

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.4

ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА В РАЗРУШЕНИИ МЕТАЛЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

© 2022 г. А. И. Малкин^а, *, Д. А. Попов^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
Ленинский просп., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: mlkn@list.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Представлен краткий обзор исследований в области адсорбционного понижения прочности (эффекта Ребиндера) металлов и горных пород. Рассматриваются современные представления о природе этого эффекта. Обсуждаются механизмы и особенности разрушения материалов в контакте с адсорбционно-активными средами.

Ключевые слова: эффект Ребиндера, прочность, активная среда

DOI: 10.31857/S0015323022600678

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что прочность твердых тел в контакте с адсорбционно-активными средами часто оказывается значительно ниже, чем при нагружении в инертной среде. Иногда понижение прочности оказывается столь значительно, что разрушение приобретает катастрофический характер. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера, АПП) проявляется в твердых телах с различными типом межатомных связей и надатомной структурой, но отличается при этом химической селективностью, чувствительностью к структуре и условиям испытаний. Химическую селективность обычно связывают с величиной межфазной поверхностной энергии в системе “металл–среда” в отсутствие внешней нагрузки. Однако в общем случае сильное снижение поверхностной энергии не является гарантией значительного понижения прочности. С другой стороны, относительно слабое снижение поверхностной энергии не гарантирует отсутствие значимого эффекта.

Практическая значимость исследований АПП чрезвычайно велика. Непрогнозируемое разрушение конструкций под действием среды приводит к значительным экономическим потерям и иногда к катастрофическим последствиям. Вместе с тем разрушение с участием поверхностно-активных сред является ключевым элементом множества технологических процессов. Примером может служить резание металлов с использованием смазочно-охлаждающих жидкостей, бурение горных пород в водных растворах поверхностно-активных веществ, дробление и измельчение материалов

в жидких размольных средах. Интерес к этому явлению связан, однако, не только с приложениями, но и с его глубоким научным содержанием. Последнее в значительной степени определяется междисциплинарным характером проблемы, решение которой требует привлечения теоретических и экспериментальных методов физики твердого тела, химии и механики.

Ниже рассматриваются закономерности и существующие представления о механизмах АПП. Представлен краткий обзор результатов исследований АПП металлов и горных пород. Обсуждаются особенности разрушения материалов в контакте с адсорбционно-активными средами.

ОБЩАЯ КОНЦЕПЦИЯ АПП

Идея о связи механического поведения твердых тел с физико-химическими явлениями на их поверхности была впервые сформулирована Ребиндером в 1928 г. на основе результатов исследования механического поведения кальцита, каменной соли, гипса и слюды в контакте с растворами поверхностно-активных веществ. Предложенное Ребиндером объяснение наблюдавшегося в экспериментах снижения прочности и твердости заключалось в “...ослаблении связей между поверхностными элементами решетки благодаря адсорбции поверхностно-активных молекул” [1]. Интерес к этому явлению резко возрос в 60-е годы прошлого века, когда исследование АПП стало фактически самостоятельным междисциплинарным направлением. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в выявлении

общих закономерностей, механизмов и условий АПП в различных по химическому составу и структуре системах “материал–среда”. Тем не менее в главном выдвинутая Ребиндером концепция не претерпела существенных изменений. Причина понижения прочности по Ребиндеру заключается в ослаблении взаимодействия атомов твердого тела при адсорбции на деформируемых связях активных компонентов среды и, в конечном счете, в энергетической компенсации разрываемых связей. Естественной термодинамической мерой этой компенсации является снижение поверхностной энергии твердого тела в контакте со средой, чем и объясняется существование общей корреляционной зависимости “снижение поверхностной энергии–снижение прочности”.

Разрушению твердых тел в контакте с жидкими и газофазными адсорбционно-активными средами посвящена обширная литература. После появления первых монографий [2, 3] было опубликовано огромное количество оригинальных работ и обзоров [4–9]. Проблема регулярно обсуждается на представительных международных конференциях. Тем не менее некоторые фундаментальные аспекты АПП до сих пор остаются предметом дискуссий.

В случае абсолютно хрупкого разрушения связь прочности твердого тела и свободной энергии поверхности, возникающей при разрушении, определяется формулой Гриффитса [10]:

$$\sigma_s = \text{const} \sqrt{E_Y \gamma_s / L_c}, \quad (1)$$

где σ_s – кратковременная прочность, E_Y – модуль Юнга, γ_s – свободная поверхностная энергия единицы площади, L_c – размер исходной поверхностной трещины. В соответствии с формулой (1), снижению поверхностной энергии при адсорбции на поверхности разрушения компонентов среды отвечает снижение прочности. Соотношение (1) вместе с уравнением адсорбции Гиббса [3], связывающим изменение свободной поверхностной энергии с величиной адсорбции, представляет собой простейшую термодинамическую трактовку эффекта адсорбционного понижения прочности [4].

Однако хрупкое разрушение встречается довольно редко. Даже для весьма хрупких с макроскопической точки зрения твердых тел, разрушающихся при исчезающе малых остаточных деформациях, неупругие релаксационные процессы оказываются существенными в окрестности вершины трещины.

Если разрушение имеет квазихрупкий характер в формуле (1) следует заменить свободную по-

верхностную энергию на удельную работу разрушения W_f [10]:

$$\sigma_s = \text{const} \sqrt{E_Y W_f / L_c}. \quad (2)$$

Соотношение Ирвина–Орвана (2) лежит в основе концепции квазихрупкого разрушения, применимой, хотя и с разной степенью точности, для очень широкого круга материалов и внешних условий.

Удельную работу разрушения в соотношении (2) можно представить в виде суммы

$$W_f = \gamma_s + W_p, \quad (3)$$

где работа пластической деформации W_p включает в себя и диссипативные потери. Для конструкционных материалов величина W_p обычно значительно превосходит поверхностную энергию γ_s . В частности, для сталей значение γ_s составляет по порядку величины 1 Дж/м², тогда как $W_p \sim 10^3$ –10⁴ Дж/м² в зависимости от состава и структуры. Важно, однако, что влияние среды на работу разрушения не сводится к уменьшению первого слагаемого в правой части (3): работа пластической деформации зависит от величины поверхностной энергии и, при определенных условиях, резко уменьшается при значительном ее понижении [4]. Иначе говоря, имеет место охрупчивание твердого тела, следствием которого является, в соответствии с (2), понижение прочности. Таким образом, основной вопрос состоит в установлении причин снижения работы пластической деформации, что требует детализации кинетических механизмов разрушения с участием адсорбционно-активных компонентов внешней среды.

