Физика твердого тела, 2000, том 42, вып. 1

Кинетика фазовых переходов в твердых телах под нагрузкой

 А.А. Вакуленко, С.А. Кукушкин

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anna@mech.ipme.ru,
ksa@math.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 1999 г.)

Исследована кинетика фазовых переходов в твердых телах под нагрузкой при фиксированной температуре. Найдены критические размеры микрополостей, возникающих при заданной нагрузке в процессе фазового перехода в материале. Вычислен стационарный поток полостей в пространстве размеров и время установления этого потока, которые зависят при заданной нагрузке от поверхностной энергии тела и дополнительного параметра, характеризующего граничную кинетику микродефектов. В работе получены новые в механике разрушения твердых тел параметры, описывающие начало скрытой стадии разрушения тела и интенсивность появления дефектов в материале на этой стадии. Данный подход допускает обобщение на структурные и мартенситные фазовые переходы под нагрузкой.

В данной работе мы продолжаем начатое в [1] исследование начальных стадий разрушения твердых деформируемых тел. В работе [1] была построена модель возникновения микротрещин, суть которой заключается в том, что в процессе деформирования твердого тела поверхности уже имеющихся микронесплошностей флуктуируют. Попадая в зону, где градиент нагрузки превышает критическое значение, флуктуации начинают развиваться. При этом поверхность микронесплошности может потерять устойчивость и флуктуации будут распространяться в глубь материала. Эти флуктуации и являются микротрещинами.

Итак, разрушение начинается с возникновения микронесплошностей, кинетика зарождения которых и будет исследована в настоящей работе.

Представление о разрушении твердых деформируемых тел как о многостадийном процессе является известным и хорошо подтвержденным экспериментально для многих материалов и условий их испытания. Исследование различных стадий процесса привело к развитию микромеханики разрушения и составляет предмет целых монографий [2–4]. Проблема оценки начала скрытой стадии, предшествующей появлению микротрещин в теле, является теперь достаточно актуальной, так как фактически начиная с этого момента микронесплошности могут исследоваться методами механики сплошной деформируемой среды. Отметим, что обычно процесс образования пор в твердых телах представляется как процесс их зарождения из пересыщенного раствора вакансий [2]. При этом предполагается, что вакансии образуются в твердом теле либо под воздействием ионизирующих излучений, либо уже имеются при данной температуре. Сами поры при этом растут за счет диффузии к ним вакансий, а в теле образуются протяженные диффузионные поля. Очевидно, что возникновение пор под нагрузкой происходит несколько иначе.

1. Физическая сущность проблемы

Под нагрузкой в деформируемом теле с дефектами, без которых невозможно его термодинамическое равновесие, возникают гетерофазные флуктуации напряжений, деформаций и плотности материала. При некотором значении локального напряжения в твердом теле начинают зарождаться микрополости. При этом рост этих микрополостей осуществляется не за счет диффузии вакансий, а за счет их рождения непосредственно вблизи поверхности или на самой поверхности поры и перехода их из твердого тела в пору. Таким образом, процесс зарождения пор под нагрузкой мы представляем себе наподобие зарождения новой фазы из расплава [5,6].

Хорошо известно, что движущей силой любого фазового перехода 1-го рода является разность термодинамических потенциалов в новой и старой фазах. При этом в случае растворов такая разность потенциалов есть следствие разности концентраций и соответственно энергетических состояний атомов в новой и старой фазах. В случае чистых расплавов эта разность потенциалов есть следствие различной устойчивости по температуре новой и старой фаз. Также и в случае роста пор под нагрузкой движущей силой процесса их образования будет разность термодинамических потенциалов сплошной среды (старая фаза) и поры (новая фаза). Эта разность потенциалов есть следствие разности состояния вакансии в твердом теле и поре под нагрузкой. Перейдем теперь к количественному описанию процесса зарождения микрополостей и прежде всего вычислим минимальную работу образования микрополости, чтобы получить критический размер микропор.

