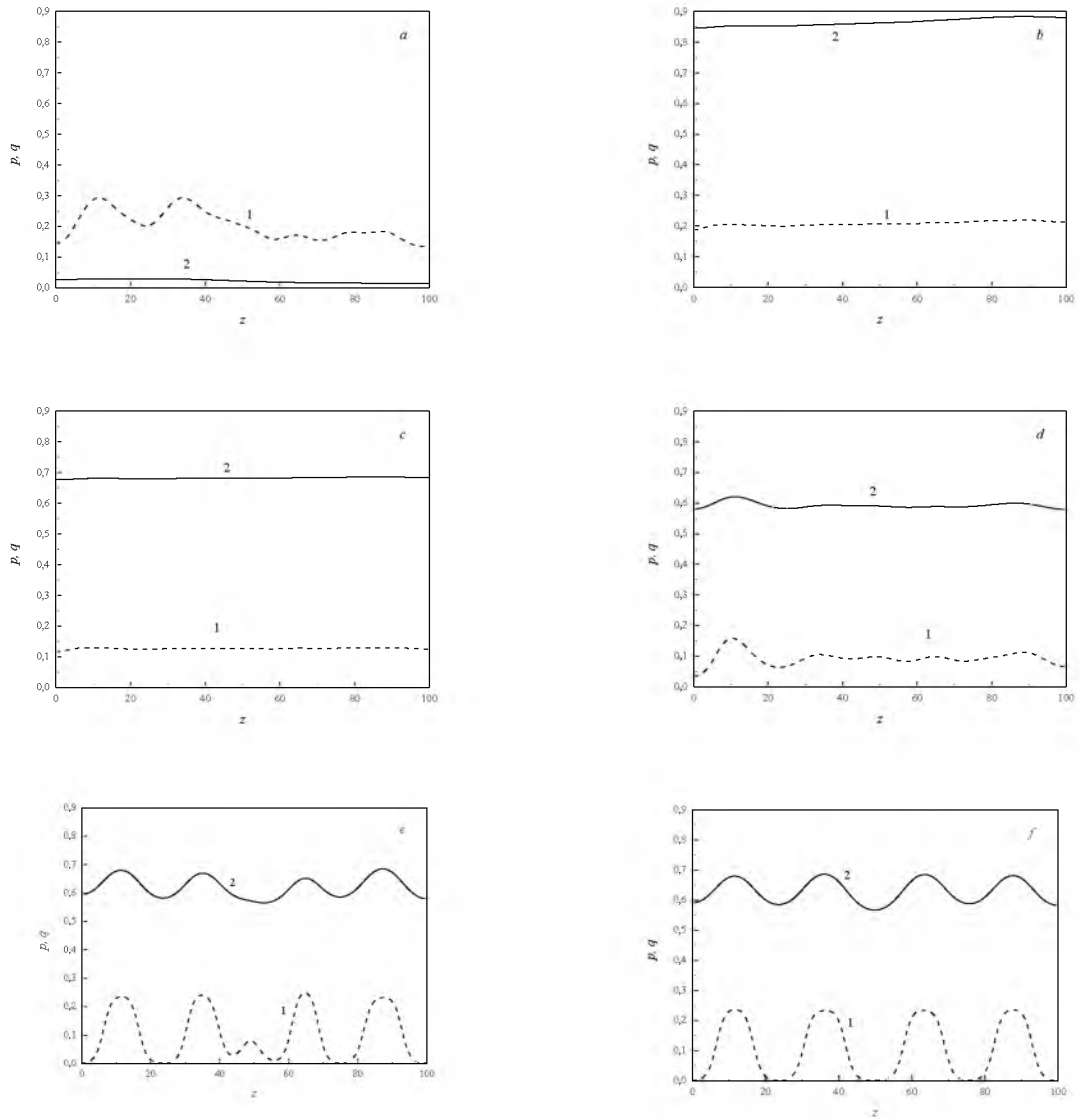


Рисунок 4.11 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) в моменты времени: $t=50$ (a), 60 (b), 80 (c), 150 (d), 250 (e), 500 (f). Параметры системы уравнений (4.5), (4.6), начальные и граничные условия те же, что и на рисунке 4.10

При этом пространственное распределение параметров порядка становится почти однородным (рисунок 4.11 c). Затем начинает формироваться неоднородное распределение параметров порядка (рисунок 4.9 d-f). Это распределение устойчиво относительно малых возмущений и стационарно (не меняется при $t \rightarrow \infty$).

Устойчивость неоднородного распределения параметров порядка проявляется и в том, что оно формируется и при других начальных условиях.

Например, если начальные возмущения, указанные на рисунке 4.10, заданы в точках $z=20, 40, 60, 80$, то формируется распределение параметров порядка, которое полностью совпадает с приведенным на рисунке 4.10. При этом и динамика установления стационарного распределения развивается так же, как и на рисунке 4.11.

Появление стационарных неоднородных структур обусловлено так называемой диффузионной неустойчивостью (бифуркация Тьюринга), когда точка равновесия устойчива относительно малых однородных возмущений, но неустойчива относительно неоднородных. Отличительной особенностью таких структур является существование критического размера Z_0 системы. При $Z < Z_0$ устойчивыми будут однородные решения. На рисунке 4.12 приведены распределения параметров порядков, формирующиеся при одних и тех же условиях в системах с различным размером. Видно, что по мере уменьшения размеров системы уменьшается число полос локализованной деформации и их контрастность. При $Z=10$ формируется практически однородное распределение параметров порядка.

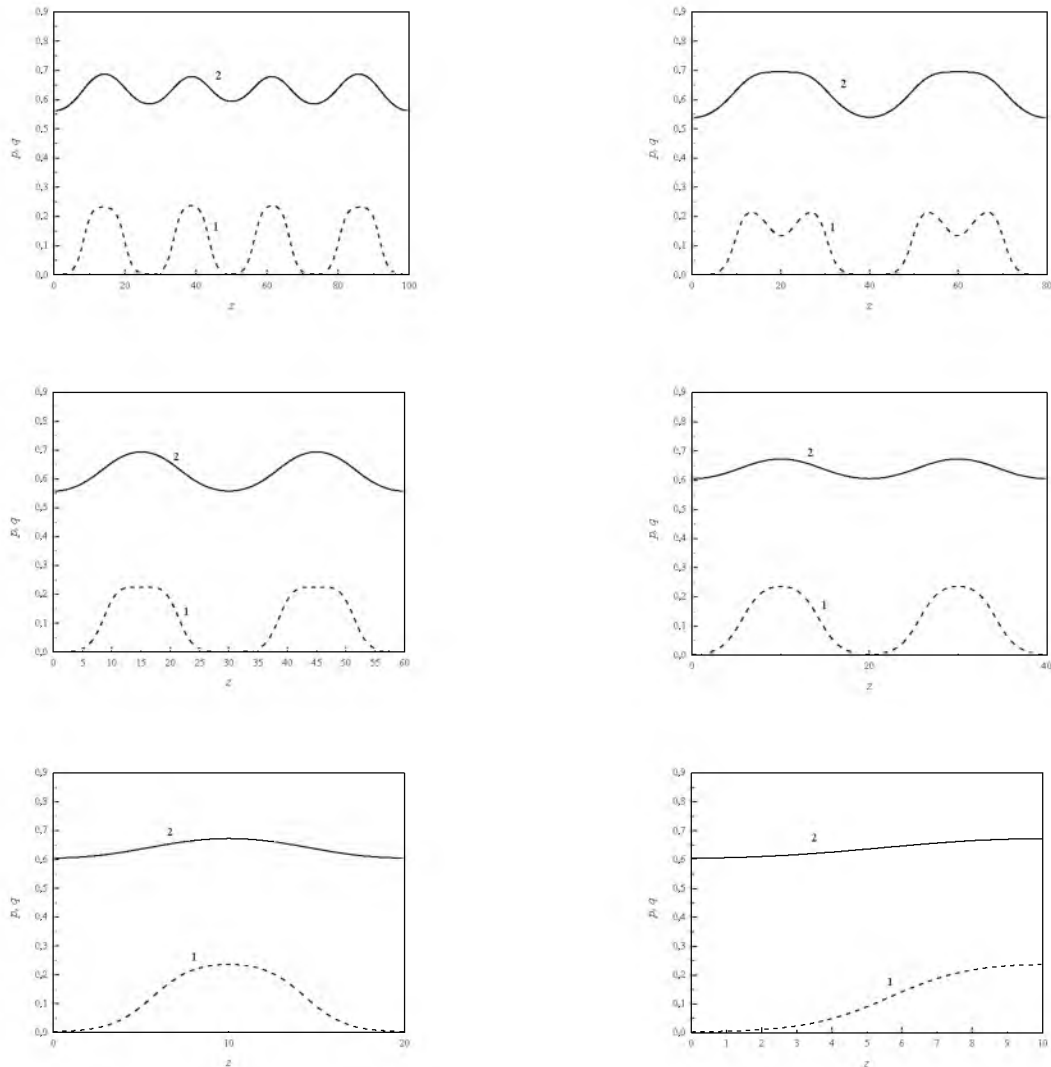


Рисунок 4.12 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) в момент времени $t=1500$ в системах с различными размерами. Размер системы Z указан в правом верхнем углу

В качестве физического образа наблюдаемых в [50] неподвижных полос макроскопической деформации может выступать статический автосолитон, формирующийся в нелинейной неравновесной системе.

Таким образом, решения двух нелинейных уравнений для параметров порядка при одноосной активной деформации описывают две стадии с линейной (стадии легкого скольжения и линейного упрочнения) и одну стадию с нелинейной (стадия параболического упрочнения) зависимостью напряжения от деформации. Линейность стадий обусловлена распространением волн различного

типа, переводящих систему из неустойчивого состояния в устойчивое. Разнообразие пространственно–временных распределений макроскопической пластической деформации на каждой стадии кривой течения обусловлено разным характером неустойчивости исходной внутренней структуры относительно возмущений различного типа.

4.4 Пространственно-временные структуры при сверхпластическом течении поликристаллов

Явление структурной сверхпластичности наблюдается в поликристаллах металлов и сплавов со средним размером зерен меньше 10 мкм в определенном интервале температур $T_1 < T < T_2$ и скоростей деформации $\dot{\epsilon}_1 < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_2$ [53,271-273]. Четких границ сверхпластичного состояния нет. Как правило, $T_1 \approx 0,4T_m$, $T_2 \approx 0,7T_m$ (T_m - температура плавления). В металлах при размерах зерен $d \approx (1-10)$ мкм, $\dot{\epsilon}_1 \approx 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а $\dot{\epsilon}_2 \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. На кривой сверхпластичности (зависимости $\lg \sigma$ от $\lg \dot{\epsilon}$, σ - приложенное напряжение) выделяют три стадии. На всех стадиях пластической деформации поликристаллов действуют одни и те же элементарные механизмы деформации: диффузионный массоперенос по границе и в теле зерна, внутризеренное дислокационное скольжение и зернограничное скольжение, которое обычно связывают с движением зернограничных дислокаций. Меняется лишь относительный вклад каждого механизма в общую деформацию.

В интервале сверхпластического течения зерна не упрочняются, их форма в среднем не меняется, либо меняется мало. Деформация локализуется в узких зонах по границам и в приграничной области зерен, размер которой равен $0.1 d$ [271-273], где d – размер зерна. В сверхпластичном состоянии реализуется особая комбинация элементарных механизмов деформации, при которой вклад зернограничного скольжения в общую деформацию возрастает в несколько раз и может достигать 80% [271-273]. Оставшаяся часть деформации связана с диффузионным массопереносом и внутризеренным дислокационным скольжением. Коэффициент скоростной чувствительности $m = \partial \lg \sigma / \partial \lg \dot{\epsilon}$

возрастает до значений 0,5 и выше. Максимальному значению m соответствует оптимальная скорость сверхпластической деформации. При сверхпластическом течении зерна испытывают многократные повороты, относительные смещения и удаляются друг от друга на большие расстояния. В результате при растяжении образца число зерен вдоль оси образца возрастает, а в поперечном сечении – уменьшается. При этом на фоне однородной деформации выявляются области с характерным размером $l \approx 10d$, в которых повороты зерен и их смещения протекают более интенсивно. При уменьшении размера зерна сверхпластическое состояние реализуется при более высоких значениях $\dot{\epsilon}$ и более низкой температуре. Помимо среднего размера зерна важную роль играет состояние границ зерен. Сверхпластическое состояние реализуется в поликристаллах, в которых зерна имеют в основном границы общего типа. При малой доле границ общего типа сверхпластическое состояние вообще не реализуется. В поликристаллах с размером зерен порядка $d=0.1$ мкм и меньше деформация локализуется в неподвижных полосах локализованной деформации с шириной около $10d$, которые пересекают все сечение образца. Такие материалы получают, в частности, интенсивной пластической деформацией.

В поликристаллическом алюминии на линейной стадии обнаружены полосы локализованной деформации (бегающие шейки) с характерным размером 5 мм [50]. Именно устойчивость к образованию стационарной шейки считается одним из основных признаков сверхпластического состояния. В отличие от полос, образующихся на стадии линейного упрочнения при активной пластической деформации, при сверхпластичности бегающие шейки непрерывно зарождаются на одном из концов образца и бегут к противоположному концу до тех пор, пока один из характерных размеров образца не станет меньше критического значения порядка $10d$. Другими словами, число полос локализованной макроскопической деформации, пробегающих по образцу, ограничено лишь его критическими размерами.

Существующие модели сверхпластической деформации, детально рассмотренные в [271-273], условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся модели смены соседних зерен, которые позволяют объяснить большие удлинения образца за счет увеличения числа зерен вдоль оси растяжения. Но механизмы активизации скольжения по границам зерен чаще всего не рассматриваются. В моделях второй группы, наоборот, основное внимание уделяется выяснению механизмов активизации зернограницного скольжения на второй стадии сверхпластичности при воздействии решеточных дислокаций на границы зерен. Высокая скорость проскальзывания объясняется переходом границы в неравновесное состояние с аномально высокой интенсивностью перестроек атомной структуры [273]. Следует отметить, что физика неравновесности в этих работах связывается с ядрами решеточных дислокаций. На основе анализа взаимодействия зернограницных и решеточных дислокаций удастся правильно оценить нижнюю и верхнюю границы интервала скоростей деформации, внутри которого реализуется сверхпластическое состояние, описать кривую напряжение-деформация, а также понять ряд других экспериментальных данных [273].

Вместе с тем, такие особенности сверхпластической деформации как неоднородность деформации в виде бегающих шеек и устойчивость к образованию макроскопической стационарной шейки с характерными размерами порядка 1 мм на второй стадии сверхпластичности при средних размерах зерен от 1 до 10 мкм в рамках имеющихся моделей первой и второй групп описать не удастся. Не ясны и причины образования неподвижных полос локализованной деформации в поликристаллах с размером зерен меньше 0.1 мкм. Для решения указанных задач воспользуемся результатами [325-327] и полученными в разделах 4.1- 4.3.

Рассмотрим поликристалл, который деформируется одноосным растяжением с постоянной скоростью $\dot{\epsilon}$. Согласно общепринятым представлениям элементарными механизмами пластической деформации как структурного превращения в ансамбле зерен являются диффузионный массоперенос, движение

зернограницных и решеточных дислокаций, а также их комбинации, приводящие к смещению и поворотам отдельных зерен. Скорость межзеренной деформации представляют в виде

$$\dot{\varepsilon}_B = \dot{\varepsilon}_{Bdtf} + \dot{\varepsilon}_{Bs}. \quad (4.23)$$

Здесь первое слагаемое – скорость деформации диффузионным массопереносом по границе раздела (механизм ползучести Кобла). При этом [271-273]

$$\dot{\varepsilon}_{Bdtf} \sim \sigma W \delta D_B / k T d^3 \quad (4.24)$$

где δ – ширина границы раздела, W – атомный объем, $D_B \sim \exp(-U_B/kT)$ – коэффициент зернограницной диффузии, U_B – энергия активации процесса, k – постоянная Больцмана, σ – деформирующее напряжение, d – размер зерна. Второе слагаемое

$$\dot{\varepsilon}_{Bs} \sim \rho_B V_B \cdot b_B \quad (4.25)$$

– вклад зернограницных дислокаций. Здесь ρ_B – плотность движущихся дислокаций с вектором Бюргерса b_B , V_B – их скорость.

Скорость деформации зерна

$$\dot{\varepsilon}_G = \dot{\varepsilon}_{Gdtf} + \dot{\varepsilon}_{Gs}. \quad (4.26)$$

Здесь первое слагаемое – скорость деформации диффузионным массопереносом (ползучесть Набарро – Херринга)

$$\dot{\varepsilon}_{Gdtf} \approx \sigma W D_G / k T d^2, \quad (4.27)$$

D_G – коэффициент объемной диффузии. Второе слагаемое

$$\dot{\varepsilon}_{Gs} \sim \rho_G V_G \cdot b_G \quad (4.28)$$

– вклад решеточных дислокаций с плотностью ρ_G , скоростью движения V_G и вектором Бюргерса b_G .

Благодаря процессам межзеренной и внутризеренной деформации, зерна могут испытывать поступательное (дрейфовое) движение в направлении растяжения и менять свою форму. Другими словами, меняется ближний порядок в распределении зерен. Структурные превращения, связанные с этим ближним порядком, будем характеризовать параметром порядка p , длиной корреляции (длиной когерентного изменения внутренней структуры) l_p и временем t_p .

Структурные изменения, связанные с межзеренными процессами будем характеризовать параметром порядка q , длиной корреляции l_q и временем t_q .

Рассмотрим условия, при которых реализуются сценарии пластической деформации поликристаллов, соответствующие режимам сверхпластичности. Прежде всего, определим характерные значения параметров в уравнениях (4.13), (4.14). В условиях сверхпластичности скорость пластической деформации контролируется зернограницными процессами. Поэтому время $t_p \sim 1/\dot{\epsilon}_B$, согласно (4.23)–(4.25), зависит от величины упругой деформации (через приложенное напряжение), температуры и размера зерна. Области когерентного движения зерен, испытывающих повороты и смещения, имеют характерный размер $l_p \approx 10d$. Возбуждение внутризеренных и межзеренных процессов определяется внешней силой, поэтому величина t_q от температуры, размеров и формы зерен не зависит. Величина t_q зависит от скорости деформации образца. Чем больше скорость деформации, тем меньше должна быть величина t_q , то есть $t_q \sim 1/\dot{\epsilon}$. В условиях сверхпластичности интенсивные изменения структуры развиваются, прежде всего, по границам зерен. Примем поэтому $l_q \approx d$. Интенсивное протекание процессов деформации в приграничных областях зерна и на границе зерен означает, что коэффициенты $a_p > 0$ и $a_q > 0$.

В разделе 4.3 было показано, что решениям уравнений (4.13), (4.14), описывающим движущиеся полосы локализованной макроскопической деформации, являются бегущие автосолитоны. Временная картина распределения параметров порядка в автосолитоне сильно зависит от значений l , τ (см. (4.22)) при $\tau < l$. Это неравенство можно переписать в виде $v_q > v_p$, где $v_q = l_q/t_q$ и $v_p = l_p/t_p$ имеют смысл характерных скоростей изменения параметров порядка.

В качестве примера рассмотрим результаты расчета для параметров

$$a_p = 0,01, b_p = 0,1, c_p = 3, a_q = 0,03, b_q = 0,4, c_q = 0,1, \quad (4.29)$$

использованных в предыдущем разделе. Однородному стационарному решению $q_G=0,09$, $p_G=0,58$ в точке G (рисунок 4.6) соответствует однородная деформация образца. Это решение неустойчиво относительно возмущений конечной

амплитуды, поэтому переход из неустойчивого состояния $p_0 = 0, q_0 = 0$ в состояние q_G, p_G при $\tau \ll 1$ происходит путем формирования автосолитонов при любом малом неоднородном возмущении. В качестве примера на рисунке 4.13 приведено распределение параметров порядка для $l_q = d = 10$ мкм, $l_p = 10d = 100$ мкм ($l=0.1$), $\tau=0,025$ в различные моменты безразмерного времени $t^* = t/t_p$. Длина расчетной части была взята нами равной $100l_p = 1$ см. Видно, что формируется система бегущих полос. Параметр порядка q по фазе несколько опережает p . Параметры порядка осциллируют вблизи их стационарных значений. Ширина каждой полосы при стационарном значении параметра порядка $p=0,4$ равна примерно $20l_p=2$ мм. По порядку величины это значение совпадает с экспериментальным [50]. Резкое изменение переменных происходит на расстоянии, равном нескольким значениям l_q . В начальные моменты времени на одном сантиметре укладывается 3 полосы, затем расстояние между полосами несколько возрастает, и к концу расчетного времени остаются 2 полосы.

