

ФРАКТАЛЬНЫЙ СПЕКТР ЭНЕРГИЙ РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУР ДИФфуЗИОННО-АКТИВИРОВАННОЙ ВОДОРОДОМ СТАЛИ

Синергизм системы сталь - водород исследован на основе закона водородной повреждаемости. Открыт фрактальный спектр энергий разрыва структур с функцией самоподобия уровней $\Delta^{1/m}$. Показатель m изменяется по закону геометрической прогрессии, а постоянная Δ – универсальный безразмерный комплекс фундаментальных характеристик материала, контролирующий устойчивость кристаллической решетки, является квантом энергетического спектра. Установлена возможность энергетической параметризации структур. В физику прочности и материаловедение вводится понятие о фрактальной иерархии энергетических состояний структур стали.

В 80-е годы XX века исследователями осознана фундаментальная важность и необходимость учета синергизма систем металл - водород для нового подхода к пониманию и описанию практически всех эффектов и явлений, наблюдаемых в металлах и сплавах при их взаимодействии с водородом [1, 2]. Экспериментальное изучение кинетики (синергетики) влияния диффузионного движения водорода на механические свойства стали привело к оригинальным результатам, которые в обобщенном виде представлены феноменологическим законом повреждаемости: водород инициирует понижение сопротивления стали отрыву S (микросколу) пропорционально произведению параметра водородной повреждаемости материала (ω) и функции концентрации (активности) $\Gamma(c)$ водорода в металле [3-5].

$$\frac{S - S_n}{S} = \omega \times \Gamma(c), \quad (1)$$

где S_n – сопротивление отрыву наводороженной стали.

Параметр водородной повреждаемости (ПВП) – структурно-чувствительная характеристика материала, определяющая, как установлено [4, 5], эффективную энергию W активации разрушения (работу образования критической субмикротрещины отрыва).

$$\omega = \frac{kT}{W_{\text{акт}}} = \frac{kT}{\sigma \times V_{\text{акт}}} \quad (2)$$

Здесь kT – характерная тепловая энергия; $V_{\text{акт}}$ – активационный объем металл-водородного взаимодействия.

Функция $kT \times \Gamma(c)$ выражает локальный термодинамический потенциал водорода в металле, вид которого зависит от активности атомов внедрения. При нестационарной диффузии (случай обратной водородной хрупкости) и для водорода в связанном ловушками состоянии (необратимая водородная хрупкость) функция $\Gamma(c)$ аппроксимирована соответственно следующими эмпирическими выражениями [3]:

$$\Gamma(c) = \exp(0,25c)^{0,5};$$

$$\Gamma(c) = (0,25c)^{0,5}, \quad (3)$$

где размерность концентрации $C \left[\frac{\text{см}^3}{100\text{г} * \text{мет.}} \right]$.

Сообщения о нелинейных эффектах, которые наблюдались в наших исследованиях стали при нестационарной диффузии водорода, сделаны на Международном симпозиуме по фракталам и прикладной синергетике [6]. В данной работе синергизм системы сталь - водород анализируется на основе закона водородной повреждаемости.

Из уравнений (1-3) следует, что водородная хрупкость (ВХ) стали – синергетический эффект, при котором нарушаются линейные принципы аддитивности и суперпозиции. Свойства стали (параметр (ω) и функция активности водорода $\Gamma(c)$) при ВХ не суммируются, а перемножаются. Термодинамический потенциал водорода в металле нелинейно зависит от концентрации.