Количественные характеристики понижения прочности под действием среды существенно зависят от надатомной структуры твердого тела, внешних условий и условий нагружения. Более того, механизмы реализации эффекта заведомо различны для различных в структурном и химическом отношении пар материал–среда. По этим причинам единообразная теоретическая трактовка АПП с кинетических позиций вряд ли возможна. С другой стороны, общая особенность рассматриваемых явлений заключается в непосредственном участии компонентов среды в элементарных актах разрыва и/или перестройки напряженных межатомных связей. Активные компоненты среды включаются во взаимодействие с атомами твердого тела непосредственно в ходе элементарных процессов, предшествующих образованию нового фрагмента поверхности. Результатом является снижение активационных барьеров, препятствующих разрыву связей и, в конечном счете, компенсации разорванных связей между атомами твердого тела – блокирование свободных валентностей атомами среды. Последнее, очевидно, влечет за собой снижение поверхностной энергии.

Здесь необходимо сделать замечание, касающееся соотношения адсорбционных и коррозионных процессов при разрушении твердых тел. Принципиальным свойством коррозионных процессов является возникновение объемной фазы продуктов химического взаимодействия твердого тела со средой. В этом случае ведущим является химическое взаимодействие компонентов твердого тела и среды, обусловленное термодинамической неравновесностью исходного состояния двухфазной системы и захватывающее объем обеих фаз. Однако коррозионные и адсорбционные процессы чаще всего происходят одновременно, причем адсорбция компонентов среды на поверхности твердого тела неизбежно предшествует как растворению, так и росту твердой фазы продуктов коррозии на поверхности твердого тела. Ясно, что вызванное адсорбцией ослабление межатомных связей в твердом теле может иметь место и тогда, когда межфазная поверхность не является термодинамически стабильной.

В работе [7] предложено детализировать определение эффекта Ребиндера. Под АПП “в чистом виде” понимать понижение прочности твердого тела в случае, когда межфазная поверхность в отсутствие механической нагрузки является термодинамически устойчивой. АПП в широком смысле слова представляет собой понижение прочности, обусловленное ослаблением межатомных связей в твердом теле за счет адсорбции активных компонентов среды на деформируемых связях или в некоторой их окрестности.

Исходя из термодинамических соображений, Ребиндером был сформулирован качественный принцип химической избирательности АПП: наиболее сильного понижения прочности следует ожидать при контакте близких по химической природе и строению фаз. Необходимо подчеркнуть, что это утверждение относится к АПП “в чистом виде”, когда межфазная граница исходной системы твердое тело—среда в отсутствие механических напряжений термодинамически стабильна. Принцип Ребиндера указывает системы, в которых эффект наиболее вероятен, но не исключает возможность проявления АПП в неравновесных условиях или в системах, в которых слабое химическое взаимодействие между компонентами усиливается под влиянием деформации твердого тела.

ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ

Понижение прочности твердых металлов в контакте с жидкими — жидкометаллическое охрупчивание (ЖМО) — является наиболее подробно изученным проявлением АПП. В соответствии с общими представлениями о природе АПП, проявления ЖМО следует ожидать в систе-

мах, в которых жидкий и твердый металлы не склонны к образованию стабильных интерметаллидов с высокой температурой плавления и обладают не слишком малой, но ограниченной сверху и снизу взаимной растворимостью [3, 4, 11, 12]. Это эмпирическое правило Ребиндера—Перцова было сформулировано на основе анализа фазовых диаграмм бинарных систем и экспериментальных данных.

Ограниченная сверху взаимная растворимость, по-видимому, не является химическим условием проявления ЖМО. Высокая взаимная растворимость отвечает малым значениям энергии смещения, и, соответственно, низкой межфазной поверхностной энергии в системе “твердый металл—жидкий металл”. Отсутствие ЖМО в таких системах обусловлено, наиболее вероятно, двумя факторами. Во-первых, конкурирующим эффектом Иоффе, т.е. упрочнением твердого тела за счет растворения дефектного поверхностного слоя и устранения поверхностных концентраторов напряжения. Во-вторых, в системах с большой взаимной растворимостью компонентов область температур и составов, в которой межфазная поверхность термодинамически устойчива, узка и, что более важно, близка к температуре плавления твердой фазы. Поскольку вблизи температуры плавления твердые тела обладают низким пределом текучести, высокая скорость релаксации концентраторов напряжения — дислокационных скоплений и других микронеоднородностей, — препятствует проявлению ЖМО. Следует, впрочем, отметить и контрпримеры — сильно охрупчивание в паре “Sb—Bi” с большой взаимной растворимостью [12] и в некоторых сверхпластичных сплавах [13].

Что касается нижней границы, небольшая, но конечная растворимость свидетельствует о не слишком слабом химическом взаимодействии компонентов. Главный аргумент в пользу этого условия основан на изложенных выше соображениях о необходимости энергетической компенсации разрываемых при разрушении межатомных связей.

На первый взгляд, сильное охрупчивание в системах “Cd—Ga” и “Fe—Cd”, в которых взаимная растворимость настолько низка, что при плавлении они образуют несмешивающиеся жидкости, опровергает эту точку зрения. Следует, однако, иметь в виду, что взаимодействие компонентов среды с деформированными связями в твердом теле может происходить существенно иначе, чем в отсутствие деформации. Вызванное деформацией повышение химического потенциала атомов твердого тела должно, вообще говоря, интенсифицировать их изначально слабое химическое взаимодействие с атомами среды. При этом интегральный эффект охрупчивания — снижение

удельной работы разрушения по сравнению с разрушением в инактивной среде, объясняется, как и раньше, адсорбционным ослаблением межатомных связей в твердом теле. Однако при рассмотрении вопроса о корреляции понижения прочности и поверхностной энергии необходимо учесть, что при разрушении в инактивной среде новая поверхность образуется в неравновесном высокоэнергетичном состоянии.

Важно, что для снижения прочности, нет необходимости в адсорбции активных компонентов среды на всей свободной поверхности твердого тела. Достаточно, чтобы адсорбция происходила избирательно в зонах концентрации напряжений, там, где межатомные связи сильно деформированы. Для образования поверхностной микротрещины необходима адсорбция в головной части заторможенного дислокационного скопления. Последующее ускоренное развитие макроскопической трещины может иметь место, если адсорбция происходит в ее вершине. В результате поверхность излома будет образовываться в “смоченном” состоянии, тогда как внешняя поверхность образца может оставаться практически “сухой”. В качестве примера можно привести результаты исследования разрушения алюмооксидной керамики в контакте с легкоплавкими металлами [14]. В нормальных условиях расплавы не смачивают поверхность керамики. Тем не менее при разрушении в контакте с расплавами поверхность излома оказывается полностью смоченной. Прочность при этом снижается приблизительно в 1.5 раза.

