

Лекция 4

**ФИЗИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
НАДЕЖНОСТИ**

(1)

Физические основы надежности

Физика отказов

Для оценки надежности технических объектов используется, как правило, методология теории вероятностей и математической статистики. В этом случае все возможные состояния элементов и объектов сводятся, как правило, к двум - работоспособному и неработоспособному (состоянию отказа), показателям надежности придается смысл функций случайной величины (наработки до отказа), а моделям надежности - смысл распределения этой случайной величины.

Физические основы надежности

Физика отказов

Вероятностные методы находят практическое применение при оценке показателей надежности различных технических систем, анализе проектных вариантов, назначении оптимальных регламентов эксплуатации, разработке программ испытаний и контроле качества продукции.

Вероятностный подход при оценке надежности технических объектов учитывает структуру сложных систем как соединения элементов и не касается физическо-химических свойств материала элементов, не учитывает физическую природу их взаимодействия и процессов, происходящих в элементах под воздействием внешних и внутренних факторов и приводящих к их отказам.

Физические основы надежности

Физика отказов

В связи с этим вероятностный подход и применение статистической теории надежности имеет ряд *ограничений*:

- невозможность применения для анализа надежности единичных объектов (например, некоторых технических систем, не имеющих аналогов, а также при проектировании новых изделий);
- невозможность в большинстве случаев определения вида отказа исходя только из формально-математических гипотез;

Физические основы надежности

Физика отказов

- невозможность учета влияния различных внешних воздействий (механических, химических, электрических, тепловых и др.);
- невыполнимость в общем случае гипотезы о неизменной природе отказа при изменении уровня нагрузки на объект;
- сложность учета нескольких одновременно протекающих процессов разрушения с различными скоростями (что обуславливает нелинейность законов суммирования повреждений).

Физические основы надежности

Физика отказов

Эти ограничения, а также повышение сложности, снижение материалоемкости и запасов прочности технических объектов, усложнение условий их работы вызвали необходимость развития физической теории надежности («*физики отказов*»), которая рассматривает детерминированные или функциональные закономерности физических процессов, влияющих на надежность технических объектов, и, соответственно, для более полной и точной оценки надежности рассматривает модели отказа с учетом физических явлений.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

В процессе эксплуатации технические объекты находятся под воздействием большого числа внутренних и внешних факторов, в материалах элементов происходят различные обратимые и необратимые физико-химические процессы и явления, конечным результатом которых является отказ. Физические закономерности изменения свойств и состояния материалов элементов являются первопричиной изменений характеристик любого изделия в целом, а, следовательно, и его надежности.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Состояние объекта и его параметры X_i , определяющие свойства надежности (например, запас механической, электрической или тепловой прочности), являются функцией входных параметров Z_j и времени (или наработки) t

$$X_i = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k, t), \quad (4.1)$$

причем в числе параметров Z_j учитываются параметры, характеризующие условия эксплуатации (нагрузки, температура, характеристики среды и т.д.), состояние материала (механические, электрические, магнитные и другие свойства) и другие факторы.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Однако только по функциональной зависимости (4.1), даже достаточно достоверно описывающей состояние и функционирование объекта, нельзя точно предсказать его поведение и момент отказа, так как сами аргументы Z_1, Z_2, \dots, Z_k и, тем более, определяющие параметры X_i являются обычно случайными величинами. Действительно, в процессе эксплуатации происходят непредвиденные случайные изменения и колебания нагрузок и условий эксплуатации, элементы объектов могут быть изготовлены с различными допусками на геометрические размеры, отклонениями технологических параметров, состава, структуры и свойств материалов и т.д.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Кроме того, большинство физических процессов и явлений, происходящих в материалах, имеют физико-статистическую природу. Следовательно, подход к анализу состояния технических объектов должен быть, как правило, структурно-вероятностным, т.е. должен учитывать как физическую структуру объектов и материалов, так и статистические кинетические закономерности процессов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Функциональные зависимости вида (4.1) хотя и значительно идеализируют реальные процессы и лишь с известной степенью приближения отражают их физическую сущность, но позволяют предсказывать возможный общий ход процессов при различных условиях. Так, например, подстановка в уравнение (4.1) средних значений аргументов Z_1, Z_2, \dots, Z_k дает оценку математического ожидания параметра X_i , а исходя из дисперсий случайных аргументов можно оценить его дисперсию параметра.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Поэтому физическая теория надежности («физика отказов»), изучающая закономерности изменения свойств материалов и элементов технических систем в условиях эксплуатации, является основой для изучения и оценки характеристик надежности и построения математических моделей отказов.

Выработка ресурса изделий и возникновение отказов связаны, главным образом, с накоплением необратимых повреждений и изменением (старением) их элементов (деталей и узлов).

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Определяющее влияние на старение оказывают различные физико-химические процессы и явления. Повреждения могут быть как механического (усталость, трещинообразование, износ, накопление пластических деформаций и т.д.), так и физико-химического происхождения (коррозия, эрозия, кавитация, адсорбция и др.). Многие виды повреждений носят смешанный характер (например, процессы изнашивания могут включать явления механического, физического, химического и электрического происхождения).