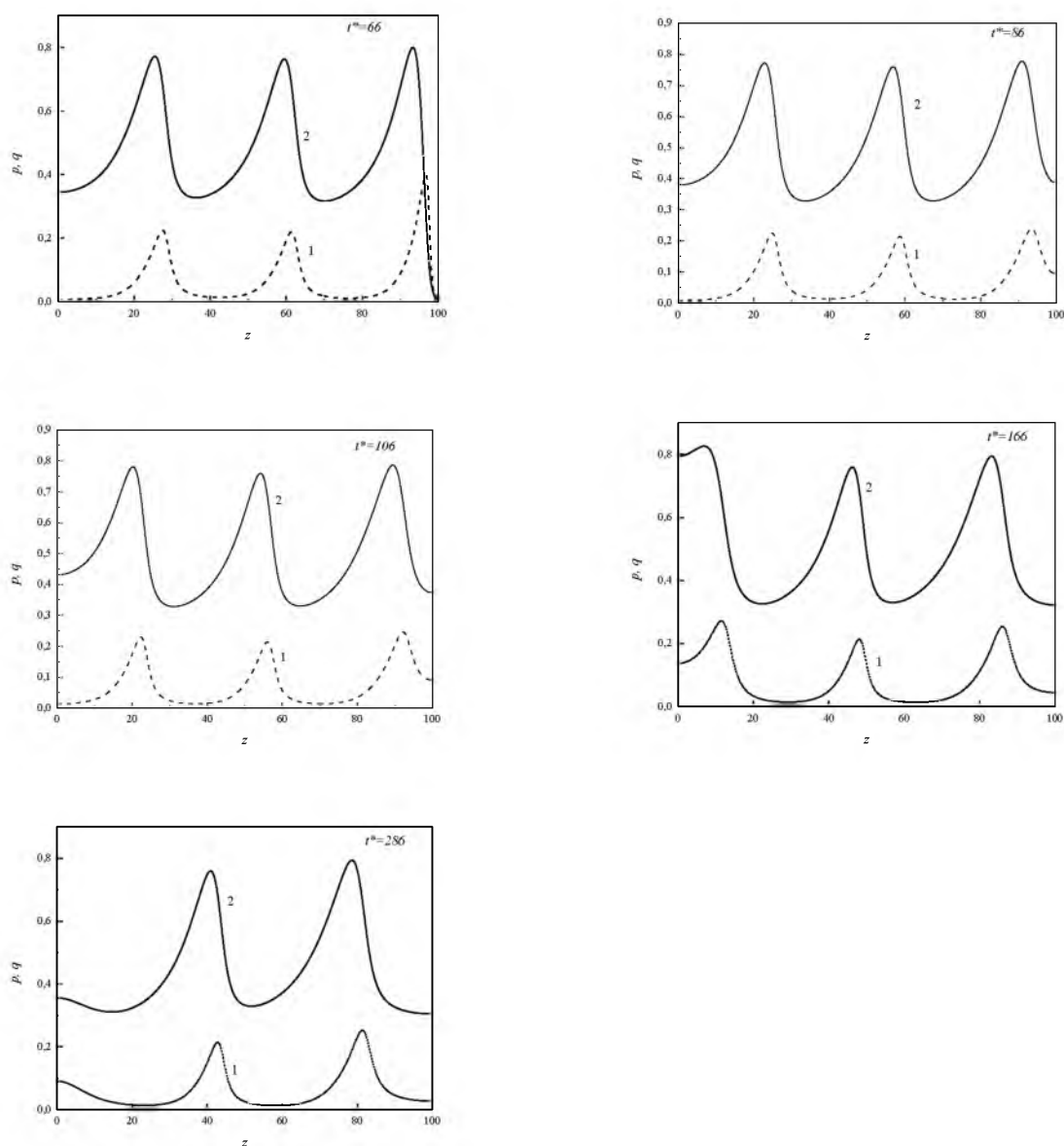


Рисунок 4.13 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) в различные моменты безразмерного времени (указано в правом верхнем углу). Параметры системы уравнений (4.5), (4.6) указаны в тексте

Уменьшение l_p при постоянном значении l приводит к уменьшению ширины полос и увеличению их числа. В качестве примера на рисунке 4.14 приведено распределение параметров порядка при $l_p = 5$ мкм, $l_q = 0,5$ мкм. Видно, что ширина полос уменьшается, а число полос возрастает в два раза. Отсюда следует, что, используя экспериментальные данные по среднему размеру зерна,

ширине полос локализованной деформации, их числу, скорости движения, можно определить длину когерентности l_p и время t_p .

При уменьшении τ уменьшаются число полос и среднее значение параметра порядка $\langle p \rangle$ (рисунок 4.15). Так при $\tau=0,025$ образуется 3 полосы. В момент времени $t^*=66$, когда максимум первой полосы достигает конца расчетной области, $\langle p \rangle = 0,479$. При $\tau=0,015$ образуется 2 полосы, и в той же самой ситуации $\langle p \rangle = 0,384$ практически при том же самом $t^*=66,1$.

Полученные результаты имеют простое физическое толкование. Активная деформация поликристалла со скоростью $\dot{\epsilon}$ при условии сохранения сплошности протекает, если

$$\langle \dot{\epsilon}(t) \rangle = \dot{\epsilon}. \quad (4.30)$$

Рассмотрим вначале случай, когда при заданных температуре и размере зерен, скорость деформации такова, что характерное время внешнего воздействия $1/\dot{\epsilon}$ (и, соответственно, t_q) намного больше времени $1/\dot{\epsilon}_{Gdtf} > t_p$. При медленном нарастании напряжения диффузионные процессы успевают переводить систему в равновесное стационарное состояние. Деформация протекает в диффузионном режиме за счет возбуждения адиабатических степеней свободы. При увеличении скорости деформации образца, когда $1/\dot{\epsilon}$ становится меньше $1/\dot{\epsilon}_{Gdtf}$, выполнение условия (4.30) становится возможным в том случае, если в зерне появляются дополнительные механизмы деформации, например, зарождение и скольжение решеточных дислокаций при возбуждении переменной q ($a_q > 0$).

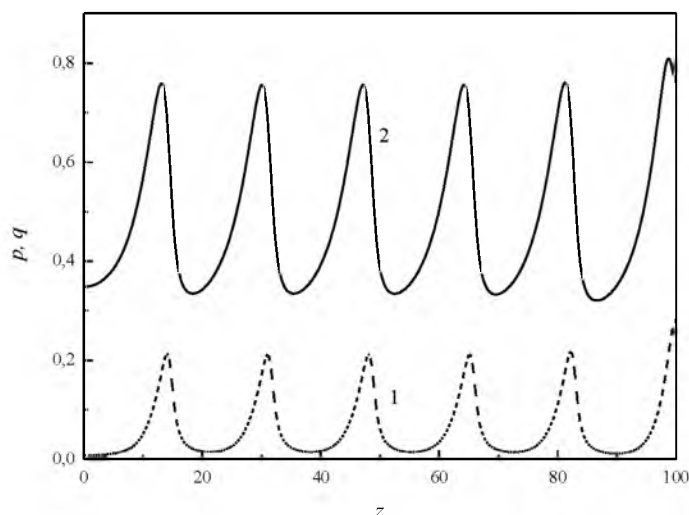


Рисунок 4.14 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) в момент безразмерного времени $t^* = 128$. Параметры системы уравнений (4.5), (4.6) указаны в тексте

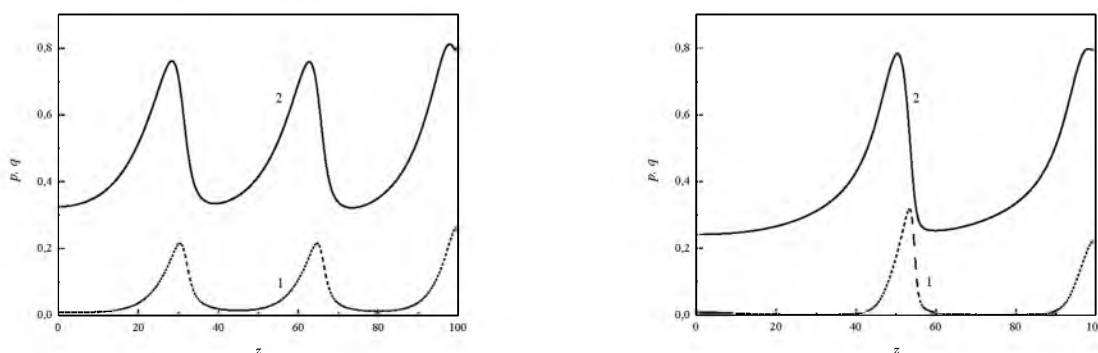


Рисунок 4.15 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) при $\tau = 0,025$ (левый рисунок) и $\tau = 0,015$ (правый рисунок). Параметры системы уравнений (4.5), (4.6) указаны в тексте

Этот вопрос рассматривался выше в этой же главе. Деформация протекает из разнесенных в пространстве и времени процессов внутризеренного скольжения в очагах локальной пластической деформации. Характерные длины когерентности l_q, l_p сравнимы с шириной границы.

При дальнейшем увеличении $\dot{\epsilon}$ характерное время внешнего воздействия

становится таким, что выполняется условие $t_q \ll t_p$. Система находится в неравновесном состоянии. В этом случае выполнение условия (4.30) возможно при двух вариантах развития событий, а именно: **Вариант 1.** Структура поликристалла и состояние границ зерен таковы, что $l_q \ll d$. Возрастание скорости деформации возможно лишь за счет интенсификации внутризеренных процессов. Данная ситуация не характерна для режима сверхпластического течения и интереса для дальнейшего рассмотрения не представляет.

Вариант 2. Структура границ зерен такова, что длина когерентности l_q становится сравнимой с d . Границы зерен находятся в неравновесном состоянии с высокой скоростью проскальзывания (происходит активизация зернограницного проскальзывания). Когерентность процессов зернограницного проскальзывания и внутризеренных сдвигов в приграничной области зерен [1-5] при длине корреляции $l_p \gg d$ делают возможным вращение зерен и их смещение друг относительно друга (возбуждение переменной p). При выполнении неравенств $l \ll 1, \tau \ll 1$ $\tau < 1$ однородное пластическое течение становится неустойчивым относительно неоднородных возмущений. Развитие этих возмущений ведет к возбуждению бегущих автосолитонов. Максимальным значениям параметра порядка p в бегущем автосолитоне соответствуют максимальные локальные удлинения образца (шейки). Образец деформируется в режиме формирования бегающих шеек. Ширина шейки равна примерно десяти значениям l_p . Внутри каждой шейки имеются области с характерным размером порядка d , в которых интенсивно протекают процессы внутризеренной деформации. По-видимому, именно такие группы зерен наблюдаются экспериментально [271-273].

При определенном (оптимальном) значении скорости деформации весь объем образца заполняется бегущими автосолитонами. Средняя скорость деформации принимает наибольшее значение $\langle \dot{\epsilon}(t) \rangle_m$. При сохранении постоянных значений l, τ значение $\langle \dot{\epsilon}(t) \rangle_m$ остается постоянным, величина деформации может достигать больших значений. Для постоянства l необходимо

сохранение среднего размера зерна в процессе деформации. Величина τ не меняется, если температура и величина упругой деформации (напряжения) в очагах пластической деформации не меняются. Это возможно в том случае, когда зерна не меняют внутреннюю структуру (не упрочняются). Большие удлинения образца достигаются при постоянном деформирующем напряжении. Поскольку зернограничное скольжение контролируется диффузионным массопереносом, то коэффициент скоростной чувствительности равен единице. В целом описанная выше картина деформации характерна для второй стадии сверхпластического течения поликристаллов со средним размером зерна от одного до десяти микрометров.

Деформация со скоростью $\dot{\epsilon} > \langle \dot{\epsilon}(t) \rangle_m$ возможна лишь за счет увеличения скорости внутризеренной деформации (уменьшения t_p), приводящей к упрочнению зерен. Развитие неоднородных возмущений в виде бегущих автосолиитонов во всем объеме образца становится невозможным. Режим сверхпластического течения не реализуется. Точно также при деформации $\dot{\epsilon} < \langle \dot{\epsilon}(t) \rangle_m$ скорость внутризеренной деформации уменьшается, а t_p возрастает. Но именно увеличение t_p , как показано выше, уменьшает среднее значение величины деформации и, соответственно, ее скорости.

Пусть теперь температура такова, что при прочих равных условиях времена межзеренного диффузионного массопереноса велики. Тогда основной вклад в скорость деформации дает внутризеренное дислокационное скольжение. При этом механизме длина когерентности $l_p < d$. Бегущие автосолиитоны не возбуждаются, сверхпластическое состояние не реализуется. Другими словами, имеется нижняя граница T_1 интервала температур реализации сверхпластического состояния. При высоких температурах, когда t_p приближается к t_q , условия возбуждения автосолиитонов вновь не выполняются. Тем самым определяется верхняя граница T_2 интервала температур, выше которой деформация развивается однородно.

При больших значениях d , согласно (4.24), скорость межзеренного диффузионного массопереноса мала (время t_p велико). Деформация поликристалла может протекать в основном за счет внутризеренных процессов и механизма наведенного зернограницного проскальзывания [53,56]. При уменьшении размера зерна t_p быстро уменьшается. Это приводит к возможности реализации сверхпластического состояния. Условие $\dot{\epsilon} \approx \dot{\epsilon}_{Bdtf}$ определяет верхнюю границу размеров зерен, при которых возможно сверхпластическое течение. Отсюда следует также, что с уменьшением d возрастает $\dot{\epsilon}$ и снижается температура реализации сверхпластического состояния. Кубическая зависимость t_p от d ведет к тому, что при том же самом отношении длин когерентности, но при значениях $d < d_c$, начинает выполняться неравенство $l_p/t_p > l_q/t_q$. Это качественно изменяет картину деформации. В системе могут возбуждаться только статические автосолионы в виде неподвижных полос локализованной деформации с шириной около $10l_p$. В качестве примера на рисунке 4.16 приведены результаты расчета при $\tau < l$ ($t_p=0,2$, $t_q=0,04$ ($\tau=0,2$), $l_p=1$, $l_q=0,1$ ($l=0,1$)). Такие полосы действительно наблюдают в материалах с размером зерна порядка 0.1 мкм и меньше [53].

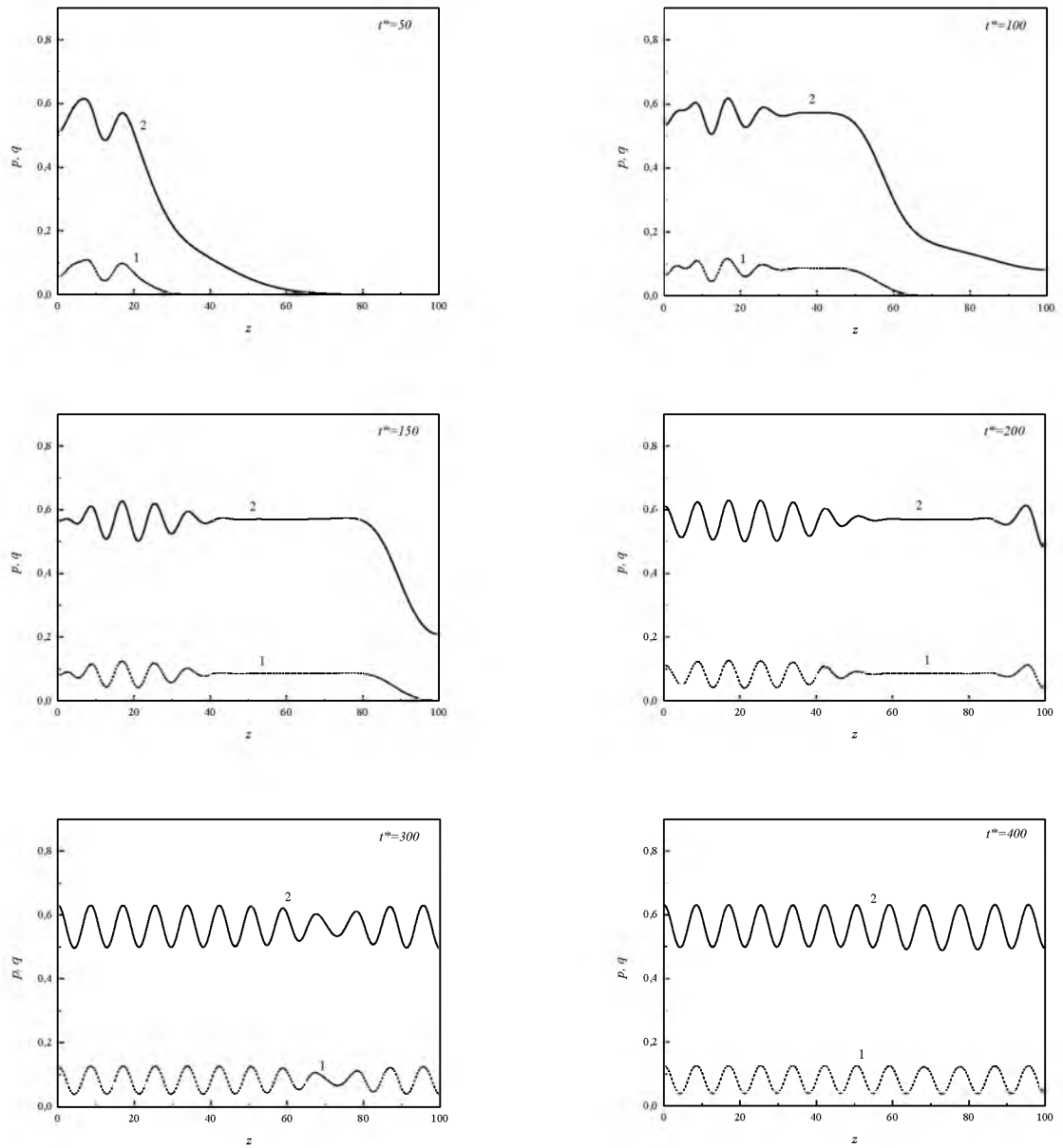


Рисунок 4.16 – Пространственное распределение параметров порядка q (пунктирные кривые 1) и p (сплошные кривые 2) в различные моменты безразмерного времени (указано в правом верхнем углу) при $\tau < l$.

Параметры системы уравнений (4.13), (4.14) указаны в тексте

Неустойчивость однородного состояния относительно неоднородных возмущений при прочих равных условиях реализуется лишь при размерах образца $L \gg l_B$. При $L < 10l_B$ автосолитоны не возбуждаются. Сверхпластическое состояние не реализуется. Поэтому при поперечном размере образца около $10d$ деформация в режиме сверхпластичности протекать не будет.

В заключение этого раздела отметим, что рассмотренные выше размеры зерен порядка 10 мкм были взяты нами из экспериментальных данных. В принципе, зерна могут иметь и другие размеры, например, быть более крупными. Единственное требование для реализации сверхпластического состояния состоит в том, чтобы длины когерентности и характерные времена возбуждения параметров порядка удовлетворяли неравенствам (4.22) и $\tau < l$.

4.5 Образование мезоскопических полос локализованного сдвига

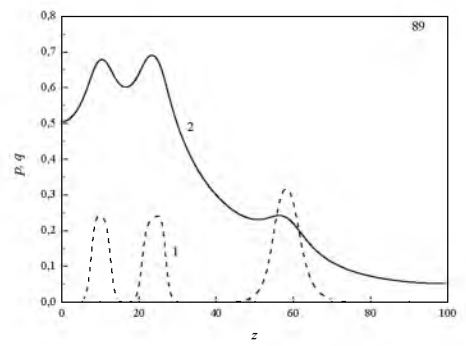
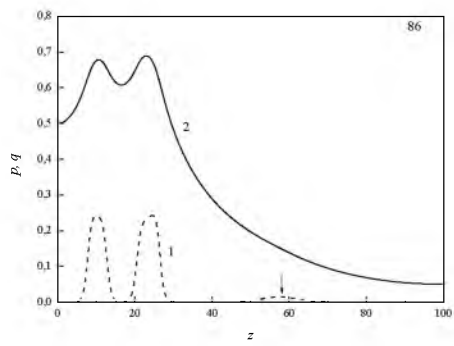
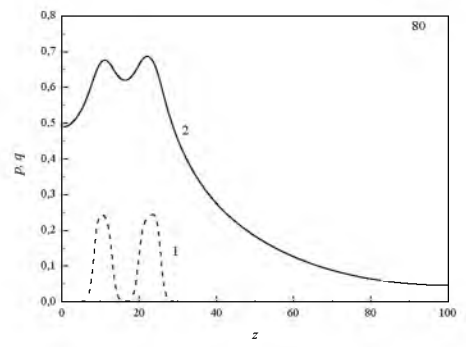
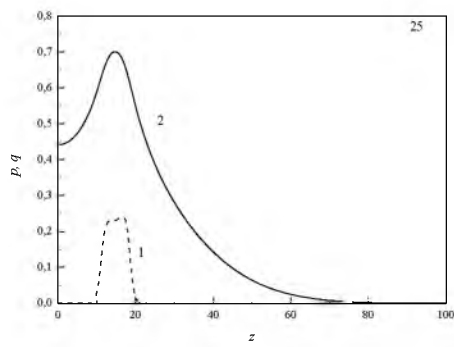
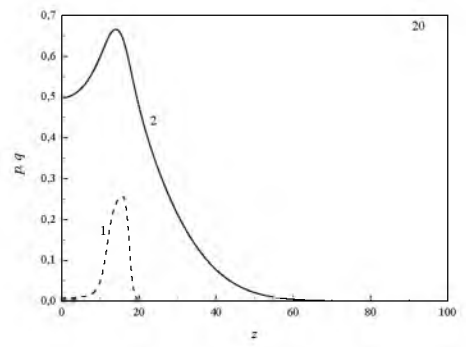
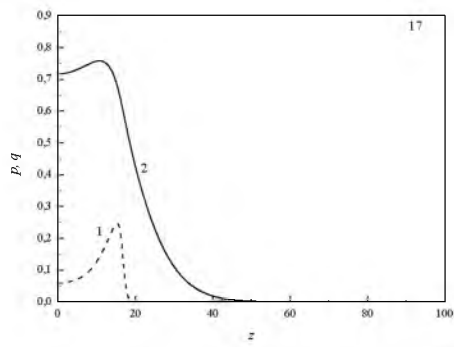
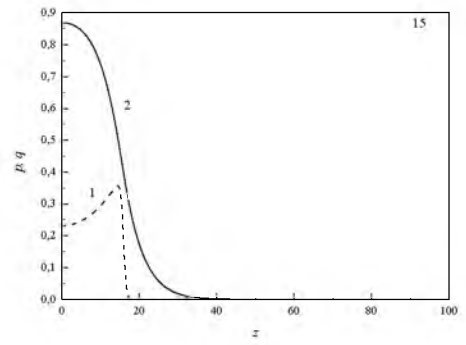
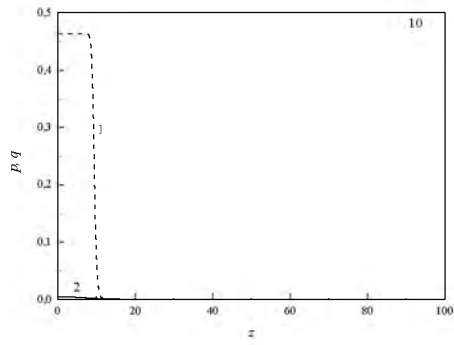
Механизм деформации, связанный с образованием мезоскопических полос локализованного сдвига, представляет довольно распространенный механизм деформации в системах, в которых движение одиночных дислокаций по тем или иным причинам становится затрудненным. Это может быть достигнуто понижением температуры [330], легированием, термомеханической обработкой и пр. Отличительным признаком реализации указанного механизма является скачкообразность деформации. Типичным примером такой системы является алюминий, деформируемый при низких температурах. Каждый скачок на кривой течения связан с образованием полос локализованной деформации, ширина которых может достигать сотни мкм. Такие полосы могут быть расположены как хаотично в кристалле, так и с некоторой степенью упорядоченности. После металлографических исследований в каждой полосе обнаруживаются скопления дислокаций, число которых (дислокаций) может достигать нескольких десятков тысяч. Например, при низкотемпературной деформации облученной нейтронами меди каждый скачок связан с образованием 30 линий скольжения, каждая из которых образована примерно 10^4 дислокаций [330].

