

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. В. В. Гинзбург, Л. И. Маневич

**К ТЕОРИИ ДИСЛОКАЦИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

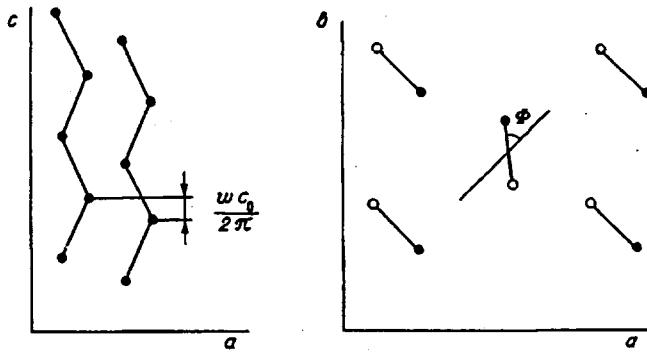
Предложена динамическая модель полимерного кристалла, позволяющая аналитически исследовать молекулярный механизм развития пластической деформации. На примере полистилена рассмотрены краевые дислокации в таких кристаллах, характеризующиеся вектором Бюргерса, параллельным или перпендикулярным оси молекулы. В рамках скалярной модели, применимость которой определяется сильной анизотропией кристалла, исследовано поведение краевых дислокаций, рассчитан пайерловский барьер, препятствующий их свободному движению. Показано, что в первом случае для сильно анизотропных кристаллов барьер Пайерлса существенно меньше, в то время как энергия самой дислокации существенно выше, чем во втором случае. На основании этого сделан вывод, что при пластическом скольжении вдоль цепей лимитирующей стадией развития процесса пластической деформации является не преодоление барьера Пайерлса для свободных дислокаций, а диссоциация дислокационных диполей.

Проблема пластической деформации в полимерных монокристаллах стала особенно актуальна в последние годы в связи с широким использованием сильно анизотропных волокон, по своим свойствам все более приближающихся к идеальным кристаллам.

Как известно, пластическая деформация обусловливается появлением и движением дислокаций, поэтому именно эти дефекты рассматриваются в первую очередь во всех молекулярных моделях кристаллов. Для случая среды, близкой к изотропной, построена теория, связывающая предел текучести с упругими характеристиками кристалла — модулем Юнга и коэффициентом Пуассона [1—3]. Однако для сильно анизотропных сред данная теория должна быть значительно модифицирована, поскольку различные возможные направления скольжения существенно неравноправны.

Как показано в работе [4], для сильно анизотропных кристаллов (а полимерные кристаллы обладают очень сильной анизотропией ввиду слабости межмолекулярного взаимодействия по сравнению с внутримолекулярным) можно приблизенно разделить движения в x - и y -направлениях и рассматривать в каждом приближении по соответствующему малому параметру фактически скалярные модели. При этом дислокации с вектором Бюргерса, параллельным оси цепи (краевые и винтовые), характеризуются полем смещений атомов по направлению оси. Именно этот случай будет в основном анализироваться в настоящей работе, хотя большая часть полученных результатов применима и для дислокаций с вектором Бюргерса, перпендикулярным оси цепи.

Для исследования дислокаций в кристалле ПЭ в настоящей работе использован метод, аналогичный методу, который применялся при изучении вакансий [5]. На основе модельного потенциала взаимодействия записаны



Структура орторомбического кристалла полиэтилена и динамические переменные.
 Φ — угол поворота атома в плоскости, перпендикулярной плоскости цепи, w — смещение в направлении оси

уравнения равновесия и движения кристалла. Анализируется частное решение, описывающее краевую дислокацию, рассчитываются форма и энергия дефекта, определяется предел текучести.

