

О ПРИРОДЕ ФОНА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИИ

А.А. Горшков, доцент; В.А. Ломовской, профессор;

*Е.К. Наими, профессор

кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*кафедра Физики, НИТУ «МИСис»

e-mail: lomovskoy@phyche.ac.ru

П о спектру внутреннего трения выполнен анализ диссипативных явлений в поликристаллическом палладии в широком температурном (от 120 К до 800 К) интервале. Установлено, что в образовании фона внутреннего трения участвует целый набор структурно-кинетических подсистем и механизмов релаксации.

Analysis of the dissipation phenomena in the polycrystalline palladium in the range of temperatures from 120K to 800 K was conducted based on the spectrum of internal friction. It has been determined that set of relaxation mechanisms and kinetic phenomena contribute to the background of the spectrum.

Ключевые слова: фон внутреннего трения, энергия активации, время релаксации.

Key words: background of the internal friction, activation energy, relaxation time.

Анализ диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения (ВТ) в различных по химической природе материалах показывает, что на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $tg\delta = f(T)$ может наблюдаться как монотонно возрастающий фон диссипативных потерь (с ростом температуры), так и пики потерь, накладывающиеся на общий фон ВТ.

Целью исследования является обоснование возникновения, интенсивности и атомно-молекулярного механизма фона ВТ в поликристаллическом Pd.

Для монокристаллических бездефектных металлических систем характерен возрастающий фон ВТ, а для поликристаллических систем тех же металлов на спектрах ВТ наблюдается пик потерь (или несколько пиков), накладывающийся на фон ВТ при температурах ниже температуры кристаллизации $T_{кр}$ [1–3].

На рис.1 представлен спектр внутреннего трения $tg\delta = f(T)$ поликристаллического Pd при частоте свободно затухающих колебаний $\nu=1 Гц$ ¹ в интервале температур от 120 К до 800 К. В исходном образце Pd без примесных атомов водорода обнаруживаются четыре пика потерь. Их обозначение² и температурное положение, а также ряд других физико-механических характеристик представлены в табл.1.

Представленные в табл.1 диссипативные процессы присущи только реакции ГЦК матрицы палладия на внешнее механическое воздействие и не зависят от присутствия и концентрации растворенных атомов внедрения или замещения.

Фон ВТ³ (рис. 1, а – прерывистая линия) исходного образца может быть представлен состоящим из двух областей: область I (120 К ≤

$T \leq 470 К$), в которой фон практически не возрастает (или возрастает очень незначительно) при повышении температуры и область II ($T \geq 470 К$), в которой фон начинает резко возрастать. Как в первой, так и во второй областях исследуемая металлическая система находится в твердом агрегатном состоянии, и её реакция на внешнее воздействие является упругой. Учитывая, что длина волны механического деформирующего воздействия на исследуемую систему значительно превосходит межатомное расстояние, данная система может быть рассмотрена как непрерывный сплошной континуум. Описание её реакции на внешнее воздействие возможно с позиции реакции одномерного гармонического осциллятора, уравнение движения которого имеет вид:

$$m\ddot{x}(t) = F(t) - kx(t) \quad (1)$$

где $F(t)$ – внешняя возмущающая сила; k – силовой коэффициент, характеризующий упругость исследуемой системы; $x(t)$ – смещение осциллятора из равновесного в неравновесное положение под действием силы $F(t)$, m – масса колеблющегося элемента.

Решение неоднородного уравнения (1) с использованием операционного метода (преобразования оригинал – изображение) представляется в виде [6]:

¹Начальная частота колебательного процесса измерена при температуре $T=300 К$.

²Обозначения пиков потерь на спектрах ВТ кристаллических систем введены в работе [4].

³Фон внутреннего трения представляет собой монотонно возрастающую при повышении температуры зависимость $tg\delta = f(T)$ при $\nu=const$ для идеального и бездефектного монокристалла, которая в работе [5] описывается как тепловая релаксация с механизмом Зинера.

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(t-t')F(t')dt' \quad (2)$$

где $X(t-t')$ – функция Грина (t' – время приложения внешней возмущающей силы $F(t)$, t – текущее время).

