

## Флуктуации энергии и эмиссионные явления в устье трещины

© Ф.Х. Уракаев<sup>\*,\*\*</sup>, И.А. Массалимов<sup>\*\*\*</sup>

\* Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\*\* Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

\*\*\* Институт механики Уфимского научного центра Российской академии наук, 450000 Уфа, Россия

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 4 августа 2004 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2004 г.)

С использованием соотношений классической механики и статистической физики рассмотрены численные аспекты баланса энергии на фронте магистральной трещины применительно к сколу щелочно-галоидных кристаллов и теоретически установлена возможность эмиссии наноразмерных частиц в процессе динамического разрушения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-03-32109, 03-03-32271).

Для описания развития трещины использовано понятие зоны предразрушения, подробно описанное в [1–3]. Эта область напряженного состояния охватывает большую группу межатомных связей в объеме материала у вершины трещины. Такими областями при механических воздействиях на хрупкие вещества [4–6] могут быть структурные неоднородности и участки деформированного состояния, в которых проявляются нелинейные особенности сил межатомного взаимодействия с высокой вероятностью распада напряженных связей. Согласно различным данным, линейный размер этой области оценивается величиной  $l \sim 10^{-6} - 10^{-3}$  см [1–4,6]. Скоротечность процесса разрушения или ударного воздействия, затрудняет их детальное исследование, и дополнительную информацию можно извлечь только из явления фразоэмиссии (ФЭ) [7] — эмиссии фотонов и электронов [8], летучих продуктов механодеструкции и компонентов решетки в атомарной, ионной, молекулярной, фрактальной форме [7–12] и в виде ультрадисперсных частиц [13]. В представленной работе проведено исследование возможности ФЭ наноразмерных частиц из устья трещины в процессе раскалывания щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) по плоскости спайности (100).

При движении трещины в окрестности  $l$  ее фронта освобождается энергия  $E^*$ , составляющая разницу между накопленной трещиной энергией  $E_c$  и следующими энергиями [14]:  $E_e$  (релаксации упругого состояния),  $E_s + E_d$  (суммы энергий образования новой поверхности и пластической деформации [15,16]),  $E_k$  (кинетической энергии фрагментов скола твердого тела [14,15]),  $E_f = E_a + E_t$  (ФЭ — суммы атермической  $E_a$  [8,11,12] и термической  $E_t$  [6] составляющих). Упругая энергия  $E_e$  в деформированных участках твердого тела исчезает при появлении трещины. Поэтому уравнение баланса энергии в носке трещины [14] может быть переписано

в виде

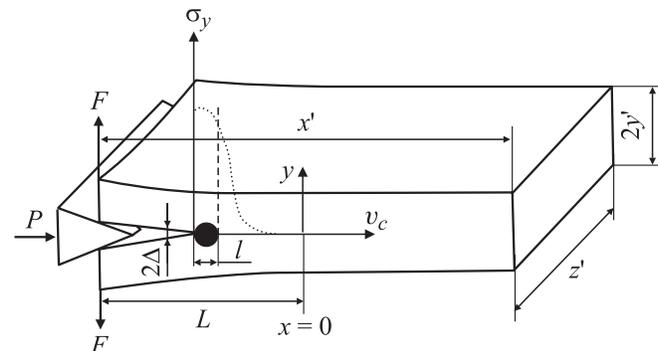
$$E^* = E_c - E_e = E_s + E_d + E_k + E_f. \quad (1)$$

Запись левой части уравнения (1) в виде  $E_c - E_e$  подчеркивает тот факт, что не вся подведенная механическая энергия расходуется на разрушение, деформацию и ФЭ.

