

УДК 538.951—405

## ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ КАК ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

А. К. Хитрин

Показано, что в кинетических моделях хрупкого разрушения образование трещин может рассматриваться как конденсация газа дефектов.

При кинетическом описании процесса хрупкого разрушения твердых тел под действием внешней нагрузки [1] необходимо учитывать два основных фактора: 1) зависимость скорости разрыва отдельной связи от приложенного к ней напряжения; 2) перераспределение напряжений в процессе разрушения образца. Зависимость скорости разрыва от напряжения находит естественное объяснение, если принять, что разрыв связи происходит по термофлуктуационному механизму. В этом случае можно считать, что напряжение снижает барьер разрыва связи, а скорость разрыва экспоненциально зависит от приложенного напряжения. Расчет напряжений на связях в нагруженном образце, часть связей в котором порвана, представляет собой сложную задачу механики неупорядоченных сред, точное решение которой возможно лишь в некоторых простейших случаях. Так, в разделе 2 будет рассмотрена простая двумерная модель, в которой разрыв связи вызывает изменение напряжений только на соседних с ней связях.

При статистическом описании, т. е. в том случае когда мы рассматриваем ансамбль разрушающихся образцов, процесс разрушения можно представлять как совокупность химических реакций. Каждая конфигурация, которую можно задать, указав какие связи порваны, представляет собой отдельное «вещество», которое может с различными скоростями переходить в новые «вещества», соответствующие разрыву еще одной связи. Отличие от обычных задач химической кинетики состоит лишь в огромном количестве  $2^N$  химических соединений, участвующих в реакциях ( $N$  — число связей в образце).

Если нас интересует скорость накопления разрывов, то необходимо учитывать, что скорость разрыва каждой связи определяется конфигурацией ее окружения, и, таким образом, суммарная скорость накопления разрывов есть скорость обрыва связи, усредненная по конфигурациям с правильными статистическими весами. Следовательно, основной задачей становится вычисление статистических весов различных конфигураций при заданной глубине превращения, т. е. количестве порванных связей. Общий подход к решению этой задачи рассматривается в разделе 1.

На качественном уровне процесс разрушения можно представить следующим образом. При разрыве связи увеличивается напряжение на некоторых из соседних с ней связей и повышается вероятность их обрыва. Пока число порванных связей мало, мала и доля перенапряженных связей и новые разрывы с большей вероятностью происходят вдали от уже имеющихся. На начальной стадии процесс разрушения протекает гомогенно. При достижении некоторой концентрации разрывов с большей вероятностью начинают происходить разрывы связей, соседних с уже порванными, и образуются области с повышенной концентрацией разрывов. Процесс разрушения становится гетерогенным. Ситуация здесь напоми-

нает конкуренцию двух вкладов в свободную энергию — изменения энтропии и энтропии при фазовом переходе газ—жидкость. В настоящей работе будет показано, что такая аналогия является точной и, следовательно, образование трещин можно интерпретировать как конденсацию газа дефектов, частицы которого представляют разорванные связи.

## 1. Общий подход

Рассмотрим твердое тело, состоящее из атомов, соединенных химическими связями. Число связей  $N$ . Каждая из них может рваться необратимым образом со скоростью (вероятностью в единицу времени), определяемой конфигурацией окружения

$$W_i = W_i^0 \prod_j' W_{ij}, \quad (1)$$

где  $W_i$  — скорость разрыва связи с номером  $i$ ;  $W_i^0$  — скорость ее разрыва в случае, если бы все остальные связи были целыми (в дальнейшем для простоты будем рассматривать только один тип рвущихся связей, т. е.  $W_i^0 = W^0$ );  $W_{ij}$  показывает, во сколько раз разрыв связи  $j$  меняет скорость разрыва связи  $i$ , и является некоторой функцией их координат; штрих в произведении показывает, что учитываются вклады от порванных связей. Конфигурация определяется указанием связей, которые порваны. То, что влияние окружения выбрано в специальной [мультипликативной] форме (1), отражает довольно общую ситуацию, если принять, что энергия связи много больше ее изменения за счет взаимодействия с соседними связями. Эти взаимодействия дают небольшие вклады в энергетический барьер разрыва связи (при этом изменение скорости может быть большим), из аддитивности таких вкладов и следует (1).

