

СИЛЬНОВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЗАРОЖДЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В ЗОНАХ КОНЦЕНТРАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЙ

© Ю.А.Хон, В.Е.Панин

Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук,
634048 Томск, Россия
(Поступила в Редакцию 2 ноября 1995 г.)

Рассмотрено образование дефектов кристаллической решетки в зоне концентратора напряжений как локальное структурное превращение кристалла, протекающее в два этапа. На первом этапе кристалл переходит в сильновозбужденное состояние. Получена зависимость вероятности образования сильновозбужденного состояния от величины механических напряжений и энергии возбуждения этого состояния. Константа скорости реакции указанного процесса определяется формулой, подобной формуле Журкова. На втором этапе сильновозбужденное состояние под действием напряжений переходит в структурное состояние, соответствующее кристаллу с дефектом. Проанализировано влияние размера концентратора напряжений на концентрацию образующихся дефектов различного типа.

Описание пластической деформации и разрушения как сугубо релаксационного процесса включает решение задачи о зарождении дефектов различного масштабного уровня в зонах концентраторов напряжений и их эволюции под действием внешних сил [1]. На нижнем структурном уровне этот процесс связан с дислокациями, на более высоком — с другими типами дефектов.

Известно, что для зарождения дислокации в идеальном кристалле требуются напряжения, сравнимые с теоретической прочностью. Причина столь резкого расхождения с экспериментом заключается в экстраполяции свойств основного состояния кристалла на состояния материала в зонах концентраторов напряжений. Среди работ, в которых указанное противоречие снимается применительно к разрушению без использования представлений о наличии в исходном кристалле различного вида дефектов идеальной структуры, отметим [2-6]. Заметим, что концепции мягких атомных конфигураций [2] и дилатона [3-6], по существу, рассматривают материал в состоянии предразрушения, качественно отличающемся от основного состояния. При этом дилатон рассматривается как отрицательная флуктуация плотности [6] либо как динамический структурный дефект [3].

В работах [7,8] развивался другой подход к описанию поведения кристалла в условия сильных внешних воздействий. В его основе ле-

жало положение о том, что в условиях сильных внешних воздействий в кристалле возникают коллективные возбуждения, не связанные с фононами и названные в [8] сильновозбужденными состояниями. При этом сильновозбужденное состояние кристалла является не флуктуацией, а разрешенным структурным состоянием материала. По своей сути сильновозбужденные состояния — это состояния, далекие от равновесия со структурой, нехарактерной для основного состояния, устойчивость которой поддерживается внешним воздействием. Их распад сопровождается возникновением дефектов идеальной кристаллической решетки различного типа. Поэтому при решении задачи о зарождении дефектов в зонах концентраторов напряжений необходимо кроме основного учитывать и сильновозбужденные состояния. Решению указанной задачи и посвящена настоящая работа.

В пространстве различных конфигураций атомов — конфигурационном пространстве — основному состоянию кристалла соответствует глобальный минимум энергии. Под действием напряжений σ в зоне концентратора напряжений упругая энергия в расчете на один атом возрастает на величину

$$E = \sigma^2 / 2Cn, \quad (1)$$

где C — модуль упругости (для простоты рассматривается изотропный случай), n — число атомов в единице объема. Если рассматривать только основное состояние, то кристалл будет деформироваться упруго вплоть до теоретической прочности $\sigma_c \sim C/30$.

Переход кристалла в сильновозбужденное состояние означает, что у N_h атомов в зоне концентратора напряжений под действием напряжений меняется энергия химического взаимодействия с окружающими их атомами. В соответствии с этим меняется тип ближнего порядка в расположении атомов. Энергия указанного числа атомов относительно основного состояния возрастает на величину

$$E_{hc} = N_h E_h. \quad (2)$$

Здесь E_h имеет смысл энергии, приходящейся на один сильно возбужденный атом. Наиболее вероятное значение N_h можно найти из условия максимума величины

$$W = \frac{N!}{N_h!(N - N_h)!}$$

при сохранении E_{hc} . Нетрудно видеть, что

$$\eta = N_h/N = p/(1 + p), \quad p = \exp(-E_h/\beta). \quad (3)$$

Здесь $1/\beta$ — неопределенный множитель Лагранжа.