Экспериментально установлено, что энергия активации нестационарной диффузии водорода в стали в три раза меньше энергии активации диффузии осевшего на ловушках водорода [7]. Нестационарный водород гиперподвижен. При комнатной температуре его коэффициент диффузии в α – железе на 12-13 порядков выше, чем других примесей, и в 10^{20} - 10^{30} раз превышает коэффициент самодиффузии атомов железа [2]. Для объяснения гиперподвижности привлекаются квантовые представления о туннельных состояниях внедренного водорода. Одна из возможных схем туннелирования в ОЦК-решетке представлена кольцами в плоскости (100) с центром на октапозиции и дальними переходами между кольцами через треугольные поры [8]. В ОЦК-решетке перенос водорода – процесс анизотропный и локализован таким образом, что тонкая структура феррита, по данным рентгеноструктурного анализа, реагирует преимущественно по плоскости скольжения [9]. Идея локализации водорода в ОЦК-решетке и в местах кон-

центрации структурных несовершенств обсуждалась исследователями [10, 11]. Однако впервые представление о локализованных активационных объемах металл-водородного взаимодействия положено в основу модели водородной хрупкости и отражено в законе водородной повреждаемости стали [4, 5]. Уравнения (1, 2) позволяют рассчитать объем $V_{\text{акт}}$. Локализованные металл-Н состояния изменяют характеристики тонкой структуры феррита, создают анизотропно ориентированные микронапряжения, которые релаксируют по различным механизмам [9]. В металлах при диффузии водорода локализованные металл-Н состояния играют ту же роль, что и атом-вакансионные возбужденные состояния деформированного металла [12]. Металл-Н состояния – микрообласти кооперативных диссипативных взаимодействий. Они являются источниками сигналов акустической эмиссии и фононных, в том числе автоколебательных эффектов [5, 13, 14]. Металл-Н состояния взаимодействуют с полем внешних напряжений и несут информацию об активационных параметрах процессов микродеформации и разрушения.

Расчет активационных параметров $W_{\text{акт}}$ и $V_{\text{акт}}$ при хрупком разрушении выполнен по уравнению (2) и опубликованным ранее данным о водородной повреждаемости стали [3]. При расчете $V_{\text{акт}}$ исходили из модели микроскопа: разрушение отрывом происходит при достижении напряжений предела текучести $\sigma_{0,2}$ [4]. Результаты представлены в табл. 1.

По полученным значениям $V_{\text{акт}}$ можно заключить, что металл-Н состояния – это области атомных кластеров, объем которых зависит от структуры материалов и изменяется от нескольких до сотен элементарных ячеек кристалла.

Ранее [4, 5] исследованы две физические модели взаимодействия мигрирующего водорода с металлом и рассеяния свободной энергии: кинетическая флуктуационная модель накачки фонами критических дилатонов с микроразрывом металла при напряжениях сопротивления отрыву $S = \sigma_{\text{мах}}$ и структурная модель индуцированных водородом микронапряжений, которые снижают эффективное напряжение $\sigma_{\text{эф}}$ сдвига дислокаций и облегчают зарождение критической субмикротрещины скола. Кинетическая модель ВХ предполагает, что хрупкое разрушение происходит по механизму взрыва критических дилатонов и образования микротрещин, а структурная модель исходит из ведущей роли предварительной пластической деформации.

По кинетической модели параметр водородной повреждаемости равен

$$\omega = \frac{kT}{S \times V_{\text{акт}}} = \frac{kT}{S(na^3 / \Omega)}, \quad (4)$$

где $n = \Lambda / a$ – число деформированных связей в дилатоне с длиной свободного пробега фононов Λ ; a – постоянная решетки; Ω – термодинамический параметр Грюнайзена.

В структурной модели микроскопа ПВП определен выражением

$$\omega = \frac{kT}{\sigma_{\text{эф}} \times V_{\text{акт}}} = \frac{kT}{\sigma_{\text{эф}} \times 5V^3 n}, \quad (5)$$

где n – число структурных единиц деформации.

Кинетическая модель предсказывает, что максимальная водородная повреждаемость стали определяется параметром Грюнайзена и равна $\omega_{\text{мах}} = 0,3 - 0,4$. Такую повреждаемость имеет высокопрочная сталь (см. табл. 1).

Модель микроскопа предсказывает снижение ω с уменьшением размера зерна, что экспериментально подтверждено на стали 20 [4].