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Чем глубже изучены закономерности, описывающие процессы изменения свойств и состояния материалов, тем достовернее можно предсказать поведение элемента в данных условиях эксплуатации и обеспечить сохранение показателей надежности в требуемых пределах. Изучение физической природы процессов, вызывающих потерю работоспособности, осуществляется на субмикроскопическом (молекулярном), микроскопическом и макроскопическом уровнях.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

На субмикроскопическом уровне на основании анализа строения атомов, молекул, кристаллических решеток и других структурных составляющих выявляются основные закономерности, описывающие свойства и поведение материалов в различных условиях эксплуатации. Этот уровень исследований позволяет развивать фундаментальные представления о физической природе надежности (прочности, долговечности, сохраняемости и т.д.). Полученные закономерности являются основой для дальнейших исследований и построения моделей.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Так, физика твердого тела, опираясь на атомную физику и квантовую механику, описывает электронные состояния твердых тел, рассматривает связи между атомами и образование кристаллических решеток, исследует неравновесные положения атомов в решетке. На базе этого развиваются представления о дефектах кристаллических решеток и дислокациях, об их взаимодействии и движении, о силах упругости, о диффузии атомов, о тепло- и электропроводности и других процессах и явлениях.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

На микроскопическом уровне рассматриваются процессы, происходящие в малых объемах и областях, элементах структуры материала. Полученные при этом результаты затем распространяются на весь объем элемента. На этом уровне учитывается строение и структура материала. Такой подход характерен для материаловедения, которое изучает и устанавливает взаимосвязь между составом, структурой, строением и свойствами материалов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

На макроскопическом уровне рассматривается изменение свойств или состояния всего элемента в целом (например, детали или узла). На базе такого анализа разрабатываются инженерные методы расчета и проектирования элементов.

При исследовании физических процессов и явлений, обуславливающих возникновение отказов, необходимо в каждом конкретном случае определить оптимальную степень детализации физического анализа, учитывая, что в конечном счете его результатом должны быть макроскопические характеристики состояния материалов, элементов и систем.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Целесообразная степень детализации определяется не столько возможностью непосредственного использования физических закономерностей для расчетов надежности, сколько необходимостью глубокого физического анализа процессов для эффективного решения задач исследования и обеспечения надежности конкретных объектов.

Следует, однако, иметь в виду, что в современной технической физике многие процессы (в том числе процессы разрушения и старения материалов) еще не полностью изучены, относительно механизмов некоторых из них существует несколько гипотез.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Кроме того, число параметров, которые необходимо учитывать при построении моделей, может быть очень велико.

Закономерности и методы расчетов, применяемые при конструировании и изготовлении технических систем, общие физические законы и зависимости могут быть использованы и при решении вопросов надежности. Основной задачей при этом является оценка изменения свойств и состояния элементов и материалов в функции времени или наработки.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Поэтому прежде всего необходимо выявить основные физические процессы, влияющие на параметры элементов, закономерности их протекания и связанные с ними изменения работоспособности во времени.

Установление связи механизмов и кинетики микроразрушений с вероятностью отказов макрообъектов и представляет основной предмет исследований *физической теории надежности*, рассматривающей следующие *основные вопросы*:

- определение видов отказов на основе механизмов разрушения;

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

- разработка классификации отказов объектов со сложной внутренней структурой и системы показателей надежности;
- определение универсальных критериев микроразрушений при воздействиях различной физической природы;
- установление кинетических закономерностей микро-разрушений и законов накопления повреждений;
- установление связи кинетики микроразрушений и вероятности макроразрушения (т.е. отказа);

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

- разработка классификации отказов объектов со сложной внутренней структурой и системы показателей надежности;
- определение универсальных критериев микроразрушений при воздействиях различной физической природы;
- установление кинетических закономерностей микро-разрушений и законов накопления повреждений;
- установление связи кинетики микроразрушений и вероятности макроразрушения (т.е. отказа);

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

- установление связи нагрузочной способности и надежности элементов; разработка методов прогнозирования и управления надежностью на основе физических закономерностей микроразрушений.

Основными источниками информации для построения моделей надежности являются экспериментальные исследования и испытания, а также эксплуатационные данные. Однако современные физические теории, несмотря на присущую им незавершенность и идеализацию, могут использоваться для значительного сокращения необходимого объема статистических данных об испытаниях объектов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Основные положения физической теории надежности

Физический подход является единственно возможным в тех случаях, когда статистический материал достаточного объема не может быть получен в принципе или для этого требуется слишком много времени или средств.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Классификация процессов возникновения отказов может быть проведена по типу (классу) материала элемента, по месту протекания процессов, влияющих на работоспособность объекта, по виду энергии, определяющей характер процесса, по типу эксплуатационного воздействия и по характеру (внутреннему механизму) процесса.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Материалы элементов технических систем представляют собой в большинстве случаев твердые тела: металлы и сплавы, ионные и ковалентные кристаллы или различные полимеры. Физические и механические свойства материалов обусловлены, прежде всего, энергией и природой сил связей между атомами или ионами и структурой материала.

В *металлах и сплавах* силы связи обусловлены валентными электронами, которые занимают более низкие энергетические уровни, чем электроны в свободном атоме.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

В *ионных кристаллах* силы связей обуславливаются силами взаимодействия между положительно и отрицательно заряженными ионами, равновесие между ними определяет межионные расстояния в кристаллах.

В *ковалентных кристаллах* (в основном полупроводниках) взаимодействие между атомами обеспечивается наличием спаренных («обобществленных») электронов на связывающей атомы молекулярной орбите.

