

## МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ГИДРИДНОЙ ФАЗЫ В УСТЬЕ РАСТУЩЕЙ ТРЕЩИНЫ НА РАЗВИТИЕ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ МЕТАЛЛОВ

© В.В.Колесников

Научно-исследовательский институт физики,  
344104, Ростов-на-Дону, Россия  
(Поступила в Редакцию 13 декабря 1994 г.  
В окончательной редакции 23 июня 1995 г.)

Рассмотрен вопрос о механизме формирования гидридной фазы в устье растущей трещины и о ее влиянии на развитие водородной хрупкости металла в атмосфере газообразного водорода. В основу предложенной теоретической модели положены представления о самоподдерживающемся характере роста допороговой трещины, который определяется двумя взаимосвязанными факторами: ростом растворимости водорода в обогащенной дефектами области в окрестности устья трещины и инициированием водородом процессов дефектообразования и разрушения. Выполнены численные расчеты зависимостей концентрации водорода в поверхностном слое металла от давления газа и скорости трещины. Их интерпретация проведена с позиций теории бифуркаций и теории катастроф. Показана возможность решений типа предельного цикла, отвечающих периодическим во времени изменениям скорости трещины и концентрации водорода в ее устье. Теоретические результаты находятся в качественном согласии с известными экспериментальными данными.

Настоящая работа посвящена одному из теоретических аспектов водородной хрупкости (ВХ) металлов [1-7] — механизму формирования повышенной концентрации водорода в устье растущей со скоростью  $V$  трещины в атмосфере газообразного водорода. В частном случае достаточно больших скоростей этот вопрос исследован в работе [8], где показано, что совместный учет процесса наводороживания и движения трещины позволяет получить качественно верное описание зависимости ВХ от температуры (провал пластичности) и скорости деформации. При малых  $V$ , как показывает эксперимент [4], в устье трещины возможно образование гидридной фазы, активно влияющей на рост допороговой трещины. Анализ этого важного случая можно провести, как показано далее, с помощью общего подхода, используя теорию неоднородных твердых растворов [9] и физические представления работы [8].

### 1. Теоретическая модель

В принятой модели концентрация водорода  $C(Z)$  (атомная) в поверхностном слое металла в устье растущей трещины определяется стационарным уравнением диффузии, которое в системе координат,

связанной с движущейся со скоростью  $V$  плоской границей раздела металл-газ, имеет вид [8]

$$V \frac{dC}{dZ} = \frac{d}{dZ} j_{\text{diff}}(Z). \quad (1)$$

Здесь  $j_{\text{diff}}$  — диффузионный поток атомов водорода. Интегрируя уравнение (1) от  $Z$  до  $\infty$  при условии  $C(\infty) = j_{\text{diff}}(\infty) = 0$ , приведем его к виду

$$j_{\text{diff}}(Z) = VC(Z). \quad (2)$$

Чтобы учесть возможность образования гидридной фазы, в выражении для потока  $j_{\text{diff}}$  следует учесть нелинейные по концентрации  $C$  члены, как это, к примеру, делается в теории спиновального распада [9,10]. С этой целью воспользуемся общим соотношением [2,10]

$$f_{\text{diff}}(Z) = -m_{\text{H}} C \frac{d\mu}{dZ}, \quad (3)$$

в котором  $m_{\text{H}}$  — подвижность атомов водорода,  $\mu$  — их химический потенциал.

В плотности свободной энергии  $f$  неоднородного твердого раствора водорода в металле наряду с градиентными по концентрации  $C$  членами учтем также дилатационный член, описывающий взаимодействие водорода с деформацией  $U$ , которая считается гидростатической. В этих приближениях выражение для  $f$  можно представить как [9]

$$f = \frac{KU^2}{2} + n_0 f_{\text{H}}(C), \quad (4)$$

где

$$f_{\text{H}}(C) = E(C) - TS - \gamma UC + \frac{\lambda^2}{2} \left( \frac{dC}{dZ} \right)^2, \quad (5)$$

$n_0 = \Omega_0^{-1}$  — атомная плотность металла ( $\Omega_0$  — атомный объем),  $K$  — модуль сжатия,  $\gamma$  — дилатационная константа, которая для переходных 3d-металлов составляет порядка 3.5 eV [5],  $T$  — температура,  $\lambda = \text{const}$ .

