



## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИЕЙ\*

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

На основе теории диффузии предложена модель транспортировки атомов водорода краевой дислокацией. Получено уравнение диффузии водорода в поле движущейся краевой дислокации, которое позволяет рассчитывать количество водорода, переносимого дислокацией, в зависимости от температуры металла, скорости движения краевой дислокации и концентрации свободного водорода. Численный расчет показал, что перенос водорода краевой дислокацией имеет максимум при температуре, близкой к нормальной. Полученные результаты хорошо согласуются с особенностями обратимой водородной хрупкости.

*Ключевые слова:* дуговая сварка, высокопрочные стали, сварные соединения, обратимая водородная хрупкость (ОВХ), транспортировка водорода, краевые дислокации, температурная и скоростная зависимость ОВХ

Известно негативное влияние водорода на прочность стальных сварных конструкций. Среди прочих видов водородного охрупчивания сварных соединений из высокопрочных низколегированных сталей следует выделить явление обратимой водородной хрупкости (ОВХ). Для сварки важно, что она начинает проявляться уже при довольно низких концентрациях водорода ( $< 10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) и приводит к существенному снижению прочности и надежности всего сварного соединения. Характерной чертой ОВХ является также экспериментально установленная [1, 2] температурная и скоростная зависимость степени водородного охрупчивания металла. ОВХ наиболее сильно проявляется при температурах металла, близких к нормальной. С повышением либо понижением температуры негативное воздействие водорода ослабевает. Для возникновения ОВХ также необходимо, чтобы в сварном соединении под действием внешнего или остаточного напряжения началась пластическая деформация. Эксперименты показали, что с увеличением скорости деформации металла негативное влияние водорода уменьшается, а при больших скоростях металл разрушается при том же напряжении, что и без водорода.

В работах [1–3] предложена модель обратимой хрупкости, ключевым моментом в механизме которой является поведение зародышевой субмикротрещины, взаимодействующей с водородом. При этом основную роль играют дислокации, перемещение которых является элементарным актом пластической деформации, приводящим к

возникновению субмикротрещин и одновременно наиболее эффективным способом транспортировки водорода в ее объем. Экспериментальное исследование этого процесса достаточно сложное, поэтому для лучшего понимания процессов, происходящих при ОВХ, необходимо применять численные методы.

В литературе часто используют термин «транспортировка водорода дислокациями», суть которого заключается в следующем. Присутствие краевой дислокации увеличивает растворимость водорода в некоторой области металла. При движении дислокации область повышенной растворимости перемещается. Водород, пытаясь заполнить образовавшуюся потенциальную яму, начинает диффундировать вслед за дислокацией. Возникает диффузия атомов водорода, направленная в сторону движения краевой дислокации. Для краткости принято считать, что краевая дислокация переносит водород.

**Взаимодействие водорода с неподвижной краевой дислокацией.** Развивая работу Котрелла по взаимодействию водорода с неподвижной краевой дислокацией, М. А. Кристал и В. В. Давыдов сделали уточнения, проведя численное интегрирование на ЭВМ. В расчетной схеме учитывалось, что компоненты нормального и касательного напряжений в любой точке кристалла представляют собой сумму соответствующих напряжений от упругих полей дислокации и примесного атома. При таком подходе потенциал взаимодействия водород — краевая дислокация можно рассматривать как сумму потенциала поля дислокации, поля примесного атома и поля их взаимодействия. На основе численного расчета они предложили новую зависимость для потенциала упругого взаимодействия примесного атома с неподвижной краевой дислокацией [4, 5]:

$$u_D = B \ln \left[ \frac{30b \sin(e \sin \alpha)}{r} \right], \quad (1)$$

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

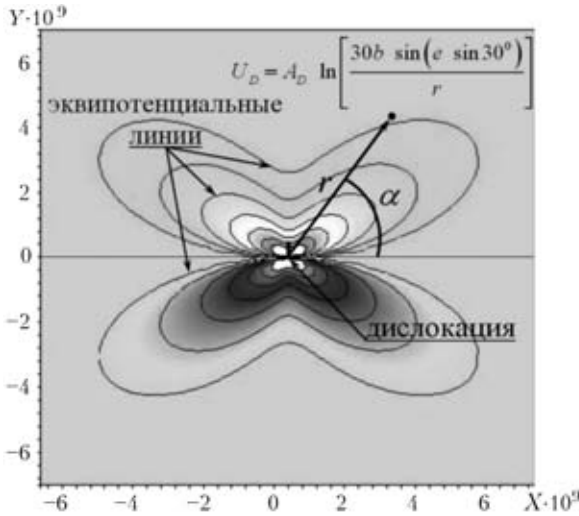


Рис. 1. Экипотенциальные линии потенциала взаимодействия  $u_D(x; y)$  атом — краевая дислокация, полученные М. А. Кристалом и В. В. Давыдовым методом численного интегрирования