Таким образом, не только адсорбция компонентов среды влияет на прочностные характеристики межатомных связей, но и деформация связей в твердом теле влияет на характеристики межфазного взаимодействия. По отношению к атомным механизмам разрушения это утверждение представляется тривиальным, поскольку АПП в целом и ЖМО в частности так или иначе обусловлены непосредственным участием компонентов среды в элементарных актах разрыва связей. Однако при использовании в качестве критерия возможности АПП величины понижения поверхностной энергии, механохимическую сторону вопроса необходимо принимать во внимание.

Эффективным и информативным способом исследования влияния химических факторов на уровень проявления ЖМО является метод инертных носителей [12]. Суть этого метода состоит в растворении активного металла в легкоплавком металле, сравнительно инертном по отношению к твердому телу. Это дает возможность сравнения охрупчивающего действия различных элементов при одинаковой температуре, в том числе и более низкой, чем температура плавления активного металла. Тем самым обеспечивается исключение эффектов, обусловленных температурной зави-

симостью предела текучести и растворимости твердого металла в жидком.

Наиболее важный результат этих исследований заключается в выявлении корреляции степени охрупчивания с разностью электроотрицательностей твердого металла и наиболее активно компонента металлического расплава [12].

Поскольку разность электроотрицательностей элементов является мерой их склонности к образованию соединений с ионными связями, корреляция между снижением прочности и электроотрицательностью подтверждает правило Ребиндера–Перцова, в соответствии с которым проявление ЖМО наиболее вероятно в системах, не склонных к образованию стабильных интерметаллидов. С другой стороны, хорошо известны примеры охрупчивания в системах с большой разницей в электроотрицательностях компонентов: “Al–Na” “Fe–Li” [3]. Можно заключить, что вопрос о химической природе ЖМО в настоящее время остается открытым.

К настоящему времени опубликовано множество работ в области исследования ЖМО; многочисленные экспериментальные данные суммированы в обзорах [4, 7, 11, 12, 15–17]. Тем не менее существующий уровень представлений о химической избирательности и, особенно, о механохимических аспектах этого явления нельзя признать удовлетворительным. Термодинамический критерий возможности охрупчивания – снижение поверхностной энергии, – будучи в высшей степени полезным и физически прозрачным, не является исчерпывающим. Для дальнейшего развития необходимо исследование атомных механизмов влияния адсорбции на силовые и деформационные характеристики межатомных связей в твердом теле.

АПП ГОРНЫХ ПОРОД

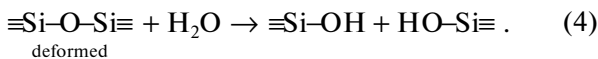
Прочность горных пород контролируется ионными или ионно-ковалентными связями. В соответствии с развитыми Ребиндером представлениями, наиболее яркого проявления АПП твердых тел этого класса следует ожидать в контакте с расплавами солей, водой, водными растворами электролитов и ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Многочисленные примеры можно найти в обзорах и монографиях [18–27].

Наиболее подробно исследовано разрушение ионных и ионно-ковалентных твердых тел в контакте с водными средами и при адсорбции паров воды. Если двухфазная система твердое тело–водная среда в отсутствие механических напряжений является термодинамически равновесной, то наблюдаемый эффект обусловлен АПП “в чистом виде”. Однако разрушение в таких системах часто происходит в неравновесных условиях. Де-

Таблица 1. Пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений K_{Isc} и удельная работа разрушения W_f силикатной матрицы и гематит-магнетитовых включений при микроидентировании в контакте с растворами СТАВ [28]

Концентрация СТАВ, моль/л	Силикатная матрица		Железосодержащие включения	
	K_{Isc} , МПа $\sqrt{м}$	W_f , Дж/м ²	K_{Isc} , МПа	W_f , Дж/м ²
1.25×10^{-6}	1.07	6.0	1.50	5.3
1.25×10^{-5}	1.21	7.8	2.02	9.7
1.25×10^{-4}	0.90	4.2	1.26	4.8
1.25×10^{-3}	0.98	5.0	1.44	4.9
Воздух 60%-й влажности	1.16	7.0	2.26	12.1

ло в том, что прочность большинства представляющих интерес твердых тел этого класса контролируется межатомными связями, потенциально способными к реакции с водой с образованием стабильной объемной фазы продуктов. К такого рода связям относятся, в частности, силоксановая и амидная, связи “металл–кислород” и “металл–галоген”. Химическое сродство элементов, образующих эти связи, к воде велико, тем не менее при не слишком высоких температурах реакция протекает крайне медленно. Деформация резко ускоряет процесс и приводит к сопряженному с реакцией гидролиза разрыву связей. Например, гидролитический разрыв силоксановых связей протекает по брутто-схеме:



По отношению к реакциям типа (4) в [22] предложен специальный термин “механически стимулированный гидролиз”, подчеркивающий механохимическую сторону явления. Хотя это определение представляется вполне адекватным, гидролитический разрыв связей представляет собой, очевидно, частный случай АПП в широком смысле слова, т.е. облегчение разрыва межатомных связей, обусловленное непосредственным участием в этом процессе компонентов среды.

Необходимо пояснить, что сильная зависимость скорости гидролитического разрыва межатомных связей от деформации влечет за собой пространственную локализацию последовательных разрывов, т.е. образование и развитие поверхностных трещин. В результате продукты механохимических превращений типа реакции (4) оказываются локализованными на поверхности излома или в микроскопически тонком приповерхностном слое. При этом поверхность образуется в состоянии с пониженной свободной энергией.

Особенностью горных пород является сложная, как правило, многокомпонентная структура. Влияние среды на механическое поведение различных структурных составляющих может оказать-

ся существенно различным, в т.ч. разнонаправленным. Примером может служить механическое поведение железистых кварцитов в контакте с водными растворами сильных электролитов [28].

Существенное различие в электрохимических свойствах поверхности основных компонентов железистых кварцитов – силикатной матрицы и железосодержащих включений – влечет за собой прямо противоположное действие одного и того же электролита на их прочностные характеристики. В результате интегральный эффект снижения удельной работы разрушения может оказаться довольно слабым или даже отрицательным. Вместе с тем при испытаниях кварцитов в рН-нейтральных растворах электролитов и катион-активных ПАВ обе главные структурные составляющие претерпевают снижение прочностных характеристик. Важно, что с практической точки зрения преимуществом рН-нейтральных сред показателем прочности является не столько возможность одновременного разупрочнения основных составляющих кварцитов, сколько минимизация коррозионного износа оборудования, используемого при их измельчении, бурении или обработке.

