.Н.БЕКМАН. ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА МАТЕРИАЛ

Неопубликованный обзор, М. 1980

Содержание

1. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	1
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	11
2.1. Самодиффузия	11
2.2. Инертные газы	15
2.3. Десорбция адсорбированных газов	19
2.4 Водород	19
3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПОТОКА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ	25
4. КИНЕТИКА МИГРАЦИИ ГАЗОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА	33
5. МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ	36

Для разработки новых конструкционных материалов и прогнозирования их эксплуатационных характеристик необходимы сведения о происходящих в них диффузионных процессах как собственных, так и примесных атомов. Известно, что в первую очередь процессы растворения и диффузии определяются взаимодействием атомов диффундирующих видов с дефектами кристаллической решетки твердого тела и подвижностью этих дефектов (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций и т.п.). Однако скорость диффузионных перемещении атомов зависит не только от внутренних, структурных факторов, но и от внешних воздействий: термических, химических, радиационных, механических и др. Поэтому изучение процессов самодиффузии и диффузии примесей в твердых телах в процессе их деформации несомненно представляет собой актуальную задачу.

Особенным важным представляется исследование миграции в конструкционных материалах газов, поскольку герметичность вакуумных установок определяется проницаемостью их оболочек и вводов движения (например, сильфонов), постоянно находящихся под механическим воздействием. Кроме того, деформация деталей в вакууме может привести к повышенному газоотделению, в свою очередь, значительно ухудшающему вакуум в системе. О важности проведения подобного рода исследований свидетельствует тот факт, что при проектировании автоматизированного вакуумного оборудования для электронной промышленности, прогнозирование работоспособности по критерию прочности было заменено на критерий герметичности. Действительно, нарушение герметичности вводов движения внутри вакуумного объёма происходит значительно раньше, чем нарушения, прочности, в результате чего исключается возможность использования имеющихся в теории прочности данных. Поэтому процессы дегазации и проницаемости в условиях статического, линейного, импульсного и знакопеременного циклического нагружения интенсивно изучались и изучаются.

С фундаментальной точки зрения изучение диффузии газов (водорода, благородных газов) является весьма информативным и динамическим методом исследования структурных превращений в твёрдых телах, происходящих при упругой или пластической деформации.

Целью настоящей работы является критический анализ литературных и собственных экспериментальных данных с точки зрения создания общей феноменологической теории диффузии при механических воздействиях на конструкционные материалы (в основном – металлы) и выбора адекватного механизма диффузии.

1. Техника эксперимента

Метод продольного среза и метод снятия слоев. Практически все работы по изучению влияния

пластической деформации на самодиффузию металлов проведены исключительно с помощью радиоактивных индикаторов (например, ¹¹⁰Ag в Ag). Радиоактивный изотоп наносили на поверхность образца и подвергали длительному термическому отжигу. Сначала исследовали исходные образцы, а затем – деформированные под нагрузкой. Коэффициенты диффузии вычисляли из концентрационных профилей до и после термообработки или деформации. Распределение концентрации по толщине образца измеряли путём авторадиографирования продольного среза образца или методом снятия слоев.

В подобных экспериментах важное значение имеет правильный выбор скорости деформации металла, ε^{\bullet} . Действительно, для получения заметных изменений в концентрационном профиле необходимы длительное нагревание, высокие температуры и низкие скорости деформации. Если принять, что средняя глубина проникновения примеси, которую можно надёжно зарегистрировать $L = 2\sqrt{Dt} = 25$ мкм, то при максимальной степени деформации $\varepsilon = 1$, скорость деформации $\varepsilon^{\bullet} = t^{-1} = 4D/L^2$. Для коэффициента диффузии $D_{8000} = 10^{-10}$ и $D_{4000} = 10^{-15}$ см²/сек получаем $\varepsilon^{\bullet} = 10^{-4}$ и $\varepsilon^{\bullet} = 10^{-10}$ сек⁻¹, соответственно. В связи с этим в ранних работах эксперименты проводили при температурах T>0,5T_M (где T_M -температура плавления металла в [°]K) и со скоростями деформации $\varepsilon^{\bullet} \le 10^{-4}$ сек⁻¹.

Однако, как теоретически было показано в работе [1], при этих условиях как раз нельзя было ожидать каких-либо эффектов. Не удивительно поэтому, что из 14 работ, зарегистрированных до 1963 г. [1] и проведённых на различных металлах, 10 дали отрицательный результат, а оставшиеся 4, в которых обнаружены положительные эффекты, не выдерживают критики с экспериментальной точки зрения.

По мере развития техники эксперимента удалось перейти к исследованиям при более низкой температуре и при более высоких скоростях деформации. В настоящее время оптимальным диапазоном скоростей деформации считается $\varepsilon^{\bullet} = 1 \div 10^2 \text{ сеk}^{-1}$ [2]. Попытки обнаружения эффектов при огромных скоростях деформации $\varepsilon^{\bullet} \cong 10^5 \text{ сеk}^{-1}$ пока не привели к успеху [3].

Отметим, что среди других методических особенностей проведения эксперимента методом продольного среза является необходимость учёта деформации образца в процессе механического нагружения [4]. Поэтому концентрационные профили следует перестраивать с учётом изменения оси координат.

<u>Метод авторадиографии (АРГ)</u> широко применяется для определения функций распределения примеси по толщине образца после диффузионного отжига и расчёта коэффициента диффузии,



кроме того, этот метод предоставляет уникальную возможность непосредственного контроля перераспределения примеси в ходе деформации.

Рис.1 Авторадиограммы распределения трития в алюминии

В работе [5] метод АРГ был использован для изучения распределения примеси в алюминии при термических и механических воздействиях. Тритий вводили в образцы путём диффузии из газовой фазы. Обнаружено (**Рис. 1a**), что распределение

примеси носит неравномерный характер. Водород стремится расположиться по границам зёрен или в других неоднородностях. Такого рода сегрегация может явиться причиной локального ослабления материала, особенно когда скопления возникают на многих границах зёрен. На **Рис.16** приведена АРГ образца, который был растянут почти до точки разрыва при комнатной температуре и затем насыщен газом при 600°. Заметно существование МС-дислокаций в пачках скольжения в неотожжённых образцах даже при 600° и в полностью рекристаллизационной матрице. На **Рис.1в** представлена АРГ образца, насыщенного тритием при 600° и растянутого при комнатной температуре. В этом случае наследственная структура (**Рис.1a**) полностью фрагментирована.

Метод газопроницаемости. Метод проницаемости основан на изучении диффузии газа сквозь образец. Обычно в эксперименте используется ячейка, разделённая тонкой мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приёмник. В начальный момент времени в резервуар запускается газ (в случае металлов речь идет о водороде) и изучается процесс прохождения его в приёмник. Коэффициент диффузии рассчитывается из нестационарного участка кривой зависимости потока водорода от времени, константу проницаемости находят из стационарного участка, а константу растворимости вычисляют как частное от деления константы проницаемости на коэффициент диффузии. В качестве детекторов используют масс-спектрометры (в более старых работах – манометры). При изучении проницаемости при механических нагрузках применяют либо сферические мембраны [6], причём деформацию создают путём увеличения давления инертного газа внутри оболочки, либо цилиндрические мембраны, которые нашли особо широкое распространение в связи с удобством создания различного рода нагрузок и возможностью регистрации степени деформации. Сказанное выше относится к проведению экспериментов при высоких температурах. При работе при комнатной температуре, водород вводится электрохимически, путём электролиза водного раствора, находящегося в резервуаре.

Установка, разработанная в работах [7, 8] позволяет проводить исследования водородопроницаемости различных материалов при стабильных параметрах эксперимента (температура, состав и давление газа на входе в образец) и измерять проницаемость при наличии механических напряжений и деформаций (растяжение, сжатие). Кроме того, установка



обеспечивает подачу спектральночистого водорода, заданную стабильность промежутков между производимыми измерениями, автоматический цикл и запись полученных результатов.

Рис.2 Принципиальная схема установки для изучения проницаемости при механических нагрузках

Установка,		создан	ная
А.А.Горюновым	и [9]	(научі	ный
руководитель		И.Н.Бекм	ан)
предназначена	для	изуче	ния
диффузионных	харак	геристик	В
условиях	статичес	ского	И
знакопеременно	ого наг	ружения	И,

кроме того, позволяет проводить усталостные испытания при любом числе циклов с заданной амплитудой деформации (**Puc.2**). Встроенный микроскоп даёт возможность следить за изменением микроструктуры материала образца в процессе эксперимента. Диапазон температур 200-700°, диапазон растягивающих напряжений 0 - 1300 МПа.

Установка состоит из двух независимых высоковакуумных систем 3 и 4. Образец 1 тонкостенный цилиндр, выточенный из стального прутка заодно с торцевым фланцем, крепится на основание 2 измерительной камеры 3 при помощи канавочно-клинового уплотнения с медной прокладкой, и разделяет две независимые высоковакуумные камеры: измерительную 3 и рабочую 4. С противоположной стороны образец связан со штоком механизма нагружения 5, который представляет собой кривошипно-шатунный механик с червячным приводом. Связь эта осуществляется через керамический изолятор, что позволяет нагревать образец прямым



пропусканием тока, а также уменьшает теплоотвод по хвостовику к штоку. Со стороны присоединительного фланца на образце сделаны выточки уменьшавшие теплопроводность по сечению образца. Эти конструктивные меры предприняты для того, чтобы уменьшить градиент температуры и добиться её равномерного распределения по всей длине образца. Измерение температуры проводили термопарой И электронным потенциометром 3.

Рис.3 Схема механизма циклического нагружения

Высоковакуумные камеры 3 и 4 откачивали безмасляными насосами: двумя электроразрядными насосами 7 и 8 типа НОРД-100 и цеолитовым насосом 9 предварительного разряжения. Это позволило избежать влияния паров масла на эксперименты, что неизбежно при применении масляных средств откачки.

Измерение потока проницаемости выполняли в стационарном режиме по перепаду давления водорода или другого пробного газа (например, He) на участке 10 калиброванной течи с известной проводимостью F = 1,4 л/с, используя для измерения перепада давлений на этом участке два открытых ионизационных манометра 11 и 12. Парциальное давление H₂ или He в камере 3, а также отсутствие посторонних газов проверяли омегатронным масс-спектрометром 13. Водород получали разложением гидрида титана, помещённым в колбу газовой системы 14. Напуск гелия в камеру производили из баллона через вентиль-натекатель Давление пробного газа на входной стороне образца в рабочей камере 4, устанавливали по образцовому мановакууметру газовой системы 14. Чувствительность аппаратуры по газовому потоку соответствует 10^{-5} см³ПаС⁻¹

Статическое нагружение образца осуществляли с помощью рычажной системы с передаточным отношением 10:1. Циклическое нагружение образца производили специальным механизмом нагружения, принципиальная схема которого приведена на **Рис.3**, состоящего из шатуна 4, который одним концом шарнирно соединён со штоком 2, а другим с помощью шарнира соединён с осью кривошипа 5. Диски 6 кривошипа вставлены в посадочные гнёзда водила 7. Посадочные отверстия для оси 5 дисков 6 выполнены так, что имеют экстреситет 1,5 мм по отношению к посадочным поверхностям дисков. В свою очередь посадочные гнёзда водил имеют экстреситет 1,5 мм по отношению к оси вращения самих водил в опорах 8. Такая конструкция кривошипа позволила менять экстреситет оси кривошипа 5 по отношению к оси вращения водил 7 от 0 до 3 мм, что дало возможность получить перемещение штока 2 и задавать деформацию образцу 3 мм. Приводом

механизма нагружения служит червячный редуктор 11, выходной вал которого непосредственно соединён с водилом 7 через муфту 9. Входной вал червячного редуктора связан посредством эластичной муфты с двигателем 10. Выходной вал редуктора вращается со скоростью 60 об/мин. Это означает, что циклическое деформирование образца с заданной амплитудой (растяжение, сжатие) производится со скоростью 60 ц/мин. Амплитуду деформации и величину напряжений измеряли с помощью высокотемпературных тензодатчиков сопротивления. Номинальное сопротивление 100 см. Рабочий интервал температур от 295 до 705°А. Активная база 10 мм.



Закрепление тензорезисторов на деформометре динамометре И осуществляли точечной сваркой. Сигналы, усиленные тензоусилителем, поступали на двухкоординатный потенциометр. Систему измерения тарировали непосредственно на самой установке после монтажа образца, измерительной системы отладки И механизма нагружения. Чувствительность динамометра - 1 кг/мм² на 1 мм, а деформометра - 5 мкм/мм.

Рис.4. Образец, используемый в экспериментах по изучению водородопроницаемости металлов в процессе деформации: а – эпюра напряжений, б – рабочий чертеж, w-величина прогиба, M_v – изгибающий момент, σ_v – относительная деформация, σ_t – относительная деформация в окружном направлении.



Особенностью проведения подобного рода исследований является необходимость правильного расчёта формы образца, с целью предотвращения возникновения больших градиентов напряжения по координате диффузии. Наличие таких градиентов существенно усложняет математическую обработку результатов. На **Рис.4** приведена схема типичного образца и эпюры распределений в нём различного рода нагрузок. Видно, что краевые эффекты играют незначительную роль.

Рис.5. Зажимное устройство для деформации проволоки в потоке газа-носителя при температурах до 200°С.

<u>Изучение процессов дегазации</u>. При проведении экспериментов по дегазации в образцы вводят газ путём диффузии из газовой фазы или путём проницаемости (водород) или с помощью ионных пучков, за счёт энергии отдачи, высокочастотного разряда и т.п. (инертные газы). Затем образец переносят в установку для механических испытаний и измеряют кинетику газовыделения.

На Рис. 5 приведена схема устройства [10], позволяющего измерять кинетику газовыделения при постоянной скорости

деформации (от 5 см/мин до 50 мкм/мин). Образец нагревается концентрической печью (интервал температур 20-200°). Зажимное устройство охвачено резиновым сильфоном, через который пропускается газ-носитель (гелий), увлекающий выделившийся исследуемый газ (радиоактивный ксенон) в ампулу с активным углем. Эксперимент проводится интегральным методом, т.е. измеряется временная зависимость количества выделившегося газа. Данная аппаратура позволила впервые распространить изучение влияния механических нагрузок на область низких температур (ниже 200°) и высокие скорости деформации ($\epsilon^{\bullet} = 10^2 \text{ сеk}^{-1}$).

