

К ПРОБЛЕМЕ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Л.С. Васильев

Удмуртский государственный университет
Россия, 426034, Ижевск, Университетская 1,
E-mail: lvas@uni.udm.ru

В работе обсуждается возможность разрушения твердых тел при отрицательных давлениях. Показано, что в этом случае разрушение реализуется как процесс двойного фазового превращения твердое тело \rightarrow жидкость \rightarrow пар. Зародыши жидкой фазы появляются на планарных дефектах и твердое тело локально оплавляется. Образовавшаяся жидкость нестабильна и при некоторых условиях возможно развитие процессов кавитация. В результате в твердом теле формируются микротрещины.

Общепринято мнение, что для разрушения твердых тел необходимы растягивающие усилия, имеющие сдвиговую составляющую (например, одноосное растяжение и т.п.) или чисто сдвиговые нагрузки [1,2]. Возможность разрушения твердых тел при чисто гидростатическом растяжении (т.е. при отрицательных давлениях без сдвига) как правило, не обсуждается, хотя прямо никем и не отвергается. Между тем, если обратиться к жидкому состоянию вещества, во многом близкому по физико-механическим свойствам к твердотельному состоянию [3], легко заметить, что здесь сдвиговые напряжения практически никак не влияют на возможность разрушения среды, в то же время, отрицательные давления играют определяющую роль [3]. Такое положение непосредственно связано с диаграммой фазовых равновесий вещества, схематически изображенной на рис. 1. Из схемы видно, что в области отрицательных давлений в интервале температур $T_3 \leq T \leq T_k$ (T_3 – точка тройного фазового равновесия, T_k – температура кипения при нормальных условиях) жидкость может находиться в однородном метастабильном состоянии, однако при определенных условиях в ней возникают и развиваются зародыши паровой фазы. Такой процесс "внутреннего кипения" при отрицательных давлениях называется кавитацией и его естественно рассматривать как процесс разрушения однородной жидкой фазы [3]. Легко понять, что аналогичное рассмотрение метастабильного равновесия твердое тело – газ возможно и для твердого тела в интервале температур $0 \leq T \leq T_3$. В этом случае твердая фаза при отрицательных давлениях также метастабильна. Если же при каких-либо условиях в ней возникнут развивающиеся зародыши паровой фазы, то этот процесс также естественно рассматривать как разрушение. Таким образом, в полном соответствии с диаграммой фазовых состояний процесс разрушения твердого тела должен развиваться как процесс фазового превращения первого рода, сводящейся к внутренней сублимации твердой фазы. В общепринятом понимании сублимация, как процесс прямого испарения твердой фазы с ее внешних поверхностей, хорошо известна [4]. Единственным ее отличием от описанного выше процесса разрушения является то, что теперь процесс испарения происходит на флуктуационно образующихся внутренних поверхностях раздела твердой и жидкообразной фаз.

