

# Эволюция морфологии микропоры в хрупком твердом теле под действием внешней механической нагрузки

© С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ksaw@phase.ipme.ru, sergey.kuzmichev@gmail.com

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2007 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2007 г.)

Исследована эволюция морфологии микропоры в хрупких телах под действием внешней механической нагрузки. Показано, что при приложении к хрупкому твердому телу внешней механической нагрузки вакансии диффундируют к поверхности микропоры и присоединяются к ней. Этот процесс приводит к флуктуациям поверхности микропоры. Поверхностное натяжение на границе микропора–среда в этом случае играет роль „стабилизатора“ формы микропоры. Установлено, что при превышении нагрузкой критического значения форма микропоры становится неустойчивой и микропора начинает расти, превращаясь в зародыш микротрещины.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 06-03-32467 и 07-08-00542), Государственного контракта (№ НФМ-1/03, НШ-2288.2003.1) и гранта Санкт-Петербургского научного центра.

PACS: 61.46.Bc, 61.72.Cc, 62.90.+k, 68.18.Jk

## 1. Введение

Процесс разрушения твердого тела, как хорошо известно [1,2], начинается с образования и дальнейшего роста трещин. Исследованию этой проблемы посвящена обширная литература [1–5]. Согласно макроскопическому подходу, основанному на идее Гриффитса, которому следует большинство работ, предполагается, что в хрупком твердом теле еще до приложения к нему нагрузки уже существует зародыш будущей трещины. В цикле работ [3–5] был развит микроскопический подход, согласно которому для возникновения трещины совершенно не обязательно, чтобы в твердом теле присутствовал зародыш будущей трещины. Отметим, что особо значимый вклад в проблему образования дефектов в материале внесли работы Владимирова [6] и Журкова [7]. Авторы данных работ подходили к решению этой проблемы с микроскопической точки зрения. Существенные результаты при исследовании процессов пластичности и зарождения различных дефектов были получены и в работах Малыгина, Романова, Гуткина, Овидько и др. [8–11]. В частности, в обзоре Малыгина [8] рассматриваются процессы сверхпластичности в нанокристаллических решетках. В работе Романова с соавторами [9] исследуется релаксация упругой энергии гетеросистем за счет диффузии атомов под воздействием упругой энергии.

Оказывается, что источниками трещин могут быть микропоры, образующиеся в хрупких телах из вакансий, зарождающихся в телах под нагрузкой. Зародившаяся микропора в процессе дальнейшего роста может превратиться в трещину. В работе [3] исследовался процесс превращения микропоры в трещину. Однако в этом исследовании не было учтено влияние поверхностно-

го натяжения на границе микропора–твердое тело на процесс роста поры. Поверхностное натяжение стабилизирует форму микропоры [4]. Подобная стабилизация должна привести к иным критериям превращения поры в трещину, отличным от критериев, полученных в [3]. Нахождению этих критериев и посвящена настоящая работа.

В работах [4,5] было показано, что микропора образуется и растет за счет диффузии вакансий, образующихся в хрупких телах под нагрузкой. Данный процесс во многом аналогичен зарождению кристаллов из пересыщенных растворов, но имеет и свои существенные особенности. Они заключаются в том, что диффузионный поток вакансий к поре возникает под воздействием внешней механической нагрузки. При присоединении к поре вакансий происходит релаксация механических напряжений, присутствующих в теле. В объеме кристалла, находящегося в свободном от внешней нагрузки состоянии, при температуре, большей абсолютного нуля, всегда существует равновесная концентрация вакансий. Если кристалл подвергнуть внешнему механическому воздействию, например всестороннему растяжению, то в кристалле появятся дополнительные по отношению к равновесным вакансии. Избыточная по сравнению с равновесной концентрация вакансий может привести к флуктуационному зарождению микропоры. „Газ“ вакансий и микропоры можно рассматривать как две фазы. Одной из фаз являются микропоры, другой — вакансии. После зарождения микропоры могут превратиться в трещину, если нагрузка превысит критическое значение. При этом форма микропоры может флуктуировать, и ее морфология будет меняться. Например, пора, первоначально имеющая сферическую форму, в процессе роста может потерять свою устойчивость и превратиться в эллипс и т. п.

