

УДК 538.911

ВАКАНСИОННЫЙ РОСТ ОГРАНЕННЫХ ПОР В КРИСТАЛЛЕ ПО МЕХАНИЗМУ ЧЕРНОВА

© 2020 г. С. А. Кукушкин^а, А. В. Осипов^б, А. В. Редьков^{а,*}

^а Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

^б Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: avredkov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.08.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

Исследован вакансионный рост ограниченной поры в кристалле по механизму Чернова. Предполагается, что рост обусловлен диффузией избыточных вакансий, возникающих в объеме кристалла под воздействием механических растягивающих напряжений. В рамках формализма, предложенного Черновым, найдено распределение вакансий в кристалле около ступени и скорость ее перемещения. Установлена связь между нормальной скоростью роста поры и приложенным механическим напряжением. Рассмотрены случаи роста за счет движения ряда параллельных ступеней “пустоты” и за счет движения спиральной ступени, возникшей на месте выхода винтовой дислокации. Результаты могут быть использованы для анализа долговечности материалов, подверженных малым постоянным растягивающим нагрузкам.

Ключевые слова: пора, рост, вакансия, кристалл, разрушение, механизм Чернова

DOI: 10.31857/S0572329920010158

1. Введение. Вопросы прочности и долговечности материалов играют важную роль в современном материаловедении [1–4]. Одним из многих известных механизмов разрушения кристаллов в высокотемпературной области является вакансионный механизм, которому посвящено значительное число работ [5–9]. В соответствии с ним рост и коагуляция пор осуществляется за счет притока избыточных вакансий, формирующихся в объеме кристалла под воздействием радиации [5], упругих растягивающих напряжений [6–9] или иных процессов. Отметим, что в большинстве работ [5–9] подробно рассмотрены механизмы зарождения и роста, в основном, сферических пор. В них делается допущение, что рост поры ограничен либо диффузионным транспортом вакансий к поверхности сферической поры, либо граничной кинетикой встраивания вакансий в пору, причем последняя практически всегда считается линейно зависящей от концентрации вакансий у поверхности. Однако, при малых нагрузках в состояниях близких к равновесному пора может стать ограниченной для минимизации поверхностной энергии [10, 11]. В этом случае, проводя аналогию поры с ограниченным кристаллом “пустоты” [5], следует ожидать и появления режимов роста поры, когда граничная кинетика зависит от вакансионного пересыщения более сложным образом. Так, в работе [12] рассмотрен рост ограниченной поры по механизму Бартона–Кабрера–Франка (БКФ) – за счет попадания вакансий из объема кристалла на поверхность поры, их дальнейшей диффузии по поверхности и встраиванию в ступени. В работе было показано, что скорость роста поры может зависеть как линейно, так и квадра-

точно от приложенных упругих напряжений. Возможна реализация и других механизмов роста, также нелинейно зависящих от пересыщения. Одним из них является механизм А. Чернова [13], предложенный для описания роста кристалла из раствора, при котором диффузия атомов происходит непосредственно из раствора к ступени на поверхности кристалла. Такой механизм может реализоваться и при росте поры в случае, если поверхностная диффузия и нуклеация островков из вакансий затруднена, например, при адсорбции молекул газа на внутренней поверхности поры.

Настоящая работа продолжает цикл работ [6–9, 12, 15–18], посвященных росту и эволюции кристаллов и пор в одно- и многокомпонентных системах по различным механизмам, и ее основная цель – рассмотреть рост ограниченных пор в кристалле из газа вакансий по механизму Чернова, описанному в классической работе [13]. Поскольку именно диффузионный рост пор может быть ключевым фактором, обуславливающим долговечность материала при высоких температурах в режиме малых нагрузок, детальное понимание этого процесса является актуальной задачей физики разрушения.

