

4. Горицкий В.М., Терентьев В.Ф. Структура и усталостное разрушение металлов. М.: Металлургия, 1980. 208 с.
5. Васильев Л.С. Фазовые равновесия и проблема разрушения твердых тел // Современные проблемы прочности: Сб. науч. тр., Великий Новгород: НГУ, 2000. Т.1. С. 263-268.
6. Васильев Л.С. Кинетические особенности зарождения пор и микротрещин в голове плоского скопления краевых дислокаций // Вестник Тамбовского университета. Т.8. № 4. 2003. С. 624-626.
7. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т.2. М.: Наука, 1970. 568 с.

УДК 539.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОБЛЕМА ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Васильев Л. С.

*Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, Россия,
lvas@uni.udm.ru*

Введение

Проблема зарождения пор и микротрещин в металлах и сплавах при растворении в них водорода давно привлекает внимание исследователей [1,2]. В настоящее время для объяснения причин охрупчивающего влияния водорода привлекают различные эффекты, связанные с особенностями поведения водорода в металлах. В основном к ним относятся: взаимодействие атомов растворенного водорода с дефектной подсистемой металла, химическое взаимодействие водорода с компонентами сталей, адсорбционные явления, процессы старения, понижение энергии атомных связей среды в присутствии водорода, особенности растворимости водорода в сталях и сплавах, хемосорбцию водорода на внутренних поверхностях и т.п. [1].

Каждый из перечисленных факторов по-своему играет существенную роль в водородном охрупчивании, но только взятые в совокупности они могли бы объяснить сложную картину этого явления. Однако в настоящее время не существует последовательной теории, объединяющей все эти эффекты в единое целое и укладывающую водородную хрупкость в общую схему разрушения обычных металлов и сплавов. В данной работе предлагается один из возможных вариантов решения этой проблемы.

В работах [3-5] показано, что процесс разрушения твердых тел можно рассматривать как процесс структурно-фазовых превращений на множестве агрегатных состояний среды. В частности, формирование и развитие микротрещин может быть представлено как последовательное осуществление процессов локального плавления материала вблизи концентраторов растягивающих напряжений, зарождения и развития кавитационных нанопор в жидкой фазе при пластическом деформировании, образования и роста цепочек нанопор вдоль дислокационных линий при кристаллизации жидкой фазы, процессов сублимации, приводящих к объединению цепочек нанопор в микротрещину и дальнейшего развития микротрещины в макротрещину.

Описанный процесс универсален для любых металлов, но имеет свои особенности в присутствии растворенного в металле водорода. Оказывается, что водород может оказывать влияние на каждом из перечисленных этапов зарождения микротрещины, значительно облегчая их осуществление и увеличивая скорость их развития.

Механизм локального плавления в водородсодержащей среде

Обычно в отсутствии водорода в металлах к моменту исчерпания запаса пластичности устанавливается самый высокий уровень упрочнения материала, равный пределу прочности σ_B . Для сталей это составляет $(5+15) \cdot 10^8$ Па. Одновременно с этим в материале возникает большое количество застопоренных коротких скоплений, состоящих из $(10+30)$ дислокаций. Стопоры могут служить выделения сторонних фаз, границы и субграницы поликристаллов и т.п. [6,7]. В качестве примера для анализа может быть выбрано плоское скопление из 20-и краевых дислокаций, застопоренное выделением инородной фазы (см. рис. 1, а).

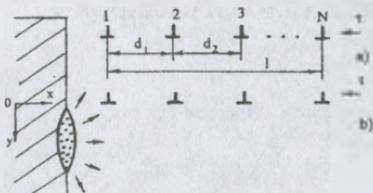


Рис. 1. Плоское заторможенное скопление краевых дислокаций. а, б – до и после начала локального плавления.

системы, где при температурах ниже температуры плавления становится возможным существование жидких фаз растягиваемого твердого вещества (рис. 2). В этих условиях в материале флуктуационным образом могут возникать зародыши локального плавления и сублимации, дающие начало развитию пор и микротрещин (рис. 1, б).

