

Разрушение твердых тел в агрессивных газах

© Ю.М. Даль

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dahl@apmath.spb.ru

Исследуется взаимосвязь между поверхностной энергией материала и работой пластической деформации у вершины трещины. Выводятся теоретические соотношения для предельных коэффициентов интенсивности напряжений в среде агрессивных газов и вакууме. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-01-00601).

1. Общие положения

Разрушение материалов связано с появлением новой поверхности. Основной характеристикой поверхности твердого деформируемого тела является поверхностная энергия γ_c . Если значение γ_c на границе раздела твердое тело–газ уменьшается (по сравнению с аналогичной величиной в вакууме), то работа на образование новой поверхности может оказаться существенно сниженной из-за адсорбции и диффузии активных веществ на поверхности и в объеме тела. Эти положения подтверждены многочисленными теоретическими и экспериментальными работами [1–4].

Поскольку пластическая деформация всегда предшествует разрыву сплошности [5], проблема влияния поверхности деформируемого тела на его пластические свойства представляет собой интерес для исследования (здесь речь идет о таких проявлениях пластичности, как предел текучести, упрочнение и предельная деформация перед разрушением). Когда под воздействием среды в приповерхностных зонах образца происходит перестройка межатомных связей, то облегчается или затрудняется его пластическая деформация, обусловленная движением дислокаций. Так, упрочнение приповерхностных слоев препятствует выходу дислокаций на поверхность изделия. При этом могут „залечиваться“ поверхностные и приповерхностные дефекты (выемки, микротрещины, поры, вакансии [6]). Наоборот, разупрочнение этих слоев способствует не только облегченному перемещению существующих дислокаций, но и возникновению новых дислокационных источников. Следовательно, если на поверхность и приповерхностные зоны приходится существенная доля общего сопротивления твердого тела остаточным деформациям, то, как ни парадоксально это звучит, пластичность можно считать (в определенной мере, конечно) поверхностным свойством.

Характерная особенность разрушения поликристаллических материалов в адсорбционно-активной среде заключается в том, что возникновение и распространение микроскопических трещин происходит в них главным образом по границам зерен. Такой интеркристаллитный механизм разрушения обусловлен как избыточной

энергией границ, так и быстрым продвижением атомов адсорбата вдоль контура зерен (по сравнению с диффузией во внутренний объем зерна). При этом в отличие от обычного хрупкого разрушения, характеризующегося высокой скоростью распространения макротрещины (соизмеримой со скоростью распространения звука в твердом теле), трещины адсорбционного разрушения развиваются относительно медленно. Обычно их скорость не превышает нескольких см/с.

Как известно, теоретическая прочность материала σ_c связана с поверхностной энергией γ_c зависимостью $\sigma_c = A\gamma_c^{1/2}$ ($A = \text{const}$). Из этого фундаментального соотношения видна важнейшая роль поверхностной энергии γ_c при создании механических теорий прочности, соответствующих современным представлениям физики твердого тела. К сожалению, в действительности большинство подобных теорий построено без учета данной характеристики. Отчасти это можно объяснить тем, что конструкционные материалы обладают, как правило, ярко выраженными пластическими свойствами. При их разрушении энергия расходуется прежде всего на пластическую деформацию, затем на упругую, далее на теплоту, и наконец, на собственно поверхностную энергию. Последняя как бы отступает на задний план в отличие от случая хрупкого разрыва, где ее роль является определяющей. Отсюда, разумеется, не вытекает возможность пренебрежения энергией γ_c по сравнению с работой a_p , затраченной на пластическую деформацию в окрестности вершины трещины (что сделано во всех критериях квазихрупкой прочности типа Ирвина). Такое пренебрежение было бы несомненно оправданным, если бы работа a_p не зависела от γ_c . В действительности эти характеристики связаны между собой функциональным соотношением. На данное обстоятельство неоднократно обращалось внимание [7–10].

Таким образом, исходя из несомненного факта существования зависимости между a_p и γ_c примем ее в виде

$$a_p = A\gamma_c^n, \quad A, n = \text{const}. \quad (1)$$

Здесь параметры A и n определяются механическими свойствами материала, его физической структурой, а также характером напряженного состояния.

Если деформируемое тело находится в активной газообразной среде, между молекулами среды и атомами тела, расположенными на его поверхности, происходит непрерывное взаимодействие. В результате возникают физико-химические реакции, изменяющие величину функционала γ_c . Особую значимость такое изменение приобретает для изделий, ослабленных трещинами, так как, согласно энергетическому критерию разрушения Орована–Гриффитса, $dW/ds = a_p + 2\gamma_c$. Здесь dW — приращение энергии деформации при увеличении площади трещины на величину ds .

2. Влияние физической адсорбции газов

При физической адсорбции молекулы газа удерживаются на поверхности трещины относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами притяжения. Физическая адсорбция — обратимый экзотермический процесс, протекающий с большой скоростью при низких давлениях и температурах $T < 50^\circ\text{C}$.