2. Рост ограниченной поры по механизму Чернова. В качестве модели рассмотрим кристалл, содержащий крупные, имеющие радиус десятки микрон и более, поры. В ряде случаев такие поры могут иметь кристаллическую огранку, так как это позволяет минимизировать свободную энергию системы [5, 10]. Предположим, что в объеме кристалла равномерно распределены стоки и источники вакансий ограниченной мощности (дислокации, иные дефекты, либо вакансии, зарождающиеся за счет тепловых флуктуаций). Также сделаем допущение, что размеры граней поры значительно больше характерных расстояний между атомарными ступенями на их поверхности, и при рассмотрении движения отдельной ступени можно считать грань бесконечной и пренебречь влиянием ребер поры на распределение вакансий возле ступеней. Предположим, что кристалл подвергается равномерной механической растягивающей нагрузке σ_0 по внешней границе. В результате возле источников формируется избыточное количество вакансий, концентрацию C_v которых вдали от поры можно записать в виде [7]:

$$C_{v\infty} = C_{v0} \exp(\sigma_0 \omega / kT) \quad (2.1)$$

где ω – объем приходящийся на одну вакансию, k – постоянная Больцмана, T – температура, а $C_{v0} = C \exp(-E_v/kT)$ – равновесная концентрация вакансий у плоской границы при данной температуре, C – концентрация атомов в кристаллической решетке, E_v – энергия активации зарождения вакансий. Величина σ_0 считается положительной при растягивающей нагрузке.

Схематический вид потока вакансий из объема кристалла к ступени на поверхности ограниченной поры представлен на рис. 1, на котором (и далее) введены обозначения: 1 – ступень на поверхности поры, 2 – пора, 3 – кристалл. Вакансии могут диффундировать по кристаллу к ступеням на поверхности ограниченной поры. Их встраивание в изломы вызывает движение ступеней по террасе и постепенное увеличение объема поры. Задача очень похожа на рост реального кристалла из раствора по механизму Чернова, однако есть и некоторые отличия. Во-первых, в случае роста кристалла из раствора концентрация вещества в растворе определяется тем, сколько этого вещества поступает в систему; если речь идет о росте поры (кристалла “пустоты”) из газа вакансий, то концентрация вакансий определяется приложенными упругими напряжениями σ_0 и температурой кристалла [7]. Во-вторых, в классической модели Чернова [13] рассматривается фиксированный диффузионный слой, через который происходит диффузионный перенос массы, и толщина которого зависит от вязкости раствора и скорости его перемешивания, тогда как в настоящей задаче ширина этого слоя зависит от мощности объемных источников вакансий и заранее неизвестна.

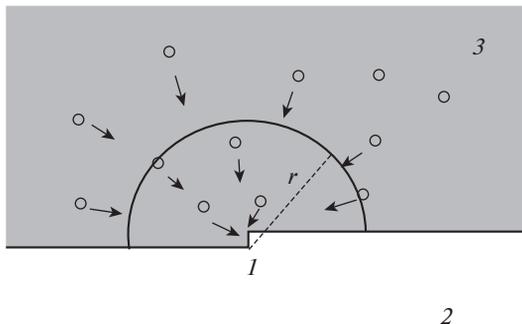


Рис. 1

Рассмотрим одиночную ступень “пустоты”,двигающуюся по поверхности поры. Будем считать, что скорость ее перемещения достаточно мала, чтобы вокруг нее установилось стационарное распределение вакансий. Также мы считаем, что ступень достаточно плотно покрыта изломами и является непрерывным стоком для вакансий, диффундирующих из объема. Аналогично работе [13] выберем систему координат так, чтобы ось x совпала со ступенью и рассмотрим распределение вакансий вокруг нее. Мы считаем, что распределение имеет радиальную симметрию. Пусть скорость генерации вакансий в единице объема кристалла $Q = \alpha(C_{v\infty} - C_v(r))$, где $\alpha = \tau_v^{-1}$ — мощность источников, τ_v — среднее время жизни вакансии в кристалле, а $C_v(r)$ — концентрация вакансий на расстоянии r от ступени (см. рис. 1). Введем также по аналогии с [12] величину $\Phi = C_{v\infty} - C_v(r)$.