2. Микропоры критического размера

Согласно [7], мы можем записать потенциал Гиббса в теле под нагрузкой в виде $\Phi(\sigma) = F(\sigma) - A^e$, где F — свободная энергия тела, $A^e(\sigma, v) = \int_{(v)} \sigma : \varepsilon dv$ —

упругая потенциальная энергия области твердого тела в объеме v, где σ, ε — тензор напряжений и деформаций.[1] Под нагрузкой в материале создаются локальные области метастабильного состояния, в которых до образования зародыша полости действуют напряжения σ_v, а после его образования напряжения $\sigma'_{v'}$. Кроме того, обозначим через σ_0 макроскопически однородные заданные (средние) напряжения в теле под нагрузкой.

Будем считать, что зародыш микрополости, возникающий в метастабильной среде под нагрузкой является сферическим. Кроме того, будем предполагать для простоты, что элементарным структурным элементом, составляющим пору, является вакансия.[2] Разность термодинамических потенциалов до и после образования зародыша имеет вид $F'(\sigma'_{v'}) - A^e(\sigma_v, v') - (F(\sigma_v) - A^e(\sigma_v, v))$. Запишем минимальную работу, которую совершает внешняя среда при возникновении зародыша, через разность термодинамических потенциалов и дополнительные члены в виде работы упругих напряжений A^e и работы образования поверхности

$$A_{\min} = \Phi'(\sigma'_{v'}) - \Phi(\sigma_v)$$
$$- (A^e(\sigma_v, v') - A^e(\sigma'_{v'}, v')) + 4\pi\gamma r^2, \qquad (1)$$

где $4\pi\gamma r^2$ описывает работу образования поверхности зародыша размера r. Используя малую степень метастабильности, имеем для состояния с новой фазой приближение первого порядка $\Phi'(\sigma'_{v'}) = \Phi'(\sigma_v) + (A^e(\sigma_v, v') - A^e(\sigma'_{v'}, v'))$. Вводя химический потенциал для вакансии в среде μ и в поре радиуса $R = \infty$ μ', с учетом этого разложения из (1) получаем

$$A_{\min} = -\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{\Omega}(\mu(\sigma_v) - \mu'(\sigma_v)) + 4\pi\gamma r^2, \qquad (2)$$

где Ω — объем вакансии. Вариация работы (2)

$$\frac{\delta A_{\min}}{\delta r} = \frac{4\pi r^2}{\Omega}\left(-(\mu(\sigma_v) - \mu'(\sigma_v)) + \frac{2\gamma\Omega}{r}\right) \qquad (3)$$

дает его максимум при $\frac{\delta A_{\min}}{\delta r} = 0$, достигаемый при критическом размере зародыша r_c. Как следует из выражения (3), при $r < r_c$ зародыши уменьшаются, при $r > r_c$ происходит их рост, а при $r = r_c$ зародыш находится в равновесии, где

$$r_c = \frac{2\gamma\Omega}{\mu(\sigma_v) - \mu'(\sigma_v)}, \qquad (4)$$

σ_v — тензор напряжений, соответствующий метастабильному состоянию эффективной области. Химический потенциал вакансии в исходной среде $\mu(\sigma_v)$ может быть выражен в первом приближении через химический потенциал вакансии в ненагруженном состоянии и работу напряжений на деформациях, связанных с искажением вакансии под действием напряжений: $\mu(\sigma_v) = \mu(0) + \Omega\varepsilon_0 : \sigma_v$. Химический потенциал вакансий в фазе зародыша поры равен просто $\mu(0)$, тогда

$$r_c = \frac{2\gamma}{\varepsilon_0 : \sigma_0}. \qquad (5)$$

Из выражения (5) следует, что зарождение пор под нагрузкой аналогично выпадению твердой фазы из раствора, где роль пересыщения играет заданный тензор напряжений σ_0.

Частный случай этой формулы для всесторонних растягивающих напряжений приведен в монографии [9] с обычными оговорками о невозможности гомогенного зарождения за счет взаимной диффузии, для реализации которого необходимы напряжения, превосходящие предел упругости материала. Подход, развиваемый в работе, оперирует вероятностной мерой появления зародыша, что на физическом уровне предполагает гетерофазные флуктуации полей напряжений под нагрузкой и возможность реализации формулы (5).