С целью изучения процессов выделения тяжелых радиоактивных благородных газов (в основном – радона-222) при механических нагрузках дифференциальным (более динамичным) методом, И.Н.Бекманом и А.П. Бровко [11] разработана конструкция установки, представленная на **Рис.6**. Образец, (кусок проволоки или фольги металла), после введения в него с помощью ионной бомбардировки радона, помещался в реакционную трубку. Верхний конец проволоки зажимался в неподвижно закреплённом зажиме, а нижний – в зажиме, который находился на штоке, выведенном через тефлоновое уплотнение наружу. К внешней части нижнего зажима прикладывалась соответствующая нагрузка. За удлинением образца в процессе деформации растяжения следили с помощью дилатометра, сигнал от которого подавался на многоточечный электронный потенциометр. Эксперименты проводили при различных температурах, которые поддерживали с помощью внешней печи или терморубашки с прокачиваемой через неё термостатирующей жидкостью. Через реакционную трубку в процессе эксперимента продували газ-носитель. Регистрацию активности радона проводили проточным сцинтилляционным детектором. Установка

позволяла в ходе эксперимента непрерывно регистрировать температуру, удлинение образца и скорость выделения радиоактивной газовой метки в зависимости от величины нагрузки, времени или температуры. С помощью данной установки изучали газовыделение при ступенчатой нагрузке и различных скоростях линейного увеличения нагрузки при разных температурах. Ступенчатое увеличение нагрузки осуществляли следующим образом: к испытуемому образцу подвешивали груз и образец выдергивали при данной нагрузке определённое время, затем нагрузку увеличивали в 2 раза и т.д. вплоть до разрыва образца. Время выдержки на каждой ступени было одинаково (10 мин). Прирост нагрузки для каждой ступени составлял 700 г.

Рис.6 Схема установки для изучения процессов дегазации при линейном удлинении проволоки

Аппаратура И.Н.Бекмана [12] предназначена для одновременной регистрации механических кривых типа нагрузка-деформация и кривой газовыделения. Установка (**Рис. 7**) позволяет непрерывно и автоматически регистрировать скорость выделения радиоактивного газа, температуру, электропроводность образца величину нагрузки на образец в режиме постоянной скорости удлинения (диапазон $8 \cdot 10^{-6} - 2,2 \cdot 10^{-6} \, \text{сек}^{-1}$).

Корпус диффузионной ячейки разъёмный и состоит из двух патрубков 1 для ввода и вывода газа, двух отсеков для крепления электродов и измерительной плоской пружины 3, отсека для расположения сердечника дилатометра 4 и отсека для образца и его держателей. Все эти детали изготовлены из нержавеющей стали.

Соединения осуществляли гайками 6 через тефлоновые прокладки. Образец нагревался внешней печью 7. Температура измерялась хромель-алюмелиевой термопарой 8. Проволочный образец 9 с помощью зажимов 10 и гибкого тросика крепился одним концом к сердечнику дилатометра 11 и далее прикреплялся к плоской пружине (стальной пластинке) для измерения





величины нагрузки 12, покоящейся на двух опорах диэлектрика 13. Тонким проводом ИЗ осуществлялся электрический контакт с электродом 2. Другой конец образца крепился через тросик к нижнему электроду 14, который одновременно служил валом, создающим механические нагрузки. Вал приводился во мотором вращение 15 через редуктор 16. Электроды изготовлены из меди и предназначены для измерения электрического сопротивления образца, для создания механических нагрузок и (при изучении влияния зарядового состояния радона на его диффузионные характеристики) - для полачи образец высокого потенциала. на Электроды крепились с помощью тефлоновых прокладок 17, которые обеспечивали герметичность всей системы, электрическую изоляцию от корпуса и позволяли электродам свободно вращаться вокруг оси.

Рис.7 Конструкция установки для одновременного измерения процессов газовыделения из деформируемых растяжением фольг и проволок и электропроводности материала

Электрическая система регистрации (**Рис.8**) состояла из системы измерения температуры образца 1, системы измерения электрического

сопротивления (мост постоянного 2, к которому в качестве внешнего прибора вместо гальванометра подключали специально для этой цели сконструированный в нашей лаборатории усилитель постоянного тока 3, дилатометрической системы измерения величины нагрузки на образец). Система состояла из дифференциального трансформаторного датчика 4 и блока питания 5, из системы регистрации активности выделившегося радона (проточный α-счётчик 6, фотоэлектронный умножитель 7, измеритель скорости счета 8 и высоковольтный блок 10) и из



многоточечный электронный потенциометр.

Рис.8 Блок-схема установки для изучения процессов дегазации материалов при их линейной деформации

Образец с внедрённым в него радоном крепился между электродами и нагревался до заданной температуры. Газ-носитель (обычно аргон) проходил над образцом и увлекал выделившийся радон в детектор. В некоторый момент времени электрод - вал приводился во вращение. При этом на вал наматывался тросик, который передавал усилие на образец, а через него - на гибкую пружину. Прогиб пружины измерялся дилатометром. При смешении стержня 11 В

7

дифференциально-трансформаторном датчике перемещений возникало напряжение пропорциональное смещению. Чувствительность дилатометра подбиралась таким образом, чтобы 10 мм шкалы электронного потенциометра соответствовали смещению 0,5 мм. Гибкую пружину предварительно калибровали, подвешивая грузы различной величины и строя калибровочную кривую: величина прогиба (в мм шкалы самописца) - нагрузка (в г). Зная по скорости вращения редуктора, можно получить обычную кривую, принятую при исследовании механических свойств: степень удлинения - нагрузка. Эта кривая необходима для разграничения области упругости Гука и области текучести. Пользуясь этой кривой можно получить искомую кривую зависимости скорости выделения исследуемого газа от нагрузки.

По мере прохождения эксперимента, пружина отклонялась с постоянной скоростью, при начале течения образца, пружина возвращалась в исходное ненагруженное состояние.

И.Н.Бекман сконструировал комплект аппаратуры, включающий индивидуальные установки лля основных метолов газовой лиффузии. проницаемости. сорбции. лесорбнии И термодесорбционной спектроскопии. В лаборатории кафедры радиохимии МГУ был разработан гибкий экспериментальный комплекс, ГЭК ДМ, предназначенный для определения параметров диффузии в образцах плоской или цилиндрической геометрии как стабильных, так и радиоактивных газов, в том числе при механических и радиационных воздействиях и в условиях ионной бомбардировки, а также для проведения диффузионно-структурного анализа (Рис. 9). Автоматизированный комплекс включает в себя безмасляную систему откачки, которая позволяет проводить эксперименты в вакууме 10⁻⁸ тор, масс-спектрометрические и радиометрические датчики, систему измерения температуры, электропроводности и др. физико-химических свойств образца, и



сменную диффузионную ячейку для различных диффузионных методов. Перестройка стенда от одного диффузионного метода к другому производится путем смены двух фланцев (**рис. а** и **б**).

Рис.9. Блок-схема автоматизированного гибкого экспериментального стенда (ГЭК), предназначенного для определения параметров диффузии газов в различных материалах и проведения диффузионно-структурного анализа методами проницаемости, десорбции И термодесорбционной спектроскопии. 1-цеолитовый насос, 2-вентиль, 3-датчик давления (манометрическая лампа), 4-ртутный манометр, 5-управляемый вентиль,

предназначенный для создания переменной концентрации зонда на входе в мембрану, 6-баллон с газообразным диффузионным зондом, 7-датчик масс спектрометра, 8-счетчик радиоактивного излучения, 9-сменная диффузионная ячейка, 10-система подачи исследуемых образцов в зону нагрева (при проведении экспериментов десорбционным методом), 11-сменная аппаратура для создания внешних воздействий на образец. 12-разрядный высоковакуумный насос (скорость откачки 100 л/с), 13-титановый сублимационный насос с охлаждением парами азота, 14-разрядный высоковакуумный насос с производительностью 250 л/с, 15-форвакуумный насос.



Рис.10а и б. Сменные диффузионные ячейки для ГЭКа, предназначенные для проведения экспериментов методом газопроницаемости.

а) Диффузионная ячейка для плоских мембран.

- 1-несменяемая часть диффузионной ячейки с токовводами (для нагревателя, датчика температуры и др.) и патрубками для подсоединения вакуумных насосов; 2-сменная часть диффузионной ячейки (кожух с водоохлаждаемыми стенками); 3-нагреватель и мембрана; 5-приемник, 6-резервуар, 7-сильфон, 8-болты, при стягивании которых происходит уплотнение мембраны, 9-фланец для подключения системы внешних воздействий на образец (представлен электрод для создания высокочастотного разряда), 10-управляю-щая термопара.
- б) Диффузионная ячейка для цилиндрических мембран.
- 1-несменяемая часть диффузионной ячейки, 2-корпус с. водоохлаждаемыми стенками, 3-мембрана, 4-изолятор, 5-нагреватель (помимо нагрева образца позволяет создавать тлеющий разряд на входе в мембрану), 6-сильфон, 7-сменное устройство для создания деформации образца (растяжение, сжатие, изгиб).

Гибкий экспериментальный комплекс ГЭК ДГ-1 комплектуется сменными диффузионными ячейками: двумя для метода газопроницаемости и тремя для десорбционного метода, метода термодесорционной спектроскопии и изучения десорбционных процессов при механических нагрузках.

Аппаратура для изучения процессов десорбции в высоком вакууме (**Puc.10 a**) состоит из камеры, в которой расположен нагреватель образца и термопара, манипулятора, представляющего собой подвижную кассету с образцами и лифта для подачи образца в зону нагрева, блока детектирования и вакуумного поста. Диапазон температур 20 – 1500°C, предельный вакуум 2·10⁻⁸ мм рт. ст. Меченные стабильным или радиоактивным инертным газом материалы помещают в

специальные держатели и размещают в каретке, установку вакуумируют, выставляют заданную температуру и с помощью стального стержня, приводимого в движение внешним магнитом, подают образец в зону нагрева, где выдерживают при постоянной температуре, либо осуществляют линейное нагревание образца.



Рис.10 в и г. Сменные диффузионные ячейки для гибкого экспериментального комплекса ГЭК ДГ-1 (исследование выделения в высоком вакууме)

- а) Ячейка для изучения процессов газовыделения 1-корпус ячейки, 2-нагреватель, 3- термопара, 4- манипулятор, 5-каретка с образцами, 6-держатель образца, 7-лифт для подачи образца в зону нагрева
- б) Ячейка для комплексных исследований методом термодесорбционной спектроскопии и методами термического анализа. 1- корпус ячейки, 2- криостат, 3-нагреватель, 4-образец, 5-датчик дилатометра, 6шток дилатометра, 7-термопара, 8-дифференциальная термопара.

Диффузионная ячейка для комплексного исследования материалов включает камеру с нагревателем и системой охлаждения, а также датчики температуры, дифференциальной разности температур, изменения линейных размеров образца и электропроводности. Диапазон температур -150 – 1100°C, вакуум – до 5.10⁻⁸ мм рт. ст.

При использовании ГЭК ДГ – 1 в ходе эксперимента автоматически и непрерывно регистрируют температуру образца, скорость выделения радиоактивного зонда (с помощью внешнего счетчика радиоактивного излучения), скорость выделения какого-либо стабильного газа: вода, водород, СО₂,

стабильные инертные зонды и др. (с помощью датчика масс-спектрометра), общее давление в системе (с помощью стандартной, манометрической лампы) и проводят термический анализ образцов (ДТА, ДЛА, электропроводность и др.). Информация поступает в компьютер. Система регулировки температуры позволяет проводить эксперименты при различных режимах нагревания: ступенчатый нагрев, изохронный отжиг, линейное, пилообразное нагревание и др. Изохронный отжиг осуществляется при последовательно увеличивающихся температурах, причем на каждой температурной ступени образец выдерживается одинаковое время.

Аппаратура для одновременного измерения потока выделяющегося газа и электропроводности образца приведена на **Рис.11**. В качестве детектора используется масс-спектрометр. Установка позволяет изучать процесс газовыделения в ходе линейного увеличения напряженности электрического поля.



Рис.11. Аппаратура для изучения процессов газовыделения при механических воздействиях. (Ячейка для гибкого экспериментального комплекса ГЭК ДГ-1)1-корпус ячейки, 2 - образец, 3 - нагреватель образца, 4 - термопара, 5 - держатель образца, 6 - дифференциальный трансформаторный датчик перемещений, 7 - гибкая балка, 8 - сильфон

2. Экспериментальные результаты 2.1. Самодиффузия

В настоящее время известно достаточно большое количество которых работ, В обнаружено влияние механических воздействий на процессы самодиффузии в твёрдых телах. Показано, что пластические деформации увеличивают коэффициент диффузии на порядок величины [13 – 15]. Упругие деформации сжатия. наоборот. несколько уменьшают коэффициент самодиффузии в некоторых металлах [16-19]. Эти эффекты были объяснены генерацией вакансии при механических воздействиях.

В работе [20] было достаточно надёжно установлено, что для α -Fe в пределах скоростей деформации от 5*10⁻⁴ c⁻¹ до 2*10⁻³ c⁻¹ наблюдается линейная зависимость между увеличением эффективного коэффициента самодиффузии, $D_{3\phi\phi}$, от скорости деформации σ^{\bullet} . Однако дальнейшее увеличение скорости деформации до 5*10⁻² сек-1 приводит к нарушению линейной зависимости $D_{3\phi\phi}$ от скорости деформации, и после значения

 $\epsilon^{\bullet} = 2*10^{-2} \, \mathrm{сеk}^{-1}$ наблюдается уменьшение диффузионной подвижности атомов [21].



• -1 • -2 Рис.12 Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в железе: 1 – стационарный изотермический отжиг, 2 – жидкое состояние, 3 – механическое нагружение Δ - 3 (ϵ^{\bullet} =1*10⁻² се κ^{-1}), 4 – импульсное нагружение (ϵ^{\bullet} =20 се κ^{-1}).

> В работе [22] подробно рассмотрен вопрос о влиянии на диффузионную подвижность атомов больших скоростей деформации (порядка 1 ÷ 10² сек⁻¹) в условиях импульсного механического нагружения железа, кобальта и никеля. Использовали метод радиоактивных индикаторов совместно с методом продольного среза и авторадиографией. Установлено (**Рис.9**), что величина коэффициентов самодиффузии

железа при импульсном нагружении со скоростью деформации $\varepsilon^{\bullet} = 20 \text{ сек}^{-1}$ на много порядков превосходят не только коэффициенты самодиффузии, полученные в стационарных изотермических условиях и при незначительных скоростях деформации (10^{-2} сек^{-1}), но и, что самое важное, на 3 - 4 порядка коэффициент самодиффузии в жидком металле. При этом прирост значений коэффициента диффузии увеличивается с понижением температуры эксперимента.

Одновременно было обнаружено значительное влияние типа кристаллической решётки на диффузионные процессы. Аномальное ускорение диффузионной подвижности атомов наблюдается как в α -, так и γ -модификации железа, причём прирост величин коэффициента самодиффузии в γ -железе с ГЦК - решёткой значительно больше, чей в α - железе с ОЦК-решёткой. При экстраполяции этих данных на температуру $\alpha \rightarrow \gamma$ фазового перехода в железе оказывается, что прирост величины коэффициента диффузии в γ -железе при $\epsilon^{\bullet} = 20$ сек⁻¹ по сравнению с изотермическим отжигом составляет 11 порядков, а α -железе - лишь 8 порядков. Такая разница в величинах прироста D приводит к тому, что диффузионная подвижность в γ - Fe при импульсном нагружении оказывается на порядок выше, чем в α -Fe. Это связано с тем, что при пластической деформации накопление дефектов кристаллической решетки в плотноупакованных структурах (аустените (γ - Fe) эффективнее, чем в менее плотноупакованных (в феррите (α – Fe).



