

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА И ЗАТУХАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В МЕТАЛЛАХ

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

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск,

** Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск*

inburti@udman.ru

Введение

Особенности поведения водорода в металлах при механических воздействиях давно привлекают внимание исследователей [1–5]. Считается, что при растворении водорода ионизируется и, после экранирования свободными электронами металла, образует псевдоатомы, занимающие решеточные междоузлия. Ряд авторов полагает [2], что в ОЦК металлах водород занимает только тетраэдрические междоузлия. Однако существуют экспериментальные данные по релаксации Снука и растворимости водорода в железе [1–3], которые позволяют утверждать, что водородные псевдоатомы могут, в той или иной степени, занимать и октаэдрические междоузлия. В обоих случаях водород обладает очень высокой подвижностью и может легко перераспределяться при определенных воздействиях.

При воздействии на металл механических напряжений атомы водорода могут достаточно легко перемещаться по решетке, создавая в разных участках металла локальные сгущения примеси. В совокупности с имеющейся дефектной структурой такое поведение водорода может создавать существенные флуктуации физико-механических и химических характеристик металлов, приводя к определенной потере ими своих механических, антикоррозионных и других свойств. На важную роль высокой подвижности водорода указывают многочисленные эффекты водородной хрупкости металлов [1–5].

Другой важный эффект, являющийся следствием высокой диффузионной подвижности водорода, проявляется в демпфирующей способности наводороженных металлов при распространении акустических сигналов. Это обстоятельство следует учитывать при исследовании прочностных свойств металлических образцов, содержащих растворенный водород, методами акустической эмиссии (АЭ).

При пластическом деформировании или разрушении металла всегда возникает определенный акустический сигнал, по интенсивности и форме которого можно судить об особенностях поведения материала под нагрузкой. Если же в металле присутствует водород, сигналы АЭ могут затухать, при этом будет искажаться форма сигнала. Таким образом, для правильной оценки сигнала АЭ необходимо знать, какую роль играет водород в его демпфировании.

Целью работы является изучение возможных механизмов поглощения акустических сигналов металлами за счет перераспределения водородной примеси по объему материала.

Водородная релаксация в поле однородных сдвиговых напряжений

Считается, что только неоднородные механические напряжения могут приводить к перемещению примеси в направлении уменьшения ее химического потенциала [1–7]. Однако детальное микроскопическое рассмотрение механизма диффузионно-вязкого течения конденсированных сред [8–9] показывает, что даже однородные чисто сдвиговые напряжения способны возбуждать диффузионные потоки собственных и примес-

ных атомов. Используя формулу Эйнштейна для подвижности примесного атома [8], легко получить, что диффузионный поток в примеси в поле сдвигового напряжения σ прямо пропорционален приложенному напряжению

$$J_{\sigma} = n \frac{DS_H}{kT} \sigma. \quad (1)$$

Здесь k – постоянная Больцмана; D – коэффициент диффузии примеси; T – абсолютная температура; n – число атомов примеси в единице объема; S_H – площадь, занимаемая атомами примеси.

Если дополнительно существует градиент концентраций примеси, то полный диффузионный поток может быть представлен формулой

$$I = -D \cdot \text{grad } n + J_{\sigma}. \quad (2)$$

Таким образом, если к однородному образцу конечных размеров приложить однородное сдвиговое поле механических напряжений, в нем возникает диффузионный примесный поток, который приводит к перераспределению примеси в объеме образца.

Однако этот процесс не может продолжаться неограниченно долго, поскольку в теле возникает градиент концентраций примеси, который вызовет диффузионное движение в обратном направлении. В итоге возникает новое равновесное состояние механически напряженного тела, характеризующееся неоднородным распределением примеси по объему материала.

Если же к образцу приложить сдвиговое напряжение, переменное во времени, то в материале возникнут нестационарные диффузионные потоки, на поддержание которых необходим подвод энергии. Отсюда следует, что любая поперечная акустическая волна, распространяясь в материале с примесями водорода, будет затухать, расходуя свою энергию на возбуждение нестационарных диффузионных потоков.

Оценим характеристики затухания волны. Из формулы (1) следует, что работа волны по перемещению примесного атома за один период колебания равна

$$\Delta A = \frac{DS_H^2 v^{-1}}{kT} \int_0^v \sigma^2(t) dt. \quad (3)$$

Здесь v – частота колебаний в акустической волне

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(2\pi vt). \quad (4)$$

После интегрирования получим

$$\Delta A = \frac{DS_H^2 \sigma_0^2}{kTv}. \quad (5)$$

За один период волна пройдет путь, равный длине волны λ , и совершит работу по перемещению N атомов примеси

$$N = nS\lambda, \quad (6)$$

где S – площадь поперечного сечения образца. В результате полная потеря энергии в волне на длине распространения λ равна

$$\Delta E = nS \frac{DS_H^2 \sigma_0^2 v}{kTv^2}. \quad (7)$$

Здесь

$$v = \lambda v, \quad (8)$$

v – скорость распространения акустической волны.

Выражение (7) можно привести к более удобному виду, исключая величину n . В итоге получим

$$\Delta E = S \frac{DS_H^2 \sigma_0^2 v}{\Omega kTv^2} C. \quad (9)$$

Здесь C – атомная концентрация примеси водорода, Ω_a – объем атома металла в решетке.

Используя (9), можно получить формулу, определяющую добротность Q среды с примесью атомов водорода

$$Q^{-1} = \frac{2DR_a^4 \mu v C}{R_a^3 k T v^2}, \quad (10)$$

где R_a и R_H – радиусы атомов металла и водорода, соответственно.