Потенциалы взаимодействия цепей и уравнения равновесия

Рассмотрим орторомбический кристалл (рисунок). Как было указано в работах [5, 6], межмолекулярное взаимодействие в таком кристалле должно описываться выражением, инвариантным относительно определенных преобразований симметрии. Согласно работе [6], модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия, удовлетворяющий всем симметрийным требованиям, может быть наиболее просто записан в виде

$$U(1, 2) = + \int ds [a(1 - \cos [\Phi_1(s) - \Phi_2(s)]) \cos [(2\pi/c_0)(U_1(s) - U_2(s))] + \\ + b(1 - \cos 4\Phi_1(s) \cos 4\Phi_2(s)) + c(1 - \cos 2\Phi_1(s) \cos 2\Phi_2(s))], \quad (1)$$

где Φ — угол поворота в плоскости (ab) , отсчитываемый для четной подрешетки по часовой стрелке, для нечетной — против часовой стрелки, $w = (2\pi U/c_0)$ — нормированное на элементарную длину ячейки смещение в направлении оси цепи. В рассматриваемой модели группы CH_2 заменены точечными массами, так как при не слишком высоких температурах колебания боковых групп не вносят большого вклада в динамику кристалла.

Внутримолекулярное взаимодействие записывается в гармоническом приближении и имеет вид

$$V = \int ds [(k_1/2)\Phi_s^2 + (k_2/2)w_s^2] \quad (2)$$

Коэффициенты a, b, c, k_1, k_2 , рассчитанные на основе данных о колебательном спектре кристалла ПЭ, равны (кДж/моль): $k_1 = 1,15 \cdot 10^3$, $k_2 = 4,5 \cdot 10^3$, $a = 0,74$; $b = 1,55$; $c = 0,16$.

В случае, когда повороты групп CH_2 отсутствуют и допускаются только их смещения, потенциал взаимодействия упрощается и принимает вид

$$V(1, 2) = a \sum_n (1 - \cos 2\pi f_n), \quad (3)$$

где $f_n = (U_n(1) - U_n(2))/c_0$.

Рассмотрим кристалл с одной краевой дислокацией. Пусть линия дислокации параллельна оси X и проходит через начало координат. В этом случае можно рассматривать плоскую задачу и исследовать поле смещений

$U(Y, Z)$. Вдали от ядра дислокации функция U подчиняется линейному уравнению равновесия

$$EU_{zz} + GU_{yy} = 0, \quad (4)$$

где $G = a^2(2\pi)^2$, $E = k_2^2(2\pi)^2$.

Условие разрыва при обходе вокруг линии дислокации имеет вид

$$\int U dl = \int \left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right) \Big|_{y=0} dZ = b. \quad (5)$$

Здесь $b = c_0$.

Примем для упрощения, что решетка квадратная, т. е. $a = b$. Тогда можно ввести безразмерные координаты и смещения $u = U/b$, $z = Z/b$, $y = Y/b$. В этих обозначениях при отсутствии внешнего сдвигового напряжения плотность энергии (энергия единицы длины) кристалла имеет вид (в дальнейшем для удобства вместо термина «плотность энергии» в ряде случаев будет использоваться просто «энергия», вместо «плотность гамильтониана» — «гамильтониан»)

$$H = \frac{Gb^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - \cos 2\pi f(z)) dz + \iint_{-\infty}^{+\infty} f'(z) f'(z') Q(z - z') dz dz', \quad (6)$$

где $f(z) = \Delta U(z)/2\pi$, ΔU — разность смещений сверху и снизу от плоскости сдвига, а $Q(z - z')$ — некоторая функция, вид которой будет определен далее. Первый член описывает энергию негармонического взаимодействия цепей вблизи ядра дефекта, где смещения достаточно велики, второй же обусловлен возникновением во всем кристалле упругих полей смещений. Так как $f(z)$ задает полностью поле смещений на границе двух частей кристалла, для каждой из них получается полностью определенная статическая задача теории упругости. В рамках линейного континуального рассмотрения для области $-\infty < z < +\infty$, $0 < y < +\infty$ приходим к следующей задаче:

$$Eu_{zz} + Gu_{yy} = 0$$

$$u \Big|_{y=0} = f(z)/2 \quad (7)$$

$$u_y, u_z \rightarrow 0 \text{ при } y, z \rightarrow \infty$$

Решение этой задачи дается формулой

$$u = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (f(\xi)/2) \operatorname{arcctg} \frac{\epsilon y}{z - \xi} d\xi, \quad (8)$$