## 2. Физическая сущность и постановка задачи

Итак, рассмотрим упругое хрупкое твердое тело, в котором находится микропора. Будем считать, что форма тела и первоначальная форма микропоры сферические. Приложим к рассматриваемому телу равномерно распределенную нагрузку  $\sigma_0$  на внешней границе. Для простоты анализа будем учитывать воздействие только нормальной компоненты тензора напряжений  $\sigma_m$  и не будем принимать в расчет влияние касательных компонент тензора напряжений на рост микропоры. Поэтому в дальнейшем индекс  $m$  опускаем.

Для вычисления скорости роста поры воспользуемся формулой, полученной в работах [4,5], связывающей нормальную компоненту тензора напряжений с концентрацией вакансий,

$$\frac{\sigma_0 \omega}{k_B T} = \ln \frac{\bar{c}}{c_0}, \tag{1}$$

где  $\omega$  — объем, приходящийся на одну вакансию,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $c$  — концентрация вакансий, образующаяся в твердом теле при приложении к нему нагрузки,  $c_0$  — равновесная концентрация вакансий на плоской границе при данной температуре. Отметим, что формула (1) совпадает с хорошо известной формулой, связывающей концентрацию вакансий с нагрузкой в нагруженном твердом теле [12], содержащем дислокации. Однако получена она из совершенно других принципов и имеет иной физический смысл. Формула (1) показывает отклонения системы от равновесия в нагруженных твердых телах. Величина  $\sigma_0 \omega / k_B T$  в данном контексте [4,5] есть не что иное, как движущая сила фазового превращения вакансий в поры. Эта величина — аналог пересыщения  $(\ln \bar{c} / c_0)$  при фазовых переходах первого рода. В работах [4,5] эта величина была названа перенапряжением. При малых значениях пересыщения  $(\bar{c} - c_0) / c_0 \ll 1$  можно полагать, что  $\ln \bar{c} / c_0 \approx (\bar{c} - c_0) / c_0$ . При этом выражение (1) упрощается, и его можно переписать в виде

$$\frac{\sigma_0 \omega}{k_B T} = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0}. \tag{2}$$

Выражение (2) позволяет воспользоваться аналогией между ростом поры под воздействием механической нагрузки и ростом кристалла из пересыщенного раствора, исследованным в классической работе Маллинза и Секерки [13]. Маллинз и Секерка выявили причину морфологической неустойчивости формы зародыша новой фазы, растущего из пересыщенного раствора, и показали, как развивается дендритная структура кристаллов. Анализ, проведенный в работе [6], доказал, что причиной морфологической неустойчивости формы кристалла является случайное попадание флуктуации формы кристалла в зону раствора с высоким значением пересыщения. Это ведет к росту флуктуации

формы. Стабилизирующим фактором неограниченного роста флуктуации является поверхностное натяжение. Оно приводит к изменению равновесной концентрации на границе кристалл–раствор. Однако при превышении пересыщением некоторого критического значения изменения морфологии кристалла могут стать необратимыми.

В рассматриваемом случае роста поры внешняя механическая нагрузка вызывает поток вакансий к ее поверхности. Поверхность поры может флуктуировать, что ведет к ее морфологической неустойчивости. Опишем этот процесс.

## 3. Решение и анализ задачи

Рассмотрим сферическую поверхность микропоры радиуса  $R$ . Пусть внешняя нагрузка приводит к небольшим возмущениям ее формы. Эти возмущения запишем в виде разложения по гармоникам сферических функций  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , т. е.

$$r(\theta, \varphi) = R + \sum_{l=0}^{\infty} \delta_l Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где  $Y_{lm}$  — сферическая гармоника,  $\delta_l$  — малая по сравнению с радиусом поры величина, и поэтому члены второго порядка малости по  $\delta_l$  могут быть опущены.