- □ -1 Рис.13 Температурная зависимость коэффициентов диффузии различных элементов в мелезе при стационарном изотермическом отжиге
- - 3 (ε[•] =0), импульсном нагружении (ε[•] =20 сек⁻¹). 1 – железо, 2 – ковар, 3 – железо, жидкое состояние,
 ▲ - 4 4 - углерод

Аналогичные закономерности процессов протекания диффузионных наблюдаются в кобальте, никеле, а также при диффузии Со и С в Fe при тех же условиях нагружения (Рис.10). При этом, если скорость диффузии Со в Fe несколько больше скорости самодиффузии железа, то для углерода она несколько меньше. В условиях же стационарного изотермического отжига скорость диффузии углерода, мигрирующего

по междоузлиям значительно выше скорости самодиффузии Fe, диффундирующего по вакансиям. Исследование диффузионной подвижности атомов в железе при различных скоростях



деформации показало, что зависимость между скоростью деформации и ускорение диффузионной подвижности атомов носит нелинейный характер и записывается выражением:

$$D_{\sigma} = D^{o} \left(1 + B \left| \varepsilon^{\bullet} \right| \right)^{P}$$

где D_{σ} и D - коэффициенты диффузии в условиях импульсного нагружения и стационарного изотермического отжига, соответственно; B - деформационный фактор; ϵ^{\bullet} - скорость деформации, причём здесь показатель степени $P \ge 2$.

Рис.14. Зависимость коэффициента самодиффузии железа от скорости деформации о – 1150°С, □ - 1000°С.

Анализ результатов работ [1, 20, 2] позволяет представить зависимость $D_{g\phi\phi} = f(\varepsilon^{\bullet})$ в широком диапазоне изменения скоростей деформации (**Рис.14**). Эта зависимость носит сложный характер и её условно можно разбить на три наиболее характерных участка.

Увеличение D на участке I объяснено в рамках вакансионного механизма диффузии и вызвано накоплением дефектов кристаллической решётки в процессе деформации, в основном - увеличением средней концентрации вакансий, превышающую равновесную. Протекание динамической рекристаллизации уменьшает количество дефектов в кристаллической решётке, и скорость диффузии замедляется (участок II). Объяснить аномальное увеличение скорости диффузии при импульсном механическом нагружении металлов со скоростями деформации от 1 до 10² сек⁻¹ (участок III) с точки зрения обычного вакансионного механизма диффузии по дислокационным трубкам [23], а также «механической» диффузией [24] не представляется возможным, т.к. не один из перечисленных механизмов не может обеспечить столь резкого ускорения диффузионной подвижности атомов.

Полученные закономерности были объяснены предположением, что основной вклад в перенос вещества в данных условиях нагружения вносят междоузельные атомы, а значение P ≥ 2 в выражении (1), полученное при импульсном нагружении металлов со скоростями от 1 до 10^2 сек⁻¹. соответствует междоузельному механизму диффузии. В случае диффузии по дислокациям P = 0.5, а в случае вакансионного механизма и «механической» диффузии P = 1 [20, 24]. Действительно, подвижность междоузельных атомов значительно выше подвижности вакансий, т.к. энергия активации перемещения первых очень мала [4]. Возникают междоузельные атомы, по-видимому, при движении в кристалле винтовых дислокаций со ступеньками, либо смещённых дислокаций с винтовой компонентой, на которой имеется ступенька. При этом одним из основных параметров, определяющих вид генерируемых точечных дефектов и их концентрацию является скорость движения дислокаций со ступеньками, которая зависит главным образом от напряжений, возникающих в кристалле при деформации. Междоузельные атомы в большинстве металлов имеют обычно значительно большую (в 5-10 раз) энергию образования, чем вакансии. Поэтому при не очень высоких приложенных напряжениях винтовые дислокации со ступеньками движутся в основном за счёт поглощения вакансий, а не за счет создания междоузельных атомов, и лишь при увеличении напряжении до значения выше некоторого критического превалирующими становится образование междоузельных атомов [25]. В условиях огромных скоростей деформации (до 10 сек⁻¹)

происходит размножение дислокаций, в результате чего образуется ограниченное количество точечных дефектов, ответственных за перенос вещества и глубина диффузионной зоны оказывается незначительной. Тот факт, что аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов связано с миграцией в кристалле междоузельных атомов, подтверждается анализом параметров диффузии D₀ и Q, входящих в уравнение

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2}$$

Данный анализ основывается на том, что в экспериментально полученном соотношении между предэкспоненциальным (частотным) множителем D₀ и энергией активации Q:

$$D_0 = A \exp\left(-\frac{Q}{B}\right) \tag{3}$$

равенство величин коэффициентов В



для различных случаев диффузии свидетельствует о совпадении механизмов миграции атомов в металле. Действительно, данные, полученные в условиях импульсного нагружения со скоростью деформации 20 сек⁻¹ (**Рис.15 а, б**) соответствуют аналогичным данным (**Рис. 15 в, г**) диффузии углерода в α - и γ -Fe по междоузлиям. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о совпадении механизмов миграции атомов в этих двух случаях.

Рис.15. Зависимость D_0 от Q при различных механизмах миграции атомов: д, е – вакансионный механизм; в, г – междоузельный механизм (углерод в γ - и α -железе, соответственно) в условиях импульсного нагружения) ε^{\bullet} =20 сек⁻¹).



помощью междоузельного механизма диффузии можно объяснить также относительно небольшое ускорение диффузионной подвижности углерода в железе при импульсном нагружении (**Рис. 16**).

Рис.16. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии железа при 1000°С: 1 – в условиях импульсного нагружения ($\epsilon^{\bullet} = 20 \text{ сек}^{-1}$); 2 – при стационарном изотермическом отжиге

Очевидно, находящиеся в железе в положении внедрения атомы углерода в результате столкновения с атомами железа, также оказываются в междоузлиях при пластической деформации, т.е. ускорение углерода в этом случае является вторичным эффектом, сопровождающим процесс пластической деформации. В результате глубина проникновения углерода в металл оказывается не столь большой, как в случае самодиффузии железа. Следовательно,

примеси внедрения в данном случае должны препятствовать движению атомов матрицы по междоузлиям. В действительности из зависимости скорости самодиффузии железа от концентрации углерода, представленной на **Рис. 16**, видно, что в случае импульсного нагружения увеличение концентрации углерода приводит к значительному уменьшению величин коэффициента

самодиффузии железа.

Движение междоузельных атомов при этом может происходить двумя способами: либо путём миграции отдельного атома по междоузлиям, либо перемещением комплекса из двух междоузельных атомов («гантельный» механизм). Краудионный и эстафетный механизмы следует исключить, как не обеспечивавшие переноса радиоактивного изотопа на глубины, наблюдаемые в данном случае.

Выше уже отмечалось влияние фазового перехода на диффузионные характеристики. Следует учитывать возможность диффузионного потока не за счёт внешних нагрузок, а за счёт напряжений, возникающих при фазовом превращении. В работах [26, 27] было показано, что при охлаждении концентрационная неоднородность в результате перераспределения компонентов: β-стабилизаторы (никель и др.) - их растворимость в α -фазе мала, стремятся из участков, в которых образуются иглы α-фазы, на границы раздела этих фаз; α-стабилизатор (углерод) сосредотачивается преимущественно в средней части α-пластины т.е. возникает встречный поток атомов никеля и углерода. Если одновременно насытить титан радиоактивными изотопами никеля и углерода, то после охлаждения из β-области на АРГ можно увидеть тонкие чёрные границы α- фазы, обогащённые ⁶³Ni и тёмные зерна внутри пластины, обогащённые ¹⁴C. Между ними вблизи границ пластин возникает зона, обеднённая легирующими элементами. Границы пластин представляют собой довольно широкие области от 0,1 до 3 мкм, сильно обогащенные примесями.

Термодинамически возникновение химической микронеоднородности при полиморфном превращении объясняется различной растворимостью примесных элементов в α - и β -фазах. Однако процесс гетерогенизации протекает во времени, поэтому кроме термодинамического фактора, следует учитывать кинетические возможности реализации процесса перераспределения привесных атомов, который осуществляется посредством диффузии. В эксперименте наблюдалась аномально большая скорость перераспределения атомов, в том числе образующих растворы замещения (никель, хром и др.). Соответствующая оценка с учётом времени диффузии никеля по ширине пластины α -фазы (в сплаве BT-5) показала, что эффективный коэффициент диффузии на четыре порядка больше «нормального». Ускоренная диффузия была объяснена образованием дефектов структуры при фазовом превращении - скоплением дислокаций и избыточных вакансий на границе пластин α -фазы. Структурная неоднородность приводит к появлению полей упругих напряжений, а взаимодействие последних с примесными атомами обуславливает аномально высокую скорость их



перераспределения: вместо случайных перемещений атомов под действием упругих напряжений происходит их направленное перемещение – «дрейф». В этом случае уравнения, описывающие обычную диффузию, существенно видоизменяются [28].

Рис.17. Выделение 133 Хе из мягкого серебра при 20° в процессе деформации (скорость деформации 10^{-2} с⁻¹)

2.2. Инертные газы

Диффузию инертных газов при механических нагрузках обычно изучают методами дегазации (термодесорбция,

термодесорбционная спектроскопия и др.). Так в работе [10] радиоактивный ¹³³Хе вводили в серебряную проволоку за счёт энергии отдачи при делении урана. Эксперименты проводили на установке, представленной на **Рис.5**, при температурах 20, 100 и 200°. На **Рис.17** представлена



кривая зависимости увеличения количества выделившегося Xe от величины деформации (скорость деформации $\varepsilon^{\bullet} = 10^{-2}$ сек⁻¹). Видно, что в области упругой деформации никакого газовыделения не происходит. В области пластической деформации наблюдается рост газовыделения, который прекращается при снятии нагрузки. Скорость термодесорбции линейно зависит от скорости деформации (**Рис. 18**).

Рис.18. Зависимость скорости выделения ¹³³Хе от скорости растяжения проволоки

При одинаковой степени деформации (є[•]=5%) количество выделившегося газа не зависит от скорости деформации. При кривой выделения изменяется: после окончания деформации

температурах 100 и 200° форма к





1. Создание дополнительных вакансий при деформации.



наблюдается повышенное выделение (**Puc.19**), которое лишь спустя некоторое время снова возвращается на термически обусловленный подъём, что вероятно связано с перекристаллизацией металла.

Рис.19. Кинетика выделения ¹³³Хе при деформации серебра при наличии (а) и при отсутствии (б) перекристаллизации

При 100° и 200° зависимость скорости выделения от скорости деформации также пропорциональна скорости деформации. Абсолютная скорость выделения при деформации увеличивается с температурой (**Рис.** 20). Для теоретического объяснения повышения диффузионной подвижности при механических нагрузках возможны два

2. Повышение диффузии по статическим иди движущимся дислокациям или границам зёрен, которые возникают при деформации.

Рис.20. Схематическое изображение выделения ¹³³Хе из серебра при постоянной степени деформации в зависимости от температуры

Повышение концентрации вакансий сверх имеющихся при термических воздействиях может привести к увеличению диффузии. Однако мало вероятно создание при высокой температуре за счёт нагрузки столь высокой концентрации вакансий, которая необходима для объяснение наблюдающегося эффекта. Диффузия по дислокациям протекает на много порядков быстрее, чем по решётке металла. Для серебра $E_d = 0.4E_{o6}$ и при температуре 467° (т.е. при T = 0.6T_M), $D_d/D_{o6} = 10^7$. Т. к. плотность дислокаций в процессе

$$\frac{D_{\vartheta\phi}}{D_{o\delta}} = 1 + f \frac{D_d}{D_{o\delta}} \tag{4}$$

где f- доля атомов, расположенных в дислокациях. При допущении, что дислокации располагаются в стационарной прямоугольной сетке размером l_d уравнение (4) справедливо, если

$$2\sqrt{D_{o\tilde{o}}t} \gg l_d \tag{5}$$

При низких температурах это условие не выполняется. Однако, при движении дислокаций в процессе пластической деформации, уравнение (4) становится выполнимым. Решающим здесь является вероятность взаимодействия диффундирующих атомов с дислокациями. Уравнение (4) даёт верхнюю оценку повышения коэффициента диффузии для этой модели.

Плотность дислокаций р, см/см³ изменяется со скоростью деформации, т.е. с действующим напряжением растяжения. Для меди при комнатной температуре

$$\rho = 1.85 \cdot 10^{-8} \left(\sigma \frac{G_{\rm Cu}}{\rm G} \right), \, \rm cm^{-2} \tag{6}$$

где σ - напряжение растяжения при температуре деформации (кг/мм²), *G* -напряжение сдвига при комнатной температуре, *G*_{Cu} – для меди при температуре деформации. Т.к. напряжение растяжения для постоянной структуры деформации, при повышении температуры уменьшается, σ должно увеличиваться. Без этой поправки уравнение (6) даёт заниженное значение. По уравнению (4) можно определить величину эффекта, оценку *f* = ρA получим из выражения (6), где A - поперечное сечение дислокации. Расчеты показывают, что можно ожидать увеличение коэффициента диффузии на многие десятки процентов.

Хорошо известно, что чем больше диффундирующий атом, тем сильнее на его диффузию влияет деформация. Поэтому особый интерес вызывает проведение эксперимента с самым тяжёлым инертным газом - радоном. Поэтому в работе И.Н.Бекмана и А.П. Бровко по исследованию влияния механических нагрузок на процессы газовыделения из алюминиевых и серебряных проволок (%) был выбран именно радон. В работе [10] инертный газ вводили с помощью сравнительно высокой энергии отдачи, выделяющейся при делении урана. При этом постигается объёмное распределение примеси по образцу: при движении от поверхности образца к центру, активность линейно уменьшается и становится равной нулю при d= 6,5 мкм. Такое распределение концентрации не позволяет провести различие между вакансионным и дислокационным механизмами ускоренной диффузии. Для различения этих моделей необходимо иметь приповерхностное распределение примеси, т.к. в этом случае дислокации практически не оказывают влияния на процесс газовыделения и если справедлива дислокационная модель, то не следует ожидать существенного

влияния деформации на процесс газовыделения. Поэтому мы вводили радон в приповерхностные слои металла с помощью высокочастотного разряда Тесла (метод Еха). В этом случае радон концентрируется в приповерхностном слое металла толщиной 10 – 20 Å .Высокая удельная активность существенно повышает чувствительность метода и позволяет обнаружить даже незначительное влияние дислокации на кинетику диффузии.

