УДК 620.192.3 : 621.78.06 : 539.196

О.Д. Сміян

Атомний механізм взаємодії речовини середовища з металом, що деформується

Інститут електрозварювання ім. С.О. Патона НАН України вул. Боженка, 11, м. Київ, 03150, тел/факс (044) 227-236

Виявлено новий фізичний ефект – поатомного руйнування молекул речовини середовища деформування дислокаціями (ПРСД), які виникають в ньому під час деформації металу, з наступним поглинанням ядрами крайових дислокацій вивільнених з молекул середовища атомів, транспортування їх в глибину твердого тіла та утворення з ними специфічних твердих розчинів або сегрегаційних скупчень. Теоретично обгрунтовано атомний механізм процесів, перебіг яких обумовлено явищем ПРСД. Отримано низку експериментальних даних, які підтверджують існування згаданого ефекту при взаємодії різних металів та сплавів з середовищами різного агрегатного стану та хімічного складу при різних швидкостях деформування твердого тіла. Встановлено, що для проявлення ефекту ПРСД необхідно мати на поверхні металу, що деформується, сформовану плівку з впорядкованою структурою молекул середовища, які руйнуються при утворенні в ньому дислокацій невідповідності під час деформації твердого тіла. Ефект спостерігався при пластичній, циклічній та імпульсній обробці твердих тіл.

Ключові слова: середовище, деформування, епітаксія, дислокація, поатомне руйнування, сорбція, розподіл, локальний мас-спектральний аналіз, Оже-спектрометрія.

Стаття поступила до редакції 25.01.2002; прийнята до друку 3.06.2002

I. Вступ

Деформування металів завжди відбувається в якомусь середовищі – газовому, рідкому або твердому (наприклад, при виготовленні надтонкого дроту мікронних товщин). Цей процес супроводжується поглинанням деяких хімічних елементів з середовища твердим тілом. Зазвичай під час цих процесів здійснюють контроль за зміною вмісту в металі водню чи кисню, які найбільше окрихчують значну кількість металів та їх сплавів. Контроль за можливою зміною концентрації інших хімічних елементів – компонентів хімічної речовини середовища (PC) – в металі в результаті деформації в цьому середовищі не здійснювався, хоча для статичного випадку (наприклад, при хіміко-термічній обробці) це проводилось неодноразово [1].

Процес поглинання домішок здебільше поділяють на 3 стадії – фізичну, хімічну сорбцію і дифузію. Вважається, що проходячи ці стадії РС поступово втрачає свою індивідуальність і вже на третій стадії припиняє своє існування, оскільки в металі дифундують не молекули та хімічні сполуки, а атоми, точніше їх іони. Отже, щоб мігранти з середовища могли попасти в середину металу, необхідно зруйнувати хімічну речовину цього середовища до окремих атомних складових. Відомо кілька механізмів дисоціації (руйнування, розпаду) багатоатомних хімічних сполук: термічна, радіаційна, електрохімічна, електрична, хімічна. При кліматичних температурах (-60 – +50 ° C) в нейтральному газовому чи рідкому середовищі за нормальних умов та звичайних обставин перелічені чинники на поверх-

ні твердого тіла не діють. Але якщо розпочати деформування металу, то через деякий час в його приповерхневих шарах з'являться "інородні" атоми, тобто ті, які входять до складу хімічної сполуки РС і відсутні у вихідному металі [2]. Отже, існує ще один механізм руйнації хімічних сполук РС, який діє лише під час пластичної деформації металу. Пошуки відповідної літератури з цього питання не дали позитивних результатів: процес транспорту атомів середовища в тверде тіло під час його деформації на атомному рівні не розглядався [3-8]. Ті нечисельні роботи, які були виконанні, стосуються лише впливу середовища на характер та особливості деформування металу, але автори не контролювали змін його хімічного складу [8]. В кращому випадку йшлося лише про те, що безпосередньо біля поверхні твердого тіла в зоні дії сил Ван-дер-Ваальса та ближче стає меншою енергія дисоціації РС, а теплота хемосорбції за величиною в кілька разів нижча за теплоту утворення відповідної хімічної сполуки.

II. Постановка питання

Тривалий час в IE3 ім. Є.О. Патона ведуться дослідження впливу різних чинників на вміст та розподіл домішкових та легуючих елементів в металах та по виявленню зв'язку цього процесу з локальними механічними властивостями матеріалу. Поступово стало накопичуватись все більше експериментальних даних, які свідчили, що під час деформації сорбується не тільки водень, але й інші атомні компоненти PC- C, O, Cl [9-17]. Пояснити це з відомих у фізиці та хімії позицій не вдалося. Більше того, після деформації в металі зареєстровано не тільки газові домішки проникнення (H, O, C, N), але й інші елементи – Са, Na, Р тощо. Отже, процес цей значно складніший.

Ймовірність адсорбції частинки твердим тілом тим більша, чим швидше розсіюється в кристалічній гратці металу енергія співудару частинки, яка налітає, та чим більша енергія пружного взаємозв'язку гратки з цією частинкою [18]. Дані умови легко досягаються на поверхні під час пластичної деформації, коли дислокації, що рухаються, відводять надлишкову енергію від поверхні в глибину металу. Проте, якщо припинити деформування останнього, то адсорбовані на його поверхні речовини стануть блокувати рух дислокацій та перешкоджати їх намаганням вийти на поверхню. Отже, безперервність захоплення атомів дислокаціями та транспортування їх в глибину металу забезпечує тільки безперервність генерації самих дислокацій, тобто динамічний процес деформування. До такого висновку ми прийшли ще в 1975 р. під час вивчення процесу наводнювання поверхні остяків стрілочних переводів з атмосферної вологи та буксового мастила [10,11] та при обробці металу вибухом [12-14]. До аналогічних висновків, але за інших обставин, прийшов в 1983 р і О.В. Клявін з співробітниками, які вивчали поглинання гелію кристалом LiF та його розподіл по глибині твердого тіла від поверхні адсорбції під час деформації стисканням при Т = 4,2 К [19]. Проте ні ми, ні Клявін не намагались виявити власне механізм захоплення дислокаціями атомів середовища твердим тілом під час його деформування.