В табл. 1 представлены зависимости прочностных характеристик основных компонентов кварцита Курской магнитной аномалии от концентрации цетилтриметиаммоний бромид (СТАВ) в 10^{-3} моль/л водном растворе KCl (рН 5.93), полученные методом микроидентирования.

Как видно из приведенных данных имеет место симбатная зависимость прочностных характеристик компонентов от концентрации СТАВ. При этом минимальный, а для силикатной матрицы даже отрицательный, эффект реализуется при концентрации $\sim 10^{-5}$ моль/л. По-видимому, при такой концентрации баланс скоростей зарождения поверхностных микротрещин и пластической релаксации напряжений в приповерхностном слое смещен в сторону релаксации. Максимальное понижение прочности достигается при концентрации $\sim 10^{-4}$ моль/л. При концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л эффект АПП опять ослабевает,

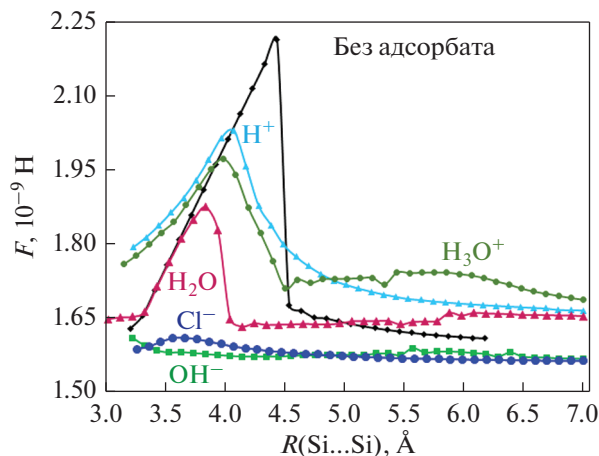
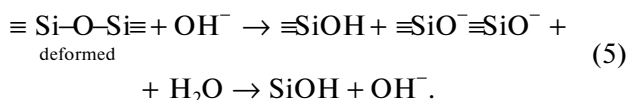


Рис. 1. Зависимость силы от расстояния между атомами кремния при деформации силоксановой связи с различными адсорбатами [29].

что, вероятно, обусловлено мицеллообразованием и включением конкурирующего мицеллярного механизма адсорбции. Следует также отметить, что при оптимальной концентрации СТАВ наиболее сильно снижается работа разрушения относительно пластичной, т.е. наиболее энергоемкой при разрушении, железосодержащей составляющей кварцита.

Вопрос об атомных механизмах разрушения горных пород, точнее, их отдельных составляющих, требует специального рассмотрения. Ясно, что элементарное событие разрушения твердых тел, прочность которых контролируется ионными или ионно-ковалентными связями, заключается в разрыве деформированной связи, сопряженном с химическим взаимодействием фрагментов с адсорбционно-активными компонентами среды. Иначе говоря, разрыв связей представляет собой механохимическую реакцию.

Для обсуждения механохимических аспектов обратимся к наиболее подробно изученному разрушению твердых тел, прочность которых контролируется силоксановыми связями. Можно, по-видимому, считать общепризнанным, что механическое разрушение по схеме (4) происходит путем автокаталитической реакции:



Скорость первой реакции (5) существенно зависит от деформации силоксановой связи, вторая же с деформацией практически не связана.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют об адекватности схемы (5). Возникает, однако, вопрос, почему адсорбция на силоксановых связях именно гидроксил-ионов от-

ветственна за наблюдаемое снижение прочности и долговечности силикатов? В качестве альтернативы можно рассматривать реакцию (4), как подобный (5) автокаталитический процесс с ионами водорода или гидроксония. Кроме того, на разрыв силоксановых связей может существенно влиять адсорбция иных компонентов водных растворов электролитов и ионогенных поверхностно-активных веществ.

Квантово-химическое моделирование влияния различных адсорбатов на механическое поведение силоксановой связи выполнено в [29]. Моделирование проводилось путем пошаговой деформации мостиковой связи в кластере $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$; деформация задавалась изменением расстояния между атомами кремния, остальные параметры полностью оптимизировались. Силовые кривые представлены на рис. 1.

Как и следовало ожидать, физическая адсорбция молекулы воды приводит лишь к незначительному снижению силы. Реакция (4) становится энергетически выгодной только при большой деформации, когда энергия деформированной силоксановой связи сближается с энергией диссоциации связи HO-H . Адсорбция ионов водорода, гидроксила и хлора приводит к существенному снижению силовых и энергетических характеристик силоксановой связи. В частности, энергия активации разрыва связи снижается с 540 кДж/моль до, соответственно, 277, 191 и 194 кДж/моль. Однако наиболее сильный эффект имеет место при адсорбции ионов гидроксила. В этом случае величина энергии первой реакции (5) составляет всего 113 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [22].

Причина сильного ослабления силоксановых связей при адсорбции ионов гидроксила представляется очевидной. Как показано в [29], это обусловлено специфичным перераспределением электронной плотности в адсорбционном комплексе – многократным увеличением заселенности антисвязывающих орбиталей разрываемой Si-O связи. Сильный эффект адсорбции OH^- по сравнению с Cl^- объясняется сравнительно малой величиной сродства к электрону ионов гидроксила.

Значительная часть исследований разрушения твердых тел с ионной и ионно-ковалентной связью в контакте с водными растворами посвящена кинетическим аспектам – изучению долговечности и кинетики роста трещин [18–20, 22–26] в условиях статической усталости. На основе анализа большого количества экспериментальных данных в [22] сделан вывод, что общей особенностью гидролитического разрушения является низкое значение энергии активации, экстраполированное к нулевой внешней нагрузке. Если энергия связи большинства ионных и ионно-ко-

валентных кристаллов принадлежит интервалу 400–700 кДж/моль, то энергия активации разрушения в контакте с водными растворами обычно составляет 100–130 кДж/моль. Представляется вполне вероятным, что химический механизм гидролитического разрушения за счет адсорбции на разрушаемых связях ионов гидроксила является весьма общим.

МЕХАНИЗМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ТРЕЩИН

Вопрос о механизмах зарождения трещин представляет особый интерес. Соотношения Гриффитса и Ирвина–Орована связывают понижение прочности с наличием в твердом теле концентратора напряжения – поверхностной трещины, – размер которой достаточно велик. Однако исходный образец может не содержать таких дефектов, и, тем не менее, претерпевать сильное снижение прочности. Дело в том, что разрушению кристаллических твердых тел в большинстве случаев предшествует незначительная необратимая деформация. Обеспечивая снижение упругих напряжений в среднем, она одновременно оказывается причиной появления заторможенных на каких-либо прочных препятствиях дислокационных скоплений. Уровень напряжений в головной части скоплений при этом значительно превышает средний. В поликристаллах основным видом таких препятствий являются границы зерен. В монокристаллах изначально отсутствующие препятствия создаются в ходе пластической деформации. Примером может служить образование скоплений на пересечении полос скольжения. В любом случае зарождение микротрещин происходит путем термофлуктуационного слияния дислокаций в головной части скопления [30].

Влияние среды на зарождение микротрещин может, очевидно, иметь место, если головная часть заторможенного скопления имеет выход на поверхность кристалла. В связи с этим важно, что вызванное адсорбцией понижение поверхностной энергии должно способствовать выходу дислокаций на поверхность. В то же время адсорбция может существенно влиять на работу поверхностных источников и мобильность дислокаций в приповерхностном слое твердого тела. Для исследования этих явлений наиболее информативны методы микроидентификации и микросклерометрии. В частности, этими методами было установлено резкое увеличение концентрации поверхностных микротрещин при адсорбции активных компонентов среды, продемонстрировано сильное влияние адсорбции на интенсивность образования и длину пробега дислокаций в приповерхностном слое монокристаллов [6].

Дислокационные схемы зарождения трещин в контакте с адсорбционно-активными и инактив-

ными средами в основных чертах совпадают. В этом случае АПП проявляется в снижении энергии активации эмиссии и слияния дислокаций. Однако существуют специфические для АПП механизмы зарождения трещин.

Причиной возникновения концентраторов напряжения на межфазной поверхности твердого тела с жидкостью может также оказаться избирательное растворение областей с повышенным химическим потенциалом, например, образование канавок травления в местах выхода границ зерен на поверхность поликристалла. Возникновение концентраторов по такому механизму возможно и на первоначально гладкой однородной поверхности твердого тела под действием механической нагрузки. В этом случае эффект связан со специфической неустойчивостью поверхности, обусловленной сильной зависимостью химического потенциала от напряжения [31, 32].

Подчеркнем, что образование концентраторов напряжения является необходимым условием адсорбционного охрупчивания. Если по каким-либо причинам образование концентраторов затруднено, как это имеет место, например, при деформации нитевидных монокристаллов, эффект охрупчивания может не проявляться даже при очень сильном понижении поверхностной энергии твердого тела. Как правило, влияние среды в таких случаях сводится к пластификации поверхностных слоев твердого тела [4, 6].

В поликристаллических твердых телах трещины распространяются преимущественно по границам зерен. Вне зависимости от конкретного механизма разрушения, границы зерен, обладающие избыточной свободной энергией и объемом, наиболее уязвимы по отношению к АПП. Вместе с тем причины квазихрупкого межкристаллитного растрескивания могут быть принципиально разными.

Напряженное состояние материала в окрестности вершины трещины имеет сложный характер. Растягивающие напряжения стремятся вызвать продвижение трещины путем разрыва связей. Сдвиговые напряжения, напротив, стремятся вызвать затупление трещины за счет эмиссии дислокаций из вершины. Адсорбционное ослабление связей способствует, вообще говоря, обоим процессам. Если превалирует первый из них, трещина развивается путем декогезии в вершине. В противоположном предельном случае интенсивная эмиссия дислокаций влечет за собой снижение растягивающих напряжений в вершине и подавляет декогезию. Вместе с тем интенсивная эмиссия дислокаций приводит к образованию пластической зоны перед вершиной трещины. Деформация в этой зоне настолько велика, что становится возможным возникновение и рост микронесплошностей – дислокационных микротрещин

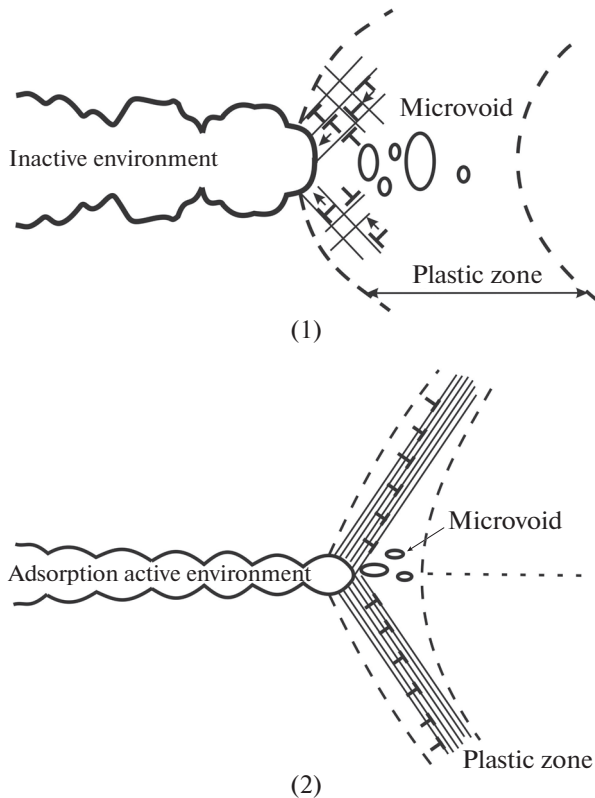


Рис. 2. Схема развития трещины путем зарождения и слияния микронесплошностей: (1) вязкое разрушение в инактивной среде; (2) квазихрупкое разрушение по механизму адсорбционно-стимулированной эмиссии дислокаций.

или микропор. В этом случае развитие разрушения обусловлено слиянием микронесплошностей с основной трещиной. Обобщенный сценарий роста трещин по механизмам адсорбционно-стимулированной эмиссии дислокаций предложен Линчем [33, 34] на основе детальных фрактографических исследований жидкометаллического и водородного охрупчивания.

Рост трещин может осуществляться путем последовательного разрыва межатомных связей. Этот механизм не связан с фазовым состоянием среды и может иметь место как при межкристаллитном растрескивании поликристаллов, так и при развитии трещин в монокристаллах и в стеклах. Следует только иметь в виду, что механизм прямой декогезии не исключает сопутствующих релаксационных процессов, приводящих к затуплению трещины. Например, при механогидролитическом разрушении высокопрочных силикатных кварцевых стекол раскрытие трещин в вершине составляет несколько нанометров [22].