Величина  $f_{\text{H}}(C)$  в (4) определяет зависящую от концентрации водорода часть свободной энергии твердого раствора в расчете на один атом металла, а  $E(C)$  — его внутренней энергии.

Конфигурационная энтропия  $S$  в (5) имеет обычный вид [9]

$$-S = C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C). \quad (6)$$

Влияние деформации определяется третьим членом в (5), а от степени дефектности зависит энергия  $E(C)$ , и в частности входящая в нее теплота растворения водорода.

Вариация полной свободной энергии  $F = \int f d^3x$  по концентрации  $C$  и деформации  $U$  определяет химический потенциал водорода  $\mu$  в

(3) и зависимость напряжения ( $\sigma$ )-деформация ( $U$ ) (уравнение состояния  $\sigma(U)$ ). С учетом соотношений (4)-(6) это приводит к следующим выражениям для  $\mu$  и  $\sigma$ .

$$\mu = \varepsilon(C) - T \ln \left( \frac{1}{C} - 1 \right) - \gamma U - \lambda^2 \frac{d^2 C}{dZ^2}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon(C) = \frac{dE}{dC}$  — «одночастичная» энергия атома водорода в металле.

Для механических напряжений  $\sigma$  имеем

$$\sigma = KU - \gamma n_0 C. \quad (8)$$

Выражение (7) для  $\mu$  удобно преобразовать, выразив в нем деформацию  $U$  через  $\sigma$  и  $C$ , используя (8). Введем обозначения

$$\varepsilon(C, \sigma) = \varepsilon_0(C) - \frac{\gamma}{K} \sigma, \quad (9)$$

где функция  $\varepsilon_0(C)$  определяется соотношениями

$$\varepsilon(C) - \frac{\gamma^2 n_0}{K} C = Q_0 + \varepsilon_0(C), \quad \varepsilon_0(0) = 0. \quad (10)$$

Величина  $Q_0$  (по определению) есть взятая с обратным знаком теплота растворения водорода в металле в пределе малых концентраций [2].

Подставляя выражение для диффузионного потока (3) в (2) и интегрируя последнее в пределах от 0 до  $Z$ , находим уравнение для определения стационарного профиля концентрации водорода  $C(Z)$

$$\lambda^2 \frac{d^2 C}{dZ^2} - \mu(C, \sigma) = -\mu_0 + T \frac{Z}{l}. \quad (11)$$

В нем  $l = D/V$ ,  $D = m_H T$  — коэффициент диффузии водорода в пределе  $C \rightarrow 0$ , а  $\mu_0$  — константа интегрирования, имеющая смысл химического потенциала водорода в металле на его границе с газом, т.е. при  $Z = 0$ . Величина

$$\mu(C, \sigma) = Q_0 + \varepsilon_0(C, \sigma) - T \ln \left( \frac{l}{C} - l \right). \quad (12)$$

При выводе (11) считалось, что  $m_H$  постоянна и не зависит от концентрации водорода  $C$ . Это имеет место, если пренебречь эффектом блокировки междоузлий [2], который существен лишь при  $C \sim 1$ .

В случае  $V = 0$  уравнение (11) принимает стандартный для неоднородных твердых растворов вид [9].

1) **Л и н е й н ы е р а з м е р ы г и д р и д н о й ф а з ы.** Строгое решение уравнения (11) для  $C(Z)$  с граничными условиями  $C(0) = C_0$  и  $C(\infty) = 0$ , вытекающими из требования модели, при произвольных значениях входящих в него параметров и виде функции  $\mu(C, \sigma)$  является достаточно сложной и самостоятельной задачей, выходящей за

рамки настоящей работы. Ниже мы ограничимся лишь качественным анализом вида  $C(Z)$  при малых значениях параметра  $\lambda$  в (11) и оценкой ширины области гидридной фазы  $L$  вблизи поверхности металла. При  $\lambda \rightarrow 0$  в качестве нулевого приближения для профиля  $C(Z)$  можно использовать решение вырожденного уравнения [11,12], которое получается из (11), если в его левой части опустить член со второй производной. Уравнение (11) при этом переходит в алгебраическое.

$$\mu(C, \sigma) = \mu_0 - T \frac{Z}{l}. \quad (13)$$

Функция  $\mu(C, \sigma)$  определяется соотношениями (9), (10) и (12), скорость движения трещины  $V$  входит в параметр  $l = D/V$ . Если концентрацию  $C$  в (13) считать малой, как это имеет место при больших скоростях  $V$  [8], профиль концентрации  $C(Z)$  определяется простым выражением  $C(Z) \sim e^{-Z/l}$ , найденным в [8], где не учитывалась возможность образования фазы с высокой концентрацией водорода.

