

УДК 539.219.3:669.788:539.4

©1994

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗВИТИЕ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ МЕТАЛЛОВ

В.В. Колесников

Рассмотрен вопрос о механизмах влияния температуры и скорости деформации на развитие водородной хрупкости металлов в атмосфере водорода. Предложена теоретическая модель кинетики роста хрупкой трещины с учетом двух факторов: процесса наводороживания и обнажения свежих участков поверхности металла при разрушении. Показано, что при подходящем выборе параметров модели полученные соотношения качественно верно описывают наблюдаемые температурные и скоростные зависимости водородной хрупкости. Модель применима как для металлов, не образующих гидриды (Fe, Ni), так и для гидридообразующих металлов (Ti, V) при относительно высоких уровнях механической нагрузки.

Проблема водородной хрупкости металлов, одному из аспектов которой посвящена настоящая работа, связана с резким ухудшением механических свойств твердого тела в присутствии водорода и привлекает внимание не одно десятилетие [1-7]. В ней фактически сконцентрирован целый спектр как чисто прикладных, так и фундаментальных проблем физики реальных твердых тел, теории металлов и сплавов и их взаимодействия с газами, а также физики разрушения [8-10]. Феноменологические проявления водородной хрупкости отличаются сложностью и многообразием: сильной зависимостью от температуры и скорости деформации, от условий наводороживания и типа металла, характера распределения водорода в образце и многих других факторов [1,4,8]. Наибольшее влияние водород оказывает на механические свойства металлов лишь в определенном интервале температур и при малой скорости деформации, с ростом скорости деформации роль водорода в процессе разрушения падает [1,4]. Есть специфика в развитии водородной хрупкости для образующих и не образующих гидриды металлов. Во втором случае (Fe, Ni, Al) выполненные *in situ* электронно-микроскопические исследования процесса разрушения [4] в атмосфере газообразного водорода показывают, что наблюдаемое микроскопическое хрупкое разрушение на микроуровне сопровождается интенсивной, локализованной вблизи устья растущей трещины, пластификацией металла. Наличие области пластического течения и ее размеры отражают повышенное по сравнению со спокойным металлом содержание водорода в ней. Процесс разрушения при этом характеризуется непрерывной эмиссией дислокаций из устья трещины и ростом, связанным с влиянием водорода [1,4], скорости их движения. Ввиду то-

го что этот эффект имеет место лишь в области высокой концентрации водорода, пластификация металла не может распространиться далеко за ее пределы. Рост трещины происходит благодаря дислокационному зарождению перед ее фронтом новых микротрещин и их последующему слиянию [1,4,8]. На важную роль взаимодействия водорода с дислокациями и другими структурными дефектами в процессе развития водородной хрупкости указывалось также и в ряде более ранних работ [1,8]. Интересно, однако, отметить, что последние экспериментальные исследования [4] показывают, что дислокационный механизм роста трещины, сопровождающийся локализованным пластическим течением металла в ее устье, имеет место также и для гидридообразующих металлов типа Ti и V при больших уровнях механической нагрузки (большой скорости роста трещины). При малой скорости роста трещины хрупкое разрушение этих металлов в атмосфере газообразного водорода происходит благодаря образованию в устье трещины гидридной фазы [4].

Отмеченные выше факты указывают на то, что водородная хрупкость является самоподдерживающимся процессом; механическое нагружение металла в устье трещины, сопровождающееся его разрушением и интенсивным дефектообразованием, создает условия для формирования области с повышенным содержанием водорода, рост же концентрации водорода в ней активизирует разрушение металла. Необходимость учета всей этой совокупности сложных факторов чрезвычайно затрудняет построение последовательной физической теории водородной хрупкости и порождает большое количество гипотез и представлений [1,8,11]. Так, учет лишь изменений механических свойств идеального ненагруженного металла, обусловленный присутствием междоузельных атомов водорода, наталкивается на ряд трудностей при интерпретации механизмов водородной хрупкости [1]. Хотя выполненные исходя из первых принципов теоретические расчеты этих изменений для 3d-металлов [6,7] и указывают на заметное упрочнение решетки металлов начала (Ti, V) и разупрочнение конца 3d-ряда (Fe, Ni), всестороннее описание явления водородной хрупкости получить на этой основе не удастся. В частности, это относится к объяснению сильной температурной зависимости водородной хрупкости и ее зависимости от скорости деформации. Это удастся сделать, если в свете сказанного выше принять во внимание при теоретическом описании распространения трещины в атмосфере водорода два аспекта — термодинамический и кинетический. Первый из них в свою очередь определяется двумя факторами, приводящими к смещению термодинамического равновесия в системе газ-металл после приложения механической нагрузки.

