

УДК 541.64:539.2

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

ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ДИПОЛИ В ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Предложена молекулярная модель дислокационных диполей в сильно анизотропных полимерных кристаллах. Для случая краевых дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным оси цепи, выведено выражение для энергии диполя как функции расстояния между центрами составляющих его дислокаций. Рассчитана зависимость напряжения диссоциации диполя от расстояния между плоскостями составляющих его дислокаций. На основании полученных данных сделан вывод о том, что процесс диссоциации диполей в сильно анизотропных кристаллах может быть лимитирующей стадией развития пластической деформации, обусловленной относительным скольжением полимерных цепей.

В работе [1] анализировалось поведение дислокаций в полимерных кристаллах на основе данных о потенциалах межмолекулярного взаимодействия и с использованием малых параметров, отражающих сильную анизотропию таких кристаллов. Было показано, что пайерлсовский барьер для движения свободных дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным осям молекул, оказывается на много порядков меньше модуля сдвига, так что при любых реальных сдвиговых напряжениях свободные дислокации могут беспрепятственно передвигаться по кристаллу.

В то же время при низких температурах и малых нагрузках равновесное существование свободных дислокаций в кристалле невозможно. Согласно теориям двумерного дислокационного плавления [2, 3], в кристаллической фазе дислокации равновесно образуют пары — дислокационные диполи, так что суммарный вектор Бюргерса системы равен нулю. Поэтому приложение нагрузки к кристаллу при низких температурах воздействует не на свободные дислокации, а именно на диполи. Изучение поведения диполей под действием сдвиговых напряжений и является целью настоящей работы.

Модель. Рассмотрим двумерную систему прямых цепей (рис. 1). Оси цепей параллельны оси Z декартовой системы координат. Атомы могут двигаться параллельно оси Z (скалярная модель), так что дислокации характеризуются вектором Бюргерса, имеющим лишь ненулевую Z -компоненту. Как было показано в работе [1], эта модель описывает поведение сильно анизотропных полимерных кристаллов (например, ПЭ), если рассматривать низкие температуры, когда заморожены вращения в боковых группах, и если ограничиться анализом мод, не содержащих крутильную компоненту. В этом случае потенциальная энергия внутримолекулярного взаимодействия имеет вид

$$V = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} v(u_{n+1} - u_n) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{E}{2} (u_n - u_{n+1})^2, \quad (1)$$

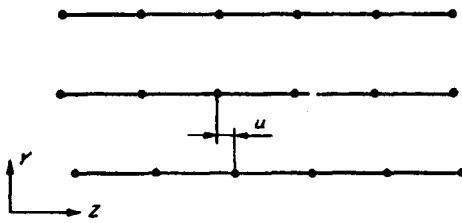


Рис. 1. Модельный полимерный кристалл с прямыми цепями. Ось Z направлена параллельно осям цепей

где E — модуль Юнга для растяжения в направлении оси Z . Межмолекулярное взаимодействие описывается потенциалом Френкеля — Конторовой

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

Здесь $f_n = (u_n(1) - u_n(2))/b$; b — расстояние между соседними цепями, $A = Gb^2/(2\pi)^2$, G — модуль сдвига, u — смещение атома параллельно оси цепи.

Упругое поле смещений во всем пространстве, возникающее из-за наличия единичной дислокации, было вычислено в работе [1] и имеет вид

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2\pi} \sum_{-\infty}^{+\infty} (f(\xi)/2) \operatorname{arcctg} \frac{\varepsilon(y - 1/2)}{z - \xi} d\xi, \quad y > 0 \\ u &= (1/2) - \frac{1}{2\pi} \sum_{-\infty}^{+\infty} (f(\xi)/2) \operatorname{arcctg} \frac{\varepsilon(y + 1/2)}{z - \xi} d\xi, \quad y > 0 \\ f(\xi) &= (1/2\pi) ((\pi/2) + \operatorname{arctg} [\lambda(\xi - X_0)]), \quad \varepsilon = \sqrt{E/G} \end{aligned} \quad (3)$$

Как было показано [1], движение свободной дислокации происходит практически беспрепятственно, поскольку барьер Пайерлса исчезающе мал. В связи с этим дислокация либо быстро выходит на поверхность кристалла, либо, столкнувшись с такой же дислокацией противоположного знака, образует устойчивое соединение — диполь. Рассмотрим поведение дислокации в таких диполях более подробно.