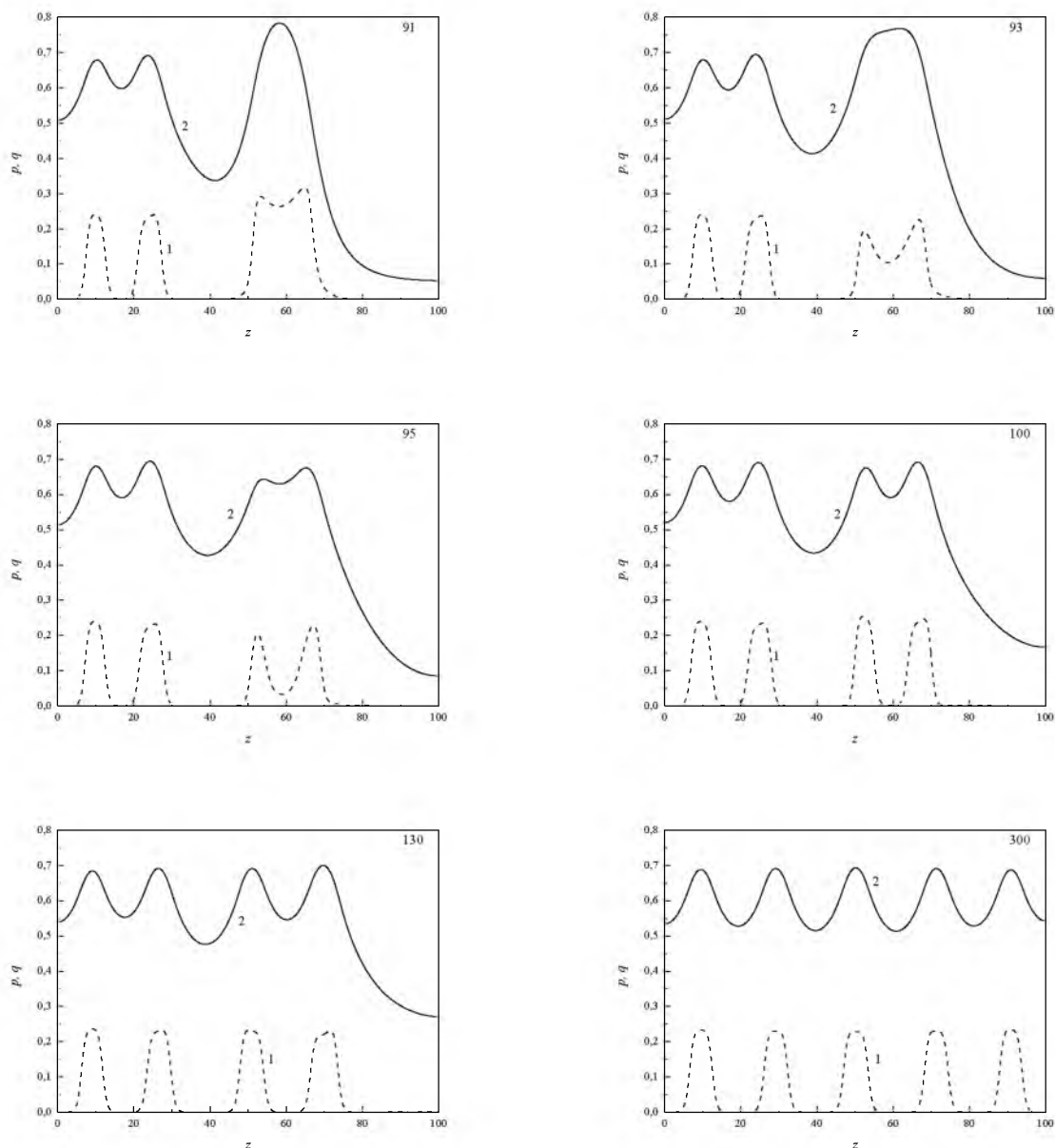
Полосы локализованной деформации, как правило, зарождаются на фоне скольжения одиночных дислокаций. Существует критическая толщина образца, ниже которой скачкообразная деформация при низких температурах не развивается. Например, в монокристалле алюминия критическая толщина составляет 0,2 мм. Можно сказать, что образование полос локализованной деформации означает переход деформации на более высокий структурный и масштабный уровень пластической деформации. В данном случае этот уровень можно назвать мезоскопическим, потому что изменения структуры протекают на масштабах, превышающих микроскопические, но меньших макроскопических.

В полосах локализованного сдвига реализуются аномально высокие значения сдвиговой деформации, достигающие десятков и даже сотен процентов, а также имеются признаки вязкого течения материала [331]. Механизм формирования таких скоплений неясен, учитывая низкие скорости зарождения и движения дислокаций. Все попытки объяснить зарождение полос локализованной деформации на основе теории дефектов оказались безуспешными. Физическая причина такого положения дел состоит в том, что и колебания атомов, и смещения, и движение дислокации обусловлены возбуждением адиабатических смещений. Процесс движения дислокации является термически активируемым. Энергия активации обычно представляется в виде $U = U_0 - W\sigma$, где U_0 – исходная высота барьера, W – активационный объем, σ – напряжение. При термически активируемых процессах время ожидания крупной флуктуации $t_w \sim \exp(U/k_B T)$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Для того, чтобы t_w было приемлемым по величине, приходится активационный объем выбирать достаточно большим (от десятков до тысяч атомных объемов), температуру не слишком низкой, а напряжение достаточно высоким. При понижении температуры время ожидания быстро нарастает, и реализация термоактивируемого механизма деформации требует нереально высоких напряжений и активационных объемов.

На основе развиваемого подхода качественная картина формирования полосы локализованной деформации выглядит иначе. Пусть структура и условия деформирования таковы, что механизм деформации, связанный с зарождением и движением дислокаций в неподвижных линиях скольжения, обеспечивает заданную скорость деформации. То есть длина когерентности l_1 и характерное время t_1 таковы, что характерная скорость $v_1 = \frac{l_1}{t_1} = v_c$ обеспечивает заданную скорость деформации образца. При понижении температуры t_1 быстро растет, а v_1 убывает и становится меньше необходимой. В этих условиях единственным выходом становится возбуждение новой моды деформации, в которой зарождение и развития линий скольжения происходит когерентно на длине $l_2 > l_1$. Одновременно за счет когерентности уменьшается и время t_2 . При $v_2 > v_1$ образуются статические автосолионы (неподвижные полосы локализованной деформации), а при постоянной скорости деформации и $v_2 = l_2/t_2 > v_c$ на кривой деформирования возникает скачок напряжения. Стоит отметить, что по этим же причинам формируются линии скольжения. Но скачок напряжения, связанный с ними, в эксперименте часто не выявляется.

Рассмотрим теперь картину развития полос локализованной деформации. Численное решение уравнений (4.5), (4.6) проводилось для участка одноосно деформируемого образца длиной $100l_p$. Типичная картина временной эволюции параметров порядка приведена на рисунке 4.17 при $l_p=5$.





Параметры системы уравнений (4.5), (4.6): $a_p = -0,04$, $b_p = 0,2$, $c_p = 3,5$, $a_q = 0,03$, $b_q = 0,4$, $c_q = 0,1$, $l_p = 5$, $l_q = 0,1$, $t_q = 0,03t_p$, $L = 20l_p = 100$. Начальные условия:

$q(z, t = 0) = 0$, $p(z, t = 0) = 0$. Граничные условия:

$$0 \leq z \leq L, \frac{dq}{dz}\bigg|_{z=0} = \frac{dq}{dz}\bigg|_{z=L} = 0, \frac{dp}{dz}\bigg|_{z=0} = \frac{dp}{dz}\bigg|_{z=L} = 0.$$

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(z - z_0)^2]$, $\Delta q \exp[-\sigma_q(z - z_0)^2]$ с

$\Delta q = 0,001$, $\Delta p = 0,001$, $\sigma_q = 1$, $\sigma_p = 1$ заданы в точке $z_0 = 0$

Рисунок 4.17 – Пространственные распределения параметров порядка q (пунктирная кривая 1) и p (кривая 2) в различные моменты безразмерного времени t/t_p (указаны в правом верхнем углу)

На рисунке 4.18 приведена зависимость среднего значения параметра порядка p , а на рисунке 4.19 – скорость изменения параметра порядка p .

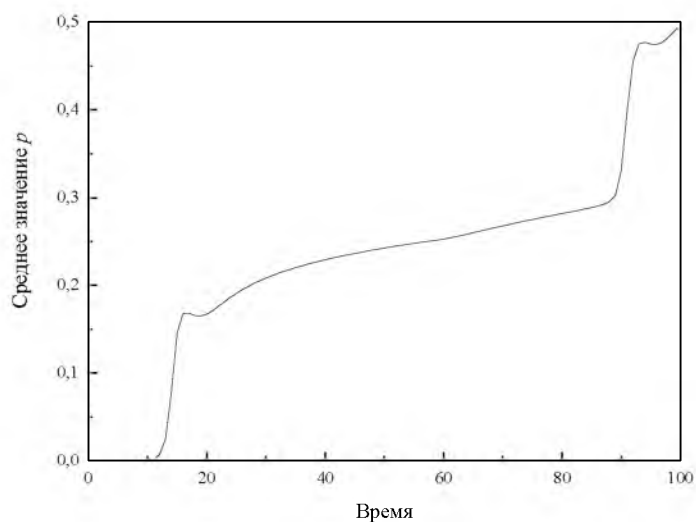


Рисунок 4.18 – Зависимость среднего значения параметра порядка p от безразмерного времени для параметров, приведенных на рисунке 4.15

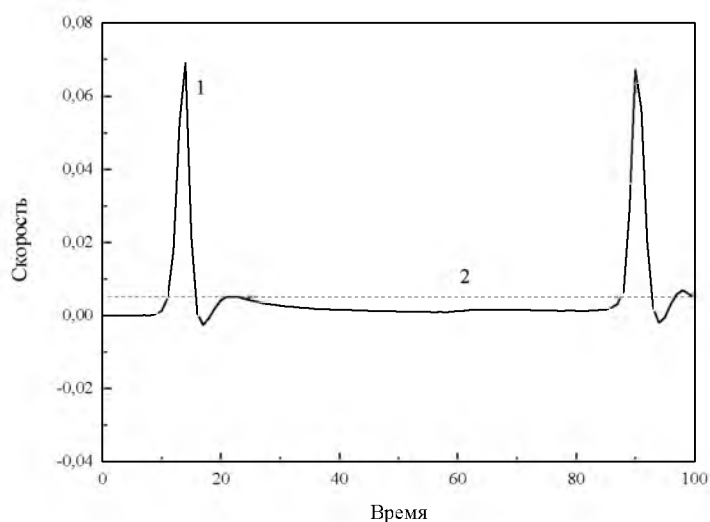


Рисунок 4.19 – Зависимость скорости изменения среднего значения параметра порядка p от безразмерного времени для параметров, приведенных на рисунке 4.17 (кривая 1). Пунктирная прямая 2 – среднее значение скорости

Из сравнения кривых на рисунке 4.17-4.19 видно, что в начальные моменты времени (примерно на протяжении десяти единиц безразмерного времени $t^* = t/t_p$) нарастает переменная q , среднее значение переменной p близко к нулю. Затем за малые времена переменная p быстро растет, образуя кривую с максимумом в точке $z \approx 18$. Полуширина этого максимума равна примерно $3l_p$. Из-за неустойчивости такого решения максимум расщепляется на два, ширина полосы несколько возрастает. Время таких быстрых изменений в системе длится около 10 единиц. После этого наступает длительный этап (около 60 единиц времени) плавного нарастания переменной p . Этот этап заканчивается приблизительно при $t^* \approx 83$. В точке $z \approx 58$ начинает нарастать переменная q , образуя кривую с максимумом. Величина максимума переменной q быстро возрастает. На этом фоне начинает возрастать переменная p . За несколько единиц времени на кривой зависимости p от времени образуется еще один максимум, который снова расщепляется на два. Таким образом, формируются две полосы локализованной деформации. При больших значениях t^* образуется стационарная пространственно периодическая структура.

Если увеличить длину рассматриваемой области L , то образуется большее число полос локализованной деформации. В качестве примера на рисунке 4.18 приведена картина распределения параметров порядка при $L=200$. Видно следующее. Во-первых, по мере движения фронта параметра порядка, возникают новые полосы локализованной деформации с интервалом в 27 единиц времени. Во-вторых, за фронтом идут сравнительно медленные процессы, приводящие к формированию пространственной периодичности в распределении параметров порядка.

В общем случае локальная скорость пластической деформации $\dot{\epsilon}$ прямо пропорциональна скорости всех типов структурных превращений в рассматриваемой точке деформируемой среды. В рассматриваемом подходе $\dot{\epsilon}$ прямо пропорциональна производной $d\langle p \rangle / dt$, зависимость которой от времени приведена на рисунке 4.19. Рассмотрим случай активной деформации образца со

скоростью $\dot{\epsilon}_0$. Известно, что в том случае, когда среднее значение скорости деформации $\langle \dot{\epsilon}(t) \rangle$ превышает $\dot{\epsilon}_0$, на кривой деформирования появляется скачок деформирующего напряжения. Другими словами, моментам времени (общей деформации образца), когда производная $d\langle p \rangle / dt$ положительна, соответствует падение деформирующего напряжения. И, наоборот, при отрицательном значении $d\langle p \rangle / dt$ на кривой деформирования появляется участок, когда деформирующее напряжение растет с увеличением степени деформации. Если теперь обратиться к рисунку 4.19, то можно выделить два интервала времени в окрестности точек $t^*=17$ и $t^*=89$, в которых производная $d\langle p \rangle / dt$ имеет резкие максимумы.

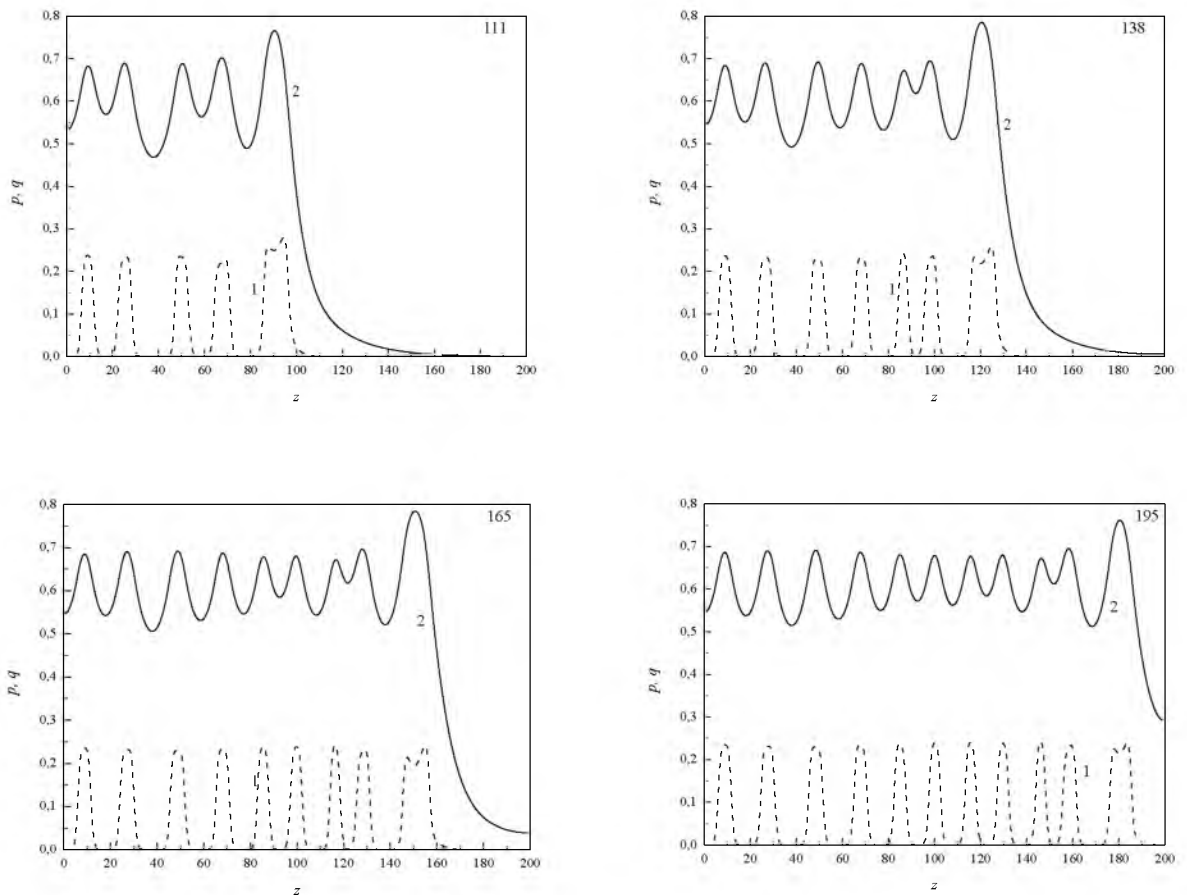
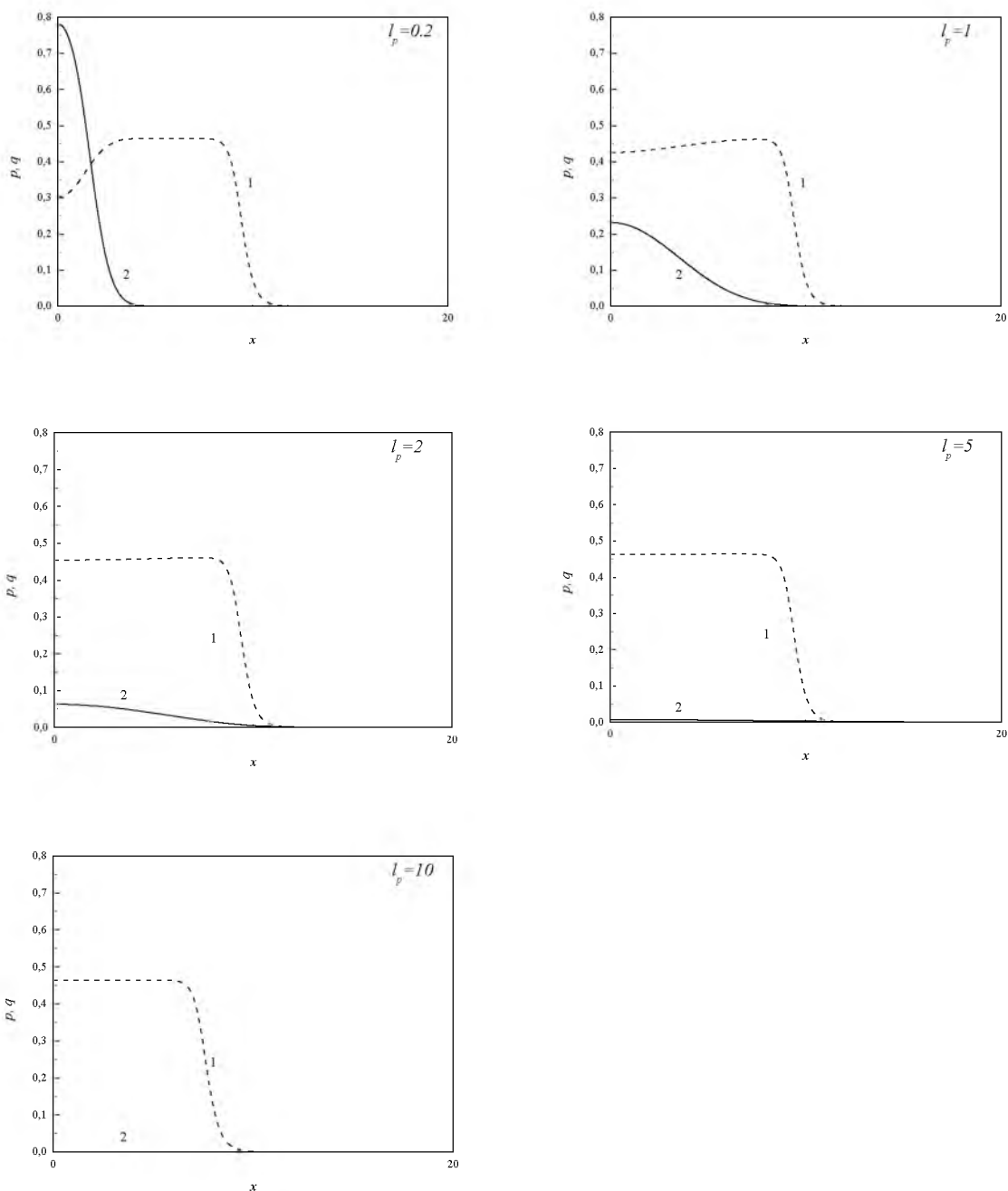


Рисунок 4.20 – Пространственные распределения параметров порядка q (пунктирная кривая 1) и p (кривая 2) в различные моменты безразмерного времени t/t_p (указаны в правом верхнем углу). Параметры системы уравнений (4.5), (4.6) те же, что и на рисунке 4.15

Соответственно на кривой деформирования появятся два скачка деформации. При увеличении размеров системы число полос локализованной деформации возрастает.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Рассмотренная выше картина образования полос локализованной деформации справедлива для однородной системы, в которой после возникновения полос параметры системы, в том числе и величина упругой деформации, не меняются. В реальных системах образование любой полосы локализованной деформации приводит к перераспределению упругой энергии и, соответственно к изменению параметров системы.