Функция Грина в данном решении определяется соотношением

$$X(t-t') = \frac{1}{m\omega_0} \sin[\omega_0(t-t')].$$

В этом случае соотношение (2) принимает вид:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t'} \frac{\sin[\omega_0(t-t')]}{m\omega_0} F(t')dt' \quad (3)$$

Уравнение (1) и его решение (3) описывают реакцию осциллятора, для смещения которого характерна как механическая, так и термодинамическая обратимость, т.е. спектр ВТ которого определяется соотношением $tg\delta = 0$.

$$\begin{aligned} X(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega t} d\omega}{m(\omega^2 - \omega_0^2)} = \frac{1}{2\pi} \cdot 2\pi i \left[\frac{e^{-i\omega_0 t}}{m(\omega_0 + \omega_0)} + \frac{e^{i\omega_0 t}}{m(-\omega_0 - \omega_0)} \right] = \\ &= \frac{i}{2m\omega_0} (e^{-i\omega_0 t} - e^{i\omega_0 t}) = \frac{\sin \omega_0 t}{m\omega_0}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\omega = \pm\omega_0$ – полюсы преобразования.

При введении диссипативного добавочного члена необходимо использовать запаздывающую функцию Грина $X(t)$, для которой:

$$X(t) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \theta(t) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \cdot \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0 \\ 1 & \text{при } t \geq 0 \end{cases}, \quad (5)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота, $\theta(t)$ – ступенчатая (единичная) функция Хевисайда.

Колебательный процесс упругого осциллятора с диссипативными потерями в этом случае может быть описан соотношениями вида:

$$m\ddot{x}(t) + 2m\beta\dot{x}(t) + (m\beta^2 + k)x(t) = F(t) \quad (6)$$

или

$$m\ddot{X}(\omega) + 2m\beta\omega\dot{X}(\omega) + (m\beta^2 + k)X(\omega) = F \exp(-i\omega t)$$

где диссипативный коэффициент $\beta > 0$.

Введение в уравнение колебательного процесса наряду с упругим коэффициентом k диссипативного коэффициента β позволяет отнести процесс реакции осциллятора на внешнее возмущающее воздействие к процессу, обратному механически, но необратимому термодинамически.

Если предположить, что фон ВТ исследуемой системы в области I (см. рис. 1) обусловлен вакансионным механизмом подвижности [7], то процесс, вызывающий появление этого фона, является релаксационным. Для описания данного процесса необходимо введение

Эксперименты показывают (рис. 1), что в исследованном интервале температур реакция металлических систем является механически обратимой, но термодинамически необратимой, что и вызывает появление фона ВТ. Наличие фона свидетельствует о диссипации части энергии внешнего воздействия в исследуемом образце. Таким образом, в уравнение (1) необходимо ввести дополнительный член F_{mp} , характеризующий потери части энергии гармонического осциллятора в колебательном процессе. Для компенсации введенной диссипативной силы трения $F_{mp} = 2m\beta\dot{x}$ в уравнение (1) вводится еще одно добавочное слагаемое более высокого порядка малости $F_{возв.} = m\beta^2 x$.

В общем случае функция Грина в результате ее обращения из изображения

$$X(\omega) = \frac{1}{m(\omega^2 - \omega_0^2)}$$

в оригинал имеет вид:

времени релаксации фона ВТ $\tau_{фон}$. Рассмотрим теоретические основы определения $\tau_{фон}$.

При гармоническом воздействии на систему $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$ возрастающий фон ВТ аналитически (в первом приближении) может быть описан соотношением типа:

$$tg\delta = \frac{1}{\omega\tau}, \quad (7)$$

где τ – максвелловское время релаксации [8], представляемое как $\tau = \eta/G$, G – модуль сдвига,⁴ η – вязкость. В этом случае соотношение (7) можно представить в виде:

$$tg\delta = \frac{G}{\omega\eta}. \quad (8)$$

При $\omega = const$ фон потерь возрастает с повышением температуры. Это следует из температурной зависимости вязкости, определяемой соотношением

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{U}{RT} \quad (9)$$

где η_0 – предэкспоненциальный коэффициент; U – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная.