В связи с (1) весьма важна и необходима теоретическая оценка  $E_f$  и ее сопоставление с имеющимися экспериментальными данными. В первую очередь оценим величину  $E_c$ . Предположим, что  $E_c$  накапливается в некотором объеме  $V = l^3$ , где  $l$  — линейный размер области напряженного состояния в окрестности носка трещины. Учитывая, что сжимаемость определяется выражением  $\beta = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T = 1/K$ , где  $K$  — модуль объемной упругости, а дифференциал  $dE_c = -PdV = \beta VPdP$  [17], находим

$$E_c = \beta P^2 V/2, \quad (2)$$

где  $P$  — давление, при котором происходит разрушение. В [15] показано, что процесс скола существенно зависит от формы твердого тела и размеров образца (рис. 1):  $x(y'/2)$  — размер в направлении движения трещины в плоскости  $xz$ ,  $z'$  — ширина,  $2y'$  — толщина. При необходимости в дальнейших оценках положим  $z' = 2y' = x' = 1$  см.



Характеристики ЩГК и их скола, каналы диссипации энергии по (1), (2), (11)–(13), размеры и число наночастиц, формирующихся в устье трещины

Кристалл / свойство	LiF	NaF	KF	NaCl	KCl	Примечания
$y_0(100) \cdot 10^8$ , cm	1.007	1.195	1.530	1.363	1.790	РФА*
$\gamma$ , erg/cm <sup>2</sup>	374	290**	210**	310	318	[15,16]
$P \cdot 10^{-10}$ , dyn/cm <sup>2</sup>	4.73	5.00	4.12	1.60	2.66	[20]
$\nu$	0.217	0.236	0.274	0.252	0.274	[18]
$\beta \cdot 10^{12}$ , cm <sup>2</sup> /dyn	1.43	2.06	3.13	4.02	5.62	[18]; $\beta = 1/K$
$v_c \cdot 10^{-5}$ , cm/s	3.9	3.1	2.4	2.4	2.0	[10]
$v_s \cdot 10^{-5}$ , cm/s	7.14	5.67	4.64	4.54	3.91	[18]
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	2.640	2.804	2.526	2.163	1.988	[18]
$E_c \cdot 10^{-5}$ , eV	10.0	16.1	16.6	3.21	12.4	$l = 10^{-5}$ cm
$(E_e + E_f) \cdot 10^{-5}$ , eV	4.3	10	12	0.25	8.7	$l = 10^{-5}$ cm
$u_i$ , eV ( $1 \text{ eV} \approx 1.6 \cdot 10^{-12}$ erg)	10.51	9.297	8.230	7.918	7.189	[21]
$u_a$ , eV	8.83	7.86	7.61	6.65	6.72	[10]
$I \cdot 10^{-13}$ , atom/cm <sup>2</sup>	3.6	2.1	1.1	1.0	0.63	[10]
$M$	25.94	41.99	58.10	58.44	74.55	
$E_c M / g A l^3 \rho u_a$	0.001	0.008	0.007	0.001	0.010	$l = 10^{-5}$ cm
$(n/L) \cdot 10^{-22}$ , cm <sup>-3</sup>	12.26	8.04	5.24	4.46	3.21	[10]
$E_f = B v_c l^2 n / L$ , eV $\cdot 10^{-5}$	0.30	0.16	0.078	0.067	0.040	$l = 10^{-5}$ cm
$T_m$ , K	1122	1269	1130	1074	1049	[22]
$\alpha \cdot 10^4$ , K <sup>-1</sup>	1.25	1.2	1.0	1.54	1.39	[19,22]
$(\beta^{-1} \alpha T) \cdot 10^{-10}$ , dyn/cm <sup>2</sup>	2.62	1.7	1.0	1.50	0.742	$T = 300$ K
$C_V \cdot 10^{-6}$ , erg/g $\cdot$ K <sup>-1</sup>	16.16	11.15	8.382	8.641	6.909	[22]
$\langle \delta E_2 \rangle = (\rho V C_V k)^{0.5} T$ , eV (при $l = 10^{-5}$ cm)	453	389	325	301	258	$T = 300$ K
$\langle \delta E_1 \rangle = (\beta^{-1} \alpha T + P)(\beta V k T)^{0.5}$ , eV (при $l = 10^{-5}$ cm)	1699	1645	1224	1076	901	$T = T_m$
$\langle \delta E_1 \rangle / E_f$ (при $T = 300$ K)	0.012	0.024	0.046	0.053	0.081	$l = 10^{-5}$ cm
$\langle \delta E_1 \rangle / E_f$ (при $T = T_m$ )	0.045	0.092	0.14	0.13	0.23	$l = 10^{-5}$ cm
$R_p \approx y_0 (\langle \delta E_1 \rangle / u_a)^{0.5}$ , nm (при $l = 10^{-5}$ cm, $N \approx 10^{10}$ )	0.64	0.84	1.1	1.0	1.2	$T = 300$ K
$R_p(l = 10^{-6}$ cm), nm	1.2	1.2	1.8	1.6	2.1	$T = T_m$
$R_p(l = 10^{-4}$ cm), nm	0.11	0.15	0.19	0.18	0.22	$T = 300$ K
$(N \approx 10^{12})$	0.22	0.29	0.32	0.28	0.37	$T = T_m$
$R_p(l = 10^{-3}$ cm), nm	3.6	4.7	5.9	5.6	7.0	$T = 300$ K
$(N \approx 10^8)$	7.0	9.2	10	8.8	12	$T = T_m$
$R_p(l = 10^{-6}$ cm), nm	20	27	33	31	39	$T = 300$ K
$(N \approx 10^6)$	39	52	57	49	67	$T = T_m$

