

АНАЛИЗ МЕТОДИК РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ВАКАНСИИ В МЕТАЛЛАХ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ

Латыпов Р.А.¹, Булычев В.В.², Зыбин И.Н.², Коротков В.В.²

¹ФГБОУ ВПО “Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)”, Москва, Россия (125993, Москва, ул. Тверская, д. 11), e-mail: latipov46@mail.ru

²ФГБОУ ВПО “Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана”, Калужский филиал, Калуга, Россия (248000, Калуга, ул. Баженова, д. 2), e-mail: igor.zybin@mail.ru

Проведен анализ расчетных методик определения энергии вакансии металлов применительно к моделированию процессов образования соединения металлов при сварке давлением. Сообщается о важной роли дефектов кристаллической решетки, в частности вакансий, поскольку они являются активными центрами, на основе которых происходит взаимодействие соединяемых металлов при сварке давлением. Говорится о целесообразности определения энергии вакансии теоретическими методами, поскольку экспериментальными методами сложно получить достоверные результаты вследствие трудности обеспечения в металле только одного типа дефекта. Применительно к сварке давлением наиболее адаптированной методикой определения энергии вакансии является методика профессора М.Н. Магомедова, учитывающая зависимость энергии вакансии от температуры. Результаты выполненных расчетов на примере металлов Cu, Al, Ag, Au свидетельствуют о хорошей сходимости полученных результатов с данными, имеющимися в литературе. В дальнейшем полученные результаты позволят оценить вклад энергии вакансии в энергию активации образования соединения металлов при сварке давлением.

Ключевые слова: точечные дефекты, энергия вакансии, сварка давлением.

THE ANALYSIS OF METHODS OF CALCULATING THE ENERGY OF VACANCIES IN METALS APPLIED TO THE MODELING OF THE WELDING PRESSURE

Latypov R.A.¹, Bulychev V.V.², Zybin I.N.², Korotkov V.V.²

¹ Moscow State Engineering University (MAMI), Moscow, Russia (125993, Moscow, Tverskaya street, 11), e-mail: latipov46@mail.ru

² Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, Russia (248000, Kaluga, Bazhenov street, 2), e-mail: igor.zybin@mail.ru

The analysis of calculation methods for determining the energy of vacancy metals applied to the modeling the processes of joining metals during welding pressure. Reported the important role of defects in the crystal lattice, in particular vacancies as they are the active centers on the basis of which there is an interaction of the joined metals during welding pressure. It is told about expediency of determination of energy of vacancy by theoretical methods as by experimental methods it is difficult to receive reliable results owing to difficulty of providing only of one type of defect in the metal. As it applies to welding pressure the most adapted methodology of determination of energy of vacancy methodology of professor M.N. Magomedov, taking into account the dependence of the energy of vacancy on a temperature. The results of these calculations on the example of the metals Cu, Al, Ag, Au shows good convergence of results with the data available in the literature. Further, the obtained results allow to evaluate the contribution of the energy of the vacancy in the activation energy of formation of compounds of the metals at the welding pressure.

Keywords: point defects, energy of vacancy, welding pressure.

Известно [6], что выход в зону соединения металлов при сварке давлением дефектов кристаллической решетки способствует образованию металлических связей между атомами соединяемых поверхностей. При этом дефекты кристаллической решетки являются активными центрами, на основе которых и происходит развитие взаимодействия соединяемых металлов при сварке давлением [9,10]. В зависимости от энергии и размера

центра возмущения, в активированное состояние переходят не отдельные атомы, а большая их группа [6].

Точечные дефекты оказывают существенное влияние на свойства металла. Они участвуют во многих процессах, таких, как диффузия, рост пор в ходе пластической деформации и т.д. Через взаимодействие с дислокациями точечные дефекты влияют на механические свойства металла и на микроструктуру [4], особенно на микроструктуру тех металлов, которые подвержены различным внешним воздействиям [9,15], в том числе деформациям, что имеет место при сварке давлением. Одними из точечных дефектов кристаллической решетки являются дефекты в виде вакансий, которые вероятнее всего являются преобладающим типом дефектов для металлов, имеющих решетку ГЦК [7].

Из теории вакансий известно, что в условии равновесия кристалл обязан содержать определенное количество вакансий. Этот факт объясняется тем, что при образовании вакансии наряду с возрастанием энергии происходит увеличение энтропии, вследствие чего минимум общей свободной энергии наблюдается не для идеального кристалла, а для кристалла с вакансиями [1].