Обсудим теперь возможную причину существования критической толщины образца, ниже которой скачкообразная деформация, по крайней мере, при низких температурах не развивается. Для этого обратимся к рисунку 4.21, на котором приведены распределения параметров порядка при различных значениях l_p вдоль оси x , расположенной в поперечном сечении образца, в один и тот же момент времени. Длина расчетной области равна 20. Видно, что при увеличении l_p амплитуда параметра p уменьшается, а глубина проникновения возрастает. Для $l_p > 5$ параметр порядка p практически равен нулю во всей расчетной области. Причина такого поведения состоит в том, что параметр порядка p нарастает в том случае, когда размер области высоких значений параметра порядка q превышает l_p . Поэтому критическая толщина образца по порядку величины будет определяться величиной l_p .



Параметры системы уравнений (4.5), (4.6): $a_p = -0,04, b_p = 0,2, c_p = 3,5,$
 $a_q = 0,03, b_q = 0,4, c_q = 0,1, l_q = 0,1, t_q = 0,03 t_p, L = 200 l_q = 20.$

Начальные, граничные условия, начальные возмущения такие же, как и на рисунке 4.17

Рисунок 4.21 – Пространственные распределения параметров порядка q (пунктирная кривая 1) и p (кривая 2) при $t/t_p=10$ при различных значениях l_p (указаны в правом верхнем углу).

Раздел 5 Структурные превращения в деформируемых кристаллах в электрическом поле

5.1 Электропластический эффект

Явление резкого снижения сопротивления металла деформированию и повышение пластичности при пропускании импульсов тока [156,157], называемое электропластическим эффектом (ЭПЭ), к настоящему времени довольно подробно изучено экспериментально [157-163] и широко используется в технологических процессах обработки металлов. Установлено, что ЭПЭ носит ярко выраженный пороговый характер. То есть существует критическое значение плотности электрического тока j_c , выше которого картина деформации качественно меняется и не может быть объяснена только влиянием температуры и (или) магнитного поля. Значение j_c имеет величину порядка $10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и зависит от материала, его исходной структуры, условий деформирования. Кроме того, важную роль играет и направление протекания электрического тока. Эффект максимален, когда дрейфовая скорость электронов совпадает по направлению с внешней силой. Наиболее отчетливо ЭПЭ проявляется в монокристаллах металлов, но он наблюдается и в поликристаллических материалах, в том числе содержащих выделения вторичных фаз. Условия деформирования образца могут быть самыми различными: активная деформация, ползучесть, циклические нагрузки и пр.

Действие электрического тока прослеживается на всех стадиях пластического течения. Максимальное действие электрического тока проявляется на пределе текучести кристаллов [156, 157]. Под действием одиночного импульса на кривой течения возникает скачок деформирующего напряжения. Величина скачка зависит от амплитуды импульса. При пропускании серии импульсов формируется характерная скачкообразная деформация металлических кристаллов. При этом величина скачков зависит от частоты следования импульсов. Увеличение частоты посылки импульсов приводит к уменьшению величины отдельного скачка и к понижению общего уровня деформирующего напряжения.

Коэффициент деформационного упрочнения, рассчитанный по верхней либо нижней огибающих всех скачков, уменьшается на всей кривой пластического течения.

Еще одним результатом действия тока является существенное увеличение пластической деформации, предшествующей разрушению кристалла. Исследования [159-163] показывают, что такое действие электрического тока связано не только с количественными, но и с качественными изменениями внутренней структуры. Так, например, при высокоскоростном электростимулированном волочении стали 08Г2С наряду с изменением дислокационной структуры происходит интенсивное измельчение ферритных зерен. Структура проволоки по сечению выравнивается, образуя однородную ферритно-перлитную смесь [161]. При обычном волочении такое структурное состояние не достигается. Под действием электрического тока до трех раз возрастает напряжение разрушения при холодной прокатке крупнозернистых и субмикрокристаллических сплавов NiTi [163]. Имеются данные, что за счет изменения формы и размеров микротрещин при пропускании импульсов электрического тока возрастает время усталостного разрушения образцов [161], возможно восстановление изделий с поверхностными трещинами [332]. Таким образом, импульсы электрического тока меняют прежние и стимулируют появление новых механизмов пластической деформации.

Качественное изменение картины деформации при пропускании импульсов электрического тока не может быть объяснено влиянием температуры и (или) магнитного поля. В имеющихся работах, как правило, рассматривается только один аспект – влияние ускоренных электрическим полем электронов на скорость движения дислокаций (электронный ветер) [164]. В такой постановке роль импульсного характера электрического тока, частоты следования импульсов, скважности остается во многом непонятной. В [165] показано, что электронный ветер не может приводить к наблюдаемым эффектам. Кроме того механизмы и соответствующие им моды пластической деформации могут быть не связаны

непосредственно с дислокациями, как это имеет место, например, в [163]. Это означает, что имеется общий механизм и, следовательно, общий подход к описанию влияния импульсного электрического тока на изменения внутренней структуры при пластической деформации образца [333]. Решению данной задачи и посвящен настоящий раздел. При этом основное внимание уделено качественной картине явления.

Рассматривается однородный изотропный образец, ось x декартовой системы координат направлена вдоль оси деформирования. Элементами внутренней структуры могут быть дислокации и их ансамбли, зерна в поликристаллах, включения различных фаз и т.д. По образцу пропускаются импульсы электрического тока с плотностью $\vec{j}$, длительностью импульса T_0 и периодом τ . При характерном значении плотности электрического тока $j=10^9 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ удельном электрическом сопротивлении $\rho \approx 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, длительности импульса $\Delta t = 10^{-3} \text{ с}$ энергия в единице объема возрастает на величину $w = j^2 \rho \Delta t$. Отсюда находим, что изменение энергии на один атом составляет величину $\approx 10^{-3} \text{ эВ}$. Повышение температуры при этом не превысит нескольких десятков Кельвинов. По этой причине тепловым действием электрического тока объяснить электропластический эффект не удастся. Но при деформации $\epsilon \approx 10^{-3}$ изменение упругой энергии на один атом $\Delta E_e \approx 10^{-6} \text{ эВ}$, что на три порядка меньше энергии электрического поля. Поэтому под действием импульса электрического тока более быстрым каналом диссипации энергии по сравнению с механизмом теплопроводности могут оказаться структурные превращения, приводящие к необратимой деформации среды в электрическом поле.

Предлагаемый механизм такого дополнительного влияния электрического поля на структурные превращения в деформируемой среде связан с ее поляризацией и расщеплением энергетических уровней (эффект Штарка [180]). Величина расщепления для многоэлектронных систем, как правило, прямо пропорциональна квадрату напряженности электрического поля (квадратичный эффект Штарка). В результате потенциальная энергия кристалла при его

деформации в электрическом поле с напряженностью E понижается на величину $\Delta W = -\alpha E^2$, где α – поляризуемость среды во внешнем электрическом поле. Это приводит к изменению картины пересечения энергетических уровней кристалла при деформации (рисунок 5.1).

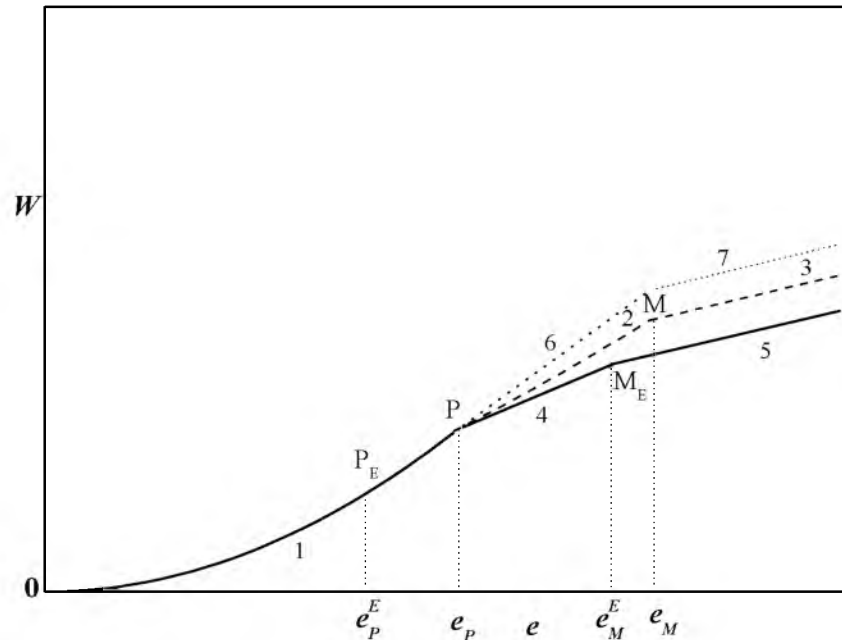


Рисунок 5.1 – Зависимость потенциальной энергии кристалла при неупругой деформации без электрического поля (кривые 2, 3) и в электрическом поле (кривые 4, 5, 6, 7). Кривая 1 – потенциальная энергия кристалла при упругой деформации

Без электрического поля кривые пересекаются в точках P и M при величине деформации e_P и e_M соответственно (см. также рисунок 1.2). В электрическом поле кривая 2 расщепляется на кривые 4, 6, а кривая 3 – на кривые 5, 7. Величина расщепления равна ΔW . Пересечение кривых наступает в точках P_E и M_E , в которых $e_P^E < e_P$ и $e_M^E < e_M$ (рисунок 5.1). Это приводит к тому, что неупругая деформация протекает при меньших значениях деформирующего напряжения.

Будем предполагать, что механизмы неупругой деформации остаются такими же, как и в отсутствии электрического поля. Как и в гл. 2, 3 для описания

структурных изменений в кристалле при неупругой обратимой и необратимой деформации введем параметры порядка q, p соответственно (формулы (2.5) и (3.3)). Параметры порядка q, p характеризуют структурные изменения, связанные с возбуждением динамических неупругих смещений и термически активируемых смещений соответственно. В дальнейшем предполагается, что условия эксперимента таковы, что температура образца существенно не меняется, а электрическое поле не влияет на термически активируемые смещения атомов. Тем самым влияние «электронного ветра» на смещения атомов не рассматривается.

Функционал плотности свободной энергии f_E системы при неупругой обратимой деформации в электрическом поле с напряженностью $\vec{E}$ с точностью до постоянного слагаемого запишем в виде

$$f_E = f_q(e_{ij}, q) - \alpha E^2. \quad (5.1)$$

Здесь первое слагаемое в правой части определяется формулой (2.7), в которой знак « $\sim$ » над q для краткости убран. Второе слагаемое в (5.1) представляет вклад электрического поля, связанный с поляризацией среды. Для периодического электрического поля функция f также будет периодической. Следуя методике, изложенной в разделе 2.1, получаем уравнение эволюции для параметра порядка q в виде

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \Delta q + \theta(t), \quad (5.2)$$

где

$$\theta(t) = \frac{\delta \alpha}{\delta q} E^2 = \frac{\delta \alpha}{\delta q} j^2 / \sigma^2. \quad (5.3)$$

Здесь σ – проводимость среды. Действуя также как и при получении уравнений (3.16), (3.17), запишем систему уравнений, описывающую структурные превращения в среде при деформации в электрическом поле, в виде

$$t_p \frac{\partial p}{\partial t} = a_p p + b_p p^2 - p^3 + c_p p q + l_p^2 \Delta p, \quad (5.4)$$

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 - c_q p q + l_q^2 \Delta q + \theta(t). \quad (5.5)$$

Смысл коэффициентов в этих уравнениях такой же, как и в уравнениях (3.16), (3.17).

Для выяснения качественной картины явления рассмотрим вначале влияние электрического поля на динамические неупругие смещения (полагая в уравнениях (5.4), (5.5) $p=0$) в однородной системе. Тогда уравнение эволюции (5.5) примет вид

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + \varphi(t). \quad (5.6)$$

Это уравнение по своей структуре совпадает с уравнением, описывающим стохастический резонанс в бистабильной среде [334] со всеми вытекающими отсюда последствиями. Обратим внимание на следующее обстоятельство. Уравнение (5.6) описывает движение передемпфированной материальной точки в потенциале $V(q) = V_1(q) + V_2(q)$, где $V_1(q) = -\frac{a_q q^2}{2} - \frac{b_q q^3}{3} + \frac{q^4}{4}$, $V_2 = -q\theta(t)$.

Стационарные решения уравнения (5.6) при отсутствии электрического тока, когда $\theta(t)=0$, рассмотрены в разделе 2.2. Напомним эти решения. При $a_q < -b_q^2/4$ уравнение (5.6) имеет единственное устойчивое относительно любых флуктуаций решение $q_0 = 0$, описывающее упругую деформацию. Этому решению соответствует единственный минимум потенциала $V_1(q)$ в точке q_0 (кривая 1 на рисунке 5.2). При $a_q > 0$ решение q_0 неустойчиво, а решение $q_2 = -\frac{b_q}{2} + \sqrt{\frac{b_q^2}{4} + a_q}$, соответствующее неупругой обратимой деформации, абсолютно устойчиво. Зависимость V_1 от u имеет максимум в точке q_0 и минимум в точке q_2 (кривая 2 на рисунке 5.2). Решение q_2 реализуется при сколь угодно малых возмущениях. В интервале $-\frac{b_q^2}{4} < a_q < 0$ имеются два устойчивых решения q_0 и q_2 . При $-\frac{b_q^2}{4} < a_q < -2b_q^2/9$ решение q_0 абсолютно устойчиво, а q_2 относительно устойчиво (кривая 3 на рисунке 5.2). В интервале $-2b_q^2/9 < a_q < 0$ решение q_0 относительно устойчиво, а q_2 абсолютно устойчиво (кривая 4 на рисунке 5.2). В точке $-\frac{2b_q^2}{9} = a_q$ оба решения q_0 и q_2 имеют одинаковую

устойчивость. Уравнение $-\frac{2bq^2}{9} = a_q$ определяет величину упругой деформации, выше которой при наличии флуктуаций конечной амплитуды в системе могут происходить структурные изменения.

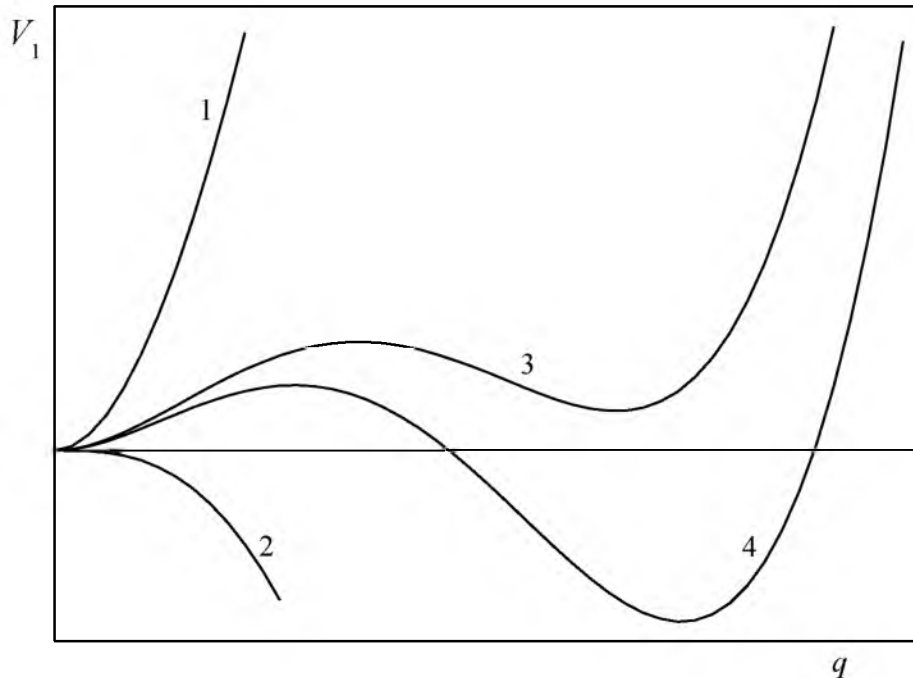


Рисунок 5.2 – Зависимости потенциала V_1 от параметра порядка q без электрического тока в области устойчивости упругой деформации (кривая 1), устойчивости неупругой обратимой деформации (кривая 2), относительной устойчивости неупругой обратимой деформации (кривая 3), относительной устойчивости упругой деформации (кривая 4)

Пусть система без воздействия электрического тока находится в области абсолютной устойчивости упругой деформации. Любые возмущения в системе не приводят к неупругой деформации. Физически это означает, что под действием приложенной к образцу нагрузки неупругая деформация не развивается. Добавим теперь импульс электрического тока. Зависимость V_2 от q представляет прямую линию, угол наклона которой определяется знаком и величиной $\theta(t)$. В свою очередь величина θ согласно (5.3) зависит от плотности тока. При увеличении

плотности тока θ возрастает. При положительном значении $\theta(t)$ потенциал V_2 дает отрицательный вклад в V (прямая 2 на рисунке 5.3). Суммарная зависимость $V = V_1 + V_2$ изображена кривой 3 на рисунке 5.3. Видно, что изменился характер устойчивости состояний. Состояние с q_0 становится неустойчивым, локальный минимум смещается в точку $q_e \approx 0$. Абсолютно устойчивым становится состояние с $q_j > 0$, соответствующее точке глобального минимума q_j на кривой 3 (рисунок 5.3). При этом $q_j > q_0$. Уменьшается и величина потенциального барьера, разделяющего два состояния q_e и q_j . При дальнейшем увеличении θ барьер совсем исчезает. Единственным устойчивым состоянием остается q_j .

Пороговое значение плотности электрического тока j_c находится из условия

$$a_q + \theta(j_c) = -\frac{2}{9}b_q^2. \quad (5.7)$$

При $j < j_c$ имеется единственное устойчивое решение q_0 . При $j > j_c$ появляется устойчивое решение q_j , и при наличии возмущений конечной амплитуды в системе возбуждаются динамические неупругие смещения, другими словами, система испытывает неупругую обратимую деформацию.

Если система без воздействия электрического тока находится в упругой области деформирования ($a_q < -b_q^2/4$), то кривая 1 на рисунках 5.4, 5.5 имеет единственный минимум в точке q_0 . Добавим теперь импульс электрического поля с той же амплитудой, что и на рисунке 5.3 (кривая 2 на рисунках 5.4, 5.5). Тогда состояние с q_0 по-прежнему может стать неустойчивым, появляется локальный минимум q_e вблизи точки q_0 . Но нового глобального минимума как на рисунке 5.3 не появляется (рисунок 5.4, 5.5). Неупругая необратимая деформация не развивается, электропластический эффект наблюдаться не будет. Отсюда непосредственно следует вывод о том, что электропластический эффект должен проявляться только в деформируемой внешними силами среде, причем величина деформирующего напряжения должна обеспечивать бистабильность системы.