Физические основы надежности

Физика отказов

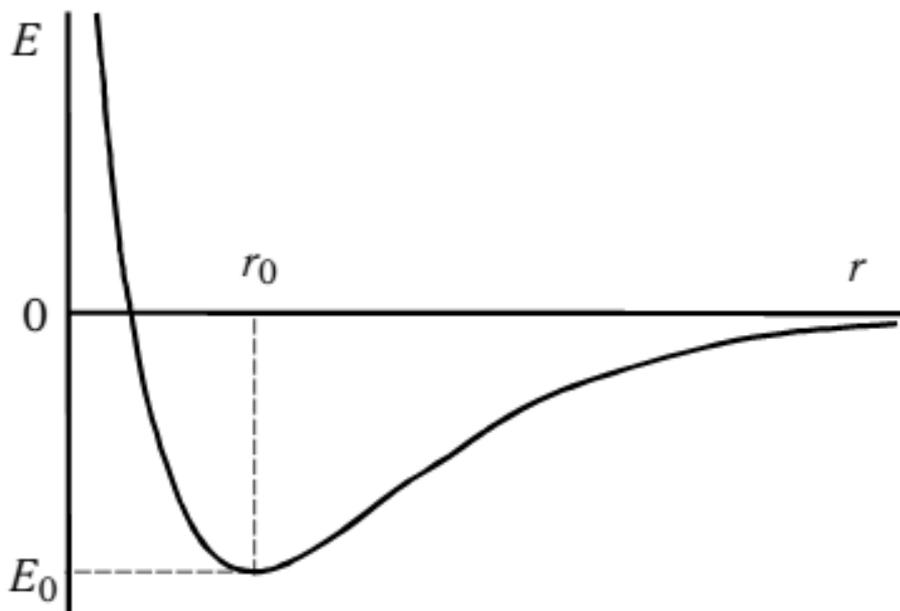
Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

В *полимерах* силы связей зависят от структуры материала: в цепных (линейных) и слоистых (плоскостных) полимерах макромолекулы могут быть связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса или ионными связями, в пространственных (трехмерных) полимерах макромолекулы соединены прочными ковалентными или координационными связями.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов



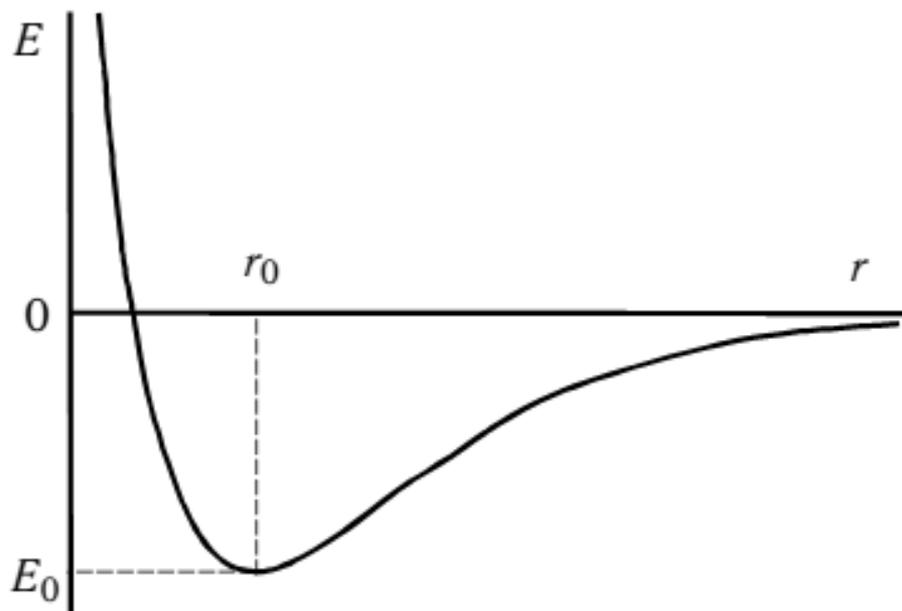
Связь между атомами характеризуется энергией межатомного взаимодействия - энергией, которую необходимо затратить, чтобы их разъединить. До равновесного расстояния r_0

притяжение между ними усиливается и уменьшается потенциальная энергия. На расстоянии r_0 силы притяжения и отталкивания уравниваются,

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов



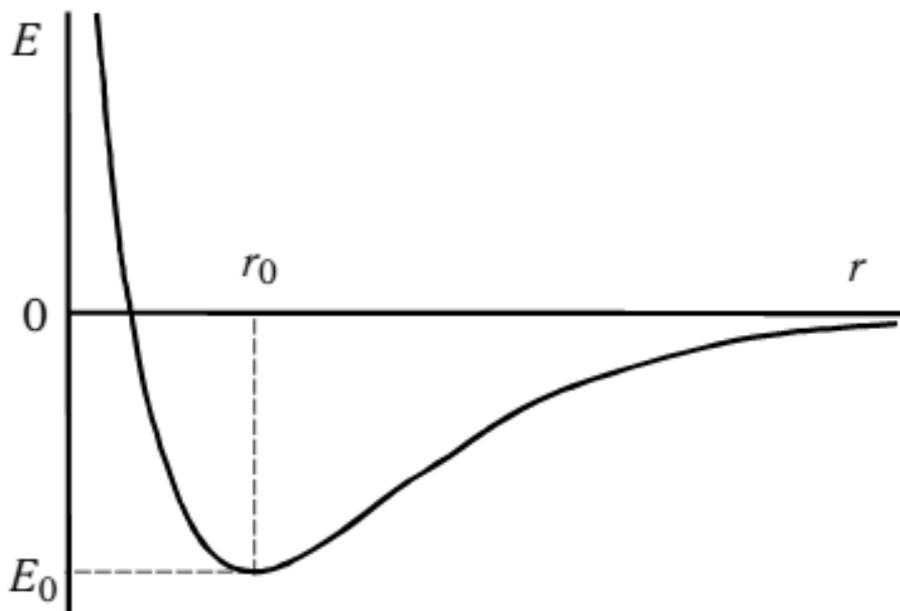
потенциальная энергия становится минимальной (E_0). При дальнейшем сближении резко усиливается отталкивание и, соответственно, растет потенциальная энергия. Независимо

от природы сил связей картина взаимодействия между атомами остается неизменной, хотя конфигурация кривой $E(r)$ и значения величин E_0 и r_0 меняются.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов



Корреляция характеристик материалов и энергии межатомного взаимодействия дает важные закономерности для описания свойств материалов и их изменения

под воздействием различных факторов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

По месту протекания процессы разделяются на объемные, поверхностные и протекающие в подвижных и неподвижных сочленениях деталей.