В случае образования гидрида вид вырожденного решения показан на рис. 1 сплошной линией. Ему отвечают  $\mu_0/T \approx -4$ ,  $Q_0 = -0.07 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  и  $\sigma = 0$ . При его расчете использованы значения  $\varepsilon_0(C)$  для водорода в Pd [2]. Вид функции  $\varepsilon_0(C)$  слабо зависит от типа переходного металла. Межфазной границе, на которой происходит резкое изменение концентрации водорода, на рис. 1 соответствует область  $S$ -образной особенности в зависимости  $C(Z)$ . В этой области, конечно, вырожденное решение не применимо. Точный его вид при малых  $\lambda$ , следующий из теории пограничного слоя [11,12], схематически показан на рис. 1 штриховой линией. Межфазная граница расположена вблизи точки, где химический потенциал твердого раствора  $\mu(C, \sigma)$  порядка его значения  $\mu_S$ , отвечающего термодинамическому равновесию двух фаз: с малой и высокой концентрацией водорода. Исходя из этих соображений, а также используя уравнение (13), можно оценить ширину гидридной фазы  $L$  в поверхностном слое металла соотношением

$$L = \frac{l}{T} (\mu_0 - \mu_S), \quad (14)$$

из которого, в частности, видно, что область, занятая гидридом, уменьшается с ростом скорости  $V$  (уменьшением  $l$ ). Как показывают оценки [8], для типичных значений скорости роста допороговых трещин в металле в атмосфере водорода ( $V = 0.1 - 0.01 \text{ cm/s}$  [3]) параметр  $l$  в соотношении (14) составляет порядка  $10^3 - 10^4 \text{ \AA}$ .

Полагая в полученных выше соотношениях константу  $\mu_0$  равной химическому потенциалу газообразного водорода  $\mu_g(P, T)$ , зависящему от давления  $P$  газа и температуры  $T$ , определим решение  $C(Z)$  полностью. Однако вырожденное решение не удовлетворяет одновременно требованию  $\mu_0 = \mu_g(P, T)$  и граничному условию  $C(0) = C_0$ . Поэтому вблизи поверхности металла образуется также пограничный слой [12] шириной  $l_C \sim \lambda$ . Вырожденное решение справедливо вне этих двух пограничных слоев (внешнего и внутреннего).

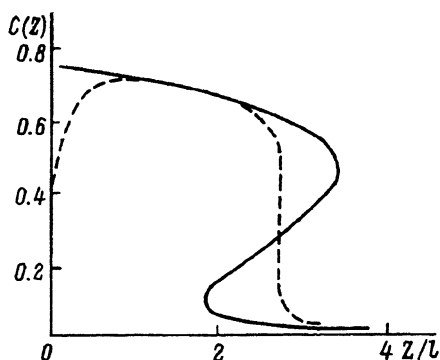


Рис. 1. Профиль концентрации водорода  $C(Z)$  вблизи поверхности движущейся трещины.

Сплошная линия — вырожденное решение уравнения (12) при  $\mu_0/T \approx -4$ , штриховая — схематическое поведение точного решения.

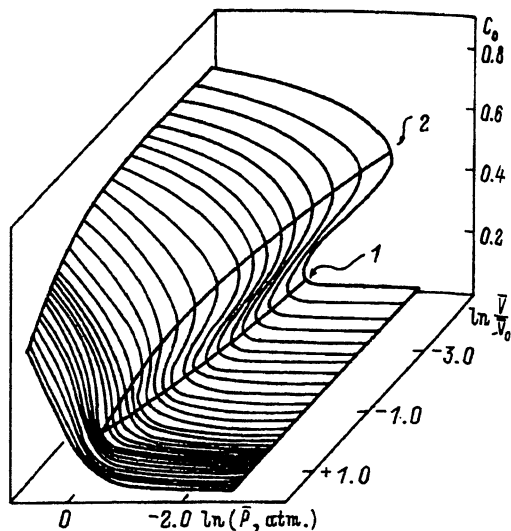


Рис. 2. Поверхность стационарных значений концентрации водорода  $C_0(\bar{P}, \bar{V})$  на поверхности металла в координатах давление газа  $\bar{P}$  — скорость трещины  $\bar{V}$ .