Рис.21. Кривые выделения радона-222 из серебряной проволоки при линейном увеличении нагрузки (диаметр проволоки 0,4 мм, T=20°, газ-носитель – воздух: а – скорость увеличения нагрузки 40 г/мин; б - скорость

увеличения нагрузки 75 г/мин

Рис.22. Кривые выделения радона из алюминиевой проволоки при ступенчатом увеличении нагрузки (диаметр проволоки 1 мм, T=20°С, газ-носитель аргон).

Изменение выделения радона при различного рода механических нагрузках на установке, представленной на **Рис.6**. На **Рис. 21** представлены кривые выделения радона-222 из серебра при комнатной температуре в режиме линейного увеличения нагрузки. В области упругой деформации дегазации не происходит. После начала пластической дегазации характер выделения радона

соответствует характеру относительного удлинения образца. Поток газа весь незначителен и его удалось зарегистрировать только благодаря большим начальным удельным активностям. При температурах выше 85° ни линейное, ни ступенчатое нагружение не влияют на кинетику выделения радона. Отметим, что политерма эманирования образца, предварительно растянутого до разрыва, несколько изменяется по сравнению с исходной радонограммой.

На **Рис. 22** приведены кривые выделения радона из алюминиевой проволоки при ступенчатом режиме увеличения нагрузки. Эксперимент проводили вплоть до разрыва образца. Как следует из рисунка, увеличение скорости выделения радона имеет также ступенчатый характер, согласующийся с характером удлинения образца. Для всех времён выдержек (10, 20 и 30 мин) характер выделения аналогичен. При увеличении временных интервалов ход кривой выделения радона становится более плавным, но картина повышения скорости газовыделения сохраняется. Как и в случае серебра, выделение радона начинается только в области пластической деформации.

Рис.23. Кривые выделения радона из алюминиевой проволоки при линейном увеличении нагрузки (скорость нагружения 40 г/мин, диаметр проволоки 0,5 мм, T=20°C, газ-носитель - воздух

На **Рис. 23** приведены экспериментальные кривые выделения радона при растяжении в режиме линейного увеличения нагрузки при температурах 20° и 85°. С ростом удлинения скорость газовыделения увеличивается. На кривой наблюдаются «всплески» газовыделения. Характер выделения практически не зависит ни от температуры эксперимента, ни от

скорости деформации.

Полученные в данной работе результаты свидетельствует в пользу дислокационного механизма влияния деформации на диффузию тяжёлых инертных газов. Следует отметить низкий уровень самих эффектов, которые удаётся зарегистрировать либо при больших величинах деформации (при линейном удлинении) или при больших скоростях деформации (при ступенчатом увеличении нагрузки), причём только при больших удельных активностях. Эффекты наблюдаются как на серебре, так и алюминии, поверхность которого, как известно, покрыта плотной окисью. Если была бы справедлива вакансионная модель, то эффекты для серебра доданы быть значительно сильнее, чем для алюминия. Однако этого не наблюдается. Поэтому мы считаем, что в данных экспериментах газовыделение определяется движением дислокаций, «выметающих» газ из образца, в том числе и через окисный слой. Низкий уровень эффектов объясняется малой вероятностью

2.3. Десорбция адсорбированных газов

В работе [30] изучена кинетика газоотделения прутков молибдена, магния и алюминия. Прутки, предварительно обезгаженные при 225° в течение 48 час, растягивали с постоянной скоростью при комнатной температуре в вакууме порядка 10 Па, контролируя давление и спектральный состав выделяющихся газов. Как видно из **Рис. 24** для всех образцов при определённом напряжении наблюдается всплеск давления (главным образом; за счёт выделения метана) совпадающий с началом пластической деформации. Выделения кислорода и паров волы практически не происходит. Разрыв образцов или разрушение окисного слоя оказывает лишь незначительное влияние. Наблюдаемые эффекты объяснены приповерхностными процессами: освобождением физически адсорбированного газа (при больших деформациях - также

хемосорбированного или связанного на границах зёрен под окисным слоем).

Рис.24. Кинетика дегазации в процессе линейного удлинения (комнатная температура, скорость деформации $\varepsilon^{\bullet} = 4,2*10^{-4} \text{ сеk}^{-1}$)

2.4. Водород

<u>Статическое нагружение.</u> Практически все работы, посвященные изучению диффузии водорода при механических нагрузках, выполнены методом газопроницаемости в режиме статического нагружения. Хотя метод проницаемости позволяет раздельно определять диффузии, *D*, и константу растворимости, *K*_p,

константу проницаемости *P*, коэффициент диффузии, *D*, и константу растворимости, *K*_p, большинство исследователей ограничились определением константы проницаемости, что значительно затруднило интерпретацию результатов.

В работах [31 – 36], посвящённых влиянию холодной пластической деформации на водородопроницаемость различных сплавов, обнаружено увеличение при растяжении как энергии активации (в 2 -3 раза), так и предъэкспоненциального множителя константы проницаемости. Это обстоятельство приписано осложнению актов миграции атомов водорода вследствие их взаимодействия с несовершенствами кристаллической решетки.

Подробное исследование влияния механической нагрузки на водоропроницаемость никеля, меди, технического железа, стали X18H10T и ковара при повышенных температурах проведено Б.Ф. Качмаром [7, 8, 37 – 43]. Обнаружено [44], что в общем случае растягивающие напряжения во всем исследованном диапазоне их уровней приводит к повышению водородопроницаемости. Изменение водородопроницаемости при действии нагрузок вызывающих упругую деформацию мало и не превышает 10-15%. Действие нагрузок, вызывающих пластическую деформацию, сопровождается некоторым увеличением потока водорода, однако при этом не наблюдается линейной зависимости между величиной приложенного напряжения и водородопроницаемостью

Характер изменения водородопроницаемости стали X18H10T под действием растягивавших напряжений совпадает с наблюдаемыми у технического железа, хотя количественно влияние напряжений сильнее для технического железа (при одинаковых температурах и уровне напряжений). Аналогичные зависимости проницаемости от величины растягивающих напряжений получены также для меди, никеля и ковара. Следует отметить, что в случае меди зависимость водородопроницаемости от уровня приложенных напряжений почти во всём исследованном диапазоне их значений линейна. Это связано с тем, что вплоть до разрыва медные образцы в

атмосфере водорода в изученной температурной области почти не претерпевают пластической деформации и при критических напряжениях разрушаются хрупко.

С целью получения сопоставимых данных, исследования как при сжатии, так и при растяжении

проводили на образцах с одинаковой геометрией рабочей части. Установлено, что при действии напряжений сжимающих происходит уменьшение водородопроницаемости металлов. повышением уровня нагрузки С степень изменения потока водорода увеличивается. Действие приложенной механической нагрузки на водородопроницаемость металлов и сплавов проявляется существенном увеличении В энергии активации проникания водорода, E_P, и значения предэкспоненциального множителя Ро (Рис. 25).

Рис.25. Зависимость водородопроницаемости армко-железа от температуры при различной нагрузке на образец: растяжение 1 - 25, 2 - 20, 3 - 15, 4 - 0 кг/мм²; сжатие 5 - 20, 6 - 25 кг/мм².

Степень влияния напряжений на проницаемость не изменяется монотонно с изменением температуры. При определённых температурах для каждого из исследованных металлов наблюдается значительное увеличение этого эффекта (**Рис.27**). Объяснить это явление только изменением растворимости нельзя, т.к. процесс растворения водорода в железе, никеле и меди эндотермический и при отсутствии фазовых превращений растворимость водорода равномерно увеличивается с ростом температуры. Вероятно наличие указанных максимумов связано с температурным провалом пластичности металла. С целью проверки этого предположения были

проведены измерения относительного сужения при испытании на растяжение в атмосфере водорода и в вакууме. Эксперименты подтвердили совпадение температурных зон минимумов пластичности с максимумами воздействия приложенных механических напряжений на водородопроницаемость металлов.

Рис.26.Зависимостьотносительнойводородопроницаемости P_{σ}/P никеляпридействиинапряжений и относительного удлинения ψ от температуры

При этом было показано, что изменение водоропроницаемости металлов при действии напряжений происходит главным образов в результате изменения растворимости водорода в решётке, а также вследствие изменения коэффициента диффузии (**Рис.** 28).

Характер изменения потока водорода во времени в никеле сразу после приложения напряжений зависит от степени деформирования (**Рис. 29**).

Напряжения ниже провала упругости приводят плавному изменению к И становлению стационарного потока. Действие как растягивающих, так И напряжений сжимающих выше предела текучести характеризуется появлением

первоначального максимума – «всплеска» водородопроницаемости, с последующим выходом

потока на стационарный режим, который в зависимости от знака приложенного напряжения, будет большим или меньшим от значений потока в ненагруженном металле.

Наличие «всплеска» потока водорода, независимого от нагружения, объяснено транспортированием знака водорода подвижными дислокациями.

Рис.28. Зависимость коэффициента диффузии водорода в никеле от величины напряжения при 240°.

Детальное исследование влияния механических нагрузок на диффузию водорода в конструкционных сталях 12X18H10T, 2X13 и 36HXT10 при температурах 293, 373, 483, 573 и 670К проведено А.А.Горюновым [46, 47]. Диапазон статического нагружения охватывал

упругопластическую зону и зону пластичности. Эксперименты осуществляли на установке, представленной на Рис. 2. В этой работе удалось раздельно определить коэффициент диффузии и Полученные результаты существенно отличаются от константу проницаемости водорода.

результатов Б.З. Качмара. Обнаружено лишь незначительное увеличение P (за счёт P_0) при действии растягивающих напряжений (**Рис. 30**) ни E_P , ни D не напряжений зависят (Рис. 31). Изменение OT проницаемости объяснено изменением константе В растворимости, в связи с образованием микропустот при деформации [45].

Рис.29. Изменение во времени водородопроницаемости никеля сразу после приложения растягивающих (кривые 1 и 2) и сжимающих (кривая 3) напряжений ($T=242^{\circ}$): 1 - $\sigma=20, 2-10,$ 3 - 20 кг/мм².

В работе [48] электрохимическим методом при комнатной температуре изучено влияние механических нагрузок на диффузию водорода в армко-железе и аустенитной стали. Здесь также раздельно были определены константы проницаемости и коэффициент диффузии. Оказалось, что пластическая деформация весьма существенно увеличивает P, но не изменяет D. Изменение P объяснено изменениями в константе растворимости водорода в металле.

Рис. 30. Температурная зависимость водородопроницаемости сталей 12*18Н10Т, 36Н*Е10 и 2*13 под действием статической нагрузки. Диапазон нагрузки $\sigma_i=0-\sigma_B$. Пустые точки - $\sigma=0$, заштрихованные $\sigma<\sigma_B$.

Заметим, однако, что в работе [49] при изучении поведения водорода в α-и γ -твёрдых растворах на основе железа обнаружено, что в сплавах с ОЦК-решеткой температурные зависимости проницаемости водорода деформированных отожжённых образцов И при монотонном нагреве либо совпадают, либо для деформированных образцов соответствующие кривые лежат ниже. Исследовав образцы стали аустенитного класса с 36% и 40% содержания никеля и обжатых на 20%, авторы отмечают, что увеличение растворимости у обжатого образца, по сравнению с отожжённым, не наблюдалось. Это говорит о том, что изменение тонкой структуры аустенита слабо влияет на растворимость в нём

водорода. Отсутствие влияния деформаций на растворимость водорода в аустените позволило авторам считать, что за изменение водородопроницаемости ответственно изменение диффузионной подвижности водорода,

В работе [50] при оценке D водорода в пластической области деформации у вершины растущей трещины было показано, что коэффициент диффузии водорода практически не зависит от механических напряжений.

В работах [51, 52] посвященных проницаемости никеля, небольшое увеличение *P* вызвано увеличением растворимости при постоянной скорости диффузии.

Анализ упомянутых выше исследований показывает, что несмотря на большое количество работ в этой области, нет единого представления о влиянии различного рода статических нагрузок на диффузионный поток водорода сквозь металлы.

<u>Проницаемость при циклическом нагружении</u> исследована А.А. Горюновым [45]. На примере образцов из стали 12Х18НТ показало, что по сравнению с чисто статическим нагружением, предварительное циклическое знакопеременное нагружение образцов до 10^4 циклов с постоянной амплитудой деформации ($\varepsilon_a = \pm 0,175\%$) и последующее статичное нагружение значительно увеличивают водородопроницаемость испытуемых образцов (**Рис. 28**). При растяжении образцов нагрузкой, которая вызывает напряжение σ_T , водородопроницаемость увеличивается примерно на 50%. Водородопроницаемость образцов, подвергавшихся предварительному циклическому нагружению, становится выше на 10% даже без статического нагружения. Увеличение числа циклов нагружения до 1,6·10⁴ привело к увеличению водородопроницаемости образцов.

Область температур выше 260° характеризуется незначительным изменением наклона кривых аррениусовской зависимости проницаемости относительно кривой проницаемости образца, не подвергавшегося нагружениям. Причём, чем больше циклов нагружений получали образцы, тем выше располагается кривая проницаемости от первоначальной кривой. В температурной области ниже 260° наблюдается значительное уменьшение наклона кривых, что свидетельствует об изменении механизма проницаемости и энергии активации данного процесса.

водородопроницаемости.

Рис. 31. Температурная зависимость водородопроницаемости стали 12X18H10T под действием циклической нагрузки. 1, 3, 5 - σ =0, 2,5,6 σ = σ _B.

Изменение проницаемости образцов во всём диапазоне температур можно объяснить, по-видимому, тем, что в процессе циклического деформирования в образцах появляются сквозные микродефекты. Об этом свидетельствует появление гелия с выходной стороны образца, который добавляли к водороду при проведении экспериментов. Следовательно, здесь мы имеем дело не только с обычной атомарной диффузией водорода, но также с диффузией газа в виде молекул ПО микроскопическим образующимся каналам, В результате усталостных явлений при циклическом нагружении металла. Вклад молекулярного потока увеличивается с нарастанием числа циклов нагружения во всём диапазоне температур. При значительном увеличении числа циклов нагружения происходит постепенное увеличение доли молекулярного потока газа и уменьшение влияния температуры на процесс

<u>Динамическое нагружение</u>. В работе [6] была изучена диффузия трития в сферической оболочке из аустенитной стали в режиме динамического нагружения. В процессе эксперимента сначала при 200° изучали проницаемость до установления стационарного распределения концентрации по толщине образца. Затем металл охлаждали до комнатной температуры и из резервуара удаляли тритий. Деформацию мембраны вызывали путем ступенчатого повышения давления гелия в резервуаре. В интервале 0-30 бар повышение давления не приводило к выделению трития. При делении 32 бар начиналась пластическая деформация стали, и наблюдался пик дегазации (**Рис. 32**). Пик газовыделения стационарного потока проницаемости при 100°. При втором

цикле нагружения пик приходится на усилие, соответствующее 35,5 бар, а при третьем - на 38 бар. По мнению авторов, эти эффекты не могут быть сведены к обычной диффузии, а вызываются миграцией трития по газопроводящим дислокациям.