Растрескивание поликристаллов в контакте с жидкими средами нередко происходит по механизму зернограничного смачивания, стимулированного растягивающими напряжениями [35]. В

этом случае диффузия активных компонентов среды приводит к формированию перед вершиной межкристаллитной трещины тонкого слоя жидкой фазы, причем контролирующим скоростью роста процессом является зернограничная диффузия. Разрушение по этому механизму наблюдалось при ЖМО [36–43] и в ионных кристаллах в контакте с расплавами солей и водными растворами [21, 44]. Следует особо отметить исследования методом молекулярной динамики, позволившие прояснить детали формирования смачивающих пленок [45, 46].

Еще один модельный механизм декогезии заключается в преимущественном растворении атомов твердого тела в вершине и осаждении их на стенках трещины, обусловленном повышенным химическим потенциалом атомов в вершине [47]. Принципиальная возможность развития трещин по механизму растворения – переосаждения не вызывает сомнения. Тем не менее этот механизм является характерным скорее для процессов коррозионного растрескивания, чем для АПП.

При разрушении по механизмам вызванной адсорбцией декогезии снижение удельной работы разрушения представляется очевидным. При разрушении же по дислокационным механизмам причина снижения работы пластической деформации требует пояснения. Как показано в [33], вызванная адсорбцией интенсивная эмиссия дислокаций из вершины трещины влечет за собой перераспределение сдвиговых напряжений, следствием которого является блокировка значительной части внешних источников дислокаций. Это приводит к локализации пластической деформации, к увеличению плотности дислокаций в пластической зоне и интенсивности образования микронесплошностей в пластической зоне (рис. 2). В результате работа пластической деформации в расчете на единицу площади новой поверхности оказывается значительно ниже, чем при разрушении в инактивной среде. Рост трещин происходит при этом как за счет присоединения микронесплошностей, так и за счет эмиссии дислокаций.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ТРЕЩИН

Кинетика роста трещин в условиях проявления АПП имеет ряд общих черт, специфичных для процессов разрушения с участием компонентов внешней среды. На рис. 3 представлен типичный вид кинетических диаграмм – зависимостей скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений (КИН) при заданном химическом составе среды, давлении и температуре. В общем случае на кинетических диаграммах выделяются три участка: область I характеризуется быстрым возрастанием скорости роста с увеличением КИН, в области II скорость практи-

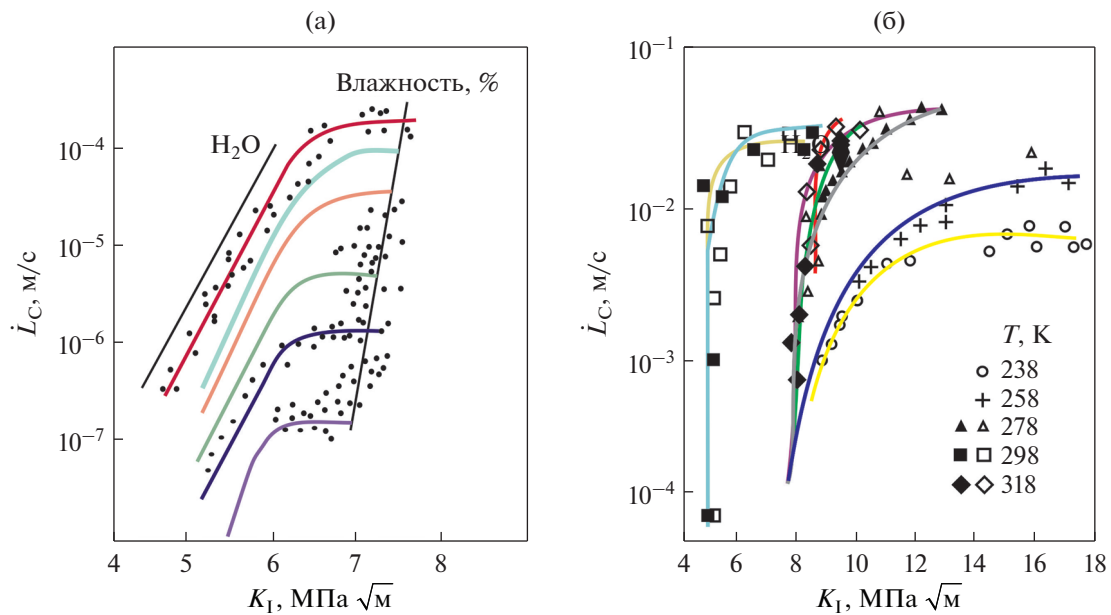


Рис. 3. Типичный вид кинетических диаграмм при разрушении в активных средах: (а) разрушение силикатного стекла во влажном воздухе [48], (б) разрушение латуни в контакте с ртутью [13].

чески постоянна; в области III рост трещины происходит без участия среды.

Температурная зависимость скорости на стадиях I–III обычно близка к аррениусовской. При этом энергия активации на стадии II много меньше, чем на стадии I и, тем более, III. В некоторых системах энергия активации на стадии II даже меняет знак. Различие в величине энергии активации указывает на изменение процесса, контролирующего скорость роста, с увеличением КИН.

Представление экспериментальных результатов в форме кинетических диаграмм не отражает реальные условия в окрестности вершины трещины. Внешние условия влияют на кинетику роста лишь опосредованно: термодинамические параметры, химический и даже фазовый состав среды в вершине и вне трещины могут быть существенно различными. Кроме того, при построении диаграмм предполагается, что различие между реальными и “геометрическими” значениями КИН (последнее определяется расчетным путем для свободных от нагрузки стенок трещины) несущественно, тогда как некоторые экспериментальные данные свидетельствуют об обратном.

В качестве примера можно привести экспериментальные данные по росту трещин при ЖМО [47]. Было установлено, что скорость роста трещины на стадии II зависит от внешней нагрузки. Иначе говоря, скорость не зависит от КИН, т.е. от локальных напряжений в вершине трещины, вычисленных в пренебрежении нагрузкой на стенках трещины, и в то же время зависит от напряжений вдали от вершины. Факты такого рода в дей-

ствительности указывают на существенную роль нелокального взаимодействия твердого тела со средой вне окрестности вершины трещины.

Качественное сходство кинетических диаграмм для совершенно различных по составу систем “материал–среда” породило широко распространенное мнение, что общий вид диаграмм определяется эффектами транспорта среды к вершине трещины. Открытым является вопрос о том, какими именно процессами контролируется скорость роста трещины на стадии II и что является причиной наблюдаемой смены режимов.