Изменение состояния, свойств и характеристик элементов, как правило, обусловлено воздействием энергии и заключается в превращении одного вида энергии в другой. Для классификации процессов *по виду энергии* важнейшими в физической теории надежности являются механическая и тепловая энергии.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Механическая энергия может поддерживаться не только механическими, но и электрическими, магнитными, гравитационными и другими взаимодействиями и, с другой стороны, все виды энергии могут превращаться (непосредственно или косвенно) в соответствии с законами термодинамики и статистической физики в *тепловую энергию*.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Кроме того, многие физико-химические процессы, связанные с возникновением отказов, являются термически активируемыми процессами, т.е. могут начинаться и протекать только при определенном уровне тепловой энергии, причем интенсивность таких процессов увеличивается при нагревании. Тепловые процессы играют значительную роль в изменении свойств и характеристик элементов и систем, процессах их разрушения и старения.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Эксплуатационные воздействия, влияющие на процессы возникновения отказов, можно классифицировать по нескольким признакам.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

По условиям возникновения воздействующего фактора различаются воздействия окружающей среды, влияющие на элементы независимо от того, работают они или выключены (температура, давление, влажность, химический состав, электромагнитные излучения и т.д.), и воздействия, возникающие только при работе элементов (трение, электрический ток, нагрев при работе и т.д.), влияние которых, как правило, зависит от режима эксплуатации (интенсивности, цикличности, стабильности и т.д.).

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

По характеру влияния на материалы окружающей или рабочих сред различаются адсорбционные, диффузионные, химические, коррозионные, радиационные, кавитационные, эрозионные процессы.

По характеру изменения во времени эксплуатационные воздействия можно разделить на возмущения, которые после их возникновения остаются постоянными или закономерно изменяются, и случайные воздействия (стационарные, квазистационарные или нестационарные).

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

По виду изменений, происходящих в материале, различаются обратимые (например, физическая адсорбция газов) и необратимые (коррозия, растворение и т.д.) процессы. Соответственно физические законы, описывающие изменение свойств и состояние материалов, можно разделить также на две основные группы: *законы состояния и законы старения*.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

По виду изменений, происходящих в материале, различаются обратимые (например, физическая адсорбция газов) и необратимые (коррозия, растворение и т.д.) процессы. Соответственно физические законы, описывающие изменение свойств и состояние материалов, можно разделить также на две основные группы: *законы состояния и законы старения*.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Внутренний механизм процессов, предшествующих отказу, и его закономерности могут быть установлены и проанализированы только в каждом конкретном случае для конкретного типа элементов и заданных условий эксплуатации и режимов работы. При этом необходимо учитывать, что даже в простых по назначению и структуре элементах могут одновременно протекать многие физические и физико-химические процессы, способные в совокупности или каждый по отдельности привести к отказу.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

На практике, очевидно, в каждом случае необходимо выделить основные процессы и явления, определяющие надежность рассматриваемого элемента. Несмотря на большое разнообразие, конкретные механизмы возникновения отказов определяются общими физическими или физико-химическими процессами изменения структуры, свойств и параметров элементов, причем закономерности, описывающие эти процессы, могут непосредственно служить моделями возникновения отказов или основой для их построения.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Законы состояния описывают обратимые процессы, при которых материал после прекращения действия внешних факторов возвращается в исходное состояние. Законы состояния можно разделить на статические и переходные.

Функциональные зависимости, описывающие *статические законы состояния*, не включают фактор времени в явном виде. Они могут быть использованы для прогнозирования надежности в случаях, когда известны закономерности изменения параметров и характеристик объектов во времени в процессе эксплуатации.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Например, если в механической системе с течением времени из-за износа отдельных сопряжений повышаются механические нагрузки и увеличивается выделение тепла, то, соответственно, будут увеличиваться и деформации элементов под их воздействием и на основании соответствующих законов можно прогнозировать наработку элементов на отказ.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Законы состояния, описывающие *переходные процессы*, включают фактор времени (например, колебания упругих механических систем, процессы теплопередачи и др.), но, как правило, не учитывают изменения, происходящие в материалах в процессе эксплуатации.

Переходные законы состояния можно использовать для прогнозирования надежности элементов при известном характере изменения внешних воздействий.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Основное значение для оценки потери изделием работоспособности имеет изучение *законов старения*, которые раскрывают физическую сущность необратимых изменений, происходящих в материалах.

Хотя законы старения всегда связаны с фактором времени, в некоторых из них (*законах превращения*) время непосредственно не фигурирует, однако в соответствующих зависимостях учитываются некоторые другие факторы (например, энергия), которые проявляются во времени.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

Основные законы старения учитывают фактор времени непосредственно и в явном виде. Основные законы старения позволяют прогнозировать динамику процессов, оценивать возможные отказы и выявлять наиболее существенные факторы, влияющие на интенсивность процессов. Законы старения описывают необратимые процессы изменения свойств материала, которые происходят в процессе эксплуатации.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

В зависимости от вида элемента, принципа его действия и конструкции определяющее влияние на старение (или износ) оказывают различные физико-химические процессы и явления. При расчете конструктивных и функциональных характеристик элементов, в том числе показателей надежности, должно оцениваться влияние различных факторов (механических усилий, температуры, давления, влажности, состава и т.д.) и процессов, вызывающих изменение параметров материалов и, как следствие, изменение функциональных характеристик элемента.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы изменения свойств и работоспособности элементов

В зависимости от вида элемента, принципа его действия и конструкции определяющее влияние на старение (или износ) оказывают различные физико-химические процессы и явления. При расчете конструктивных и функциональных характеристик элементов, в том числе показателей надежности, должно оцениваться влияние различных факторов (механических усилий, температуры, давления, влажности, состава и т.д.) и процессов, вызывающих изменение параметров материалов и, как следствие, изменение функциональных характеристик элемента.