В процессе пластической деформации соединяемых металлов, что имеет место при сварке давлением, генерируется большое количество точечных дефектов - вакансий. Обычно концентрация деформационных вакансий составляет величину $10^{-5} \dots 10^{-6}$ даже для не очень больших скоростей деформаций и средних температур T ($T \approx 0,3 \dots 0,4T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления металла) [22]. Равновесная концентрация вакансий с увеличением температуры возрастает, в частности, для Cu вблизи точки плавления она достигает $2 \cdot 10^{-4}$, для Al – $9,4 \cdot 10^{-4}$, для Au – $7,2 \cdot 10^{-4}$, для Ag – $1,7 \cdot 10^{-4}$ [16].

Вышесказанное свидетельствует о важной роли дефектов кристаллической решетки, в частности, вакансий, как активных центров, с помощью которых может происходить развитие взаимодействия соединяемых металлов при сварке металлов давлением на стадии их объемного взаимодействия.

Постановка задачи исследования

Одной из гипотез образования соединения при сварке давлением, является так называемая энергетическая гипотеза А.П. Семенова [2,6,20]. Согласно этой гипотезе, непосредственный контакт соединяемых поверхностей, при котором расстояние между атомами соединяемых поверхностей имеет порядок параметра кристаллической решетки, еще не достаточен для проявления схватывания. Автор отмечает, что “...способность к схватыванию поликристаллического металла соответствует его определенному состоянию. Для проявления схватывания необходимо, чтобы энергия атомов, находящихся в контакте объемов металла, поднялась выше какого-то, определенного для данного металла уровня,

который можно назвать “энергетическим порогом схватывания”. При этом “...между поверхностями образуются металлические связи и поверхность раздела двух соприкасающихся объемов металла исчезает” [6,20].

Рассматривая эту гипотезу, предполагаем, что вакансии, являющиеся активными центрами, на основе которых происходит развитие взаимодействия соединяемых металлов при сварке давлением, дают определенный вклад в энергию активации процесса образования соединения, т.е. той энергии, которую необходимо обеспечить для преодоления энергетического порога схватывания металлов согласно гипотезе А.П. Семенова. Следовательно, представляется целесообразным определение энергии вакансий для ряда металлов с целью выявления в дальнейшем величины ее вклада в энергию активации процесса при образовании соединения металлов при сварке давлением.

Результаты исследования

Энергию вакансии определяют как экспериментальными методами (дилатометрический, калориметрический (теплоемкости), электросопротивления, аннигиляции позитронов и т.д.), так и теоретическими расчетами (вариационный метод, методы псевдопотенциала, псевдоиона и т.д.) [19].

При применении экспериментальных методов определения энергии вакансии достаточно сложно обеспечить в металле один вид дефектов и его комплексы, в частности, вакансий, поскольку в реальном металле присутствуют и другие точечные дефекты, например, примеси внедрения и замещения. Кроме того, в кристалле имеются более укрупненные дефекты, такие как дислокации, диклинации и границы зерен. Так как эти дефекты присутствуют в кристалле одновременно, то при выделении эффекта от комплекса одного вида дефекта возникают определенные трудности. Поэтому экспериментальное определение энергий вакансий становится затруднительным и даже проблематичным. Поэтому при использовании разных экспериментальных методов получаются различные величины энергий вакансий [15,24].

Кроме этого, измерения физических характеристик в экспериментальных методах, обусловленных дефектами, проводят обычно в условиях, когда фиксированы температура T и давление P . Поскольку при обычных условиях $PV \gg E_v$ (E_v – энергия вакансии), то часто говорят об энергии точечных дефектов, в частности, вакансий, хотя измеряют фактически энтальпию [19], т.е. значение энтальпии фактически приравнивают к энергии вакансии.

В связи с вышесказанным, характеристики точечных дефектов, в том числе и энергии вакансии, и их комплексов получают в большинстве случаев в настоящее время преимущественно из теоретических расчетов [15].

При использовании теоретических расчетов для определения энергии вакансии следует выбрать наиболее адаптированную методику с точки зрения удобства использования применительно к сварке давлением и хорошо согласующейся с результатами, имеющимися в литературе, а также позволяющей рассчитать энергию вакансии при разных температурах. Обычно при расчетах энергии вакансии температурой пренебрегают, мотивируя это слабой зависимостью энергии вакансии от температуры [15]. Но не ясно, как это выражается в количественном отношении, и если учесть, что сварка металлов давлением возможно при различной температуре соединяемых металлов, то целесообразно использовать для определения энергии вакансии методику, учитывающую зависимость энергии вакансии от температуры.