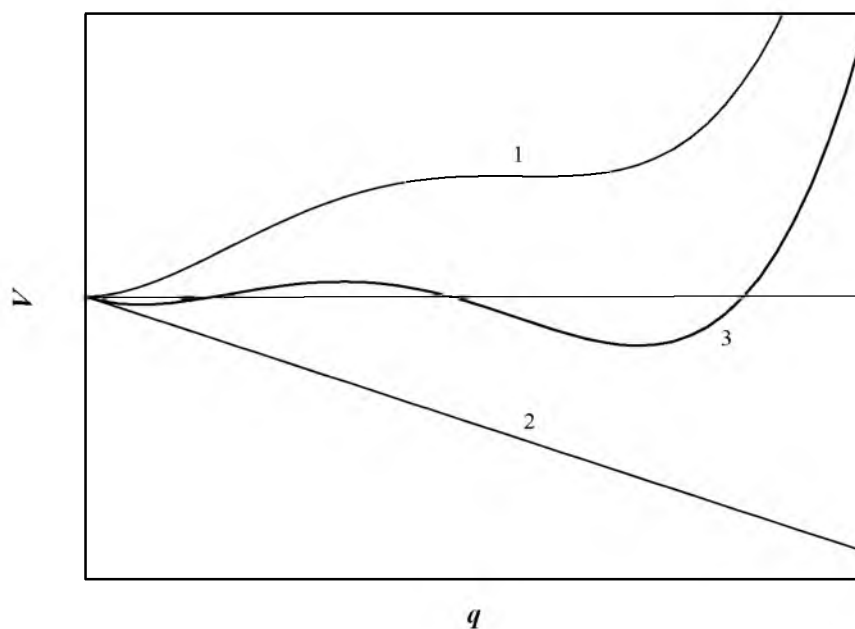


Рисунок 5.3 – Зависимость потенциалов V_1 (кривая 1), V_2 (прямая 2), $V_1 + V_2$ (кривая 3) от параметра порядка q при $\frac{-b_q^2}{4} < a_q < -2b_q^2/9$

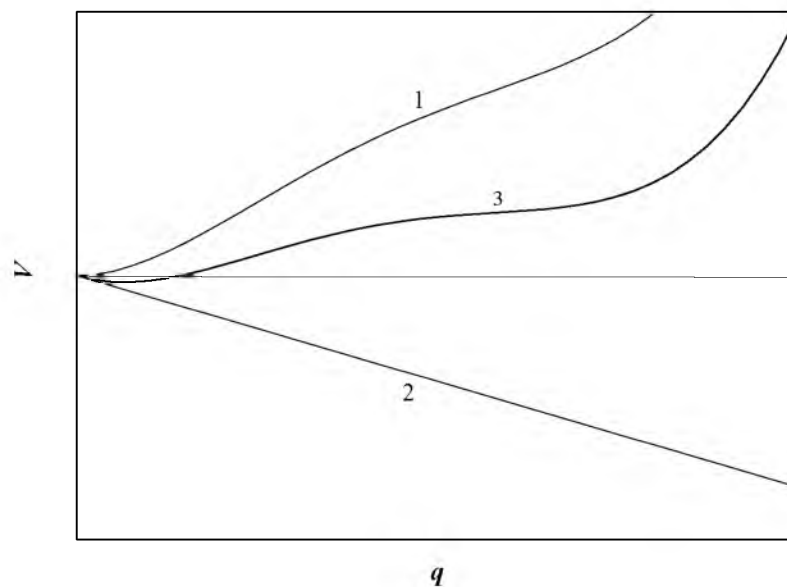


Рисунок 5.4 – Зависимость потенциалов V_1 (кривая 1), V_2 (прямая 2), $V_1 + V_2$ (кривая 3) от параметра порядка q при $a_{q1} < -b_q^2/4$

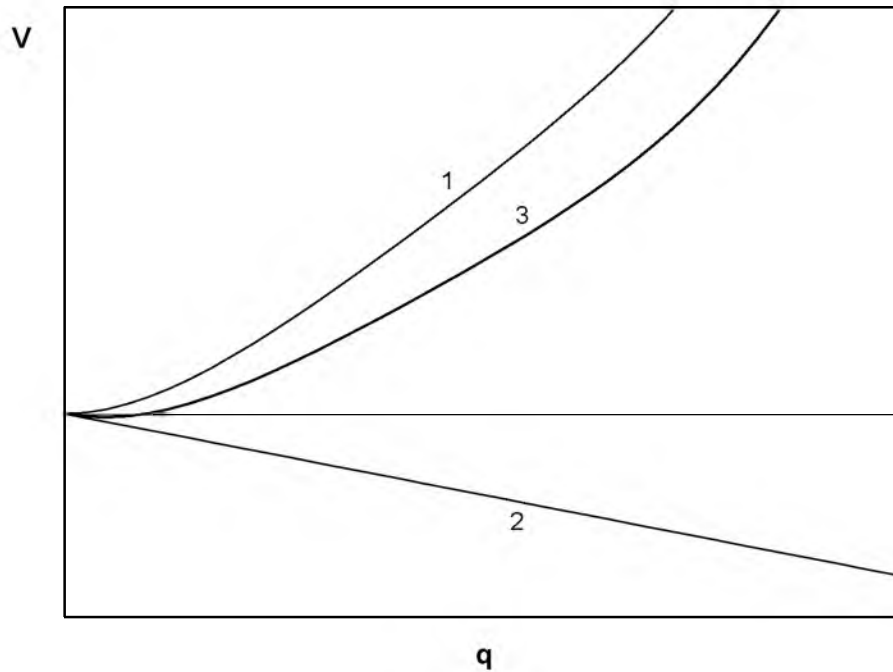


Рисунок 5.5. – Зависимость потенциалов V_1 (кривая 1), V_2 (прямая 2), $V_1 + V_2$ (кривая 3) от параметра порядка q при $a_{q2} < a_{q1}$

Пусть теперь в системе без воздействия электрического тока термически активируемые смещения при $q = 0$ не возбуждаются даже при наличии возмущений конечной амплитуды, пластическая деформация при заданной уровне нагрузки не протекает. Это имеет место (см. гл. 3), если коэффициенты в уравнении (5.4) связаны неравенством $a_p < -b_p^2/4$. Когда $j < j_c$ неупругая обратимая деформация не развивается ($q = 0$), решение $p=0$ по-прежнему остается единственным, электропластический эффект отсутствует. При $j > j_c$ появляется устойчивое решение $q > 0$. Если при этом $a_p > -\frac{2b_p^2}{9}$, то появляется решение $p > 0$. Среда испытывает необратимую деформацию. Это и есть проявление электропластического эффекта.

Возможна ситуация, когда в системе без электрического тока термически активируемые смещения возбуждаются за характерное время τ_p . Если это время велико, то необратимая деформация протекает с низкой скоростью, например, за

счет формирования и распространения волны переключения. Если при пропускании электрического тока выполняется условие $a_p + c_p q > 0$, то деформация протекает в режиме волны заселения с большей скоростью. В результате, при том же самом деформирующем напряжении скорость деформации возрастает. Подобная ситуация, по-видимому, наблюдается в [163] при прокатке сплава NiTi. При отсутствии электрического тока происходит хрупкое разрушение материала. Но при стимуляции электрическим током скорость прокатки возрастает в несколько раз.

Рассмотрим теперь влияние длительности импульса T_0 и периода следования импульсов τ на проявление эффекта. Для этого разложим напряженность электрического поля с периодом τ в ряд Фурье

$$E(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t\}, \quad (5.7)$$

где $\omega = 2\pi/\tau$, a_0, a_n, b_n – коэффициенты разложения, известным образом определяемые по исходной функции. Из (5.7) видно, что период следования импульсов задает частоту внешнего воздействия ω . Характерная частота $\omega_0 = 2\pi/\tau_p$ релаксации системы определяется τ_p . При выполнении условия $\omega = \omega_0$ однородная система может перейти в новое состояние равновесия даже при одном импульсе электрического тока. Такой результат наблюдается вблизи предела текучести монокристаллов [157], когда однородность системы максимальна. Как правило, выполнить условие $\omega = \omega_0$ на практике сложно либо по причине неизвестности величины ω_0 , либо чисто технически. Но, как следует из соотношения неопределенности $\Delta\omega\Delta t > 1$, уменьшение длительности импульса T_0 приводит к появлению дополнительных гармоник с частотой, превышающих ω . Здесь и может находиться резонансная частота объекта. Увеличение амплитуды импульса увеличивает амплитуду гармоники, близкой к резонансной частоте ω_0 .

Знак $\varphi(t)$ определяется производной $\delta\alpha/\delta q$. Условие проявления электропластического эффекта сводится к неравенству $\frac{\delta\alpha}{\delta q} > 0$. То есть

поляризуемость среды растет с увеличением амплитуды динамических неупругих смещений.

В заключение данного раздела отметим следующие моменты. Хотя повышение температуры образца при прохождении электрического тока незначительно, чтобы оказать существенное влияние на процесс пластической деформации, энергия электрического поля на несколько порядков превышает энергию упругой деформации. Другими словами, электрическое поле является дестабилизирующим фактором. В том случае, когда изменение внутренней структуры материала в таких неравновесных условиях является более быстрым по сравнению с теплопроводностью каналом диссипации энергии, тогда и проявляется электропластический эффект.

5.2 Влияние постоянного электрического потенциала на пластическую деформацию проводников

Известно, что состояние поверхности контролирует ход многих практически важных процессов, таких как начало перехода к пластической деформации, зарождение и накопление микротрещин при различных условиях деформации и пр. В металлических системах состояние поверхности легко менять за счет изменения величины и знака электрического потенциала. Установлено, что в области упругой деформации электрический потенциал меняет поверхностное натяжение [167]. В работах [168-172] показано, что электрический потенциал, создаваемый стабилизированным источником тока, увеличивает скорость ползучести алюминия. При возрастании потенциала до 1 В скорость ползучести увеличивается на 70%. Свыше 1 В скорость ползучести остается такой же. Знак заряда на поверхности никакой роли не играет. Микротвердость в электрическом поле возрастает примерно на 10 %.

В области упругой деформации задача о связи поверхностного натяжения и электрического потенциала решена в [167]. Физическая природа влияния постоянного электрического потенциала на скорость ползучести во многом

остается невыясненной. Характерные времена насыщения эффекта порядка десяти минут говорят о диффузионном характере изменений внутренней структуры. В то же самое время локализация электрического поля на поверхности исключает его непосредственное влияние на дислокации. Вопрос о механизме и описании влияния постоянного электрического поля на изменения внутренней структуры при пластической деформации образца обсуждался в [335] и сводится к следующему.

Рассмотрим образец, деформируемый в условиях ползучести одноосным растяжением вдоль оси x при температуре T . Образец соединен с источником тока с постоянным потенциалом ϕ . Энергия электрического поля, связанная с заряженным проводником, $W = C \frac{\phi^2}{2}$, где C – электрическая емкость проводника. Для выяснения качественной картины явления проведем некоторые простые оценки. Для оценки величины W используем формулу для емкости цилиндрического конденсатора. В системе СИ $C = \frac{\epsilon_0 S}{r_0 \ln R/r_0}$, где r_0 – радиус внутренней обкладки, равной среднему радиусу проводника, R – радиус внешней обкладки, роль которой играет окружающая образец среда, $\epsilon_0 \approx 10^{-11}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума, S – площадь поверхности образца. Для оценок примем $r_0 \approx 1$ см, $R \approx 10$ см, $S \approx 10$ см². Тогда при $\ln R/r_0 \approx 1$ получаем $W \approx 10^{-12}$ Дж. Считая, что на 1 см² приходится $N \approx 10^{15}$ атомов, получаем, что в расчете на один атом поверхности полная энергия заряженного проводника возрастает на величину $W_1 \approx 10^{-9}$ эВ/ат. Для сравнения на пределе упругой деформации $e \approx 10^{-3}$ упругая энергия E_e составляет величину порядка $E_e \approx 10^{-6}$ эВ/ат. Поскольку $W_1 \ll E_e$, а в реальности наблюдаемого явления сомнений не возникает, то закономерно поставить вопрос о действительном механизме влияния электрического заряда. Здесь следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Все эксперименты с заряженными проводниками проводятся в воздушной атмосфере, в которой всегда присутствуют пары воды. Молекулы воды адсорбируются на поверхности проводника, образуя двойной

слой толщиной $d \approx 10^{-6}$ см. Электрическое поле локализуется внутри двойного слоя, приводя к поляризации поверхностного слоя проводника. Напряженность электрического поля в двойном слое $E = \varphi/d$ и при $\varphi = 1$ В $E = 10^8$ В/м. Электрическая емкость такого проводника становится равной $C = \frac{\epsilon_0 S}{d}$, а $W_1 \approx 10^{-3}$ эВ/атом. При этом $W_1 \gg E_e$. В условиях, когда электрический заряд приводит к кардинальному изменению граничных условий вследствие поляризации, инициируются дополнительные механизмы изменения внутренней структуры, которые приводят к увеличению скорости релаксации среды к новому состоянию равновесия. Другими словами, электрическое поле является дестабилизирующим фактором, а изменения внутренней структуры (пластическая деформация) стабилизируют систему. В условиях ползучести структурные изменения на поверхности связаны с диффузией атомов. Характерные времена процессов говорят в пользу такого механизма. Вопрос о насыщении эффекта при потенциале свыше 1 В находит простое объяснение. Дело в том, что из-за высокой напряженности электрического поля возникает ток утечки, который и ограничивает эффект.

Из приведенных оценок следует, что устранение двойного слоя на поверхности образца должно привести к тому, что наличие заряда на поверхности не будет оказывать существенного влияния на механические свойства материала. По сути дела этот вывод является критерием правильности механизма явления, связанного с поляризацией металлического проводника.

Функционал плотности свободной энергии f_E системы при неупругой обратимой деформации заряженного проводника запишем в виде

$$f_E = f_q(e_{ij}, q) + C \frac{\varphi^2}{2}. \quad (5.8)$$

Уравнение эволюции для параметра порядка q имеет вид

$$t_q \frac{\partial q}{\partial t} = a_q q + b_q q^2 - q^3 + l_q^2 \Delta q + \chi, \quad (5.9)$$

где

$$\chi = -\frac{\delta C}{\delta q} \varphi^2 / 2. \quad (5.10)$$

Из определения χ видно (см. (5.10)), что знак потенциала не влияет на эволюцию параметра порядка. В объеме образца $\chi = 0$. С точностью до обозначений уравнение (5.9) совпадает с (5.2). Кроме того, χ не зависит от времени. Действуя тем же образом, что и в разделе (5.1), получаем систему уравнений для параметров порядка в поверхностном слое типа (5.4), (5.5), в которых необходимо θ заменить на χ . Уравнения для параметров порядка в объеме проводника получаются из уравнений (5.4), (5.5), если в них положить $\theta = 0$.

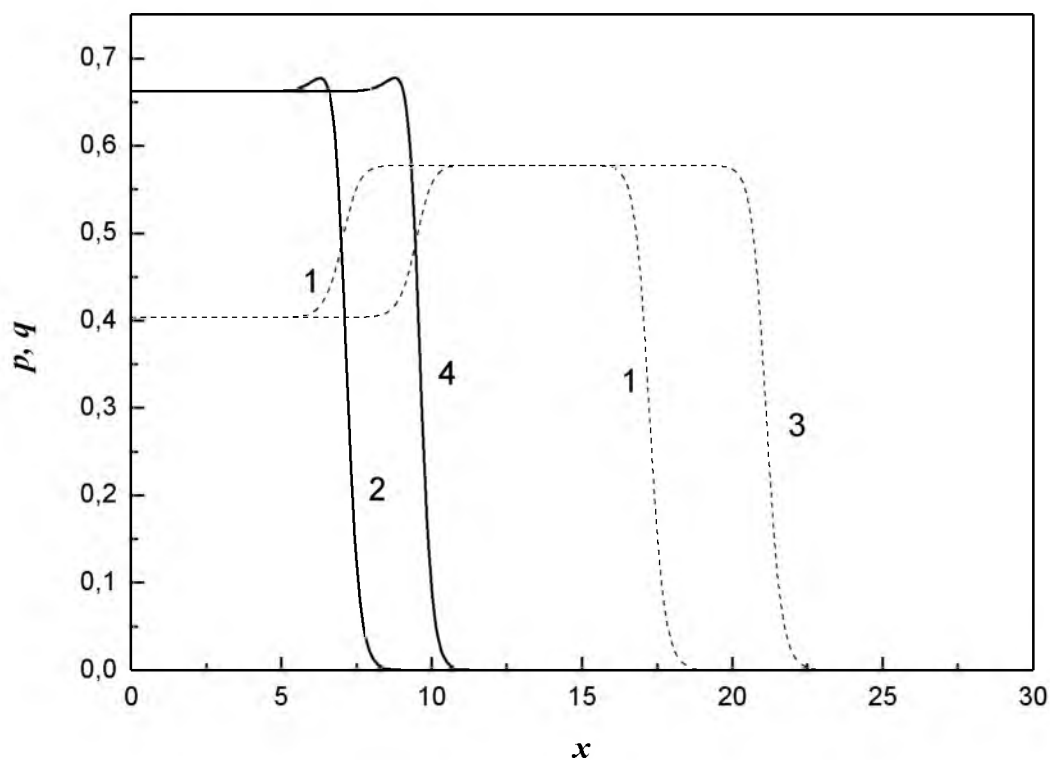
Как было показано в предыдущем разделе, активация динамических неупругих смещений имеет место в том случае, когда $\chi > 0$. Положительному значению χ соответствует условие $\frac{\delta C}{\delta q} < 0$. Оно означает, что структурные изменения на поверхности ($\Delta q > 0$) уменьшают емкость системы. Электрическая емкость образца зависит от структуры поверхности при смещениях атомов. Условие $\Delta C < 0$ выполняется, когда площадь поверхности образца при деформации уменьшается. Это имеет место лишь при уменьшении числа следов скольжения на поверхности, то есть активации процессов деформации в объеме материала.

В случае, когда $\chi < 0$, электрический заряд на поверхности препятствует неупругой деформации. Сопротивление деформации возрастает. Такая ситуация имеет, по-видимому, место в процессе измерения микротвердости. За счет внедрения индентора площадь поверхности под ним возрастает, приводя к возрастанию электрической емкости. Но одновременно происходит выглаживание поверхности контакта. Конкуренция двух одновременно действующих вкладов может приводить как к возрастанию микротвердости, так и ее уменьшению. Следует отметить, что при определении нанотвердости, этот эффект должен быть выражен более ярко.

Для оценки влияния заряда проводника на скорость ползучести воспользуемся результатами численного решения уравнений для параметров порядка. При этом начальными значениями для параметров порядка в уравнениях,

описывающих структурные изменения в объеме проводника, являются стационарные решения на поверхности. Рассмотрим случай, когда пластическая деформация не заряженного проводника протекает в режиме формирования и распространения волны переключения. Пример такой волны приведен на рисунке 5.6 при начальном возмущении $\Delta p=0.001$, $\Delta q=0.05$ (кривые 1,2). Среднее значение $\langle p \rangle=0.16$ по интервалу от 0 до $30lq$. В заряженном проводнике переменная q возрастает на поверхности. Если в качестве начального возмущения взять $\Delta q=0.5$, то волна переключения формируется за меньшее время, и область, охваченная неупругой деформацией, возрастает (кривые, 3, 4 на рисунке 5.6). Величина $\langle p \rangle=0.21$ и превышает $\langle p \rangle$ в незаряженном проводнике примерно на 30%. По порядку величины оценки совпадают с экспериментальными данными.

Таким образом, влияние электрического потенциала на скорость ползучести проводника связано с двумя факторами. Первый из них – это внешняя сила, за счет которой осуществляется пластическая деформация. Второй фактор - наличие двойного слоя на поверхности, приводящего к резкому увеличению полной энергии системы проводник – двойной слой. В этих условиях уменьшение площади поверхности заряженного проводника приводит к увеличению его электрической емкости и понижению высоты потенциального барьера, разделяющего упруго деформированное состояние от не упруго деформированного. В результате скорость ползучести возрастает.



Значения параметров: $a_q = -0.01$, $b_q = 0.6$, $c_q = 0.1$, $a_p = -0.3$, $b_p = 0.2$, $c_p = 1.5$, $t_q = 1$, $t_p = 10t_q$, $l_p = l_q = 0.1$, $L = 30l_q$. Начальные условия: $q(x, t = 0) = 0$, $p(x, t = 0) = 0$.

Граничные условия: $0 \leq x \leq L$, $\left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dq}{dx} \right|_{x=L} = 0$, $\left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=L} = 0$.

Начальные возмущения в виде $\Delta p \exp[-\sigma_p(x - x_0)^2]$, $\Delta q \exp[-\sigma_q(x - x_0)^2]$ с $\sigma_q = 1$, $\sigma_p = 1$ $\Delta q = 0.05$, $\Delta p = 0.001$ (кривые 1, 2), $\Delta q = 0.05$, $\Delta p = 0.001$ (кривые 2, 4) заданы в точке $x_0 = 0$

Рисунок 5.6 – Пространственное распределение параметра порядка q (кривые 1, 3) и p (кривые 2, 4) в не заряженном (кривые 1,3) и заряженном (кривые 2, 4) проводнике

Заключение

Основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе, сформулируем следующим образом:

1. Развита новая концепция о неупругой деформации кристалла. Деформируемый кристалл рассматривается как квантовомеханическая система, находящаяся в смешанном состоянии (некогерентной смеси чистых состояний). Каждому чистому состоянию соответствует свое пространственное распределение атомов и свое значение потенциальной энергии. Все дефекты кристаллической решетки являются квантовыми состояниями реального кристалла. Неупругая (обратимая и необратимая) деформация кристалла представляет структурное превращение, связанное с переходом кристалла с одного энергетического уровня на другой. Такие переходы реализуются за счет возбуждения двух типов смещений атомов. Первый тип – это хорошо известные термически активируемые смещения, которые возбуждаются в кристалле под действием внешней силы и тепловых флуктуаций. В этом случае вероятность перехода из одного состояния в другое при наличии потенциального барьера, разделяющего два устойчивых состояния кристалла, зависит от величины деформирующего напряжения и температуры. Второй тип – динамические смещения, которые возбуждаются вследствие изменения межатомных взаимодействий при электронных переходах между близлежащими энергетическими уровнями кристалла (эффект Ландау-Зинера). В этом случае переход кристалла из одного состояния в другое происходит без преодоления потенциального барьера и не зависит от температуры.

