

01,07

Динамический термоупругий эффект в материалах с дефектной структурой

© А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glazov.holo@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 19 января 2021 г.

В окончательной редакции 19 января 2021 г.

Принята к публикации 23 января 2021 г.

В рамках термодинамического подхода определено изменение температуры при адиабатическом упругом деформировании твердых тел (термоупругий эффект) с учетом присутствия в них внутренних дефектов. Определен вклад дефектной структуры материала в формулу Кельвина при наличии в материале механических напряжений. Показано, что изменения коэффициента теплового расширения материала, обусловленные зависимостью модуля упругости и концентрации дефектов от температуры, могут иметь противоположную направленность.

Ключевые слова: термоупругость, ультразвук, фотоакустика, механические напряжения.

DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50805.008

Изучение процессов преобразования упругой механической энергии в тепловую форму в твердых телах (термоупругий эффект) имеет длительную историю. Термоупругий эффект был открыт Джоулем и исследован Кельвином [1]. Позднее Кельвином [2] было предложено соотношение для количественного описания термоупругого эффекта. Им было установлено, что в случае упругих деформаций в адиабатических условиях изменение температуры твердых тел достаточно хорошо описывается соотношением

$$\rho C \frac{\Delta T}{T} = -\alpha \sigma, \quad (1)$$

где T и ΔT — температура тела и ее изменение при нагружении соответственно; ρ — плотность материала, C — его удельная теплоемкость при постоянной деформации, α — коэффициент линейного теплового расширения, σ — напряженности. Величина $\alpha/\rho C$ часто называется термоупругой постоянной материала и характеризует степень преобразования механической энергии в тепловую форму. В соответствии с (1) относительные изменения температуры при упругом деформировании твердых тел вплоть до предельных значений напряжений в 1–2 ГПа лежат в диапазоне $\Delta T/T \sim 10^{-3} - 10^{-2}$. Незначительность наблюдаемых изменений температуры под действием напряжений долгое время ограничивала интерес к термоупругому эффекту теоретическими исследованиями. Подобные исследования проводились не только в рамках термодинамики, но и с учетом особенностей поведения атомов решетки при тепловых колебаниях в присутствии упругих деформаций, включая квантовомеханический подход [3,4]. С их помощью удалось связать термоупругие свойства твердых тел с силовыми характеристиками взаимодействия атомов решетки и особенностями их теплового движения.

В рамках термодинамического подхода соотношение (1) легко получается при рассмотрении адиабатических процессов в твердых телах при выборе свободной энергии в виде

$$F = K \frac{u_{ll}^2}{2} + \mu \left(u_{ik} - \delta_{ik} \frac{u_{ll}}{3} \right)^2 - K \alpha_T (T - T_0) u_{ll}, \quad (2)$$

где $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$ — модуль всестороннего сжатия, λ и μ — коэффициенты Ламэ, α_T — коэффициент теплового расширения, $\alpha_T = 3\alpha$; u_{ij} — тензор деформации.

При этом закон Кельвина в виде (1) получается, если считать упругие постоянные материала и коэффициент теплового расширения постоянными величинами. В этом случае уравнение состояния твердых тел в соответствии со свободной энергией (2) определяется хорошо известным законом Дюгамеля–Неймана. В соответствии с обозначениями работы [5] его можно записать в виде

$$\sigma_{ij} = \lambda u_{kk} \delta_{ij} + 2\mu u_{ij} - (3\lambda + 2\mu) \alpha \Delta T. \quad (3)$$

Известно, что в действительности упругие характеристики материалов зависят от деформаций (напряжений) [6,7] и от температуры [8,9]. Их зависимость от деформаций приводит к некоторому изменению скорости звука в материалах и ряду акустоупругих эффектов [6,7]. Несмотря на относительную слабость указанных эффектов на их основе разработан целый ряд диагностических методик, в частности, по определению внутренних напряжений в твердотельных объектах различной природы [10].