где $\epsilon = \sqrt{E/G}$. Аналогично для полуплоскости $y < 0$ решение имеет вид

$$u = (1/2) - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (f(\xi)/2) \operatorname{arcctg} \frac{\epsilon y}{z - \xi} d\xi \quad (9)$$

Предлагаемый ниже подход аналогичен подходу Пайерлса, развитому для среды, близкой к изотропной. Суммируя упругую энергию во всем кристалле, кроме линии сдвига, можно получить выражение для функции $Q(z - z')$, имеющей смысл потенциальной энергии взаимодействия дислокаций с единичным вектором Бюргерса, расстояние между которыми равно $|z - z'|$. В силу симметрии энергии верхней и нижней половин кристалла равны и для вычисления полной энергии достаточно просто взять удвоенную энергию верхней части

$$\begin{aligned}
E_{el} &= 2b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{+r} dy \left[\frac{E}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{G}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right] = \\
&= \sqrt{EG} b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{+R} dY \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta f(\xi) f(\eta) \frac{(z - \xi)(z - \eta) - Y^2}{[(z - \xi)^2 + Y^2][(z - \eta)^2 + Y^2]} = \right. \\
&\quad \left. = \frac{\sqrt{EG}}{4\pi} b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta f(\xi) f(\eta) \ln [R/|\xi - \eta|], \right]
\end{aligned} \tag{10}$$

где $Y = \varepsilon y$, r — линейный размер кристалла в y -направлении, $R = \varepsilon r$.

$$Q(z - z') = \frac{\sqrt{EG}}{4\pi} b^2 \ln \frac{R}{|z - z'|} \tag{11}$$

Варьируя функционал энергии H по f , можно получить интегральное нелинейное уравнение равновесия. Функция $f(z)$, минимизирующая H при заданных граничных условиях, описывает сдвиг верхней полуплоскости относительно нижней.

Заметим, что функционал H записан для случая, когда внешние сдвиговые поля отсутствуют. Наличие внешнего сдвигового поля существенно изменяет вид гамильтонiana.

ЗАВИСИМОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ ОТ ВНЕШНЕГО СДВИГОВОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Рассмотрим отдельно два случая: сдвиговое напряжение приложено только к плоскости дислокации (сосредоточенный сдвиг) и сдвиговое напряжение приложено равномерно ко всему кристаллу. Очевидно, что в этих случаях кристалл нагружен по-разному и следует ожидать, что свойства дислокации будут также различаться.

Сосредоточенный сдвиг. В случае, когда сдвигающее напряжение действует только в плоскости $y = 0$, в выражение для плотности энергии H (6) добавляется дополнительный член $-b^2 \int \tau f(z) dz$, характеризующий работу внешней силы по сдвигу одной половины кристалла относительно другой. Упругое же поле смещений кристалла по-прежнему описывается тем же вторым членом формулы (6) и не претерпевает никаких изменений.

Варьируя $H - b^2 \int \tau f(z) dz$ по f , получаем уравнение равновесия в виде

$$(G/2\pi) \sin 2\pi f(z) - \tau - (\sqrt{EG}/2\pi) \int f'(z') \ln [R/|z - z'|] dz' = 0 \tag{12}$$

В случае, когда на плоскости $y = 0$ находится одна дислокация, граничные условия могут быть, например, такими:

$$f(-\infty) = 0, \quad f(+\infty) = 1 \tag{13}$$

Целесообразно представить скачок смещений $f(z)$ в виде суммы двух членов, один из которых (f_0) описывает постоянный по всей оси $y = 0$ сдвиг верхней половины кристалла относительно нижней, а другой (f_1) связан непосредственно с дислокацией. Тогда легко получить, что

$$f_0 = (1/2\pi) \arcsin (2\pi\tau/G) \tag{14}$$

Для отыскания f_1 используем вариационный метод — отыскание оптимизирующей функции в некотором классе функций, обладающих требуемыми свойствами и удовлетворяющих граничным условиям. В данном случае выбираем этот класс функций, записывая $f_1(z)$ в виде