2. Для расчета структурно зависящих энергий межатомного взаимодействия развит полуэмпирический метод параметризованных функционалов электронной плотности. Параметры функционалов для каждого изолированного однокомпонентного кристалла определяются из условия вариационного минимума его полной энергии относительно электронной плотности, экспериментальных значений равновесного объема и модуля всестороннего

сжатия. Предложена методика расчета парных и тройных потенциалов взаимодействия сплавов, позволяющая рассчитывать термодинамические свойства фаз со сложными кристаллическими структурами, их фононные спектры, ударные адиабаты, а также сплавы с различными дефектами.

3. Структурные превращения в идеальном кристалле, связанные с возбуждением динамических смещений атомов, приводят к неупругой обратимой деформации и вблизи точки потери устойчивости упруго деформированного состояния характеризуются одним скалярным параметром порядка. Указанная точка имеет смысл микроскопического предела пропорциональности, который является характеристикой деформируемого кристалла в смешанном состоянии. Численное значение микроскопического предела пропорциональности возрастает с уменьшением характерного размера кристалла. Из анализа решений уравнения эволюции для параметра порядка, полученного для бистабильной среды, следует, что неупругая обратимая деформация развивается либо неоднородно при формировании и распространении волны переключения, либо однородно при распространении волны заселения.

4. Неупругая необратимая деформация кристалла рассматривается как структурное превращение, связанное с возбуждением термически активируемых и динамических смещений атомов. Для описания структурных превращений, связанных с указанными типами смещений, введены два скалярных параметра порядка. Для связанных бистабильных сред получена система двух нелинейных дифференциальных уравнений параболического типа для параметров порядка. Эти уравнения не могут быть получены путем вариации какого-либо термодинамического потенциала, как это часто бывает в системах, далеких от состояния равновесия. Показано, что система уравнений имеет два типа однородных стационарных решений. Оба типа решений устойчивы относительно малых однородных возмущений. Но решения первого типа устойчивы, а второго неустойчивы относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды. Развитие неустойчивости приводит к формированию пространственно-временных структур в деформируемом кристалле.

5. Показано, что в бездефектном кристалле возбуждение динамических смещений атомов может стимулировать возбуждение термически активируемых смещений за счет смены абсолютной устойчивости решения, описывающего упруго деформированное состояние, на относительную. Как следствие, необратимая деформация может развиваться при напряжениях существенно меньших теоретической прочности кристалла. При этом необходимость введения каких-либо концентраторов напряжений, либо источников носителей деформации не возникает.

6. Предложен механизм зарождения пластического сдвига в кристалле, не содержащем какие-либо источники дислокаций. Рассмотрен случай, когда термически активируемые смещения сами по себе не могут приводить к зарождению и развитию пластического сдвига. Это имеет место при напряжении, меньшем теоретической прочности. Зарождение пластического сдвига, инициированное возбуждением динамических смещений, развивается в три этапа. На первом этапе выше микроскопического предела пропорциональности возбуждаются динамические смещения. На втором этапе, когда амплитуда смещений достигает некоторого критического значения, сколь угодно малые возмущения приводят к возбуждению термически активируемых смещений и быстрому нарастанию их амплитуды. На третьем этапе формируется устойчивое распределение двух типов смещений и начинается их движение. Возможны три основных вида таких пространственно-временных распределений. Первый вид – локализованное в пространстве неравновесное распределение параметров порядка в виде бегущего автосолитона. Примером такого распределения может быть отдельная дислокация. Второй вид – пространственно-неоднородные нерегулярные структуры, формирование которых обусловлено неустойчивостью решений на «хвосте» бегущего автосолитона. Физическим примером таких структур могут служить ансамбли дислокаций. Третий тип – движение двух связанных фронтов в виде волны переключения.

7. Предложен механизм зарождения микротрещины в бездефектном хрупком кристалле при значениях деформирующего напряжения, существенно меньших

теоретической прочности, не требующий предположения о наличии концентраторов напряжений. Процесс зарождения микротрещины выше микроскопического предела пропорциональности протекает в три стадии. На первой стадии при наличии начального возмущения конечной амплитуды нарастают амплитуда и размер области динамических смещений и связанного с ними избыточного объема. На второй стадии при сколь угодно малом начальном возмущении нарастают амплитуда и размер области термически активируемых смещений, приводящих к быстрому увеличению расстояния между берегами микротрещины. На третьей стадии происходит медленная релаксация атомной подсистемы к стационарному состоянию. Если амплитуду начального возмущения на первой стадии уменьшать, так, чтобы динамические смещения в кристалле не возбуждались, то микроскопический предел пропорциональности будет возрастать, как это наблюдалось в хорошо известных опытах А.Ф. Иоффе с сотрудниками,

8. Влияние поверхностного слоя атомов на зарождение необратимой деформации кристалла обусловлено двумя факторами. Прежде всего, кристалл с поверхностью представляет пространственно неоднородную систему, свойства которой монотонно меняются по мере удаления от поверхности в объем твердого тела. В поверхностном слое возбуждение динамических смещений атомов происходит при меньшем значении деформирующего напряжения (в области устойчивости упруго деформированного состояния кристалла). Возбужденные в поверхностном слое динамические и термически активируемые смещения атомов являются начальными возмущениями для развития неупругой деформации в объеме кристалла.

9. В развитой феноменологической теории формирования многоуровневых пространственно-временных структур в деформируемом кристалле каждый масштабный и/или структурный уровень задается характерными временем и длиной когерентного движения носителей пластической деформации, а также параметром порядка. Показано, что структурные изменения на нижележащих масштабных (структурных) уровнях приводят к неустойчивости структур на

вышележащих уровнях. Это сопровождается зарождением и развитием локализованных неподвижных либо бегущих областей локализованной деформации.

10. В одноосно деформируемом кристалле с двумя параметрами порядка, характеризующими структурные изменения на двух соседних структурных уровнях, возможны три сценарии локализации макроскопической пластической деформации.

При близких значениях характерных скоростей изменения параметров порядка распространяется волна переключения. Ее формирование и распространение происходит в том случае, когда исходное однородное состояние является относительно устойчивым, а конечное (пластически деформированное) состояние абсолютно устойчивым. Для зарождения волны переключения требуется начальное возмущение конечной амплитуды во всем поперечном сечении образца. Каждая точка образца при распространении волны переключения деформируется только один раз. Свойствами волны переключения обладает полоса Чернова-Людерса, наблюдаемая на стадии легкого скольжения на кривой пластического течения.

Если исходное однородное состояние неустойчиво относительно малых неоднородных возмущений, а конечное — устойчиво относительно малых однородных возмущений, но неустойчиво относительно неоднородных возмущений конечной амплитуды, то в системе возбуждаются бегущие и статические автосолитоны в виде системы движущихся с одинаковой скоростью и неподвижных полос локализованной деформации.

Возбуждение бегущего автосолитона происходит в том случае, когда скорость изменения параметров на нижележащем структурном уровне больше соответствующей скорости на вышележащем уровне, то есть по одной из систем плоскостей скольжения кристалла пластическая деформация протекает более интенсивно. При распространении бегущего автосолитона каждая точка образца деформируется несколько раз. Такая картина деформации наблюдается на стадии линейного упрочнения.

Возбуждение статического автосолитона в виде неподвижных полос локализованной деформации, наблюдаемых на стадии параболического упрочнения, происходит в том случае, когда скорость изменения параметров порядка на нижележащем структурном уровне меньше соответствующей скорости на вышележащем уровне.

11. Предложено объяснение электропластического эффекта (снижения деформирующего напряжения при пластической деформации металлических кристаллов, по которым пропускается импульсный электрический ток). Физическая причина этого эффекта связана с расщеплением энергетических уровней деформируемого кристалла в электрическом поле (квадратичный эффект Штарка). При указанном расщеплении динамические смещения возбуждаются при меньшем значении деформирующего напряжения и инициируют возбуждение термически активируемых смещений. Величина расщепления энергетических уровней определяет пороговое значение амплитуды импульса электрического тока и величину скачка деформирующего напряжения.

12. Влияние постоянного электрического потенциала, создаваемого стабилизированным источником тока, на скорость ползучести проводника связано с тремя факторами. Первый из них – расщепление энергетических уровней кристалла с поверхностью в электрическом поле (квадратичный эффект Штарка). Второй фактор – наличие двойного слоя на поверхности, приводящего к резкому увеличению напряженности электрического поля. Третий фактор – внешняя сила, за счет которой осуществляется пластическая деформация проводника. Первые два фактора приводят к увеличению амплитуды динамических смещений на поверхности проводника при той же самой величине внешней силы, ускоряя возбуждение динамических смещений и инициируя возбуждение термически активируемых смещений в объеме проводника.

Список использованной литературы

- 1 Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – М. : Наука, 1974. – 384 с.
- 2 Теория фаз в сплавах / В.Е. Панин [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1983. – 223 с.
- 3 Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю.М. Гуфан. – М. : Наука, 1982. – 304 с.
- 4 Паскаль Ю.И. Термодинамика и кинетика фазовых превращений. Часть I / Ю.И. Паскаль. – Томск : Изд-во Томского университета, 1977. – 200 с.
- 5 Пушин В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин – Екатеринбург : Уро РАН, 1988. – 368 с.
- 6 Кащенко М.П. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов/ М.П. Кащенко, В.Г. Чашина // УФН. – 2011. – Т. 181, № 4. – С. 345-364.
- 7 Кащенко М.П. Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при $\gamma - \alpha$ превращении в сплавах железа / М.П. Кащенко, В.Г. Чашина – Екатеринбург : Урал. Гос. Лесотехн. Ун-т, 2009. – 98 с.
- 8 Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1967. – 492 с.
- 9 Портной К.И. Расчет взаимодействия и стабильности фаз / К.И. Портной, В.И. Богданов, Д.Л. Фукс. – М. : Металлургия, 1981. – 248 с.
- 10 Займан Дж. Вычисление блоховских функций /Дж. Займан. – М. : Мир, 1973. – 160 с.
- 11 Немошкаленко В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. / В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов – Киев: Наукова Думка, 1985. – 408 с.
- 12 Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – М: Мир, 1978. – 658 с.
- 13 Ab initio formation energies of Fe–Cr alloys / P. Olsson [et.al] // Journal of Nuclear Materials. – 2003. Vol. 321. – P. 84–90.

14 Ruban A.V. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: effective cluster interactions / A.V. Ruban, I.A Abrikosov // Rep. Prog. Phys. – 2008. – Vol.71. – P.046501.

15 Isaev E. I. Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study / E. I. Isaev [et.al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol.101. – P.123519.

16 Иванов О.С. Современное состояние и перспективы термодинамического расчета диаграмм состояний металлических систем / О.С. Иванов, А.Л. Удовский // Сплавы для атомной энергетики. М.: Наука, 1979. – С. 5-17.

17 Zakharov A. Y. A generalised lattice model and its application to the prediction of thermodynamic properties of multicomponent solutions / A. Y. Zakharov, A. L. Udovskii. // Translations-ve riecansky. – 2006. – P.12288.

18 Левашов Е.А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е.А. Левашов, Д.В. Штанский // Усп. хим. – 2007. – Т. 76, №5. – С.501–509.

19 Штанский Д.В. Структура и свойства покрытий Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Д.В. Штанский [и др.] // ФТТ. – 2005. – Т.47, № 2. – С. 242-251.

20 Дударев Е.Ф. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов / Е.Ф. Дударев. – Томск : Изд-во Том. гос. ун-та, 1988. – 255 с.

21 Brenner S. S. Tensile strength of whiskers / Brenner S. S. // J. Appl. Phys. – 1956. – Vol.27. – P. 1484–1491.

22 Herring C. Elastic and plastic properties of very small metal specimens / Herring C., Galt J. K. // Phys. Rev. – 1952. – Vol.85. – P. 1060–1061.

23 Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы / Г.В. Бережкова. – М. : Наука, 1969. – 158 с.

24 Csikor F. F. Dislocation avalanches, strain bursts, and the problem of plastic forming at the micrometer scale / Csikor F. F. [et.al.] // Science. – 2007. – Vol.318. P. 251–254.

25 Brinckmann S. Fundamental Differences in Mechanical Behavior between Two Types of Crystals at the Nanoscale / S. Brinckmann, Ju-Y. Kim, J. R. Greer // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol.100. – P.155502.

26 Multiscale modelling of nanomechanics and micromechanics: an overview. / N. M. Ghoniem [et.al.]. // *Phil. Mag. Special Issue: Multiscale Modelling of Nano- and Micro-mechanics of Materials.* – 2003. – Vol. 83, is. 31-34. – P. 3475-3528.

27 Avalanches in 2D Dislocation Systems: Plastic Yielding Is Not Depinning / P. D. Ispánovity [et.al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 112. – P.235501.

28 Effects of pre-strain on the compressive stress–strain response of Mo-alloy single-crystal micropillars / Bei, H. [et.al.] // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56. – P.4762–4770.

29 Kiener D. Source-controlled yield and hardening of Cu(100) studied by in situ transmission electron microscopy / D. Kiener, A. M. Minor // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 1328–1337.

30 Sample dimensions influence strength and crystal plasticity/ M. D. Uchic [et.al.] // *Science.* – 2004. – Vol. 305. – P. 986–989.

31 Dimiduk D.M. Size-affected single-slip behavior of pure nickel microcrystals / D M. Dimiduk, M.D.Uchic, T. A. Parthasarathy // *Acta Mater.* – 2005. – Vol. 53. – P. 4065–4077.

32 Afanasyev K. A. Strengthening in gold nanopillars with nanoscale twins / K. A. Afanasyev, F. Sansoz // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7 – P. 2056–2062.

33 Approaching the theoretical elastic limit in copper nanowires / Y. H. Yue [et.al.] // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – P. 3151–3155.

34 Wu B. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires / B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland // *Nat. Mater.* – 2005. – Vol. 4. – P.525–529.

35 Greer J. R. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation / J. R. Greer, W. D. Nix // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P.245410.

36 In situ observation of dislocation nucleation and escape in a submicrometre aluminum single crystal / S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener, G. Dehm // *Nat. Mater.* – 2009. – Vol. 8. – P. 95–100.

37 Uniform tensile elongation of a metallic glass prepared by FIB in the limit of suppressed shear banding / Deng, Q. S. [et al.] // *Acta Mater.* – 2011. – Vol.59. – P. 6511–6518.

38 High-efficiency mechanical energy storage and retrieval using interfaces in nanowires / S. Z. Li [et al.] // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. P. 1774–1779.

39 Diao J. K. Surface-stress-induced phase transformation in metal nanowires / J. K. Diao, K. Gall, M. L. Dunn // *Nat. Mater.* – 2003. – Vol. 2. – P. 656–660.

40 The effect of size, orientation and alloying on the deformation of AZ31 nanopillars / Z. H. Aitken [et al.] // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* – 2015. – Vol. 76. – P. 208–223.

41 Dislocation structures and their relationship to strength in deformed nickel microcrystals / D.M. Norfleet [et al.] // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56. – P. 2988–3001.

42 Contribution to size effect of yield strength from the stochastics of dislocation source lengths in finite samples / T.A. Parthasarathy [et al.] // *Scr. Mater.* – 2007. – Vol. 56. – P. 313–316.

43 Athermal mechanisms of size-dependent crystal flow gleaned from three dimensional discrete dislocation simulations / S. Rao // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56. – P. 3245–3259.

44 Estimating the strength of single-ended dislocation sources in micron-sized single crystals / S.I. Rao [et al.] // *Philos. Mag.* – 2007. – Vol. 87. P. 4777–4794.

45 Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals / Z.W. Shan [et al.] // *Nat. Mater.* – 2008. – Vol. 7. – P. 115–119.

46 Size effects in strength and plasticity of single-crystalline titanium micropillars with prismatic slip orientation / Q. Sun // *Scr. Mater.* – 2011. – Vol. 65. – P.473–476.

47 Size effects in the deformation of sub-micron Au columns / C.A. Volkert, E.T. Lilleodden // *Philos. Mag.* – 2006. – Vol. 86. – P. 5567–5579.

48 In situ TEM compression testing of Mg and Mg-0.2 wt.% Ce single crystals / J. Ye [et al.] // *Scr. Mater.* – 2011. – Vol. 64. – P. 292–295.

49 Ландау Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М. : Наука, 1987. – 248 с.

50 Зуев Л.Б. Физика макролокализации пластического течения / Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, С.А. Баранникова – Новосибирск : Наука, 2008. – 328с.

51 Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации / В.А. Лихачев [и др.]. – Киев : Наукова Думка, 1989. – 320 с.

52 Лихачев В.А. Структурно-аналитическая теория прочности / В.А. Лихачев, В.Г. Малинин. – СПб : Наука, 1993. – 471 с.

53 Кайбышев О.А. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. – М. : Металлургия, 1987. – 214 с.

54 Бетехтин В.И. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния внешней нагрузки на поры в твердых телах / В.И. Бетехтин [и др.] // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 4. – С. 618-624.

55 Бетехтин В.И. Эволюция микроскопических трещин и пор в нагруженных твердых телах / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 801-807.

56 Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов / Ю.Р. Колобов. – Новосибирск : Наука, 1998. – 184 с.

57 Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах / А.Н. Орлов. – М. : Высш. шк., 1983. – 144 с.

58 Ван Бюрен Дефекты в кристаллах / Ван Бюрен. – М. : Мир, 1962.

59 Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М. : Мир, 1972.

60 Фридель Ж. Дислокации / Ж. Фридель. – М. : Мир, 1967.

61 Косевич А.М. Дислокации в теории упругости / А.М. Косевич. – Киев, 1976.

62 Инденбом В.Л. Физическая теория пластичности и прочности / В.Л. Инденбом, А.Н. Орлов // УФН. – 1962. – Т. 76. – С. 557-591.

63 Альшиц В.И. Динамическое торможений дислокаций / / В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом // УФН. – 1975. – Т. 115. – С. 3-39.

64 Владимиров В.И. Физическая теория пластичности и прочности / В.И. Владимиров. - Л. : Изд-во ЛПИ, 1973. – Ч. 1. – 187 с.; – 1975. – Ч. 2. 151 с.

- 65 Малыгин Г.А. Самоорганизация дислокаций и локализация скольжения в пластически деформируемых кристаллах / Г.А. Малыгин // ФТТ. – 1995. – Т. 37, № 1. – С. 3-42.
- 66 Малыгин Г.А. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов / Г.А. Малыгин // УФН. – 1999. – Т. 169, № 9. – С. 979-1010.
- 67 Aifantis E.C. The physics of plastic deformation // Int. J. Plasticity. – 1987. – Vol. 3, is. 2. – P. 211-247.
- 68 Aifantis E.C. On the role of gradients in the localization of deformation and fracture // Int. J. Engng. Sci. – 1992. – Vol. 30, is. 10. – P. 1279-1299.
- 69 Aifantis E.C. Spatio-temporal instabilities in deformation and fracture // Comp. Mater. Modeling. – 1994. – Vol. 42. – P. 199-222.
- 70 Aifantis E.C. Gradient material mechanics: Perspectives and Prospects // Acta Mech. – 2014. – Vol. 22. – P. 999-1012.
- 71 Бойко В.С. Обратимая пластичность кристаллов / В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич. – М. : Наука, 1991. – 279 с.
- 72 Наймарк О.Б. Неустойчивости в конденсированных средах, обусловленные дефектами // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 67, № 9. – С. 714-721.
- 73 Наймарк О.Б. Коллективные свойства ансамблей дефектов и некоторые нелинейные проблемы пластичности и разрушения // Физич. мезомеханика. – 2003. – Т. 6, № 4. – С. 45-72.
- 74 Панин В.Е. Спектр возбужденных состояний и вихревое механическое поле в деформируемом кристалле / В.Е. Панин и [др.] // Известия вузов. – 1987. – №1. – С. 34-51.
- 75 Егорушкин В.Е. Калибровочная динамическая теория дефектов в неоднородно деформируемых средах со структурой. Поведение границы раздела // Известия ВУЗов. Физика. – 1990. – № 2. – С. 51-68.
- 76 Кадич А. Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций / А. Кадич, Д. Эделен. – М. : Мир, 1987. – 168 с.
- 77 Lattice instabilities in metallic elements / G. Göran [et.al.] // Rev. Mod. Phys. – 2012. – Vol. 84. – P. 946-986.

78 Roundy D. Ideal Shear Strengths of fcc Aluminum and Copper / D. Roundy [et.al.] // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol.82. – P. 2713.

79 Roundy D. The ideal strength of tungsten / D. Roundy [et.al.] // Philos. Mag. A. – 2001. – Vol. 81. – P. 1725.

80 Luo W. Ideal strength of bcc molybdenum and niobium / W. Luo [et.al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 094110.

81 Clatterbuck D. The ideal strength of iron in tension and shear / D. Clatterbuck, D. Chrzan, J. Morris // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51. – P.2271.

82 Li T. Ideal tensile strength of B2 transition-metal aluminides / T. Li, J. W. Morris, D. C. Chrzan, // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 054107.

83 Anomalies in the response of V, Nb, and Ta to tensile and shear loading: Ab initio density functional theory calculations / N. Nagasako [et.al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 094108.