Скорость роста трещины должна, очевидно, определяться величиной КИН и состоянием среды в окрестности вершины. При этом КИН зависит не только от внешней нагрузки, но и от распределения напряжений на стенках трещины, а распределение давления и скорость течения жидкости связаны с раскрытием и скоростью роста трещины. Как показано в [49], особенности кинетических диаграмм могут быть обусловлены двумя нелокальными механизмами, контролирующими скорость роста трещин на стадии II. Первый – снижение локальных напряжений в вершине из-за отрицательных давлений в жидкости – реализуется для жидкостей с высоким поверхностным натяжением вдали от точки кипения, например, для жидких металлов и расплавов солей. Второй – возникновение и залечивание микронесплошностей в жидкости, в том числе в капиллярном конденсате внутри растущей трещины – наиболее важен для водных растворов и жидкостей с невысокой температурой кипения.

Разумеется, эти два механизма не следует рассматривать как единственно возможные. Для развития представлений о кинетике и механизмах распространения трещин в условиях АПП необходимо теоретическое описание процессов в вершине трещины и выяснение роли диффузионных, капиллярно-осмотических и электрокинетических эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в исследовании АПП, многие стороны этого явления остаются невыясненными. Согласно существующим представлениям причина АПП состоит в непосредственном участии адсорбционно-активных компонентов среды в элементарных актах разрыва межатомных связей в твердом теле, в снижении активационных барьеров и работы разрыва связей под действием механической нагрузки и, в итоге, в энергетической компенсации разрываемых при разрушении связей. Снижение поверхностной энергии является естественным макроскопическим индикатором принципиальной возможности АПП. Однако отсутствие заметного снижения поверхностной энергии ненагруженного твердого тела в контакте со средой не означает невозможности проявления снижения прочности. Влияние деформации межатомных связей на взаимодействие адсорбционно-активных компонентов среды с атомами твердого тела может приводить к сильному снижению работы пластической деформации и удельной работы разрушения в целом.

Установление механохимических закономерностей АПП требует выяснения атомных механизмов влияния адсорбции на деформационные характеристики связей, контролирующей прочность твердого тела. Для продвижения в этом направлении наиболее перспективным путем является квантово-химическое моделирование с использованием кластерного приближения. Это, безусловно, требует преодоления серьезных методических трудностей, связанных с обоснованием адекватности моделей, выбором рационального размера кластера и с учетом механической реакции окружения на его деформацию. Тем не менее такой подход представляется вполне доступным и наиболее информативным.

Вопрос о механизмах зарождения и развитии трещин в условиях проявления АПП также требует дополнительного изучения. Здесь, по-видимому, далеко не исчерпаны возможности эксперимента. С другой стороны, представляется необходимой разработка моделей, детализирующих элементарное событие разрушения – образование нового фрагмента поверхности, с участием компонентов среды.

Наконец, особенностью разрушения при АПП является нелокальное взаимодействие твердого тела и среды вдоль внутренних поверхностей трещины. Для выяснения механизмов, контролирующей скорость развития трещин, необходима оценка роли гидродинамических, диффузионных и капиллярно-осмотических явлений.

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (Проект ННГУ № Н-498-99_2021-2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979. 384 с.
2. *Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. 303 с.
3. *Rostoker W., McCaughey J.M., Markus H.* Embrittlement by Liquid Metals. Reinhold Publ. Corp. N.Y., 1960.
4. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Progr. Surf. Sci.* 1972. V. 3. № 2. P. 97–188.
5. *Westwood A.R.C., Ahern J.S., Mills J.J.* Development in the theory and applications of chemomechanical effects // *Colloids Surf.* 1981. V. 2. P. 1–35.
6. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Влияние поверхностно-активной среды на механическую устойчивость и повреждаемость поверхности твердого тела. Обзор // *Физико-химия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 1. С. 44–61.
7. *Малкин А.И.* Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // *Коллоидный журн.* 2012. Т. 74. № 2. С. 219–256.
8. *Environment-Induced Cracking of Materials.* V. 1. Chemistry, Mechanics and Mechanisms / Ed. by S.A. Shipilov, R.H. Jones, J.M. Olive, R.B. Rebak. Oxford: Elsevier, 2008.
9. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель Пресс, 2015. 790 с.
10. *Черепанов Г.П.* Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974. 640 с.
11. *Westwood A.R.C., Preece C.M., Kamdar M.H.* Adsorption-induced brittle fracture in liquid-metal environments / *In Fracture. An Advanced Treatise. Vol. 3. Engineering Fundamentals and Environment Effects*; H. Ed. Leibowitz; Academic Press: N.Y., 1971. P. 589–644.
12. *Kamdar M.H.* Liquid metal Embrittlement / *In Treatise on Material Science and Technology. V. 25. Embrittlement of Engineering alloys* Briant C.L., Banerji S.K, Eds. Academic Press: N.Y., 1983. P. 361–459.
13. *Malkin A.I., Polukarova Z.M., Zanozin V.M., Lebedev B.D., Petrova I.V., Shchukin E.D.* Liquid metal embrittlement of superplastic alloys / *In Environment-Induced Cracking of Materials. V. 1: Chemistry, Mechanics and*