Обозначим твердую фазу основного материала и препятствия индексами β и δ соответственно, а жидкую или паровую фазу зародыша индексом α . Тогда число зародышей α -фазы, возникающих в единицу времени на границе между β и δ - фазами можно оценить по формуле

$$J \approx \frac{n_{\beta} k T}{h} \exp\left(-\frac{U_{\beta} + W_{\alpha\beta}}{k T}\right), \quad (1)$$

где h и k – постоянные Планка и Больцмана, n_{β} – плотность числа частиц β -фазы, $W_{\alpha\beta}$ – работа по созданию зародыша, U_{β} – энергия активации диффузии вакансий в β - фазе, T – абсолютная температура.

Величина $W_{\alpha\beta}$, форма и размер критического зародыша α -фазы существенно зависят от величины давления в β - фазе p_{β} и свободных энергий на единицу поверхности на $\delta\alpha$ -, $\beta\alpha$ - и $\beta\delta$ - границах. Обозначим их $\sigma_{\delta\alpha}$, $\sigma_{\beta\alpha}$, $\sigma_{\beta\delta}$ соответственно. Оценки, проведенные в [3-5], показывают, что при $p_{\beta} \approx -1.0 \cdot 10^{10}$ Па вероятность образования зародыша паробразной фазы пренебрежимо мала. Такое же заключения можно сделать и в отношении образования зародыша

дыша жидкой фазы, если величина $\Delta\sigma = \sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\alpha} - \sigma_{\beta\beta}$ существенно больше нуля. Если же $\Delta\sigma \approx 0$, или же $\Delta\sigma < 0$, образование зародыша жидкой фазы возможно. В случае $\Delta\sigma < 0$ локальное плавление β - фазы осуществляется существенно легче благодаря выигрышу в поверхностной энергии системы. При $\Delta\sigma = -0.4 \text{ Дж/м}^2$, $U = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ Дж}$, плотности дислокаций порядка 10^{15} м^{-2} , $p_{\beta} \approx -1.0 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ и объеме образца около 10^5 м^3 находим, что форма зародыша будет линзообразной с радиусом кривизны $R = 6.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, диаметром $L = 5.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $W_{\text{об}} = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ Дж}$ и $J = 33$. Время ожидания появления зародыша равно 0.03 с.

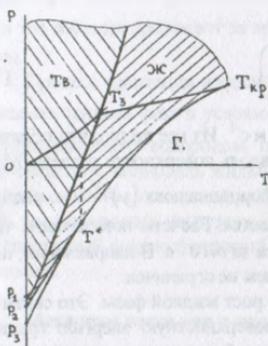


Рис.2. Диаграмма состояний конденсированной среды. Тв., Ж и Г – области существования твердой, жидкой и газообразной фаз соответственно. $p_2 T^*$ – спинодаль жидкой фазы, $p_1 T^*$ – спинодаль твердой фазы, $p_1 T_3$ – линия плавления.

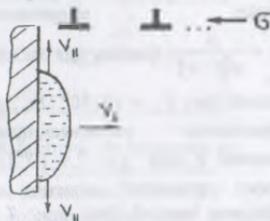


Рис.3. Анизотропия скорости роста жидкой фазы под дислокационным скоплением.

Присутствие водорода может существенно изменить условия зарождения зародыша жидкой фазы. При исходной концентрации водорода в металле равна C_0 в области локального растяжения с давлением p

$$C(p) = C_0 \frac{pV}{kT}, \quad (2)$$

где V – увеличение объема среды при введении в нее одного атома водорода. Отсюда следует, что под головной дислокацией скопления концентрация водорода при $p \approx (1+3) \text{ ГПа}$ может вырасти на несколько порядков по сравнению с C_0 . При столь больших концентрациях водорода температура плавления (T_m) сталей существенно падает [1,8]. Максимальное падение ΔT_m возможно до 500°C [8]. Это означает, что точка T^* на диаграмме состояний (рис.2) сместится влево на несколько сотен градусов. Тогда уменьшится и модуль растягивающего давления, при котором начинается плавление под головной дислокацией скопления. Оценки показывают, что сдвигу $\Delta T_m \approx 500^\circ\text{C}$ соответствует уменьшение модуля примерно в (3+4) раза, т.е. в присутствии водорода для плавления достаточно $p_{\beta}^{(H)} \approx -3 \cdot 10^9 \text{ Па}$ вместо

