



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАТИМОЙ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ*

А. В. ИГНАТЕНКО, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Предложена математическая модель обратимой водородной хрупкости (ОВХ) металлов с ОЦК решеткой. Модель основана на классической модели Зинера–Стро образования субмикротрещины по дислокационному механизму в зерне металла и включает модель переноса водорода краевыми дислокациями. Создана программа, позволяющая рассчитать влияние водорода на напряжение разрушения зерна металла. При моделировании ОВХ учитывалась концентрация свободного водорода в металле, скорость движения краевых дислокаций, температура металла, размер зерна. Расчетные кривые сопоставлены с экспериментом. Полученные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными по ОВХ.

Ключевые слова: сварные конструкции, обратимая водородная хрупкость, математическая модель, перенос водорода, краевые дислокации, субмикротрещина, степень охрупчивания

В настоящее время широкое распространение в мире получили металлические сварные конструкции из высокопрочных низколегированных сталей. Наличие водорода в металле часто оказывает сильное негативное влияние на прочность и долговечность этих конструкций. При этом среди различных видов водородного охрупчивания конструкционных сталей особого внимания заслуживает обратимая водородная хрупкость (ОВХ) [1], которая может возникнуть даже при относительно небольшой концентрации водорода в металле (около $10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ и менее). Нередко для предотвращения ОВХ применяется подогрев конструкций перед сваркой и подогрев сварных соединений в процессе сварки, что значительно повышает стоимость изготовления всей сварной конструкции. Поэтому актуальным является применение более дешевых технологий для устранения негативного влияния водорода. Для разработки таких технологий нужно хорошо понимать те механизмы, с помощью которых водород понижает прочностные характеристики металла. Современные физические методы пока не позволяют прямыми экспериментами изучить, например, кинетику распределения водорода в сварном соединении, механизм образования пор и трещин в сварных швах и ряд других процессов [2]. В связи с этим возникает необходимость построения адекватной физической модели ОВХ, расчет на ее основе падения прочности металла под действием водорода и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными.

В работе [3] предложена математическая модель переноса водорода краевыми дислокациями в металле с ОЦК решеткой. Создана программа для расчета количества водорода, транспортируемого краевой дислокацией. На основе этой модели и усовершенствованной модели Зинера–Стро образования субмикротрещины по дислокационному механизму развита математическая модель хрупкого разрушения металла, обусловленного водородом. Суть модели заключается в следующем. Во время действия напряжений, которые приводят к пластической деформации, в зерне металла формируется плоское скопление краевых дислокаций. Под действием касательных напряжений дислокации начинают двигаться, захватывая при этом находящийся на их пути свободный водород (рис. 1). На границе зерна, либо на другом препятствии движущиеся краевые дислокации блокируются (в литературе принято писать, что блокируется вершина дислокационного скопления). Если приложенные внешние (по отношению к зерну) напряжения достаточно велики, то в вершине скопления дислокации начинают сливаться

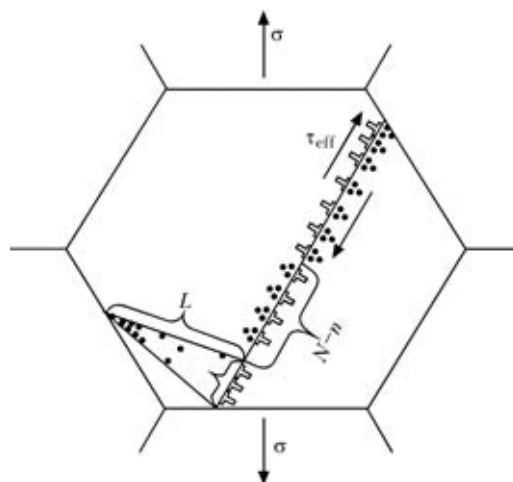


Рис. 1. Схема развития водородной субмикротрещины в теле зерна металла

* Работа выполнена под руководством академика НАН Украины И. К. Походни.