Учет зависимости упругих характеристик материалов от температуры в рамках термодинамического подхода впервые был выполнен в работе [5]. Полученные в этой и последующих работах [11–13] результаты с учетом

возможного переменного во времени нагружения образца оказались весьма продуктивными и послужили основой для развития нового направления диагностических методик, получивших в западной литературе название Thermoelastic Stress Analysis с аббревиатурой TSA. В этих условиях для материалов со свободной энергией (2) соотношение Кельвина приобретает вид [5]:

$$\rho C \frac{\dot{T}}{T} = - \left[\alpha + \left(\frac{\nu}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} - \frac{1}{E} \frac{\partial \nu}{\partial T} \right) s \right] \dot{s} + \left(\frac{1+\nu}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} - \frac{1}{E} \frac{\partial \nu}{\partial T} \right) \sigma_i \dot{\sigma}_i, \quad (4)$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, s — первый инвариант тензора напряжений.

При выводе выражения (4) в работе [5] предполагалось, что тензор напряжений приведен к диагональному виду, поэтому под σ_i понимаются диагональные компоненты тензора напряжений.

Учет зависимости упругих параметров материала от температуры открывает принципиально новые возможности использования соотношения Кельвина. Присутствие в (4) как постоянной, так и переменной во времени составляющих тензора напряжений позволяет по изменению температуры при воздействии на образец известного переменного напряжения определить и присутствующие в нем внутренние напряжения. Именно эта возможность в сочетании с развитием высокочувствительных камер для регистрации ИК излучения привела к целенаправленному проведению исследований в области TSA и практическому применению подобных методик [12–14].

Наиболее простой вид выражение (4) приобретает при нагружении образца одноосным напряжением. В этом случае можно считать, что $\sigma_1 = s$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. Тогда вместо выражения (4) получим

$$\rho C \frac{\dot{T}}{T} = - \left(\alpha - \frac{1}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} s \right) \dot{s}. \quad (5)$$

Таким образом, в соответствии с равенством (5) учет зависимости коэффициентов упругости материала от температуры приводит к закону Кельвина с некоторым эффективным значением коэффициента теплового расширения, зависящим от присутствующего в объекте напряжения.

Аналогичный термоупругий коэффициент следует учитывать и при лазерной генерации ультразвука в объектах с внутренними напряжениями, что позволяет предложить использование лазерных ультразвуковых методов и фотоакустики для диагностики остаточных напряжений. В данном случае, переменная во времени часть тензора напряжений $\dot{\sigma}_i$, являющаяся следствием теплового возбуждения, мала по сравнению с остаточными напряжениями, так что $\dot{s} \ll s$, и поэтому в случае наличия в объекте одноосного остаточного напряжения формула (5) также справедлива.

Анализ свойств различных материалов показывает, что практически для всех материалов производная $\partial E / \partial T < 0$ и, следовательно, растягивающие напряжения должны всегда приводить к увеличению термоупругого коэффициента, а сжимающие — к его уменьшению. Следует отметить, что подобный результат наблюдается в большинстве TSA экспериментов [14,15] и экспериментов по генерации лазерного ультразвука вблизи концов приповерхностных трещин в керамиках [16–19]. Вместе с тем в модельных экспериментах по изучению особенностей поведения лазерных ультразвуковых сигналов вблизи отверстий и отпечатков инденторов в образцах из некоторых металлов при воздействии на них одноосных напряжений были зарегистрированы и отклонения от соотношения (5) [20–22]. Правильной интерпретации результатов этих экспериментов соответствует увеличение коэффициента теплового расширения в зонах действия сжимающих напряжений и наоборот. Например, в линейном приближении фотоакустический сигнал может быть аппроксимирован функцией

$$S = S_0(1 + bs), \quad (6)$$

где S_0 — сигнал в отсутствие напряжений, b — коэффициент пропорциональности. Коэффициенты пропорциональности были измерены экспериментально для различных материалов. Из экспериментов на образцах с пробным отверстием для керамики нитрида кремния оценки дают $b_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.01 \text{ MPa}^{-1}$ [19]. Для металлических образцов этот коэффициент отрицателен и равен для алюминия $b_{\text{Al}} = -0.014 \text{ MPa}^{-1}$ [21,22], для стали $b_{\text{st}} = -0.005 \text{ MPa}^{-1}$ [22]. Такие значения не могут быть объяснены с помощью формулы (5).