\* РФА — рентгенофазовый анализ.

\*\* — наш расчет.

Часть энергии  $E_c$  расходуется на [15,16]:  $E_s = \gamma s$  — создание новой поверхности  $s(xz) = 2l^2$ ,  $\gamma(xz) = 3a^2/\pi^2\beta(1-2\nu)y_0$  — удельная поверхностная энергия,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $y_0$  — равновесное межплоскостное расстояние в направлении  $y$ ,  $a$  — „радиус взаимодействия“ сил притяжения;  $E_d = 9\gamma l^2 \times \ln[3(1-2\nu)/2\pi\sigma_y\beta(1+\nu)]$  — энергия пластической деформации на поверхности  $l^2$  раскрытия трещины, где  $\sigma_y$  — напряжение в носке трещины в направлении  $y$ ;  $E_k \approx E_c(v_c/v_s)^2$ , где  $v_c$  — скорость трещины,  $v_s = [\rho\beta(1-2\nu)]^{-0.5}$  — скорость продольных звуковых волн,  $\rho$  — плотность кристалла.

Для численных оценок по (1) и (2) рассмотрим наиболее изученный процесс скола кристалла LiF, включая и опытные данные по ФЭ [9,10], с использованием следующих значений (см. таблицу):

$\beta = 1/K = 1.43 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn и  $\nu = 0.217$  [18,19],  $\gamma(100) = 374$  erg/cm<sup>2</sup> [15],  $v_c = 3.9 \cdot 10^5$  cm/s [10],  $v_s = 7.143 \cdot 10^5$  cm/s [18],  $P = 4.73 \cdot 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> [20]. Примем  $P \approx \sigma_{100}$ . Полагая  $l = 10^{-5}$  cm и используя (2), получаем (в erg  $\cdot 10^7$ ):  $E_c \approx 16$ ,  $E_s \approx 0.374$ ,  $E_d \approx 4$  и  $E_k \approx 0.3$   $E_c \approx 5$ . Из (1) следует  $E_e + E_f \approx 7 \cdot 10^{-7}$  erg  $\approx 4 \cdot 10^5$  eV. Положим в первом приближении  $E_e = 0$  и соотнесем  $E_f$  с энергией  $u$  диссоциации LiF на ионы ( $\text{Li}^+ + \text{F}^-$ :  $u_i = 10.51$  eV [21]) или атомы ( $\text{Li} + \text{F}$ :  $u_a = 8.83$  eV [10]) для грубой численной оценки интенсивности ФЭ. Вычисляя отношение  $p = E_f/u$ , получим число пар атомов Li и F  $p_a = E_f/u_a \approx 5 \cdot 10^4$  или  $5 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, подвергающихся эмиссии с окрестности  $l$  носка трещины. В эксперименте же наблюдается значение  $p_a \approx I \sim 10^{13}$  atom/cm<sup>2</sup> (по мнению авторов [9–11]), это нижний предел для LiF, обусловленный

высокой химической активностью атомов относительно материала измерительной системы).