Досі залишається не ясним, яким чином атоми, які входять до складних багатоатомних хімічних сполук -PC деформування – при відсутності необхідних загальновідомих умов перебігу дисоціації молекул цього середовища (наявності високих температур, перебігу необхідних хімічних реакцій, наявності електричного струму або радіаційного опромінення тощо) все ж розкладаються на окремі атоми, які й захоплюються дислокаціями; не зрозуміла й подальша доля залишків цих сполук (радикалів та окремих атомів). Для вирішення цих питань необхідно більш детально розглянути ситуацію на міжфазній поверхні метал-середовище.

III. Розробка феноменологічної теорії

Під час деформації в приповерхневих шарах металу постійно збільшується кількість крайових дислокацій, які виходять на поверхню контакту з зовнішнім середовищем [20]. Ядра цих дислокацій є енергетично ненасиченими, тому й стають активними центрами сорбції, притягуючи до себе позитивні іони різних хімічних елементів, з якими вони згодом утворюють домішкові атмосфери, сегрегаційні скупчення та тверді розчини Дислокації транспортують в глибину металу захоплені на поверхні вивільнені атоми (іони) хімічних елементів – продукти руйнування молекул середовища. Під час пластичного деформування кількість дислокацій в металі дуже швидко зростає: якщо у відпаленому металі густина дислокацій складала $10^{6}-10^{7}$ 1/см², то при значній пластичній деформації вона може сягнути до $10^{12}-10^{14}$ 1/см², а середня відстань між окремими дислокаціями скоротиться з долей міліметра до 100Å [21]. Але це – середньостатистичні цифри. В дійсності дислокації не розподіляються рівномірно як по об'єму, так і по поверхні металу, який деформується. Про це свідчать, наприклад, експериментальні данні по розподілу водню на поверхні зразка міді, яка деформується (рис. 1): в міс-



Рис. 1. Зміна вмісту та розподілу водню в поверхневих шарах зразка міді МО в результаті деформації розтягом з різним ступенем (10 %; 20 %; 30 %) в середовищі газоподібного водню [9].

цях зсуву та колективного виходу дислокацій на поверхню локальна концентрація водню підвищується.

Г.І. Дістлер та С.А. Кобзарьова [22] при вивченні дальності дії поверхневих сил в твердих тілах, які вони досліджували методом електронномікроскопічного декорування, виявили, що на поверхні твердих тіл активні центри сорбції являють собою структурні дефекти. Вони виявили, що існують два типи активних центрів на поверхні твердих тіл, одному з яких притаманна орієнтуюча дія. Це – епітаксійні центри з регулярною структурою. Автори вважають, що такі центри здатні створювати не окремі точкові вакансії, а їх скупчення [22]. Хоча за певних умов вакансії в об'ємі і можуть створювати регулярні системи типу граток вакансій, але їх скупчення все ж носять статистичний, випадковий характер на відміну від дислокацій, які під час деформування металу суворо орієнтовані за напрямком дії деформуючої сили. Тому ми вважаємо, що такими активними центрами орієнтуючої дії під час деформації мають стати скупчення не вакансій, а крайових дислокацій. Це цілком узгоджується з викладеною вище інформацією про блокування дислокацій міжфазною поверхнею [20].

Атомний механізм взаємодії речовини середовища...

			-		-
Молекула	Реакція	ΔН, кДж/моль	Молекула	Реакція	ΔН,кДж/моль
FeO	Fe+O	410,5	H_2^+	$H^+ + H$	255,2
O_2	20	439,4	${\rm O_2}^+$	$O^+ + O$	642,3
H ₂ O	H + OH	498,7	HCl	H + Cl	431,6
ОН	O + H	427,8	H_2S	H + HS	385
H ₂	2Н	432,1	HS	H + S	348,9
C ₂	2C	605	CH ₂	H + CH	430
СН	C + H	339	CH ₄	$H + CH_3$	435
N ₂	2N	945	AlO	Al+O	484,5
N_2^+	$N^+ + N$	842,7	TiO	Ti + O	662,9

Енергія розриву хімічних зв'язків деяких речовин та радикалів [28]

Відомо, що будь-яке тверде тіло за нормальних умов має на поверхні шар адсорбату. Помічено, що під час конденсації рідини на поверхні металу утворюється полімолекулярна структура з багатьох адсорбційних шарів, особливо, якщо рідина є полярною та має схильність до водневих зв'язків [18,23]. При цьому виникає цікаве явище – епітаксійне, тобто суворо орієнтоване, нарошування великої (до 1000 та більше) кількості адсорбційних шарів на поверхні адсорбенту. Відбувається це завдяки тому, що поверхневі адсорбційні сили передаються далі "естафетним чином" від шару до шару. На поверхні адсорбенту виникає плівка адсорбованої речовини з зовсім іншими властивостями, які значно відрізняються від властивостей "об'ємної" рідини. Наприклад, під час адсорбції конденсованої води на внутрішній поверхні кварцекапілярів Ø20 мкм утворюється плівка, вих в'язкість якої в 10-20 разів вища за в'язкість "об'ємної" води, що втягується в капіляр з резервуару [24]. З молекул води утворюється навіть регулярна структура типу кристалічної [25]. Підвищена в'язкість приповерхневих шарів різних водних розчинів з полярними молекулами під час адсорбції на пористих матеріалах (наприклад, на гідрооксидах або оксидах заліза) зберігається до Т = 373 К [26]. Структура примежових шарів рідини на поверхні твердих тіл така, що вона має пружні властивості, подібні до кристалічних твердих тіл [27]. У полярних речовин така пружна адсорбційна плівка має товщину від 600-900 Å, до 1-1,5 мкм, а в окремих випадках навіть до 10 мкм (!) [22]. Це в сотні разів перевищує радіус дії сил Ван-дер-Ваальса. "Об'ємна" рідина за певних умов теж може створювати на поверхні твердого тіла плівку з регулярною структурою, але її товщина не перевищує 5-6 молекулярних шарів [18]. Надалі для спрощення конденсовану воду з епітаксійною плівкою з псевдокристалічною граткою будемо називати структурованою, а "об'ємну", яка не має такої розвиненої гратки – звичайною, або неструктурованою. Орієнтована полімолекулярна адсорбція полярних молекул на металах пояснюється наявністю водневих зв'язків. В молекулах, що мають групу ОН, вони обумовлені асиметрією електронної густини [28], яка створюється неподільною парою електронів [29].