Из соотношений (8) и (9) следует температурная зависимость ВТ:

⁴Экспериментальные спектры ВТ определялись по крутильным колебаниям

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{\omega \eta_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)} \quad (10)$$

Следует отметить, что реологическое уравнение Максвелла подразумевает область линейной вязкоупругости, т.е. линейной зависимости между величиной напряжения σ и скоростью деформации $\dot{\epsilon}$ при возврате системы из упруго деформированного (на величину ϵ) неравновесного состояния системы к равновесному. Таким образом, более высокому значению напряжения σ (или упругой деформации) соответствует большее значение скорости $\dot{\epsilon}$. Из этого следует, что для области линейной вязкоупругости время релаксации τ при изотермическом переходе системы из неравновесного в равновесное состояние является величиной постоянной, т.е. $\tau = \text{const}$.

Учитывая это можно показать, что для области линейной вязкоупругости при $T = \text{const}$ выполняется условие:

$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{\sigma / \dot{\epsilon}_{\text{вяз}}}{\sigma / \epsilon_{\text{упр}}} = \frac{\epsilon_{\text{упр}}}{\dot{\epsilon}_{\text{вяз}}} = \frac{\sigma}{G \dot{\epsilon}_{\text{вяз}}}, \quad (11)$$

где $\epsilon_{\text{упр}} = \frac{\sigma}{G}$ и $\dot{\epsilon}_{\text{вяз}} = \frac{\sigma}{\eta}$ – соответственно де-

формация упругого и скорость деформации вязкого элементов модели Максвелла.

Время релаксации фона ВТ в этом случае может быть представлено в виде соотношения, аналогичного максвелловскому:

$$\tau_{\text{фон}} = \frac{\eta_{\text{фон}}}{k_{\text{фон}}}. \quad (12)$$

Можно предположить, что механизм образования фона ВТ в поликристаллическом Pd обусловлен восходящей диффузией вакансий от мест с локальным сжатием кристаллической решетки к местам с локальным растяжением. В качестве эффективных источников и стоков вакансий могут рассматриваться: 1 – глобальная поверхность кристалла; 2 – границы блоков, кристаллитов, зерен.

Концентрация вакансий в кристаллической решетке Pd экспоненциально зависит от температуры:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U_g}{kT}\right) \quad (13)$$

где n_0 – число вакансий в единице объема Pd при температуре 0 К; U_g – энергия активации процесса образования вакансий.

По данным [9] для металлов с ГЦК структурой значение $n_0 = 10^{-4}$; $U_g \approx 0.7 \text{ эВ}$.

Время релаксации вакансионной подвижности, являясь функцией температуры, может быть представлено в виде:

$$\tau_{\text{фон}} = \tau_{0\phi} \exp\left(\frac{U_g}{kT}\right), \quad (14)$$

где $\tau_{0\phi}$ – предэкспоненциальный множитель времени релаксации вакансий.

С учетом приведенных выше соотношений фон ВТ может быть описан следующим образом:

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}} = \frac{1}{\omega \tau_{\text{фон}}} = \frac{\exp\left(-\frac{U_g}{kT}\right)}{2\pi \nu \tau_{0\phi}}, \quad (15)$$

где $\nu = 1\Gamma\text{ц}$; $\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}}$ – экспериментально определенное значение фона ВТ на спектре (рис. 1).

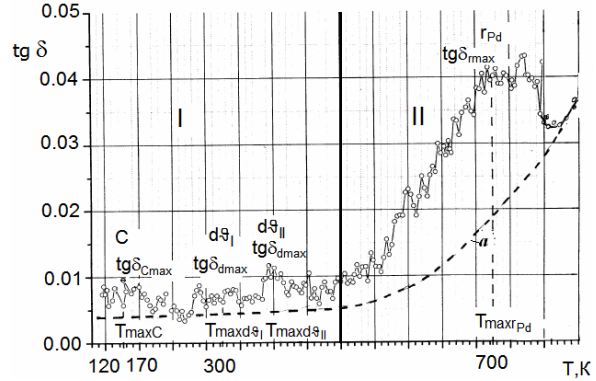


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ исходного поликристаллического Pd. Частота колебаний $\nu \approx 1\Gamma\text{ц}$; пунктиром показана температурная зависимость фона ВТ.