Расчеты (см. таблицу) позволяют не только численно оценить каналы диссипации энергии в носке трещины, но и определить величину упругой составляющей  $E_e$ , доля которой превышает, за исключением случаев NaCl и LiF, половину полной энергии трещины  $E_c$ . Вклад энергий  $E_d$  и  $E_k$  в (1) также значителен, причем (за исключением KF и KCl)  $E_d \sim E_k$ . Энергия трещины, расходуемая на ФЭ, по известным экспериментальным данным [10] незначительна и близка к поверхностной энергии кристаллов:  $E_f \sim E_s$ . Следует отметить, что точность вычислений в значительной мере определяется как постулируемым равенством  $P \approx \sigma_y$ , так и величиной давления разрушения  $P$ , которая в существенной мере зависит от дефектности кристалла (происхождение, предыстория получения, чистота, свойства примесей и др.) [1–3,8,14,15,20].

В то же время для оценки возможности образования наноразмерных частиц необходимо рассмотрение процесса эмиссии совокупности атомов (молекул) в виде единого образования — кластера. Решение такой задачи требует выделения в системе значительных порций энергии одноактным способом, и наилучшим способом решения представляется рассмотрение флуктуаций энергии в системе. Поэтому анализ возможности расхода части энергии  $E_c$  на формирование наночастиц в вершине трещины проведен при помощи соотношений равновесной статистической механики для флуктуации энергии  $\delta E$  [17].

Физическими предпосылками для возможности расчета флуктуации энергии  $\delta E$  являются следующие аспекты протекания процессов в устье трещины. Сначала рассмотрим подробнее зону предразрушения (на рисунке она выделена черным цветом). Эту область можно рассматривать как подсистему, в которой в результате импульсной механической нагрузки аккумулируется энергия  $E_c$ . Остальную часть твердого тела, в которой эта энергия отсутствует или по крайней мере значительно меньше, чем в выделенной области, можно рассматривать как среду. Энергию  $E_c$ , отнесенную на число связей в объеме  $l^3$ , можно рассматривать как малое возмущение, если ее значение мало по сравнению с энергией  $u$ , связывающей атомы или ионы в единое целое. Из значений отношения  $E_c M / Al^3 \rho u_a$ , где  $A = 6.02 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярная масса рассматриваемых соединений, видно (см. таблицу), что даже при  $u = u_a$  и очень малом значении  $l = 10^{-5}$  см для достаточно пластичных кристаллов ЦГК [15,23] они не превышают 0.01. Это позволяет рассматривать наличие  $E_c$  в подсистеме как малое возмущение. Систему, в которую внесено малое возмущение, можно рассматривать двумя способами. Первый способ предполагает решение кинетических уравнений методами термодинамики необратимых процессов [24]. В основу другого способа, использованного нами, положена гипотеза Онзагера, согласно которой макроскопическое неравновесное состояние вблизи состояния равновесия можно рассматривать как некоторую флуктуацию. Изменение во времени

состояний макроскопической неравновесной системы и микроскопической системы, испытывавшей флуктуацию, происходят по одинаковым законам. Пусть, например, в макроскопической системе создано неравномерное распределение концентрации и температуры. При этом в системе возникнут потоки, описываемые соответствующими макроскопическими законами переноса. Если в равновесной системе происходит флуктуация температуры или концентрации, в результате которых создается такое же распределение концентраций и температур, то, согласно гипотезе Онзагера, релаксация этих флуктуаций будет происходить по тем же законам, по каким происходит выравнивание концентрации или температуры в неравновесной макроскопической системе. Также как и в процессе теплопередачи, когда происходит передача энергии от горячего (содержащего избыток энергии) к холодному, в нашем случае будет происходить процесс диссипации энергии из области с избытком энергии. В этом случае в процессе изменения энергии в системе „среда-подсистема“ по механизму флуктуаций будет превалировать процесс выделения энергии, и в этом смысле флуктуации не являются обратимыми.