Таблиця

Але впорядковані структури з регулярним розташуванням молекул та атомів можуть утворюватись не тільки завдяки водневим зв'язкам, але й у відсутності як групи ОН, так і самого водню. У більш загальному випадку це може бути і місткова структура. Обов'язковою умовою створення згаданих псевдокристалічних граток (впорядкованих структур) є лише наявність неподільної пари електронів у атомів речовини, які утворюють епітаксіальну плівку. В цьому випадку при формуванні донорно-акцепторних зв'язків її атоми – донори (Н, Cl, F тощо) утворюють не один, а два чи три електронних зв'язки з сусідніми атомами [30]. Енергія місткових зв'язків (як міжмолекулярних) менша за енергію міжатомних зв'язків в молекулі. Наприклад, для димерів з хлорним зв'язком це зменшення складає 2,3 рази, а з водневим – 2 рази [31]. Отже, в структурованій воді мають існувати одночасно два типи зв'язків – міжатомні (в межах молекули води) та міжмолекулярні. Останні й забезпечують існування псевдокристалічної гратки цієї рідини. Відомо, що енергія водневого зв'язку дорівнює 17,7-35,5 кДж/моль, що в 15-20 разів менше за енергію ковалентних зв'язків, але більше за Ван-дер-Ваальсові сили (~4,18 кДж/моль) [29]. З іншого боку, основним структурним елементом згаданої гратки є група ОН і тому з певною засторогою таку структуру можна розглядати як полімер ОН, який "зшивається" водневими атомами. Якщо підходити з цієї точки зору, то можна припустити, що енергія руйнування структурованої води буде визначатись енергією руйнування саме групи ОН, а руйнування "звичайної" води – енергією руйнування H2O (таблиця).

Таким чином, на поверхні твердого тіла можуть конденсуватись відносно товсті епітаксіальні плівки рідини. За цих умов поверхню контакту рідини з твердим тілом можна розглядати як міжфазну поверхню взаємодії двох кристалічних систем - покриття та підоснови (матриці). З точки зору теорії міжфазних меж епітаксіального типу [32] важливим чинником такої взаємодії слугує ступінь невідповідності періодів кристалічних граток контактуючих систем, тобто не співпадання їх параметрів. Мінімальною енергія цієї системи буде за умови, якщо невідповідність періодів граток У не перевищує 4%. При невідповідності $\Psi > 12\%$ в системі виникає мережа дислокацій невідповідності [33]. Енергія таких дислокацій коливається в межах 77,3-94,7 кДж/моль.

Якщо зважити на те, що міжмолекулярна відстань в воді дорівнює 2,90 Å [29], а параметр гратки – α -Fe – 2,861 Å [34], то Ψ = 1,36 %, тобто невідповідність у контактуючих граток незначна. Отже, в даному випадку фактично утворюється псевдоморфна структура (рис. 2, а), яка згідно [32,33] сприяє



Рис. 2. Сполучення граток води (В) та металу (Ме): **а**- у вихідному стані, псевдоморфне; **б** - при пластичній деформації металу, пружне, з дисло-каційною компенсацією невідповідності.

росту саме епітаксійної плівки. При цьому на псевдогратку води діє сила стискання, що сприяє збереженню цієї гратки та її пружних властивостей. Коли під час деформації заліза (сталі) параметр гратки металу стає більшим за параметр псевдогратки

224

води, то на останню починають діяти вже сили розтягу. При $\Psi > 4$ % існуючих пружених сил взаємодії між псевдоморфними кристалічними гратками води та металу стає вже недостатньо і вони починають руйнуватись. Псевдоморфність граток щезає, а невідповідність між ними, яка вже перевищує 4 %, компенсується утворенням дислокацій невідповідності (ДН) (рис 2, б). Пружний зв'язок між атомами контактуючих граток відновлюється. Але якщо процес деформування безперервний, то такі акції - розрив пружних зв'язків між атомами молекул РС та атомами твердого тіла з утворенням чергової ДН та поновленням згаданих зв'язків – будуть повторюватись тим частіше, чим більшим буде пластичне деформування твердого тіла. Оскільки параметри псевдокристалічної гратки води є постійними за данної температури, то саме в воді й утворюються ДН під час пластичної деформації металу. з яким вона контактує. Відомо, що в кристалічній гратці твердого тіла утворення дислокації здійснюється частковим зсувом атомних напівплощин та розривом міжатомних сил взаємодії в її межах. За даних температурних умов такий стан може зберігатись досить тривалий час. При утворенні ж дислокації в псевдогратці води (в рідині – в загальному випадку) картина буде дещо іншою. Як і в попередньому випадку, зародження дислокації в псевдогратці води означає зсув напівплощин атомів в цій гратці та руйнування міжмолекулярних та міжатомних зв'язків з утворенням структурно вільних (які не входять до хімічних сполук та речовин) атомів (йонів) водню, радикалів ОН, а також продуктів руйнування цього радикалу – атоми водню та кисню. Енергії тільки однієї ДН $\{E_{\pi} = (77, 3-$ 95,4) кДж/моль} цілком досить для руйнування і місткових (E_м = 8,9 кДж/моль) водневих (E_в = 17,74 кДж/моль) зв'язків в цій гратці не одної, а кількох (3-5) молекул води. Однією з характерних особливостей такого руйнування молекул середовища на окремі структурно вільні компоненти (атоми) є те, що цей процес відбувається локалізовано, лише в місцях виникнення ДН і стосується тільки окремих молекул, а не всього об'єму РС. Відомі же процеси дисоціації чи розпаду речовин під дією температури, електричного струму чи радіаційного опромінення стосуються всього об'єму рідини. Хімічний розпад РС також відбувається по всій площі контакту, тобто в процесі розпаду водночас приймають участь багато молекул РС. В нашому ж випадку дія кожної дислокації невідповідності розповсюджується на обмежену кількість шарів молекул води вглиб і в межах однієї-двох. молекул (тих, які руйнуються) за шириною. Ось чому поява кожної такої дислокації означає руйнування обмеженої кількості міжатомних зв'язків в молекулі рідини, тобто по-атомну її деструкцію. При збільшенні невідповідності граток заліза та води понад 4 % кількість ДН в воді починає швидко зростати і при $\Psi > 12$ % утворюється вже ціла мережа таких дислокацій, процес руйнування молекул води на атоми значно прискорюється, а поглинання металом продуктів цього розпаду збільшується.