$p_{\beta} \approx -1 \cdot 10^{10} \text{ Па}$. Таким образом, достаточно сравнительно небольшой внешней нагрузки для обеспечения локального плавления вблизи концентраторов напряжений в водородонасыщенных сталях: $\sigma \approx \sigma_{\beta}/3$. Для сталей эта нагрузка находится вблизи упругой области, поскольку пределы текучести многих из них лежат в интервале $(2+6) \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Развитие зародыша жидкой фазы определяется кинетикой его роста в условиях растяжения. У препятствия имеется сильная анизотропия скорости роста по разным направлениям. Явные выражения для скоростей роста можно получить из кинетического уравнения для процессов фазового превращения:

$$\frac{dn_{\alpha}}{dt} = I_{\beta,\alpha} - I_{\alpha,\beta}. \quad (3)$$

Здесь n_α – число атомов в α -фазе, $I_{\beta\alpha}$ – поток атомов из β -фазы в α -фазу, $I_{\alpha\beta}$ – обратный поток.

Для скорости роста жидкой фазы вдоль поверхности раздела v_l и в перпендикулярном направлении v_\perp можно получить формулы

$$v_{||} \approx \frac{vV_l b}{kTH} \exp\left(-\frac{U_{||}}{kT}\right) \Delta\sigma, \quad (4)$$

$$v_\perp \approx \frac{2vV_s}{3kT} b(p_c - p_\beta) \left(\frac{V_l}{V_s} - 1\right) \exp\left(-\frac{U_\perp}{kT}\right). \quad (5)$$

Оценка для железа даст: $v_l \approx 1.3 \cdot 10^5$ м·с⁻¹ и $v_\perp \approx 3.7 \cdot 10^{10}$ м·с⁻¹. Из нее видно, что образовавшийся зародыш быстро вырастает по всем направлениям вдоль поверхности раздела. Модуль давления под дислокационным скоплением падает пропорционально $(y)^{-1/2}$ (см. рис.1), поэтому рост жидкости в этом направлении быстро прекращается. Расчеты показывают, что граница жидкой фазы находится вблизи $y \approx 10^{-8}$ м и достигается за $t \approx 10^{-5}$ с. В направлении, параллельном дислокационным линиям, рост слоя жидкости ничем не ограничен.

Присутствие водорода в значительной степени ускоряет рост жидкой фазы. Это связано с тем, что растворенный водород существенно понижает поверхностную энергию границ раздела фаз [1]. Следствием этого является понижение энергии образования вакансий в твердой фазе [7]. В результате увеличиваются коэффициенты зернограничной и объемной диффузии в материале и уменьшаются энергии активации U_1 и $U_{||}$.

Механизм зарождения поры в жидкой фазе в присутствии водорода

При плавлении поверхность жидкой фазы подходит близко к головной дислокации скопления. На расстоянии между ними порядка параметра решетки головная дислокация вместе с дислокацией изображения создает в тонком слое твердой фазы, расположенной между ними, растягивающее напряжение

$$\sigma_{**} = \frac{\mu}{\pi(1-\nu)}. \quad \text{Оценка для железа}$$

и сталей дает $\sigma_{**} \approx 4.3 \cdot 10^{10}$ Па. Это соответствует растягивающему давлению в слое $p \approx -2.9 \cdot 10^{10}$ Па, которое превышает давление на спинодали твердой фазы при $T = 300$ К. В результате произойдет разрушение слоя, и головная дислокация провалится в жидкую фазу по всей длине оплавленной области l . При этом объем расплава будет увеличен на $n = l/b$ атомных объемов. Поскольку до этого жидкая фаза уже была растянута, дополнительное увеличение объема может привести к процессу кавитации,