Физические основы надежности

Физика отказов

Физико-химические процессы в материалах

Для определения конкретного вида зависимости (4.1) необходимо в первую очередь рассмотреть физическую сущность процессов и явлений, оказывающих влияние на надежность и приводящих к отказам технических объектов. Так как большинство физических процессов и явлений имеет статистическую природу, то при установлении функциональных зависимостей основных (определяющих) параметров объекта от времени и входных параметров рассматриваются, как правило, математические ожидания или средние значения входящих в эти зависимости величин.

Физические основы надежности

Физика отказов

Физико-химические процессы в материалах

Для начала процесса обычно должен быть превышен определенный уровень нагрузок, температур, скоростей или других параметров, определяющих его течение (порог чувствительности). Часто порог чувствительности связан с определенным энергетическим уровнем, который определяет начало его развития. Например, закономерности течения многих физико-химических процессов и, соответственно, зависимости параметров материалов от времени могут быть получены на основании анализа кинетики термоактивационных процессов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Термоактивационные процессы

Энергетический уровень, с которого начинается термоактивационный процесс изменения свойств материала, определяется значением энергии активации E_a . Скорость процесса тем больше, чем больше число частиц, обладающих энергией выше энергии активации.

Кроме повышения температуры в результате нагрева материала образование активных частиц может происходить также за счет ионизации, диссоциации, образования радикалов, под действием электромагнитного поля, электрического разряда, ультразвукового излучения и других факторов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

В ряде случаев скорость изменения параметров объекта в процессах старения определяется скоростью химических реакций. В данном случае под химической реакцией можно понимать обобщенный акт перехода частиц вещества (атомов, молекул, ионов, дислокаций, дисперсных частиц и т.д.) из одного состояния в другое, связанный с разрушением или образованием новых связей, - процессы химического взаимодействия, перемещения точечных и линейных дефектов в кристаллических твердых телах, диффузионные процессы в объеме и на поверхности тела и др.

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

В наиболее простых случаях (например, реакции вида $A \rightarrow B$) скорость реакции (скорость изменения концентрации продукта B) пропорциональна числу элементарных актов взаимодействия элементарных частиц друг с другом и, следовательно, концентрации реагирующего вещества A :

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A, \quad (4.2)$$

где c_A и c_B - концентрации исходного вещества и продукта; k - константа скорости (удельная скорость реакции), не зависящая от концентрации.

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

На основании уравнения (4.2) можно получить зависимости концентраций исходного вещества A и продукта реакции B от времени

$$c_A = c_0 \exp(-kt), \quad c_B = c_0[1 - \exp(-kt)], \quad (4.3)$$

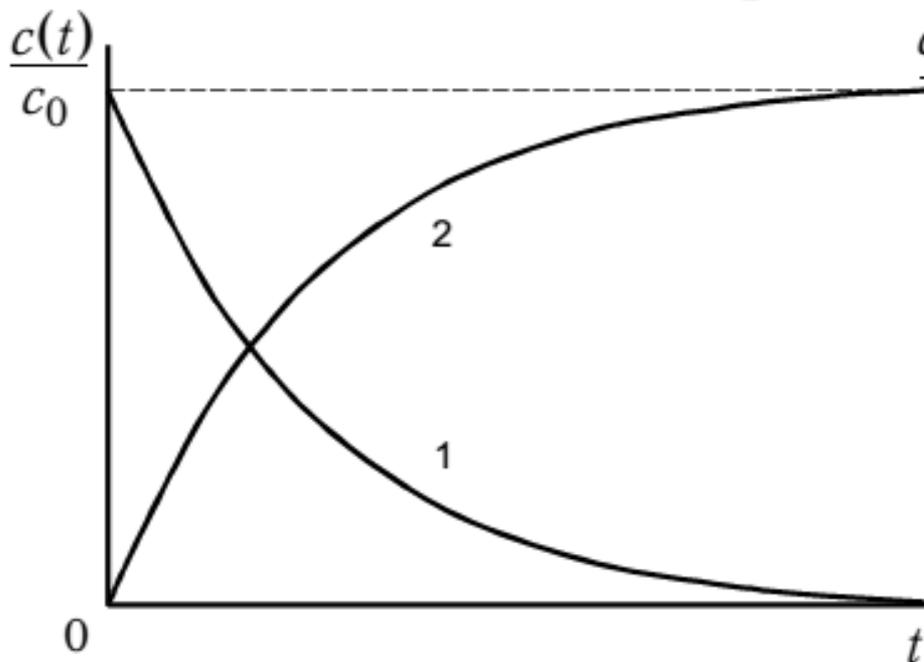
где $c_0 = c_A + c_B$ - начальная концентрация реагирующего вещества.