В состоянии термодинамического равновесия $\beta = kT$ и характеризует среднюю энергию теплового движения при температуре T . В рассматриваемом случае заполнение сильновозбужденных состояний обусловлено механическими напряжениями, характеризующимися упругой энергией кристалла E . Будем поэтому полагать $\beta = E$. Тогда

$$p = \exp(-E_h/E).$$

Величина η в (3) имеет смысл вероятности заполнения состояния с энергией E_h в сильновозбужденном состоянии кристалла либо концентрации сильновозбужденных атомов.

С учетом вышесказанного имеем

$$\eta = \exp(-1/x^2)/[1 + \exp(-1/x^2)], \quad (4)$$

$$x = \sigma/\sigma_t, \quad \sigma_t = \sqrt{2C'nE_h}. \quad (5)$$

Для оценки E_h воспользуемся следующими соображениями. При переходе из одного минимума в другой в конфигурационном пространстве необходимо преодолеть седловую точку с энергией E_{h0} . Напряжения, при которых это состояние достигается, соответствуют потере устойчивости, или теоретической прочности σ_c кристалла, и определяются известными методами. Полагая $\sigma_t \sim \sigma_c$, из (5) находим для меди $E_{h0} \sim 10^{-3}$ eV/at. Очевидно, что $E_h < E_{h0}$. Кроме того, сильновозбужденное состояние с точки зрения структуры представляет собой кластер или совокупность кластеров с ближним порядком в расположении атомов, отличным от исходного состояния. Его можно рассматривать как элемент другой структуры в зоне концентратора. Поэтому по порядку величины E_h равна разности энергий между двумя кристаллическими структурами. Например, для меди это ГЦК- и ГПУ-структуры. Соответствующее им значение $E_h \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ eV/at. Заметим, что эта величина соответствует температурам порядка нескольких единиц кельвинов при тепловом возбуждении.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. Малое значение E_h приводит к тому, что экспериментально сильновозбужденные состояния проявляются не в явном виде, а опосредованно, через образование дефектов при пластической деформации и разрушении. Но сама величина приложенных напряжений в этих процессах не является малой. При этом малое значение энергии возбуждения является необходимым условием, определяющим способность материала к пластической деформации. Таким образом, сильновозбужденное состояние является низкоэнергетическим коллективным возбуждением кристаллической решетки, возникающим при сильных внешних воздействиях. Его можно рассматривать как область локальной потери устойчивости кристаллической решетки.

Сказанное выше проиллюстрировано на рисунке. Исходное состояние кристаллической решетки изображено на рисунке, *a*. При растяжении кристалла возможны два случая. В первом из них (см. рисунок, *b*) кристалл упруго деформирован, и его однородность сохраняется вплоть до потери устойчивости. Во втором случае (см. рисунок, *c*) при той же общей деформации однородность кристалла нарушается. В средней части кристалла имеется группа атомов с большим по сравнению с первым случаем параметром решетки вдоль действия внешней силы. Этот кластер имеет тетрагональную структуру. Вне этого кластера упругие смещения атомов меньше, чем в однородно деформированном кристалле. Состояние, приведенное на рисунке, *c*, представляет одну из конфигураций атомов в сильновозбужденном кристалле. Нетрудно видеть, что зарождение дефекта, например вакансии или трещины, в сильновозбужденном состоянии более вероятно по сравнению с состоянием на рисунке, *b*, поскольку для этого требуются меньшая