Ниже представлены наиболее простые зависимости для определения энергии вакансии применительно к моделированию процессов сварки давлением. Экспериментально установлено [25], что для ГЦК металлов выполняется следующее соотношение:

$$E_v \approx 8k_b T_{пл}, \quad (1)$$

где k_b – постоянная Больцмана, $T_{пл}$ – температура плавления металла.

Известна и другая зависимость энергии вакансии от температуры [11]:

$$E_v \approx 10k_b T_{пл}. \quad (2)$$

Представленные выше формулы достаточно просты, но не учитывают конкретных характеристик кристаллических решеток для разных металлов, квантовые эффекты и зависят только от температуры плавления металла.

Применительно к сварке давлением наиболее адаптирована и легко применима методика определения энергии вакансии проф. М.Н. Магомедова [14]. Согласно этой методике твердое и жидкое состояние вещества моделируется с единых позиций. Система рассматривается как виртуальная структура из $N + N_v$ (где N – число атомов, N_v – число вакансий) ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны. При этом предполагается, что структура из $N + N_v$ ячеек аналогична структуре кристаллической решетки данного вещества. Это так называемое “изоструктурное приближение решеточной модели”. Кроме этого считается, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном и в делокализованном. В локализованном состоянии атом локализован в ячейке виртуальной решетки и имеет только колебательные степени свободы. В делокализованном состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Поэтому энергия вакансии в данном случае рассматривается в виртуальной решеточной структуре.

Вероятность образования вакансии в решеточной модели простого вещества в данном случае можно определить по формуле [13,14]:

$$\varphi = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{E_v/k_b T}}^{\infty} \exp(-t^2) dt,$$

где N_v – количество вакантных ячеек, N – количество ячеек в решетке, E_v – энергия вакантного узла, T – температура, t – время.

Данная формула справедлива для ГЦК, ОЦК и алмазной упаковки атомов. Энергию вакансии можно определить по формуле [12-14]:

$$E_v = \frac{E_L}{1+x\left(\frac{C_D E_L}{k_b T} - 1\right)}, \quad (3)$$

где

$$C_D = 4k_3^0/3(k_y)^{2/3}, \quad (4)$$

$$E_L = [9f_y m / (16k_3^0)] [c_0 k_b \theta_D / (2\hbar)]^2, \quad (5)$$

x – доля атомов, находящихся в D-состоянии; k_3^0 – первое координационное число при $N_v = 0$; k_y – коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ сферических ячеек; m – масса атома; $\hbar = h/(2\pi)$ – где h – постоянная Планка; θ_D – температура Дебая; c_0 – расстояние между центрами ближайших ячеек в безвакансионной системе. Функция f_y учитывает квантовые эффекты и вычисляется по формуле [12-14]:

$$f_y = \frac{2}{y} \left(\frac{1 - \exp(-y)}{1 + \exp(-y)} \right), \quad (6)$$

$$\text{где } y = \frac{\theta_{e0}}{T},$$

θ_{e0} – температура Эйнштейна в безвакансионной системе. Температуру Эйнштейна рассчитывали по формуле [4]:

$$\theta_{e0} = n\theta_D / (n + 1),$$

где n – мерность системы (для нашего случая $n = 3$).

Для твердой фазы металлов $x < 10^{-2}$ [4,17], формулу (3) можно преобразовать в вид:

$$E_v \cong E_L. \quad (7)$$

С учетом (7) и подстановки $\hbar = h/(2\pi)$ в формулу (5) получаем:

$$E_v \cong [9f_y m / (16k_3^0)] [c_0 k_b \theta_D \pi / h]^2. \quad (8)$$

Рассмотрим определение энергии вакансии для следующих наиболее распространенных металлов: Cu, Al, Ag и Au. Эти металлы характеризуются ГЦК решеткой, у которой $k_3^0=12$. Энергию вакансии вычисляли при обычных условиях для $T=300$ К.