Далее для выяснения правомерности применения соотношений равновесной термодинамики для системы, в которой происходит эмиссия частиц, необходимо выяснить, насколько в результате эмиссии меняется число частиц и энергия в выделенном объеме. Для этого примем  $E_c$  за энергию системы, а величину флуктуации энергии  $\delta E$  (см. далее формулу (11)) будем считать той частью энергии, которая удаляется из выделенного объема. Отношение  $\delta E / E_c$  примем за параметр малости. Если  $\delta E / E_c \ll 1$ , то это будет означать, что энергия, выделяемая системой вследствие флуктуаций, мала по сравнению с энергией системы, и тогда систему можно рассматривать как равновесную. Рассмотрим число частиц в выделенном объеме и сравним его с числом частиц, покидающих рассматриваемый объем в результате флуктуации энергии. В этом случае в качестве параметра малости будет служить величина  $\delta E M / Al^3 \rho u_a$ . Если  $\delta E M / Al^3 \rho u_a \ll 1$ , то процессы в этой системе можно описывать подходами равновесной термодинамики, в которой число частиц сохраняется. Приведенные ниже оценки (см. таблицу) позволяют утверждать, что изменения параметров системы (энергия и числа частиц) в результате флуктуаций очень малы, и потому к исследуемой задаче применимы соотношения равновесной термодинамики.

Энергия зависит в общем случае от трех термодинамических величин: объема  $V$ , температуры  $T$  и давления  $P$ . Запишем полный дифференциал флуктуации энергии, выбрав независимыми переменными объем  $V$  и температуру  $T$ . Для этой цели используем выражение для флуктуации энергии [17]

$$\begin{aligned} \delta E &= \Delta V (\partial E / \partial V)_T + \Delta T (\partial E / \partial T)_V \\ &= \Delta V (\partial E / \partial V)_T + C_V \Delta T, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\delta E$  — флуктуация энергии, обусловленная флуктуацией объема  $\Delta V$  и флуктуацией температуры  $\Delta T$  в си-

стеме с объемом  $V$  и температурой  $T$ , а  $(\partial E/\partial T)_V = C_V$  по определению теплоемкость при постоянном объеме. Далее используем выражения для дифференциалов полной энергии  $E$  и свободной энергии  $F$

$$dE = TdS - PdV, \quad (4)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad \text{или} \quad (\partial F/\partial T)_V = -S$$

$$\text{и} \quad d^2F/dV dT = -(dS/dV)_T. \quad (5)$$

Поскольку как  $dF/dV = -P$ , то, если взять производные от  $F$  сначала по объему, а затем по температуре, используя (5), получим следующее отношение:

$$d^2F/dT dV = -(dP/dT)_V = -(dS/dV)_T. \quad (6)$$

Тогда в (3), используя (4), можно записать

$$(\partial E/\partial V)_T = T(dS/dV)_T - P, \quad (7)$$

$$\delta E = [T(\partial P/\partial T)_V - P]\Delta V + C_V\Delta T. \quad (8)$$

Отметим, что средние значения флуктуаций равны нулю, т.е.  $\langle \Delta T \rangle = 0$  и  $\langle \Delta V \rangle = 0$ , а в (3) представлены мгновенные значения  $\delta E$ ,  $\Delta V$  и  $\Delta T$ . В экспериментах наблюдаются только средние значения физических величин. Поэтому необходимо  $\delta E$  возвести в квадрат для усреднения. Поскольку флуктуации температуры и объема статистически независимы, среднее значение произведения  $\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$ . При возведении в квадрат (8) перекрестные члены, содержащие произведение  $\Delta T \Delta V$ , будут равны нулю

$$\langle \delta E \rangle^2 = [T(\partial P/\partial T)_V - P]^2 \langle \Delta V^2 \rangle + C_V^2 \langle \Delta T^2 \rangle. \quad (9)$$