Первый фактор: растягивающие напряжения, существующие в устье трещины, должны приводить к росту растворимости водорода в области их локализации [1,4]. Природа этого эффекта связана с большой величиной дилатационного объема атома водорода, относительное значение которого для металлов достигает $\sim 20\%$ [2,5]. Он может инициировать фазовый переход и рождение гидридной фазы в устье нагруженной трещины при малых давлениях водорода, как это, к примеру, наблюдалось в [4] для Ti. После зарождения гидридная фаза

может расти автокаталитически благодаря собственному полю напряжений в ее окрестности [4].

Второй фактор обусловлен сильным взаимодействием водорода со структурными дефектами (вакансии, дислокации и их скопления) и их высокой концентрацией в устье растущей трещины, связанной с непрерывно происходящим разрушением материала [1,4,8]. Так, в холоднодеформированной стали, богатой дефектами, растворимость водорода при 250° С составляет $\sim 9 \text{ cm}^3/100\text{g}$ [1], что примерно на два порядка выше его содержания $\sim 0.08 \text{ cm}^3/100\text{g}$ ($\sim 10^{-3} \text{ \%at/at.}$) в хорошо отожженных образцах стали или чистого железа [1]. При этом происходит качественное изменение характера реакции растворения — от эндотермической в последнем случае до экзотермической с высоким значением теплоты растворения $Q \sim 10^{\text{kcal/mol}}$ в первом [1]. Оба отмеченных выше термодинамических фактора, приводящих к росту концентрации водорода в поверхностном слое металла в окрестности устья растущей трещины, в изложенной ниже теоретической модели будут учтены с помощью подходящего выбора теплоты растворения водорода Q в дефектной деформированной области. Эти соображения наиболее важны для металлов, не образующих гидриды (Fe, Ni), концентрация водорода в которых при обычных условиях крайне мала [1].

Кинетический аспект связан с движением устья трещины и обнажением в процессе разрушения свежих участков поверхности металла, взаимодействующего с газообразным водородом. Этот эффект приводит к обратному по сравнению с термодинамическими факторами изменению концентрации водорода в устье трещины — ее уменьшению. Их конкуренция в процессе роста трещины приводит к формированию вблизи ее устья стационарного профиля концентрации водорода (процесс разрушения считаем стационарным). Теоретический расчет этого профиля для реального случая в замкнутой аналитической форме вряд ли возможен, однако общие закономерности его формирования, необходимые для цели настоящей работы, можно понять с помощью изложенной ниже простой физической модели.

В ее основу положено модельное описание реально происходящего процесса наводороживания устья трещины и обнажения при разрушении свежих участков поверхности металла процессом наводороживания металла с движущейся со скоростью v плоской границей раздела металл-газ.

Скорость v в этой модели фактически является феноменологическим параметром, который физически соответствует скорости движения устья трещины. При строгом теоретическом подходе сама величина v должна определяться физическими условиями в устье трещины (уровень механической нагрузки, степень дефектности, концентрация водорода и т. д.), характер которых зависит от конкретного механизма разрушения металла. В частности, для описанного выше дислокационного механизма следует ожидать, что v будет порядка скорости движения дислокаций, так как их эмиссия из устья трещины и является причиной ускоренного ее развития в атмосфере водорода.