Результаты расчета параметра ω по уравнениям (4) и (5) численно совпадают, если за n принять одну и ту же величину и считать $a \approx b$. В таком случае подтверждается известная концепция Л. Жильмо: удельная работа разрушения равна предельной удельной работе деформации материала [15], т. е.

Таблица 1. Параметр водородной повреждаемости (ω) и активационные характеристики хрупкого разрушения стали *

| № п/п | Сталь | S, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | ω , % | $W_{\text{к}}$ | | $V_{\text{к}}$ | |
|-------|--|--------|----------------------|--------------|----------------|--------------------|----------------------------------|-------------------|
| | | | | | эВ | МДж/м ³ | $\times 10^{-30}$ м ³ | |
| 1 | 30 ХМА, закалка и отпуск 400 ⁰ С | 2200 | 870 | 30 | 0,09 | 1170 | 16 | 3b ³ |
| 2 | AISI 4340 | - | 1720 | 30 | 0,09 | 1170 | 8 | 1,3b ³ |
| 3 | Низкоуглеродистая Si-Mn-Cr сталь | - | - | 20 | 0,13 | 1760 | - | - |
| 4 | 18ХГМФ, отпуск 740 ⁰ С | 1500 | 650 | 18 | 0,14 | 1950 | 36 | 6b |
| 5 | Железо техническое, охлаждение с 900 ⁰ С в воде | - | - | 16 | 0,16 | 2190 | - | - |
| 6 | Сталь СМЗ | - | - | 15 | 0,17 | 2340 | - | - |
| 7 | Феррит с 10% Ni, отжиг | - | - | 15 | 0,17 | 2340 | - | - |
| 8 | НТ 80 | 2100 | - | 14 | 0,185 | 2510 | - | - |
| 9 | Сталь 20, нормализация Х46, | 960 | 300 | 5 | 0,52 | 7022 | 276 | 44b ³ |
| 10 | контролируемая прокатка | 1150 | 380 | 2,8 | 0,93 | 12540 | 389 | 62b ³ |
| 11 | Низкоуглеродистая | 600 | - | 2,5 | 1,04 | 14050 | - | - |
| 12 | 30ХМА, улучшение | 1630 | 670 | 2,6 | 0,99 | 13500 | 238 | 38b ³ |
| 13 | Сталь 20 с ячеистой субструктурой после ВЗТО | 1050 | 350 | 1,5 | 1,73 | 23400 | 790 | 126b ³ |

* Примечание. Вектор Бюргерса $b = 2,5 \times 10^{-10}$ м; $kT = 4,14 \times 10^{-21}$ Дж = 0,026 эВ, температура комнатная; ВЗТО – взрывная и термическая обработка.

$$\frac{\sigma_{\max} \times n \times a^3}{\Omega} = \sigma_{\text{эф}} \times n \times 5a^3 \quad (6)$$

Из (6) следует, что на микроуровне ведущими могут быть как процессы разрушения, так и деформации в соответствии с представлениями [15].

Соотношение (6) устанавливает взаимосвязь между микропластической деформацией и разрушением: переход от одного процесса к другому означает изменение на порядок значений активационных объемов, что подтверждено данными табл. 1. Ситуация определяется работой микропроцессора, величину которой оценивает ПВП по уравнению (2).

Следовательно, при ВХ высокопрочной стали наиболее вероятно реализуется фононная флуктуационная модель разрушения, а пластичные стали разрушаются в соответствии со структурной моделью микроскопа. Таким образом, закон водородной повреждаемости (1-3) позволяет выявить ведущие атомные механизмы процессов.

В работе [14] выдвинута автоколебательная концепция предразрушающего состояния твердых тел, согласно которой перенос в материале дефектов кристаллического строения эквивалентен жесткому режиму возбуждения колебаний элементарных объемов вблизи дефектов кристаллической решетки как открытых термодинамических систем. Эти объемы представляют собой релаксационные генераторы с двумя масштабами времени: продолжительностью медленных и быстрых процессов релаксации. Спектр энергий W автовозбуждений напоминает закон дисперсии возбуждений в квантовой жидкости. При малых импульсах p спектр возбуждений имеет фононный характер $W \approx v \times p$ (здесь v – скорость звука), а при больших – характер свободных частиц $W \approx \frac{p^2}{2m}$. Автоколебательная модель объясняет закономерности акустической эмиссии в твердых телах и рассматривает разрушение как коллективный эффект авторезонанса – результат разрыва интерферирующими автовозбуждениями наиболее напряженных связей.