Дислокационный диполь — упругое поле, форма, энергия. Рассмотрим кристалл, содержащий две дислокации с равными по модулю и противоположными по знаку векторами Бюргерса, к которому приложено однородное сдвиговое напряжение τ . В этом случае дислокация существует на фоне однородного сдвига, и упругое поле в кристалле дается формулой

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\operatorname{arctg} [\lambda(\varepsilon - X_0)]) \operatorname{arcctg} \left(\frac{\varepsilon(y - Y_0 - 1/2)}{z - \xi} \right) d\xi - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\operatorname{arctg} [\lambda(\xi + X_0)]) \operatorname{arcctg} \left(\frac{\varepsilon(y + Y_0 - 1/2)}{z - \xi} \right) d\xi + \frac{\tau y}{G} \\ &\quad (y > Y_0) \\ u &= 1 - \frac{1}{4\pi^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\operatorname{arctg} [\lambda(\xi - X_0)]) \operatorname{arcctg} \left(\frac{\varepsilon(y - Y_0 + 1/2)}{x - \xi} \right) d\xi - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\operatorname{arctg} [\lambda(\xi + X_0)]) \operatorname{arcctg} \left(\frac{\varepsilon(y + Y_0 - 1/2)}{z - \xi} \right) d\xi + \frac{\tau y}{G} \\ &\quad (-Y_0 < y < Y_0) \end{aligned} \quad (4)$$

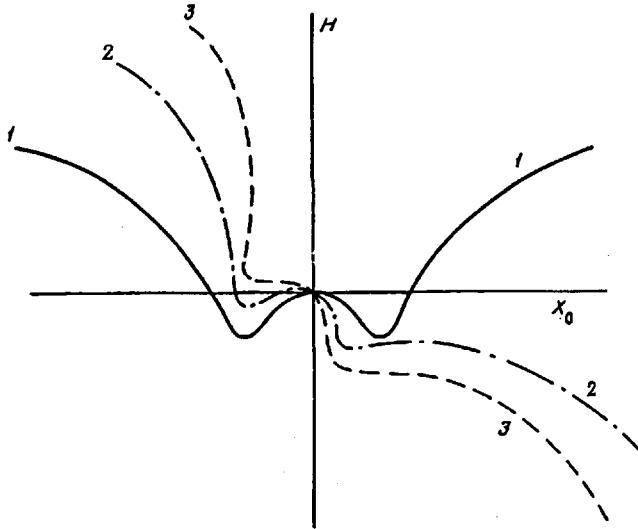


Рис. 2. Зависимость энергии диполя от расстояния между центрами дислокаций для трех различных внешних сдвиговых напряжений: 1 — $\tau = 0$; 2 — $\tau < \tau_{dis}$; 3 — $\tau = \tau_{dis}$

$$u = -\frac{1}{4\pi^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\operatorname{arctg} [\lambda(\xi - X_0)]) \operatorname{arcctg} \left(\frac{\epsilon(y - Y_0 + 1/2)}{x - \xi} \right) d\xi + \\ + \frac{1}{4\pi^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} (\operatorname{arctg} [\lambda(\xi + X_0)]) \operatorname{arcctg} \left(\frac{\epsilon(y + Y_0 + 1/2)}{z - \xi} \right) d\xi + \frac{\tau y}{G} \\ (y < -Y_0)$$

(у принимает только полуцелые значения). Здесь λ — ширина ядра дислокации; центры дислокаций расположены в точках $(-X_0, -Y_0)$ и (X_0, Y_0) ; G — модуль сдвига.

Учитывая, что ширина ядра дислокации достаточно велика, так что поле смещений меняется плавно, при вычислении энергии диполей с $Y_0 \geq 1$ можно перейти от суммирования по y и z к интегрированию по пространству.