Рис.32. Температурная зависимость водородопроницаесости сталей 12Х18НТ после циклического деформирования ((i=+0.175). Число циклов: 1- N=0, 2-N=1.6*10⁴, 3 - 2*10⁴, 4- N=3*104, 5 - N=4,1*10⁴, 6 - N = 4,6*10⁴, 7 - N = 5*10⁴.

Недостатком приведённой выше работы является невозможность точного определения величины нагрузки и степени деформации. Поэтому И.Н.Бекманом совместно с А.А. Горюновым было проведено исследование [53] влияния пластической деформации на процесс обезгаживания тонкостенных цилиндрических оболочек

стали Х18Н10Т в режиме статического ИЗ нагружения. Водород вводили в цилиндрический образец при 400° методом проницаемости. После лостижения стационарного состояния, температуру опускали до комнатной и откачивали водород из резервуара. Кинетику выделения водорода в вакуум изучали при 20° в режиме нагружения от 25 до 55 кг/мм через каждые 5 кг/мм. Одновременно регистрировали изменение длины образца. Обнаружено, что нагружение до о $= 25 \text{ кг/мм}^2$ не вызывает газовыделения из образца. При σ= 30 кг/мм наблюдается выброс газа (Рис.33). Одновременно с этим было отмечено удлинение образца. При повторении цикла с тем же уровнем нагружения никакого газовыделения не происходило. Однако при σ= 35 кг/мм вновь имело место импульсное выделение водорода. Подобные эффекты были обнаружены и в последующих циклах.

Рис.33. Выделение трития из аустенитной стали в процессе ступенчатого нагружения

Таким установлено, образом, при что некоторых критических нагрузках в области

последующего цикла каждого всплеск газовыделения приходится на более высокое, относительно предыдущего, нагружение. Высота пиков сначала падает, а затем снова увеличивается. Пятый пик является самым высоким. Последующий шестой шикл нагружения приводит лишь к незначительному выделению водорода и полностью исчерпывает запасы газа.

Рис.34. Кинетика выделения водорода из стали 12X18H10T пол лействием ступенчатого статического растяжения при Т=193К и насыщенного водородом при Т=673К

Нами было разработано математическое описание процесса (см. гл.4) и показано, что при низких температурах и больших скоростях деформации диффузия определяется кинетикой движения дислокаций.

24

3. Дифференциальное уравнение для потока при деформации

В работе [54] рассмотрен общий случай диффузии при наличии градиента концентрации подвижной примеси, например, водорода (C_m - концентрация диффундирующего водорода), температуры, механических сил и состава сплава (C₂ - концентрация легирующих компонентов сплава). Для решения проблемы использовались методы неравновесной термодинамики. Полученные результаты применены для объяснения разрывов титановых баллонов при хранении, которые происходят, как правило, по сварному шву. Рассмотрен только случай междоузельной диффузии водорода в чистом ВТ-титане и сплаве 6Al-4V-Ti. Ниже мы попытаемся применить основные результаты этой работы к описанию рассматриваемых в данном обзоре процессов.

Напомним, что градиенты, вызывающие диффузию некоторого флюида (различные вещества, тепло и др.) называются силами, *X_j*. Если присутствуют *j* диффундирующих видов, включая тепло, как один из видов, и если каждая сила может вызвать поток любого флюида, то поток вида *i* есть:

$$I_i = \sum_j L_{i,j} X_j \tag{7}$$

где $L_{i,j}$ - феноменологические коэффициенты системы, состоящей из подвижных видов, трёх стационарных матричных видов 1, 2, 3 и потока тепла Q.

$$I_Q = L_{Q,m} X_m + L_{Q1} X_1 + L_{Q2} X_2 + L_{Q3} X_3 + L_{QQ} X_Q$$

Нас интересует поток подвижного водорода I_m , определяемый коэффициентами L_{m1} , L_{m2} , L_{m3} , отражающими взаимодействие между I_m , и силами X_1 , X_2 , X_3 . Интуитивно можно ожидать незначительного влияния X_1 , X_2 и X_3 , поскольку виды 1, 2, 3 стационарны при обычных температурах. Это подтверждается теоремой Онзагера, согласно которой: $L_{i,j} = L_{jl}$.

<u>Замечание</u>. Соотношения взаимности Онзагера относится к области термодинамики линейных необратимых систем. Норвежско-американский ученый Ларс Онзагер (27.11.1903 – 5.10.1976, Нобелевская премия по химии, 1968) сформулировал следующее положение: при небольших отклонениях от *равновесия* термодинамический *поток* можно представить в виде линейной комбинации термодинамических *движущих сил*:

$$J_{i} = L_{i1}X_{1} + L_{i2}X_{2} + L_{i3}X_{3} + \dots + L_{ii}X_{i} + \dots + L_{iN}X_{N}, \qquad (*$$

Здесь X_i - движущая сила, сопряжённая с потоком J_i ; она определяет прямой эффект. $X_j (j \neq i)$ движущие силы, сопряжённые с другими потоками; они характеризуют в (*) перекрёстные эффекты по отношению к процессу і. Коэффициенты L называют феноменологическими коэффициентами: L_{ii} - при прямом эффекте, $L_{ij} (i \neq j)$ - при перекрёстных эффектах, причём влияние прямого эффекта существенно превышает влияние перекрёстных эффектов: $L_{ii} >> L_{ij} (i \neq j)$. Соотношения типа (*) для систем, близких к равновесию, называют соотношениями взаимности Онзагера или линейными соотношениями.

С учётом (*) производство энтропии системы можно представить в виде квадратичной формы:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i = \sum_{i=1}^{n} \left(\sum_{j=1}^{n} L_{ij} X_j \right) X_i \ge 0.$$

Данная квадратичная форма является положительно определённой Л. Онзагер также определил, что в линейных соотношениях (*) недиагональные коэффициенты равны:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (i \neq j), \tag{**}$$

т.е. матрица феноменологических коэффициентов должна быть симметричной. Иными словами, если на

поток J_i , соответствующий необратимому процессу i, действует сила X_j необратимого процесса j, то сила X_i действует на поток J_j с тем же коэффициентом L_{ij} . Соотношения (**) называют принципом симметрии феноменологических коэффициентов.

Поскольку коэффициенты диффузии металла (или компонентов сплавов) малы по сравнению с коэффициентами диффузии водорода или $I_1 \cong I_2 \cong I_3 = 0$ и т.к. $X_1, X_2, X_3 \neq 0$ то $L_{1m} \cong L_{11} \cong L_{12} \cong L_{13} \cong 0$. По теореме Онзагера $L_{m1}, L_{m2}, L_{m3} \cong 0$ и аналогично, $L_{O1}, L_{O2}, L_{O3} = 0$. Поэтому имеем:

$$I_m = L_{m,m} X_m + L_{mQ} X_Q$$

$$I_Q = L_{Q,m} X_m + L_{QQ} X_Q$$
(9)

Для расчёта термодинамических сил X_m и X_Q воспользуемся основной теоремой неравновесной термодинамики:

$$\left(\Delta^{\bullet}S^{*}\right)T = \sum_{i}I_{i}X_{i}$$

$$\tag{10}$$

где $\Delta^{\bullet}S^{*}$ - скорость генерирования энтропии, сопутствующей необратимым процессам; Т - абсолютная температура. Для наших потоков термодинамические силы задаются:

$$X_m = -T\nabla\left(\frac{\mu_m}{T}\right); \ X_Q = -\frac{\nabla T}{T}$$
(11)

где µ_m -химический потенциал m. Первая строка уравнения (9) тогда

$$I_m = -L_{m,m} \left[T \nabla \left(\frac{\mu_m}{T} \right) + \frac{L_{mQ}}{L_{mm}} \frac{\nabla T}{T} \right]$$
(12)

с термодинамической точки зрения $\frac{L_{mQ}}{L_{mm}}$ определяется Q, т.е. количеством энергии, переносимой

каждым молем подвижной формы при постоянной температуре:

$$Q = \left(\frac{I_Q}{I_m}\right) \nabla T = 0 \tag{12}$$

совпадая с ур. 9, т. к. $L_{i,j} = L_{ji}$ и $X_Q = 0$, когда $\nabla T = 0$

$$Q = \frac{L_{Qm}}{L_{mm}} = \frac{R_{mQ}}{L_{mm}}$$

так что ур.(12) становится:

$$I_m = -L_{m,m} \left[T \nabla \left(\frac{\mu_m}{T} \right) + Q \frac{\nabla T}{T} \right]$$

Так как согласно термодинамике $\mu_m = \overline{H}_m - \overline{S}_m^* T$ и $d_{\mu m} = RTd \ln a_m - \overline{S}_m^* dT$ где \overline{S}_m^* и \overline{H}_m парциальная мольная энтропия и парциальная мольная энтальпия, соответственно и a_m -активность *m* и т.к. теплота переноса определяется как $Q^* = Q - H_m$, где H_m -мольная энтальпия *m* и $(d\mu_m)_T = RTD \ln a_m$

$$I_m = -\left[RT\left(\nabla \ln a_m\right)_T + \frac{Q^*}{T}\nabla T\right]$$
(14)

Таким образом, все факторы, зависящие от ∇T собраны в $Q^* \frac{\nabla T}{T}$, а факторы, не зависящие от ∇T - в $RT(\nabla \ln a_m)_T$

Превратив L_{mm} из ур. 14 в скалярные коэффициенты диффузии $D = -\frac{I_m}{\Delta C_m}$ при $\nabla T = 0$ и для

изотропного разбавленного раствора, для которого $a_m \propto c_m$ и $\nabla T = 0$, получим:

$$L_{mm} = \frac{DC_m}{RT}$$
(15)

Уравнение (14) становится:

$$I_m = -DC_m \left[\left(\nabla \ln a_m \right)_T + \frac{Q^*}{RT^2} \nabla T \right]$$
(16)

Можно получить аналогичное выражение для анизотропного случая, в котором коэффициент диффузии - наборный тензор второго класса:

$$\left(I_{m}\right)_{i} = \sum_{j=1,2,3} D_{ij} C_{m} \left[\left(\frac{\partial \ln a_{m}}{\partial x_{i}}\right)_{T} + \frac{Q^{*}}{RT^{2}} \frac{\partial T}{\partial x_{i}} \right]$$
(17)

где 1, 2, 3 - относятся к трём ортогональным осям и (*I_m*)*i*.- поток вида в *i*-ом направлении.

Здесь Q^* -изотропно и скалярно, т.к. ln a_m описывает взаимодействие между двумя векторами: теплового потока и потока вещества. Это - тензор второго класса, который анизотропен для кристаллов более низкой симметрии, чем кубическая. Так как ln a_m - функция трёх независимых переменных - концентраций C_m , C_2 и напряжения σ , то:

$$\left(\frac{d\ln a_m}{dx_j}\right)_T = \left(\frac{\partial\ln a_m}{\partial C_m}\frac{dC_m}{dx_j} + \frac{\partial\ln a_m}{\partial C_2}\frac{dC_2}{dx_j} + \frac{\partial\ln a_m}{\partial\sigma}\frac{d\sigma}{dx_j}\right)_T$$
(18)

Займёмся теперь членом с о.

Известно, что если система содержит неподвижную составную часть (например, кристаллическую решётку) и подвижную часть - *m*, то в изотермических условиях напряжения, если константы упругости не зависят от концентрации водорода и если приложенное напряжение много меньше модуля Юнга, тогда:

$$\mu_{\rm m} = \mu_{\rm m}^{0} - W_{\rm m} \tag{19}$$

где μ_m - химический потенциал m при данном локальном напряжении тела, μ_m^{0} -химический потенциал в стандартном (ненапряжённом) состоянии для такого же состава и W_m - работа воздействия на тело. В изотермических условиях:

$$\mu_{\rm m} = \mu_{\rm m}^{0} + RT \ln a_{\rm m} \tag{20}$$

$$W_m = V \sum_{i,j=1,2,3} \sigma_{ij} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial n_m} \right)_{n'}$$
(21)

где *V*-объём тела, σ_{ij} -компонента тензора напряжения, n_m - число молей вида *m* и индекс *n'* означает постоянство молей всех других видов. Правая сторона ур. 21 равна *pdv* для газовых систем. Величину $V\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial n_m}\right)_{ij}$, обозначим $(\overline{V})_{ij}$ т. к. расширение растворяющего вещества при выделении

растворяемого вещества для изотропного кубического материала, принято описывать через парциальный мюльный объём $\overline{V}_m \equiv \frac{\partial V}{\partial n_m}$ который является скалярной величиной. Парциальный

мольный объём - свойство материала и практически не зависит от концентрации растворяемого вещества для разбавленных растворов. Если среда изотропна, то $\varepsilon_{11}=0$ при $i \neq j$ (нет искажений сдвига) и $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=\varepsilon_{33}$

$$W_{m} = V \sum_{i=1}^{3} \sigma_{ii} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial n_{m}} \right)_{n'} = \sigma_{ii} \left(3V \frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial n_{m}} \right)_{n'} \cong \varepsilon_{ii} \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{n'}$$
(22)

Поэтому величину $V_m \left(\frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial n_m} \right)_{n'}$ можно рассматривать как свойство материала, аналогичное

парциальному молярному объёму. Эта величина - тензор, т.к. она получается из тензора ε_{ij} дифференцированием по скалярной величине n_m и умножением на скалярную величину *V*. Тогда тензор парциального мольного объёма (PMV):

$$\left(\overline{V}_{m}\right)_{ij} \equiv V \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial n_{m}}$$
(23)

Физический смысл компонентов этого тензора при $_{i=j}$ если начальный объём V-параллелепипед с длиной l_i и площадью поперечного сечения S в направлении i, то

$$\left(\overline{V}_m\right)_{ij} = S \frac{dl_i}{dn_m} \tag{24}$$

Компонентом тензора $(\overline{V}_m)_{ii}$ является объём, перемещённый в направлении *i* по поперечному сечению S_i при расширении, вызванном входом водорода.

Поскольку тензор вещества $(\overline{V}_m)_{ij}$ - физическое свойство, его основная ось совпадает с осью высокой симметрии кристалла. Если растворение водорода не разрушает симметрию кристалла, то во всех системах; имеющих ортогональную ось симметрии не будет деформаций сдвига и, следовательно, $(\overline{V}_m)_{ii} = 0$ при i = j.

Симметрия тензора второго класса требует следующих параметров для его описания:

В кубических кристаллах \overline{V}_m изотропен.

1.

 В гексагональных, тетрагональных и тригональных кристаллах тензор имеет одно значение в направлении шести, четырёх или трёхкратной осей, и другое значение в любом направлении, перпендикулярном первому (цилиндрическая симметрия).

3. В орторомбических, моноклинных и триклинных симметриях тензор имеет 3, 4 и 6 значений, соответственно.