Другою характерною особливістю утворення ДН в епітаксійній плівці рідини на відміну від твердого тіла можна вважати коротку тривалість існування цього дефекту - з огляду на агрегатний стан речовини (рідина) та притаманної їй амплітуди коливань атомів в молекулі води навколо положення рівноваги. Отже, ріст такої ДН має бути обмеженим як у часі, так і у просторі. Звідси випливає, що обмеженою має бути і довжина ланцюжка молекул води, які руйнуються під час утворення та руху згаданої дислокації. Таким чином, не зважаючи на велику різницю в кількості впорядкованих шарів псевдокристалічної гратки структурованої та "звичайної" води (до 1000 разів) очікується значно менша реальна різниця в кількості водню чи кисню, яка може бути захоплена металом під час деформування в згаданих середовищах. Але якщо таке захоплення з різних причин не відбудеться, порушені при деструкції міжатомні та міжмолекулярні зв'язки відновляться.

Розподіл дислокацій, які утворюються, по перетину металу, що деформується, є неоднорідним і при пластичній деформації щільність крайових дислокацій зменшується в напрямку від зовнішньої поверхні в глибину в площині, нормальній до цієї поверхні, або від поверхні руйнування. Тому на поверхні контакту з зовнішнім середовищем під час деформації утворюються скупчення крайових дислокацій - можливі активні центри адсорбції та формування епітаксійних структур. Можливість переходу частини крайових дислокацій металу через міжфазну межу в псевдогратку рідини при наявності псевдоморфності є досить великою. Ось чому в цих місцях підвищена ймовірність руйнування молекул РС з наступним поглинанням вивільнених під час цього процесу атомів РС ядрами крайових дислокацій з подальшим транспортуванням цих атомів в глибину та утворенням з ними домішкових атмосфер, твердих розчинів і сегрегаційних скупчень.

Таким чином, <u>умовою розщеплення молекул середовища на атоми –</u> є наявність на контактній поверхні з одного боку структурованої рідини, а з другого – постійне (безперервне) утворення на ній дислокацій невідповідності. При відсутності деформації металу та дислокацій невідповідності руйнування PC не відбудеться.

Візьмемо інший випадок - взаємодію твердого тіла з твердим тілом. Така ситуація може спостерігатись в металі під час деформації при наявності в його об'ємі карбідів, оксидів тощо, тобто неметалевих включень (HB), які теж мають регулярну структуру, але з відмінною від матричного металу кристалічною граткою. Поверхню їх контакту також можна розглядати як міжфазну епітаксійного типу. Тоді з урахуванням вище викладеного слід очікувати руйнування НВ під час деформації металуматриці і переходу вивільнених атомів з речовини НВ до металу, тобто розчинення НВ. В принциповому плані ця ситуація тотожна попередній, але в даному випадку сили міжатомних зв'язків в твердій фазі (HB) значно більші, ніж у рідині, отже, поки що не можна ще стверджувати, чи вистачить енергії

деформування для саме такого руйнування НВ, тому що тут напруження та деформація не локалізуються (як при зародженні тріщин), а розподіляються в певному мікрооб'ємі. Розглянемо як приклад взаємодію матриці – α-Fe з HB – карбідом заліза Fe₃C. Параметри кристалічних граток: у α-Fe в ОЦК гратці а = 2,861 Å; для Fe₃C маємо: а = 4,5144 Å; b = 5,0767 Å; c = 6,7297 Å [34]. Діагональ в гратці α-Fe дорівнює 5,1015 Å, що практично співпадає з параметром b гратки карбіду (5,0767 Å); Ψ = -0,48 %. Отже, карбід заліза та ферит при контакті утворюють псевдоморфну структуру. На гратку карбіда, параметр в якого на 0,48 % менший за відповідний параметр заліза, буде діяти розтягуюча сила. Під час деформування параметри гратки заліза (а з ними й сила розтягу) збільшуються і починають руйнувати в карбіді міжатомні зв'язки. За цих обставин вуглець з карбіду має переходити до матриці вже як домішковий елемент і утворювати в залізі твердий розчин, а НВ повинно поступово руйнуватись, розчиняючись в металі матриці.

Ми вважаємо, що на контактній поверхні "епітаксійна плівка-підоснова твердого тіла" кінетична енергія деформації та дислокацій, що генеруються при цьому в металі та рухаються в ньому, енергія дислокацій невідповідності, енергія адсорбції та міжатомної взаємодії адатом-матричний атом аддитівні. Це дає можливість розрахувати перебіг процесу руйнування речовин середовища під час деформації металу. Але для таких розрахунків потрібно мати всі вищезгадані вихідні параметри. На жаль, ми маємо їх не в повному обсязі. Насамперед це стосується структурованої рідини, бо відповідні дослідження не проводились Що стосується "звичайних" речовин, то деякі данні вже були наведені вище, а частина – в таблиці. Не визначеною лишається й частинка енергії, яка витрачається безпосередньо на деформацію кристалічної гратки твердого тіла. Згідно з даними В.І. Хоткевича [35] під час деформації лише до 10 % вкладеної енергії витрачається безпосередньо на підвищення внутрішньої енергії кристалічної гратки, решта витрачається на нагрівання металу, внутрішнє тертя тощо. Правда, при малих ступенях деформації (менших за 4%) ця цифра зростає, але вона не ϵ сталою і потребує окремого визначення для кожного випадку.

Можна очікувати, що при збільшенні ступеня деформації металу буде зростати не тільки кількість генерованих в металі дислокацій, але й кількість центрів активної сорбції вивільнених атомів PC, а також кількість ДН та ефективність поатомного руйнування молекул середовища.

Якщо наведені вище теоретичні положення та оцінки є вірними, то слід очікувати, що під час деформації металу в середовищі локальна концентрація його атомних компонентів у металі, характер їх розподілу по глибині та глибина проникнення в метал повинні залежати від низки чинників, а саме: хімічного складу середовища (енергії руйнування цієї речовини), ступеню деформації, природи матеріалу матриці та компонентів середовища, тривалості процесу деформації, величини прикладеного



Рис. 3. Залежність вмісту водню в міді, деформованій в середовищах з різною величиною енергії розриву хімічних зв'язків при ступенях розтягу 0;5;10;20;30 %

навантаження, стеричного чинника.