Согласно условию Гиббса–Томсона и уравнению (2), отношение  $(\bar{c} - c_0) / c_0$ , т. е. равновесное перенапряжение на искривленном участке поры, будет иметь вид

$$\tilde{\sigma}_K(K, \theta, \varphi) = 2\Gamma_D K, \tag{4}$$

где  $\tilde{\sigma}_K(K, \theta, \varphi) = \sigma_K(K, \theta, \varphi) \omega / k_B T$  — перенапряжение, связанное с изменением концентрации вакансий на поверхности микропоры соотношением (2);  $\Gamma_D = \gamma \omega / k_B T$ ;  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $K$  — кривизна поверхности; в случае сферической поверхности  $K = 1/R$ . Или

$$\sigma_R(R, \theta, \varphi) = \frac{2\gamma}{R}. \tag{5}$$

Теперь благодаря проведенной аналогии можно воспользоваться результатами, полученными в работе [13], и, учитывая (5), сразу написать выражение для перенапряжения  $\tilde{\sigma}_r(r, \theta, \varphi)$  в объеме твердого тела, которое совпадает с перенапряжением на поверхности слегка искаженной сферической поры при  $r = R$  и с перенапряжением  $\tilde{\sigma}_0 = \sigma_0 \omega / k_B T$  при  $r \rightarrow \infty$ . Это выражение имеет вид

$$\tilde{\sigma}_r(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\Gamma_D - \tilde{\sigma}_0 R)}{r} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{[\Gamma_D R^{l-1} l(l+1) - \tilde{\sigma}_0 R^l] \delta_l Y_{lm}}{r^{l+1}} + \tilde{\sigma}_0, \tag{6}$$

где  $Y_{lm}$  — собственные сферические функции, удовлетворяющие уравнению Лапласа, записанному в сферических координатах.

Скорость роста возмущений запишем в виде

$$v = \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial t} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\partial \delta_l}{\partial t} Y_{lm} = D \left. \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial r} \right|_{r=R+\sum_{l=0}^{\infty} \delta_l Y_{lm}}, \quad (7)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии вакансий.

Приравнявая в выражении (7) коэффициенты при одинаковых значениях  $Y_{lm}$ , получаем относительную скорость изменения  $l$ -й гармоники возмущения в зависимости от величины приложенной нагрузки

$$\frac{\dot{\delta}_l}{\delta_l} = D \frac{(l-1)}{R} \left[ \frac{\tilde{\sigma}_0 - \tilde{\sigma}_{0,R}}{R} - \frac{\Gamma_D}{R^2} (l+1)(l+2) \right], \quad (8)$$

где  $\tilde{\sigma}_{0,R}(R, \theta, \varphi) = 2\Gamma_D/R$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Выражение (8) будет положительным, если номера гармоник, входящих в его правую часть, удовлетворяют неравенству

$$(l+1)(l+2) + 2 < \frac{\tilde{\sigma}_0 R}{\Gamma_D} = \frac{\sigma_0 R}{2\gamma}. \quad (9)$$

Если условие (9) выполняется, то морфология поры будет изменяться. Все гармоники более высокого порядка затухают, поскольку для них выражение (8) будет отрицательным. Данному значению  $l$  соответствует определенный радиус сферы  $R_{cr}(l)$ , по достижении которого  $l$ -я гармоника становится неустойчивой. Учитывая (9), этот радиус можно найти из условия

$$R_{cr}(l) = \left[ \frac{(l+1)(l+2)}{2} + 1 \right] R_{cr0}, \quad (10)$$

где, согласно [4,5],  $R_{cr0} = 2\gamma/\sigma_0$  — критический радиус невозмущенной поры.