Если тензор изотропен, то компонент тензора равен 1/3 скалярного парциального мольного объёма \overline{V}_m . Основываясь на определении (PMV) -тензора и уравнениях (23), (20) и (21) получим:

$$RT\ln a_m = -\sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \left(\overline{V}_m\right)_{ii} \tag{25}$$

Это уравнение показывает, что одноосное растяжение или сжатие влияют на активность водорода в одинаковой степени, но с противоположным знаком. Для изотропного материала, функция напряжения пропорциональна гидростатическому напряжению (1/3 от суммы основных напряжений), которое вызывает чистое расширение решётки. Напротив, чистый сдвиг или закручивающее напряжение не оказывает влияния, т.к. гидростатическое напряжение равно нулю.

Выразив через $-\sum_{i=1}^{3} \sigma_{ii} (\overline{V}_m)_{ii}$ величину σ в ур. 18 и используя уравнение (25), получим для ур. 16

$$(I_m)_i = -\sum_{i=1}^3 D_{ij} C_m \left[\left(\frac{\partial \ln a_m}{\partial C_m} \frac{dC_m}{dx_i} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln a_m}{\partial C_2} \frac{dC_2}{dx_i} \right)_i - \frac{1}{RT} \left[\frac{d \left(\sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \left(\overline{V_m} \right)_i \right)}{dx_i} \right)_T + \frac{Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dx_i} \right]$$
(26)

Уравнение (26) может быть численно решено, если известны C_m , пространственные градиенты четырёх факторов и если частные производные $\frac{\partial \ln a_m}{\partial C_m}$, $\frac{\partial \ln a_m}{\partial N_2}$, $\frac{\partial \ln a_m}{\partial \sigma}$, а также параметр Q^* могут

быть определены экспериментально.

Наконец, для временной зависимости концентрации водорода в некоторой точке пространства воспользуемся законами непрерывности и сохранения массы:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = -\operatorname{div} I_m \equiv \left[\frac{\partial (I_m)_1}{\partial x_1} + \frac{\partial (I_m)_2}{\partial x_2} + \frac{\partial (I_m)_3}{\partial x_3} \right]$$
(27)

где *t* –время. Комбинируя уравнение (27) с (23) и интегрируя от начального времени t_0 до *t*, получим:

$$(C_m)_t = (C_m)_{t_0} + \int_{t_0}^t \left| \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^9 \frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ij}C_m) \left(\frac{\partial \ln a_m}{\partial C_m} \frac{dC_m}{dx_j} + \frac{\partial \ln a_m}{\partial C_2} \frac{dC_2}{dx_j} \right) - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\left(\sum_{i=1}^3 \sigma_{ii}(\overline{V_m})_{ii}\right)}{dx_j} \right) + \frac{Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dx_j} \right|$$

$$(28)$$

Для одномерной диффузии в изотропном материале или одномерной диффузии вдоль оси симметрии при соответственно выбранном D имеем:

$$(C_m)_t = (C_m)_{t_0} + \int_{t_0}^t \left[\frac{d}{dx} \left(DC_m \right) \left(\frac{\partial \ln a_m}{\partial C_m} \frac{dC_m}{dx} + \frac{\partial \ln a_m}{\partial C_2} \frac{dC_2}{dx} \right) - \frac{(\overline{V}_m)_{xx}}{RT} \frac{d\sigma_{xx}}{dx} + \frac{Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dx} \right] dt$$
 (29)

<u>Следствия</u>: Если имеется только градиент растворённого вещества вида *m*, то при низких концентрациях, ур. 29 переходит в обычную форму 2-го закона Фика:

$$\left(C_m\right)_t = \left(C_m\right)_{t_0} + \frac{d}{dx}\left(D\right)\frac{dC_m}{dx}dt \tag{30}$$

В отсутствии всех градиентов, кроме градиента растворение вещества и градиента температуры при низких концентрациях растворённого вещества, ур. 29 становится:

$$(C_m)_t = (C_m)_{t_0} + DC_m \int_{t_0}^t \frac{d}{dx} \left(\frac{d \ln C_m}{dx} + \frac{Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dx} \right) dt$$
(31)

В качестве примера использования ур.(28) и (29) рассмотрим данные работы [54], посвященные изучению миграции водорода в чистом титане и сплаве 6Al-4V-Ti. Эксперименты проводили в стационарных условиях, т.е. градиенты состава сплава, dC_2/dx , градиенты механических нагрузок $d\sigma_{xx}/dx$ и градиенты температуры dT/dx были известны и постоянны во времени; D и (C_m)_{t0}, были известны и зитературных данных. Поэтому в работе определяли только величины $\partial \ln a_m / \partial C_m$, $\partial \ln a_m / \partial C_2$, (\overline{V}_m)₁₁ и Q^* . Активность водорода:

$$a_{H} = \sqrt{p_{H_2}} ,$$

поэтому, зарегистрировав давление газообразного водорода в равновесии с твёрдым раствором водорода известного состава и напряжённого состояния, и измерив изменения в равновесном давлении газообразного водорода при изменении состава образца или состояния напряжения найдём искомые величины.

Рис.35. Аппаратура для изучения влияния нагрузки на равновесное давление водорода. ↔ вакуумная система и система напуска водорода; *D* – дифференциальный манометр, *P* – манометр давления, *V* – калиброванный манометр

Для определения зависимости равновесного давления водорода от интересующих нас параметров можно использовать обычную аппаратуру для определения констант растворимости газов в металлах. Для увеличения чувствительности (необходимо было обеспечить регистрацию 0,1% изменения давления) и с целью избежать незначительных колебаний температуры, использовали два образца - один из которых являлся эталонным (**Рис. 35**). Образцы находились в двух сосудах, погружённых в медный блок. Для определения влияния напряжения на равновесное

давление сосуды изолировали от системы напуска, один из образцов подвергали напряжению и с помощью дифференциального манометра регистрировали разность давлений, устанавливающуюся между сосудами с эталонным и деформированным образцом. Растяжение и сжатие создавали винтовым домкратом, величину нагрузки регистрировали специальным детектором. Деформацию скручивания создавали ключом, передающим вращение на образец через уплотнение. Сплошные образцы подвергали деформации растяжения и скручивания, полые образцы растяжения и сжатия.

Рис.36. Влияние температуры и концентрации водорода на активность водорода ВТ-титане

Обнаружено, что до 2 ат. % процентов содержания водорода закон Сивертса хорошо выполняется: графики зависимости $\sqrt{p_{H_2}}$ от N_H были

линейными (**Рис. 36**). Из этих данных определяли активности при различных концентрациях водорода, которые затем вводили в ур. 29. Состав сплава (в основном за счёт *Al*) оказывает значительное влияние, т.к. равновесное давление водорода для сплава 6 - 4 оказалось в 2,31 раза больше, чем для чистого титана, т.е. его активность в 2,31 раза больше в сплаве 6 - 4.

Рис.37. Влияние алюминия на равновесное давление водорода в сплавах титана

 $\ln p = \ln p_0 + 7.1 N_{Al}$

Ванадий не влияет на активность водорода. Из ур. 28, 29 и 33 имеем:

$$\frac{\partial \ln a_m}{\partial \ln N_{4l}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln p}{\partial \ln N_{4l}} = 3.55$$

Типичная кривая изменения давления от времени растяжения приведена на **Рис. 38**. При изменении нагрузки происходит почти одновременное изменение давления, которое оказалось линейной функцией напряжения (**Рис.39**).

Используя ур. 25 для одноосного растяжения и полагая, что значение PVM -тензора не зависит от деформации, получим:

$$d\ln a_m = -\frac{\left(\overline{V}_m\right)_{11}d\sigma}{RT}$$

(35)

где σ - приложенная деформация. Т.к. $2\partial \ln a_m = \partial \ln p \cong \frac{\Delta p}{p}$ при $\frac{\Delta p}{p} << 1$, то $\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta \sigma}{T}$ пропорционально $(\overline{V}_m)_{11}$. Рис. 40 показывает линейную зависимость $\frac{\Delta p}{p}$ от $\frac{\Delta \sigma}{T}$. Из этих данных найдём $(\overline{V}_H)_{11}$. Как следует из табл. 1 $(\overline{V}_H)_{11}$ зависит как от состава сплава, так и от концентрации водорода. Деформации скручивания не влияют на равновесное давление водорода.

Рис.38. Типичное изменение давления водорода при приложении напряжений растяжение на образец ВТ-титана

Табл.1 Компоненты PMV-тензора при 600°

		,	
титан	конц. водорода, ат%	$(\overline{V}_H)_{11}$ -среднее,	каж. $\overline{V}_H = 3(\overline{V}_H)_{11}$
	d170	см ³ /моль	средн.
6-4	1.5	0,731	2,19
6-4	3	0,610	1,83
BT	1,5	0,593	1,78
BT	3	0,564	1,69

Для определения деформации образца, вызванной входом водорода, на металл наносились специальные метки. Другие метки служили для измерения деформации при растяжении (**Puc.40**).

Рис.39. Равновесное давление водорода, как функция напряжения образца 6-4 титана

Из этих данных удалось рассчитать $(\overline{V}_H)_{11}$ для независимого определения парциального мольного объёма по уравнению Ориани:

$$\overline{V}_{H}\Big)_{11} = V_{S}(1 - N_{H})\frac{\Delta C_{11}}{\Delta N_{H}}$$

где V_S -мольный объём раствора при данном составе (это не парциальный мольный объём и не мюльный объём чистого титана). Т.к. для изотропного случая $\overline{V}_H = 3(\overline{V}_H)_{11}$, то по ур.

Напряжение (H.S.I.)

6000

8000

4000

1.45 AT. %

600

3,11 Ат. %

2000

0

(миллитор)

-2000

36 найдём \overline{V}_H путём простого умножения на 3 (мольный объём чистого титана = 10,5 см³, если исходить из плотности Ті при 20°, d = 4,55 г/см³, и линейного коэффициента термического расширения 11·10⁻⁶ °C).

Рис.40. Данные для образца 6-4 титана, собранные для проверки применимости модели PMV-тензора

Для учёта разности температур между концами

термопар по ур. 26, включающему член —
$$\frac{Q^*}{RT^2}\frac{\partial T}{\partial x}$$
,

необходимо знать Q^{*} -теплоту переноса. С этой целью образец из материала с постоянным содержанием водорода выдерживали при градиенте температур в течение 18 дней и затем измеряли перераспределение водорода. При наличии только термического градиента и в одномерном случае ур. 26 становится:

$$I_m = -D\left(\frac{dN_m}{dx} + \frac{N_m Q^*}{RT^2}\frac{dT}{dx}\right)$$

Для стационарного состояния $I_m = 0$ и

$$Q^* = \left[\frac{d\ln N_m}{d(1/T)}\right]R$$

Поэтому графика – $\ln N_m$, от 1/Т достаточно для определения Q^* . Табл.2

Материал	средн. содерж. Н, ррм	Q^{st} ккал/моль	область температур
ВТ-титан	35	5300	390 - 500°
	56	1800	320 - 530°

Рис.41. Сравнение расчетов PMV-тензора из данных по влиянию нагрузки при деформации на равновесное давление водорода с распуханием материала, вызванным растворением водорода в образце 6-4 титана.

Окончательно для чистого титана и его сплавов получим:

$$I_m = -D\left(\frac{dC_m}{dx} + 3.55\frac{dN_{Al}}{dx} - \frac{2.0}{RT}\frac{d\sigma}{dx} + \frac{(5300 - 583N_{Al})}{RT^2}C_m\frac{dT}{dx}\right)$$
(39)

В этом уравнении 2,0 - средний парциальный мольный объём в см³/мол для сплава 6-4; σ -одноосная деформация и 5300 – 583 N_{Al} - выражение для интерполяции Q^* при промежуточных составах сплава.

4. Кинетика миграции газов при деформации материала

Как было показано в предыдущем разделе первый закон Фика для диффузии при механической нагрузке может быть представлен в виде:

$$I = -D\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{D\overline{V}C}{RT}\frac{d\sigma}{dx}$$
(40)

где D-находится из диффузионных экспериментов (при статическом нагружении и для водорода он практически не зависит от деформации), а \overline{V} - из данных по растворимости. Для примесей, диффундирующих по вакансионному механизму следует дополнительно учесть.

Как было показано в гл.1 геометрию образца можно всегда рассчитать таким образом, чтобы градиента напряжения по координате не было, т.е. $\frac{d\sigma}{dx} = 0$ тогда константа проницаемости будет зависеть только от константы растворимости и стационарный поток описываться обычным выражением

$$I = -D\frac{\partial C}{\partial x} = -DK_p \frac{C_0}{H}$$
(41)

В случае динамической нагрузки ситуация резко осложняется, поскольку коэффициент диффузии начинает зависеть от деформации (на несколько порядков !) и, следовательно, от времени. В этом случае законы Фика следует записать в виде:

$$I = D(t)\frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{dC}{dt} = D(t)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
(42)

где D(t)- функция времени.

Будем рассматривать процесс дегазации. Поскольку образец сначала насыщается газом при высокой температуре и при этом создаётся некоторое распределение примеси по толщине образца, то задача распадается на три этапа:

1. Измерение концентрационных профилей водорода в образце, соответствующих процессу наводораживания металла при высоких температурах.

2. Оценка величины диффузионного потока в вакуум для граничных условий низкотемпературного обезгаживания при найденном распределении; концентрации.

 Решения диффузионных уравнений для граничных условий по п.2 и начальных условий по п.1 с учетом зависимости коэффициента диффузии от времени.

Расчёты по п.1, как правило, не встречают значительных трудностей, поскольку обычно экспериментальные условия выбираются такими, чтобы получить простой вид распределения примеси (водрода) по толщине образца - равномерное распределение по проволоке, линейное распределение по мембране, равномерное распределение в тонком приповерхностном слое и т.п.

Вычисления по п.2 также просты. Например, при равномерном распределении водорода по толщине образца, его поток из пластины:

$$Q_{t} = \frac{8DSC_{0}}{H} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^{2}\pi^{2}D}{H^{2}}t\right\}$$
(43)

а при обезгаживании пластины с начальным условием метода проницаемости (линейно ниспадающий от одной поверхности пластины к другой) полный поток водорода:

$$Q_{t} = Q_{10} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^{2} Dt\right\}$$
(44)

где $Q_t = \frac{2DK_p^*S}{H}\sqrt{P^*}$ - начальная величина потока водорода, а начальное распределение

концентрации - линейное. D - коэффициент диффузии при комнатной температуре (температуре деформации); K_p^* - константа растворимости при температуре введения газа; S - площадь мембраны; P- давление водорода на входной стороне образца при его насыщении.

Мы предположили, что распределение, возникающее при высоких температурах, сохраняется при комнатной температуре.