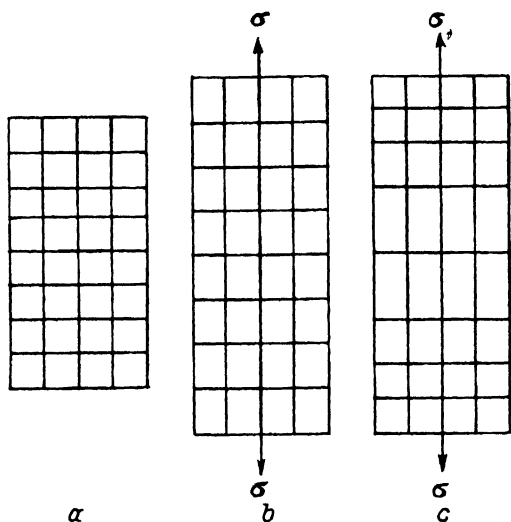


Схема образования сильновозбужденных состояний в кристаллах.

a — исходный идеальный кристалл, *b* — упругоискаженный идеальный кристалл, *c* — кристалл в сильновозбужденном состоянии.

энергия и смещение меньшего числа атомов. С образованием сильновозбужденного состояния кристалла связано производство энтропии, конфигурационная часть которой определяется выражением

$$\delta S = k \ln W = -kN[\eta \ln \eta + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)].$$

Зависимость η от x имеет *S*-образную форму, меняясь от нуля до $1/2$. Для удобства дальнейшего анализа в таблице приведена величина η для некоторых значений x .

Видно, что при $x < 0.15$ в единице объема кристалла наиболее вероятно возбуждение не более сотен атомов, которые заметного влияния на свойства кристалла не окажут, и он будет вести себя как идеальный. По мере увеличения x вероятность образования сильновозбужденного состояния возрастает, и свойства кристалла будут отличаться от свойств в основном состоянии. При этом не существует сколько-нибудь резкой границы между состояниями кристалла в основном и сильновозбужденном состояниях. Результат зависит от размера концентратора напряжений через число атомов в его зоне и свойств самого кристалла, характеристиками которого являются упругие модули, определяющие E_e , и величина энергии возбуждения E_h .

Некоторые значения величины η

x	η	x	η
0.1	$3.7 \cdot 10^{-44}$	0.40	$1.9 \cdot 10^{-3}$
0.15	$5.0 \cdot 10^{-20}$	0.50	0.019
0.22	$1.1 \cdot 10^{-9}$	0.66	0.10
0.30	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.80	0.21
0.34	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.0	0.27

Образование сильновозбужденного состояния как локального структурного превращения позволяет использовать хорошо известные в химической кинетике методы описания подобных реакций (см., например, [9]). В частности, из теории активированного комплекса следует, что константа скорости перехода кристалла в сильновозбужденное состояние K определяется выражением [9]

$$1/K = \tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT),$$

$$1/\tau_0 = \kappa \frac{kT}{h} [1 - \exp(-h\nu/kT)], \quad (6)$$

где ν — частота колебаний атомов вдоль координаты реакции, $\kappa \sim 1$ — коэффициент, учитывающий изменение частот колебаний атомов при образовании сильновозбужденного состояния, k , h — постоянные Больцмана и Планка соответственно, T — температура, ΔE — высота потенциального барьера. При этом

$$\Delta E = N_c(E_{h0} - E), \quad (7)$$

где $N_c < N$ — число атомов, принимающих участие в структурном превращении.

Если обозначить

$$N_c E_{h0} = U_0, \quad N_c E = \gamma \sigma, \quad (8)$$

то становится ясно, что (6) имеет такой же вид, что и формула Журкова [10], подробно проанализированная в [11] и играющая центральную роль в кинетической теории прочности. Такая же формула была получена в [6] для дилатона. При этом, как видно из (8), U_0 является характеристикой идеального кристалла и от исходного структурного состояния материала не зависит. Величина же γ зависит не только от свойств материала, но и от его структурного состояния. При одном и том же приложенном к образцу в целом напряжении за счет изменения структурного состояния (вследствие, например, механической обработки) меняется величина σ в зоне концентратора напряжений. Экспериментально это проявится в зависимости γ от условий обработки материала. Именно это и наблюдалось в [11].