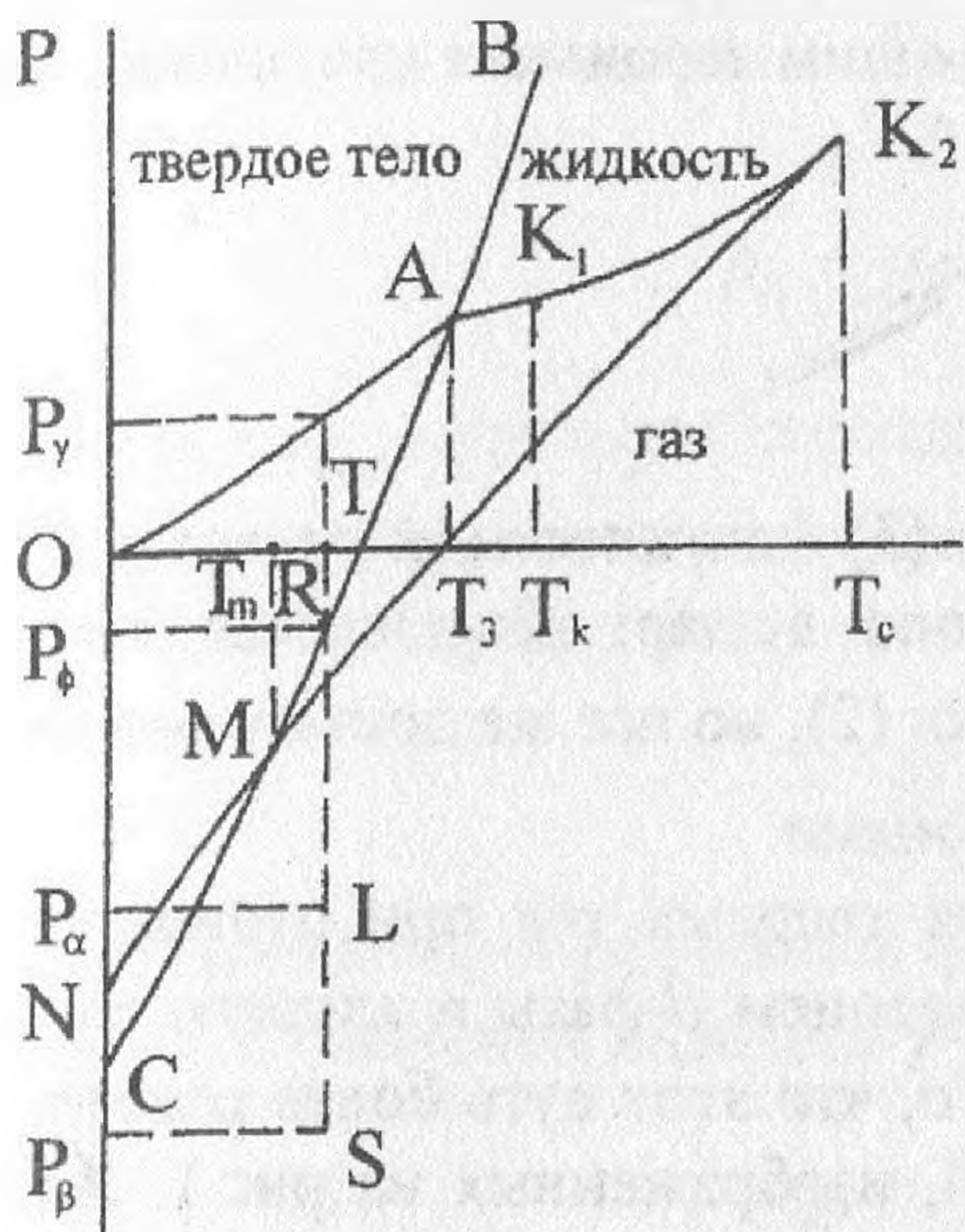


Рис.1. Диаграмма равновесных и метастабильных состояний вещества [6]. p – давление, T – абсолютная температура, AB – линия фазового равновесия твердое тело – жидкость, AK – линия фазового равновесия жидкость – газ, OA – линия фазового равновесия твердое тело – жидкость, AC – линия метастабильного равновесия твердое тело – жидкость, KNM – спинопаль жидкости, A – точка тройного равновесия, K_1 – точка кипения, K_2 – критическая точка жидкость – газ.

В связи с вышесказанным в работе сделана попытка проанализировать условия реализации процессов разрушения твердых тел при отрицательных давлениях с позиций теории фазовых превращений.

В соответствии с этой концепцией будем полагать, что в метастабильной твердой β -фазе при отрицательных давлениях $p_\beta < 0$ всегда имеются флуктуационные зародыши паровой γ -фазы. Форму зародышей будем считать сферической. Те из них, радиус кривизны которых r меньше критического $r_{\gamma\beta}$, будут постепенно исчезать, а при $r > r_{\gamma\beta}$ объем паровой фазы будет расти, т.е. β -фаза будет разрушаться.