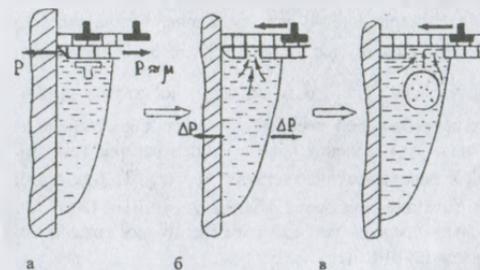


Рис.4. Спинодальный механизм зарождения поры под дислокационным скоплением. а – взаимодействие головной дислокации скопления с дислокацией изображения, б – разрыв слоя твердой фазы вблизи спинодали, в – кавитация расплава после сильного растяжения, обусловленного проваливанием в него некоторого количества дислокаций скопления.

дающему начало для роста пузырьков пара в расплаве.

В ненаводороженной стали радиус критического зародыша пара при давлении $p_a \approx 10^{10}$ Па составит $R_c \approx 4 \cdot 10^{-10}$ м $\approx 2b$, а объем $V_c \approx 32b^3$. Значит для образования и роста пузырька пара в расплаве достаточно, чтобы в жидкую фазу провалились две дислокации сегментами длиной $l_1 \approx 3.7 \cdot 10^{-9}$ м или одна дислокация сегментом длиной $l_2 \approx 7.4 \cdot 10^{-9}$ м. Оба эти события протекают за время $\tau_1 \approx 1.4 \cdot 10^{-4}$ с и $\tau_2 \approx 2.8 \cdot 10^{-4}$ с и практически равновероятны.

Процесс кавитации жидкой фазы намного облегчается в наводороженной среде. Действительно, жидкая фаза в условиях сильного растяжения под давлением $p_b^{(H)}$ в значительной степени насыщена водородом, понижающим свободную энергию ее поверхности с паром. Как следствие, спинодаль жидкой фазы (линия $p_2 T_{sp}$ на рис.2) будет смещена вверх пропорционально линии плавления $p_1 T_3$, и кавитация расплава произойдет при значительно меньших растягивающих нагрузках. Добавим к этому, что в пузырек должен будет выделиться молекулярный водород, который поднимет давление и сделает процесс роста пузырька необратимым.

Механизм роста пор в наводороженной твердой фазе

Особенностью роста пузырька пара в ненаводороженном расплаве является то, что на начальном этапе рост полностью определяется только скоростью плавления материала и быстрой подвода дислокаций к жидкой фазе. Проваливаясь в расплав, дислокационные сегменты будут резко увеличивать дефицит объема, который будет преобразовываться в объем пузырька пара. Спустя $t \approx 10^{-3}$ с от начала плавления, длина проваливающихся дислокационных сегментов достигнет $l \approx 2 \cdot 10^{-8}$ м. Этого достаточно, чтобы радиус пузырька пара превысил значение $7 \cdot 10^{-10}$ м, и давление равновесия между твердой и жидкой фазами $p_c = -6 \cdot 10^9$ Па. В этих условиях расплав будет кристаллизоваться, а пузырек пара преобразуется в пору в твердой матрице. Поскольку вдоль линии головной дислокации могло зародиться несколько очагов плавления, общим результатом процесса станет цепочка малых ($R \approx 10^{-9}$ м) изолированных пор (рис.5,а).

Рис.5. Этапы превращения цепочки пор под дислокационным скоплением в длинную иглообразную полость.

Скорость роста пор в твердом теле без растворенного в нем водорода зависит лишь от интенсивности процессов испарения атомов вещества с поверхности поры и динамики вязкопластического течения окружающего пору материала. Действительно, кинетика процессов испарения описывается также уравнением (2). Полагая пар идеальным газом, а твердую фазу вязкоупругой, получим систему уравнений, определяющую скорость роста пор с учетом процессов сублимации

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{V_s p_a^{(0)}}{p_a (2\pi m k T)^{1/2}} + \frac{DaR}{2kT} \right) \left(\frac{2\sigma}{R_c} - \frac{2\sigma}{R} + p_a - p_a^{(0)} \right). \quad (6)$$

$$\frac{dp_{\alpha}}{dt} = \left(1 - \frac{p_{\alpha} V_S}{kT} \right) \frac{3 p_{\alpha}^{(0)}}{R p_{\alpha}} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{p_{\alpha}^{(0)} V_S}{p_{\alpha} (2\beta \pi m kT)^{1/2}} + \frac{DaR}{2kT} \right)^{-1} \frac{dR}{dt}. \quad (7)$$