По нашему мнению, автоколебательная модель реализуется при ВХ высокопрочной стали по механизму генерации избыточных фононов и учтена уравнением (4).

В материаловедении интенсивно развивается фрактально-синергетический подход к анализу деформации и разрушения и тестированию устойчивости структур в конструкционных материалах [15, 16]. В нагружаемом металле процессы структурных изменений носят многоуровневый характер (микро-, мезо- и макро-) и обуславливают мульти-

фрактальную природу пластической деформации и разрушения. Для описания микрокластеров подходят параметры, контролирующие устойчивость кристаллической решетки. Такими параметрами являются максимальные значения напряжений на сдвиг τ и на отрыв S для данного сплава, связанные с модулями упругости и термодинамическими константами плавления – скрытой теплотой плавления L и плотностью внутренней энергии H при температуре плавления, учитывающей колебания атомов [15]. Отношение $\frac{\tau}{S}$ характеризует критическое состояние микрокластера при достижении им неустойчивости.

Согласно [15]

$$\frac{\tau}{S} = \left[\frac{W_d^c}{W_v^c} \times \frac{G}{E} \right]^{1/2} = \left[\frac{L}{H} \times \frac{G}{E} \right]^{1/2} = \Delta^{1/2} = \text{const} \quad (7)$$

Здесь W_d^c – критическая плотность энергии дисторсии (изменения формы);

W_v^c – критическая плотность энергии дилатации (изменения объема);

G, E – соответственно модули сдвига и нормальной упругости для неповрежденного материала; Δ – названа постоянной разрушения материала.

Безразмерная постоянная Δ обладает свойством универсальности и инвариантности к химическому составу сплава (для сплавов на одной и той же основе), исходной структуре и условиям деформирования [15].

Теория фракталов базируется на рассмотрении связи между целым и его частями, определяющей размерность самоподобия множеств [15]. Выявлен ряд важных особенностей процессов эволюции нелинейных динамических систем, испытывающих бифуркации: закон Фейгенбаума масштабной инвариантности фрактальных структур; исследована пропорция «золотого сечения» и т. д. [15].

Постоянная разрушения Δ (7) позволила разделить металлы на три группы, в каждой из которых значение Δ согласуется с одним из значений обобщенного золотого отношения [15]. Так что комплекс $\left(\frac{L}{H}\right) * \left(\frac{G}{E}\right)$ для металлов и сплавов контролируется золотым отношением [15]. На металлах и сплавах подтвердилась идея Мандельброта о том, что фрактальная мера может быть представлена взаимосвязанными фрактальными подмножествами, изменяющимися по степенному закону с различными показателями [15].

В работе [15] для описания разрушения на всех уровнях использована функция вида $\Delta^{1/m}$ (независимо от абсолютных величин изучаемых параметров), позволяющая делать итерационные перехо-

ды. Показатель $m=1, 2, 4, 8$ изменяется по закону геометрической прогрессии. Установлен универсальный алгоритм адаптации структуры нелинейных систем к внешнему воздействию в виде [16]:

$$\frac{z_n}{z_{n+1}} = \Delta^{1/m}, \quad (8)$$

где z – предыдущие и последующие пороговые значения параметров, соответствующих упорядоченным структурным перестройкам; Δ – мера устойчивости структуры; m – мера упорядоченности.

Таким образом, синергетика предсказывает, что иерархическая смена диссипативных структур деформируемого материала на всех уровнях вплоть до разрушения инвариантна к внешним условиям. На микроуровне критериями предельного состояния материала являются спектры энергий активации процессов, термоактивационные параметры – показатели устойчивости. Можно предположить, что энергетические состояния структур данного класса материалов генетически взаимосвязаны через свойства кристаллической решетки.

