

В. С. ЮЩЕНКО, А. Г. ГРИВЦОВ, Е. Д. ЩУКИН

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 16 VII 1974)

Целью данной работы было изучение молекулярного механизма эффекта Ребиндера — адсорбционного понижения прочности (а.п.п.). Для этого использовался численный эксперимент динамического типа ^(1, 2) (ч.э.д.т.). Численный эксперимент позволяет наблюдать тонкие детали моделируемого процесса; однако он ограничен размерами системы (до $\sim 10^3$ частиц) и временем наблюдения за системой (для аргона $\sim 10^{-10}$ сек.). Поэтому процессы, охватывающие большое число частиц или имеющие характерное время, значительно превосходящее время ч.э.д.т., не могут моделироваться в численном эксперименте.

Ранее было показано, что ч.э.д.т. может быть успешно использован для анализа адсорбции, кристаллизации ^(1, 2); затем мы распространили этот метод на процессы деформации и разрушения кристалла ⁽³⁾. В данном сообщении излагаются результаты исследования деформации и разрушения кристалла в присутствии чужеродных атомов — «адсорбционно-активной среды». В качестве первого шага мы ограничились достаточно простой системой, стараясь охватить широкую область варьирования условий опыта, с тем, чтобы наблюдать различные случаи влияния среды на ход процесса.

Объектом исследования, как и ранее ⁽³⁾, служил двумерный кристалл с полостью — концентратором напряжений (рис. 1). Атомы второго компонента в исходном состоянии размещались на стенках полости. Физико-химические условия опыта выбирались оптимальными для проявления а.п.п. В такой малой системе трудно провести четкую границу между формируемым адсорбционным слоем чужеродных атомов и появлением жидкой фазы, поэтому выбирались условия, отвечающие обоим случаям ⁽⁴⁾.

1) Молекулы примеси (А) и основного компонента (В) имели в наших ч.э.д.т. одинаковую природу: это одноатомные молекулы, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннард — Джонса.

2) Взаимодействие А—А выбиралось значительно более слабым, чем В—В (в 2—6 раз), т. е. среда А была более легкоплавкой и имела значительно меньшее поверхностное натяжение, чем основной компонент. Параметры потенциала взаимодействия В—В и масса атомов В отвечали аргону. Параметры атомов А варьировались в широких пределах и не соответствовали какому-либо определенному веществу.

3) Энергия смещения $u_0 = 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) - \epsilon_{AB}$ выбиралась в пределах от 0 до $2 kT$ (ϵ — глубина потенциальной ямы соответствующего парного взаимодействия). Именно таким системам отвечает большинство установленных случаев а.п.п., при контакте с жидкой фазой ⁽⁵⁾.

4) Исследовалась область температур, в которой решетка В устойчива, а атомы среды сохраняют подвижность и, в частности, могут десорбироваться с поверхности полости.

Были проведены серии ч.э.д.т., отличающихся, помимо массы, числа атомов А и параметров взаимодействия А—А и А—В, также температурой, скоростью деформации, начальными данными. Как и в экспериментах с однокомпонентной системой (см. ⁽³⁾), при деформации вначале имеет место упругая область, затем происходит образование и накопление дефек-

тов. Последующая перестройка решетки сопровождается релаксацией напряжений. Влияние среды не обнаруживалось пока решетка была идеальной (в упругой области) и проявлялось преимущественно на этапах накопления дефектов и перестройки решетки. Наблюдаемое понижение прочности составляло 10–15%. (Прочность образца оценивалась как максимальная сила, действующая на стенки ящика при их раздвижении с постоянной скоростью.) Относительно небольшая величина понижения проч-