Уравнения (8)–(10) математически подобны уравнениям, описывающим нарастание возмущений при росте кристалла из пересыщенного раствора [13]. Однако физическая природа уравнений (8)–(10) иная. Эти уравнения описывают морфологическую неустойчивость пор в хрупких телах под воздействием механической нагрузки и зависят только от механических параметров. Уравнения (9) и (10) не зависят от температуры. При росте кристаллов из растворов равновесная концентрация  $c_0$  и размер критического зародыша являются функциями температуры. При условии постоянства пересыщения критический радиус зародыша, растущего из пересыщенного раствора, с ростом температуры уменьшается, соответственно будет уменьшаться и радиус  $R_{cr}(l)$ . В случае роста поры при постоянной нагрузке критический радиус  $R_{cr}(l)$  не зависит от температуры. От температуры зависит скорость нарастания возмущений (см. (8)). Такие величины, как  $\tilde{\sigma}_{0,R}(R, \theta, \varphi)$  и  $\Gamma_D$ , возрастают с понижением температуры.

Таким образом, если приложенная нагрузка превысит критическое значение, определяемое условием (9), форма поры станет неустойчивой и может неконтролируемым образом расти. В конечном счете пора может превратиться в разветвленный дендрит, подобный дендриту, растущему из пересыщенных растворов или переохлажденных расплавов [13].

Продемонстрируем процесс развития морфологической неустойчивости на примере роста поры в кремнии. Кремний с некоторой долей осторожности можно отнести к хрупким материалам [2]. Образование пор при воздействии механических нагрузок в этом материале было подробно проанализировано в работах [4,5]. Поверхностное натяжение на границе кремний–пора  $\gamma \approx 2 \text{ J/m}^2$  [4]. Если механическая нагрузка  $\sigma_0 = 1 \text{ GPa}$ , то критический радиус поры равен  $R_{cr} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ . В этом случае из формулы (10) следует, что для пор радиуса  $R \geq 10^{-7} \text{ m}$  гармоники  $l = 2$  начинают расти. Отметим, что гармоника с номером  $l = 1$  просто увеличивает радиус поры, как это следует из формулы (8), не искажая ее форму. Таким образом, форма пор, радиус которых больше  $10^{-7} \text{ m}$ , в кремнии при нагрузке  $\sigma_0 = 1 \text{ GPa}$  становится неустойчивой. Поры могут при этом превратиться в разветвленную сеть дендритоподобных структур, т.е. микротрещин. Подобные структуры неоднократно наблюдались в разнообразных материалах [2]. Коэффициент диффузии вакансий в кремнии при комнатной температуре был оценен в работах [4,5] для двух предельных ситуаций. В первом случае — при воздействии ударной нагрузки на кристалл — за счет изменения активационного объема коэффициент диффузии вакансий имеет следующий порядок величины:  $D \cong 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Объем вакансии в кремнии  $\omega \cong 10^{-29} \text{ m}^3$ . Отсюда при комнатной температуре и напряжении  $\sigma_0 = 1 \text{ GPa}$  имеем  $\tilde{\sigma}_0 = 2.5$ , а  $\Gamma_D \approx 10^{-9} \text{ m}$ . Тогда относительная скорость роста гармоники с номером  $l = 2$   $\dot{\delta}(2)/\delta(2) \cong 3 \text{ s}^{-1}$ , т.е. принимает вполне разумное значение. Во втором случае — при действии стационарной нагрузки на кристалл — коэффициент диффузии вакансий в кремнии будет значительно меньше. Поскольку энергия активации диффузии вакансий в кремнии  $E_{av} \approx 1 \text{ eV}$ , получаем  $D \cong 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . При этом относительная скорость роста гармоники  $l = 2$  будет приблизительно равна  $\dot{\delta}(2)/\delta(2) \cong 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Итак, в первом случае неустойчивость пор достаточно быстро развивается, и они с относительной скоростью, равной  $\dot{\delta}(2)/\delta(2) \cong 3 \text{ s}^{-1}$ , изменяют свою форму. Этот процесс может быть началом формирования будущих трещин. Например, пора радиуса  $10^{-6} \text{ m}$  при изменении формы на 10%, т.е. при  $\delta(2) \cong 10^{-7} \text{ m}$ , будет менять свою форму со скоростью  $v \cong 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Поскольку плотность таких пор, как было показано в работах [4,5], достаточно велика при воздействии ударных нагрузок на кристалл, разрастаясь, подобные микротрещины могут сливаться с образованием одной магистральной трещины, пронизывающей весь кристалл. Во втором случае при комнатной температуре процесс изменения морфологии