Здесь $p_{\alpha}^{(0)}$ и p_{α} – равновесное и истинное давление в паре, R_c и R – радиусы критического зародыша и поры в произвольный момент времени, m – масса атома вещества, σ – поверхностное натяжение, R_c – критический размер поры, V_S – атомный объем в твердой фазе.

При очень большой вязкости среды решение уравнений (5), (6) даст простую формулу для давления пара в поре

$$p_{\alpha} = \frac{kT}{v_S} \left[1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 \left(1 - \frac{p_0 V_S}{kT} \right) \right]. \quad (8)$$

Для ненаводороженного железа при $T \leq 500$ К, $p_0 \leq 10^7$ Па, $R_c \leq 10^9$ м и $R \approx 1.2R_c$ оказывается, что $p_{\alpha} \approx 0.5 \cdot 10^9$ Па. В общем случае систему уравнений (6), (7) можно решить только численно. На рис.6 показаны некоторые результаты вычислений, полученные для разных температур и внешних растягивающих давлений p_{α} . Из них можно сделать вывод, что процессы сублимации играют определяющую роль в кинетике порообразования.

Практически на любом этапе роста пор внутреннее давление пара в полости весьма значительно. Исключение представляет только случай роста очень больших пор при температурах близких к предплавленным, когда давлением пара в поре действительно можно было бы пренебречь.

Присутствие водорода в значительной степени ускоряет кинетику роста пористости в твердой фазе. Определяющими здесь являются сразу несколько факторов:

1. При кристаллизации расплава весь накопленный в жидкой фазе водород должен будет выделиться в пору. Поскольку растворимость водорода в жидкой фазе в несколько раз превышает его растворимость в твердой фазе, количество водорода в начальный момент роста поры будет значительно. В соответствии с этим сразу же после кристаллизации расплава давление в поре резко вырастет. Для значений $\Delta T_m \approx 500^{\circ}\text{C}$ внутреннее давление водорода в порах будет порядка $p_H^{(0)} \approx (1+3)10^9$ Па. Эта величина должна быть введена в уравнения (6), (7):

$$p_{\alpha} = p_{\alpha,g} + p_H, \quad (9)$$

где теперь $p_{\alpha,g}$ – давление пара в поре, а p_H – давление водорода в поре.

При этом система уравнений (6), (7) должна быть дополнена уравнениями диффузии водорода в поре и уравнением, связывающим давление p_H с радиусом поры R . В результате изменятся графики, изображенные на рис.6. Кривая p/p_{α} для наводороженной среды будет выходить уже не из нуля, а из точки $p_H^{(0)}/p_{\alpha}$, а скорость роста кривой $\delta R/R$ будет на порядок больше.

2. В присутствии водорода уменьшается поверхностное натяжение на границе поры. Связанное с ним капиллярное давление, сжимающее пору, также уменьшится. В результате начальная стадия роста поры (в области малых радиусов и больших капиллярных давлений) будет существенно облегчена.

3. Значительное увеличение числа равновесных вакансий в наводороженном металле резко повышает коэффициент диффузии D в уравнениях (5), (6). Это приведет к еще более быстрому росту пор.