Использованное в работе [5] выражение (2) соответствует модели однородной упругой среды. Вместе с тем все из исследованных лазерным ультразвуком металлических образцов были изготовлены из конструкционных сплавов, в состав которых входит значительное количество примесей и дефектов. Так, например, в сплаве алюминия Д16, исследованного в работах [21,22] содержание Al составляет от 90.8 до 94.7%. Остальное содержание составляют такие примеси как Cu, Mg, Fe, Si и ряд других металлов. Наиболее типичными дефектами для металлов являются вакансии и межузельные атомы. Их характерные энергии активации для кристаллического Al составляют соответственно 0.54 и 2.43 eV [23]. В реальном алюминии и его сплавах наряду с регулярным потенциалом кристаллической решетки присутствует некоторый неупорядоченный потенциал. В результате указанные энергии в реальных материалах могут иметь меньшие значения. В частности, энергия связи вакансии с дислокацией в алюминии составляет 0.181 eV [24]. Небольшие энергии характерны и для связи вакансий с примесными атомами. Например, энергия связи вакансии с атомами меди составляет только 0.02 eV, с атомами кремния лежит в диапазоне 0.03–0.08 eV, с атомами цинка 0.02–0.03 eV, а для атомов серебра она

имеет значение около 0.05–0.07 eV [25]. Активационная энергия для комплекса вакансии-атом водорода также относительно мала и равняется 0.16 eV [26]. Следует для сравнения отметить, что в керамиках энергии активации дефектов имеют существенно более высокие энергии. Так, например, для исследованной нами керамики нитрида кремния типичные энергии дефектообразования составляют 2.2 и 2.75 eV [27]. Для некоторых других керамик характерны еще более высокие значения энергии активации дефектов [28].

Для выяснения изменений соотношения Кельвина при наличии в материале образцов дефектов и примесей используем запись свободной энергии материала в виде [29,30]:

$$F = K \frac{u_{ll}^2}{2} + \mu \left(u_{ik} - \delta_{ik} \frac{u_{ll}}{3} \right)^2 - K \alpha_T (T - T_0) u_{ll} + K \sum_j \Omega_j n_j u_{ll}, \quad (7)$$

где Ω_j — дилатационный параметр, характеризующий изменение объема материала при наличии в нем примесей или дефектов сорта j , n_j — концентрация этих дефектов или примесей.

Следует отметить, что в соотношении (7) дилатационные центры учитываются в упрощенной изотропной форме. При этом концентрацию дефектов n_j следует рассматривать как функцию от температуры и деформации (или напряжения), а знак Ω_j может меняться в зависимости от вида дилатационного центра. Так, например, для примесей большого радиуса или междоузлий $\Omega_j > 0$, для примесей малого радиуса или вакансий $\Omega_j < 0$ [29].

Далее, дифференцируя свободную энергию по деформациям, получим уравнение аналогичное закону Дюгамеля–Неймана

$$\sigma_{ij} = \lambda u_{kk} \delta_{ij} + 2\mu u_{ij} - (3\lambda + 2\mu) \alpha \Delta T + K \sum_j \Omega_j n_j. \quad (8)$$

В отсутствие внутренних источников тепла и при адиабатических условиях второй закон термодинамики может быть записан как

$$\rho C \dot{T} = T \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T} \dot{u}_{ij}. \quad (9)$$

Подставляя сюда σ_{ij} из (8) и выражая деформации u_{ij} через напряжения σ_{ij} , получим следующее соотношение Кельвина

$$\rho C \frac{\dot{T}}{T} = - \left[\alpha - \frac{1}{3} \sum_j \Omega_j \frac{\partial n_j}{\partial T} + \left(\frac{\nu}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} - \frac{1}{E} \frac{\partial \nu}{\partial T} - \frac{1}{3} \sum_j \Omega_j \frac{\partial^2 n_j}{\partial T \partial s} \right) s \right] \dot{s} + \left(\frac{1 + \nu}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} - \frac{1}{E} \frac{\partial \nu}{\partial T} \right) \sigma_i \dot{\sigma}_i, \quad (10)$$