IV. Експериментальна перевірка

Для перевірки висунутих вище теоретичних положень та оцінок було проведено прямий експеримент – у заданих умовах виконано відповідні вимірювання зміни локального вмісту окремих хімічних елементів. З цією метою проведено деформування різних металів та сплавів (армко-залізо, сталі Ст. 3, 20, 45, 12X1MΦ, 14X2ΓMP, X70, X18H10T, 09Г2МФБ, 15ГС, сплави міді МО, алюмінію АДО, В95пч, ніобію НВЦ, ЭЛН-1, титану ВТ-1-0, ОТ-4, ВТ-6 та інші) у різних середовищах (газах та їх сумішах, рідинах різного складу, склоподібних та кристалічних твердих тілах) з різними швидкостями деформування (від $\varepsilon = 1.6 \ 10^{-5} \ 1/c$ до $\varepsilon = 1 \ 10^{6} \ 1/c$) Вказаний діапазон охоплює швидкості деформування від пластичного течіння при статичному навантаженні до деформацій, які виникають при імпульсній обробці матеріалів (наприклад, при обробці вибухом). Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів, які перейшли з середовища в метал, здійснювався методами локального масспектрального аналізу з електронно-променевим [36] та з лазерним [37] зондами, а також методом Ожеелектронної спектрометрії (мікрозондування, сканування та мікропрофіліювання) відповідно на приладах ЭХО-4М (IE3, Україна), Об-768М (IE3, Україна) та на Оже-спектрометрі AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 (RIBER, Франція). Похибка під час вимірювань складала: на приладах ЭХО-4М та Об-768М - 8-10 % на рівні 10⁻ ⁶% мас. в шарі завтовшки 0,3 мм; на LAS-2000 – 15 % ат (з внутрішнім стандартом) на рівні 10^{-1} % в шарі завтовшки в 1-2 нм. Методами локального мас-спектрального аналізу визначали розподіл та вміст H, O, C, N; решту хімічних елементів, а також вміст О, С та N в приповерхневих шарах – методами Оже-електронної спектрометрії.

З метою виявлення особливостей перебігу процесу деструкції РС під час деформування контактуючого з нею металу, а також з метою перевірки

правильності висунутих вище теоретичних положень досліди проводилися в кількох напрямках: 1) відокремлення одного хімічного елементу (водню) від різних воденьвміщуючих середовищ з різною енергією їх руйнування (газоподібний водень, структурована та звичайна вода); 2) вплив величини напруження та ступеня деформації металу на поглинання та розподіл вивільнених при руйнуванні молекул середовища атомів домішок; 3) деформація металу в одному середовищі при одночасному контролі сорбції, міграції та розподілу в металі по глибині всіх складових атомів-компонентів РС; 4) сорбція атомів металу з розчинених в рідині середовища хімічних сполук; 5) взаємодія НВ, що знаходяться в об'ємі металу, з металом матриці, яка деформується. Нижче викладено найбільш цікаві результати цих досліджень по кожному з названих напрямків.

На рис. З наведено результати вимірів сорбції водню міддю при різних ступенях її деформації в середовищах газоподібного водню (А); вологого повітря (епітаксійної плівки структурованої води) (Б); водопровідної (звичайної) води (В). Найменша енергія розриву зв'язків у випадку А, найбільша – у випадку В. (табл.) У випадку Б метал має бути покритий конденсованою водою, тобто епітаксійною плівкою структурованої води. Прямих даних про величину енергії розриву зв'язків у структурованій воді нема. Оцінити її можна, на підставі даних по сорбції водню поверхнею металу за тих же умов деформації, що й для двох інших середовищ. На рис. 3 при ε = 30 % по стрілці на графіку визначено можливий рівень енергії руйнування структурованої води ~ 428 кДж/моль. Ця енергія за величиною співпадає з енергією розриву зв'язків групи ОН -427,8 кДж/моль. (табл.). Перевірка по кількості сорбованого водню при менших рівнях деформації (20, 10, 5%) також підтвердила саме ці значення енергії руйнування даної хімічної сполуки. Отже, висловлене вище припущення про можливу будову псевдокристалічної гратки води як полімерного кристала з ОН, "зшитого" воднем, має експериментальне підтвердження.

Атомний механізм взаємодії речовини середовища...



Рис. 4. Залежність вмісту водню в міді після деформації в газоподібному водні (1), структурованій (2) та звичайній (3) воді від ступеню деформації (а) та величини напруження розтягу (б). [38]



Рис. 5. Зміна вмісту кисню в ніобії (1) та сплаві НЦУ (2) після деформації металу в розрідженому кисні при T = 1373 K. [39]

При збільшенні ступеня деформації, як і очікувалось, збільшується і кількість сорбованого водню з усіх досліджених середовищ, причому, залежність концентрації водню в поверхневих шарах металу від енергії руйнування РС залишається лінійною в дослідженому діапазоні деформування міді (рис. 3). Привертає до себе увагу той факт, що найменше поглинання водню та найбільша величина напружень для досягнення того ж рівня деформації спостерігається при проведенні випробовувань у звичайній воді (рис. 4) [38]. Це свідчить, що зв'язок епітаксіальної плівки структурованої води з поверхнею металу більший, ніж у звичайної води, а тому дефекти структури, які виникають в металі під час деформації (дислокації та вакансії) частково передаються через міжфазну поверхню в епітаксійну плівку води, утворюючи в ній дислокації невідповідності, які й руйнують її молекули на компоненти. У випадку звичайної води шар впорядкованої структури в зоні контакту з поверхнею надто малий, тому й руйнування її молекул ускладнено. Звідси випливає ще один висновок: в разі відсутності згаданого епітаксійного прошарку (навіть тонкого, як у звичайній воді) процес поатомного руйнування РС стає проблематичним.

Наведені експериментальні дані по сорбції водню металом з різних воденьвміщуючих середовищ під час пластичної деформації міді повністю підтверджують висловлені вище припущення та зроблені висновки про можливий характер перебігу цього процесу в структурованій та в звичайній воді. Різниця в концентрації водню в металі, який деформувався в цих середовищах, як і очікувалось, не перевищувала 3 раз (рис. 3, 4),а концентрація його в твердому тілі зростала при збільшенні ступеню його деформації.