Используя полученные в [17] выражения для средних значений квадратов флуктуаций  $T$  (измерение в градусах)  $\langle \Delta T^2 \rangle = kT^2/C_V$  и объема  $\langle \Delta V^2 \rangle = -kT(\partial V/\partial P)_T$ , находим

$$\langle \delta E \rangle^2 = -[T(\partial P/\partial T)_V - P]^2 kT(\partial V/\partial P)_T + C_V kT^2, \quad (10)$$

где  $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К — постоянная Больцмана. Если ввести  $\beta = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ , коэффициент объемного теплового расширения  $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)$  и использовать удельную теплоемкость в качестве  $C_V$  [22], (10) переписывается в виде

$$\begin{aligned} \langle \delta E \rangle^2 &= \langle \delta E_1 \rangle^2 + \langle \delta E_2 \rangle^2 \\ &= (\beta^{-1}\alpha T + P)^2 \beta V kT + \rho V C_V kT^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Член  $C_V kT^2$  дает величину флуктуации энергии для массы  $\rho V = \rho l^3$  носка трещины, находящейся в тепловом равновесии при температуре  $T$ . Выражение в квадратных скобках вносит вклад флуктуаций температуры и давления  $P$  в искомую величину флуктуации энергии. Представляется интересным оценить не только значения  $\langle \delta E_1 \rangle$  и  $\langle \delta E_2 \rangle$  слагаемых в (11), но и их предельные температурные характеристики. Кристаллическое состояние вещества (в том числе и импульс температуры в носке трещины [23,25,26])

ограничивается температурой плавления  $T_m$  кристалла. Поскольку  $P \sim \beta^{-1}\alpha T$  (см. таблицу), вклады слагаемых близки:  $\langle \delta E_1 \rangle \approx \langle \delta E_2 \rangle$ . Равновесная составляющая энергии флуктуации  $\langle \delta E_2 \rangle$  расходуется на колебания решетки (фононное рассеяние) в объеме кристалла, повышая его среднюю температуру на величину  $\langle \Delta T \rangle = \langle \delta E_2 \rangle 2l/y'\rho V C_V = 2\langle \delta E_2 \rangle / y'\rho l^2 C_V \sim 10^{-6}$  К при  $l = 10^{-5}$  см и  $y' = 1$  см (см. рисунок). Поэтому далее рассматривается только первое слагаемое  $\langle \delta E_1 \rangle$  в уравнении (11), которое имеет три равные по порядку величины (см. таблицу), составляющие флуктуации энергии: термическую —  $\beta^{-1}\alpha^2 V kT^3$ , смешанную —  $2\alpha V P kT^2$  и механическую —  $\beta V P^2 kT$ .

Сопоставим величины  $\langle \delta E_1 \rangle$  с экспериментальными значениями  $E_f$ . Корреляция характеристик кристаллов и интенсивность ФЭ  $I$  определяется выражением  $I = B v_c n / uL \approx h v_c n / uL$  [10]. Здесь  $n$  [см $^{-2}$ ] — число разорванных (и/или возбужденных) связей на поверхности скола,  $L \approx y_0$  [см] — характерная длина химических связей в кристалле [10],  $u$  [эрг/molecule(atom)] — энергия единичной ФЭ,  $B = 10^{-26}$  эрг · с — эмпирический параметр корреляции, близкий (равный [12]) постоянной Планка  $h = 6.63 \cdot 10^{-27}$  эрг · с. Если принять  $u = u_a$ , произведение  $Iu$  на поверхности раскрытия трещины  $V^{2/3} = l^2$  дает измеряемую в опытах энергию  $E_f$

$$E_f = B v_c l^2 n / L \approx h v_c l^2 n / L. \quad (12)$$

Анализ отношения (11) и (12) дает информацию о механизме явления ФЭ

$$\langle \delta E_1 \rangle / E_f \approx (\beta^{-1}\alpha T + P)(\beta kT/l)^{0.5} [B v_c (n/L)]^{-1}. \quad (13)$$