С этих позиций выполнен анализ водородной повреждаемости стали. Использовали функцию самоподобия разрушения вида $\Delta^{1/m}$, в которой постоянная разрушения (7) для стали равна $\Delta = 0,11$ [15], и значения энергий активации разрушения структур, представленные в табл. 1. В результате получена универсальная зависимость:

$$\frac{W}{W_{\max}} = \Delta^{1/m}; m=1, 2, 4, \dots, 32, \dots \quad (9)$$

Здесь W_{\max} – максимальная энергия разрушения при ВХ, которую имеет сталь с ячеистой субструктурой, полученной в результате комбинированного воздействия на металл взрывного нагружения и термической обработки.

Результаты (9) оформлены на рисунке, из которого видно, что существует дискретный фрактальный спектр энергий активации разрушения структур стали. Фрактальный спектр энергий контролируется комплексом Δ через функцию самоподобия разрушения $\Delta^{1/m}$. Стали различных марок и структурных состояний после различных технологических и термических обработок распределились по дискретным значениям энергий активации микродеформации и разрушения. Комплекс Δ является безразмерным энергетическим квантом, а показатель степени m – квантовым числом.

В табл. 2 в соответствии с данными табл. 1, рисунком и соотношением (9) представлены фрактальные уровни энергий и локальные объемы активации микродеформации и разрушения стали

при испытании на отрыв. Здесь же на основании сопоставления полученных активационных характеристик и опубликованных различными авторами результатов идентифицированы возможные механизмы ведущих элементарных процессов.

Структуры стали образуют иерархический ряд энергетических состояний. Каждое энергетическое состояние – результат диссипативных процессов перестройки и адаптации структуры к внешним воздействиям, однако ситуацию контролируют свойства кристаллической решетки. Водород при диффузионном движении зондиру-

Таблица 2. Фрактальный спектр эффективных значений энергий разрыва и идентифицированные механизмы перестройки структур диффузионно-активированной водородом стали

| Уровни энергий, эВ | v_n | Исходная структура стали | Опубликованные данные | | |
|---|--------------------|--|-----------------------|--|---------------------|
| | | | w_n , эВ | механизмы процессов | источник информации |
| $w_0 \leq 0,09$ | $(1 \div 3)b^3$ | бейнит | энергия фононов | фононная накачка дилатонов и их разрыв | [17] |
| $w_1 = 0,19$ | $(6 \div 10)b^3$ | неоднородная структура (сталь 18ХГМФ) | 0,18 | взаимодействие водорода с точечными дефектами; дислокационный | [11] |
| | | | 0,13÷0,28 | | [18] |
| $w_2 = 0,57$ | $(20 \div 44)b^3$ | мелкозернистый феррито-перлит нормализованной стали 20 | до 0,5 | дислокационный; взаимодействие водорода с высокоугловыми границами | [18] |
| | | | 0,55÷0,6 | | [11] |
| $w_3 = 0,99$ | $(38 \div 62)b^3$ | троостит; структура контролируемой прокатки стали Х46 | 0,8÷1,0 | дислокационный на межфазовых границах | [11] |
| $w_4 = 1,3$ $w_5 = 1,5$ $w_6 = 1,6$ | - - $126b^3$ | - - ячеистая структура феррита стали 20 после ВЗТО | - - >1 | дислокационный и перколяционный | [16] |

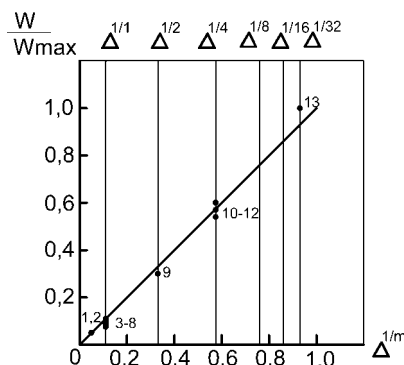


Рисунок. Фрактальный спектр энергий разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали.