Из соотношения (15) определяется время релаксации фона ВТ:

$$\tau_{\text{фон}} = \frac{1}{\omega \operatorname{tg} \delta_{\text{фон}}}. \quad (16)$$

Согласно табл.1 $\tau_{0\phi} \approx 10^{-12} \div 10^{-14} \text{ с} = \text{const}$, поэтому, вводя постоянную $A = \frac{1}{2\pi \nu \tau_{0\phi}}$, определяем

энергию активации фона ВТ в виде:

$$U_g = kT \ln \frac{A}{\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}}}. \quad (17)$$

Расчет энергии активации механизма образования фона потерь на спектре ВТ в интервале температур от 120 К до 520 К (область I на рис.1) показывает, что величина U_g зависит от температуры, т.е. $U_g = f(T) \neq \text{const}$. Анализ показывает, что эта зависимость является линейной (рис.2).

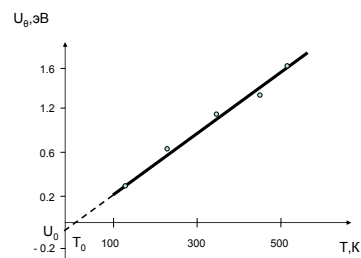


Рис. 2. Температурная зависимость энергии активации фона внутреннего трения в поликристаллическом Pd.

Полученный результат не совпадает с данными других авторов [3, 7] по температурной зависимости энергии активации фона ВТ для металлических систем с ГЦК решеткой, где принимается, что $U_g = const$. Для этих систем $U_g \approx 0.7 \text{ эВ}$ во всем интервале исследуемых температур. Если принять, что энергия активации образования вакансий линейно зависит от температуры, то согласно (13) число вакансий в этом случае не будет зависеть от температуры, что противоречит экспериментальным данным.

Из рис. 2 следует, что если прямая не

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_\theta}{k_B T}\right) = n_0 \cdot \exp\left[\frac{B(T - T_0)}{T}\right] = n_0 \cdot e^B \exp\left(-\frac{BT_0}{T}\right) = n_0 e^B \exp\left(\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (20)$$

Данное соотношение показывает, что число вакансий (согласно проведенным экспериментам) зависит от температуры.

Если принять, что энергия образования вакансий не зависит от температуры, т.е. $U_g = const$, а число вакансий n возрастает при повышении температуры, то можно сделать вывод о том, что соотношения, полученные на базе модели Максвелла, не могут быть использованы при определении релаксационных параметров фона ВТ в области I спектра ВТ (рис.1). Таким образом, фон ВТ поликристаллического Pd в его низкотемпературной области не описывается элементарной феноменологической моделью Максвелла.

Общий фон ВТ складывается из потерь энергии не только вследствие диффузионной подвижности вакансий, но и подвижности других структурных единиц решетки, поэтому можно записать:

проходит через начало координат (ноль), то:

$$U_\theta(T) = Bk_B(T - T_0), \quad (18)$$

где B – безразмерная постоянная, k_B – постоянная Больцмана.

По рис. 2 находим: $T_0 \approx 30 \text{ K}$, $U_0 \approx -0.1 \text{ эВ}$, тогда

$$B = -\frac{U_0}{k_B T_0} \approx \frac{0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 30} = 38,6. \quad (19)$$

В этом случае число вакансий, определяемое из соотношения (13), может быть представлено в следующем виде:

$$tg \delta_{фон} = \sum_{i=1}^N tg \delta_i = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\omega \tau_{фон}}, \quad (21)$$

откуда следует:

$$\frac{1}{\tau_{фон}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i}. \quad (22)$$

Из полученных экспериментальных данных для области I (рис.1), соотношения (22) и данных табл.1 (где величина предэкспоненциального коэффициента для всех механизмов диссипативных процессов лежит в интервале $\tau_0 \approx 10^{-6} \div 10^{-14} \text{ с}$), среднее время релаксации фона ВТ составляет $\tau_{фон} \approx \frac{100}{\omega} \approx \frac{100}{6,3} = 16 \text{ с}$. С учетом того, что фон ВТ в области I неудовлетворительно описывается моделью Максвелла, среднее время релаксации является весьма приближенной величиной.