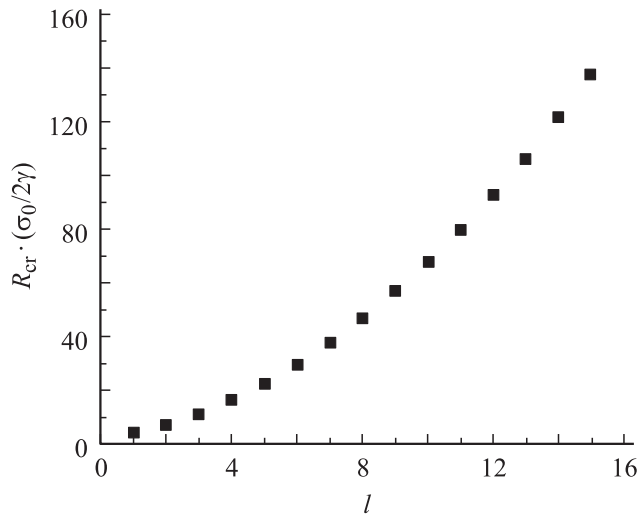


Рис. 1. Зависимость  $R_{cr}$  от номера гармоники  $l$ .

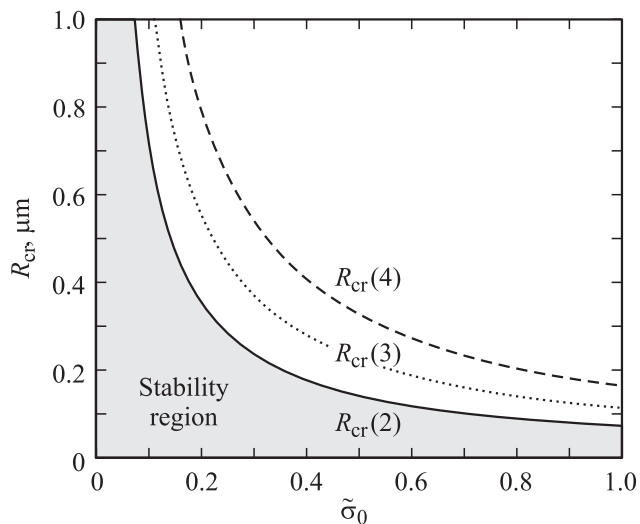


Рис. 2. Зависимость  $R_{cr}(l)$  от перенапряжения  $\tilde{\sigma}_0$  при значениях номеров гармоники  $l = 2, 3$  и  $4$ .