Если определяющий параметр X пропорционален концентрации исходного вещества A или продукта B , то на основании выражений (4.3) можно получить зависимости, характеризующие его изменение во времени:

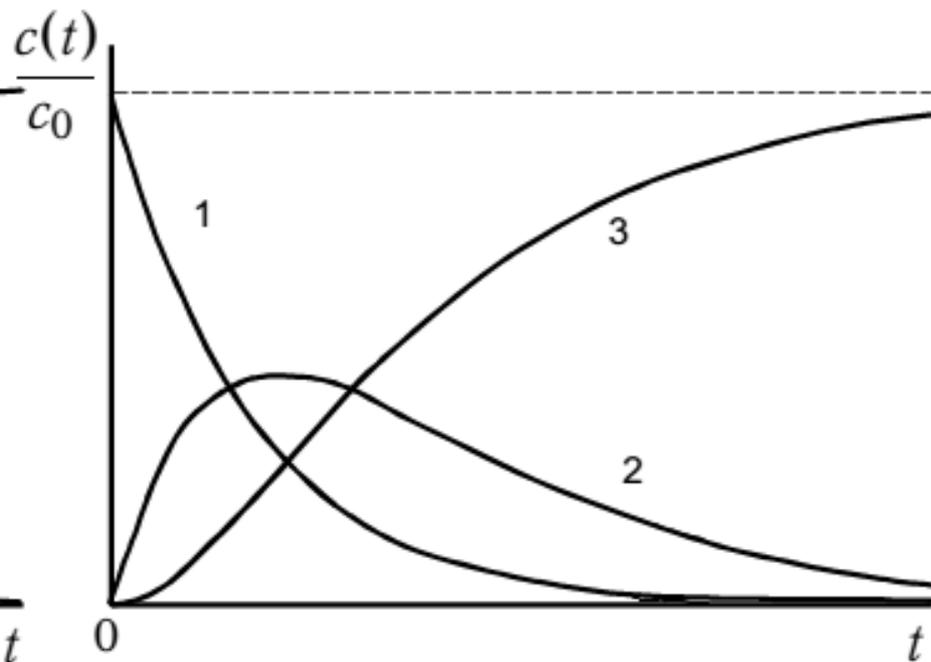
Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций



Изменение концентрации
исходного вещества (1) и
продукта реакции (2)



Изменение концентрации
исходного (1)
промежуточного (2) и
конечного (3) веществ

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

$$X_A = X_0 \exp(-kt), \quad X_B = X_0[1 - \exp(-kt)]. \quad (4.4)$$

Если реакция происходит в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов (например, для двухстадийного процесса $A \rightarrow B \rightarrow C$), то скорость первой реакции, текущая концентрация исходного вещества и удельное количество образовавшегося промежуточного продукта B определяются аналогично одностадийному процессу:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A, \quad c_A = c_0 \exp(-k_1 t), \quad c_B = c_0[1 - \exp(-k_1 t)]. \quad (4.5)$$

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

Скорость образования продукта реакции C пропорциональна концентрации промежуточного продукта B с учетом того, что часть промежуточного продукта уже вступила в реакцию с образованием продукта реакции:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2(c_B - c_C) - k_2c_0[1 - \exp(-k_1t)] - k_2c_C. \quad (4.6)$$

Решая дифференциальное уравнение (4.6), получим зависимость концентрации продуктов реакции от времени в виде

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

$$c_c = c_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) \right]. \quad (4.7)$$

В процессах химического превращения, происходящего только при столкновении молекул, участвуют не все частицы, а только те из них, которые обладают кинетической энергией, большей некоторого предельного значения - энергии активации E_a , минимально необходимой для разрыва и образования связей. Следовательно, химические превращения - типичные термоактивационные процессы.

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

Можно считать, что химическая реакция проходит в два этапа - активация молекул и химическое превращение.

Обычно процесс активации протекает значительно быстрее процесса химического превращения, следовательно, общая скорость процесса лимитируется, в первую очередь, скоростью химического превращения.

При этом условии справедливо уравнение Аррениуса, устанавливающее зависимость константы скорости реакции k от температуры и энергии активации:

$$k = V \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (4.8)$$

Физические основы надежности

Физика отказов

Кинетика химических реакций

Здесь V - коэффициент, характеризующий общее число столкновений частиц в единицу времени; $\exp\left[\frac{E_a}{RT}\right]$ - доля активных столкновений.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Дефекты кристаллической структуры твердых тел оказывают существенное влияние на их макроскопические свойства и состояние. В результате влияния различных внешних и внутренних факторов и с течением времени количество дефектов изменяется и, соответственно, изменяются параметры элементов, что может повлиять на характеристики их надежности.

Дефекты кристаллической структуры разделяются на несколько видов: *точечные* (вакансии, межузельные атомы и др.), *одномерные* или *линейные* (дислокации), *двумерные* или *поверхностные* (границы зерен, дефекты упаковки и др.), *трехмерные* или *объемные* (пустоты, включения и др.).

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Для процессов возникновения отказов наибольшее значение имеют механизмы и кинетика образования, развития, перемещения и скопления элементарных структурных дефектов - точечных дефектов и дислокаций, их влияние на макроскопические свойства материалов.

Под *точечными дефектами* понимаются: *вакансии* - узлы кристаллической решетки, в которых отсутствуют атомы или ионы (незаполненные узлы); *спаренные вакансии* - две или более вакансии в соседних узлах; *межузельные атомы* - атомы основного материала или посторонние атомы, образующие растворы замещения или внедрения.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Самым часто встречающимся типом точечных дефектов являются вакансии, которые оказывают наибольшее влияние на механизм и кинетику процессов, связанных с переносом атомов: ползучестью, усталостным разрушением, образованием диффузионной пористости, обезуглероживанием, графитизацией и другими.

Например, в металлах изменение концентрации вакансий на 1 % приводит к изменению предела текучести примерно на 100 Н/мм^2 .