Таблица 1. Релаксационные характеристики и природа диссипативных процессов в поликристаллическом Pd.

Обозначение на спектре	Температура максимума ВТ $T, ^\circ\text{C/K}$	Интенсивность ВТ в максимуме потерь	Энергия активации $U, \text{эВ}$	Предэкспоненциальный коэффициент, $\tau_0, \text{с}$	Природа процесса
C	-127/146	$0.8 \cdot 10^{-2}$	0.34	$2 \cdot 10^{-11}$	Подвижность дислокаций в поле механических напряжений
d _{9I}	27/300	$0.8 \cdot 10^{-2}$	0.6	$1 \cdot 10^{-14}$	Подвижность вакансий ГЦК в решетке Pd
d _{9II}	100/373	$1.13 \cdot 10^{-2}$	0.7	$1 \cdot 10^{-14}$	Подвижность бивакансий ГЦК в решетке Pd
r _{Pd}	450/723	$4.2 \cdot 10^{-2}$	0.8	$6.16 \cdot 10^{-7}$	Процесс вязкого смещения зерен кристаллической структуры

Заключение. Принятие соотношения (22) равносильно принятию гипотезы, о том, что в образовании фона ВТ участвует не одна структурно-

кинетическая подсистема, не один вакансионный механизм, а целый набор подсистем, в совокупности образующий данную систему.

Это реакция на внешнее динамическое воздействие (выводящее всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия) всех ее подсистем: вакансий, дислокаций, кристаллитов, атомов примесей внедрения и замещения. Однако в исследованном интервале температур (рис. 1) реакция поликристаллического Pd на внешнее воздействие представляет собой аддитивную величину диссипативных потерь всех реагирующих структурно-кинетических подсистем, т.е.:

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}} = \sum_{i=1}^N \operatorname{tg} \delta_i \quad (23)$$

где $\operatorname{tg} \delta_i$ – диссипативный вклад в общий фон ВТ от i -той структурно-кинетической подсистемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №07-01-00278-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ke, T. S. Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals / T. S. Ke // Physical Review. – 1947. – Vol. 71, № 8. – P. 533–546.
2. Александров, Л. Н. Внутреннее трение и физические свойства тугоплавких металлов / Л. Н. Александров, В. С. Мордюк. – Саранск : Мордов. кн. изд-во, 1965. – 250 с.
3. Постников, В. С. Температурные зависимости внутреннего трения чистых металлов и сплавов / В. С. Постников // Успехи физических наук. – 1958. – Т. 5, вып.1. – С. 43–77.
4. Ломовской, В. А. Молекулярная подвижность и диссипативные явления в неорганических стеклообразующих системах / В. А. Ломовской // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 12. – С. 1454–1466.
5. Наими, Е. К. К вопросу о частотно-температурной зависимости релаксационной составляющей фона внутреннего трения и дефекта упругих модулей в твердых телах / Е. К. Наими, Г. М. Ашмарин // Взаимодействие дефектов и неупругие явления в твердых телах : труды X-ой Междунар. конф., Тула, РФ, 13 – 15 окт. 2001. – Тула, 2002. – С. 91–97.
6. Лейбфрид, Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах / Г. Лейбфрид, В. Людвиг. – М. : ИЛ, 1963. – 231 с.
7. Постников, В. С. Внутреннее трение в металлах / В. С. Постников, – М. : Metallurgia, 1969. – 330 с.
8. Гольберг, И. И. Механическое поведение полимерных материалов. (Математическое описание) / И. И. Гольберг. – М. : Химия, 1970. – 192 с.
9. Водород в металлах : в 2 т. / под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Т.1. Основные свойства. М. : Мир, 1981. – 475 с.