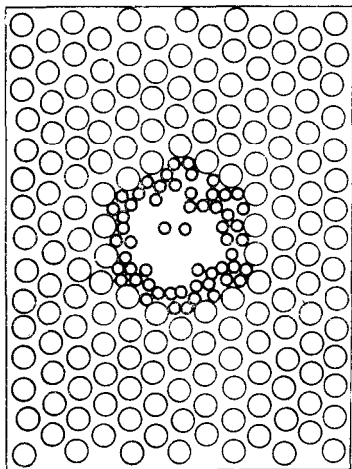


Рис. 1

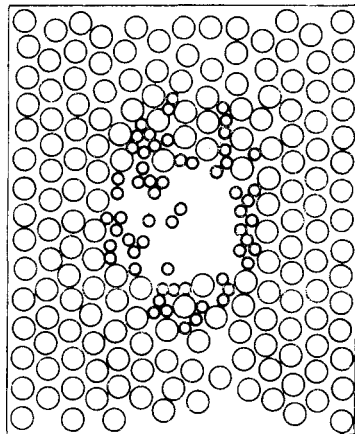


Рис. 2

Рис. 1. Начальное расположение атомов

Рис. 2. Проникновение атомов среды в напряженную решетку и образование трещины, заполненной частицами А

Рис. 3. Образование трещины, не заполненной атомами А (верхняя часть) и пластический сдвиг (нижняя часть)

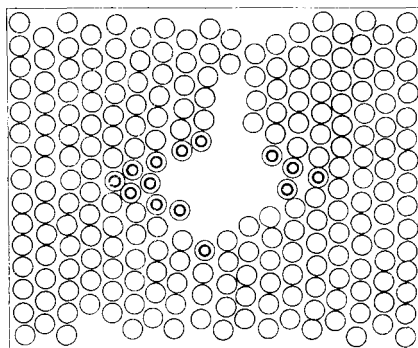


Рис. 3

ности, по-видимому, обусловлена тем, что в исходном состоянии решетка не содержала дефектов, а среда оказывает охрупчивающее действие лишь на достаточно искаженную решетку. Уровень же напряжений, отвечающий образованию первого дефекта, близок к прочности нашего образца без среды (см. (3)).

В то время как в однокомпонентной системе при избранных температурах и скоростях деформации всегда происходит пластический сдвиг, в присутствии чужеродных атомов («адсорбционно-активной среды») обычно происходит образование хрупкой трещины, т. е. непосредственно наблюдается эффект Ребиндера. В каждом конкретном эксперименте протекание деформации может быть очень индивидуальным (ход процесса определяется как физико-химическими условиями опыта, так и начальными данными), но по существу отвечает трем главным случаям.

1) В том случае, когда физико-химические условия обеспечивают большую миграционную подвижность атомов среды, происходит проникновение частиц А в разрыхляемую деформацией решетку основного компонента. Образуется трещина, заполненная атомами А (верхняя часть рис. 2). Трещина развивается по мере проникновения к ее вершине чужеродных атомов. В свою очередь, миграция активируется механическими напряжениями. (В условиях опыта за время ч.э.д.т. диффузии частиц А в решетку в отсутствие напряжений не наблюдается.)

Следует отметить, что атомы примеси, взаимодействуя с частицами В, отрывают их от матрицы. Образуется двухкомпонентная смесь, которую, судя по большой подвижности частиц, можно рассматривать как жидкость. После релаксации напряжений атомы В или остаются в растворе, или оседают на стенках, достраивая решетку. В отсутствие деформации такого растворения не наблюдается.

2) В отличие от предыдущего случая, когда среда облегчает весь процесс распространения трещины, влияние второго компонента может проявиться только на стадии зарождения трещины. Если миграционная подвижность ограничена (соответствующим выбором параметров потенциалов взаимодействия), или при большей скорости деформации образуется трещина, не заполненная атомами примеси (верхняя часть рис. 3). Атомы примеси (или двухкомпонентная смесь), способствовавшие зарождению трещины, могут остаться в устье трещины в виде «перемычки» или «растечья» в близлежащей области.

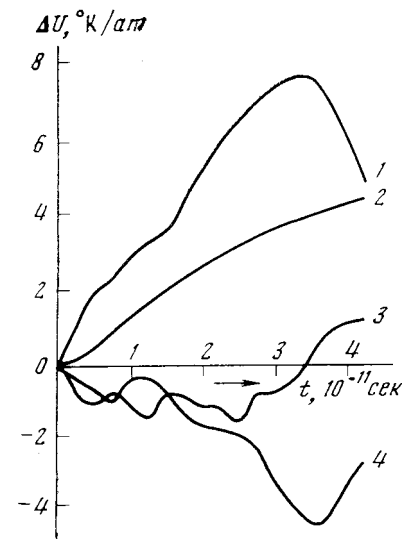


Рис. 4. Изменение энергетических параметров системы в ходе деформации

Специальные ч.э.д.т. с закрепленными атомами решетки показали, что атомы примеси стремятся проникнуть между частицами В, раздвигая их. Эта сила оказывает значительной, в среднем соизмеримой с прочностью межатомной связи, и сильно флуктуирует. По-видимому, эту силу можно рассматривать, как аналог двумерного давления адсорбционного слоя.