Концентрация водорода $C(z)$ (атомная) вблизи поверхности в предлагаемой модели может быть при этом найдена из одномерного урав-

нения диффузии. В системе координат, связанной с движущейся границей, оно имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} - v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии водорода.

Учитывая стационарность процесса ($\partial C/\partial t = 0$) и выполняя интегрирование (1) в пределах от z до ∞ , при условии равенства нулю $C(z)$ и $\partial C/\partial z$ при $z = \infty$ находим для $C(z)$ простое уравнение

$$-vC = D \frac{dC}{dz}. \quad (2)$$

Его решение

$$C(z) = C_0 e^{-z/l}, \quad l = D/v. \quad (3)$$

Заметим, что принятое условие $C(\infty) = 0$ не является принципиальным и лишь подчеркивает изложенные выше соображения о доминирующей роли (в особенности для металлов, не образующих гидриды) в росте концентрации водорода в устье трещины механической деформации и самого процесса разрушения. Распространение предела интегрирования (1) до ∞ (с неизменным D) оправдано тем, что параметр l , определяющий размеры области с повышенной концентрацией водорода, составляет при $D \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ и $v \sim 0.1 \text{ cm/s}$ [1,2,8] порядка 10^3 \AA , что либо сравнимо, либо гораздо меньше области сильной концентрации напряжений и структурных нарушений материала. По этой причине при описании в модели процесса водородной хрупкости можно не учитывать наличия слабо деформированного металла с другими свойствами вдали от устья растущей трещины.

Константа C_0 в (3) определяется условием равенства полного наводороживающего потока j_H на границе газ-металл диффузионному потоку $j_{\text{diff}} = -DdC/dz$ при $z = 0$, т.е. соотношением

$$j_H = -D \left. \frac{dC}{dz} \right|_0. \quad (4)$$

Для диссоциирующего газа для j_H можно положить [1,10,12]

$$j_H = j_0(1 - C_0)^2 - KC_0^2. \quad (5)$$

Первый член в этом соотношении отвечает потоку атомов водорода, проникающих в металл из газа; второй член связан с обратным процессом. Множители $(1 - C_0)^2$ и C_0^2 учитывают наличие в металле пустых и занятых позиций, доступных для атомов водорода.

Соотношение (4) с учетом (3) и (5) приводит к алгебраическому уравнению для C_0

$$(1 - C_0^2) - KC_0^2/j_0 = n_0 v C_0/j_0. \quad (6)$$

Его решение, имеющее физический смысл, можно представить в виде

$$1/C_0 = 2S + 1 + \{4S(S + 1) + (1/C_\infty - 1)^2\}^{1/2}, \quad (7)$$

где введены обозначения: $S = v/v_0$ и $V_0 = 4j_0/n_0$, $n_0 = 1\Omega_0$ (Ω_0 — атомный объем металла). Величина C_∞ — равновесная концентрация водорода в механически напряженной, дефектной области в устье трещины

$$C_\infty^{-1} = 1 + (K/j_0)^{1/2}.$$

Ее можно представить в несколько ином виде, удобном для численных расчетов, если использовать известное из теории твердых растворов выражение [9]

$$C_\infty^{-1} = 1 + e^{-\frac{Q+\mu}{T}}, \quad (8)$$

где Q — теплота растворения водорода; μ — химический потенциал, определяемый температурой T и давлением газа P [13].

Параметр j_0 , входящий в (5), определяет поток атомов водорода, проникающих в металл из газа. Можно принять, что он пропорционален потоку молекул H_2 , атакующих поверхность металла ρu (ρ — плотность газа, u — средняя скорость молекул), т.е. положить

$$j_0 = \rho u e^{-\varphi/T}. \quad (9)$$

Это соотношение не вполне точно, так как проникновению водорода в металл предшествует физическая адсорбция молекул H_2 на его поверхности [2,12]. Поэтому поток j_0 , вообще говоря, пропорционален концентрации физически адсорбированного водорода. Однако она, как правило [12], пропорциональна потоку газа ρu , что и оправдывает запись j_0 в виде (9). В нем φ — энергия активации процесса перехода молекулы H_2 в решетку твердого тела, сопровождающегося ее диссоциацией.