Величина $r_{\gamma\beta}$ определяется формулой [5,6]

$$r_{\gamma\beta} = \frac{2\sigma_{\gamma\beta}}{p_\gamma - p_\beta}$$

Здесь $\sigma_{\gamma\beta}$ – свободная энергия единицы поверхности на $\gamma\beta$ -границах фаз, p_γ – давление в γ -фазе.

Время, необходимое для появления зародыша критического размера [5,6]

$$\tau_{\gamma\beta} \approx \frac{h}{n_\beta kT} \exp\left(\frac{U_{a\beta} + W_{\gamma\beta}}{kT}\right), \quad (1)$$

где h и k – постоянные Планка и Больцмана; n_β – плотность числа частиц в β -фазе; $U_{a\beta}$ – энергия активации диффузии вакансий в β -фазе; $W_{\gamma\beta}$ – работа на создание зародыша критического размера, равная

$$W_{\gamma\beta} = \frac{4\pi}{3} r_{\gamma\beta}^2 \sigma_{\gamma\beta}$$

Полагая, например, для железа в $\sigma_{\gamma\beta} \approx 2 \text{ Дж/м}^2$, $\tau_{c\beta} < 10 \text{ с}$, $p_\gamma \approx 0$, получим, что

$$-p_\beta \geq 10^{11} \text{ Па}. \quad (2)$$

Это означает, что при любых растягивающих усилиях вплоть до $-p_\beta = E$ (E – модуль Юнга), однородная β -фаза никогда не разрушится.

Требование (2) можно значительно ослабить, если рассмотреть возможность гетерогенного образования зародышей критического размера на уже имеющихся несплошностях макроскопически однородной β -фазы. При этом очевидно, что источниками гетерогенного зародышеобразования не могут служить различного рода планарные и линейные дефекты (выигрыш в свободной энергии здесь невелик, т.к. соответствующий

щие свободные энергии поверхностей раздела σ_d малы по сравнению с $\sigma_{\gamma\beta}$). Практически единственным реальным источником, поставляющим зародыши критического размера в β -фазе могут быть вакансии. Их радиус $r_v \approx 10^{-10}$ м.

Отсюда находим, что при

$$p_\gamma - p_\beta = \frac{2\sigma_{\gamma\beta}}{r_v} \quad (3)$$

γ -фаза будет зарождаться безбарьерно, т.е. условие (3) фактически определяет спинодаль твердой фазы по отношению к превращению в пар. Для железа оно дает $p_\gamma - p_\beta = 10^{10}$ Па. Это значение намного ниже оценки (2), но все же достаточно высоко в сравнении с известными экспериментальными данными.

Существует еще одна возможность разрушения твердых тел при отрицательных давлениях. Она связана с предварительным превращением β -фазы в жидкую α -фазу и последующим превращением последней в γ -фазу. То, что этот путь более реален, видно по линиям метастабильных фазовых равновесий, изображенных на рис.1. Хорошо известно, что линия фазовых равновесий ВА твердое тело - жидкость может быть продолжена в область метастабильных состояний вплоть до точки С [6]. При этом в некоторой точке М она обязательно должна пересечься со спинодалью жидкой фазы, которая в свою очередь пересекает ось $T = 0$ выше точки С. Это означает, что если β -фаза будет содержать жидкую α -фазу при давлениях $p_\alpha < p_s(T)$, где $p_s(T)$ - давление на спинодали, паровая γ -фаза образуется безбарьерно с последующим развитием трещины.

Из рис.1 видно, что минимальное значение p_s должно быть выше давления в точке С. Оценим его значение с помощью уравнения Клапейрона -Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{T(V_\alpha - V_\beta)} \quad (4)$$

Эта производная обращается в нуль в точке С [6], однако практически во всем интервале температур линия АС близка к прямой, поэтому левую часть (4) можно считать постоянной, вычисленной при температуре плавления β -фазы $T_{пл}$. Так, для железа $\lambda_{\alpha\beta} \approx 1500$ Дж/моль; $V_\alpha - V_\beta = 0.005V_\beta$; $V_\beta \approx 7.1 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $T_{пл} = 1808$ К.