Введем для каждой связи  $i$  число  $n_i = 0$ , если связь целая, и  $n_i = 1$ , если связь порвана. Тогда (1) можно переписать в виде

$$W_i = W^0 \prod_j e^{-\varepsilon_{ij} n_j} = W^0 e^{-\sum_j \varepsilon_{ij} n_j}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{ij} = -\ln W_{ij}. \quad (3)$$

Теперь для каждой конфигурации  $\Omega$  мы можем определить потенциал

$$E(\Omega) = \sum_{i < j} \varepsilon_{ij} n_i n_j, \quad (4)$$

который обладает следующим свойством: если конфигурация  $\Omega''$  отличается от конфигурации  $\Omega'$  только одной дополнительной порванной связью  $i$ , то

$$e^{-(E(\Omega'') - E(\Omega'))} = e^{-\sum_j \varepsilon_{ij} n_j} = W_i, \quad (5)$$

т. е. разность значений потенциала (4) для двух конфигураций определяет скорость перехода между этими конфигурациями (здесь мы для простоты опустили множитель  $W^0$ , что соответствует переходу к безразмерному времени  $t' = W^0 t$ ).

Рассмотрим схему переходов в нашей системе (рис. 1). Здесь точками обозначены конфигурации системы,  $k$  — число порванных связей, сплошная линия — одна из возможных траекторий. Траектория определяется последовательностью разрыва связей. Имеется одна конфигурация, в которой все связи целые ( $k=0$ ), и одна, в которой все связи разорваны ( $k=N$ ). Вообще для данного  $k$  имеется  $C_N^k$  конфигураций.

Пусть система находится в одной из конфигураций  $\Omega'_k$  с  $k$  порванными связями. Вероятность (условная) того, что она перейдет в состояние  $\Omega''_{k+1}$ , отличающееся разрывом связи  $i$ , или, другими словами, что она выберет отрезок траектории  $\Omega'_k - \Omega''_{k+1}$ , есть

$$P(\Omega'_k | \Omega''_{k+1}) = \frac{W_i}{W_{\text{выход}}(\Omega'_k)} = \frac{e^{-(E(\Omega''_{k+1}) - E(\Omega'_k))}}{W_{\text{выход}}(\Omega'_k)}, \quad (6)$$

где через  $W_{\text{выход}}(\Omega)$  обозначена полная скорость ухода из состояния  $\Omega$

$$W_{\text{выход}}(\Omega'_k) = \sum_{\Omega''_{k+1}} e^{-(E(\Omega''_{k+1}) - E(\Omega'_k))}, \quad (7)$$

а суммирование производится по состояниям  $\Omega''_{k+1}$ , отличающимся от  $\Omega'_k$  одной порванной связью. Тогда вероятность (статистический вес) траектории  $\xi$  можно представить в виде

$$P(\xi) = \prod_{\text{tr } \xi} \frac{e^{-(E(\Omega''_{k+1}) - E(\Omega'_k))}}{W_{\text{выход}}(\Omega'_k)} = \frac{e^{-\Delta E}}{\prod_{\text{tr } \xi} W_{\text{выход}}(\Omega'_k)}, \quad (8)$$

где  $\Delta E$  — разница значений потенциала (4) между конечным и начальным состояниями, а произведение содержит сомножители (6) вдоль траектории  $\xi$ .