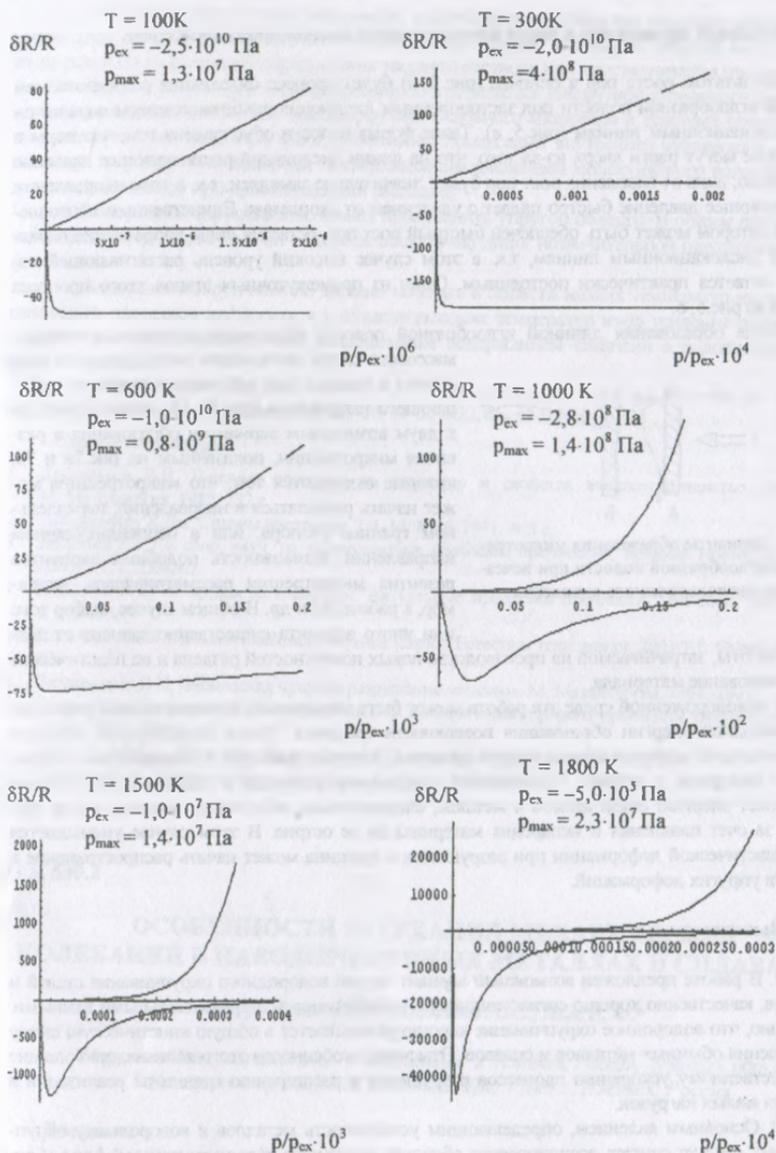


Рис. 6. Изменение давления пара p в растущих порах при различных температурах T и внешних давлениях p_{ex} . На всех графиках горизонтальной осью является ось времени t , измеряемого в секундах. $\delta R = R(t) - R_e$.

Механизм зарождения и роста микротрещины в наводороженной среде

Результатом роста пор в цепочке (рис.5, а) будет процесс их слияния с образованием длинной иглообразной полости под застопоренным дислокационным скоплением параллельной дислокационным линиям (рис.5, в). Такая форма полости обусловлена тем, что поры в цепочке не могут расти вверх из-за того, что на линии дислокаций растягивающее давление равно нулю; вниз от скопления рост пор будет значительно замедлен, т.к. в этом направлении растягивающее давление быстро падает с удалением от скопления. Единственным направлением, в котором может быть обеспечен быстрый рост пор, остается лишь направление параллельное дислокационным линиям, т.к. в этом случае высокий уровень растягивающей нагрузки остается практически постоянным. Один из промежуточных этапов этого процесса показан на рис.5, б.

После образования длинной иглообразной полости становится возможным процесс массового схода дислокаций застопоренного скопления в полость под действием сдвигового запирающего напряжения (рис.7). Он может привести к двум возможным вариантам образования и развития микротрещин, показанным на рис.7а и 7в, которые отличаются тем, что микротрещина может начать развиваться в направлении, параллельном границе стопора, или в перпендикулярном направлении. Возможность подобных вариантов развития микротрещин рассматривалась, например, в работе [6] и др. В общем случае, выбор того или иного варианта существенно зависит от значения

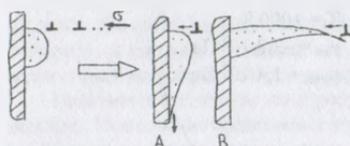


Рис. 7. Варианты образования микротрещин из иглообразной полости при исчезновении дислокационного скопления

работы, затрачиваемой на производство новых поверхностей раздела и на пластическое деформирование материала.