Тогда для распределения вакансий вокруг ступени, учитывая непрерывность функции Φ , можно записать квазистационарное уравнение диффузии при наличии источников в цилиндрических координатах:

$$D_v \left(\frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} \right) = \frac{\Phi}{\tau_v}$$

Мы считаем, что на поверхности цилиндра радиусом a (параметр решетки) [13], ограничивающего ступень, поддерживается равновесная концентрация вакансий, так как вакансии эффективно встраиваются в ступень:

$$\Phi = C_{v\infty} - C_{v0} \Big|_{r \rightarrow a}$$

Вдали от ступени в объеме кристалла концентрация вакансий равна $C_{v\infty}$:

$$\Phi = 0 \Big|_{r \rightarrow \infty}$$

Нетрудно показать, что решением этой краевой задачи будет выражение:

$$\Phi = (C_{v\infty} - C_{v0}) \frac{K_0(r/\lambda_s)}{K_0(a/\lambda_s)}$$

или

$$C_v(r) = C_{v\infty} - (C_{v\infty} - C_{v0}) \frac{K_0(r/\lambda_s)}{K_0(a/\lambda_s)} \quad (2.2)$$

где $\lambda_s^2 = D_v \tau_v$ — средняя длина свободного пробега вакансии по объему кристалла.

Учитывая (2.2), определим диффузионный поток вакансий к поверхности цилиндра, окружающего ступень:

$$J = -D_v \text{grad} C_v (r)|_{r=a} = D_v (C_{v\infty} - C_{v0}) \frac{K_1(a/\lambda_s)}{K_0(a/\lambda_s)} \quad (2.3)$$

Считая длину свободного пробега вакансий много большей параметра решетки ($\lambda_s \gg a$), и пользуясь разложением функций Макдональда при малом аргументе ($K_1(x) \approx \frac{1}{2} \Gamma(1)(x/2)^{-1}$, $K_0(x) = \ln(2/\gamma_e x)$, $x \rightarrow 0$, $\gamma_e = 1.78$ – постоянная Эйлера) преобразуем выражение:

$$J = \frac{D_v}{a} (C_{v\infty} - C_{v0}) \frac{\lambda_s}{\ln(2\lambda_s/\gamma_e a)}$$

Теперь, зная поток вакансий к ступени, можно записать скорость ее перемещения:

$$v_\infty = \frac{J}{n_0} = D_v a (C_{v\infty} - C_{v0}) \frac{\lambda_s}{\ln(2\lambda_s/\gamma_e a)}$$

где $1/n_0 = a^2$ – площадь, занимаемая одной вакансией. Вводя по аналогии с [7, 12] пересыщение газа вакансий ξ вдали от поры, которое при малой нагрузке $\sigma_0 \omega \ll kT$ можно записать в виде: $\xi = \frac{C_{v\infty}}{C_{v0}} - 1 \approx \frac{\sigma_0 \omega}{kT}$, получим окончательное выражение для скорости перемещения ступени по поверхности поры:

$$v_\infty = D_v a C_{v0} \frac{\sigma_0 \omega}{kT} \frac{\lambda_s}{\ln(2\lambda_s/\gamma_e a)} \quad (2.4)$$

Из формулы (2.4) следует, что при сжимающих напряжениях скорость движения ступени отрицательна, поток вакансий направлен от ступени – пора растворяется и уменьшается в размерах. При растягивающих напряжениях, наоборот, поток вакансий направлен к поре, и она растет в размерах. Поскольку, как правило, зарождение и аннигиляция вакансий происходит в основном на дефектах кристаллической решетки, например, дислокациях, то скорость роста поры по рассматриваемому механизму будет зависеть от среднего расстояния $\lambda_s \approx \sqrt[2]{\rho}$ между дефектами, где ρ – плотность дислокаций.

Рассмотрим теперь группу эквидистантных ступеней на вицинальной (рис. 2) грани поры, находящихся на расстоянии y_0 друг от друга. Будем считать, что это расстояние больше длины свободного пробега вакансий ($y_0 \gg \lambda_s$). В противном случае ($y_0 \ll \lambda_s$), поверхность становится непрерывным стоком для вакансий и задача сводится к уже рассмотренным ранее случаям [5]. Отметим, что согласно формуле (2.2), на расстояниях порядка 2–4 λ_s от ступени концентрация вакансий уже практически не отличается от $C_{v\infty}$ (при условии $\lambda_s \gg a$). Так, на рис. 3 приведен график зависимости $C_v(r)$ при $a = 0.1$ нм, $\lambda_s = 100$ нм. Таким образом, при $y_0 \geq 4\lambda_s$ диффузионные поля соседних ступеней не влияют друг на друга и для нормальной скорости роста поры R_{norm} можно использовать следующую формулу [13]

$$R_{norm} = \frac{a}{y_0} v_\infty = D_v a^2 C_{v0} \frac{\sigma_0 \omega}{kT} \frac{\lambda_s}{y_0 \ln(2\lambda_s/\gamma_e a)} \quad (2.5)$$