Полученные выше соотношения (3), (7-9) полностью решают поставленную в модели задачу определения профиля концентрации водорода вблизи устья растущей трещины в зависимости от термодинамических ($T, P; Q$) и кинетических (скорость роста трещины v) параметров. Численные расчеты концентрации C_0 были выполнены для давления водорода $P = 1$ atm и $\varphi = 0.2$ eV. В этом случае при $T = 300$ K параметр $v_0 \approx 0.1$ cm/S. Он по порядку величины отвечает характерной скорости развития трещин, когда на их распространение оказывает заметное влияние водород [1,8].

Связь полученных соотношений для концентрации водорода с провалом пластичности металла в присутствии водорода можно получить, если воспользоваться известной адсорбционной гипотезой [1,8], согласно которой водород приводит к уменьшению на $\Delta\gamma$ поверхностной энергии γ_0 металла, уменьшая тем самым, согласно критерию Гриффитса [8], критическое напряжение σ_c , необходимое для распространения трещины. Полагая $\Delta\gamma \approx -\alpha C_0$ ($\alpha = \text{const} > 0$) и считая изменение $\Delta\gamma$ малым, нетрудно показать, что

$$\Delta\sigma_c/\sigma_c \approx -\alpha C_0/2\gamma_0, \quad (10)$$

т.е. пропорционально концентрации водорода C_0 на поверхности металла в устье растущей трещины. Величина C_0 определяется соотношением (7).

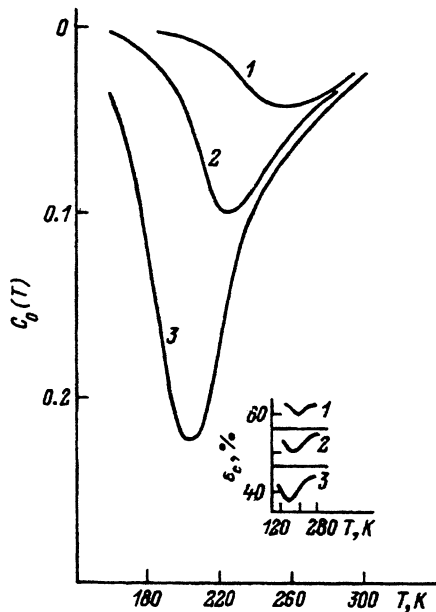


Рис. 1. Зависимость от температуры T концентрации водорода на поверхности металла $C_0(T)$ для $v = 10^{-1}$ (1), 10^{-2} (2) и 10^{-3} см/с (3).

На вставке — эксперимент для предельной деформации ϵ_c наводороженных образцов стали [1] для трех значений скорости деформации: $\dot{\epsilon}_1 > \dot{\epsilon}_2 > \dot{\epsilon}_3$.

Для указанных выше значений $P = 1$ атм и $\varphi = 0.2$ эВ были рассчитаны два типа зависимостей. Во-первых, для нескольких значений скорости роста трещины v были найдены температурные зависимости концентрации водорода $C_0(T)$ (рис. 1). Для них характерно наличие резкого максимума, отвечающего, согласно (10), провалу пластичности — понижению критического напряжения σ_c .

Принятым на рис. 1 значениям скорости роста трещины v , согласно известным экспериментальным данным [3], отвечает коэффициент интенсивности механических напряжений в устье трещины $\sim 10^2$ МН/м^{3/2}. Теоретические расчеты свидетельствуют о смещении провала пластичности в область низких температур при уменьшении скорости роста трещины.

Для теплоты реакции Q было принято значение 0.12 эВ, соответствующее экзотермической реакции растворения водорода в металле вблизи устья трещины, в согласии с высказанными в начале работы соображениями о росте растворимости водорода в решетке со структурными дефектами.

Кроме того, при заданном значении C_∞ были найдены скоростные зависимости $C_0(v)$ для двух значений $C_\infty = 0.1$ и 0.05, отвечающих соответственно температурам 240 и 270 К (рис. 2).

Сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными (см. вставки к рис. 1, 2) показывает, что между ними имеется хорошее согласие как по температурным, так и по скоростным зависимостям водородной хрупкости, указывающее на непротиворечивость заложенных в модели представлений. Следует отметить, что предложенная модель должна быть применима для металлов, не образующих гидриды (таких как Fe, Cr, Ni) и для гидридообразующих металлов типа Ti и V при сравнительно больших скоростях деформации, когда в устье растущей трещины гидридная фаза образоваться не успева-

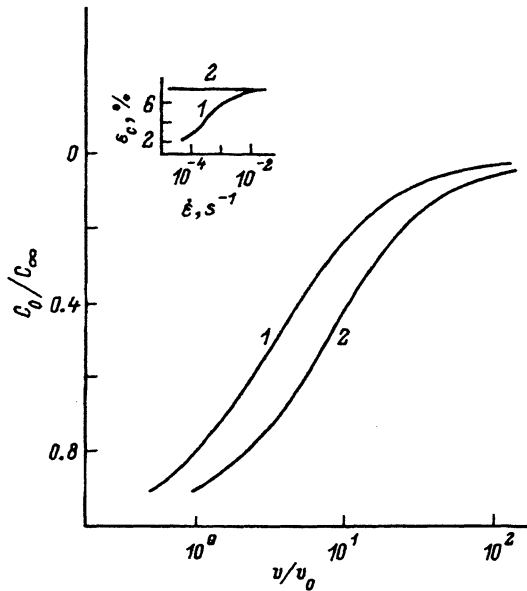


Рис. 2. Относительная концентрация водорода C_0/C_∞ на поверхности металла в зависимости от скорости движения трещины v/v_0 для $C_\infty = 0.1$ (1) и 0.05 (2).

На вставке — эксперимент для предельной деформации ϵ_c образцов наводороженной стали (1) в зависимости от скорости деформации $\dot{\epsilon}$; (2) — сталь без водорода [1].

ет. Как показывают эксперименты, о которых, в частности, указывалось в [4], характер разрушения в обоих указанных случаях подобен. Подобными изображенным на вставках к рис. 1, 2 оказываются также температурные и скоростные зависимости водородной хрупкости для разнообразных сталей, титановых сплавов, никеля, меди и многих других металлов [1]. Для гидридообразующих металлов при малых скоростях роста трещин ситуация сильно осложняется возможностью формирования гидридной фазы. Теоретическое описание кинетики роста хрупкой трещины в этих случаях потребует серьезной модификации описанной выше простой физической модели.

И наконец, отметим еще один интересный факт, следующий из полученных в теоретической модели особенностей проявления водородной хрупкости. Анализ соотношения (7) показывает, что максимум в зависимости $C_0(T)$, отвечающий за провал пластичности металла в присутствии водорода при изменении температуры, обусловлен конкуренцией величины двух членов в подкоренном выражении. При низких температурах доминирует первый из них, зависящий от скорости v ввиду экспоненциальной зависимости от температуры потока j_0 проникающего в металл водорода, определяемого выражением (9). Второй член при этом, как следует из (8), для экзотермической реакции растворения водорода ($Q > 0$) стремится к нулю. Физически малость концентрации $C_0(T)$ в этом случае обусловлена быстрым движением устья трещины так, что «не успевает» происходить заметное наводороживание поверхностного слоя металла в зоне разрушения. В обратном предельном случае высоких температур концентрация $C_0(T)$ также мала, но уже благодаря экспоненциальному убыванию $C_\infty(T)$ и большой величине второго члена под радикалом в (7). Температура T_m , при которой оба указанных члена равны по величине, и определяет приближенно положение максимума в $C_0(T)$ на рис. 1, а также его зави-

симость от скорости $T_m(v)$. С другой стороны, из сказанного ясно, что это же условие при заданной температуре T определяет некоторую характерную скорость $v_m(T)$, при которой концентрация $C_0(T)$ сравнима с ее максимальным при данной температуре значением, равным $C_\infty(T)$. Другими словами, скорость $v_m(T)$ может служить удобным физическим параметром, определяющим критическую скорость роста трещины, ниже которой следует ожидать интенсивного охрупчивания металла в атмосфере водорода.