В наводороженной среде эта работа может быть значительно снижена за счет уменьшения свободной энергии образования поверхности трещины. Этому способствуют высокие растягивающие нагрузки вблизи острия трещины, которые приводят к повышенной концентрации водорода у острия. Повышенное содержание водорода в значительной степени уменьшает энергию связи атомов в металле, следовательно, облегчается процесс роста трещины за счет плавления и испарения материала на ее острие. В этом случае уменьшается роль пластической деформации при разрушении и трещина может начать распространение в области упругих деформаций.

Выводы

1. В работе предложен возможный вариант теории водородного охрупчивания сталей и сплавов, качественно хорошо согласующийся с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что водородное охрупчивание хорошо укладывается в общую кинетическую схему разрушения обычных металлов и сплавов. Отмечены особенности этого явления, приводящие к существенному ускорению процессов разрушения и расширению границ их реализации в области малых нагрузок.

2. Основным явлением, определяющим устойчивость металлов к водородному охрупчиванию, следует считать возникновение областей локального плавления твердой фазы вблизи концентраторов растягивающих напряжений. Водородной хрупкости металлы подвержены тем сильнее, чем значительно у них понижение температуры плавления в присутствии водорода.

3. Появление насыщенной водородом жидкой фазы в областях сильного растяжения материалов обеспечивает возможность легкого зарождения нанопор и быстрое их развитие из-за сильного водородного пересыщения твердого раствора при кристаллизации расплава.

4. Кинетика роста пор и микротрещин обеспечивается диффузией атомарного водорода в пору, аномально ускоренной самодиффузией основного материала в условиях повышенного содержания вакансий при наводороживании, процессами внутренней сублимации, облегченными в присутствии водорода и сверхвысоким давлением молекулярного водорода, выделяющегося в пору при кристаллизации расплава.

5. Водородное охрупчивание может происходить в упругой области. В общем случае для зарождения пор в присутствии водорода достаточно лишь незначительной пластической деформации.

6. Водородное охрупчивание должно исчезать в области низких температур из-за замедления процессов диффузии, и в области высоких температур из-за усиления релаксационных процессов, инициируемых повышенным содержанием вакансий в водородсодержащих материалах.

Работа поддержана грантами РФФИ № 04-01-96020 и № 04-03-96023

Список литературы

1. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых сплавов. М.:Металлургия, 1982. 232 с.
2. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. Т.1. М.:Мир, 1971. 463 с.
3. Васильев Л.С./ В сбор. науч. тр. «Современные проблемы прочности», Великий Новгород: НГУ, 2000. Т.1. С.258-262.
4. Васильев Л.С. /В трудах 36 Межд.сем. "Актуальные проблемы прочности", Витебск, 2000. Ч.1. С.192-196.
5. Васильев Л.С.// Вестник Тамбовского ун-та. Серия: Естествен и техн. науки, 2003,Т.8. Вып.4. С.624-626.
6. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.:Металлургия, 1984.-280 с.
7. Регель В.Р., Слудкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1965. 450 с.
8. Fukai Y., Mori K., Shinomiya H.//J. Alloys and Compounds, 2003. Vol.348. PP.105-109.
9. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.:Наука, 1979.-365 с.

УДК 539.2

ОСОБЕННОСТИ ЗАТУХАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В НАВОДОРОЖЕННЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Бурнышев И. Н.*, Васильев Л. С., Лыс В. Ф.*

Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, Россия, lvass@uni.udm.ru

** Институт прикладной механики УрО РАН, г. Ижевск, Россия*

Введение

Анализ условий распространения механических колебаний в наводороженных металлах и сплавах является актуальной задачей физики конденсированного состояния. В первую очередь, это связано с необходимостью диагностирования явлений водородного охрупчивания железуглеродистых сплавов методами неразрушающего контроля с применением звуковых и ультразвуковых колебаний. Условия распространения механи-