пор происходит значительно медленнее. Образующиеся при стационарной нагрузке микротрещины лишь незначительно изменяют свои размеры за длительное время. С ростом температуры коэффициент диффузии возрастает, соответственно будет увеличиваться и скорость роста микротрещин. Однако с ростом температуры в твердом теле могут начаться процессы образования дислокаций и других видов дефектов. Материал при этом может приобретать пластические свойства. Однако исследование пластических свойств выходит за рамки модели. Выходит за рамки данных приближений и исследование процессов разрушения при больших перенапряжениях, т.е. при  $\tilde{\sigma}_0 = \sigma_0 \omega / k_B T \gg 10$ . Для кремния, например, это соответствует условию, при котором  $\sigma_0 \gg 3$  ГПа. При таких напряжениях теряют смысл многие понятия классической теории зарождения, на основании которой была построена теория в [4,5]. В частности, теряет

смысл и понятие морфологической неустойчивости формы зародыша новой фазы, во всяком случае в том виде, в котором оно исследовалось в настоящей работе. При больших значениях перенапряжения, как и при фазовых переходах при больших пересыщениях [14], система будет находиться в области неустойчивости, в которой многие параметры и коэффициенты резко изменяют свои значения. Изучению этих вопросов будет посвящена отдельная работа.

На рис. 1,2 приведены результаты численного решения уравнений (9), (10), наглядно демонстрирующие зависимость критического радиуса от номера гармоники возмущения и перенапряжения.

На рис. 3 и 4 представлены результаты численного моделирования решения уравнений (7)–(10) методом конечных элементов при помощи диффузионно-температурной аналогии. При численном решении мы использовали следующие значения параметров в случае роста поры в кристаллах кремния:  $T = 293$  К,

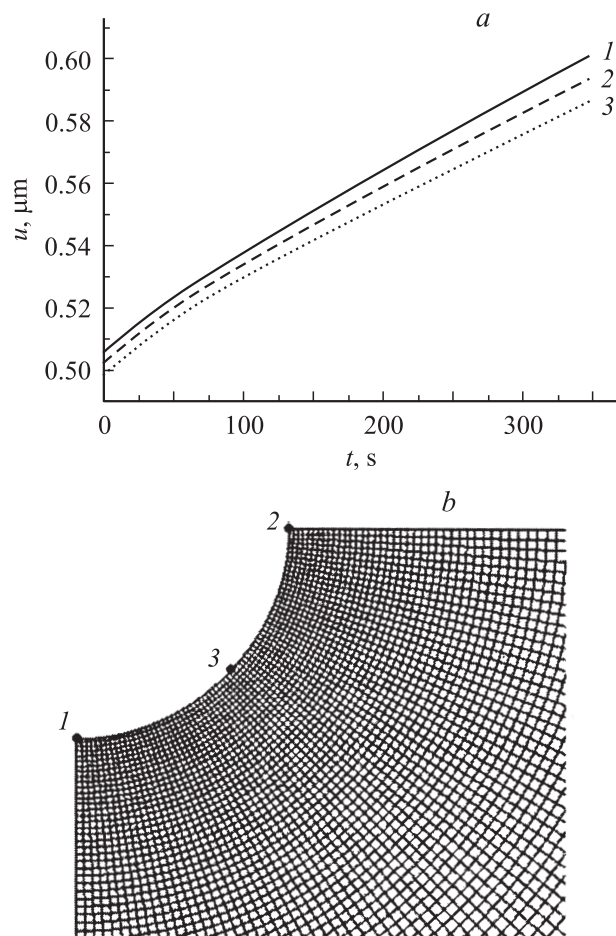
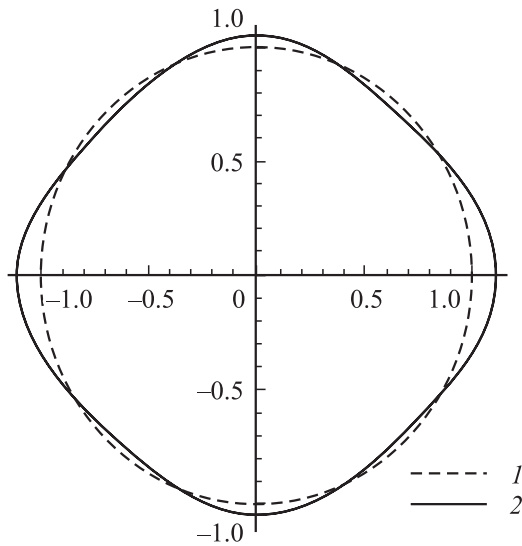


Рис. 3. а) Временная зависимость радиальной составляющей вектора перемещений при значениях угла  $\theta = 0$  (1),  $90$  (2),  $45^\circ$  (3). б) Разрез поверхности твердого тела, разбитого на конечное число элементов, в котором находится пора. Сеткой показана геометрия разбиения на элементы, а также их количество вблизи поры. Кривые 1–3 на части а соответствуют точкам 1–3 на части б.