Отсюда находим $dp/dT \approx 2.4 \cdot 10^6$ Па/К и $p_s \approx -4.3 \cdot 10^9$ Па, следовательно, давление на спинодали жидкой фазы железа удовлетворяет неравенству $p_s > -4.3 \cdot 10^9$ Па.

Для других металлов оценку p_s можно получить воспользовавшись соотношением

$$p_s(T) > p_0 - \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{(V_\alpha - V_\beta)}$$

Обратим внимание на то, что участок NM спинодали жидкой фазы, по-видимому, не имеет физического смысла, т.к. в твердой фазе при этих условиях жидкой фазы нет. Поэтому далее будем полагать, что в области температур $0 < T \leq T_M$ на линии CM β -фаза превращается в неустойчивую относительно $\alpha \rightarrow \gamma$ распада α -фазу.

Таким образом, для анализа условий разрушения β -фазы необходимо исследовать возможность ее локального оплавления при отрицательных давлениях. Т.к. процесс плавления, также как и сублимация, является фазовым переходом первого рода, этот анализ, по существу, сводится к оценке работы на создание зародыша жидкой α -фазы критического размера $r_{\alpha\beta}$.

В однородной β -фазе зародыши жидкой фазы имеют сферическую форму. Можно показать [5,6], что

$$p_\alpha - p_\beta = \frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}, \quad (5)$$

$$p_\alpha = p_\beta + (p_\varphi - p_\beta) \left(1 - \frac{V_\beta}{V_\alpha}\right). \quad (6)$$

Здесь $\sigma_{\alpha\beta}$ – удельная свободная энергия $\alpha\beta$ - границы; p_φ – давление на линии метастабильного фазового равновесия САВ. Работа на создание зародыша критического размера в этом случае равна

$$W_{\alpha\beta} = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}^3}{3(p_\alpha - p_\beta)^2}, \quad (7)$$

а время ожидания определяется формулой, совпадающей с (1) с точностью до очевидных переобозначений индексов $\gamma \rightarrow \alpha$.

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{h}{n_\beta kT} \exp\left(\frac{U_{\alpha\beta} + W_{\alpha\beta}}{kT}\right). \quad (8)$$

Используя (5)-(8) легко показать, что локальное плавление однородной β -фазы возможно лишь при давлениях $p \ll p_c$.

Это означает, что однородная β -фаза при реально осуществляемых растягивающих нагрузках не плавится.

Рассмотрим случай гетерогенного зарождения жидкой фазы. В твердом теле всегда много планарных дефектов (границы зерен, дефекты упаковки, двойники и т.п.). Их удельную свободную энергию на единицу поверхности обозначим σ_d . В случае $0 < \sigma_d < 2\sigma_{\alpha\beta}$ на свободной поверхности планарного дефекта образуется линзообразный зародыш α -фазы (рис.2).