Тогда упругая энергия кристалла с одним диполем определяется интегралом

$$E_d = b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{+\infty} dy \left[\frac{E}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{G}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где поле смещений u дается формулой (4). Вычисляя интеграл (5) и добавляя к нему удвоенную энергию ядра дислокации и работу внешних сдвигающих сил, получаем полную энергию диполя

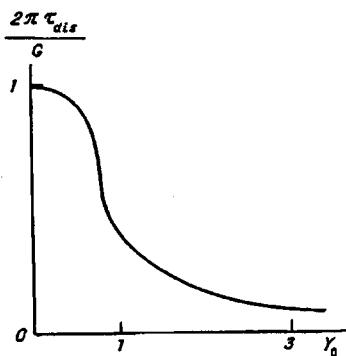
$$H = b^2 \left[\frac{\sqrt{EG'}}{4\pi} (\ln [\lambda^2 (X_0^2 + \epsilon^2 Y_0^2)] - \cos 2\theta) + \tau X_0 + \frac{G}{\pi\lambda} \right], \quad (6)$$

где $\epsilon = \sqrt{E/G}$, $\cos \theta = X_0 / \sqrt{X_0^2 + \epsilon^2 Y_0^2}$, $G' = \sqrt{G^2 - (2\pi\tau)^2}$.

Схематически зависимость энергии диполя от расстояния между центрами дислокаций для разных внешних сдвиговых напряжений показана на рис. 2.

Выражение, описывающее зависимость упругой энергии диполя от рас-

Рис. 3. Зависимость напряжения диссоциации диполя от расстояния между плоскостями составляющих его дислокаций



стояния между центрами составляющих его дислокаций, в рассматриваемом случае кристалла с сильной анизотропией сходно с соответствующим выражением, полученным для изотропной среды. Отличие заключается лишь в том, что в анизотропном случае «меняется метрика»: роль расстояния между центрами дислокаций играет величина $R_0' = 2(X_0^2 + \epsilon^2 Y_0^2)^{1/2}$.

Определим теперь ширину ядра дислокации и равновесные положения центра диполя. Нетрудно видеть, что дифференцирование H по λ и приравнивание нулю производной приведут к тем же результатам, что и в случае единичной дислокации

$$(\partial H / \partial \lambda) = \frac{\sqrt{EG'}}{2\pi\lambda} - \frac{G'}{\pi\lambda^2} = 0 \quad (7)$$

$$\lambda = 2\sqrt{G'/E} \quad (8)$$

Дифференцирование же по X_0 приведет к следующему уравнению:

$$(\partial H / \partial X_0) = \frac{\sqrt{EG'}}{2\pi} \frac{X_0(X_0^2 - \epsilon^2 Y_0^2)}{(X_0^2 + \epsilon^2 Y_0^2)^2} - \tau = 0 \quad (9)$$

При $\tau = 0$ уравнение (9) имеет три решения: $X_0 = \pm \epsilon Y_0$ — устойчивые положения равновесия, $X_0 = 0$ — неустойчивое положение равновесия.

С использованием формулы (6) для кристаллического ПЭ рассчитана плотность энергии диполя с $Y_0 = 1$, $X_0 = \epsilon$, составленного из двух дислокаций с векторами Бюргерса, параллельными оси Z и по модулю равными единице. Диполь с $Y_0 = 1$ представляет собой бивакансационную струну, описанную в работе [5]. Энергия диполя по результатам настоящей работы равна 84 кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами работы [5].