Если на террасу выходит винтовая дислокация, то, как было показано в [12, 13], может реализоваться механизм спирального роста поры. Отметим, что именно такой механизм, вероятно, ответственен за рост пор при экстремально малых перенапряжени-

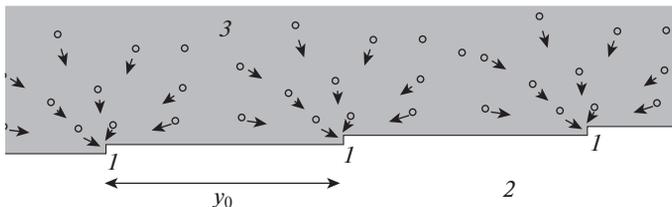


Рис. 2

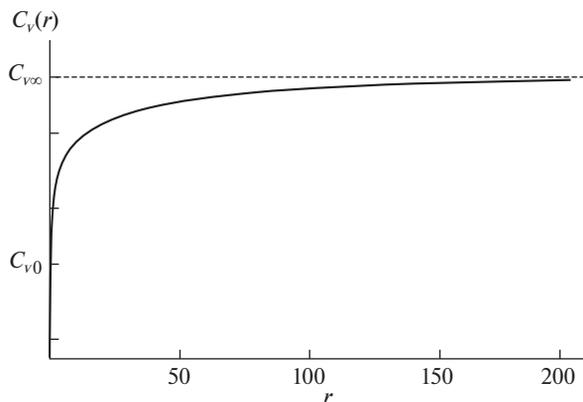


Рис. 3

ях, так как в этом случае нуклеация островков “пустоты” на поверхности поры невозможна, и только винтовая дислокация может обеспечить бесконечный источник ступеней на поверхности, к которым будут присоединяться поступающие вакансии. Скорость вращения такой спиральной ступени “пустоты” за счет диффузии к ней вакансий можно найти, подставив в полученное в предыдущем разделе выражение (2.5) среднее расстояние между последовательными витками спирали $y_0 = 19\rho_c$ [19], которое определяется ρ_c – критическим радиусом двумерного зародыша вакансий [7]. При этом по-прежнему должно сохраняться условие $19\rho_c \geq 4\lambda_s$:

$$\rho_c = \frac{\gamma\omega}{kT \ln \xi} \approx \frac{\gamma}{\sigma_0}$$

где γ – поверхностная энергия. Таким образом, мы получим следующую формулу для нормальной скорости R_{sp} роста поры по спиральному механизму [13]:

$$R_{sp} = \frac{a\vartheta_\infty}{19\rho_c} = \frac{D_v a^2 C_{v0}}{19\gamma} \frac{\sigma_0 |\sigma_0| \omega}{kT} \frac{\lambda_s}{\ln(2\lambda_s/\gamma_e a)} \quad (2.6)$$

Отметим, что при смене знака упругих напряжений поверхность кристалла должна прийти в равновесие – спираль роста сперва полностью растворится, а затем “закрутится” в обратную сторону (см. рис. 4) и стабилизирует свое вращение. В связи с подобной инверсией системы в уравнении (2.4) для скорости перемещения одиночной ступени должен поменяться знак (ступень движется в обратную сторону при том же