где  $B$  — константа, определяемая экспериментально;  $e$  — основание натурального логарифма;  $b$  — модуль вектора Бюргерса;  $\alpha$  — угол между осью  $X$  и радиус-вектором  $r$ .

На рис.1 показаны потенциал упругого взаимодействия  $u_D(x; y)$  атом — краевая дислокация, а на рис. 2 — объемный вид потенциального поля  $u_D(x; y)$ .

**Диффузия внедренных атомов во внешнем силовом поле.** Френкелем была предложена упрощенная микроскопическая теория диффузии внедренных атомов по междоузлиям кристаллической решетки твердого тела. При перемещении внутри тела в результате взаимодействия с кристаллической решеткой атом в разные моменты времени имеет различную потенциальную энергию  $u_M$  (в междоузлиях — минимальную). Рассмотрим подробнее переход атома из одного междоузлия в другое (рис. 3). Пусть атом вначале находится в первом междоузлии (точка 1). При переходе из первого во второе междоузлие (точка

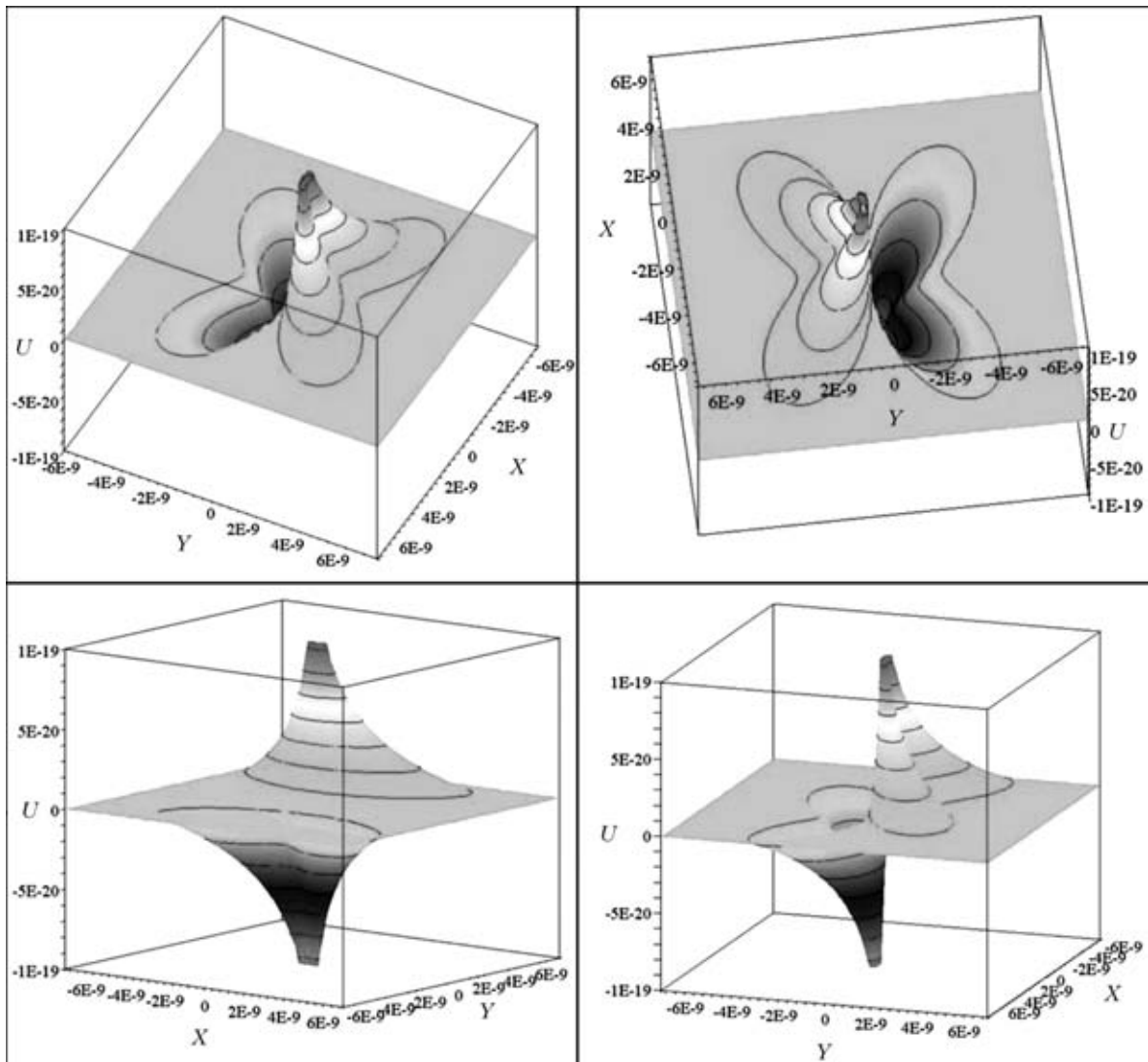


Рис. 2. Объемный вид потенциального поля  $u_D(x; y)$ , создаваемого краевой дислокацией по В. В. Давыдову, при  $E = 0,6 \text{ эВ} = 9,6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$



2) атому необходимо преодолеть потенциальный барьер с энергией  $u_B$  (точка 3). Энергии  $u_M$  и  $u_B$  — результат взаимодействия атома с кристаллической решеткой, которая находится в недеформированном состоянии. Согласно микроскопической теории диффузии вероятность  $W$  перехода внедренного атома в определенное соседнее междоузлие за единицу времени равна [6]

$$W = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ \frac{(u_B - u_M)}{kT} \right] = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ - \frac{\Delta u_B}{kT} \right], \quad (2)$$

где  $\tau_0$  — постоянная размерности времени, имеющая порядок величины периода колебания атома водорода в междоузлии; разность  $\Delta u_B = (u_B - u_M)$  — высота потенциального барьера;  $T$  — температура образца;  $k$  — постоянная Больцмана.