Статистический вес конфигурации  $\Omega'_k$  есть сумма по всем траекториям, выходящим из точки  $k=0$  и приходящим в состояние  $\Omega'_k$

$$P(\Omega'_k) = \sum_{\xi} P(\xi). \quad (9)$$

Поскольку в удаленных точках образца связи рвутся независимо, т. е. радиус корреляции конечен (как будет видно из дальнейшего, везде, кроме самой критической точки),  $W_{\text{выход}}(\Omega'_k)$  является термодинамической величиной и  $W_{\text{выход}}(\Omega'_k) =$

$= W_{\text{выход}}(k)$ . Таким образом, мы приходим к основному результату: относительные статистические веса конфигураций с заданным числом порванных связей  $k$  даются распределением Гиббса

$$P(\Omega'_k) \propto e^{-E(\Omega'_k)}, \quad (10)$$

где  $E(\Omega)$  определяется выражением (4). Более подробно вопрос обоснования соотношения (10) рассматривается в Приложении.

## 2. Простая двумерная модель

В качестве простого примера рассмотрим квадратную решетку связей. Скорость обрыва каждой из связей определяется только числом оборванных связей, являющихся ближайшими ее соседями (см. (1))

$$W_i = W^0 (W^1)^{m_i}, \quad (11)$$

где  $0 \leq m_i \leq 4$  — число порванных соседних со связью  $i$ , т. е. скорость обрыва каждой связи может принимать одно из пяти возможных значений в зависимости от конфигурации ближайшего окружения.

Такая ситуация приближенно соответствует следующей механической модели. Рассмотрим два слоя атомов, соединенных друг с другом и с плоскостями упругими связями (рис. 2). Связи между соседними атомами из разных слоев могут рваться, как показано на рис. 2. Система находится при постоянной деформации. Разрыв каждой из связей увеличивает напряжение на соседних с ней связях (из-за того, что плоскости ограничивают распространение возмущения, мы можем ограничиться рассмотрением ближайших соседей, чего нельзя делать в более реалистичной трехмерной

модели). Скорость разрыва связи экспоненциально зависит от приложенного к ней напряжения

$$W_i = e^{\gamma f_i}, \quad f_i = f + m_i \Delta f, \quad (12), (13)$$

где  $f$  — напряжение на связях в том случае, когда все связи целые;  $\Delta f$  — изменение напряжения на связи при обрыве одной соседней связи. Потенциал (4) в этом случае имеет вид

$$E(\Omega) = -\varepsilon_0 \sum_{(i,j)} n_i n_j, \quad \varepsilon_0 = \gamma \Delta f \quad (14), (15)$$

и соответствует гамильтониану решеточного газа с притяжением между ближайшими соседями. Диаграмма состояния решеточного газа в приближении Брэгга—Вильямса [2] приведена на рис. 3. Мы видим, что при  $\gamma \Delta f > \gamma \Delta f^{кр} = \varepsilon_0^{кр} = 1$  в системе имеет место фазовый переход типа газ—жидкость. Образование плотной фазы естественным образом может ин-

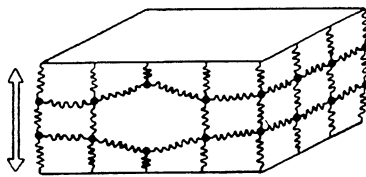


Рис. 2. Двумерная механическая модель.

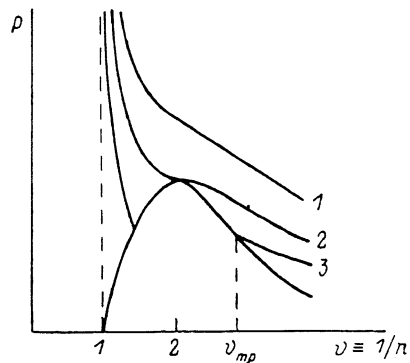


Рис. 3. Диаграмма состояния решеточного газа.  $\gamma \Delta f < 1$  (1),  $\gamma \Delta f = 1$  (2),  $\gamma \Delta f > 1$  (3).