Величина kT/h при $T = 300$ К имеет значение $\sim 0.6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При низких температурах $\tau_0 \rightarrow kT/h$, а при высоких T $\tau_0 \rightarrow \nu$. При этом $\nu \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, порядок τ_0 совпадает с экспериментальными значениями [6,11].

Анализ (4)–(7) позволяет объяснить то важное значение, которое имеет величина напряжений в зоне концентратора. С ростом σ возрастает как сама вероятность возникновения сильновозбужденного состояния, так и скорость перехода в это состояние. При малых напряжениях вероятность образования сильновозбужденного состояния, как уже говорилось, мала, поэтому формула (6) для этих значений напряжений неприменима. Этот факт особо отмечался в [11].

Из (6), (7) видно, что скорость перехода в сильновозбужденное состояние зависит в значительной мере от N_c . Эта же величина определяет и энергию активации U_0 . Если использовать для U_0 экспериментальные значения, полученные при анализе разрушения материалов

[6,11], и $E_{h0} \sim 10^{-3} \text{ eV}$, то получаем оценку $N_c > 10^3$. При протекании процессов, характеризующихся значением $N_c \sim 10-100$, получаем энергии активации $\sim 0.01-0.1 \text{ eV}$.

Дальнейшая эволюция образовавшегося сильновозбужденного состояния определяется характером напряженного состояния в зоне концентратора напряжений и представляет собой в конфигурационном пространстве переход из локального минимума, соответствующего сильновозбужденному состоянию, в другой, отвечающий иному структурному состоянию кристалла. При снятии напряжений необратимые изменения в кристалле могут сохраниться и проявляются в виде дефектов структуры. Энергетический критерий образования дефекта имеет вид

$$E_{hc} \geq E_d, \quad (9)$$

где E_{hc} определяется формулой (2). Если это условие не выполняется то, в кристалле после снятия напряжений могут сохраняться структуры с ближним порядком, нехарактерным для основного состояния.

Квадратичная зависимость упругой энергии от напряжений приводит к резкой зависимости η от x . Эта особенность функции распределения объясняет роль концентрации напряжений в процессах зарождения дефектов. Так, при изменении x от 0.1 до 0.3 η возрастает почти на 40 порядков. Зависимость же от значения E_h более слабая (корневая). Это означает, что определяющее влияние на механические свойства кристаллов оказывает уровень напряжений в зонах концентраторов напряжений. Экспериментально это проявляется в высокой чувствительности механических характеристик к исходному структурному состоянию материала и условиям его нагружения. При этом условие $\sigma < \sigma_t < \sigma_c$ означает возможность зарождения дефектов при напряжениях, по крайней мере на один-два порядка меньших теоретической прочности. В то же время при $x < 0.15$ вероятность образования дефекта становится слишком малой, и материал ведет себя как упругое тело. Отсутствие резкой границы между поведением идеального кристалла и кристалла в сильновозбужденном состоянии экспериментально проявляется в отсутствии четко определенных значений предела упругости (последние зависят от точности измерений).

Проанализируем теперь более подробно энергетический критерий (9) для различного типа дефектов. С учетом (2), (3) перепишем его в виде

$$E_d < nl^3 E_h \eta, \quad (10)$$

где l — характерный размер концентратора напряжений, определяющий число атомов N в его зоне. Этот размер задается структурой материала и условиями нагружения. Для простоты упругая энергия в (10) взята равной нулю.

Рассмотрим вначале точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы), энергия которых имеет значение $\sim 1 \text{ eV}$. Из (10) находим, что характерный размер концентратора напряжений при $x = 0.2, 0.3, 0.5$ составляет величину $l \sim 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-5} \text{ cm}$ соответственно. Тогда в единице объема для $E_h = 1 \text{ meV/at}$ может образоваться от 10^6 при $x = 0.2$ до 10^{15} при $x = 0.5$ точечных дефектов, которые являются неравновесными, а их концентрация не зависит от температуры. Именно они и будут осуществлять массоперенос из зоны концентратора напряжений

при невозможности образования других дефектов. Экспериментально это явление, по-видимому, наблюдалось в [12] при царапании поверхности кристалла. В этих кристаллах дислокации не образуются, поэтому единственным механизмом массопереноса является образование неравновесных точечных дефектов в зоне концентратора напряжений. В [13] при анализе микроиндентирования ионных кристаллов также сделан вывод о существенной роли точечных дефектов на начальной стадии индентирования. Энергия активации при этом соответствовала величинам порядка 0.01–0.1 eV, а напряжения достигали одной трети от модуля Юнга.