Представим уравнение (1) в эквивалентной форме

$$a_p^* = a_p^0 (\gamma_c^*/\gamma_c^0)^n, \quad (2)$$

где величины с индексами * и 0 относятся соответственно к газовой среде и вакууму. Согласно [11], имеем $d\gamma_c = -\Gamma kT d \ln a$. Здесь и далее Γ — число молекул газа, адсорбированных на единицу площади в устье трещины, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, a — активность газа. Если давление газа p мало по сравнению с давлением насыщенного пара p_0 , то $d\gamma_c = -\Gamma kT d \ln p$. Интегрируя последнее равенство, находим

$$\gamma_c^* = \gamma_c^0 - k \int_0^p \Gamma d \ln p.$$

В результате подстановки этого выражения в формулу (2) получаем

$$a_p^* = a_p^0 \left[1 - \frac{kT \int_0^p \Gamma d \ln p}{\gamma_c^0} \right]^n. \quad (3)$$

Следуя Ленгмюру [12], примем

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{b_1 p}{1 + b_1 p}, \quad b_1 = \text{const.}$$

Здесь и далее Γ_m — предельная адсорбция при насыщении (число адсорбированных молекул газа, необходимых для покрытия одного cm^2 поверхности трещины плотным монослоем).

Подставляя последнее соотношение в формулу (3), получаем

$$a_p^* = a_p^0 \left[1 - \frac{kT \Gamma_m \ln(1 + b_1 p)}{\gamma_c^0} \right]^n. \quad (4)$$

Изотерма Ленгмюра описывает монослойную адсорбцию газа на однородной поверхности трещины при отсутствии диссоциации газовых молекул. Двухатомные молекулы газа, физически адсорбируясь на твердых телах, как правило, диссоциируют на атомы. Монослойная изотерма таких газов имеет вид

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m \sqrt{b_2 p}}{1 + \sqrt{b_2 p}}, \quad b_2 = \text{const.} \quad (5)$$

Если заполнение поверхности трещины адсорбируемыми молекулами газа происходит в несколько молекулярных слоев [13,14], то

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m c p / p_0}{(1 - p/p_0)[1 + (c - 1)p/p_0]}, \quad c = \text{const.} \quad (6)$$

p_0 — давление насыщенного пара. Подставив соотношения (5) и (6) в (3), получаем: при монослойной адсорбции с диссоциацией газовых молекул

$$a_p^* = a_p^0 \left[1 - \frac{2kT \Gamma_m \ln(1 + \sqrt{b_2 p})}{\gamma_c^0} \right]^n; \quad (7)$$

при полислойной адсорбции (без диссоциации) газовых молекул

$$a_p^* = a_p^0 \left[1 - \frac{2kT \Gamma_m \ln \left(1 + \frac{c p / p_0}{1 - p / p_0} \right)}{\gamma_c^0} \right]^n. \quad (8)$$

Величина a_p связана с критическим значением коэффициента интенсивности напряжений K_c зависимостью $a_p = B K_c^2$ ($B = \text{const}$). Отсюда на основании формул (4), (7), (8) получаем следующие соотношения: при монослойной адсорбции газовых молекул в устье трещины (без диссоциации)

$$K_c^* = K_c^0 \left[1 - \frac{kT \Gamma_m \ln(1 + b_1 p)}{\gamma_c^0} \right]^{n/2}; \quad (9)$$

при монослойной адсорбции (с диссоциацией на атомы)

$$K_c^* = K_c^0 \left[1 - \frac{2kT \Gamma_m \ln(1 + \sqrt{b_2 p})}{\gamma_c^0} \right]^{n/2}; \quad (10)$$

при полислойной адсорбции (без диссоциации)

$$K_c^* = K_c^0 \left[1 - \frac{2kT \Gamma_m \ln \left(1 + \frac{c p / p_0}{1 - p / p_0} \right)}{\gamma_c^0} \right]^{n/2}. \quad (11)$$

Проведем численную оценку влияния физической адсорбции водорода на величину a_p для конструкционных сталей. Примем для стали $\gamma_c^0 = 1000 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Полагая в (4) $n = 1$, $b_1 = 3.7 \cdot 10^2 \text{ Pa}^{-1}$, $\Gamma_m = 12 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [15], находим, что давление H_2 порядка 133 Па при температуре $T = 293 \text{ K}$ снижает работу пластической деформации на $\approx 40\%$ (по сравнению с ее величиной в вакууме). Этот результат хорошо согласуется с опытными данными [16].