в) Численный эксперимент позволяет наблюдать различные возможные пути протекания процесса. Для одной и той же системы (т.е. в серии ч.э.д.т. с одинаковыми числом, массами, потенциалами взаимодействия частиц, полной энергией, геометрией ящика, скоростью деформации), но из разных начальных условий (например, если по-иному распределить скорости между отдельными частицами в пределах заданных кинетической энергии и функции распределения) процесс может идти различными путями (в рассматриваемом микрообъеме). Так, наряду с ярко выраженными примерами охрупчивающего влияния среды, наблюдались различные промежуточные случаи и даже отсутствие охрупчивающего действия (см., например, рис. 3, где в одной половине кристалла образовалась хрупкая трещина, а в другой — произошла пластическая деформация). Разумеется, при сопоставлении полученных результатов с макросистемой следует учитывать, что в реальном образце происходит множество элементарных актов деформации и разрушения, и имеют место всевозможные пути протекания процесса. Поэтому трещина, однажды возникнув, будет распространяться дальше. Вероятность пластического сдвига в ч.э.д.т. можно сопоставить со степенью пластической деформации, сопутствующей квазихрупкому разрушению макроскопического образца.

Следует подчеркнуть, что ч.э.д.т. позволяет определить лишь достаточ-

ные условия проявления эффекта Ребиндера, и отсутствие хрупкого разрушения в ч.э.д.т. не означает отсутствия а.п.п. в макросистеме.

В энергетическом аспекте влияние среды заключается в том, что она позволяет осуществлять в системе более энергоемкую перестройку межатомных связей основного компонента. На рис. 4 показано изменение в ходе деформаций суммарной энергии взаимодействия атомов В между собой (1), полной энергии системы, т. е. работы внешней силы, раздвигающей стенки ящика (2), кинетической энергии (температуры) системы (3) и суммарной энергии взаимодействия разнородных атомов (4).

Присутствие чужеродных атомов позволяет накопить в виде энергии упругих напряжений и оборванных межатомных связей больше энергии, чем привносится работой внешней силы. По мере деформации и проникновения в решетку атомов А увеличивается число связей А—В и выделяющаяся энергия облегчает перестройку связей В—В.

Энергия взаимодействия А—В проходит через минимум (т. е. разнородные атомы взаимодействуют наиболее сильно) в момент преодоления системой потенциального барьера при зарождении трещины. При релаксации напряжений происходит частичная десорбция атомов А и число связей А—В уменьшается. Разность между начальным и конечным уровнем энергий взаимодействия В—В и А—В можно сопоставить соответственно с работой, необходимой для создания новой поверхности в однокомпонентной системе, и понижением поверхностной энергии вновь образованной поверхности при контакте с адсорбционно-активной средой. Максимуму и минимуму на этих кривых отвечают потенциальный барьер образования трещины и уменьшение этого барьера под влиянием среды.

Таким образом, ч.э.д.т. позволили наблюдать микроскопическую картину деформации и разрушения в присутствии чужеродных атомов. Они показали, что быстрые локальные процессы, в которых участвуют адсорбционно-активные атомы — миграция в напряженную решетку, двумерное давление, могут вызвать переход от пластической деформации к хрупкому разрушению.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Гривцов, Э. Э. Шюль, Препринт ИПМ, № 3, 1974. ² А. Г. Гривцов, Автореф. канд. дисс., М., 1973. ³ В. С. Ющенко, А. Г. Гривцов, Е. Д. Щукин, ДАН, т. 215, 148 (1974). ⁴ В. С. Ющенко, Автореф. канд. дисс., М., 1970. ⁵ Е. Д. Щукин, В. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, ДАН, т. 167, 631 (1966).