С учетом определения параметра $v_0 = 4j_0/n_0$, выражений (8) и (9) для потока j_0 и концентрации C_∞ , а также выражения для химического потенциала $\mu(P, T)$ газообразного водорода [13] можно получить явную зависимость критической скорости от температуры и давления газа

$$v_m = v_\infty e^{-\Delta E/T}, \quad (11)$$

где

$$v_\infty = K \sqrt{PT}^{5/4}, \quad \Delta E = \varphi + Q.$$

Размерная константа

$$K = \frac{\sqrt{2}}{\hbar^{5/2}} \left(\frac{m_H}{\pi} \right)^{3/2} \Omega_0 r_0,$$

m_H — масса атома водорода, r_0 — межатомное расстояние в молекуле H_2 , Ω_0 — атомный объем металла.

В физически интересном диапазоне температур степенной зависимостью параметра v_∞ от T можно пренебречь по сравнению с экспонентой в (11). При $P = 1 \text{ atm}$ $v_\infty \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm/S}$. Для принятых в работе значений φ и Q энергия активации $\Delta E = 0.32 \text{ eV}$.

Для теоретических зависимостей $C_0(v)$ (рис. 2), отвечающих $C_\infty = 0.1$ ($T \approx 240 \text{ K}$) и $C_\infty = 0.05$ ($N \approx 270 \text{ K}$), критические значения скорости $v_m = 0.022(v_m/v_0 \approx 2)$ и $0.146 \text{ cm/s}(v_m/v_0 \approx 4)$ соответственно. Их величины расположены в области резкого роста $C_0(v)$ на рис. 2, где $C_0 \approx C_\infty$ в соответствии с проведенным выше качественным анализом соотношения (7). При понижении температуры происходит смещение величины v_m в область малых скоростей роста трещины.

Активационный характер зависимости от температуры скорости роста хрупких трещин в атмосфере водорода типа (11) был обнаружен экспериментально для молибденовых сталей [1] с энергией активации $\Delta E \approx 0.3 \text{ eV}$, близкой к полученным выше теоретическим оценкам.

Для дальнейшего прогресса в понимании природы водородной хрупкости металлов представляли бы интерес более систематические экспериментальные физические исследования особенностей температурных и скоростных зависимостей водородной хрупкости, к примеру с помощью описанной в работе [4] in situ — методики, позволяющей в электронном микроскопе следить за скоростью развития единичных трещин в металле в условиях контролируемой механической нагрузки и заданных температуры и давления газа.

Список литературы

- [1] Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенство структуры металлов. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
- [2] Водород в металлах. Т. 1,2 / Под ред. Г. Алефельда и М.Фелькеля. М.: Мир, 1981. 474 с.
- [3] Мак-Магон К., Брайнт К., Бонарджи С. // Механика разрушения. М.: Мир, 1979. В. 17. С. 109-133.
- [4] Shih D.S., Robertson I.M., Birnbaum H.K. // Acta Metall. 1986. V. 36. N 1. P. 111-124.
- [5] Зароченцев Е.В., Колесников В.В. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 12. С. 1848-1854.
- [6] Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Колесников В.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2449-2455.
- [7] Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Колесников В.В. // Физика и техника высоких давлений. 1991. Т. 1. № 2. С. 223-232.
- [8] Физическое металловедение. Т. 1-3 / Под ред. Р.У.Кана и П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 639 с.
- [9] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 371 с.
- [10] Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
- [11] Фельдман Э.П., Юрченко В.М., Стрельцов В.Ф., Володарская Е.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. N 2. С. 618-627.
- [12] Константы взаимодействия металлов с газами / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 351 с.
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1960.

Ростовский-на-Дону государственный
университет НИИФ

Поступило в Редакцию
28 сентября 1993 г.
В окончательной редакции
23 марта 1994 г.