Если  $\langle \delta E_1 \rangle / E_f \gg 1$ , флуктуации энергии велики, и только доля их реализуется в виде ФЭ, а оставшаяся часть расходуется на другие каналы диссипации энергии. При  $\langle \delta E_1 \rangle / E_f \approx 1$  энергия флуктуаций в основном расходуется на явление ФЭ, а при  $\langle \delta E_1 \rangle / E_f \ll 1$  флуктуации энергии малы, и только доля полной интенсивности ФЭ или определенный вид явления ФЭ может осуществляться за счет флуктуационного механизма. В результате расчетов установлено, что при любой допустимой температуре кристалла  $T$  имеет место последний вариант и по мере увеличения межплоскостных расстояний (размеров ионов) величина энергии флуктуации растет, в то время как интенсивность ФЭ монотонно уменьшается.

Выделения энергии  $\langle \delta E_1 \rangle$  в объеме  $V$  недостаточно для реализации элементарного акта сублимации ЩГК. Поэтому разумно использовать ее для оценки характеристик эмиссии наноразмерных частиц на фронте трещины. За счет выигрыша в энергиях связей между атомами в кластере при некотором количестве связей энергия флуктуации становится достаточной для выброса частицы с числом пар разноименных атомов  $p$  и радиусом  $R_p$  из решетки кристаллов. Вычисления для приведенных ЩГК (см. таблицу) представлены для интервала изменения  $l = 10^{-3} - 10^{-6}$  см при допущении равенства в энергиях межатомных связей в кристалле и кластере.

Расчет покажем на примере LiF при  $l = 10^{-5}$  см и температуре кристалла  $T = 300$  К. Для разрыва одной связи требуется энергия  $u_a$ , при этом образуется поверхность разрыва в кристалле  $s_a \approx \pi(y_0/2)^2$ . Если допустить, что вся энергия  $\langle \delta E_1 \rangle$  расходуется на разрыв связей, то площадь поверхности кластера составит  $s_p \approx \langle \delta E_1 \rangle s_a / u_a \approx 4\pi R_p^2$ . Следовательно,  $R_p \approx y_0 (\langle \delta E_1 \rangle / u_a)^{0.5} \approx 0.64$  нм, а число  $N$  таких частиц при сколе реального кристалла составит  $N \approx x'z'/l^2 \approx 10^{10}$ , что примерно в 1000 раз меньше, чем число эмиссии нейтральных атомов на фронте трещины.

Поскольку  $\langle \delta E_1 \rangle \sim l^{1.5}$ , из данных таблицы легко найти размеры кластеров при величинах  $l$ , отличающихся от  $l = 10^{-5}$  см:  $R_p(l) \approx R_p(l = 10^{-5} \text{ см})(l/10^{-5} \text{ см})^{0.75}$ . В качестве необходимого и последнего комментария к таблице отметим зависимости диаметра ( $2R_p = 0.2\text{--}130$  нм) и числа кластеров ( $N = 10^{12}\text{--}10^6$ ) от линейного размера  $l$  — области напряженно-деформированного состояния на фронте трещины в процессе разрушения ШГК. Величина  $l$  трудно поддается корректной теоретической или экспериментальной оценке. Поэтому одновременное экспериментальное измерение  $R_p$  и  $N$  при сколе ШГК могло бы послужить одним из методов определения этой величины. Например, можно применить двухволновой когерентно-оптический [27], масс-спектрометрический [11] или электронно-микроскопический методы [28].

В заключение отметим, что при анализе явлений в носке трещины уже привлекались методы квантовой теории [29] и дискретных решеток [30], но ни в одном из этих подходов не рассматривалось явление ФЭ. Проведенные оценки показывают, что учет явления ФЭ, несмотря на незначительность ее энергетического вклада в общий баланс энергии при динамическом разрушении твердых тел, не только дополняет число явлений и процессов в носке трещины, но и является новым методом изучения особой области напряженного состояния в окрестности фронта трещины.