Обратимся теперь к анализу условия  $C(0) = C_0$  на границе металл-газ.

2) Граничное условие  $C(0) = C_0$ . Как и в работе [8], концентрация водорода на границе  $C_0$  определяется из условия равенства диффузионного потока при  $Z = 0$  полному потоку  $j_H$  атомов водорода, проникающих в металл из газа. Ввиду того что в выражении (3) для потока  $j_{diff}$  использована атомная концентрация  $C$ , это условие запишется в виде  $n_0 j_{diff}(Z)|_0 = j_H$ . С учетом явных выражений для потока  $j_H$  [8] и химического потенциала газообразного водорода  $\mu_g(P, T)$  [13] после несложных преобразований находим уравнение для  $C_0$

$$(1 - C_0)^2 - \frac{P_S}{P} e^{\frac{2\epsilon_0(C_0)}{T}} C_0^2 = \frac{V}{V_S} \frac{P_S}{P} C_0, \quad (15)$$

в котором

$$P_S = \bar{P}_0 e^{-\frac{2\gamma}{T} \frac{\sigma}{k}}, \quad \bar{P}_0 = P_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{7/2} e^{\frac{2q_0}{T}},$$

$$P_0 = 0.42 \cdot 10^4 \text{ atm}, \quad T_0 = 100 \text{ K}.$$

Параметр  $V_S$  равен величине  $V_0 = j_0/n_0$  при  $P = P_S$  ( $j_0$  — поток атакующих поверхность металла молекул водорода,  $j_0 \sim P$  [8]).

Из вида (15) следует, что стационарное значение концентрации  $C_0$  на поверхности растущей трещины в переменных  $P/P_S$  и  $V/V_S$  явно от механических напряжений  $\sigma$  не зависит (величина  $\sigma$  входит лишь в  $P_S$  и  $V_S$ ).

## 2. Результаты расчетов и их обсуждение

Результаты численных расчетов поверхности  $C_0(P, V)$  приведены на рис. 2. В них, как и ранее, принято  $T = 300$  К,  $Q_0 = -0.07$  eV, а для  $\epsilon_0(C)$  использованы данные для Pd [2]. Для большей физической наглядности на рис. 2 в качестве переменных использованы не  $P/P_S$  и  $V/V_S$ , а эквивалентные им величины: эффективное давление  $\bar{P} = Pe^{\frac{2\gamma\sigma}{KT}}$ , измеренное в атмосферах, и скорость  $\bar{V} = Ve^{\frac{2\gamma\sigma}{KT}}$ . Параметр  $V_0 \approx 0.1$  см/с [8] равен скорости  $V_0(P)$  при  $P = 1$  atm, он соответствует характерной скорости развития трещины в атмосфере водорода.

Анализ полученных результатов имеет смысл провести с позиции теории бифуркаций и теории катастроф [14–16]. В качестве управляющих параметров при этом выступают давление газа  $P$  и скорость трещины  $V$ . Поверхность стационарных значений  $C_0(P, V)$  имеет особенность типа сборки [14], характерную для систем с двумя устойчивыми состояниями. Проекция краев поверхности  $C_0(P, V)$  (линий 1 и 2 на рис. 2) на плоскость  $P$ – $V$  определяют линии бифуркаций — кривые 1 и 2 на рис. 3. Пересечение этих линий фазовой траекторией в процессе эволюции системы может сопровождаться скачкообразными изменениями режима роста трещины в атмосфере водорода. К примеру, если исходное состояние характеризовалось низким давлением  $P$  и малой скоростью  $V$ , то с ростом давления до пересечения линии бифуркаций 1 на рис. 3 будет происходить плавное изменение концентрации  $C_0$ . После этого произойдет скачкообразный рост  $C_0$  на поверхности трещины и как следствие инициированный водородом рост ее скорости. На линии 1 (рис. 3)  $\ln \bar{P} = \tilde{C} \approx \text{const}$ , поэтому с учетом определения  $\bar{P}$  находим связь между критическими значениями механической нагрузки  $\sigma_C$  и давлением газа  $P_C$ , при которых следует ожидать резких изменений режима роста трещины.

$$\frac{2\gamma}{KT}\sigma_C = \tilde{C} - \ln P_C. \quad (16)$$

Качественно это согласуется с приведенными на вставке на рис. 3 данными экспериментов по росту трещин в сталях в парах воды [17]. Заштрихованной области отвечает инициированный агрессивной средой рост трещины. На нижней ее границе происходит монотонное уменьшение критической концентрации напряжений  $K_C$  и ростом влажности (парциального давления пара) в соответствии с (16). Верхней границе этой области соответствуют скорости трещин, выше которых влияние среды на процесс разрушения практически не сказывается. В нашей модели этому случаю отвечают скорости выше точки слияния линий бифуркаций 1 и 2 на рис. 3.