Рис. 6. Розподіл хлору по глибині від поверхні сплаву 36НКД після деформації в морській воді: 1 - вихідний стан; 2- після руйнування.



Рис. 7. Розподіл по глибині водню, вуглецю та кисню від поверхні зламу в результаті розтягу зразка сталі X70 в мурашиній кислоті.

Аналогічним чином повів себе і кисень під час деформації в його розрідженому середовищі сплавів ніобію. Криві, які відбивають зміну концентрації кисню в технічно чистому ніобії (1) та сплаві НЦУ (2) за умов експерименту теж близькі до лінійної залежності (рис. 5) [39].

Підтвердженням того, що під час деформації металу відбувається саме поатомне руйнування контактуючої з ним речовини свідчать дані, наведені на рис. 6, 7. В першому випадку (рис. 6) йдеться про деформацію в морській воді сплаву 36НКД, яка супроводжується поглинанням хлору, що був відсутній у вихідному металі. В другому – одночасно контролювалось поглинання C, O, H з мурашиної кислоти HCO₂H (в складі якої знаходяться всі ці хімічні елементи) поверхневими шарами металу (зразки зі сталі Х70) під час статичного навантаження і повільної деформації (39 годин) (рис. 7). В цьому досліді доречно було простежити також за впливом стеричного чинника на сорбцію металом домішки та на глибину її транспорту в твердому тілі, адже іонні радіуси водню, кисню та вуглецю складають відповідно 0,26; 0,60 та 0,77 Å. Розгляд кривих розподілу вказаних домішок по глибині металу підтверджує наявність такого впливу. Зокрема, глибина проникнення водню в метал складає ~ 8 мм, тоді як кисню - 2,6 мм, а вуглецю - лише 1,8 мм Контроль за їх вмістом та розподілом в металі здійснювався методом локального масспектрального аналізу на приладі ЭХО-4М.

Атомний механізм взаємодії речовини середовища...



Рис. 8. Розподіл кальцію по глибині від поверхні контакту після деформації сплаву титану ОТ-4 під плівкою мінерального масла.



Рис. 9. Оже-електронні спектри поверхні зламу армко-заліза, які отримані від ділянок, розташованих від поверхні прокатки на відстані 20 (1), 40 (2), 80 (3), 120 (4), 160 (5), 200 (6), 240 (7), 260 (8), 280 мкм (9).

Аналогічні данні було отримано і на сплаві титану, поверхня зразка якого під час деформації була вкрита з плівкою мінерального масла, яке вміщувало кальцій (рис. 8).

Для перевірки можливості по-атомного руйнування речовини при контакті двох різних по складу фаз, в одній з яких генеруються дислокації, дослідження проводили на зразках сталі 45 та армкозаліза, які мали в об'ємі відносно невеликі неметалеві включення – карбіди заліза Fe₃C. Взаємодія граток α-Fe та Fe₃C розглядалась вище, в теоретичній частині даної статті. Зразки з металу у вигляді стрижнів Ø1.2 мм з кільцевою проточкою-надрізом руйнували ударним вигібом при T = 123 К в надвисокому вакуумі (10-8 Па). Поверхня руйнування за цих умов лишається ювенільно чистою на протязі 17 годин (час осідання молекулярної плівки адсорбату). Отже, склад поверхні зламу не викривлявся під час вимірювань адсорбцією залишкових газів. Дослідження виконувалось Ожеметодом електронної спектрометрії, який дозволяє досить

чітко відрізняти вуглець, що входить до складу карбіду (в спектрі вуглецю на піку спостерігаються гребінці з боку малих енергій) від структурновільного (згаданого гребінця на піку вуглецю нема) (рис. 9). З розгляду представлених на рис. 9 спектрів Оже [17] досить чітко простежується поступовий перехід вуглецю з карбіду до твердого розчину, що фіксується під час сканування мікрозондом Оже від центральної частини зразка, де деформація була найменшою, до зовнішньої поверхні, де густина дислокацій була найбільшою. Отже найактивніше діяли ДН, руйнуючи (розчиняючи) карбід. Для підтвердження факту руйнування (розчинення) саме карбіду заліза використовували рентгеноструктурний фазовий аналіз на дифрактометрі ДРОН-3 [17]. Нами було враховано той факт, що глибина проникнення рентгенівських променів залежить від довжини їх хвилі та енергії. На рентгенограмах від поверхні прокатки (рис. 10), які були отримані в Cr K_a (глибина проникнення до 8 мкм) та Fe Ka – випромінюваннях (глибина проникнення 12 мкм)

О.Д. Сміян



Рис. 10. Рентгенограми від поверхні прокатки армко-заліза, які були відзняті в Cr K_{α}(1), Fe K_{α}(2) та Со K_{α} – випромінюваннях (3) [17]

присутні тільки дифракційні лінії α-Fe. Дифракційні лінії, які відповідають карбіду заліза типу Fe₃C, з'являються лише на рентгенограмах, які були отримані в Со К_α-випромінюванні, глибина проникнення якого складає 20 мкм. [17]. Отже, рентгеноструктурний фазовий аналіз засвідчив, що на глибині до 20 мкм від поверхні прокатки відбулося повне розчинення карбідів в об'ємі металу, а не лише в прилеглих до меж зерен ділянках, як можна було б очікувати, якщо спиратися тільки на данні вимірів Оже-електронної спектрометрії. Кількісні результати вимірювань методом Оже-електронної спектрометрії, подано на графіках рис. 11. Вони свідчать про те, що процес розчинення карбіду заліза дислокаціями під час пластичної деформації - то є поступовий процес і його дієвість залежить від ступеню деформування металу. В досліджених зразках армко-заліза та сталі 45 ці процеси відбуваються в приповерхневому шарі металу завтовшки до 280 мкм. На більших глибинах карбіди заліза лишаються неушкодженими. Цими дослідами підтверджено не тільки висловлену вище теоретичну можливість розчинення НВ під час деформації матричного металу, але й схему розташування гратки Fe₃C на гратці α-Fe, яка була описана вище лише на підставі міркувань мінімальної енергії системи, що досягається при найменшій невідповідності між цими гратками.