терпретироваться как образование трещин (фазы с плотностью разрывов, близкой к единице) в нашей задаче о разрушении. При  $e^{\gamma \Delta f} \gg 1$  образование трещин происходит при достижении концентрацией разрывов значения

$$n_{тр} \equiv 1/\nu_{тр} = e^{-2\gamma \Delta f}. \quad (16)$$

Заметим, что привычные  $p$ — $\nu$ -координаты на рис. 3 использованы для наглядности и давление решеточного газа  $p$  не имеет простой аналогии в задаче о разрушении.

Учитывая, что рассматриваемая задача в точности эквивалентна двумерной модели Изинга, мы можем продвинуться дальше простого приближения среднего поля. Связь между плотностью газа дефектов (разрывов)  $n$  и намагниченностью  $M$  в модели Изинга дается выражением

$$n = 1/2 \cdot (M + 1), \quad (17)$$

а внешнее магнитное поле  $B$  играет роль свободного параметра при построении уравнения состояния (кривой сосуществования фаз соответствует  $B=0$ ). Из точного выражения Онзагера и Янга [3, 4] для спонтанной намагниченности  $M_0$  получим

$$n_{тр} = \frac{1}{2} (1 - M_0) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \text{sh} \frac{\gamma \Delta f}{2} \right)^{-4} \right\}^{1/8}, \quad (18)$$

$$\gamma \Delta f^{кр} \approx 1.76. \quad (19)$$

Второе решение ( $M = \pm M_0$ ) определяет плотность разрывов в трещинах  $(1 + M_0)/2$ . При  $e^{\gamma \Delta f} \gg 1$  (18) переходит в

$$n_{тр} \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \{ 1 - 16e^{-2\gamma \Delta f} \}^{1/8} \approx e^{-2\gamma \Delta f}, \quad (20)$$

т. е. совпадает с выражением (16), полученным в приближении среднего поля. Таким образом, при  $e^{\gamma \Delta f} \gg 1$ , т. е. вдали от критической точки, при-

близие среднего поля правильно описывает фазовый переход и тем более оно применимо в гомогенной области  $n < n_{\text{тр}}$ . Для этого случая легко написать кинетическое уравнение для скорости образования разрывов. С учетом (12), (13) получим

$$dn/dt = b(1-n)(1+(a-1)n)^2, \quad (21)$$

где

$$a = e^{\gamma \Delta f}, \quad b = e^{\gamma f}. \quad (22)$$

В области  $n < n_{\text{тр}} = a^{-2} \ll 1$

$$n(t) = \frac{1}{a} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-3abt}} - 1 \right). \quad (23)$$

Из условия  $n(t_{\text{тр}}) = n_{\text{тр}}$  найдем время  $t_{\text{тр}}$ , через которое в системе образуются трещины

$$t_{\text{тр}} = a^2 b^{-1} = e^{-\gamma(f+2\Delta f)}. \quad (24)$$

Поскольку  $\Delta f \propto f$ , это время экспоненциально зависит от приложенного напряжения. Если считать  $t_{\text{тр}}$  долговечностью образца (большую часть времени система проводит в гомогенном состоянии), то такой вывод согласуется с формулой Журкова для долговечности [1].

### 3. Обсуждение результатов

Рассмотренный подход равновесного термодинамического анализа кинетических моделей не ограничивается простой двумерной системой. Так, многие свойства сохраняются и для более реалистичных трехмерных моделей хрупкого разрушения, где заведомо отсутствуют точные решения. В гомогенной области ( $n < n_{\text{тр}} \ll 1$  при больших значениях перенапряжения  $\gamma \Delta f$ ) также применимо приближение среднего поля и потенциал (4) представим в виде суммы парных вкладов. Однако появляются и отличия от двумерного случая. При одноосном растяжении образца вклады в (4) становятся дальнедействующими ( $\epsilon_{i,j} \sim r_{i,j}^{-3}$  для больших  $r_{i,j}$ ) и знакопеременными, что приводит к «антиферромагнитному типу упорядочения в отличие от «ферромагнитного» перехода в двумерной модели. Ситуация здесь во многом аналогична антиферромагнитному переходу в системе ядерных спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием [5], с одним усложняющим отличием: тип упорядоченной структуры должен определяться при фиксированном значении общей намагниченности (плотности дефектов; см. (17)).