84 Ideal strength of random alloys from first principles / X. Li [et.al.] // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87. – P. 214203.

85 Ideal shear strain of metals and ceramics / S. Ogata [et.al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 104104.

86 L. Qi. Tuning Ideal Tensile Strengths and Intrinsic Ductility of bcc Refractory Alloys / L. Qi, D. C. Chrzan. // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol.112. – P. 115503.

87 Phonon instabilities and the ideal strength of aluminum / D.M. Clatterbuck [et.al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – P.135501.

88 Ab initio modeling of the two-dimensional energy landscape of screw dislocations in bcc transition metals / L. Dezaerd [et.al.] // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 89. – P. 024104.

89 Chaari N. First-Principles Study of Secondary Slip in Zirconium / N. Chaari, E. Clouet // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol.112. – P. 075504

90 Shin I. Possible origin of the discrepancy in Peierls stresses of fcc metals: First-principles simulations of dislocation mobility in aluminum / I. Shin, E. A. Carter. // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88. – P. 064106.

- 91 Free Energy Generalization of the Peierls Potential in Iron / M. R. Gilbert [et.al.] // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 111. – P. 095502.
- 92 Rodney D. Stress-dependent Peierls potential: Influence on kink-pair activation / D. Rodney, L. Proville // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol.79. – P. 094108.
- 93 Proville L. Quantum effect on thermally activated glide of dislocations / L. Proville, D. Rodney, M.-C. Marinica // Nature Materials. – 2012. – Vol.11. – P. 845–849.
- 94 Ackland G.J. Overcoming old barriers / G.J. Ackland // Nature Materials. – 2012. – Vol.11. – P.837–838.
- 95 Chaussidon, J. The glide of screw dislocations in bcc Fe: Molecular statics and dynamics simulations / J. Chaussidon, M. Fivel, D. Rodney // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 3407–3416.
- 96 Woodward C. Flexible ab initio boundary conditions: Simulating isolated dislocations in bcc Mo and Ta / Woodward C., Rao S.I. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88. – P. 216402.
- 97 Core energy and Peierls stress of a screw dislocation in bcc molybdenum: A period-cell tight-binding study / J. Li [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol.70. – P. 104113.
- 98 Gröger, R., Vitek, V. Explanation of the discrepancy between the measured and atomistically calculated yield stress in body-centered cubic metals / R. Gröger, V. Vitek // Phil. Mag. Lett. – 2007. – Vol. 87. – P.113–120.
- 99 Gordon P. A. Screw dislocation mobility in BCC Metals: A refined potential description for α -Fe / P. A. Gordon, T. Neeraj, M. I. Mendelev // Phil. Mag. Lett. – 2011. – Vol. 91. – P. 3931–3945.
- 100 Ventelon L. Core structure and Peierls potential of screw dislocations in α -Fe from first principles: Cluster versus dipole approaches / L. Ventelon, F. Willaime // J. Computer-aided Mater. – 2007. – Vol. 14. – P. 85–94.
- 101 Pizzagalli L. First principles determination of the Peierls stress of the shuffle screw dislocation in silicon / L. Pizzagalli, P. Beauchamp // Phil. Mag. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P.729–736.

- 102 Хокни Р. Численное моделирование методом частиц / Р. Хокни, Дж. Иствуд. – М. : Мир, 1987. – 640 с.
- 103 Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К. Биндера. – М. : Мир, 1982. – 400 с.
- 104 On structural defect generation induced by thermal fluctuations in materials with a perfect lattice under dynamic loading / S.G. Psakhie [et.al.] // Phys. Lett. – 2006. – V. A 349. – P. 509-512.
- 105 Dislocation creation and void nucleation in FCC ductile metals under tensile loading: A general microscopic picture / W.-W. Pang [et.al.] // Sci. Rep. – 2014. – Vol. 4. P. 6981.
- 106 Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals / Ju. Li [et.al.] // Nature. – 2002. – Vol.418. – P. 307–310.
- 107 Sun Y. Q. Cooperative Nucleation of Shear Dislocation Loops / Y. Q. Sun, P. M. Hazzledine, P. B. Hirsch. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88, is. 6. – P. 065503-1-065503-4.
- 108 Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals / J. Li [et.al.] // Nature. – 2002. – Vol.418. – P. 307–310.
- 109 Atomistic simulations and continuum modeling of dislocation nucleation and strength in gold nanowires / R. W. Christopher [et.al.] // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2012. – Vol. 60. – P. 84–103.
- 110 Rabkin E. Atomistic simulation of the deformation of gold nanopillars / E. Rabkin, H. Nam, D. Srolovitz // Acta Mater. – 2007. – Vol.55. – P. 2085–2099.
- 111 Xu G. Analysis of dislocation nucleation from a crystal surface based on the Peierls–Nabarro dislocation model / G. Xu, C. Zhang // J. Mech. Phys. Solids. – 2003. – Vol. 51. – P. 1371–1394.
- 112 Temperature and strain-rate dependence of surface dislocation nucleation / T. Zhu [et.al.] // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 025502.
- 113 Xu G. Homogeneous nucleation of dislocation loops under stress in perfect crystals / G. Xu, A.S. Argon // Phil. Mag. Lett. – 2000. – Vol. 80. – P. 605.

- 114 Структурные уровни деформации твердых тел / В.Е. Панин [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 1982. – № 6. – С. 5-27.
- 115 Панин В.Е. Основы физической мезомеханики // Физич. мезомеханика. – 1998. – Т. 1, № 1. – С. 5-22.
- 116 Панин В.Е. Синергетические принципы физической мезомеханики // Физич. мезомеханика. – 2000. – Т. 3, № 6. – С. 5-36.
- 117 Панин В.Е. Нелинейные волновые процессы в деформируемом твердом теле как многоуровневой иерархически организованной системе/ В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, А.В. Панин // УФН. – 2012. – Т. 182, №12. – С. 1351–1357.
- 118 Наймарк О.Б. Неравновесные структурные переходы как механизм турбулентности // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, № 13. – С. 81-88.
- 119 Наймарк О. Б. Неравновесные кинетические переходы в твердых телах как механизмы локализации пластической деформации / О. Б. Наймарк, О. В. Ладыгин // ПМТФ. –1993. – Т. 34, № 3. – С. 147–154.
- 120 Wang Y. Phase field modeling of defects and deformation / Y. Wang, J. Li // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58. – P. 1212-1235.
- 121 Слядников Е.Е. Автосолиiton в структурно-неустойчивом кристалле // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 5. – С. 47-49.
- 122 Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // УФН. – 2011. – Т. 171, № 2. – С. 187-212.
- 123 Nanoscale phase field microelasticity the theory of dislocations: model and 3D simulations / Y.U. Wang [et.al.] // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49, is. 10. – P.1847-1857.
- 124 Shen C. Phase field model of dislocation networks/ C. Shen, Y. Wang // Acta Mater. – 2003. – V. 51, is. 9. – P. 2595-2610.
- 125 Rodney D. Phase field methods and dislocations / D. Rodney, Y. Le Bouar, A. Finel // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51, is. 1. – P. 17-30.
- 126 Shen C. Incorporation of γ -surface to phase field model of dislocations: simulating dislocation dissociation in FCC crystals / C. Shen, Y. Wang // Acta Mater. – 2004. – Vol. 52, is. 3. – P. 683-691.

127 Wang Y.U. Phase field microelasticity modeling of dislocation dynamics near free surface and in heteroepitaxial thin films / Y.U. Wang, Y.M. Jin, A.G. Khachaturyan // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51, is. 14. – P. 4209-4223.

128 Hu S.Y. A phase-field model for evolving microstructures with strong elastic inhomogeneity / S.Y. Hu, L.Q. Chen // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49, is. 11. – P. 1879-1890.

129 Wang Y.U. Phase field microelasticity theory and modeling of elastically and structurally inhomogeneous solid / Y.U. Wang, Y.M. Jin, A.G. Khachaturyan // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 92, is. 3. – P. 1351-1360.

130 Wang Y.U. Phase field microelasticity modeling of surface instability of heteroepitaxial thin films / Y.U. Wang, Y.M. Jin, A.G. Khachaturyan // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52, is. 1. – P. 81-92.

131 Phase field modeling of fracture and stress induced phase transitions // R. Spatschek [et.al.] // *Phys. Rev. E Stat Nonlinear Soft Matter Phys.* – 2007. – Vol. 75, is. 6. – P. 6111.

132 Hakim V. Laws of crack motion and phase field models of fracture / V. Hakim, A. Karma // *J. Mech. Phys. Solids.* – 2009. – Vol. 57, is. 2. – P. 342-368.

133 Modeling Elasticity in Crystal Growth / K.R. Elder [et.al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88, is. 24. – P. 245701-1-245701-4.

134 Elder K.R. Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals / K.R. Elder, M. Grant // *Phys. Rev. E.* – 2004. – Vol. 70. – P. 051605-1 - 051605-18.

135 Swift J. Hydrodynamic fluctuations at the convective instability / J. Swift, P.C. Hohenberg // *Phys. Rev. A.* – 1977. – Vol. 15, is. 1. – P. 319-328.

136 Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing / K.R. Elder [et.al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 064107-1-064107-14.

137 Jaatinen A. Extended phase diagram of the three-dimensional phase field crystal model / A. Jaatinen, T. Ala-Nissila // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 2010. – Vol. 22. – P. 205402.

138 Stefanovic P. Phase field crystal study of deformation and plasticity in nanocrystalline materials / P. Stefanovic, M. Haataja, N. Provatas // *Phys. Rev. E.* – 2009. – Vol.80. – P. 046107.

139 Jin Y.M. Atomic density function theory and modeling of microstructure evolution at the atomic scale / Y.M. Jin, A.G. Khachaturyan // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 013519-1-013519-13.

140 Kinetics of cubic-to-tetragonal transformation in Ni-V-X alloys / H. Zapolsky [et al.] // *Philosophical Magazine.* – 2010. – Vol. 90, is. 1-4. – P. 337-355.

141 Boisse J. Atomic-scale modeling of nanostructure formation in FeGa alloys with giant magnetostriction: Cascade ordering and decomposition / J. Boisse, H. Zapolsky, A.G. Khachaturyan // *Acta Materialia.* – 2011. - Vol. 59, is. 7. – P. 2656-2668.

142 Certain M. Atomic density function simulations of crystal growth kinetics of FCC crystal and FCC-BCC transition / M. Certain, H. Zapolsky, A.G. Khachaturyan // *Solid State Phenomena.* – 2011. – Vol. 172–174. – P. 1234-1239.

143 Неупругие явления в нитевидных кристаллах хлористого натрия / Л.Б. Зуев [и др.] // *ФТТ.* – 1972. – Т. 14, №6. – С. 1273-1276.

144 Frenkel J. Zur Theorie der Elastizitats Grenze und der Festigkeit Kristallinischer Korper // *Z. Phys.* – 1926. – Vol.37. – P.572–609.

145 Трансформация механически нагруженной поверхности Ge (111) / С.Н. Журков [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 1990. – Т. 51, № 6. – С. 324-326.

146 Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов / В.П. Алехин. – М. : Наука, 1983. – 280 с.

147 Подстригач Я. С. Введение в механику поверхностных явлений в деформируемых твердых телах / Я.С. Подстригач, Ю.З. Повстенко. – Киев : Наукова думка, 1985. – 200 с.

148 Веттегрень В.И. Динамика линий скольжения на поверхности кристаллической меди / В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов // *ФТТ.* – 2004. – Т. 46, №.11. – С. 1996-1999.

149 Панин В.Е. Структурные уровни деформации твердых тел / В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. – Новосибирск: Наука, 1985. – 229 с.

150 Панин В.Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации // Физ. мезомеханика. – 2001. – №4. – С. 5-22.

151 Mitchel T.E. Nanostructural and microstructural landscapers in material science // Physica D. – 1997. – Vol. 107. –P. 290-292.

152 Instabilities Across the Scales III / H.-B. Mühlhaus [et al.] // Philosophical Magazine. – 2012. – Vol. 92. – P. 3403-3404.

153 Plastic deformation localization in commercial Zr-base alloys / L.B. Zuev [et al.] // Int. J. Plasticity. – 2004. – Vol. 20, is. 7. – P. 1227-1249.

154 Феноменология волновых процессов локализованного пластического течения / Л.Б. Зуев [и др.] // ФТТ. – 2001. –Т. 43, № 8. – С. 1423-1427.

155 Зуев Л.Б. Пространственно-временная самоорганизация пластической деформации ГЦК монокристаллов / Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, Н.В. Карташова // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 60, № 7. – С. 538-540.

156 Троицкий О.А. Электропластическая деформация металла / О.А. Троицкий, А.Г. Розно // ФТТ. – 1970. – Т. 12. – С. 203-210.

157 Спицын В.И. Электропластическая деформация металлов / В.И.Спицын, О.А. Троицкий. – М. : Наука, 1985. – 160 с.

158 Зуев Л.Б. Физика электропластичности щелочно-галогидных кристаллов / Л.Б. Зуев. – Новосибирск : Наука, 1990. – 120 с.

159 Okazaki K. A study of the electroplastic effect in metals / K. Okazaki, M. Kagava, H. Conrad // Scr. Met. – 1978. – Vol. 12. – P. 1063-1080.

160 Stolyarov V.V. Features of deformation behavior at rolling and tension under current in TiNi alloy // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 25. – P. 194-202.

161 Мезоскопическая субструктура и электроимпульсное подавление усталостного разрушения / Ю.Ф. Иванов [и др.] // Физ. мезомех. – 2000. – Т. 3, № 1. – С. 103-108.

162 Conrad H. Electroplasticity in metals and ceramics // Materials Science and Engineering. – 2000. – A. 287. – P. 276–287.

163 Stolyarov V.V. Deformability and nanostructuring of TiNi shape-memory alloys during electroplastic rolling // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – A. 503. – P. 18-20.

164 Кравченко В.В. Воздействие направленного потока электронов на движущиеся дислокации // *ЖЭТФ*. – 1966. – Т. 51 – С. 1676-1681.

165 Molotskii M. Magnetic effect in electroplasticity in metals / M. Molotskii, V. Fleurov // *Phys. Rev.* – 1995. – Vol. 52, is. 22. – P. 15829-15834.

166 Lychagin D.V. Distribution of alloying elements in γ - and γ' -phases of heat-resistant alloy PWA 1480 // *Applied Mechanics and Materials*. – 2013. – Vol. 379. – P. 149-153.

167 Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция / А.Я. Гохштейн. – М. : Наука, 1976. – 400 с.

168 Кишкин С. Т. Эффекты электрического и магнитного воздействия на ползучесть металлов и сплавов / С. Т. Кишкин, А. А. Клыпин // *Докл. АН СССР*. – 1973. – Т. 211, №. 2. – С. 325-327.

169 Кишкин С. Т., Клыпин, А. А. К вопросу о развитии физической теории пластичности и прочности металлов / С. Т. Кишкин, А. А. Клыпин // *ДАН СССР* – 1974. – Т. 216, № 4. – С. 771-773.

170 Клыпин А. А. Влияние контакта разнородных металлов на ползучесть меди и алюминия / А. А. Клыпин, А. А. Лучина // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1985. – № 2. – С. 138-146.

171 О влиянии электрического потенциала на скорость ползучести алюминия / С.В. Коновалов [и др.] // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49, № 8. – С. 1389-1391.

172 О вариациях механических характеристик металлов при действии электрического потенциала / Л.Б. Зуев [и др.] // *Металлы*. – 2010. – № 4. – С. 39-45.

173 Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys.Rev.* – 1964. – Vol.136. – P. B864–B871.

174 Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham. // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. A140, is. 4. – P. 1133-1138.

175 Петухов Б.В. Квантовое и классическое движение дислокаций в потенциальном рельефе Пайерлса / Б.В. Петухов, В.Л. Покровский // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 63. – С. 634-647.

176 Возможные проявления квантового эффекта (туннелирование) в элементарных актах кинетики разрушения полимеров / А.И. Слуцкер [и др.] // ФТТ. – 2010. – Т. 52, №. 8. – С. 1524-1530.

177 Thermally activated slip deformation between 0.7 and 77 K in high-purity iron single crystals / Kuramoto, E. [et.al.] // Phil. Mag. – 1979. – Vol. A39. – P. 717–724.

178 Инденбом В.Л. Типы дефектов в решетке / в кн. Физика кристаллов с дефектами. – Тбилиси, 1966. – Т. 1. – С. 5-106.

179 Born M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer. // Ann. d. Phys. – 1927. – Vol. 84, is. 20. – P. 457- 484.

180 Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука, 1974. – 752 с.

181 Давыдов А.С. Квантовая механика. – СПб. : БХВ-Петербург, 2011. – 704 с.

182 Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels // Proc. R. Soc. A. – 1932. – Vol.137. – P. 696–702.

183 Покровский В.Л. Ландау и современная физика // УФН. – 2009. – Т. 179, № 11. – С. 1237-1244.

184 Соловьев Е.А. Неадиабатические переходы в атомных столкновениях // УФН. – 1989. – Т. 157, №3. – С. 437-476.

185 Damski B. Adiabatic-impulse approximation for avoided level crossings: From phase-transition dynamics to Landau-Zener evolutions and back again / B. Damski, W. H. Zurek. // Phys. Rev. A. – 2006. – Vol. 73. – P. 063405.

186. Observation of coherent oscillation in single-passage Landau-Zener transitions / Guozhu Sun [et.al.] // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5. – P. 8463.

187 Егорушкин В.Е. Структурная релаксация аморфных металлических сплавов/ Егорушкин В.Е. Мельникова Н.В.// ЖЭТФ. – 1993. – Т.103, №. 2. – С. 214-226.

188 Мельникова Н.В. Аморфные металлы. Структурный беспорядок и кинетические свойства/ Мельникова Н.В. , Егорушкин В.Е. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 176 с.

189 Mehl M. J. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals / M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, is. 7. – P. 4519-4530.

190 Чувильдеев В.Н. Механизмы объемной диффузии при „высоких“ и „низких“ температурах / В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова // ФТТ. – 2011. – Т. 53, №. 4. – С. 727-732.

191 Ercolessi F. Interatomic potentials from first-principles calculations: The force-matching method / F. Ercolessi, J. Adams //Europhys. Lett. – 1994. – Vol.26. – P. 583–588.

192 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1978. – 791с.

193 Кузнецов В. М. Модельный функционал электронной плотности. I. Металлы / В. М. Кузнецов, П. П. Каминский // ФММ. – 1987. – Т. 63, №. 1. – С. 38-45.

194 Кузнецов В. М. Модельный функционал электронной плотности. II. Расчет упругих свойств чистых металлов / В. М. Кузнецов, П. П. Каминский, В. Ф. Перевалова // ФММ. – 1987. – Т. 63, № 2. – С. 213-218.

195 March N.H. Theoretical solid state physics. - Dover Publications. - Inc. / N.H. March, W. Jones. - New York. : Perfect lattices in equilibrium, 1985. – V.1 – 680 p.

196 Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336-348.

- 197 Марч Н. Проблемы многих тел в квантовой механике. / Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар. – М. : Мир, 1969. – 469с.
- 198 Киржниц Д. А. Квантовые поправки к уравнению Томаса-Ферми // ЖЭТФ. – 1957. – Т.32, № 1. – С. 115-123.
- 199 Резник И. М. О возможности вариации электронной плотности в методе Кима и Гордона // УФЖ. – 1986. –Т. 31, № 1. – С. 150-153.
- 200 Кузнецов В. М. Расчет физических свойств металлов и сплавов методом функционала электронной плотности : дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. М. Кузнецов. – Томск, 1979. – 134 с.
- 201 Хон Ю. А. Параметризованные функционалы локальной электронной плотности для переходных металлов // ФММ. – 1983. – Т. 55, №. 4. – С. 643-648.
- 202 Theory of the Inhomogeneous Electron Gas / Ed. S. Lundqvist – New York, London : Plenum Press, 1983. – XIV. – 395 p.
- 203 Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P Perdew [et.al.] // Phys.Rev.B. – 1992. – Vol. 46. – P.6671.
- 204 Еремеев С.В. Электронные свойства поверхностей металлов, полупроводников, диэлектриков со структурными дефектами, адсорбатами и тонкими пленками : дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 2009. – 379 с.
- 205 Weizsacker C.F. Zur theorie der Kernmassen // Z. Phys. – 1935. – Vol. 96, is. 7. – P. 459-472.
- 206 Jones W. Density functional theory and the von Weizsacker method / W. Jones, W.H. Yoing // J. Phys.C. – 1971. – Vol. 4, is. 11. – P. 1322-1330.
- 207 Борисов Ю. А. Градиентное разложение энергии атомов // ЖСХ. – 1978. – Т. 19, is. 4. – С. 726-729.
- 208 Борисов Ю. А. К вопросу о поведении локальной кинетической энергии в представлении градиентного разложения / Ю. А. Борисов, В. В. Суриков // ЖСХ. – 1981. – Т. 22, № 2. – С. 166-169.
- 209 Функционал кинетической энергии одномерной системы фермионов / В.Ю. Колманович [и др.] // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 258, № 5. – С. 1100-1102.

210 Никулин В. К. Вычисление отталкивательных межатомных потенциалов взаимодействия на основании статистической теории // ЖТФ. – 1971. – Т. 41, № 1. – С. 41-47.

211 Gordon R. G. Theory for the forces between closed shell atoms and molecules / R. G. Gordon, Y.S. Kim // J.Chem.Phys. – 1972. – Vol. 56, is. 6 (2). – P. 3122-3133.