Уравнение диффузии, выведенное на основе (2), совпадает с феноменологическим уравнением диффузии, которое получают с помощью закона сохранения вещества и того опытного факта, что поток вещества одного из компонентов вследствие диффузии прямо пропорционален градиенту его концентрации.

Оценка количества транспортируемого водорода является более сложной задачей, поскольку нужно еще учитывать взаимодействие атомов водорода друг с другом и с движущейся дислокацией. Рассмотрим общий случай, когда внедренный атом находится в области действия некоего внешнего силового поля  $U$  (например, в области действия краевой дислокации). Вероятность  $W$  перехода такого атома в соседнее междоузлие равна

$$W = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ - \frac{(u_B - u_M + U_3 - U_1)}{kT} \right] = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ - \frac{\Delta u_B + \Delta U_{13}}{kT} \right], \quad (3)$$

где  $U_1$  — значение внешнего поля в первом междоузлии;  $U_3$  — значение внешнего поля в точке 3;  $\Delta U_{13} = U_3 - U_1$ .

Для простоты выкладок рассмотрим случай, когда диффузия идет только вдоль оси  $X$  и  $U = U(x)$ . С учетом степени заполнения междоузлий поток  $j_{12}$  внедренных атомов из первого междоузлия во второе и поток  $j_{21}$  в обратном направлении соответственно равны

$$j_{12} = Wp(x) [1 - p(x + dx)] = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ - \frac{(\Delta u_B + \Delta U_{13})}{kT} \right] p(x) [1 - p(x + dx)], \quad (4)$$

$$j_{21} = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ - \frac{(\Delta u_B + \Delta U_{23})}{kT} \right] p(x + dx) [1 - p(x)], \quad (5)$$

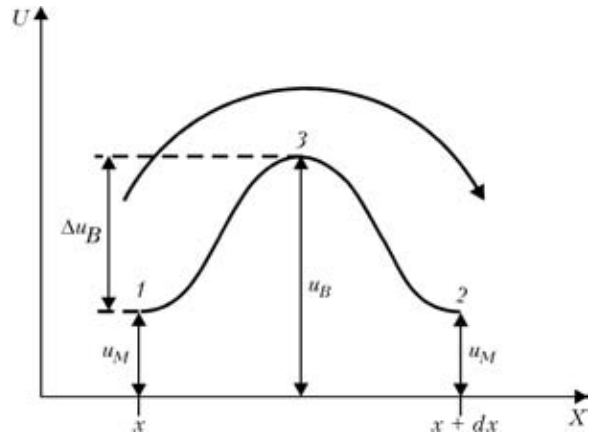


Рис. 3. Схема диффузии атома внедрения по междоузлиям (обозначения 1–3 см. в тексте)

где  $p(x)$ ,  $p(x + dx)$  — соответственно вероятность нахождения атома в первом и втором междоузлии;  $\Delta U_{23} = U_3 - U_2$ ;  $U_2$  — значение внешнего поля во втором междоузлии.