Вакансии в кристаллах постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Возникновение вакансий происходит по двум механизмам: при выходе атома на внешнюю поверхность кристалла или пор (механизм Шоттки) и в результате образования пары «вакансия - межузельный атом» (механизм Френкеля). Второй механизм связан со значительными деформациями кристаллической решетки и поэтому требует большей энергии, чем первый (например, для меди энергия образования вакансии по первому механизму составляет примерно 1 эВ, спаренной вакансии - 1,6 эВ, энергия образования межузельного атома - 10 эВ).

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Поэтому в результате тепловых флуктуаций наибольшее число вакансий возникает по механизму Шоттки, а при пластической деформации, закалке и облучении действует механизм Френкеля.

Величина энергии, необходимой для образования вакансий и межузельных атомов, определяется происходящими при этом упругими искажениями кристаллической решетки и нарушением периодичности структуры кристалла, т.е., в конечном счете, энергией межатомных связей.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Термодинамически равновесное относительное количество дефектов в кристалле (или вероятность появления дефекта) определяется выражением, характерным для термоактивационных процессов

$$p(E \geq E_a) = \frac{n(E \geq E_a)}{N} = \left(\frac{\omega'}{\omega_0} \right)^x \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.9)$$

где $\omega_0 \approx 10^{13}$ Гц - эйнштейновская частота колебаний атомов; x - число соседних с вакансией атомов; ω' - частота их колебаний.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

При пластической деформации, облучении или закалке в материале происходит большое число неравновесных процессов, приводящих к возникновению или исчезновению точечных дефектов, нарушению равновесной концентрации. При невысокой температуре концентрация может превышать равновесную на несколько порядков, при нагреве концентрация вакансий стремится к равновесной. Концентрация дефектов, образующихся при пластической деформации, связана с величиной деформации соотношением

$$c = B\varepsilon^m. \quad (4.10)$$

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Здесь ε - относительная деформация; $V = 10^1 \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и $m = 1 \div 2$ - коэффициенты, зависящие от механизма возникновения точечных дефектов.

Одномерные дефекты кристаллической структуры - дислокации - в значительной степени определяют механическую прочность твердых тел.

Дислокации в кристалле образуют изолированные замкнутые петли, скопления вокруг частиц включений и выделений, двумерные и трехмерные сетки.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Различают два предельных вида дислокаций: краевые (лишняя атомная плоскость) и винтовые (смещение атомов с исходных мест, вызывающее скручивание или сдвиг решетки). В общем случае дислокации представляют собой сочетание этих форм.

Дислокации являются источником внутренних напряжений и создают поля напряжений, локальные деформации и смещения. Деформированная напряженная область вокруг дислокации обладает потенциальной энергией, в связи с чем кристалл нестабилен в термодинамическом отношении.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Однако без внешнего воздействия выход дислокации затруднен, и она остается внутри кристалла. Срыв и перемещение дислокаций требуют затрат энергии и происходят при пластической деформации под действием внешних сил и термической активации. При длительном приложении внешних сил, особенно при повышенных температурах, для этих процессов достаточно сравнительно малых напряжений.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Движение дислокаций - термоактивационный процесс и его скорость может быть представлена в виде

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.11)$$

где A - коэффициент, зависящий от свойств дислокации; E_a - энергия активации перемещения дислокации; зависящая от эффективного напряжения.

Под действием приложенного напряжения скорость дислокации увеличивается, при определенной скорости ее энергия становится достаточной, чтобы породить новые дислокации, происходит размножение дислокаций, что также оказывает существенное воздействие на свойства материала.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Фактором, препятствующим или затрудняющим движение дислокаций, является их взаимодействие с другими дислокациями и точечными дефектами, вследствие чего критическое напряжение пластической деформации кристаллического тела зависит не столько от собственной подвижности дислокации, сколько от величины усилий, необходимых для преодоления препятствий. Например, упрочнение металлов в процессе пластической деформации связано с возникновением препятствий движению дислокаций.

Физические основы надежности

Физика отказов

Элементы теории дефектов в твердых телах

Взаимодействия дислокаций друг с другом и другими дефектами настолько сложны и мало изучены, что на основании одной теории дислокации характеристики прочности твердых тел предсказать не удастся. Однако теория дислокаций позволяет качественно описать процессы деформации, разрушения и упрочнения твердых тел.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы диффузии

Процессы диффузии - переноса атомов вещества в объеме твердого тела и на его поверхности - в значительной степени определяют кинетику ряда физико-химических процессов, обуславливающих возникновение отказов: разрушение материала, ползучесть, старение, коррозию и др. Многие структурные изменения в материалах, ухудшающие их физические и механические свойства, происходят в результате диффузионных процессов. Вместе с тем диффузионные процессы используются для придания материалам необходимых свойств (например, для химико-термического упрочнения поверхностей деталей).

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы диффузии

Диффузия в твердых телах обусловлена переходом атомов из одного положения в другое. Необходимая для этого энергия (энергия активации) может быть получена за счет тепловых колебаний атомов, т.е. миграция атомов имеет тепловую природу. Несколько последовательных переходов могут обеспечить перемещение атомов на большие расстояния.

Наряду с объемной диффузией для многих процессов, связанных с возникновением дефектов (процессы разрушения, коррозии и др.), большое значение имеет *поверхностная диффузия*.

Физические основы надежности

Физика отказов

Процессы диффузии

Вследствие поверхностной диффузии происходит изменение формы поверхности кристаллического тела (наращивание, сглаживание царапин и волн, образование канавок по границам зерен). На диффузию активного вещества с поверхности в глубину кристалла оказывают влияние дислокации, пересекающие поверхность (при обычных температурах суммарный коэффициент диффузии в основном определяется плотностью дислокаций).