Проблема эмиссии субнаноразмерных [11] и наноразмерных [13] частиц в носке трещины обсуждается впервые. Возможность протекания этого процесса предсказывается нами на следующих основаниях: а) имеют место достаточно большие значения  $P$  и  $T$  в некоторой окрестности  $l$  носка трещины; б) согласно законам статистической физики [17], динамическое изменение  $P$  и  $T$  приводит к флуктуациям энергии в объеме  $l^3$ ; в) анализ величины одноактного выделения энергии флуктуации показывает, что она может быть сопоставлена с энергией образования нанокристаллических частиц на фронте трещины.

## Список литературы

[1] J.E. Field. *Contemporary Phys.* **12**, 1, 1 (1971).

[2] Г.П. Черепанов. *Механика хрупкого разрушения*. Наука, М. (1974). 640 с.

- [3] В.Р. Регель, А.И. Слущкер, Э.Е. Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Наука, М. (1974). 560 с.
- [4] Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев. *ЖФХ* **74**, 8, 1478 (2000).
- [5] C. Suryanarayana. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–2, 1 (2001).
- [6] Г. Хайнике. *Трибохимия*. Мир, М. (1987). 582 с. [G. Heinicke. *Tribochemistry*. Akadem-Verl., Berlin (1984)].
- [7] J.T. Dickinson. In: *Non-Destructive Testing of Fibre-Reinforced Composites* / Ed. J. Summerscales, Elsevier, London–N.Y. (1990). Vol. 2. P. 429.
- [8] V.A. Zakrevskii, A.V. Shuldiner. *Phil. Mag.* **71**, 2, 127 (1995).
- [9] T.E. Gallon, J.H. Higginbotham, M. Prutton, H. Tokutaka. *Surface Sci.* **21**, 224 (1970).
- [10] Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев. *ЖФХ* **74**, 8, 1483 (2000).
- [11] J.T. Dickinson, L.C. Jensen, S.C. Langford. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2120 (1991).
- [12] F.Kh. Urakaev, I.A. Massalimov. *Mendeleev Commun.* **13**, 4, 172 (2003).
- [13] О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков. Тез. докл. VIII Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. АН СССР, Таллин (1981). С. 86.
- [14] Г. Румпф. Тр. Европ. совещ. по измелению. Стройиздат, М. (1966). С. 7.
- [15] Дж.Дж. Гилман. В кн.: *Атомный механизм разрушения*. ГосНТИЛ по черной и цветной металлургии, М. (1960). С. 220.
- [16] R. Shuttleworth. *Proc. Phys. Soc. London A* **62**, 167 (1949).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1976). Ч. 1. С. 363.
- [18] О. Андерсон. В кн.: *Динамика решетки. Физическая акустика* / Под ред. У. Мэзона, Мир, М. (1968). Т. III. Ч. Б. С. 62.
- [19] *Справочник физических констант горных пород* / Под ред. С. Кларка мл. Мир, М. (1969). 543 с.
- [20] Н. Макмиллан. В кн.: *Механика*. Мир, М. (1987). Т. 40. С. 35.
- [21] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). С. 137.
- [22] *Таблицы физических величин* / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976).
- [23] M.I. Molotskii. *Sov. Sci. Rev. Series. Sect. B: Chem. Rev.* **13**, 1 (1989).
- [24] Р. Кубо. В кн.: *Вопросы квантовой теории необратимых процессов*. ИИЛ, М. (1961). С. 39.
- [25] F.P. Bowden, P.A. Persson. *Proc. Roy. Soc. London A* **260**, 433 (1961).
- [26] F.Kh. Urakaev, V.V. Boldyrev. *Powder Technology* **107**, 3, 197 (2000).
- [27] F.Kh. Urakaev, L.Sh. Bazarov, I.N. Meshcheryakov, V.V. Feklistov, T.N. Drebuschak, Yu.P. Savintsev, V.I. Gordeeva, V.S. Shevchenko. *J. Cryst. Growth* **205**, 1–2, 223 (1999).
- [28] S.C. Langford, M. Zhenyi, L.C. Jensen, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 4, 3470 (1990).
- [29] Р. Томсон. В кн.: *Атомистика разрушения*. Мир, М. (1980). № 40. С. 104.
- [30] Дж. Нотт. В кн.: *Атомистика разрушения*. Мир, М. (1980). № 40. С. 145.