в субмикротрещину. Приносимый дислокациями водород, попадая в объем субмикротрещины, уменьшает ее поверхностную энергию. Тем самым водород облегчает увеличение субмикротрещины, в результате чего она утрачивает стабильность при меньшем напряжении. На макроуровне это проявляется как водородное охрупчивание металла.

Физическая суть термина «перенос водорода краевой дислокацией» заключается в следующем. Вокруг краевой дислокации кристаллическая решетка металла искажена и находится в деформированном состоянии. Около краевой дислокации существует область Ω растягивающих напряжений, которая имеет повышенную растворимость водорода. Поэтому при возникновении дислокации возникает диффузия водорода из области металла с нормальной растворимостью в область Ω . В случае, когда дислокация не перемещается, диффузия водорода продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие. Если под действием внешних напряжений краевая дислокация движется, то вместе с ней перемещается и область Ω . Водород, пытаясь заполнить образовавшуюся потенциальную яму, начинает диффундировать вслед за дислокацией. Возникает диффузия атомов водорода, направленная в сторону движения краевой дислокации. Другими словами, можно сказать, что краевая дислокация переносит водород.

На перераспределение водорода в металле на макроуровне влияют напряжения, градиенты концентрации и температуры. Для расчета в зерне металла берется некая средняя концентрация водорода. В данной модели предполагается, что краевые дислокации переносят водород только внутри зерна металла. Таким образом, дислокации влияют на перераспределения водорода в металле на микроуровне, повышая концентрацию водорода в определенных участках зерна.

В основу математической модели хрупкого разрушения металла с участием водорода были положены следующие предположения:

субмикротрещина возникает по дислокационному механизму модели Зинера–Стро;

скорость деформации металла постоянная;

температура металла во время деформации считается постоянной;

все дислокации в плоском скоплении одинаковы и переносят равное количество водорода;

весь водород, переносимый краевыми дислокациями, попадает в субмикротрещину;

в субмикротрещине устанавливается равновесное распределение водорода в соответствии с изотермой адсорбции;

в объеме субмикротрещины водород молизован, а на поверхности диссоциирован.

Согласно работам [4–7] энергия системы «скопление краевых дислокаций — субмикротрещина» может быть представлена в виде

$$W = \frac{(nb)^2 G}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4d}{L} + \frac{(N-n)^2 b^2 G}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4\pi\sqrt{e}(1-\nu)d}{(N-n)Gb} \tau_{\text{eff}} + 2\gamma L - \frac{\pi(1-\nu)L^2}{8G} \sigma^2 - \frac{nbL}{2} \sigma \sin 45^\circ, \quad (1)$$

где L — длина субмикротрещины; n — количество образовавшихся ее дислокаций; σ — главное нормальное напряжение; γ — удельная поверхностная энергия металла, которая изменяется в результате воздействия водорода; G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона; d — размер зерна металла; b — модуль вектора Бюргерса; e — основание натурального логарифма; τ_{eff} — эффективное касательное напряжение, несколько превышающее предел текучести.

Различные модификации уравнения (1) используют для определения критического напряжения σ_k , при котором субмикротрещина теряет устойчивость и, как следствие, разрушает зерно металла [4–7]. Для этого уравнение (1) дифференцируют отдельно по L и n , находят из полученных уравнений точку неустойчивого равновесия системы «скопление краевых дислокаций — субмикротрещина» и определяют критические значения L_k , n_k и σ_k . Рассчитанное таким образом значение σ_k считают минимальным растягивающим напряжением, которое необходимо приложить к металлу для того, чтобы его хрупко разрушить.

Уравнение (1) является верным только тогда, когда удельная поверхностная энергия γ остается неизменной во время роста субмикротрещины. Однако при наличии в металле водорода это условие не выполняется, поскольку в данном случае γ является сложной функцией от температуры металла, длины субмикротрещины, количества влившихся в нее краевых дислокаций и количества принесенного дислокациями водорода. Поэтому в уравнении (1) необходимо заменить слагаемое $2\gamma L$ на интеграл $2\int\gamma dL$:

$$W = \frac{(nb)^2 G}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4d}{L} + \frac{(N-n)^2 b^2 G}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4\pi\sqrt{e}(1-\nu)d}{(N-n)Gb} \tau_{\text{eff}} + 2\int\gamma dL - \frac{\pi(1-\nu)L^2}{8G} \sigma^2 - \frac{nbL}{2} \sigma \sin 45^\circ. \quad (2)$$

Для точного вычисления σ_k с помощью уравнения (2) необходимо учитывать динамику роста субмикротрещины, что усложняет расчет.