Результирующий поток из первого междоузлия во второе равен  $j = (j_{12} - j_{21})$ . Используя разложение функций по формулам Тейлора, находим

$$p(x + dx) = p(x) + \frac{dp(x)}{dx} dx, \quad \exp \left[ - \frac{\Delta U_{13}}{kT} \right] = 1 - \frac{\Delta U_{13}}{kT},$$

$$\exp \left[ - \frac{\Delta U_{23}}{kT} \right] = 1 - \frac{\Delta U_{23}}{kT}.$$

Тогда выражение для результирующего потока через единичную плоскость, нормальную к оси  $X$ , имеет вид

$$j_X = -\alpha \exp \left[ - \frac{\Delta u_B}{kT} \right] \left[ \frac{1}{kT} \frac{\Delta U_{13} - \Delta U_{23}}{\Delta x} p(x)(1 - p(x)) + \frac{dp}{dx} \right], \quad (6)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от вида и геометрических размеров кристаллической решетки, а также типа междоузлий, по которым идет диффузия.

Согласно [6]

$$D = \alpha \exp \left[ - \frac{\Delta u_B}{kT} \right]. \quad (7)$$

В случае одномерной диффузии уравнение (6) переписывается в виде

$$j_X = -D \left[ \frac{1}{kT} \frac{dU}{dx} p(x)(1 - p(x)) + \frac{dp}{dx} \right]. \quad (8)$$

В стационарном случае, когда дислокации покоятся и поток  $j_x$  равен нулю, уравнение (8) совпадает с уравнением, которое получают с помощью статистики Ферми — Дирака и применяют для вычисления концентрации водорода вокруг покоящейся краевой дислокации [2, 7].

Если диффузия внедренных атомов идет вдоль осей  $X$  и  $Y$ , получим систему уравнений



$$\begin{cases} j_X = -D \left[ \frac{1}{kT} \frac{dU(x,y)}{dx} p(x,y)(1-p(x,y)) + \frac{dp(x,y)}{dx} \right], \\ j_Y = -D \left[ \frac{1}{kT} \frac{dU(x,y)}{dy} p(x,y)(1-p(x,y)) + \frac{dp(x,y)}{dy} \right]. \end{cases} \quad (9)$$

**Модель транспортировки водорода движущейся краевой дислокацией, основанная на уравнении диффузии.** Запишем систему уравнений для случая, когда водород находится в поле краевой дислокации, которая равномерно движется вдоль плоскости скольжения со скоростью  $v_0$ . Поскольку силовое поле зависит от двух координат, то система уравнений запишется в виде

$$\begin{cases} \tilde{j}_X = -D \left[ \frac{du_D}{dx} p(1-p) + \frac{dp}{dx} \right] C_M \\ \tilde{j}_Y = -D \left[ \frac{du_D}{dy} p(1-p) + \frac{dp}{dy} \right] C_M \end{cases} \quad (10)$$

где  $\tilde{j}_X$  и  $\tilde{j}_Y$  — поток водорода соответственно вдоль оси  $X$  и  $Y$ ;  $p$  — концентрация водорода, отнесенная к количеству междоузлий:  $p = C/C_M$  ( $C_M$  — количество междоузлий в единице объема). Незвестные переменные  $\tilde{j}_X$ ,  $\tilde{j}_Y$  и  $p$  являются функциями не только координат  $(x, y)$ , но и времени  $t$ .

Перейдем в систему координат, которая связана с движущейся со скоростью  $v_0$  краевой дислокацией. Через некоторое время после начала движения в этой системе координат процесс установится. Новые функции  $j_X, j_Y$  и  $p$  будут зависеть только от координат  $(x, y)$ . Систему (10) с учетом уравнения неразрывности можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} j_X = -D \left[ \frac{du_D}{dx} p(1-p) + \frac{dp}{dx} \right] + v_0 p, \\ j_Y = -D \left[ \frac{du_D}{dy} p(1-p) + \frac{dp}{dy} \right], \\ \frac{d(j_X)}{dx} + \frac{d(j_Y)}{dy} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

с условиями на бесконечности:  $p = p_0 = C_0/C_M$ ;  $j_X = v_0 C_0/C_M = v_0 p_0$  и  $j_Y = 0$  при  $(x^2 + y^2) \rightarrow \infty$ .