Ми вважаємо, що даних, наведених в цій статті, цілком достатньо, щоб впевнитись в тому, що вони відбивають реальні процеси, які відбуваються в зоні контакту речовини середовища з металом, що деформується. Результати вимірювань під час експериментів свідчать, що викладені на початку статті теоретичні положення про можливий атомний механізм цього процесу повністю підтверджується в прямому експерименті.

V. Заключення

Таким чином, виявлено новий фізичний ефект, який полягає в тому, що в процесі пластичної деформації металу дислокації, що утворюються у твердому тілі, спричиняють поатомне руйнування (розщеплення) хімічних сполук, які або знаходяться в об'ємі металу (неметалеві включення) або контактують з його зовнішньою поверхнею (середовище деформування – газ, рідина), сорбуючи ядрами крайових дислокацій вивільнені атоми речовини середовища і транспортуючи їх в глибину металу, де



Рис. 11. Перерозподіл вуглецю по перетину зразка (поверхні зламу) від зовнішньої поверхні в глибину після деформації сталі Ст.45 (1) та α-Fe (2).

утворюють сумісно з ними специфічний твердий розчин. Ефект отримав робочу назву ПРСД (поатомне розщеплення речовини середовища дислокаціями).

При використанні цього ефекту виникає можливість часткового або повного розчинення карбідів, оксидів та інших НВ в металі під час пластичної деформації, насичення металу компонентами середовища деформування (газового, рідинного). Завдяки дії ефекту ПРСД сорбція металом домішкових елементів під час пластичної деформації значно інтенсифікується і може в кілька разів перевищити їх розчинність в даному металі в рівноважному стаціонарному стані [9,38]. Ефективність процесу залежить від здатності матеріалу до пластичного деформування, хімічного складу середовища деформування та природи його складових, хімічного складу та дисперсності НВ та інших чинників. В усіх випадках пластичні характеристики середовища та матриці повинні істотно відрізнятись. Ефект спостерігався на сталях різних марок та на різних сплавах (Nb, Cu, Pd, Ті тощо), під час деформації в різних середовищах (газові та рідинні різного складу, тверді), під час зварювання плавленням, ударного, вибухом тощо.

Наслідки дії виявленого нового фізичного ефекту – ПРСД – необхідно враховувати під час проведення різного роду випробовувань (механічних, корозійних), при обробці металу різанням, при прокатці, при обробці та зварюванні вибухом, під час експлуатації металевих виробів тощо – скрізь, де присутні навантаження, які можуть викликати у металі генерацію крайових дислокацій, та середовища, в склад яких входять не тільки водень чи ки-

сень, а й інші хімічні елементи. Дію останніх на службові характеристики матеріалів досі не враховували, бо не очікувалось їх поглинання металом і не контролювався їх склад в приповерхневих шарах металу.

VI. Висновки

1. Виявлено новий фізичний ефект – поатомне розщеплення речовини середовища дислокаціями під час деформації твердого тіла (ПРСД), дано його теоретичне обґрунтування та зроблена експериментальна перевірка на різних металах, сплавах, середовищах, швидкостях деформації з використанням методів локального мас-спектрального аналізу та Оже-електронної спектрометрії для контролю процесу переходу окремих хімічних елементів з середовища в метал, їх вмісту та розподілу в ньому по глибині.

2. Запропоновано: а) новий погляд на структуру конденсованої рідини (води) на поверхні твердого тіла; б) атомний механізм переходу окремих хімічних елементів з молекул речовини середовища в тверде тіло під час деформування останнього.

3. Висунуто гіпотезу, підтверджену експериментальними вимірюваннями, за якою руйнування молекул речовини середовища здійснюється дислокаціями невідповідності, які виникають на міжфазній поверхні "речовина середовища-метал" в місцях скупчення крайових дислокацій, що генеруються в металі під час його деформування.

[1] А.Н. Минкевич. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Машгиз, М, 491 с. (1985).