Масса атома Cu $m=106 \cdot 10^{-27}$ кг, а расстояние между центрами ближайших ячеек в безвакансионной системе $c_0=2,56 \text{ \AA}$ [8,11]. В литературе при расчетах принимают различные значения температуры Дебая для Cu, в частности, 310 К [5,26]; 315 К (полученные из данных по теплоемкости), и 329 К (полученные из данных по скорости звука)[4]; 340 К [23].

Энергию вакансии рассчитывали при минимальном и максимальном значениях температуры Дебая, значения которых имеются в литературе, т.е. 310 К и 340 К. Формула (8) дает значения энергии вакансии в Дж., а для перевода Дж. в эВ. воспользуемся известным соотношением: $1\text{эВ}=1,602\cdot 10^{-19}$ Дж. Расчеты по формуле (8) с учетом (6) показали, что энергия вакансии для Cu при $T=300$ К и $\theta_D=310$ К составляет приблизительно 0,8 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,953$), а при $T=300$ К и $\theta_D=340$ К энергия образования вакансии составляет приблизительно 0,95 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,944$).

Аналогичные расчеты энергии вакансии были выполнены и для Al. Масса атома Al $m=44,803\cdot 10^{-27}$ кг. Расстояние между центрами ближайших ячеек в безвакансионной системе для Al $c_0=2,86$ Å [8,11]. В литературе можно встретить разные значения температуры Дебая: 390 К [5,26]; 394 К (полученные из данных по теплоемкости), и 399 К (полученные из данных по скорости звука) [4]; 375 К [23]. Энергию вакансии рассчитывали также при минимальном и максимальном значении температуры Дебая, т.е. 375 К и 399 К. Вычисления по формуле (8) показали, что энергия вакансии для Al при $T=300$ К и $\theta_D=375$ К составляет приблизительно 0,6 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,933$), а при $T=300$ К и $\theta_D=399$ К энергия вакансии составляет приблизительно 0,67 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,925$).

Вычисления энергии вакансии для Au выполнялись с учетом массы атома $m=327,08\cdot 10^{-27}$ кг и расстояния между центрами ближайших ячеек в безвакансионной системе $c_0=2,88$ Å [8,11]. В литературе в различных расчетах принимают разные значения температуры Дебая для Au, в частности, 178 К [5,26]; 170 К [4,23]. Энергию вакансии рассчитывали для этих температур Дебая. Расчет по формуле (8) показал, что энергия вакансии для Au при $T=300$ К и $\theta_D=170$ К составляет приблизительно 0,97 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,985$), а при $T=300$ К и $\theta_D=178$ К энергия образования вакансии составляет приблизительно 1,06 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,984$).

Вычисления энергии вакансии для Ag выполнялись с учетом массы атома Ag $m=179,1\cdot 10^{-27}$ кг и расстояния между центрами ближайших ячеек в безвакансионной системе $c_0=2,89$ Å [8,11]. В литературе при расчетах принимают различные значения температуры Дебая для Ag, в частности, 221 К [5,26]; 215 К (полученные из данных по теплоемкости), и 212 К (полученные из данных по скорости звука) [4]; 230 К [23]. Энергию вакансии рассчитывали при минимальном и максимальном значении температуры Дебая, т.е. для 212 К и 230 К. Вычисления по формуле (8) показали, что энергия вакансии для Ag при $T=300$ К и $\theta_D=212$ К составляет приблизительно 0,82 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,977$), а при $T=300$ К и $\theta_D=230$ К энергия вакансии составляет приблизительно 0,96 эВ (по формуле (6) функция $f_y\approx 0,973$).

Вычисленные значения энергии вакансии для четырех металлов по формулам (1), (2) и (8), а также данные, имеющиеся в литературе, представлены в таблице.