Вычисления по п. 3 также удаётся провести, поскольку, если коэффициент диффузии является функцией времени, то можно воспользоваться решением для D = const, применив к нему формальную подстановку:

$$DT = \int_{0}^{t} D(\tau) d\tau$$
(45)

Тогда получим для равномерного распределения газа (например, водорода) по объему образца:

$$Q_{t} = \frac{8SC_{0}}{H} D(t) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^{2} \pi^{2}}{H^{2}} \int_{0}^{t} D(\tau) d\tau\right\}$$
(46)

Коэффициент диффузии состоит из двух частей:

 $D(\tau)=D(T)+D(\sigma)$ (47) где D(T) - коэффициент диффузии, зависящий от температуры: D(T)=D₀exp(-E/RT), $D(\sigma)$ - коэффициент диффузии, зависящий от приложенной нагрузки.

Точный вид зависимости $D(\sigma)$ неизвестен, в первом приближении можно считать, что при пластической деформации:

$$D = D^{\circ} e^{-B/\delta}$$

т.е. коэффициент диффузии экспоненциально зависит от нагрузки.

Рис.43. Теоретическая кривая зависимости скорости нарастания потока газа от величины скорости деформации (ступенчатое нагружение).

Перейдём теперь к конкретным функциям изменения деформации во времени.

Ступенчатое нагружение. Поскольку в данном

Время, t [c] режиме нагрузка резко изменяется от σ_1 до σ_2 можно считать, что и коэффициент диффузии будет меняться от $D(\sigma_1)$ до $D(\sigma_2)$. Рассмотрим простейший случаи нагружения от $\sigma = 0$ до некоторого значения σ так, что коэффициент диффузии меняется от 0 до D(σ). Тогда, скорость газовыделения описывается уравнением:

$$Q = Q_0 D^0 \exp\left(-\frac{Bt}{\sigma}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{H^2} \int_0^t D^0 \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right) d\tau\right\}$$
(49)

или

$$Q = \overline{Q}_0 D^0 \exp\left(-\frac{Bt}{\sigma_i}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{H^2} D^0 \exp\left(-\frac{B}{\sigma_i}\right)\right\}$$
(50)
rge $\overline{Q}^* = \frac{8C_0 S}{H}$

Графическое изображение зависимости (50) имеет форму импульса с крутым передним фронтом и пологим задним, постепенно переходящим в экспоненту (**Рис. 43**). Очевидно, что импульс газовыделения будет тем выше, чем больше интервал изменения нагрузки.

Площадь под кривой соответствует количеству десорбированного газа. Значение пика и форма импульса определяются параметрами о и В которые, в принципе, можно определить экспериментально при исследовании нескольких одинаковых образцов, но при различных нагрузках.

Предложенное математическое описание кинетики диффузии при пластической деформации качественно согласуется с экспериментом (см., например работы [6], [53] и **Рис. 33** и **34**. Следует, однако, отметить, что использованные здесь классические представления требуют завершения процесса обезгаживания в первом же цикле нагружения. Между тем для этого требуется несколько циклов, причём всплеск газовыделения максимален не в первом, а в некотором из последующих. Следовательно, эксперимент свидетельствует о наличии в твёрдом теле дискретного спектра потенциальных ям или состояний абсорбированного газа. Поэтому при полной математической обработке необходимо учитывать наличие ловушек различного типа.

<u>Линейное увеличение нагрузки,</u> $\sigma = \sigma_0 + \dot{\sigma}t$

В этом случае:

$$D(\sigma) = D^{o} \exp\left\{-\frac{B}{\sigma_{0} + \dot{\sigma}t}\right\}$$
(51)

Тогда поток газовыделения:

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{B}{\sigma_0 + \dot{\sigma}t}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{H^2} D^0 \int_0^t \exp\left(-\frac{B}{\sigma_0 + \dot{\sigma}t}\right) d\tau\right\}$$
(52)

К сожалению, интеграл $I = \int_{0}^{t} \exp\left(-\frac{B}{\sigma_0 + \dot{\sigma}t}\right) d\tau$ в элементарных функциях не берётся:

$$I = \frac{B}{\dot{\sigma}} \left\{ -\frac{\exp(\xi)}{\xi} + E_i(\xi) \middle| \begin{array}{l} \xi = -\sigma_2 = -\frac{B}{\sigma_0 + \dot{\sigma}t} \\ \xi = -\sigma_1 = -\frac{B}{\sigma_0} \end{array} \right\}$$
(53)

где $E_i(z) = \int_{-\infty}^{z} \frac{\exp(t)}{t}$ - интегрально-показательная функция. В первом приближении интеграл (*I*)

можно выразить как:

$$I = \frac{1}{B\dot{\sigma}} \left\{ -\sigma^2 \exp\left(-\frac{B}{\sigma}\right) - \sigma_0^2 \exp\left(-\frac{B}{\sigma_0}\right) \right\}$$
(54)

Проведённые нами расчёты для случая диффузии одного скачка (т.е. по ур. 52, но при ограничении первым членом ряда) показали, что при линейном увеличении нагрузки, кинетика газовыделения должна описываться ассиметричным пиком с пологим передним фронтом и крутым задним (**Puc. 43**). Сравнение этих расчётов с результатами А.П.Бровко [11] показывает наличие качественного согласия, однако экспериментальные кривые обнаруживают несколько «всплесков» выделения, что свидетельствует о нескольких процессов, происходящих в металле при линейном нагружении.

Таким образом, нам представляется, что предложенный математический аппарат может быть взят за основу при разработке способов описания кинетики диффузии при механических нагрузках.

Рис.40. Кинетика дегазации материала при линейном растяжении образца (по Бекману).

5. Механизм диффузии при механических нагрузках

Как следует из приведённых выше данных, возможны различные механизмы влияния механических нагрузок на процессы растворения и диффузии примесей в твёрдых телах.

1. <u>Искажение параметров кристаллической решетки</u> под действием деформации должно было бы приводить к существенному изменению коэффициента диффузии. Оценки показывают, что эта зависимость должна была бы быть более сильной, чем экспоненциальная. Однако этот механизм может реализоваться только в идеальных монокристаллах. В реальных твёрдых, телах дислокации, принимая на себя нагрузку, вызывают течение образца при значительно меньших нагрузках, чем те, при которых начинается изменение параметров кристаллической решётки.

2. <u>Генерация вакансий</u>. Как известно, механическая деформация вызывает изменение концентрации вакансий в твёрдом теле:

$$N_V(\sigma) = N_V(0) \exp\left(\pm \frac{\sigma\Omega}{kT}\right)$$

где Ω -атомный объём, $\Omega = M/\rho$

- при сжатии

+ при растяжении.

Генерация вакансий приводит к увеличению вероятности диффузионного скачка в вакантное место, что в свою очередь приводит к возрастанию *D* при растяжении и падению при сжатии (коэффициент диффузии по этому механизму способен увеличиться на порядок). Этот процесс важен при вакансионном механизме диффузии примесей, главным образом при самодиффузии металлов и диффузии тяжелых инертных газов. При диффузии малых молекул типа водорода, возникновение вакансии играет незначительную роль, поскольку и без них для водорода достаточно возможностей для миграции (например, по междоузлиям).

При вакансионном механизме, зависимость D от скорости деформации

$$D_{\sigma} = D[1 + B|\dot{\varepsilon}|]$$

(56)

(55)

3. <u>Междоузельный механизм</u> в области самодиффузии может существенно повысить коэффициент диффузии. При больших скоростях деформации:

$D_{\sigma} = D \left[1 + B \left \dot{\varepsilon} \right ^n \right]$	(57)
~ 2	

где п≥2.

Дополнительная концентрация междоузельных атомов возникает при движении в кристалле винтовых дислокаций со ступеньками, либо смешанных дислокаций с винтовой компонентой, на которой имеется ступенька. При пластической деформации образование междоузельных атомов начинается после достижения, ими некоторой критической скорости.

При междоузельном механизме диффузии, напротив, ввиду большого числа доступных для диффузии мест, уже присутствующих в твёрдом теле, некоторое увеличение числа междоузлий или вакансий в результате пластической деформации если и приведёт к из некоторому изменению D, то оно будет связано с изменением свободной энергии активации, возникающем из-за напряжений решетки.

При междоузельном механизме и однородном линейном напряжении [54]:

$$\frac{D_{\sigma}}{D} = (1+\varepsilon)^2 \exp\left[\frac{E}{kT} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon}\right)_{+,0}^+ (2\mu-1)\right]$$
(58)

где $\frac{D_{\sigma}}{D}$ -отношение коэффициента междоузельной диффузии в деформированной системе к таковому в ненагруженном случае; є -деформация в направлении применённой нагрузки; μ -отношение Пуассона, k -константа Больцмана; $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon}\right)_{\!\!\!\!+,0}^{\!\!\!+,0}$ - скорость изменения потенциальной

энергии с нагрузкой, когда диффундирующая частица находится в седловой точке активационного состояния.

Для расчёта $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon}\right)_{+,0}^+$ используют простую теорию потенциала, рассматривающую только

ближайшие соседние взаимодействия [55]. Деформацию решётки можно оценить из экспериментально измеренной деформации в точке текучести. В кристалле, подвергнутом пластической деформации, пластическое течение происходит путём смещения больших блоков материала, в результате движения дислокаций, так что микроскопические деформации, определяемые относительными положениями атомов гораздо меньше, чем макроскопические деформации.

Поэтому вероятность микроскопической деформации всегда ниже предела упругости материала. Оценки микродеформаций показывают, что они практически никогда не превышают 0,1% упругой деформации при провале текучести в ходе пластической деформации. В результате расчёты по ур. 58 показывают, что D_{σ}/D отлично от единицы менее, чем на 1%. Поэтому не удивительно, что практически во всех работах не удаётся обнаружить влияния растяжения на коэффициент диффузии водорода в металлах.

Как уже упоминалось выше, другой причиной, которая может влиять на кинетику междоузельной диффузии является изменение потенциальной энергии при прохождении седловой точки активационного состояния. В растворах внедрения зависимость коэффициента диффузии от давления [56] может быть представлена в виде:

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \sigma}\right)_T = -\frac{V^*}{kT} + \left(\frac{\partial \ln v}{\partial p}\right)_T$$
(59)

или в случае растяжения:

$$D_{\sigma} = D^{0} \exp\left(\frac{\sigma V^{*}}{RT}\right)$$
(60)

где V^* - объём миграции, т.е. мера искажения решётки около седловой точки кривой потенциальной энергии диффузии, которая по соображениям симметрии должна быть расположена на половине пути между смежными междоузлиями. Таким образом, при междоузельном механизме диффузии, коэффициент диффузии так же как при вакансионном механизме, должен экспоненциально возрастать с нагрузкой при растяжении, и падать при сжатии. Однако в случае водорода экспериментально было доказано, что водород не искажает решётку в процессе диффузии. Для него $V^*=0$ и поэтому коэффициент диффузии водорода не должен зависеть от величины нагрузки при статическом режиме нагружения.

4. Диффузия по границам зёрен и дислокациям. Этот механизм, вообще говоря, может

5. <u>Перенос газа движущимися дислокациями</u>. По нашему мнению этот механизм является основным при деформации в динамических условиях. Он проявляет себя как в случае тяжёлых инертных газов, так и в случае водорода. Рассмотрим его на примере дегазации при комнатной температуре. Как известно, растворённый водород прочно удерживается в металлах, несмотря на значительный коэффициент диффузии, при комнатной температуре. Это вызвано двумя причинами [57]:

1). При низких температурах скорость газоотделения определяется поверхностными процессами.

2). Часть диффундирующего вещества задерживается в молекулярной форме дефектами кристаллической решётки металла, границами зёрен или скоплениями дислокаций, микротрещинами или микропустотами. При этом следует учитывать, что роль дислокаций может быть двоякой: с одной стороны наличие дислокационных трубок облегчает диффузию, а с другой - они являются ловушками, захватившими газ. В процессе деформации дислокации движутся к поверхности образца, увлекая за собой водород, они будут содействовать обезгаживанию, нейтрализуя действие ловушек и поверхностных процессов. Если темп газоотделения определяется количеством водорода, связанного с такими дислокациями, то эффективный коэффициент диффузии будет пропорционален скорости *v* их движения, которая в свою очередь зависит от усилия, приложенного к образцу,

В связи с этим мы в гл.4 при переходе от $D(t) \kappa D(\sigma)$ скрыто использовали основную гипотезу данной работы: скорость диффузии пропорциональна скорости движения дислокаций. Зависимость v от σ , вообще говоря, носит сложный характер, однако в случае ионных кристаллов экспериментально было обнаружено [58], что:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{A}{\sigma}\right) \tag{61}$$

где *v*₀ и *A* - некоторые константы, σ- компонента скалывавшего напряжения.

Это выражение и было использовано нами для перехода от D(t) к $D(\sigma)$ (см. ур. 48). Поскольку коэффициент диффузии пропорционален скорости движения дислокаций, то можно утверждать, что он будет экспоненциально увеличиваться с нагрузкой. В свою очередь поток газа пропорционален скорости генерации новых дислокаций и скорости их движения. При динамическом нагружении коэффициент диффузии кроме того зависит от скорости деформации. Например, в случае диффузии по закрепленным дислокациям:

$$D_{\sigma} = D\left(1 + B\sqrt{\dot{\varepsilon}}\right) \tag{62}$$

а в случае движущихся дислокаций:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon} = bNv \tag{63}$$

где *N* -общее число движущихся дислокаций; *v* - средняя скорость движения дислокаций; *b* - вектор Бюргеса.

В области самодиффузии:

$$D \cong \frac{\dot{\varepsilon}}{K} \tag{64}$$

где $K = \frac{2S_d b^3}{kT}$, S_d - плотность дислокаций.

Как известно; при постоянной нагрузке имеет место упрочнение металла и деформация прекращается. Одновременно прекращается и газовыделение. При этом дислокации, вышедшие в результате деформации на поверхность легко отдают водород, а замкнутые в объёме, напротив, стремятся к его накапливанию. При повторной нагрузке упрочнённого металла движение дислокаций, а, следовательно, и выделение водорода будет происходить уже при больших напряжениях, что и иллюстрируется результатами работ И.Н.Бекмана с сотрудн.

Проведённый анализ экспериментальных кривых на основе гипотезы пропорциональности газоотдачи темпу движения дислокаций (который в свою очередь экспоненциально зависит от нагрузки) даёт хорошее согласие с теорией. Необходимо отметить, что как таковые ни вакансии, ни границы зёрен, ни сами дислокации, уже возникшие после предварительного нагружения, не могут содействовать ускорению газоотделения. Только движущиеся дислокации, возникающие в момент нагружения, способны транспортировать газ из объёма металла.

Перейдём теперь к рассмотрению влияния деформации на растворимость газа (главным образом водорода) в металлах. При выводе дифференциального уравнения мы уже отмечали, что введение водорода приводит к расширению решетки. Этот факт можно подтвердить экспериментально, если воспользоваться экспериментально определенной зависимостью константы проницаемости от нагрузки. Из тангенса угла наклона кривой найдём, что $\frac{\partial \ln Q_{\sigma} / Q_0}{\partial \sigma} = \frac{1}{Q_{\infty}} \left(\frac{\partial Q_{\infty}}{\partial \sigma} \right)_T = 5.26 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$, где σ - приложенное усилие.