- [2] О.Д. Смиян. Поглощение водорода и других химических элементов среды в процессе деформирования металла // Ш Межд. конф. по водородной обработке материалов ВОМ-2001, Изд. ДГТУ, Донецк, сс. 352-356 (2001).
- [3] В.И. Лихтман, П.А. Ребиндер, Г.В. Карпенко. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. Изд. АН СССР, М., 207 с. (1954).
- [4] С.Н. Красневский, Е.М. Макушок, В.Я. Щукин. *Разрушение металлов при пластическом деформировании*. Наука и техника, Минск, 173 с. (1983).
- [5] Г. Джонсон. Влияние среды на разрушение высокопрочных материалов // Разрушение. Инженерные основы и воздействие внешней среды. 3, сс. 730-775. Мир, М., (1976).
- [6] К.Д. Щукин, Б.Д. Сумм, К.В. Горюнов. О роли межатомных взаимодействий в адсорбционном понижении прочности металлов // Докл. АН СССР, **167**(3), сс. 631-634 (1966).
- [7] Г.В. Карпенко. Вплив водню на механічні властивості сталі. Вид. АН УРСР. Київ, 71 с. (1960).
- [8] В.И. Трефилов, Е.М. Медведев, А.С. Кириллов, А.И. Захарченко. Влияние охлаждающей среды на низкотемпературную скачкообразную деформацию железо-хромоникелевых сплавов Препринт ФТИНТ АН УССР, Харьков, 10 с. (1975)
- [9] Л.К. Босак, Е.И. Буткова, О.Д. Смиян. Изучение особенностей сорбции во-дорода твёрдым металлом применительно к ЗТВ при сварке меди // *Автоматич. сварка*, **8**, сс. 36-38 (1988)
- [10] Н.М. Аптекарь, С.Л. Бабченко, Г.М. Воробьёв, Г.В. Яшная, О.Д. Смиян. Исследование наводороживания деталей из стали Г13Л в процессе эксплуатации // ФХММ, 6, сс. 37-39 (1975).
- [11] О.Д. Смиян. Массоперенос водорода в металле под воздействием ударной повторно-переменной нагрузки //ФХММ, 3, сс. 29-32 (1983).
- [12] О.Д. Смиян, Л.О. Женни-Майская, В.В. Цуменко. Масс-спектрометрическое исследование сорбции металлом газов воздуха из сгустка ударно-сжатого газа при сварке взрывом // Третья Всесоюзная конф. по масс-спектрометрии. Изд. СКБ АП АН СССР, Ленинград, с. 33 (1981).
- [13] О.Д. Смиян, Л.О. Женни-Майская, Л.С. Гаврилюк. Влияние обработки ме-таллов взрывом на содержание и перераспределение водорода // Сварка взрывом и свойства сварных соединений. Межвузовский сб. научн. тр., Изд. ВПИ, Волгоград, с. 129-137 (1986).
- [14] О.Д. Смиян, Л.О. Женни-Майская, В.И. Лысак., В.С. Седых, Ю.П. Трыков, В.В. Цуменко. Распределение кислорода, азота и углерода в зоне соединения ме-таллов, свариваемых взрывом // Автоматич. сварка, **2**, сс. 29-33 (1985).
- [15] О.Д. Смиян, В.Я. Кононенко. Влияние концентрации солей в морской воде на распределение водорода,азота и кислорода в сварном соединении, выполнен-ном под водой // *Автоматич. сварка*, 1, сс. 75-76 (1987).
- [16] О.Д. Смиян. Роль микросегрегации элементов, сорбированных из рабочей среды, на разрушение металла питательных трубопроводов в процессе их эксплуатации и на их срок службы // Повышение надёжности и долговечности металла основного оборудования ТЭС, сб. тр., Укринформэнерго, Киев, сс. 67-73 (1994).
- [17] Л.М. Шелудченко, В.В. Тихонович, В.В. Горский, О.Д. Смиян и др. Распределение примесных атомов и межатомная связь в границах зёрен деформированного прокаткой железа // Металлофизика, 12(3), сс. 89-97 (1990).
- [18] Н.В. Черепнин. Сорбционные явления в вакуумной технике. Сов. радио, М., 383 с. (1973).
- [19] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин и др. Внедрение гелия в твёрдые тела в процессе их деформирования при температурах 0,5-4,2 K // ΦΤΤ, 24(7), сс. 2001-2005 (1982).
- [20] D.T. Baurgette. Materials in Vacuum environment // Metallurgia, 9(12), pp. 50 (1967).
- [21] Ф. Фрэнк. Химия дислокаций в кристаллах //Химия твёрдого состояния, n/ped. В.Гарнера, ИИЛ, М., cc. 11-35 (1961).
- [22] Г.И. Дистлер, С.А. Кобзарёва. Дальнедействие поверхностных сил твердых тел // Исследования в области поверхностных сил, сб. научн. тр. п/ред. Б.В.Дерягина, Наука, М., сс. 97-104.
- [23] Б.В. Дерягин, Н.И. Федякин, М.В. Талаев. О полиморфных модификациях жидкостей при конденсации их паров на гидрофильных поверхностях // *Там же,* сс. 3-9.(1967).
- [24] Г.И. Дистлер. Электронная микроскопия поверхностных явлений // Там же, сс. 84-89.
- [25] З.М. Товбина. Вязкость водных растворов в капиллярах силикагеля // Там же, сс. 24-28 (1967).
- [26] Б.В. Дерягин, Н.И. Заховаева, С.В. Андреев. Течение высокомолекулярных жидкостей и их растворов в тонком слое // Инженерно-физический журнал, 5(5), сс. 92-98 (1962).
- [27] У.Б. Базарин, Б.В. Дерягин, А.В. Булгадаев. Исследование сдвиговой упру-гости жидкости в объёме и граничных слоях // Исследования в области поверх-ностных сил, сб. научн. тр. п/ред. Б.В. Дерягина, Наука, М., сс. 43-48 (1967).
- [28] Н.В. Черепнин. Основы очистки, обезгаживания и откачки в вакуумной технике. Сов. Радио, М., 117 с (1967).
- [29] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии*. Изд. АН УССР, Киев, 659 с (1962).
- [30] Я.К. Сыркин. Современное состояние проблемы валентности // Успехи химии, 28(8), сс. 903-920 (1959).

- [31] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Ленинград, 392 с (1978).
- [32] В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник, Л.И. Федоренко. Структура межкристаллитных и межфазных границ. Металлургия, М., 256 с (1980).
- [33] К.Л. Чопра. Электрические явления в тонких плёнках. Мир, М, 435 с (1972).
- [34] Б.Г. Лифшиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, М., 368 с (1959).
- [35] В.И. Хоткевич, Э.Ф. Чайковский, В.В. Зашквара. Поглощение энергии при низкотемпературном деформировании металлов //ФММ, 1(2), сс. 206-218 (1955).
- [36] О.Д. Смирн. Установка для локального масс-спектрального анализха при-месей внедрения в металлах и сплавах // Зав. лаборатория, **5**, с. 637-639 (1967).
- [37] О.Д. Смиян, Е.П. Хабаров, А.Г. Кружков. Лазерный микроанализатор газов в металлах // Программа и тезисы докладов ХУ Коллоквиума ЦЗЛ ЦНИИЧМ, Черметинформация, М., с. 155-156 (1973).
- [38] О.Д. Смиян, Л.К. Босак. Водород и пластичность меди // *I Межд. конф. по водородной обработке материалов ВОМ-95*, Изд. ДГТУ, Донецк, **1**, сс. 114-115 (1995).
- [39] Е.М. Лютый, О.Д. Смиян, О.И. Елисеева. Роль напряжений в процессе высокотемпературного окисления сплавов ниобия в разреженном потоке кислорода // Известия АН СССР. Металлы, 4, сс. 203-207 (1984).

O.D. Smiyan

Atomic Mechanism of Interaction of an Environment Material with Deformed Metal

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine 11 Bozhenko Str, Kyiv, 03150, Ukraine, tel/fax: (380 44) 227-23-66

The mechanism and conditions of atom-by-atom splitting of molecules of a deformation environment material into individual components migrating deep into metal are suggested. The process occurs at the "environmentdeformed solid" interface due to a new physical phenomenon (atom-by-atom splitting of environment material molecules by dislocation – ASED) discovered. The latter is confirmed by direct experimental measurements made by local mass spectrometry using a laser probe and by Auger spectrometry on a number of steels, metals and alloys deformed in environments of a different aggregate state and with a different chemical composition.