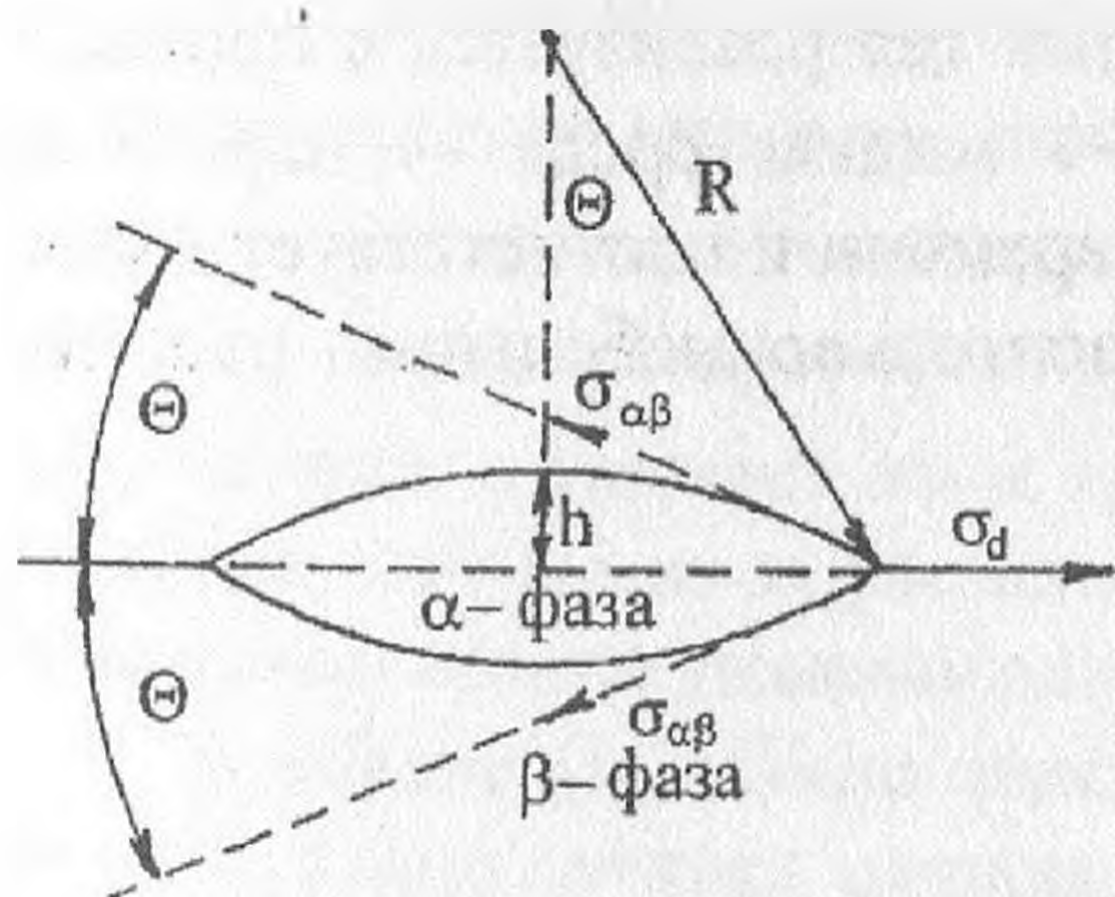


Рис. 2. Линзообразный зародыш α -фазы.