Для случая одноосного нагружения образца $\sigma_1 = s$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ выражение (10) принимает вид

$$\rho C \frac{\dot{T}}{T} = - \left(\alpha - \frac{1}{3} \sum_j \Omega_j \frac{\partial n_j}{\partial T} - \frac{1}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} s - \frac{1}{3} \sum_j \Omega_j \frac{\partial^2 n_j}{\partial T \partial s} s \right) \dot{s}. \quad (11)$$

Из полученного результата видно, что при наличии дефектов и действии в материале одноосного напряжения его поведение можно охарактеризовать эффективным значением коэффициента теплового расширения

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha - \frac{1}{3} \sum_j \Omega_j \frac{\partial n_j}{\partial T} - \frac{1}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} s - \frac{1}{3} \sum_j \Omega_j \frac{\partial^2 n_j}{\partial T \partial s} s. \quad (12)$$

Второе слагаемое в этом выражении учитывает изменение размеров тела вследствие изменения концентрации дефектов в материале с температурой. Третье слагаемое, как отмечалось, учитывает влияние напряжения на коэффициент теплового расширения бездефектного материала, и его знак определяется знаком s в силу того, что $\partial E / \partial T < 0$. Второе и последнее слагаемые учитывают вклад дефектной подсистемы в общий коэффициент теплового расширения при действии напряжения.

Для того, чтобы оценить вклад в коэффициент теплового расширения слагаемых с n_j воспользуемся подходами, разработанными в работах [31–33]. В соответствии с ними вероятность деформирования атомной структуры материала в единицу времени при наличии механического напряжения s определяется выражением

$$p = \frac{1}{\tau_0} \exp \left(- \frac{U - \Omega s}{k_b T} \right), \quad (13)$$

где τ_0 — время порядка периода колебаний атома в решетке, U — энергия активации процесса дефектообразования, Ω — его активационный объем, k_b — постоянная Больцмана.

В соответствии с (13) для кинетики дефектных центров можно записать уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{n}{\tau} = \frac{n_0}{\tau_0} \exp \left(- \frac{U - \Omega s}{k_b T} \right), \quad (14)$$

где n_0 — концентрация потенциальных дефектов в материале, возбуждаемых активационной энергией U .

Если напряжение было приложено к объекту при $t = 0$, то концентрация дефектов в нем к моменту времени t будет определяться выражением

$$n = \frac{n_0}{\tau_0} \int_0^t dt' \exp \left(- \frac{t - t'}{\tau} \right) \exp \left(- \frac{U - \Omega s}{k_b T} \right). \quad (15)$$

Предлагаемый подход для определения концентрации n уже был использован нами для объяснения особенностей

колебаний алюминиевых мембран при их возбуждении лазерным излучением [34]. С помощью полученного выражения можно определить знак второй производной от концентрации n по температуре и напряжению в равенстве (9). Нетрудно показать, что при $U > k_b T$, $U > \Omega s$ ее знак всегда положительный. Поэтому в соответствии с (13) учет искажения химических связей атомов материала при действии напряжения приводит к изменению α противоположному по знаку $\partial E / \partial T$. Следует отметить, что второе слагаемое в равенстве (12) с первой производной по температуре от концентрации n также дает вклад в зависимость коэффициента теплового расширения от напряжения, но он в $k_b T / U$ раз меньше, чем от второй производной. Из выражения (15) также следует, что учет вклада деформационных центров в коэффициент теплового равновесия в первую очередь актуален для металлов, так как для керамик характерны более высокие значения активационных энергий.