Значение τ_{eff} оценивается с помощью соотношения Холла–Петча [8, 9] $\sigma_T = \sigma_0 + K_y/\sqrt{d}$ для границы текучести металла σ_T :



$$\tau_{\text{eff}} = \frac{(\sigma_T - \sigma_0)}{2} = \frac{K_y}{2\sqrt{d}}, \quad (3)$$

где K_y — коэффициент наклона прямой в координатах σ, \sqrt{d} .

Количество краевых дислокаций одного знака N считается неизменным после достижения некоторого максимума под действием внешнего напряжения. Если принять, что длина скольжения равна размеру зерна, то максимальное количество дислокаций N в скоплении можно оценить по формуле [10]

$$N = \frac{(1 - \nu)d\tau_{\text{eff}}}{Gb} = \frac{(1 - \nu)\sqrt{d}K_y}{2Gb}. \quad (4)$$

При расчете влияния водорода на поверхностную энергию субмикротрещины считали, что водород подчиняется уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра для двухатомных газов, которые диссоциируют при адсорбции [11]:

$$\theta = \frac{\sqrt{ap}}{1 + \sqrt{ap}}, \quad (5)$$

где θ — степень покрытия поверхности субмикротрещины водородом; p — давление водорода; a — константа адсорбции.

В соответствии с уравнением адсорбции Гиббса изменение поверхностной энергии металла при адсорбции на нем водорода равно [11]

$$\gamma = \gamma_0 - 2\frac{kT}{b^2} \ln(1 + \sqrt{ap}) = \gamma_0 + 2\frac{kT}{b^2} \ln(1 - \theta), \quad (6)$$

где γ_0 — удельная поверхностная энергия на границе металл — абсолютный вакуум; T — температура металла; k — постоянная Больцмана.

Связь между количеством водорода N_H , который доставляется дислокациями в объем субмикротрещины, и величинами L, θ, p устанавливается с помощью уравнения баланса:

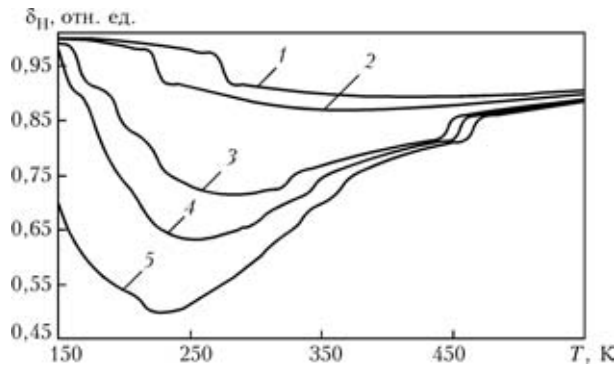


Рис. 2. Степень водородного охрупчивания δ_H железа водородом в зависимости от температуры T при разных скоростях движения краевых дислокаций (коэффициент диффузии водорода $D = 1 \cdot 10^{-7} \exp[-10880/(RT)]$, средняя концентрация водорода $C_0 = 6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$): 1 — $V_0 = 1$; 2 — $5 \cdot 10^{-1}$; 3 — 10^{-1} ; 4 — $5 \cdot 10^{-2}$; 5 — 10^{-2} м/с

$$\frac{N_H n}{b} = \frac{2\theta L}{b^2} + \frac{nbLp}{kT}. \quad (7)$$

Влияние водорода на степень падения хрупкой прочности металла δ_H рассчитывалось исходя из критерия водородной хрупкости, предложенного в [12]:

$$\delta_H = \frac{R_{\text{MC}}^H}{R_{\text{MC}}} \approx \frac{\sigma_H}{\sigma_0}, \quad (8)$$

где R_{MC} — сопротивление микросколу; σ_0 — значение растягивающего напряжения в шейке образца; R_{MC}^H — характеристика наводороженного металла.