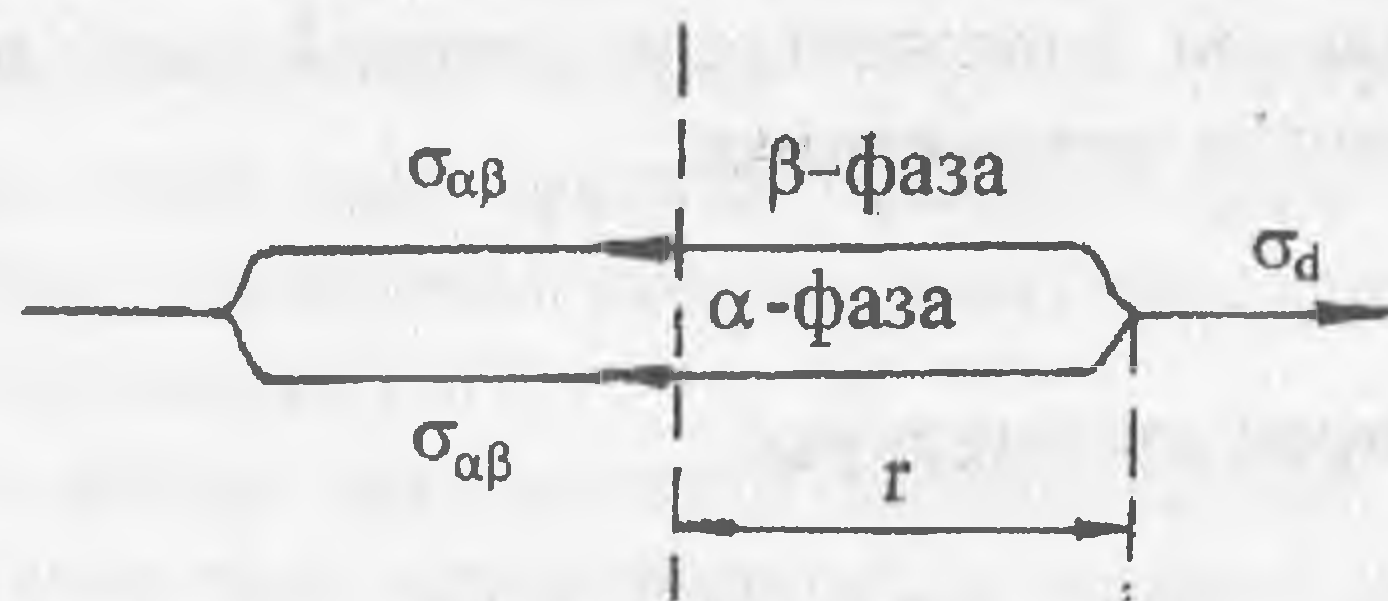


Рис. 3. Плоский зародыш α -фазы.

Если же $\sigma_d > 2\sigma_{\alpha\beta}$, то форма зародыша будет плоской (рис.3).

Рассмотрим условия, задаваемые неравенством $0 < \sigma_d < 2\sigma_{\alpha\beta}$. В этом случае

$$W_{\alpha\beta}(\Theta) = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}^3}{3(p_\alpha - p_\beta)^2} (1 - \cos\Theta)^2 \left(1 + \frac{1}{2}\cos\Theta\right), \quad \cos\Theta = \frac{\sigma_d}{2\sigma_{\alpha\beta}}.$$

Отсюда видно, что при достаточно малых углах $\Theta \leq \frac{\pi}{10}$ зародыши жидкой фазы легко образуются уже при давлениях $p_\beta \leq 10^9 \text{ Па}$, если состояние β -фазы находится ниже кривой САВ.

Если же выполняется условие $\sigma_d > 2\sigma_{\alpha\beta}$, плоский зародыш α -фазы возникает почти безбарьерно:

$$W_{\alpha\beta}(h) = \frac{\pi h^2 \sigma_{\alpha\beta}^2}{\sigma_d - 2\sigma_{\alpha\beta}}, \quad \sigma_d - 2\sigma_{\alpha\beta} \geq \sigma_{\alpha\beta}$$

Здесь h – толщина зародыша.

Таким образом, при $p_\beta < 10^9 \text{ Па}$ β -фаза легко локально оплавляется в местах расположения планарных дефектов. Во всех таких случаях, когда величина p_α , определяемая в (6), оказывается ниже давления на спинодали α -фазы $p_S(T)$ в β -фазе образуется микропора или микротрещина. Если же $p_\alpha > p_S(T)$, то зарождение γ -фазы также возможно, однако времени на это понадобится значительно больше.

Выводы:

1. Разрушение твердых тел протекает по механизму фазовых превращений первого рода. Конечным итогом такого превращения является локальное образование паровой фазы, заполняющей развивающиеся поры или микротрещины. Определяющими факторами этого процесса в соответствии с диаграммой фазовых равновесий является температура и давление. Сдвиговые деформации в твердом теле непосредственно процесс разрушения не определяют.
2. Прямое превращение твердой фазы в паровую по механизму сублимации становится возможным лишь при очень низких давлениях, определяемых формулой (3), и практически не реализуется.
3. Наиболее вероятный механизм разрушения твердых тел реализуется в процессе двойного фазового превращения твердая фаза \rightarrow жидкая среда \rightarrow пар. Этот процесс осуществляется максимально быстро во времени и соответствует минимальной долговечности твердой фазы при относительно небольших растягивающих напряжениях.

Список литературы

1. Паргон В.З., Морозов Е.М. Механика упругопластического разрушения. М.: Наука, 1985. - 504 с.
2. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. - 712 с.
3. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т.3. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1959. - 460 с.
4. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Металлургия, 1971. - 495 с.
5. Русаков А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. - 387 с.
6. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. - 232 с.