Энергия дислокации на одно межатомное расстояние составляет величину ~ 1 eV. Минимальный размер петли дислокации около 10 межатомных расстояний, что соответствует энергии ~ 10 eV. Такая же величина энергии характерна и для дисклинации в кристаллах. Характерный размер концентратора напряжений задается на микроуровне размером зерна. В тонких ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) образцах для выполнения неравенства (10) требуются напряжения, близкие к теоретической прочности, что согласуется с экспериментальными данными по деформации нитевидных кристаллов. Для $l \sim 1 \mu\text{m}$ неравенство выполняется при $x > 0.34$. При этом чем больше l , тем при меньших напряжениях выполняется (10). Другими словами, вероятность образования дислокаций в крупных зернах выше. Поэтому в поликристалле, состоящем из крупных и мелких зерен, при деформации в первую очередь будут деформироваться крупные зерна.

Энергия плоских дефектов E_{d0} в расчете на один атом в кристаллах меняется в довольно широких пределах: от 0.01 eV для двойников до 1 eV для трещин. Если через d обозначить характерный размер плоского дефекта, то $E_d \sim E_{d0} d^2 n^{2/3}$. Отсюда с учетом (10) следует, что для образования микротрещины с характерным размером $\sim 1 \mu\text{m}$ при $x \sim 0.3$ требуется концентратор напряжений с характерным размером ~ 0.1 см. При $x \sim 0.5$, $l \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ см. Таким образом, для образования микротрещин необходимы концентраторы мезоскопического масштаба либо большие напряжения. При уменьшении энергии дефекта на три порядка по сравнению с энергией микротрещины линейный размер зоны концентратора напряжений уменьшается всего на порядок и при низких напряжениях по-прежнему остается мезоскопическим.

В общем случае, когда в зоне сильновозбужденных состояний имеется несколько уровней, в зависимости от условий нагружения и структуры материала могут одновременно зарождаться дефекты различного типа на различных масштабных уровнях.

В заключение заметим, что в приведенном выше рассмотрении при зарождении дефектов атому не требуется преодолевать высокий (~ 1 eV) потенциальный барьер, как при традиционном подходе. Образование дефекта в сильновозбужденном кристалле носит бездиффузионный кооперативный характер. Эту особенность необходимо учитывать при компьютерном моделировании зарождения дефектов в кристаллах в условиях сильных внешних воздействий.

Список литературы

- [1] Панин В.Е. В кн.: Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Новосибирск (1995). Т. 1.
- [2] Клиндер М.И. УФН **146**, *1*, 105 (1988).
- [3] Мелькер А.И., Иванов А.В. ФТТ **28**, *11*, 3396 (1986).
- [4] Кусов А.А. ФТТ **21**, *10*, 3095 (1979).
- [5] Петров В.А. ФТТ **25**, *10*, 3124 (1983).
- [6] Веттегрень В.И. ФТТ **28**, *11*, 3417 (1986).
- [7] Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А., Елсукова Т.Ф. Изв. вузов. Физика, *12*, 5 (1982).
- [8] Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Савушкин Е.В., Хон Ю.А. Изв. вузов. Физика, *1*, 9 (1987).
- [9] Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М. (1976).
- [10] Журков С.Н. ФТТ **25**, *10*, 3119 (1983).
- [11] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая теория прочности твердых тел. М. (1974).
- [12] Регель В.Р., Акчурина М.Ш. В сб.: Дефекты в сегнетоэлектриках. Л. (1981).
- [13] Головин Ю.И., Тюрин А.И. ФТТ **37**, *5* 1562 (1995).