В связи с вышесказанным возникает вопрос о динамике системы после пересечения линии бифуркаций. Как показывает анализ, возможно несколько предельных режимов. Чтобы это понять, введем стационарное значение скорости  $S(C_0)$ , зависящее от концентрации водорода (текущее ее значение, как и ранее, будем обозначать через  $V$ ). Для описания изменений  $V$  со временем  $t$  примем простейший вариант ки-

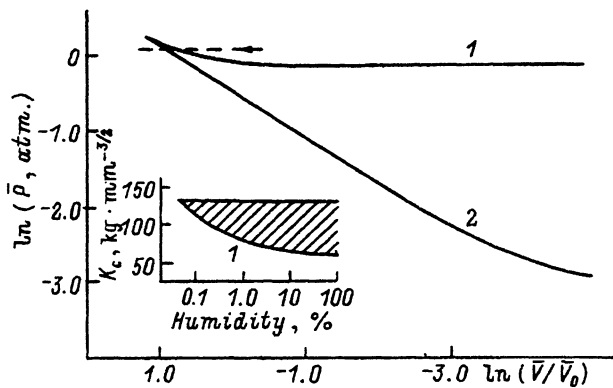


Рис. 3. Линии бифуркаций в координатах давление газа  $\bar{P}$ —скорость трещины  $\dot{V}$ . На вставке — экспериментальные зависимости критических значений концентрации механических напряжений  $K_C$  от влажности при развитии трещин в сталях в парах воды; заштрихована область устойчивого роста трещины [17].

нетического уравнения

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\tau_S}(V - S), \quad (17)$$

где  $\tau_S$  — характерное время релаксации скорости трещины. Для определения концентрации водорода  $C(Z, t)$  это уравнение следует дополнить нестационарным уравнением диффузии водорода в металле с движущейся со скоростью  $V(t)$  границей. Строгим его решением мы интересоваться не будем, а рассмотрим лишь простое приближение.

С этой целью проинтегрируем уравнение диффузии (1) по  $Z$  от нуля до  $\infty$  (добавим в его левую часть производную  $C$  по времени), используем условие  $n_0 j_{\text{diff}}(Z)|_0 = j_N$  на границе и для общего содержания водорода в поверхностном слое  $N = \int_0^{\infty} dZ C(Z, t)$  примем приближение

$N \approx C_0 L$ . Величина  $L$  порядка линейных размеров области высокой концентрации водорода и по физическому смыслу соответствует параметру  $L$ , введенному в предыдущем разделе. Это позволяет записать следующее приближенное кинетическое уравнение для  $C_0(t)$ :

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \left( \tilde{j}_N - \frac{V}{V_0} C_0 \right), \quad (18)$$

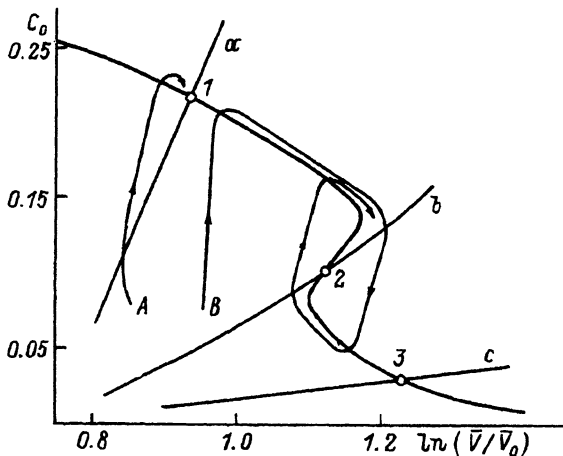
где  $\tau_0 = L/V_0$ ,  $\tilde{j}_N = j_N/j_0$ .

Величины  $V_0$ ,  $j_N$  и  $j_0$  определяются прежними соотношениями [8].