Подход может применяться и для описания более общего случая протекания необратимых химических реакций в твердой фазе. Так, если реакция в каком-либо узле решетки увеличивает скорость реакции в соседних узлах и это увеличение скорости может быть записано в форме (1), то переход от гомогенного режима протекания реакции к гетерогенному можно рассматривать как конденсацию газа дефектов с гамильтонианом (4).

В заключение автор выражает признательность А. М. Ельяшевичу и Б. Н. Провоторову за полезное обсуждение.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Обсудим более подробно смысл соотношения (10). Для этого рассмотрим построение, которое можно назвать «кинетическим ансамблем». Будем считать, что мы с постоянной скоростью изготавливаем точные копии рассматриваемой системы в состоянии  $\Omega_0$ . Это соответствует втекающему в узел на рис. 1 постоянному потоку  $J_0$  частиц, каждая из которых представляет состояние отдельной системы ансамбля. Ясно, что при заданном  $k$  относительные веса  $P(\Omega_k)$  пропорциональны стационарным концентра-

диям  $c_{ст}(\Omega_k)$  в задаче с потоками. С учетом (5) кинетические уравнения для концентраций могут быть записаны в виде

$$\frac{d}{dt} c(\Omega_k'') = \sum_{\Omega_{k-1}'} c(\Omega_{k-1}') e^{-(E(\Omega_k'') - E(\Omega_{k-1}'))} - c(\Omega_k'') W_{\text{уход}}(\Omega_k''). \quad (\text{II. 1})$$

Легко видеть, что из-за необратимости реакций правая часть схемы на рис. 1 не влияет на левую и что стационарное решение (II. 1) единственно. Действительно, если  $c_1(\Omega)$  и  $c_2(\Omega)$  — два стационарных решения, то в силу линейности  $c_3(\Omega) = c_2(\Omega) - c_1(\Omega)$  — тоже стационарное решение. Так как  $c_1(\Omega_0) = c_2(\Omega_0) = J_0/W_{\text{уход}}(\Omega_0)$ , то  $c_3(\Omega)$  соответствует нулевой втекающей поток и, следовательно,  $c_2(\Omega) - c_1(\Omega) \equiv 0$ .

Уход из конфигурации  $\Omega_k''$  происходит за счет разрыва связи в любой части образца, т. е. при конечном радиусе корреляции  $W_{\text{уход}}(\Omega_k'')$  представляет собой сумму большого числа независимых случайных величин,  $W_{\text{уход}}(\Omega_k'') \rightarrow W_{\text{уход}}(k)$  при  $N \rightarrow \infty$  с нормальной величиной флуктуаций  $\delta W_{\text{уход}}/W_{\text{уход}} \sim N^{-1/2}$ .

Подставив в (II. 1) выражение для концентраций вида (10)

$$c(\Omega_k') = e^{-E(\Omega_k')} \frac{J_0}{z_k W_{\text{уход}}(k)}, \quad (\text{II. 2})$$

где

$$z_k = \sum_{\Omega_k'} e^{-E(\Omega_k')},$$

получим, что при  $N \rightarrow \infty$   $\frac{1}{c(\Omega)} \frac{dc(\Omega)}{dt} \rightarrow 0$ . Таким образом, если стационарное состояние устанавливается за конечное время или, другими словами, если время разрушения по любой траектории конечно, то  $c(\Omega) \rightarrow c_{ст}(\Omega)$ . Отсюда следует  $P(\Omega_k) \propto c_{ст}(\Omega_k) \propto e^{-E(\Omega_k)}$ , т. е. соотношение (10).

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [2] Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
- [3] Yang C. N. Phys. Rev., 1952, vol. 85, N 5, p. 808—816.
- [4] Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
- [5] Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М.: Мир, 1984, т. 2. 360 с.

Институт химической физики АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
4 мая 1988 г.