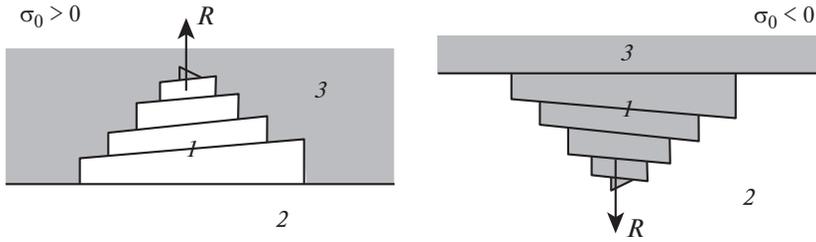


Рис. 4

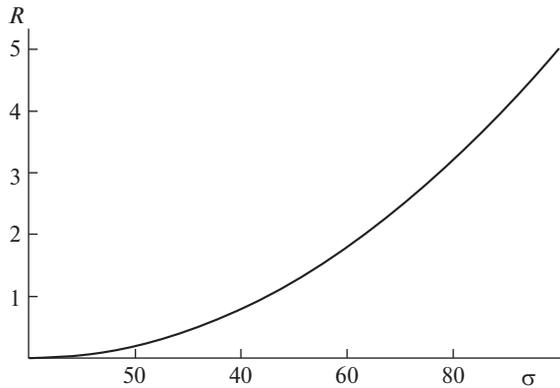


Рис. 5

приложенном упругом напряжении), поэтому удобно записать в выражении (2.6) упругое напряжение с учетом знака “модуль”. В таком виде формула (2.6) справедлива как для режима роста поры ($\sigma_0 > 0$), так и для режима растворения ($\sigma_0 < 0$). Отметим, однако, что она применима только в стабилизированном режиме.

Оценка для зависимости $R_{sp}(\sigma_0)$ (нм/с) по выражению (2.6) представлена на рис. 5. Для оценки приняты: коэффициент диффузии вакансий $D_v \sim 10^{-12}$ м²/с, объем вакансии $\omega \sim 10^{-29}$ м³, поверхностное натяжение $\gamma \sim 1$ Дж/м², температура $T \sim 800^\circ\text{C}$, длина свободного пробега вакансий по объему кристалла $\lambda_s \sim 100$ нм. Из сравнения рис. 5 и [12] видно, что характерные скорости роста поры по механизму Чернова меньше, чем по механизму БКФ, что обусловлено значительно более эффективной диффузией вакансий по поверхности (БКФ), чем по объему кристалла (Чернов).

Пользуясь выражением для скорости роста поры (2.6) можно оценить и зависимости долговечности от упругого напряжения, считая, что именно рост пор по механизму Чернова является фактором, лимитирующим разрушение материала. Затем, сравнивая экспериментально полученные зависимости с теоретическими оценками для различных механизмов можно сделать вывод о том, какой именно механизм разрушения играет основную роль для данного материала. Отметим, что для многих материалов характерен изгиб кривой на экспериментальном графике зависимости долговечности $\ln(\tau)$ от упругого напряжения σ_0 в области крайне малых упругих напряжений [20], который, насколько известно авторам, не имеет строгого теоретического обоснования.

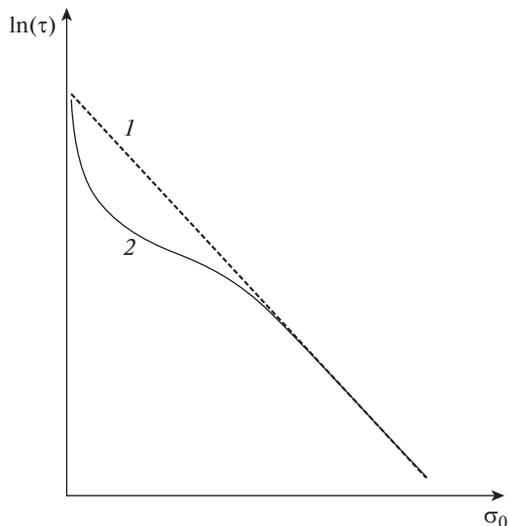


Рис. 6

вания. Этот изгиб свидетельствует о том, что при уменьшении напряжения меняется фактор, лимитирующий разрушение. И если при более высоких нагрузках основную роль играют дислокационные и иные механизмы [20], то диффузионное разрастание пор может играть важную роль при малых напряжениях, когда дислокационные процессы подавлены. Спиральный вакансионный рост поры, по аналогии с ростом обычных кристаллов, вероятно, является основным механизмом роста при малых напряжениях, и поскольку зависит от приложенного напряжения нелинейным образом (формула (2.6)), его учет может повлиять на вид зависимости долговечности материала τ от σ_0 . Так, на рис. 6 показана зависимость долговечности кристалла τ от приложенного механического напряжения σ_0 при малых σ_0 : 1 – классическая кривая [20] $\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \beta\sigma}{kT}\right)$ без учета возможности спирального роста пор по механизмам БКФ [12] и Чернова, 2 – с учетом спирального роста.