$$f_1(z) = (1/\pi) ((\pi/2) + \operatorname{arctg} [\lambda(z - X)]) \tag{15}$$

Здесь λ — величина, обратная ширине ядра дислокации, X — положение центра дислокации. После подстановки в уравнение (6) выражений (14) — (15) и дифференцирования по λ и X для определения ширины дислокации и ее равновесного положения получим

$$(\partial H / \partial \lambda) = (\sqrt{EG} / 4\pi\lambda) - (1/2 \pi\lambda^2) \sqrt{G^2 - (2\pi\tau)^2} = 0 \quad (16)$$

Приравнивая производную $(\partial H / \partial \lambda)$ нулю, можно найти равновесную обратную ширину дислокации, которая равна

$$\lambda_e(\tau) = 2 \sqrt{\frac{G^2 - (2\pi\tau)^2}{EG}} \quad (17)$$

$$(\partial H / \partial X) = -\tau \quad (18)$$

При ненулевом напряжении сдвига дислокация не имеет равновесного положения и стремится уйти на бесконечность — такой вывод следует из континуальной теории.

Равномерно распределенное сдвигающее напряжение. В этом случае весь кристалл равномерно деформируется и дислокация развивается на фоне однородного сдвига. Обозначим $v(z, y) = u(z, y) - u_0y$, где $u_0 = (1/2\pi) \arcsin(2\pi\tau/G)$. Линеаризация уравнений равновесия приводит к следующей задаче теории упругости в области $y > 0$:

$$Ev_{zz} + G'v_{yy} = 0$$

$$v|_{y=0} = (f_1(z)/2)$$

(19)

$$v_z, v_y \rightarrow 0 \text{ при } y, z \rightarrow \infty$$

Здесь $G' = \sqrt{G^2 - (2\pi\tau)^2}$. Поскольку система (19) полностью аналогична системе (7), только вместо G фигурирует G' , гамильтониан (6) должен быть модифицирован: в последнем члене вместо G также должно быть G'

$$H = \frac{G' b^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[(1 - \cos 2\pi f(z)) - \frac{\tau}{2\pi G'} \sin 2\pi f_1(z) - \frac{\tau}{G'} f_1(z) \right] dz + \\ + \frac{b^2 \sqrt{EG'}}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1'(z) f_1'(z') \ln [R/|z - z'|] dz dz' \quad (20)$$

Решение ищется в виде

$$f_1(z) = (1/\pi) ((\pi/2) + \operatorname{arctg} [\lambda(z - X)]) \quad (21)$$

Зависимость H от X вновь получается такой же, как и в предыдущем случае — $(\partial H / \partial X) = -\tau$, но величина λ на этот раз другая:

$$\lambda_e(\tau) = 2 \sqrt{(G'^2/EG')} = 2 \sqrt{(G'/E)}$$

Проанализируем теперь роль дискретности кристаллической решетки при определении свойств дислокаций. Как известно, переход к континуальной модели допустим лишь в случае, когда изменение функции на масштабах порядка одного межатомного расстояния достаточно мало, т. е. функция меняется очень плавно. В этом случае ошибка от замены конечных разностей производными, а дискретной функции — непрерывной будет достаточно мала.

Для случая дислокации описанного выше типа (краевая, с вектором Бюргерса вдоль цепи) критерий правильности применения континуального приближения дает оценка величины λ . Так как λ^{-1} — ширина области, в

которой происходит резкое изменение функции $f(z)$, при выполнении неравенства $\lambda \ll 1$ континуальное приближение полностью оправдано. Учитывая, что $\lambda_0 = 2\sqrt{G/E}$, $G \ll E$, можно считать это условие выполненным.