На основании представленной математической модели разработана программа расчета поведения системы «плоское скопление краевых дислокаций — субмикротрещина». Степень водородного охрупчивания δ_H металла рассчитывали на основе системы уравнений (2)–(8) и математической модели переноса водорода краевыми дислокациями. При расчете использовали данные, которые являются типичными для низколегированных сталей [4, 8]: $G = 80 \text{ ГПа}$; $\nu = 0,25$; $b = 2,56 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\gamma_0 = 2 \text{ Дж/м}^2$; $K_y = 0,6 \text{ МПа/м}^{1/2}$ и константы адсорбции водорода на поверхности железа $a = 37,5 \text{ Па}^{-1}$ [11]. Учитывалось также, что количество дислокаций n , слившихся в вершине скопления в субмикротрещину, может быть только целым положительным числом. Поэтому периодические скачки полученных кривых объясняются дискретностью значений n .

Результаты расчетов представлены на рис. 2–4. На рис. 2 приведены зависимости $\delta_H = \sigma_H/\sigma_0$ от температуры металла T для разных скоростей движения краевых дислокаций V_0 . Видно, что в определенном интервале скоростей V_0 максимальное охрупчивающее воздействие водород

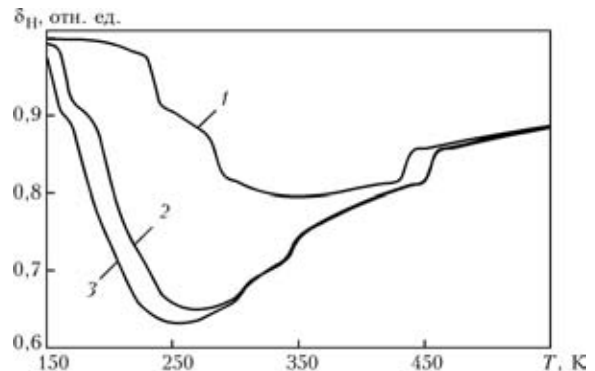


Рис. 3. Степень водородного охрупчивания δ_H железа водородом в зависимости от температуры T для разных коэффициентов диффузии водорода в металле (скорость движения краевой дислокации $V_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$, $C_0 = 6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$): 1 — $D = 1,76 \cdot 10^{-7} \exp[-16651/(RT)]$; 2 — $D = 2,2 \cdot 10^{-7} \exp[-12970/(RT)]$; 3 — $D = 10^{-7} \exp[-10880/(RT)]$

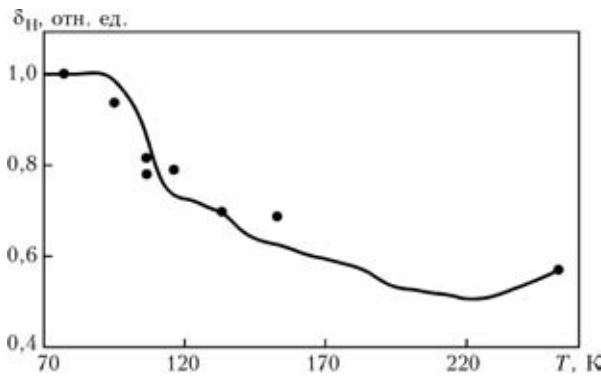


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (точки) [15] и расчетных (кривая) данных степени водородного охрупчивания δ_H для стали 09Г2С ($C_0 = 6,3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$)