$\Delta = \left(\frac{\tau}{S}\right)^2$ – постоянная разрушения, для стали равна 0,11-квант энергетического спектра; τ, S – максимальные значения напряжений на сдвиг и отрыв соответственно; W_{\max} – максимальное экспериментальное значение энергии разрушения; m – квантовое число; 1-13 – номера марок стали по табл. 1

ет в металле микрообласти (активационные объемы $V_{акт}$), которые ответственны за диссипативную перестройку структуры. Закон водородной повреждаемости – тот информационный источник, который позволил открыть фрактальную связь энергий разрыва структур стали. Установ-

лена возможность энергетической параметризации структур.

Таким образом, в физику прочности и материаловедение вводится новое понятие о фрактальной энергетической иерархии структурных состояний материала.

Список использованной литературы:

1. Савченко Э.А., Светличкин А.Ф., Петров В.А. Кинетика изменения сопротивления отрыву и механизм охрупчивания сталей при наводороживании // Защита металлов, 1978. - Т. XIV. – №3. - С. 270-274.
2. Диффузионно-кооперативные явления в системах металл-изотопы водорода: Сборник информационных материалов Первого Международного семинара «Металл-водород – 92». – Донецк, 1992. - Ч. I.– 124 с. – Ч. II - 50 с.
3. Савченко Э.А. Водородостойкость и критические концентрации гидрирования конструкционной стали // Изв. АН СССР. Металлы, 1986.– №5.– С. 153.
4. Савченко Э.А. Модель микроскопа при водородном охрупчивании стали // Изв. АН СССР, 1990. - №4, - С. 148
5. Савченко Э.А. Отклик конструкционной стали на водородное воздействие // Изв. РАН. Металлы, 1992. - №4 - С. 202-208.
6. Фракталы и прикладная синергетика: Тезисы докладов Второго Международного междисциплинарного симпозиума. – М.: Изд-во МГОУ, 2001. - 200 с.
7. Кикута Е. и др. Изучение водородной хрупкости и роль водорода в микроструктуре стали. Влияние взаимодействия водорода с дислокациями на водородную хрупкость стали / Перевод с японского языка статьи из журнала «Есэцу гаккайси», 1976. - Т. 45. - №12. - с. 1016-1021. - М.: ВЦП. – Перевод №А-31145,1977.
8. Birnbaum Н. К. Hydrogen in BCC metals. Internal fraction and ultrasonic attenuation in solids / Proc. 6 – th Int. Cont. Tokio, 1977. – p. 73-79.
9. Савченко Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита // Изв. РАН. Металлы, 1997. - №2. - С. 75-79.
10. Юхновский И.Р., Ваврух М.В., Стасюк И.В. Квантовые состояния примесей водорода в металлах / IV Всесоюзный семинар «Водород в металлах»: Тезисы докладов. – М.: МАИ, 1984.– Ч. I. - С. 7.
11. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металла. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
12. Панин В.Е., Егорошкин В.Е., Хон Ю.А., Елсукова Т.Ф. Атом-вакансионные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика, 1982. - №12. - С. 5.
13. Oriani R.A., Josephic P.H. Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen – assisted cracking of steel // Acta met., 1977. – V.25.-№9.-p. 979-988.
14. Бовенко В.Н. Основные положения автоколебательной модели предразрушающего состояния твердых тел // ДАН СССР, 1986.– Т. 286. - №5. – С. 1097-1101.
15. Иванова В.С. и др. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. - 383 с.
16. Иванова В.С., Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Пименов В.Н. Мультифрактальный метод тестирования устойчивости структур в материалах: Учебно-методическое пособие. – М.: Интерконтат Наука, 2000. - 54 с.
17. Журков С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел / Физика прочности и пластичности. – Ленинград: Наука, 1986. - С. 5-11.
18. Калачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. - 216 с.