Для дислокаций с вектором Бюргерса, перпендикулярным оси цепи, как уже упоминалось, могут быть записаны те же уравнения, что и для дислокаций с вектором Бюргерса вдоль оси. Однако в этом случае оба упругих модуля E_1 и G_1 связаны уже со взаимодействиями одной природы — межмолекулярными. Поэтому отношение G_1/E_1 не является малым параметром, ширина ядра дислокации близка к единице, а следовательно, возникает вопрос о применимости континуальной теории.

Учет дискретности кристаллической решетки привел к введению Пайерлсом понятия предела текучести τ_c . При напряжениях сдвига меньших τ_c дислокация в кристалле имеет бесконечно много метастабильных равновесных положений и может двигаться под действием внешнего поля лишь диффузационно, преодолевая барьеры за счет теплового возбуждения. При напряжениях больших τ_c дислокация движется по кристаллу свободно.

Для вывода аналитической зависимости предела текучести от характеристик кристалла необходимо в формуле (6) провести замену интегрирования по z суммированием, используя формулу суммирования Пуассона

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \cos(2\pi kx) \quad (22)$$

Если в формуле (22) удержать только член с $k=0$, то получится как раз выражение (6). Для учета дискретности следует взять поправочный член $k = \pm 1$, вклад же последующих членов оказывается несущественным. При этом в первом слагаемом в выражении (6), связанном с нелинейным взаимодействием атомов вблизи плоскости скольжения, добавляется еще один член вида

$$\delta H_1 = \frac{G' b^2}{\pi} \exp(-2\pi/\lambda) \cos(2\pi X) \quad (23)$$

Дифференцируя гамильтониан (6) — (23) по X и приравнивая производную нулю, можно найти все равновесные положения центра дислокации. Такие равновесные положения существуют лишь при напряжениях сдвига, меньших

$$\tau_c = (2G/\lambda) \exp(-2\pi/\lambda) \quad (24)$$

(поскольку внешние напряжения малы, нет необходимости делать различие между G и G').

Для анизотропных кристаллов, где $G \ll E$, $\lambda \ll 1$, предел текучести оказывается настолько мал, что в большинстве случаев можно считать его равным нулю. Так, если $\lambda = 0,1$, то $\tau_c \approx 10^{-20} G$.

Таким образом, в сильно анизотропных кристаллах, какими являются кристаллы полимеров, дислокации передвигаются вдоль цепей совершенно свободно, что означает возможность пластического деформирования кристалла без приложения существенных сдвиговых нагрузок. В то же время для описания реальной пластичности таких кристаллов недостаточно рассматривать поведение свободных дислокаций. Следует анализировать взаимодействие дислокаций, и предложенная молекулярная модель позволяет это сделать. В частности, существенную роль в процессе развития пластической деформации играют дислокационные диполи, анализ которых требует дополнительного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank F. C.//Disc. Faraday Soc. 1949. V. 5. № 1. P. 48.
2. Nabarro F. R. N. Theory of Crystal Dislocations. London; New York, 1967.
3. Косевич А. М. Основы динамики кристаллической решетки. Киев, 1982.
4. Маневич Л. И., Павленко А. В., Коблик С. Г. Асимптотические методы в теории упругости ортотропного тела. Киев, 1982. 152 с.
5. Гинзбург В. В., Мацевич Л. И.//Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2414.
6. Гинзбург В. В.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2351.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
11.02.92

V. V. Ginzburg, L. I. Manevich

TO THE THEORY OF DISLOCATIONS IN POLYMER CRYSTALS

Summary

Dynamic model of the polymer crystal is proposed permitting to study analitically the molecular mechanism of the development of the plastic strain. The boundary dislocations in such crystals characterized by the Burgers vector being parallel or perpendicular to the molecule axis are considered for PE. In the framework of the scalar model (being valid due to the strong anisotropy of a crystal) the behavior of boundary dislocations was studied and the Pierls barrier preventing their free motion was calculated. For the first case for strongly anisotropic crystals the Pierls barrier is essentially lower, than in the second one, while the energy of the dislocation is essentially higher. On the base of this fact the conclusion was made, that for the plastic slip along chains the limiting stage of the development of the process of plastic strain is not overcoming of the Pierls barrier, for free dislocations, but dissociation of dislocational dipoles.