Физические основы надежности

Физика отказов

Сорбционные процессы

Сорбционные процессы включают в себя процессы *адсорбции* (поверхностного поглощения) и *абсорбции* (объемного поглощения) вещества.

Наибольшее практическое значение имеет адсорбция газов или жидкостей из внешней среды на поверхности тела. Сорбция атмосферной влаги и газов предшествует физико-химическим процессам, развивающимся с участием этих веществ (на поверхности и в объеме) и вызывающим изменение свойств материала.

Физические основы надежности

Физика отказов

Сорбционные процессы

Например, в результате сорбции влаги ухудшаются диэлектрические свойства изоляционных материалов, под влиянием поверхностно-активных веществ снижается прочность металлов. Наряду с адсорбцией на поверхности возможна внутренняя адсорбция (чаще всего на границах зерен или дефектах структуры, особенно в металлах).

Процесс, обратный процессу адсорбции (отделение ранее поглощенного вещества), называется *десорбцией*. В результате взаимодействия противоположно направленных процессов адсорбции и десорбции в конце концов устанавливается адсорбционное равновесие, при котором скорость адсорбции становится равной скорости десорбции:

Физические основы надежности

Физика отказов

Сорбционные процессы

Наряду с физической адсорбцией, при которой частицы адсорбированного вещества сохраняют свои свойства, большое практическое значение имеет химическая адсорбция (*хемосорбция*), при которой образуется химическое соединение адсорбированного вещества (*адсорбата*) с адсорбирующим (*адсорбентом*).

Физическая адсорбция предшествует химической.

При физической адсорбции адсорбционные силы сравнительно невелики и имеют ту же природу, что и силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса), при хемосорбции силы притяжения родственны силам химических связей.

Физические основы надежности

Физика отказов

Сорбционные процессы

Энергия ван-дер-ваальсова притяжения составляет $0,4 \div 4,2$ кДж/моль, химических связей - $42 \div 419$ кДж/моль.

Скорость адсорбции зависит от природы и свойств адсорбируемого вещества, природы и состояния поверхности, температуры, электрического поля и т.д. На поверхности твердого тела (так же, как на поверхности жидкости) адсорбируются те вещества, которые понижают его поверхностную энергию (если адсорбируемое вещество вступает в химическое взаимодействие, то поверхностное натяжение может повыситься).

Физические основы надежности

Физика отказов

Сорбционные процессы

При малых концентрациях адсорбируемого вещества адсорбция линейно возрастает с увеличением концентрации, при больших концентрациях адсорбция достигает предельного значения.

Физическая адсорбция не требует энергии активации, поэтому ее скорость слабо зависит от температуры. Однако для того, чтобы могла произойти десорбция молекулы, она должна обладать некоторой минимальной энергией.

В отличие от физической адсорбции хемосорбция связана с определенной энергией активации. Поэтому при обычных температурах скорость хемосорбции невелика, однако она возрастает с повышением температуры. При хемосорбции равновесное состояние устанавливается медленно.

Физические основы надежности

Физика отказов

Строение и свойства поверхностного слоя

Классификация процессов, приводящих к снижению работоспособности и отказам элементов, по месту протекания связана не только со спецификой процессов, характерных для объема и поверхности материалов, но и с особенностями строения твердых тел. Даже у идеального кристалла, поверхность которого не подвергалась механическому воздействию или обработке, свойства поверхностных слоев существенно отличаются от объемных свойств материала, что обусловлено двумя основными причинами: несимметричностью сил, действующих на частицы, расположенные в поверхностном слое, и нескомпенсированностью связей этих частиц.

Физические основы надежности

Физика отказов

Строение и свойства поверхностного слоя

Очевидно, равнодействующая сил, действующих со стороны других частиц на частицу в объеме, равна нулю и все ее связи скомпенсированы. Равнодействующая же сил, действующих на частицу в поверхностном слое, отлична от нуля и направлена перпендикулярно поверхности кристалла в глубину. Такое силовое взаимодействие вызывает искажение структуры поверхностного слоя и приводит к появлению избыточной поверхностной потенциальной энергии.

Физические основы надежности

Физика отказов

Строение и свойства поверхностного слоя

Частицы, расположенные в поверхностном слое, обладают нескомпенсированными связями и в связи с этим повышенной активностью при различных взаимодействиях (например, при адсорбции).

В реальных кристаллических материалах поверхностный слой обладает еще целым рядом особенностей. При изготовлении деталей поверхность, как правило, подвергается механической обработке и пластической деформации, которая приводит к увеличению концентрации микроскопических дефектов.

Физические основы надежности

Физика отказов

Строение и свойства поверхностного слоя

Скопления вакансий способствует разрыхлению поверхностного слоя и образованию микротрещин, увеличение числа дислокаций приводит к изменению практически всех механических и физических характеристик материала, появление и развитие трещин вызывают фрагментацию зерен. В поверхностном слое также возможны остаточные деформации и напряжения, направление и величина которых зависят от вида и режима обработки.

Физические основы надежности

Физика отказов

Строение и свойства поверхностного слоя

Разрыхление поверхностного слоя при механической обработке способствует проникновению поверхностно-активных веществ, молекул и атомов из окружающей среды. Это создает условия для проявления адсорбционного снижения прочности. По микротрещинам и порам в глубь материала могут проникать также молекулы коррозионно-активных веществ. Кроме чисто механического воздействия, при интенсивной пластической деформации или трении повышается температура приповерхностных слоев материала, что также способствует изменению его свойств, увеличению коэффициента диффузии, скорости химических реакций и других термоактивационных процессов.