В одноосном случае, когда единственная компонента тензора σ_0 s близка к своему предельному значению s_f, критический размер должен быть равен размеру исходного дефекта a, из которого образуется пора.[3] Это приводит к формуле $\varepsilon_f s_f = 2\gamma/a$, которая при $a = \frac{4}{\pi}a_0$ совпадает с энергией отрыва по Оровану [10], равной $\frac{\pi}{2}\frac{\gamma}{a_0}$, где a_0 — равновесное расстояние между атомными плоскостями (без нагрузки), ε_f — предельная деформация.

3. Кинетика образования микропор в хрупком теле

Выше было показано, что процесс образования микропор аналогичен образованию зародышей новой фазы при фазовых переходах 1-го рода. Под нагрузкой твердое тело локально находится в метастабильном состоянии. Переход метастабильного состояния в устойчивое совершается путем флуктуационного возникновения в первоначально однородном теле микропор — зародышей пустоты. При этом, как показывает формула (3), устойчивыми являются зародыши критического размера.

Кинетику процесса образования микропор мы будем описывать на основе уравнения Фоккера–Планка, широко применяемого в кинетике фазовых переходов 1-го рода [5]. Для этого введем функцию распределения зародышей-микропор по размерам $f(r,t)$, где r — радиус микропоры и $f(r,t)dr$ — число зародышей с размерами из интервала $[r+dr, r)$, имеющихся в момент t в единице объема материала. Отметим, что для вывода уравнения, описывающего зарождение микропор, мы можем использовать два подхода. Первый — подход Зельдовича [11,12]. В этом подходе при выводе кинетического уравнения необходимо использовать равновесную функ-

[1] При $\sigma = -PI$, где I — единичный тензор, мы имеем изобарно-изотермический потенциал и в этом случае критический размер дефекта рассмотрен в [8].

[2] В общем случае в качестве структурного элемента могут быть любые точечные или линейные дефекты.

[3] Необходимо отметить, что модель вакансии как дефекта с поверхностным натяжением является хорошим приближением для оценки энергии образования вакансий, бивакансий и энергии миграции вакансий в материалах.

цию распределения зародышей по размерам. Во втором подходе, развитом в работах [13,6], для вывода уравнения зарождения новой фазы находится соотношение между вероятностями испускания и поглощения структурных элементов, в данном случае этими структурными элементами являются вакансии. При использовании последнего подхода не требуется обращения к равновесной функции распределения. В конечном счете оба подхода приводят к одинаковым результатам. Используя [11–13], мы можем получить кинетическое уравнение, описывающее эволюцию функции распределения зародышей по размерам,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} D_r \left[\frac{1}{T_0} \frac{\delta A_{\min}}{\delta r} f(r,t) + \frac{\partial f}{\partial r} \right], \qquad (6)$$

D_r — коэффициент диффузии пор в пространстве размеров. Выражение $-\frac{1}{T_0} D_r A'_{\min}$ является коэффициентом сноса уравнения (6) и определяет скорость изменения радиуса поры в среднем

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{T_0} D_r \frac{\delta A_{\min}}{\delta r}. \qquad (7)$$

Для определения коэффициента диффузии в пространстве размеров необходимо рассмотреть кинетику усредненного роста в соответствии с гранично-кинетическим процессом перехода вакансий через границу зародыша r, которая выражается равенством $\frac{dr}{dt} = -\mathrm{V}$, где V — скорость этого процесса. В линейном приближении примем, что скорость перехода вакансий из тела в пору пропорциональна силе, действующей на вакансию, $\mathrm{V} = \beta F$, где в соответствии с пунктом 2 термодинамическая сила F определяется выражением $F = -\frac{\mu - \tilde{\mu}}{a}$, где a — размер структурного элемента и $\tilde{\mu} = \mu' + \frac{2\gamma\Omega}{r}$. Следовательно, используя (3), скорость роста зародыша полости можно представить в виде

$$\frac{dr}{dt} = -A'_r \frac{\beta\Omega}{4\pi a r^2}. \qquad (8)$$

Как следует из выражений (3), (4) при $r < r_c$ $A'_r > 0$ и зародыши уменьшаются в соответствии с выражением (8), а при $r > r_c$ происходит рост их размера. Из сопоставления выражений (7) и (8) следует выражение для коэффициента диффузии в пространстве размеров в виде

$$D_r = \frac{\beta\Omega T_0}{4\pi a r^2}. \qquad (9)$$

Выражение (9) показывает, что с ростом радиуса коэффициент диффузии в пространстве размеров уменьшается, что приводит к уменьшению вероятности появления полости с ростом ее радиуса.