В заключение следует отметить, что в соответствии с приведенным термодинамическим рассмотрением наличие дефектных состояний в твердых телах влияет на особенности проявления закона Кельвина как в материалах без механических напряжений, так и при их наличии. При этом в присутствии дефектов в материалах может изменяться характер проявления динамического термоупругого эффекта в зависимости от внутренних и внешних механических напряжений. Подобные особенности эффекта Кельвина в первую очередь должны быть характерны для материалов с низкими уровнями активационных энергий для дефектных состояний материала.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Thompson (Lord Kelvin). *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **20**, 261 (1853).
- [2] W. Thompson (Lord Kelvin). *Mathematical and Physical Papers*. Cambridge University Press, London (1890). 592 p.
- [3] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, А.И. Лайус. *ФТТ* **40**, 1548 (1998).
- [4] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. *ФТТ* **56**, 2404 (2014).
- [5] A.K. Wong, R. Jones, J.G. Sparrow. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 8, 749 (1987).
- [6] Y.H. Pao, W. Sachse, H. Fukuoka. In: *Physical Acoustics*. Academic Press, N.Y. (1984). XVII. P. 62.
- [7] А.Н. Гузь. *Упругие волны в телах с начальными напряжениями*. Наук. думка, Киев (1986). 372 с.
- [8] P. Ferraro, R.B. McLellan. *Met. Trans.* **8A**, 1563 (1977).
- [9] J. Vanhellefont, A. K. Swarnakar, O. Van der Biest. *ECS Transactions* **64**, 11, 283 (2014).
- [10] В.В. Муравьев, Л.Б. Зуев, К.Л. Комаров. *Скорость звука и структура сталей и сплавов*. Наука, Новосибирск (1998). 184 с.
- [11] R.J. Greene, E.A. Patterson, R.E. Rowlands. In: *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics / Ed. W.N. Sharpe, Jr.* Springer, Boston, MA (2008). P. 743.
- [12] R. Emery, J.M. Dulieu-Barton. *Compos. A* **41**, 12, 1729 (2010).
- [13] P. Bian, X. Shao, J.L. Du. *Appl. Sci.* **9**, 11, 2231 (2019).
- [14] R.A. Tomlinson, E.J. Olden. *Strain* **35**, 2, 49 (1999).
- [15] S.J. Lin, W.A. Samad, A.A. Khaja, R.E. Rowlands. *Exp. Mech.* **55**, 653 (2015).
- [16] K.L. Muratkov, A.L. Glazov, D.N. Rose, J.E. Dumar. *J. Appl. Phys.* **88**, 5, 2948 (2000).
- [17] K.L. Muratkov, A.L. Glazov, D.N. Rose, J.E. Dumar. *High Temp. High Press.* **33**, 285 (2001).
- [18] К.Л. Муратиков, А.Л. Глазов. *ЖТФ* **73**, 8, 90 (2003).
- [19] A.L. Glazov, K. L. Muratkov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1697**, 012186 (2020).
- [20] А.Л. Глазов, Н.Ф. Морозов, К.Л. Муратиков. *ФТТ* **58**, 9, 1679 (2016).
- [21] А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков. *Письма в ЖТФ* **45**, 17, 51 (2019).
- [22] А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков. *Письма в ЖТФ* **46**, 23, 33 (2019).
- [23] N. Sandberg, B. Magyari-Köpe, T.R. Mattsson. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 6, 065901 (2002).
- [24] E. Clouet. *Acta Mater.* **54**, 3543 (2006).
- [25] C. Wolverton. *Acta Mater.* **55**, 5867 (2007).
- [26] G.A. Young Jr., J.R. Scully. *Acta Mater.* **46**, 6337 (1998).
- [27] S.P. Ogden, T.M. Lu, J.L. Plawsky. *J. Appl. Phys.* **109**, 15, 152904 (2016).
- [28] Y. Dong, L. Qi, J. Li, I.W. Chen. *Acta Mater.* **126**, 438 (2017).
- [29] Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. *УФН* **166**, 1, 3 (1996).
- [30] А.М. Косевич. *Основы механики кристаллической решетки*. Наука, М. (1972). 280 с.
- [31] S.N. Zhurkov. *Int. J. Fract. Mech.* **1**, 4, 311 (1965).
- [32] С.Н. Журков. *ФТТ* **25**, 10, 3119 (1983).
- [33] H. Spikes. *Friction* **6**, 1, 1 (2018).
- [34] A.L. Glazov, K. L. Muratkov. *J. Appl. Phys.* **128**, 095106 (2020).

Редактор Ю.Э. Кумаев