проявляет при температурах, близких к нормальной (минимум кривой $\delta_H(T)$). Отклонение от этой температуры в ту или иную сторону приводит к снижению негативного воздействия водорода на прочность металла. С увеличением V_0 падение хрупкой прочности металла уменьшается, а минимум зависимости $\delta_H(T)$ сдвигается в область более высоких температур. Скорость движения краевых дислокаций V_0 пропорциональна относительной скорости деформации металла $\dot{\epsilon}$ [6, 13]. Поэтому результаты расчета, представленные на рис. 2, хорошо согласуются с установленными экспериментально температурно-скоростными особенностями ОВХ [12, 13]. На рис. 3 приведено сравнение результатов для разных коэффициентов диффузии водорода D в металле [14], которые характеризуют подвижность водорода в металле. Следовательно, чем выше D , тем больше водорода транспортируется дислокациями к месту образования субмикротрещины. Расчет показывает, что увеличение коэффициента диффузии D при прочих равных условиях повышает чувствительность железа к водороду. На рис. 4 представлено сопоставление экспериментальных данных [15] и расчетной кривой степени водородного охрупчивания δ_H для стали 09Г2С. Из приведенных результатов видно, что предложенная в данной

работе математическая модель ОВХ сплавов железа с ОЦК решеткой — конструкционных сталей хорошо согласуется с экспериментальными данными и может быть применима для оценки влияния водорода на физико-механические свойства металлов.

1. Походня И. К., Швачко В. И. Физическая природа обусловленных водородом холодных трещин в сварных соединениях конструкционных сталей // Автомат. сварка. — 1997. — № 5. — С. 3–12.
2. Походня И. К. Управление водородом в металле сварных швов // Четверт. междунар. конф. «ВОМ-2004». — Донецк, 2004. — С. 449–453.
3. Швачко В. И., Игнатенко А. В. Модель транспортировки водорода дислокациями // Автомат. сварка. — 2007. — № 2. — С. 27–30.
4. Котречко С. А., Мешков Ю. Я., Меттус Г.С. Хрупкое разрушение поликристаллических металлов при сложном напряженном состоянии // Металлофизика. — 1988. — № 6. — С. 46–55.
5. Garofalo F., Chou Y. T., Ambegaokar V. Effect of hydrogen on stability of microcracks in iron and steel // Acta Metallurgica. — 1960. — 8, № 8. — P. 504–512.
6. Владимиров В. И. Физическая природа разрушения металлов. — М.: Металлургия, 1984. — 280 с.
7. Походня И. К., Швачко В. И., Уткин С. В. Вплив водню на рівновагу дислокаційної субмікротріщини в α -залізі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2002. — № 1. — С. 1–8.
8. Мешков Ю. Я., Пахаренко Г. А. Структура металла и хрупкость стальных изделий. — Киев: Наук. думка, 1985. — 266 с.
9. Мешков Ю. Я., Сердитова Т. Н. Разрушение деформированной стали. — Киев: Наук. думка, 1989. — 160 с.
10. Хурт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972. — 600 с.
11. Petch N. J. The lowering of fracture stress due to surface adsorption // Philosophical Magazine. — 1956. — 1, № 4. — P. 331–337.
12. Металлургия дуговой сварки. Взаимодействие газов с металлами / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, В. И. Швачко и др. / Под ред. И. К. Походни. — Киев: Наук. думка, 2004. — 442 с.
13. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 216 с.
14. Спивак Л. В., Скрыбина Н. Е., Кац М. Я. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1993. — 344 с.
15. A new method for quantitative determination of sensitivity of steels to hydrogen embrittlement / I. K. Pokhodnya, V. I. Shvachko, S. A. Kotrechko, Yu. Ya. Meshkov // Mater. Sci. — 1999. — 34, № 4. — P. 538–543.

A model of transportation of hydrogen atoms by edge dislocation is proposed based on microscopic theory of diffusion. An equation of hydrogen diffusion in the field of a moving edge dislocation is proposed, which allows calculation of the quantity of hydrogen transported by the dislocation, depending on metal temperature, edge dislocation movement rate and free hydrogen concentration. Numerical calculation showed that hydrogen transfer by the edge dislocation has a maximum at the temperature close to the normal one. Obtained results are in good agreement with the features of reversible hydrogen brittleness.

Поступила в редакцию 23.04.2007