4. Характеристики процесса зародышеобразования полостей

Решая стационарное уравнение (6) с учетом (8) и (9) при естественных граничных условиях $f(r,t) \to N(t)$, где $N(t)$ — число атомов в единице объема, при $r \to 0$, $f(r,t) \to 0$ при $r \to \infty$, подобно [6,11,12], мы можем получить характеристики кинетического процесса. Стационарное число зародышей, проходящих в единицу времени в единице объема, оценивается при помощи выражения для стационарного потока I

$$I = D_{r_c} \pi^{-1/2} \sqrt{-\frac{1}{2T_0} \frac{\partial^2 A_{\min}}{\partial r^2}(r_c)} \exp\left[-\frac{A_{\min}(r_c)}{T_0} \right]. \qquad (10)$$

В выражении (10) коэффициент диффузии в пространстве размеров задается формулой (9). Значения коэффициента диффузии (9), минимальной работы (2) и ее второй производной в точке критического радиуса вычисляются при помощи (5)

$$D_{r_c} = \frac{\beta T_0 \Omega (\varepsilon_f : \sigma_0)^2}{16\pi a \gamma^2}. \qquad (11)$$

$$A_{\min}(r_c) = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\varepsilon_0 : \sigma_0)^2}. \qquad (12)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A_{\min}}{\partial r^2} \right|_{r=r_c} = -8\pi\gamma. \qquad (13)$$

Из выражений (11) и (13) следует значение стационарного потока

$$I = \frac{\beta\sqrt{T_0}\Omega(\varepsilon_0 : \sigma_0)^2}{8\pi a \gamma^{3/2}} \exp\left(-\frac{4\pi\gamma^3}{3T_0(\varepsilon_0 : \sigma_0)^2} \right). \qquad (14)$$

Это выражение задает скалярную характеристику начальной стадии процесса разрушения, являющейся по существу стадией зарождения устойчивых микродефектов. Если уровень σ_0 растет от образца к образцу, то поток (14) увеличивается, а критический размер зародышей пор уменьшается. При $\sigma_0 \to \sigma_f$ поток в пространстве размеров максимален в единицу времени, так что возможно макроразрушение материала по идеально хрупкому механизму.

Время установления стационарного потока имеет вид

$$t \sim \frac{(\delta r_c)^2}{D_{r_c}}, \qquad (15)$$

где δr_c — ширина области около критической точки, определяемая формулой [13],

$$\delta r_c = \left(-\frac{1}{2T_0} \frac{\partial^2 A_{\min}}{\partial r^2}(r_c) \right)^{-1/2}.$$

Итак, используя (11) и (13), можно вычислить время установления стационарного потока для фазового перехода под нагрузкой (15) согласно выражению

$$t = \frac{4\gamma a}{\beta\Omega(\varepsilon_0 : \sigma_0)^2}. \qquad (16)$$

При $\sigma_0 \to \sigma_f$ время t уменьшается и достигает в пределе своего минимума $t_{\min}$. Из выражения (16) следует соотношение между поверхностной энергией

($A_\gamma = \gamma a^2$) и потенциальной энергией структурного элемента среды ($A = \Omega\varepsilon_0 : \sigma_0$), имеющее вид $\alpha A_\gamma = A$, где $\alpha = \frac{4\sqrt{\pi/3}}{t\beta\gamma}$ — безразмерный параметр, не меньший единицы. Идеально хрупкое разрушение реализуется при $\alpha = 1$, что приводит к оценке кинетического параметра β: $\beta = \frac{4\sqrt{\pi/3}}{t_1\gamma}$. При неидеально хрупком разрушении избыток потенциальной энергии деформируемой среды $(\alpha - 1)A_\gamma$ расходуется на распространение акустической волны, собственные частоты которой определяются размером критического зародыша, а амплитуда зависит еще и от избытка потенциальной энергии [7]. При упругопластическом поведении материала упругая потенциальная энергия тратится на возникновение пластических зон около микрополостей. Мы считаем, что (16), так же как и выражение (14), являются характеристиками скрытой стадии хрупкого разрушения материала.