Энергии вакансии для металлов Cu, Al, Au и Ag

Металл	E_v , эВ, расчет по формуле (8)	E_v , эВ, расчет по формуле (1)	E_v , эВ, расчет по формуле (2)	E_v , эВ, данные других авторов	
				Теоретические данные	Экспериментальные данные
Cu	0,8 ($\theta_D = 310$ К), 0,95 ($\theta_D = 340$ К)	0,93	1,17	1,05 [4], 0,9 [3], 0,81...1,2 [25], 0,81...0,95 [19],	1,28 [16], 1,22 [26], 0,98...1,3 [19], 1,22* [18], 0,9 [3], 1,27 [15], 1,17 [21]
Al	0,6 ($\theta_D = 375$ К), 0,67 ($\theta_D = 399$ К)	0,64	0,8	0,39...1,56 (2,94 по методу точечных ионов) [19], 0,65 [4]	0,67 [16], 0,66 [26], 0,62...0,79 [19], 0,66* [18], 0,75 [21]
Au	0,97 ($\theta_D = 170$ К), 1,06 ($\theta_D = 178$ К)	0,92	1,15	0,87 [4], 0,6 [3], 0,6...0,77 [25], 0,62...0,77 [19]	0,97 [26], 0,95 [16], 0,92...1 [19], 0,67 [3], 0,95 [21], 0,97* [18]
Ag	0,82 ($\theta_D = 212$ К), 0,96 ($\theta_D = 230$ К)	0,85	1,06	1 [4], 0,6 [3] 0,6...0,92 [25], 0,72...1,13 [8]	1,1 [26], 1,13 [16], 0,99...1,16 [19], 1,1* [18], 0,8 [3], 1,10 [21]

* - Автор не указывает, как получено значение энергии вакансии: теоретически или экспериментально.

Выводы

Сравнение вычисленных энергий вакансии по формуле (8) с теоретическими и экспериментальными данными, имеющимися в литературе, свидетельствуют о хорошей их сходимости. Использование в расчетах разного значения температуры Дебая дает разницу в вычислениях энергии вакансии, достигающей 15%.

Применительно к сварке давлением для теоретической оценки энергии вакансии целесообразно использовать методику проф. М.Н. Магомедова, учитывающую температуру нагрева металлов. Это позволит в дальнейшем оценить вклад энергии вакансии в энергию активации образования соединения металлов при моделировании процессов сварки давлением.

Список литературы

1. Булавин Л.А., Актан О.Ю., Забашта Ю.Ф. Вакансии в сильнодеформированном кристалле: низкие температуры // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 12. – С. 2174-2178.
2. Гельман А.С. Основы сварки давлением. – М.: Машиностроение, 1970. – 312 с.
3. Дехтяр И.Я. Дефекты кристаллического строения и некоторые свойства металлов и сплавов // Успехи физических наук. – 1957. – Т. 62. – С. 99-128.
4. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 383 с.
5. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. – М.: Metallurgy, 1984. – 200 с.
6. Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе. – М.: Машиностроение, 1976. – 263 с.
7. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М.: Мир, 1974. – 504 с.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. Конюшков Г.В., Мусин Р.А. Специальные методы сварки давлением. – Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2009. – 632 с.
10. Красулин Ю.Л., Назаров Г.В. Микросварка давлением. – М.: Metallurgy, 1976. – 160 с.
11. Магомедов М.Н. О вероятности образования вакансии // Теплофизика высоких температур. – 1989. – Т. 27, № 2. – С. 279-281.
12. Магомедов М.Н. О параметрах образования вакансий в кристаллах подгруппы углерода // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, вып. 10. – С. 1153-1164.
13. Магомедов М.Н. О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии или растяжении кристалла железа // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, вып. 3. – С. 71-78.
14. Магомедов М.Н. Теоретическое изучение процессов образования вакансий и самодиффузии в кристаллах от $T=0$ К до плавления: Автореф. дис. докт. физ. мат. наук. – М., 2009. – 44 с.
15. Немирович-Данченко Л.Ю., Липницкий А.Г., Кулькова С.Е. Исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК-структурой // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 6. – С. 1026-1032.
16. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Metallurgy, 1983. – 232 с.
17. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 294 с.
18. Окишев К.Ю. Кристаллохимия и дефекты кристаллического строения. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 97 с.

19. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 80 с.
20. Семенов А.П. Схватывание металлов. – М.: Машгиз, 1958. – 280 с.
21. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лунквиста, Н. Марча. – М.: Мир, 1987. – 400 с.
22. Ульянов В.В. Точечные дефекты в полях градиентов напряжений в ГЦК металлах: Автореф. дис. канд. физ. мат. наук. – Томск, 2008. – 16 с.
23. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1969. – 560 с.
24. Физическое металловедение. В 6 т. - Т. 1: Физика твердого тела / Г.Н. Елманов [и др.]; под общ. ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.
25. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. – М.: Metallurgia, 1995. – 480 с.
26. Штремель. Прочность сплавов. Ч.1. Дефекты решетки. – М.: МИСИС, 1999. – 384 с.

Рецензенты:

Сидоров В.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал, г. Калуга.

Антонюк Ф.И., д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал, г. Калуга.