**Рис. 4.** Сфера с искажением  $P_4(\cos \theta)$ . 1 — пора без возмущений  $r = \rho(\theta) = R = 1$ , 2 — с возмущением  $r = \rho(\theta) = R + \delta P_4(\cos \theta)$  (при  $\delta = 0.1$ ).

$\Gamma_D \approx 10^{-9}$  м,  $D \cong 10^{-15}$  м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> и  $\tilde{\sigma}_0 = 0.1$ , т.е.  $\sigma_0 = 40$  МПа. Выполнен качественный анализ тенденций процесса формирования трещиноподобных форм в зависимости от гармоник возмущения. На рис. 3 представлен график зависимости радиальной составляющей вектора перемещений в соответствующих точках от времени для случая  $r = \rho(\theta) = R + \delta P_4(\cos \theta)$ , где  $P_4(\cos \theta)$  — полином Лажандра, представленный на рис. 4. В этом случае рост микропоры наиболее нагляден, а в силу симметрии геометрии и граничных условий относительно осей  $Ox$  и  $Oy$  рассматривается только четверть области, что уменьшает время счета задачи методом конечных элементов.

Радиус микропоры взят равным  $5 \cdot 10^{-7}$  м, это значение превосходит значение критического радиуса для четвертой гармоники, равное  $3.2 \cdot 10^{-7}$  м. В противном случае эволюции микропоры при таком возмущении не наблюдается. Точкам 1–3 на рис. 3 соответствуют значения угла  $\theta = 0, 90$  и  $45^\circ$ . Из приведенного графика видно, что максимальная скорость роста микропоры находится в точке 1, минимальная — в точке 3. Таким образом, со временем проявляется тенденция развития в поре трещиноподобных областей при значениях угла  $\theta = 0, 90^\circ$ . Эти тенденции проявляются и в эксперименте [2].

## Список литературы

- [1] Г.П. Черепанов. Механика хрупкого разрушения. Наука, М. (1974). 640 с.
- [2] П.Г. Черемской, В.П. Бетехин, В.В. Слезов. Микропоры в твердом теле. Энергоатомиздат, М. (1990). 376 с.
- [3] А.А. Вакуленко, С.А. Кукушкин. ФТТ **40**, 1259 (1998).
- [4] С.А. Кукушкин. Успехи механики **2**, 24 (2003).
- [5] S.A. Kukushkin. J. Appl. Phys. **98**, 033 503-1 (2005).

- [6] В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения металлов. М. (1984). 284 с.
- [7] С.Н. Журков. ФТТ **22**, 3344 (1980).
- [8] Г.А. Малыгин. ФТТ **49**, 961 (2007).
- [9] А.Л. Колесникова, А.Е. Романова, В.В. Чалдышев. ФТТ **49**, 633 (2007).
- [10] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. Успехи механики **2**, 1 (2003).
- [11] J. Oh, N. Katsube, F.W. Brust. СМС-Comp. Mater. Continua **6**, 3, 129 (2007).
- [12] Д. Хирт, Н. Лоте. Теория дислокаций. Мир, М. (1972). 598 с.
- [13] В. Маллинз, З. Секерка. Проблемы роста кристаллов / Под ред. Н.Н. Шефталя, Е.И. Геваргизова. Мир, М. (1968). С. 89.
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **68**, 1083 (1998).