Совершенно аналогично рассмотренной выше, ситуация будет иметь место в телах, находящихся под нагрузкой, в которых происходят мартенситные или структурные превращения [14]. Действительно, уравнения (6), (8), (9), полученные нами и описывающие кинетику образования микропор, полностью описывают и образование зародышей новой фазы при бездиффузионных превращениях. При получении этих уравнений мы не делали никаких дополнительных предположений относительно природы новой фазы, микропора является ничем иным как отрицательным кристаллом.

При структурном переходе в уравнении (8), описывающем скорость роста пор, мы должны заменить коэффициент β на другой коэффициент, характеризующий скорость перехода атомов из одной фазы в другую. Все остальные уравнения остаются прежними.

5. Обсуждение

В работе рассмотрено зарождение пор с точки зрения кинетики фазового перехода 1-го рода в материале под нагрузкой. Получен критический радиус устойчивого зародыша полости в материале под нагрузкой, определяемый поверхностной энергией тела и потенциальной энергией деформируемой среды. Описание кинетики зарождения пор связано с введением дополнительного параметра, характеризующего поведение материала на микроуровне.

Кинетика фазового перехода в теле под нагрузкой определяется стационарным потоком зародышей в пространстве размеров (14) и временем установления этого потока (16), так же как и для процессов выпадения твердой фазы из растворов. Характеристики фазового перехода под нагрузкой задают начало скрытой стадии разрушения и структурный уровень микроповреждений материала на этой стадии. Выражения (14) и (16) качественно описывают поведение материала на начальном этапе разрушения под нагрузкой. При рассмотрении серии опытов с разными уровнями фиксированной нагрузки с ее ростом интенсивность создания зародышей элементов, обеспечивающих разрушение, заметно увеличивается, при этом время достижения стационарной интенсивности уменьшается. Сама скрытая стадия процесса разрушения материала заключается в накоплении и взаимодействии образовавшихся зародышей, приводящим к их объединению. В предельном случае при реализации предельных нагрузок минимальный размер зародышей разрушения приводит к спонтанному разделению тела на части (превращению его в пустоту) и скрытой стадии разрушения на макроуровне практически не наблюдается. В противоположном случае, когда нагрузки малы возможно появление большого дефекта и время до зарождения следующего такого дефекта в материале велико, поэтому скрытая стадия занимает значительное время.

Характеристики кинетики зародышеобразования могут использоваться и в нестационарных задачах механики разрушения. В частности, в проблеме распространения трещины время установления стационарного потока зародышей определяет минимальное время взаимодействия трещины с возникающими при ее вершине микродефектами.

В случае структурных или мартенситных превращений эти характеристики играют аналогичную роль.

Исследование, предложенное в этой статье, выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32768) и гранта "Интеграция" № 589.

Авторы выражают благодарность А.В. Осипову за обсуждение работы и ценные замечания.

Список литературы

[1] А.А. Вакуленко, С.А. Кукушкин. ФТТ **40**, *3*, 75 (1998).
[2] П.Г. Черемской, В.П. Бетехтин, В.В. Слёзов. Поры в твердом теле. Энергоатомиздат, М. (1990). 376 с.
[3] Й. Чадек. Ползучесть металлических материалов. Мир, М. (1987). 302 с.
[4] S. Suresh. The Fatigue of Materials. Cambridge University Press, Cambridge (1991). 279 p.
[5] С.А. Кукушкин, В.В. Слёзов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход). Наука, С.-Петербург. (1996). 309 с.
[6] В.В. Слёзов, С.А. Кукушкин. ФТТ **38**, *2*, 433 (1996).
[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости Т. 7. Наука, М. (1965). 202 с.
[8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Т. 5. Наука, М. (1976). 583 с.
[9] Я.Е. Гегузин. Диффузионная зона. Наука, М. (1979) 343 с.
[10] А. Келли. Высокопрочные материалы. Мир, М. (1976). 261 с.
[11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН *168*, *10*, 1083 (1998).
[12] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). 527 с.
[13] В.В. Слёзов, Ю. Шмельцер. ФТТ **36**, *2*, 353 (1994).
[14] А.Л. Ройтбурд, Д.Е. Темкин. ДАН **288**, *1*, 111 (1986).