- Mechanisms. Proceedings of the Second International Conference of Environment-Induced Cracking of Materials, Banff, Alberta, Canada, Sept. 19–23, 2004. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 497–504.
14. *Shchukin E.D., Bravinskii V.G.* Reduction in strength of ceramic materials under the influence of molten metals // *Mat. Sci.* 1968. V. 4. № 3. P. 216–219.
 15. *Nicholas M.G., Old C.F.* Review liquid metal embrittlement // *J. Mat. Sci.* 1979. V. 14. P. 1–18.
 16. *Stoloff N.S.* Liquid and solid metal embrittlement. In *Atomistics of Fracture*, Proceedings of a NATO Advanced Research Institute, Calcatoggio, Corsica, May 22–31, 1981 / R.M. Latanision, J.R. Eds. Pickens Plenum Press: N.Y., 1983. P. 921–954.
 17. *Norkett J.E., Dickey M.D., Miller V.M.* A review of liquid metal embrittlement: cracking open the disparate mechanisms // *Metal. Mater. Trans. A.* 2021. V. 52 A. P. 2158–2172.
 18. *Anderson O.L., Grew P.C.* Stress Corrosion theory of crack propagation with applications to geophysics // *Rev. Geophys. Space Phys.* 1977. V. 15. № 1. P. 77–104.
 19. *Atkinson B., Meredith P.* Stress corrosion of quartz: A note on the influence of chemical environment // *Tectonophysics.* 1981. V. 77. № 1–2. P. 1–11.
 20. *Atkinson B.K.* Subcritical crack growth in geological materials // *J. Geophys. Research.* 1984. V. 89. № B6. P. 4077–4114.
 21. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Е.Д. Шукина, Н.В. Перцова, В.И. Осиповой, Р.И. Злочевского М.: Изд-во Московского университета, 1983. 266 с.
 22. *Берштейн В.А.* Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука, 1987. 318 с.
 23. *Jones R.H.* Environment induced crack growth in ceramics and glasses / In *Environment-Induced Cracking of Materials. V. 1: Chemistry, Mechanics and Mechanisms.* Proceedings of the Second International Conference of Environment-Induced Cracking of Materials, Banff, Alberta, Canada, Sept. 19–23, 2004. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 449–466.
 24. *Waza T.* The effect of water on subcritical crack growth in silicate rocks // *Tectonophysics.* 1980. V. 67. № 1–2. P. 25–34.
 25. *Atkinson B.K.* Stress corrosion and the rate-dependent tensile failure of a fine-grained quartz rock // *Tectonophysics.* 1980. V. 65. № 3–4. P. 281–290.
 26. *Peck L.* Stress corrosion and crack propagation in sioux quartzite // *J. Geophys. Res. B.* 1983. V. 88. № 6. P. 5037–5046.
 27. *Малкин А.И., Савенко В.И., Топоров Ю.П.* Физико-химическая механика – теоретическая основа прогнозирования прочности горных пород / В сб. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. М.: ИМЕТ РАН, 2007. P. 498–500.
 28. *Малкин А.И., Кучумова В.М., Савенко В.И., Топоров Ю.П.* Влияние водных растворов поверхностно-активных веществ на механические характеристики кварцитов / В сб. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. М.: ИМЕТ РАН, 2009. P. 159–160.
 29. *Flyagina I.S., Malkin A.I., Dolin S.P.* Quantum-chemical simulation of the adsorption-induced reduction of siloxane bonds // *J. Molecular modeling.* 2019. V. 25. P. 161–169. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4057-9>
 30. *Владимиров В.И.* Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
 31. *Yakobson B.I., Shchukin E.D.* Environmentally enhanced instability of stressed solid // *J. Mat. Sci.* 1993. V. 28. P. 4816–4820.
 32. *Yakobson B.I.* Stress-promoted interface diffusion as a precursor of fracture // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 9. P. 6923–6933.
 33. *Lynch S.P.* Nucleation and egress of dislocation at crack tip. / In *Atomistics of Fracture*, Proceedings of a NATO Advanced Research Institute, Calcatoggio, Corsica, May 22–31, 1981. Latanision R.M., Pickens J.R. Eds. Plenum Press: N.Y., 1983. P. 955–964.
 34. *Lynch S.P.* Towards understanding the mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking / In *Environment-Induced Cracking of Materials. V. 1: Chemistry, Mechanics and Mechanisms.* Proceedings of the Second International Conference of Environment-Induced cracking of materials, Banff, Alberta, Canada, Sept 19–23, 2004. Eds. Shipilov S.A.; Jones R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 167–177.
 35. *Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
 36. *Ludwig W., Pereiro-Lopez E., Bellet D.* In situ investigation of liquid Ga penetration in Al bicrystal grain boundaries: grain boundary wetting or liquid metal embrittlement? // *Acta Mater.* 2005. V. 53. № 1. P. 151–162.
 37. *Ohgaki T., Toda H., Sinclair I., Buffiere J.-Y., Ludwig W., Kobayashi T., Niinomi M., Akahori T.* Quantitative assessment of liquid Ga penetration into aluminium alloy by high-resolution X-ray tomography // *Mat. Sci. Eng.* 2005. V. A406. № 1–2. P. 261–267.
 38. *Ina K., Koizumi H.* Penetration of liquid metals into solid metal and liquid metal embrittlement // *Mat. Sci. Eng. A.* 2004. V. 387–389. P. 390–394.
 39. *Pereiro-Lopez E., Ludwig W., Bellet D., Cloeteyts P., Lemaignan C.* Direct evidence of nanometric invasionlike grain boundary penetration in Al/Ga system // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 21. P. 215501(1–4).
 40. *Kobayashi M., Toda H., Uesugi K., Ohgaki T., Kobayashi T., Takayma Y., Ahn B.-G.* Preferential penetration path of gallium into grain boundary in practical aluminium alloy // *Phil. Mag.* 2006. V. 86. № 28. P. 4351–4366.
 41. *Glickman E., Levenstein M., Budic L., Eliaz N.* Surface spreading and penetration of liquid and solid Ga in thin polycrystalline Ag films // *Defect diffusion forum* 2007. V. 264. P. 219–226.
 42. *Hugo R.C., Hoagland R.G.* The kinetics of gallium penetration into aluminium grain boundaries – in situ TEM observation and atomic models // *Acta Mat.* 2000. V. 48. № 8. P. 1949–1957.

43. *Glickman E.* On the role of stress, strain and diffusion in dissolution-condensation mechanism of liquid metal embrittlement // *Defect Diffusion Forum.* 2007. V. 264. P. 141–149.
44. *Belousov V.V.* Liquid-channel grain-boundary structures // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 16. P. 1703–1706.
45. *Nam H.-S., Srolovitz D.J.* Molecular dynamics simulation of Ga penetration along grain boundaries in Al: A dislocation climb mechanism // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 025501(1–4).
46. *Nam H.-S., Srolovitz D.J.* Molecular dynamics simulation of Ga penetration along symmetric tilt grain boundaries in Al bicrystal // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 184114(1–12).
47. *Glickman E.E., Goryunov Yu.V.* Mechanism of embrittlement by liquid metal and other manifestation of Rehbinder effect in metal systems // *Mat. Sci.* 1978. V. 14. № 4. P. 355–364.
48. *Wiederhorn S.M.* Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass // *J. Am. Cer. Soc.* 1967. V. 50. № 8. P. 407–414.
49. *Malkin A.I.* Transport effects in environment-induced cracking / In *Environment-induced cracking of materials. V. 1. Chemistry, Mechanics and Mechanisms. Proceedings of the Second International Conference of Environment-induced cracking of materials, Banff, Alberta, Canada, Sept 19–23, 2004.* Shipilov S.A., Jones R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 105–114.