Уравнения (17), (18) дают замкнутую систему уравнений для описания эволюции во времени  $C_0$  и  $V$  при изменении параметров задачи  $P$  и  $\sigma$ . Характер решений проиллюстрируем на примере зависимостей  $C_0(t)$  и  $V(t)$  вблизи точки слияния линий бифуркации 1 и 2 на рис. 3. Рассуждаем так. Если скорость  $V$  в (18) считать параметром, то стационарные решения (18) соответствуют нулям правой части и определяют рассчитанную в работе поверхность  $C_0(\bar{P}, \dot{V})$  (рис. 2). Ее

Рис. 4. Зависимость концентрации водорода  $C_0$  на поверхности трещины от ее скорости  $\bar{V}$  при  $\ln \bar{P} = -0.15$  (жирная линия).

Линии  $a$ ,  $b$  и  $c$  — схематическое поведение стационарных значений скорости  $S(C_0)$  (см. текст), точки 1, 3 — устойчивые, 2 — неустойчивые центры. Линии, выходящие из точек  $A$  и  $B$ , — фазовые траектории системы после пересечения линии бифуркации.



сечение при  $\ln \bar{P} = 0.15$  показано на рис. 4 жирной линией (на рис. 3 ему соответствует штриховая линия). С другой стороны, если в (17)  $C_0$  считать параметром, то его стационарные решения  $V = S(C_0)$ . Для трех вариантов, отвечающих наблюдаемому экспериментально росту скорости трещины в присутствии водорода, функция  $S(C_0)$  изображена кривыми  $a$ ,  $b$  и  $c$  на рис. 4. Точки пересечения построенных таким образом зависимостей  $C_0(V)$  и  $S(C_0)$  и должны определять стационарные состояния системы при одновременном изменении как скорости  $\bar{V}$ , так и концентрации водорода  $C_0$ .

В случаях  $a$  и  $c$  точки пересечения 1 и 3 являются устойчивыми центрами, фазовые траектории после перехода линии бифуркации будут асимптотически приближаться к ним, как это схематически показано на рис. 4 для центра 1.

Иная ситуация возникает в случае  $b$  на рис. 4: здесь центр 2 возникает при пересечении  $S(C_0)$  с неустойчивой ветвью  $C_0(V)$ . В результате центр может потерять устойчивость, а в его окрестности может сформироваться устойчивый предельный цикл, отвечающий периодическим изменениям скорости роста трещины  $V(t)$  и концентрации водорода  $C_0(t)$  в поверхностном слое. Подобные эффекты наблюдались экспериментально как при росте трещин в металле [4], так и при износе поверхности металла при трении в атмосфере водорода [18]. Однако этот интересный физический аспект развития ВХ требует более детальных исследований.

Автор благодарен В.П.Сахненко за плодотворные дискуссии при подготовке работы к печати.

#### Список литературы

- [1] Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металлов. М. (1979). 221 с.
- [2] Водород в металлах / Под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля. М. (1981). Т. 1,2. 474 с.
- [3] Мак-Магон К., Брайнт К., Вонаржи С. В кн.: Механика разрушения. М. (1979). В. 17. С. 109.
- [4] Shih D.S., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Acta Metall **36**, 1, 111 (1986).
- [5] Зароченцев Е.В., Колесников В.В. УФЖ **35**, 12, 1848 (1990).



- [6] Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Колесников В.В. ФТТ **32**, 8, 2449 (1990).
- [7] Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Колесников В.В. Физика и техника высоких давлений **1**, 2, 223 (1991).
- [8] Колесников В.В. ФТТ **36**, 9, 2648 (1994).
- [9] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М. (1974). 371 с.
- [10] Физическое металловедение / Под ред. Р.У.Куна, П.Хаазена. М. (1987). Т. 2. 621 с.
- [11] Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М. (1973). 272 с.
- [12] Мищенко Е.Ф., Розов Н.Х. Дифференциальные уравнения с малым параметром и релаксационные колебания. М. (1975). 247 с.
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М. (1976). Ч. 1. 583 с.
- [14] Арнольд В.И. Теория катастроф. М. (1990). 126 с.
- [15] Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М. (1980). 608 с.
- [16] Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М. (1990). 342 с.
- [17] Разрушение / Под ред. Е.М.Морозова. М. (1976). Т. 3. 796 с.
- [18] Гаркунов Д.Н. Триботехника. М. (1985). 424 с.