Вследствие больших градиентов потенциала  $u_D(x, y)$  вблизи ядра дислокации система (11) в общем случае является довольно сложной для численного расчета. Поэтому с целью упрощения и ускорения расчета ее можно переписать для одномерного случая:

$$\begin{cases} j_X = -D \left[ \frac{du_D}{dx} p(1-p) + \frac{dp}{dx} \right] + v_0 p, \\ j_X = \text{const}. \end{cases} \quad (12)$$

**Расчет количества водорода, транспортируемого краевой дислокацией.** Для расчета количества водорода, переносимого отрезком дислокации, равным модулю вектора Бюргерса, использовали следующие характеристики металла:  $b = 2,56 \cdot 10^{-10}$  м,  $E = 0,6$  эВ. Относительную концентрацию свободного водорода принимали равной  $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$  (примерно 5 см<sup>3</sup> водорода на 100 г металла). Расстояние, на котором дислокация все еще действует на атом водорода, ограничивалось сорока векторами Бюргерса. Коэффициент диффузии водорода оценивали из уравнения  $D = 1,6 \cdot 10^{-7} \exp[-(19640/RT)]$ , м<sup>2</sup>/с.

На рис. 4 представлен расчет поля концентрации водорода вокруг движущейся краевой дислокации с использованием уравнения Давыдова.

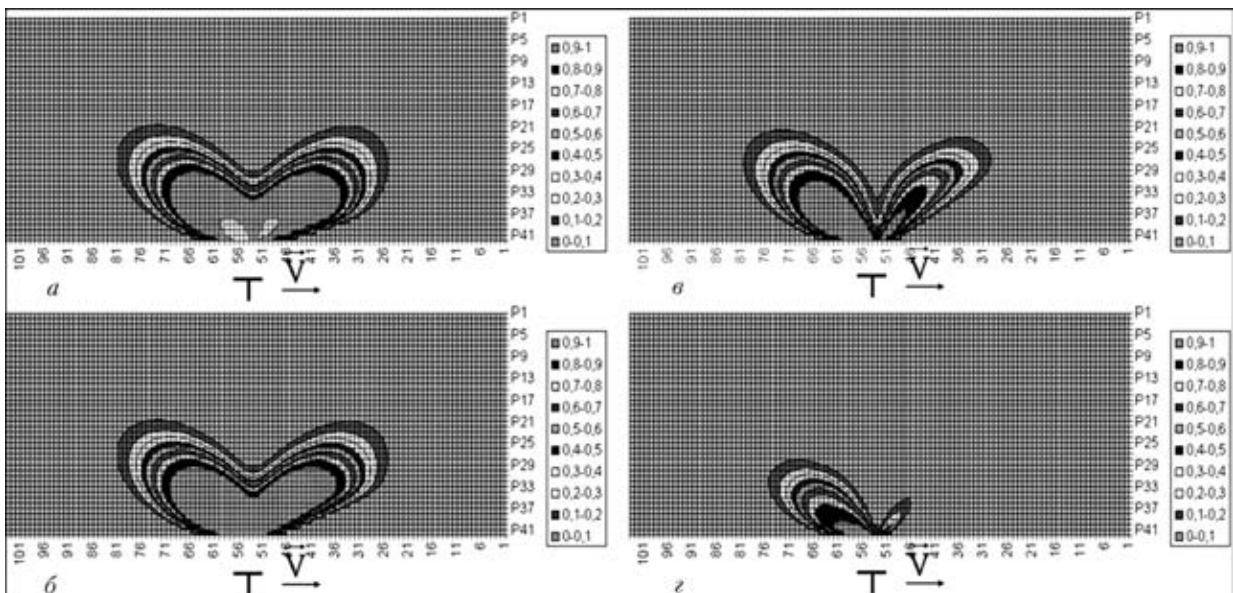


Рис. 4. Поле концентрации водорода вокруг движущейся краевой дислокации при разных скоростях  $v_0$ : а —  $v_0 = 0,0001$ ; б —  $0,01$ ; в —  $1$ ; г —  $10$  м/с