212 Резник И. М. О выборе функционала плотности / И. М. Резник, В. М. Шаталов // УФЖ. – 1981. – Т. 26, № 7. – С. 1187-1194.

213 Электроны и фононы в неупорядоченных сплавах / В. Е. Егорушкин [и др.]. – Новосибирск : Наука. Сиб. Отд-ние, 1989. – 272с.

214 Егорушкин В.Е. Электронная теория сплавов переходных металлов / В.Е. Егорушкин, Ю.А. Хон. – Новосибирск : Наука, 1985. – 184 с.

215 Chelikowsky J. R. “Thomas-Fermi-pseudopotential” approach for calculating the static properties of simple metals // Phys. Rev. B. – 1980. – Vol. 21, is. 8. – P. 3074-3086.

216 Каминский П.П. Термодинамические свойства простых и 3d-переходных металлов и сплавов на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук / П.П. Каминский. – Томск, 1987. – 168 с.

217 Hamann D. R. Norm-conserving pseudopotentials // D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang // Phys. Rev. Lett. – 1979. – Vol. 43, is. 20. – P. 1494.

218 Chulkov E. V. The first principles calculation of the norm-conserving nonlocal singular atomic pseudopotentials / E. V. Chulkov, I. Yu. Sklyadneva, V. E. Panin // Phys. State. Sol. – 1984. – Vol. 121, is. 1, – P. 265-274.

219 Gombas P. Uber eine vereinfachte Methode des self-consistent Field fur Atome // Theor. Chim. Acta. – 1966. – Vol. 5, is. 2. – P. 112-126.

220 Mueller F.M. Combined interpolation scheme for transition and noble metals // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 153, is. 3. – P. 659-669.

221 Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение / П. Гомбаш. - М. : ИЛ, 1951. – 398 с.

222 Gombas P. Uber eine vereinfachte Methode des self-consistent field fur atome // Theor.Chim.Acta. – 1966. – Vol.5,is.2. – P.112-126.

223 Wigner E. On the interaction of electron in metals // Phys. Rev. – 1934. – Vol. 46, is. 11. – P. 1002-1010.

224 Fuchs K. A quantum mechanical investigation of the cohesive forces of metallic copper // Proc. Roy. Soc. A. – 1935. – Vol. 151, is. 874. – P. 585-601.

225 Gombas P. Pseudopotentiale / P. Gombas. – Wien, New York : Springer-Verlag, 1967. – 136 p.

226 Schwarz W.H. Gombas pseudopotential SCF calculation for atoms // Theoret. Chim. Acta. – 1972. – Vol. 24. – P. 29-34.

227 Шилкова Н.А. Перераспределение плотности электронов в легких щелочных металлах при переходе от атома к кристаллу / Н.А. Шилкова, В.П. Широковский, Г.В. Ганин // ФММ. –1977. – Т. 43, №. 4. – С.685-691.

228 Zunger F. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms / F. Zunger, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18, is. 10. – P. 5449-5472.

229 Herman F. Atomic structure calculation / F. Herman, S. Skillman – New Jersey: Prentic-Hall Inc., 1963. – 421 p.

230 Смитлз К. Дж. Металлы: Справочник / К. Дж. Смитлз. – М : Металлургия, 1980. – 446 с.

231 Францевич И.Н. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута – Киев : Наук. думка, 1982 . – 286 с.

232 Каминский П.П. Расчет энергии смещения сплавов методом модельного функционала электронной плотности. Система Ni-Al / П.П. Каминский, В.М. Кузнецов // Изв. вузов. Физика. – 1986. – № 12. – С. 36-41.

233 Каминский П.П. Об особенностях сплавообразования в системах Cu-Al и Ni-Cu / П.П. Каминский, В.М. Кузнецов // Изв. вузов. Физика. – 1987. – № 4. – С. 39-43.

234 Каминский П.П. Об уравнениях состояния NiAl и CuAl / П.П. Каминский, В.М. Кузнецов, Ю.А. Хон // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т.64, № 5. – С. 1028-1029.

235 Модель функционала электронной плотности в теории сплавов / В.М. Кузнецов [и др.]// Известия АН СССР. Металлы. – 1990. – №. 2. – С. 165-174.

236 Haltgren R. Selected Values of thermodynamic properties of binary alloys / R. Haltgren, D.D. Desai, D.T. Hawkins – Metal Park. Ohio. ASM, 1973. – 1435 p.

237 Hodges C.H. Theory of electrochemical effects in alloys / C.H. Hodges, M.J. Stott // Phil. Mag. – 1972. – Vol.26, is. 2. – P. 375-392.

238 Перевалова В.Ф. Ячеечное приближение метода модельного функционала электронной плотности. Неупорядоченные сплавы / В.Ф. Перевалова, П.П. Каминский, В.М. Кузнецов // Изв. вузов. Физика. – 1991. – № 5. – С. 71-76.

239 Перевалова В.Ф. Ячеечное приближение метода модельного функционала электронной плотности. Сплавы щелочных металлов / В.Ф. Перевалова, П.П. Каминский, В.М. Кузнецов // Изв. вузов. Физика. – 1991. – № 5. – С. 77-83.

240 Бадаева В.Ф. Термодинамические свойства сплавов благородных металлов в ячеечном приближении метода функционала электронной плотности / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, В.М. Кузнецов // Изв. вузов. Физика. – 1993. – № 12. – С. 30-36.

241 Бадаева В.Ф. Компьютерное конструирование Р-V диаграмм сплавов благородных металлов / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, В.М. Кузнецов // Математическое моделирование. – 1994. – № 12. – С. 31-37.

242 Бынков К.А. Расчет поверхностной энергии металлов методом модельного функционала электронной плотности / К.А. Бынков, В.С. Ким, В.М. Кузнецов // Изв. ВУЗов. Физика. – 1988. – № 5.- с. 100-102.

243 Бынков К.А. Расчет полной энергии и атомной структуры малых частиц никеля / К.А. Бынков, В.М. Кузнецов // Изв АН СССР. Серия физическая. – 1986. –Т. 50, № 8. – С. 1618-1621.

244 Моделирование ударных адиабат никеля и меди в методе функционала электронной плотности / М.Н. Верозубов [и др.] // Математическое моделирование. – 1995. . – № 8. – С. 75-90.

245 Межатомное взаимодействие и свойства материалов в условиях сильных внешних воздействий / В.Е. Панин, [и др.] // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов : в 2 т. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 2. – С. 103-126.

246 Бадаева В.Ф. Термодинамические свойства металлов и сплавов в ячеечном приближении метода модельного функционала электронной плотности : дис. ... канд. физ.-мат. наук / В.Ф. Бадаева. – Томск, 1992. – 179 с.

247 Руденский Г.Е. Многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия для сплавов простых, переходных и благородных металлов : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Г.Е. Руденский. – Томск, 1999. – 139 с.

248 Расчет термодинамических характеристик фаз и анализ их стабильности для системы Ni-Al в методе модельного функционала плотности / К.В. Цай [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 100-110.

249 Расчет термодинамических свойств сплавов благородных металлов в методе модельного функционала плотности / В.М. Кузнецов [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 1997. – №5. – С. 9-19.

250 Расчет ударных адиабат и изэнтроп разгрузки сплавов методом модельного функционала электронной плотности / Г.Е. Руденский [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 95-98.

251 Исследование термодинамической стабильности упорядоченных сплавов в системе Cu-Au под давлением / В.М. Кузнецов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86, № 3. – С. 39-45.

252 Interatomic interaction and properties of materials under strong external effects / V.E. Panin [et al.] // Physicsl mesomechanics of heterogeneous media and computer-aided design of materials; ed. V.E. Panin. – Cambridge Int. Sc. Pub, 1998. – P. 271-297.

253 Многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия для сплавов в методе модельного функционала электронной плотности / К.В. Цай [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 90-99.

254 Many-body interatomic potentials for computer simulation of physical processes in metals and alloys / V.M. Kuznetsov [et.al.] // Journal of Materials Science and Technology. – 1998. – Vol. 14, is. 5. – P. 429-433.

255 Universal equation of state / P. Vinet [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1, is. 1. – P. 1941-1963.

256 Calculation of shock adiabats and rarefaction isentropes FOR Ni-Al alloys by the model electron density functional method // G.E. Rudenskii [et.al.] // Gongye Yibiao Yu Zidonghua Zhuangzhi. – 1998. – is. 6. – P. 95-98.

257. Атом-вакансионные состояния в кристаллах/ В.Е. Панин [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 1982. – №12. – С. 5-28.

258. Сильновозбужденные состояния в кристаллах/ В.Е. Егорушкин [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 1987. – №1. – С. 9-33.

259 Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В.Н. Чувильдеев. – М. : Физматлит, 2004. – 304 с.

260 Cross M.C. Pattern formation outside of equilibrium / M.C. Cross, P.C. Hohenberg // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol.65. – P. 854-1112.

261 I.S. Aranson. The world of the complex Ginzburg-Landau equation. Rev. Mod. Phys. – 2002. – Vol. 74. – P. 99-143.

262 Кузнецов А.П. Нелинейные колебания: учебное пособие для вузов / А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин. – М. : Физматлит, 2002. – 292 с.

263 Лоскутов А.Ю. Введение в синергетику / А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов – М. : Наука, 1990. – 272с.

264 Васильев В.А. Автоволновые процессы. / В.А. Васильев, Ю.М. Романовский, В.Г. Яхно. – М. : Наука, 1987. – 240 с.

265 Панин В.Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел.// Известия вузов. Физика. – 1998. –Т. 41, №. 1. – С. 7-34.

266 Владимиров И.В. Дисклинации в кристаллах / И.В. Владимиров, А.Е. Романов // – Л. : Наука, 1975. – 183с.

267 Козлов Э.В. Эволюция дислокационной структуры и термодинамика пластической деформации металлических материалов / Э.В. Козлов, В.А. Стариченко, Н.А. Конева // Металлы. – 1993. – №5. – С. 152-161.

268 Панин В.Е. Методология физической мезомеханики как основы построения моделей в компьютерном конструировании материалов.// Известия вузов. Физика. – 1995. – Т.38, №11. – С. 6 -25.

269 Панин В.Е.. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов Т.1. – Новосибирск. : Наука, 1995. – 297с.

270 Коротаев А.Д. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов / А.Д. Коротаев, В.Ф. Суховаров, А.Н. Тюменцев. – Новосибирск. : Наука, 1989. – 211с.

271 Новиков И.И. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном / И.И. Новиков, В.К. Портной. – М. : Металлургия, 1980. – 167 с.

272 Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. – М. : Металлургия, 1987. – 214 с.

273 Перевезенцев В.Н. Современные представления о природе структурной сверхпластичности // Вопросы теории дефектов в кристаллах : сб.ст. Л, 1987. – С. 85-100.

274 Попов Л.Е. Пластическая деформация сплавов / Л.Е. Попов, В.С. Кобытев, Т.А. Ковалевская – М.: Наука, 1983. – 182с.

275 Термическое деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$ / В.А. Старенченко [и др.]. – Томск : Изд-во НТЛ, 2006. – 292 с.

276 Peierls R.E. On the size of a dislocation // Pros. Phys. Soc. Lond. – 1940. – Vol. 52. – P. 34-37.

277 Николис Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир. – 1990. – 344с.

- 278 Каминский П.П. Макроскопические стационарные структуры в среде с дислокационными механизмами пластической деформации / П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 1999. – Т. 2, № 5. – С. 49-55.
- 279 Кернер Б.С. Автосолитоны / Б.С. Кернер, В.В. Осипов // – УФН. – 1989. – Т.157, №2. – С. 201-266.
- 280 Кернер Б.С. Самоорганизация в активных распределенных средах / Б.С. Кернер, В.В. Осипов // – УФН. – 1990. – Т.160, №9. – С. 2-73.
- 281 Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М. : Металлургия, – 1986.
- 282 Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров // – М.: Логос, – 2000.
- 283 Козлов Э.В. Механизмы деформации и механические свойства наноматериалов / Э.В. Козлов, А.Н. Жданов, Н.А. Конева // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10, №3. – С. 95-103.
- 284 Korotaev A. D. Peculiarities of structural phase and elastic stress states of superhard TiN-based nanocomposite coatings / A. D. Korotaev [et.al.] // Physical Mesomechanics. – 2013. – Vol. 16, is.1. – P. 73-83.
- 285 Estrin Yu. Modeling microstructure evolution toward ultrafine crystallinity produced by severe plastic deformation / Yu. Estrin, K. J. Hyong // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42, is. 5. – P. 1512-1516.
- 286 Малыгин Г.А. Механизм деформационного упрочнения и образование структур в металлах и сплавах // ФТТ. – 2006. – Т.48, №.4. – С. 652-657.
- 287 Орлова Т.С. Измельчение зеренной структуры поликристаллов в ходе пластической деформации за счет релаксации стыковых дисклинационных конфигураций / Т.С. Орлова [и др.] // ФТТ. – 2005. – Т. 47, №. 5. – С. 820-826.
- 288 Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. – СПб. : Янус, – 2001.

289 Рыбин В.В. Закономерности формирования мезоструктур в ходе развитой пластической деформации // Вопросы материаловедения. – 2002. – №1(29). – С.11-33.

290 Dobatkin S.V., Zrník J., Mamuzic I. Nanostructures by severe plastic deformation of steels: advantages and problems / S.V. Dobatkin, J. Zrník, I. Mamuzic // Metallurgia. – 2006. – Vol. 45. – P. 313-321.

291 О возможной роли дефектов кристаллического строения в механизмах нанофрагментации зеренной структуры при интенсивной холодной пластической деформации металлов и сплавов / Лотков А.И. [и др.] // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10, №3. – С. 67-79.

292 Гарбер Р.И. Исследование начальных стадий пластической деформации кристаллов каменной соли / Р.И. Гарбер, Л.М. Поляков // ЖЭТФ. – 1959. – Т.36, №6. – С. 1625-1631.

293 Eshelby J.D. The equilibrium of linear arrays of dislocations / J.D. Eshelby, F.C. Frank, F.R.N. Nabarro // Phil. Mag. – 1951. – Vol. 42. – P. 351-358.

294 Mott N.F. The fracture of metals / N.F. Mott // J. Iron Steel. Inst. – 1956. – Vol.183. – P. 233-243.

295 Stroh A.N. The formation of cracks as result of plastic flow / A.N. Stroh // Proc. Roy. Soc. A. – 1954. – Vol. 223. – P. 404-414.

296 Cottrell A.H. Theory of dislocations / A.H. Cottrell // Progr. Metal Phys. – 1949. – Vol. 1. P. 77

297 Инденбом В.Л. Дислокации в кристаллах / В. Л. Инденбом // Кристаллография. – 1958. – Vol.3. P. 113-132.

298 Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов / В.И. Владимиров // – М. : Металлургия, 1984. – 280с.

299 Slutsker A.I. Atomic level fluctuation mechanism of the fracture of solids (computer simulation studies) / A.I. Slutsker // Physics of the solid state. – 2005. – Vol. 47, is.5. – P.801-811.

300 Golovin Yu. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A review / Yu. I. Golovin // *Physics of the solid state*. – 2008. – Vol. 50, is.12. – P. 2205-2236.

301 Doberty P.E. The formation of surface pits by the condensation of vacancies / P.E. Doberty, R.S. Davis // *Acta Met.* – 1959. – Vol. 7, is. 2. – P. 118-123.

302 Ботвина Л.Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности / Л.Р. Ботвина. – М. : Наука, – 2008. – 334с.

303 On the nature of plastic strain localization in solids / V.E. Panin [et.al.] // *Technical Physics*. –2002. – Vol. 52, is. 8. –P. 1024-1030.

304 Sih J.S. Thermomechanics of solids: nonequilibrium and irreversibility / J.S. Sih // *J. Theor. Appl. Fract. Mech.* – 1988. – Vol. 9, is. 3. – P.175-198.

305 Каминский П.П. Динамические конфигурационные возбуждения и зарождение дефектов в кристаллах / П.П. Каминский, Ю.А. Хон // *Петербургские чтения по проблемам прочности и роста кристаллов : материалы XVIII конференции*. Санкт – Петербург, 21–24 окт. 2008 г. – С. 254-255.

306 Joffe A. The Elastic Limit and Strength of Crystals / A. Joffe, M. Kirpichewa, M. Levitzky// *Nature*. – 1924. – Vol. 113, is. 2838. – P. 424-425.

307 Бернер Р. Пластическая деформация монокристаллов / Р. Бернер, Г. Кронмюллер – М. : Мир, 1969. – 272 с.

308 Альшиц В.И., Бережкова Г.В. О природе локализации пластической деформации в твердых телах // *Сб. Научных трудов “Физическая кристаллография”*. - М.: Наука, 1992. – С.129-151.

309 Урусовская А.А. Образование областей с переориентированной решеткой при деформации моно- и поликристаллов. В кн. “Итоги науки. Физико-математические науки. 3. Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов”. М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 75-116.

310 Теплякова Л.А. Распределение следов скольжения в монокристаллах сплава Ni_3Fe / Л.А. Теплякова, Т.С. Куницина, Э.В. Козлов // *Известия ВУЗов. Физика*. – 1998. – №4. – С.51-56.

311 Кузнецов П.В. Прямое наблюдение потоков дефектов на поверхности деформируемого дуралюмина / П.В. Кузнецов, В.Е. Панин // Физическая мезомеханика. – 2000. – Т.3, № 1. – С. 91-97.

312 Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов / В.С. Иванова. – М. : Наука, 1992. – 160 с.

313 Г. Хакен. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам / Г. Хакен. – М. : Комкнига, 2005. – 248 с.

314 Засимчук Е.Э. Коллективные моды деформации, структурообразование и структурная неустойчивость // Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. – Киев : Наукова думка, 1989. – С. 58-100.

315 Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структур, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. - М. : Мир, 1973. – 280 с.

316 Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1979. – 512 с.

317 Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах / В. Эбелинг – М. : Мир, 1979. – 279 с.

318 Kaminskii P.P., Khon Y.A. Multilevel spatio-temporal structure formation mechanisms in a deformable crystal //Physical Mesomechanics of Multilevel Systems 2014: AIP Conf. Proc.-2014.-V.1623.-P. 229-232.

319 Цигенбайн А. Исследование мезоуровня деформации при формировании полос Людерса в монокристаллах концентрированных сплавов на основе меди / А. Цигенбайн, Й. Плессинг, Й. Нойхойзер // Физическая мезомеханика – 1998. – №2. – С. 5-20.

320 Каминский П.П. Параметры порядка и стадийность пластического течения структурно-неоднородных сред / П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 2000. – Т. 3, № 2. – С. 37-46.

321 Бадаева В.Ф. Автоволновые процессы и линейная стадия пластической деформации поверхностно упрочненной хромистой стали / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 2000. – Т. 3, № 5. – С. 47-51.

322 Каминский П.П. Самоорганизация иерархического типа в деформируемых средах / П.П. Каминский, Ю.А. Хон, А.В. Бутенко // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, спец. вып. – С. 25-28.

323 Бадаева В.Ф. К теории локализации макроскопической пластической деформации / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 2001. Т. 4, № 1. – С. 43-48.

324 Бадаева В.Ф. О неустойчивости однородного пластического течения и локализация деформации в структурно-неоднородных средах / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 1. – С. 12-18.

325 Бадаева В.Ф. К теории стадийности высокотемпературной ползучести поликристаллического свинца / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 2001. Т. 4, № 6. – С. 27-34.

326 Бадаева В.Ф. Сценарии локализации макроскопической деформации в алюминии и сплавах на его основе при однородном сжатии / В.Ф. Бадаева, П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 2002. Т. 3, № 6. – С. 35-41.

327 Kaminskii P.P. Damage accumulation stages in polycrystalline duralumin under static fatigue loading / P.P. Kaminskii, V.V. Kibitkin, Yu.A. Khon // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. – 2003. – Vol. 39. – P. 181-187.

328 Kaminskii P.P. Kinetic theory of low-temperature microscopic crack nucleation in crystals / P.P. Kaminskii, Yu.A. Khon // Theor. and Appl. Fract. Mech. – 2009. – V. 51. – P. 161-166.

329 Каминский П.П. О зарождении и структуре большеугловых границ зерен в поликристаллах / П.П. Каминский, Ю.А. Хон // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12. - № 2. – С. 23-26.

330 Пустовалов В.В. Скачкообразная деформация металлов и сплавов при низких температурах // Физика низких температур. –2008. – Т. 34, №9. – С. 841-813.

331 Альшиц В.И. Бережкова Г.В. О природе локализации пластической деформации в твердых телах. Физическая кристаллография. Сб. науч. трудов. М.: Наука (1992): 129-151.

332 Пат. № 2375165 Российская Федерация, МПК В23Р6/04. Способ восстановления стального изделия с поверхностными трещинами / А. Г. Мельников [и др.], заявитель и патентообладатель ИФПМ СО РАН. – Оpubл.2009, БИПМ № 34. – с. 827.

333 К теории электростимулированной пластической деформации / Хон Ю.А. [и др.] // Петербургские чтения по проблемам прочности : материалы XX конф. Санкт-Петербург, 10-12 апр. 2012г. – Санкт-Петербург, 2012. – Ч. 2. С. 171-173.

334 Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка / В.С. Анищенко [и др.] // УФН. – 1999. – Т. 169, №1. – С. 7-38.

335 Хон Ю.А. О влиянии электрического потенциала на пластическую деформацию проводников / Ю.А. Хон, П.П. Каминский, Л.Б. Зуев// Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1047-1051.