3. Заключение. В работе рассмотрен процесс роста ограниченных пор в кристаллических материалах по механизму Чернова под воздействием небольших механических растягивающих нагрузок. Показано, что рост подобных ограниченных кристаллов “пустоты” полностью аналогичен классическому росту кристалла из растворов и описывается теми же уравнениями, если в качестве источника “пустоты” рассматривать газ вакансий в кристалле. Найдены уравнения для скорости передвижения отдельных ступеней по террасам кристалла “пустоты”, их групп, а также ступеней, образованных винтовыми дислокациями. Показана связь скорости роста пор, и как следствие, долговечности материала, и величины механических напряжений. Полученные результаты позволяют сделать оценки времени жизни материалов до разрушения по рассматриваемому механизму под воздействием небольших, но постоянных растягивающих нагрузок.

Благодарности. А.В. Редьков благодарит за поддержку данной работы Совет по грантам Президента РФ (грант № МК-1574.2019.2). А.В. Осипов выполнял свою часть работы в рамках гранта РФФИ № 19-72-30004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gensamer M.* Strength and ductility // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2017. № 6. P. 171–185.
2. *Морозов Н.Ф., Индейцев Д.А., Семенов Б.Н., Вакуленко С.А., Скубов Д.Ю., Лукин А.В., Вавилов Д.С.* О динамике материала с изменяющейся микроструктурой // *Физическая мезомеханика*. 2017. № 20. С. 5–15.
3. *Kim S.H., Kim H., Kim N.J.* Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility // *Nature*. 2015. № 518. P. 77.
4. *Карев В.И., Климов Д.М., Коваленко Ю.Ф., Устинов К.Б.* Модель разрушения анизотропных горных пород при сложном нагружении // *Физическая мезомеханика*. 2016. № 19. С. 34–40.
5. *Черемской П.Г., Бетехин В.П., Слезов В.В.* Микропоры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с
6. *Кукушкин С.А.* Начальные стадии хрупкого разрушения твердых тел // *Успехи механики*. Т. 003. № 2. С. 24.
7. *Kukushkin S.A.* Nucleation of pores in brittle solids under load // *J. Appl. Phys.* 2005. № 98. P. 033503.
8. *Вакуленко А.А., Кукушкин С.А.* Кинетика хрупкого разрушения упругих тел // *ФТТ*. 1998. № 40. P. 1259.
9. *Кукушкин С.А., Кузьмичев С.В.* Эволюция морфологии микропоры в хрупком твердом теле под действием внешней механической нагрузки // *ФТТ*. 2008. № 50. С. 1390.
10. *Kitayama M., Glaeser A.M.* The kinetics of pore shape evolution in alumina // *J. Materials Synthesis and Processing*. 1998. № 6. P. 161–167.
11. *Redkov A.V., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Kotlyar K.P., Likhachev A.I., Nashchekin A.V., Soshnikov I.P.* Studying Evolution of the Ensemble of Micropores in a SiC/Si Structure during Its Growth by the Method of Atom Substitution // *Physics of the Solid State*. 2018. № 61. P. 299–306.
12. *Redkov A.V.* Growth of a faceted pore in crystal via Burton-Cabrera-Frank mechanism // *Physics of the Solid State*. 2019. V. 61. P. 2385–2389.
13. *Чернов А.А.* Слоисто-спиральный рост кристаллов // *Успехи физических наук*. 1961. № 73. С. 277–331.
14. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1951. № 243. P. 299–358.
15. *Redkov A.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Spiral growth of a crystal due to chemical reaction // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. № 1124. P. 022006.
16. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V.* Morphological stability criterion for a spherical crystallization front in a multicomponent system with chemical reactions // *Physics of the Solid State*. 2014. № 56. P. 2530–2536.
17. *Redkov A.V., Osipov A.V., Kukushkin S.A.* Stability of the surface of an elastically strained multicomponent film in a system with chemical reactions // *Physics of the Solid State*. 2015. № 57. P. 2524–2531.
18. *Kukushkin S.A., Sakalo T.V.* Diffusional coalescence of island films on the real crystal surface in the case of layer-by-layer growth of islands – I. An isolated system // *Acta Metal. Mater.* 1993. № 41. P. 1237–1241.
19. *Cabrera N., Levine M.M.* On the dislocation theory of evaporation of crystals // *Phil. Mag.* 1956. № 1. P. 450–458.
20. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* // *Кинетическая концепция прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974. 560 с.