Найдем теперь то напряжение, при котором диполь диссоциирует, для чего проанализируем уравнение (9). Это уравнение относительно X_0 — четвертой степени при $\tau \neq 0$ и кубическое при $\tau = 0$. Выбор τ определяет равновесные положения диполя при заданном Y_0 , но можно также исследовать поведение τ в зависимости от X_0 . Введя безразмерные переменные $\sigma = 2\pi\tau/G'$, $x = X_0/\epsilon Y_0$, получим соотношение

$$\sigma = \frac{x(x^2 - 1)}{(x^2 + 1)^2} \frac{1}{Y_0} \quad (10)$$

Напряжение диссоциации диполя определяется как максимальное значение правой части формулы (10), так как это наибольшее возможное

напряжение, при котором диполь еще может находиться в метастабильном положении равновесия. Приравнивая нулю производную правой части по x , можно определить величину x_{kp}

$$x_{kp} = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{5} - 2}{2}} \quad (11)$$

Отсюда получается зависимость напряжения диссоциации диполя от расстояния между плоскостями скольжения

$$\sigma \approx (\sqrt{2}/5) (1/Y_0) \approx 0,3 (1/Y_0) \quad (12)$$

Этот результат неплохо согласуется с данными численного моделирования диссоциации диполей, составленных из краевых дислокаций противоположного знака, в кристалле с объемноцентрированной кубической решеткой [6].

Зависимость напряжений диссоциации диполя от расстояния между плоскостями составляющих его дислокаций показана на рис. 3. Следует заметить, что напряжение диссоциаций диполя зависит только от расстояния между плоскостями дислокаций и модуля сдвига, но не зависит от модуля Юнга, поэтому оно одинаково для диполей с вектором Бюргерса, направленным параллельно оси цепи и перпендикулярно ей. Однако во втором случае дислокации имеют достаточно высокий (0,01—0,1)G барьер Пайерлса, поэтому диссоциация диполей сама по себе не является достаточным условием развития процесса пластической деформации посредством движения таких дислокаций.

Использование для описания дислокаций в сильно анизотропном полимерном кристалле скалярной модели, в рамках которой рассматриваются только смещения атомов в направлении, параллельном оси цепи, позволяет существенно упростить расчет упругих полей в кристалле с дислокациями, а также основных характеристик, связанных с подвижностью дислокаций в кристалле. Рассматриваемые дислокации имеют достаточно большую энергию образования и, следовательно, неравновесны, однако, обладая значительной подвижностью, способны вызывать пластическую деформацию уже при очень малых сдвиговых напряжениях. Дислокации образуют более устойчивые образования — диполи, которые диссоциируют при сравнительно высоких напряжениях, всего на 1—2 порядка меньше модуля сдвига. На основании этого может быть сделан вывод о том, что пластическая деформация сдвига в направлении, параллельном цепям в полимерном кристалле, лимитируется диссоциацией диполей.

Рассматриваемая модель может быть обобщена на случай неоднородного распределения сдвиговых нагрузок в пространстве. В связи с этим представляется актуальным исследование поведения дислокационных диполей вблизи конца плоской трещины.

Авторы выражают благодарность В. В. Смирнову за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург В. В., Маневич Л. И.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 91.
2. Kosterlitz J. M., Thouless D. J.//J. Phys. C. 1973. V. 6. № 7. P. 1181.
3. Strandburg K. J.//Rev. Modern Phys. 1988. V. 60. № 1. P. 162.
4. Bottani C. E., Jacona M.//J. Phys. Condensed Matter. 1989. V. 1. № 44. P. 8337.
5. Рыжикова Н. Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: МФТИ, 1990. 167 с.
6. Tichy G., Essmann U.//Philos. Mag. B. 1989. V. 60. № 4. P. 503.

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

Поступила в редакцию
11.02.92

V. V. Ginzburg, L. I. Manevich

DISLOCATIONAL Dipoles IN POLYMER CRYSTALS

S u m m a r y

The molecular model of dislocational dipoles in strongly anisotropic polymer crystals is proposed. For the case of boundary dislocations with the Bürgers vector being parallel to the chain axis the expression for the dipole energy is derived as a function of the distance between the centres of its dislocational components. The dependence of the stress of dipole dislocation on the distance between the planes of these dislocations is calculated. On the base of obtained data the conclusion is made, that the process of dipoles dissociation in strongly anisotropic crystals can be a limiting stage of the development of the plastic strain being a result of the relative slip of polymer chains.