3. Влияние химической адсорбции газов

Химическая адсорбция (хемосорбция) связана с перестройкой электронных оболочек взаимодействующих атомов среды и деформируемого твердого тела. Хемосорбированное соединение состоит из прочного монослоя [17], в котором молекулы среды оказываются связанными с атомами материала прочными ковалентными силами. В отличие от физической адсорбции при хемосорбции соединиться с атомами поверхности изделия могут не все молекулы среды, а лишь обладающие необходимой энергией активации. Эта реакция является экзотермическим гетерогенным процессом, протекающим при температурах $T \geq 200^\circ \text{C}$. Согласно [18], молекулы газа, ударяясь о поверхность тела, переходят в предсорбционное состояние. Из этого состояния они либо хемосорбируются со скоростью $V_+ = \alpha C f(\theta) e^{-E_+/kT}$ ($\alpha = \text{const}$), либо десорбируются со скоростью $V_- = \beta C e^{-E_-/kT}$. Здесь C — поверхностная концентрация предсорбционного состояния; E_+ — энергия активации хемосорбции, E_- — энергия активации десорбции, $f(\theta)$ — относительная доля свободных центров хемосорбции.

Следуя [17], имеем

$$V_+ - V_- = \frac{q}{\sqrt{2\pi m k T} [1 + \varphi t]},$$

$$\varphi = e^{(E_+ - E_-)/kT}, \quad q = \text{const}.$$

Здесь m — масса молекулы газа.

Уменьшение поверхностной энергии материала $d\gamma_c$ за время dt будет равно $d\gamma_c = -\alpha(V_+ - V_-)dt$. Подставляя в правую часть этого равенства выражение для $V_+ - V_-$, после интегрирования окончательно находим

$$\gamma_c^* = \gamma_c^0 \left[1 - \frac{\alpha q \ln(1 + \varphi t_*)}{\varphi \gamma_c^0 \sqrt{2\pi m k T}} \right].$$

Отсюда получаем величину критического коэффициента интенсивности напряжений

$$K_c^* = K_c^0 \left[1 - \frac{\alpha q \ln(1 + \varphi t_*)}{\varphi \gamma_c^0 \sqrt{2\pi m k T}} \right]^{n/2}. \quad (12)$$

Когда время до разрушения t_* очень мало, $\ln(1 + \varphi t_*) = \varphi t_* \ll 1$ и, следовательно,

$$K_c^* \approx K_c^0 \left[1 - \frac{\alpha q \varphi t_*}{2\gamma_c^0 \sqrt{2\pi m k T}} \right]^{n/2}.$$

Если, наоборот, $\varphi t_* \gg 1$, то $\ln(1 + \varphi t_*) \approx \ln(\varphi t_*)$. С учетом этого обстоятельства из формулы (12) находим

$$t_* \approx \frac{1}{\varphi} \exp \left[\frac{\varphi \gamma_c \sqrt{2\pi m k T}}{\alpha q} \left(1 - \frac{K_c^*}{K_c^0} \right)^{2/n} \right].$$

По своей структуре полученная зависимость имеет некоторое сходство с известной формулой С.Н. Журкова [19].

Список литературы

- [1] В.И. Лихтман, П.А. Ребиндер, Г.В. Карпенко. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформирования металлов. Наука, М. (1974). 187 с.
- [2] Г.В. Карпенко. Влияние среды на прочность и долговечность металлов. Наук. думка, Киев (1976). 128 с.
- [3] Дж. Фаст. Взаимодействие металлов с газами. Metallurgia, М. (1975). 351 с.
- [4] Б.Д. Колачев. Водородная хрупкость металлов. Metallurgia, М. (1985). 217 с.
- [5] А.В. Степанов. Основы практической прочности кристаллов. Наука, Л. (1974). 132 с.
- [6] В.И. Бетехтин, С.Ю. Веселков, Ю.М. Даль, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова. ФТТ **45**, 4, 618 (2003).
- [7] П.А. Ребиндер, Е.Д. Шукин. УФН **108**, 1, 3 (1972).
- [8] Д. Мак-Лин. Механические свойства металлов. Metallurgia, М. (1965). 322 с.
- [9] D.H. Kaelbly. J. Appl. Polymer Sci. **18**, 6, 1869 (1974).
- [10] В.М. Финкель. Физика разрушения. Metallurgia, М. (1970). 376 с.
- [11] Межфазовая граница газ–твердое тело. Мир, М. (1970). 434 с.
- [12] А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. Мир, М. (1979). 568 с.
- [13] Э. Зенгуил. Физика поверхности. Мир, М. (1990). 536 с.
- [14] И.О. Протодряконов, С.В. Сипаров. Механика процесса адсорбции в системах газ–твердое тело. Наука, Л. (1985). 298 с.
- [15] Дж. Кей, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, М. (1962). 247 с.
- [16] В.С. Федченко, А.И. Радкевич, Л.М. Корвацкий. ФХММ **12**, 4, 96 (1976).
- [17] Б. Трепнел. Хемосорбция. ИЛ, М. (1958). 327 с.
- [18] М. Робертс, Ч. Макки. Химия поверхности раздела металл–газ. Мир, М. (1981). 539 с.
- [19] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.