Так как σ -однородное гидростатическое давление испытываемое твёрдым телом составляло одну треть от приложенного усилия, то

$$\frac{1}{Q_{\infty}} = \frac{3}{Q_{\infty}} \left(\frac{\partial Q_{\infty}}{\partial \sigma} \right)_T = 3 \cdot 5.26 \cdot 10^{-6} \text{ arm}^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ arm}^{-1}$$
(65)

Стационарный поток проницаемости:

$$Q_{\infty} = \frac{Da_{H,0}}{H}$$

где $a_{H,0}$ - активность водорода на входе образца, а D и H - не зависят от усилия. Тогда:

$$\frac{1}{Q_{\infty}} \left(\frac{\partial Q_{\infty}}{\partial p} \right)_{T} = \frac{1}{a_{H,0}} \left(\frac{\partial a_{H,0}}{\partial p} \right) = \frac{\overline{V}}{RT}$$
(66)

где \overline{V} -парциальный молярный объём водорода в металле. Получим:

 \overline{V} =1.57·10⁻⁵RT=1.57·10⁻⁵·0.082·300=0.386 см³/г-водор·

Как известно, собственный молярный объём водорода равен примерно 0,1 мл/г и, следовательно, подтверждается расширение решётки, сопутствующее диффузии в соответствии с моделью образования ядер (внедрённое расширение). Таким образом, водород искажает решетку в равновесных положениях, но как мы показали выше, не искажает её в переходном положении.

Так как процесс растворения водорода в решетке металла - процесс эндотермический, то увеличение энергии решетки в зависимости от усилия заключается в увеличении растворимости водорода. В области упругости эта энергия:

$$\varepsilon = \frac{\sigma^2}{2Y}$$
 $\operatorname{spr/cm}^2$

где $Y = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ -модуль Юнга. В железе каждый атом металла непосредственно связан с шестью атомами металла в восьмигранной полости решетки, поэтомуо изменение растворимости водорода при нагрузке:

$$\frac{\sigma_{\sigma}}{\sigma_0} = \frac{2\sigma^2 V_{Fe}}{2YRT} \tag{67}$$

где V_{Fe} -молярный объём железа. Усилие 70 кг/мм² согласно ур. 67 должно вызывать 27% увеличение растворимости, тогда как экспериментально зарегистрировано 20%.

Таким образом, водород вызывает незначительное искажение решётки в седловых точках и главный вклад в энергию активации диффузии должен быть энергией, требующейся для искажения

равновесной внедрённой полости при размещении в ней атома водорода.

Проведённый нами анализ экспериментальных и теоретических результатов обнаруживает следующие характерные особенности влияния механических нагрузок на диффузионные процессы.

- 1. Упругая деформация не влияет на диффузию. Эффекты наблюдаются только в области пластической деформации.
- 2. Влияние нагрузок тем сильнее, чем плотнее структура кристаллической решетки, чем ниже температура и чем выше скорость деформации и выше диаметр диффундирующего атома.
- 3. Статические нагрузки могут оказывать существенное влияние только на примеси, диффундирующие по вакансионному механизму. При этом *D* увеличивается по экспоненциальному закону при растяжении и уменьшается по такому же закону при сжатии.
- 4. Статические нагрузки не влияют на коэффициент диффузии атомов, мигрирующих по междоузельному механизму.
- 5. Динамическое нагружение оказывает существенное влияние на все типы диффузионных процессов. При этом:
 - А. Скорость диффузии в первом приближении пропорциональна скорости деформации.
 - Б. Скорость диффузии экспоненциально возрастает с величиной нагрузки.
 - В. Скорость диффузии увеличивается как при растягивающих, так и при сжимающих нагрузках.
 - Г. Скручивающая деформация и сдвиг не влияют на *D*.
- 6. При высоких температурах влияние деформации на диффузию возникает только в случае аномальной формы механической кривой (при провалах пластичности).
- 7. Константа растворимости пропорциональна квадрату нагрузки, молекулярному объёму металла и обратно пропорциональна модулю Юнга и абсолютной температуре. При этом:
 - А. Деформация складывается на K_p при низких температурах.

Б. Деформация сильно сказывается на металлах с малым модулем Юнга. Поскольку константа проницаемости представляет собой произведение коэффициента диффузии на константу растворимости, влияние на неё механических нагрузок носит сложный характер.

В заключение отметим, что мы рассмотрели простейшие подходы к теории. Полное описание процессов диффузии при механической нагрузке, по-видимому, возможно только в рамках полной теории диффузии в дефектных средах, которая бы учитывала роль дефектов как путей диффузии и как ловушек. Важное значение имеет и разработка математики динамики гетерогенных сред. Необходимо корректно учесть наличие спектра процессов газовыделения, процессов перекристаллизации, стимулированных деформацией ...

Да мало ли чего ещё нужно учесть !

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- 1. R.W.Ballufi, A.L.Ruoffi//J.Appl.Phys., <u>34</u> (1963) 1634; <u>34</u> (1963) 1848; <u>34</u> (1963) 2862.
- 2. Л.Н. Лариков, В.М.Фельченко, В.Ф.Мазанко//Влияние скорости деформации на диффузию в металлах/ФММ, <u>49</u>, (1975).
- 3. Бердичевский Г. П., Соболено Т.М.//Автоматическая сварка, 1968, №9, 13.
- 4. Грузин П.Л.//ДАН СССР, 86 (1952), 86.
- 5. L.M.Faster, G.S.Gillespie, Т.H.Task//Водород в алюминии тритиевая авторадиография//Nucleonics (1963) <u>21</u>, №4, 79284
- 6. R.Brondeur, J.P.Fidelle, H.Auchere//Экспериментальное доказательство роли дислокаций в транспорте водорода, Congr. In Paris (1972), <u>1</u>, 106
- 7. Е.Ф.Кочмар, Р.И.Ванькович, И.И.Сидорак,В.М.Сидоренко//Аппаратура для определения нестационарных потоков водорода, диффундирующего через мембрану//ФММ (1971) №6.
- Б.Ф.Качмар, Р.И.Крипякевич, Р.И.Ванькович, Б.М.Сидоренко, И.Б.Семчишин//Аппаратура для определения водородопроницаемости материалов//ФХММ (1970), №4
- А.А.Горюнов//Исследование газопроницаемости гибких герметичных разделительных элементов в условиях статического и циклического нагружения с целью определения- работоспособности и оптимальных режимов работы вакуумных вводов движения// Диссертация на соиск. учёной степени к.т.н. Москва, МИЭМ, 1978 г.
- 10. P. Koss//Acta Phys. Austriaca <u>26</u> (1962), №2-3, 251.

- 11. А.П.Бровко, Диссертация на соискание к.х.н., МГУ, Москва, 1980 г.
- 12. А.Г.Хахулин//Использование метода радиоактивной газовой метки для изучения процессов, происходящих в серебре при нагревании//дипломная работа, МГУ, Москва, 1975 г.
- 13. F.S.Buffington, M.Cohen//Trans. Amer. Inst. Min (Metal), Eng. 194 (1952) 859
- 14. N.Ujiiye, B.L.Auerbach, M.Cohen, V.Griffits//Acta Met, 6 (1958) 68.
- 15. A.F.Forestierl, L.A.Gerifallo//J.Phys.Chem.Solids, <u>10</u> (1959) 99.
- 16. T.Lin, H.G.Drichamer//J.Chem.Phys. 22 (1954) 312
- 17. N.H. Nachtrieb// W.A.D.C. Tech. Rep. (1954) 55-68
- 18. J.Detit, N.H.Nachtrieb//J. Chem.Phys., 24 (1956) 1027
- 19. W.Iost, G.Nechlep//Z.Phys.Chem., <u>34</u> (1936) 348.
- 20. K.Nirano, M.Cohen, V.Averbach, N.Vjiie//Trans. Met.Sos. AIME, 222 (1963) 960
- 21. Лариков Л.Н., Макара А.М., Назарук А.Т., Фельченко В.М.//ФиХОМ (1974), №4, 113
- 22. Лариков Л.И., Фельченко В.М., Мазаренко В.Ф., Гуревич С.М., Харченко Г.К.//Аномальное ускорение диффузии при импульсном разрушении металлов//ДАН СССР, Технич. Физика, <u>221</u> (1975) №5, 1073.
- 23. Wassan R., Dorn E.//J.Appl.Phys. <u>36</u> (1965) №1, 222
- 24. Ruoff A.L.//J.Appl.Phys. <u>38</u> (1967) №10, 3999
- 25. Хирт Д., Лоте И.// Теория дислокаций, М., Атомиздат, 1972.
- 26. Бокштейн С.З., Емельянова Т.А., Кишкин С.Т., Мирский Л.М.//Изв. АНСССР, металлы (1968) №5, 144.
- 27. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов., М., Металлургия, 1971 стр. 496.
- 28. Любов Н.Л, В кн. "Подвижность атомов в кристаллической решётке// "Наукова думка", 1965, стр.61.
- 29. А.П.Бровко. Диссертация.
- 30. Fenerstein S., Jahn J.M. Десорбция, вызванная напряжением, из алюминия, магния и молибдена// J.Appl. Phys. <u>40</u> (1969) 3334.
- 31. Голытов В.А., Гельд П.В., Левченко В.П. Водородопроницаемость отожжённых и деформированных углеродистых сталей со структурой зернистых цементитов//ФХММ, №5 (1969), 588 591.
- Гельд П.В., Кошелева В.D., Гольцев В.А. Влияние базового и внешнего наклёпа на скорость проникновения дейтерия и водорода в железо-никелевых сплавах. ФХМ, <u>3</u> (1966) 314 - 376.
- 33. Кодес Е.С., Гельд П.13., Сквирская З.С., Лапина Т.П. Влияние деформации и последующего отжига на водородопроницаемость сплава железа с хромом, ΦХММ, <u>25</u>, №4 (1968) 696 701.
- 34. Левченко В.П., Гольцов В.А., Гельд П.В. Водородопроницаемость отожжённых и деформированных сталей со структурой пластического перлита.
- 35. Крипякевич Р.М. и др. Влияние напряжений на водородопроницаемость меди, ковара и их сплавов с керамикой, ФХММ (1970) №3, 103-105.
- 36. Арчаков Ю.Н., Гребеников И.Д., Звездин Ю.И. Влияние напряжений на водородопроницаемость жаропрочных материалов (1969) №5 (1969) 613-14.
- Качмар Б.Ф., Крипякевич Р.И., Сидоренко В.М. Влияние механических напряжений на водородопроницаемость армко-железа при повышенных температурах// Сб. Наводораживание металлов и борьба с водородной хрупкостью", Москва, 1968.
- 38. Качмар Б.Ф., Ткачёв В.И., Крипякевич Р.М., Романив Б.Н. Водородопроницаемооть железа и стали при наличии растягивающих напряжений, ФХММ (1969) №5
- Крипякевич Р.К., Качмар Б.Ф., Сидоренко В.М., Бревинский В.Г., Осипов М.В. Влияние напряжений на водородопроницаемость меди и ковара и их сплавов с керамикой, ФХММ, (1970) №3, 103 - 105.
- 40. Качмар ЕЛ., Крипякевич Р.К., Сидоренко В.М. "Влияние механических напряжений на водородопроницаемость хромоникелевой стали XI8H10T при повышенных температурах, ФХММ, .№5, 1970
- 41. Сидоренко В.М., Ванькович Р.К., Качмар Б.Ф., Сидорак И.И., Крипякевич Р.И. Метод определения коэффициента диффузии водорода в металле, ФХММ (1972) №1, 96-99.
- 42. Качмар Б.Ф., Крипякевич Р.К., Сидоренко В.М. // The Effect of the Electric Field and Stress on Hydrogen Permeability of Certain Metals//1972// L'Hydrogene dans les Metaux, Congress international, Paris
- Сидоренко В.М., Качмар ГЛ., Борисова Н.С. Влияние деформаций и напряжений на диффузионные характеристики водорода в металлах, ФХММ, №5, 14 – 19.
- 44. Качмар Б.Ф. Влияние механической нагрузки на водородопроницаемость некоторых металлов при повышенных температурах//Автореферат диссертации на соискание у.с. к.т.н., Донецк, 1976.
- 45. Горюнов А.А. Исследование газопроницаемости гибких герметичных разделительных элементов в условиях статического и циклического нагружения с целью определения работоспособности и оптимальных режимов работы вакуумных вводов движения// Автореферат диссертации на соискание у.с. к.т.н., Москва,

МИЭМ, 1979 г.

- 46. Горюнов А.А., Александрова А.Т. Исследование газопроницаемости нагруженных тонкостенных оболочек//1У Всес. научно-технич. конференция "Физика и техника высокого вакуума", Ленинград; 1974.
- 47. Горюнов А.А., Александрова А.Т., Глебов Г.0.//Диффузия водород через сталь в условиях механической нагрузки//Электронная техника, серия металлы (1977), №8, 14 17.
- 48. Beck W., Bockvis J.O. Brun J.Me, Nanis L.// Водородопроницаемость металлов как функция напряжения, температуры и концентрации растворенного водорода//Proc.Roy. Soc., A. (1966), <u>290</u>, №421, 220 227.
- 49. Кодес Е.Е., Гельд П.Б., Гольцов Б.А. Влияние пластической деформации и отжига на водородопроницаемость железомарганцевого аустенита//ФММ (1967), <u>246</u>, 426 534.
- 50. Марычев В.А. Оценка коэффициента диффузии водорода в пластически деформированной зоне высокопрочной стали у вершины растущей трещины, ФХММ (1976), №1, 21-24.
- 51. Grimec H.H. The effect of Plastic deformation on the diffusion of hydrogen in nickel//Acta Metallurgica (1969) <u>7</u>, 782
- Szummer A., Janko A., Pielaszek H. Plastic Deformation of Nickel Cathodically Charget with Hydrogen Investigated by S.E.M.//Bulletin De L'Academic Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques (1971) <u>19</u>, 33
- 53. Александрова АЛ., Бекман И.Н., Горюнов Л.А. "Обезгаживание оболочки из стали I2X16II10T под действием механической нагрузки//Межвуз. сб. Технология производства электронных приборов, Труды МИЭМа (1978) №1, 112-120
- 54. Waisman J.L., Sines G., Robinson L.B. Диффузия водорода в титановых сплавах, обусловленная составом, температурой и градиентом напряжений//Metallurgical Transaction, 4 (1973) 291
- 55. Girifalco L.A., Grimes H.H.//Naca Tech. Note., №4408
- Girifalco L.A. Proceeding of the Metallurgical Society Conference (Dallas) 1963, 260, NJ. Gordon, Breach
 Дж.Л.Фаст// Взаимодействие металлов с газами// М. «Металлургия», 1975, 350 стр с илл.
 Халл Д.//Введение в дислокации// "Атомиздат", 1968.