Полагая в (10) $T \approx 300$ К; $R_H \approx 0,28 \cdot 10^{-10}$ м, $R_a \approx 1,4 \cdot 10^{-10}$ м, $D \approx 10^{-11}$ м²с⁻¹, $\mu = 8 \cdot 10^{10}$ Па, $v \approx 3 \cdot 10^3$ м/с, $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}$ Дж, $v \approx 10^5$ с⁻¹ и $C \approx 10^{-5}$, получим $Q \approx 1,7 \cdot 10^4$. Это значение хорошо согласуется с результатом, полученным экспериментальными методами исследования затухания ультразвука в сталях после электролитического наводороживания.

Отметим в дополнение, что по такому же механизму могут затухать и плоские продольные акустические волны, поскольку они всегда возбуждают в среде сдвиговые напряжения, ориентированные под углом $\pi/4$ к направлению распространения.

Кинетика водородной релаксации Снука

Если в ОЦК металле все или некоторая часть атомов водорода занимают октаэдрические позиции, то при распространении продольных волн возможен дополнительный канал затухания, связанный с релаксацией Снука. В этом случае некоторые из октаэдрических позиций в кристалле становятся менее выгодными, и поэтому атомы примеси под действием акустической волны перераспределяются так, чтобы полная энергия системы оказалась минимальной. В результате таких перемещений волна совершает дополнительную работу, и возникает дополнительное затухание.

Рассмотрим кинетику перераспределения атомов водорода по октаэдрическим междоузлиям в решетке металла.

Пусть в междоузлиях с повышенной энергией примесного атома содержится n_1 атомов примеси, а в других междоузлиях – n_2 .

Поскольку уменьшение количества атомов n_1 энергетически выгодно, начнется переход примеси в междоузлия второго типа. Механизм этого перехода, очевидно, является диффузионным.

Кинетическое уравнение этого процесса можно получить следующим образом. Из кристаллогеометрии ОЦК решетки следует, что междоузлия обоих типов располагаются, чередуясь в пересекающихся системах параллельных плоскостей. Рассматривая диффузионный баланс атомов примеси для трех соседних параллельных плоскостей, содержащих междоузлия разных типов, получим

$$\frac{\partial \Delta n_1}{\partial t} = -\frac{\Delta n_1}{3\tau} \left(2 + \frac{\Delta v}{kT} \right) - \frac{N \Delta v}{6\tau kT}. \quad (11)$$

Здесь

$$N = n_1 + n_2, \quad (12)$$

где N – полное число атомов примеси,

$$\tau = \frac{\Delta^2}{6D}, \quad (13)$$

τ – время диффузионного перескока атома примеси из одного междоузлия в другое, Δ – длина диффузионного перескока,

$$\Delta n_1 = n_1 - \frac{N}{2}, \quad (14)$$

$$\Delta v = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \sigma a^3. \quad (15)$$

В выражении (15) величины ε_1 и ε_2 равны линейным коэффициентам концентрационного растяжения октаэдрической поры, а

$$\sigma = \sigma_{11} \sin \omega t, \quad (16)$$

при этом ось x_1 выбирается по оси симметрии 4-го порядка октаэдрического междоузлия.

Интегрируя уравнение (11) при начальном условии

$$\Delta n_1(t=0) = 0, \quad (17)$$

получим

$$\Delta n_1(t) = -\frac{N\sigma_{11}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)a^3}{6(\omega^2\tau^2 + 1)kT} \left\{ \partial n \omega t - \omega \tau \cos \omega t + \omega \tau e^{-t/\tau} \right\}. \quad (18)$$

Используя (18), находим добротность

$$Q^{-1} = \frac{\mu(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 a^3 C v}{3\pi k T \omega (\omega^2 \tau^2 + 1)} \left\{ \frac{\pi}{\omega} + \frac{\omega \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} (1 - e^{-2\pi/\omega\tau}) \right\}. \quad (19)$$

При комнатных и более высоких температурах оценка затухания, даваемая формулой (19), на несколько порядков ниже оценки, полученной по формуле (10). Однако при достаточно низких температурах ($T < 100\text{K}$) вклад от затухания Снука может оказаться сравнимым и даже превышающим затухание для чисто поперечных акустических волн.

Выводы

1. При $T \geq 100\text{K}$ основным каналом затухания акустических волн в водородсодержащих металлах является поглощение энергии волны возбуждаемыми ею диффузионными потоками примеси. Этот механизм поглощения одинаково эффективен для продольных и поперечных акустических волн.
2. При температурах $T < 100\text{K}$ затухание продольных акустических волн может усиливаться дополнительно вследствие повышения эффективности релаксации Снука.

Список литературы

1. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Колес. Водород и несовершенство структуры металлов. М.: Металлургия. – 1979. – 221 с.
2. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях / Под ред. М.С. Блантера, Ю.В. Пигузова. М.: Металлургия. – 1991. – 248 с.
3. М.А. Криштал, С.А. Головин. Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия. – 1976. – 376 с.
4. В.И. Шаповалов. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия. – 1982. – 232 с.
5. Б.А. Колачев. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия. – 1985. – 216 с.
6. С.З. Бокштейн. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Металлургия. – 1971. – 495 с.
7. А.М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука. – 1972. – 277 с.
8. Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. Ан СССР. М.-Л. – 1959. – 458 с.
9. И.М. Лифшиц. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. М.: Наука. – 1987. – 552 с.