



УДК 621.791:669.

МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА ДИСЛОКАЦИЯМИ*

В. И. ШВАЧКО, д-р физ.-мат. наук, **А. В. ИГНАТЕНКО**, инж.
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Предложена модель транспортировки атомов водорода краевыми дислокациями, учитывающая взаимодействие атома водорода с краевой дислокацией и кристаллической решеткой железа, а также взаимодействие атомов водорода между собой. Это позволяет вычислить количество транспортируемого водорода 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.

Ключевые слова: обратимая водородная хрупкость, перенос водорода, краевые дислокации, пластическое течение, температурная зависимость, скорость деформации

За последние десятилетия проблеме взаимодействия водорода с металлами уделяется повышенное внимание. Ежегодно проводятся международные и национальные конференции, публикуются десятки статей, крупные обзоры и монографии, посвященные различным аспектам этой проблемы, ведутся теоретические разработки и экспериментальные исследования. Возрастающий интерес к проблеме взаимодействия водорода с металлами вызван практическим значением этой проблемы для контроля качества сварки, металлопродукции, нефтегазовой промышленности, ядерной и водородной энергетики.

Одним из препятствий при обеспечении надежности сварных металлических конструкций является охрупчивающее действие водорода, растворяющегося в металле шва в процессе сварки [1]. При этом среди различных видов водородной хрупкости конструкционных сталей особого внимания заслуживает обратимая водородная хрупкость (ОВХ) [2], связанная с влиянием малых концентраций водорода ($< 10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$) на механические и служебные свойства сварного соединения и способствующая образованию холодных трещин.

Ключевым моментом в механизме ОВХ является поведение зародышевой субмикротрещины, взаимодействующей с водородом. Основную роль при этом играют дислокации [2], перемещение которых является элементарным актом пластической деформации, приводящей к возникновению субмикротрещины, и одновременно наиболее эффективным способом транспортировки водорода в ее объем. Экспериментальное исследование этого процесса достаточно сложно, что обусловли-

вает необходимость применения численных методов.

При описании транспортировки водорода краевыми дислокациями учитывают следующие составляющие данного процесса: взаимодействие водорода с дислокациями; взаимодействие движущихся с постоянной скоростью атомов водорода с кристаллической решеткой; взаимодействие атомов водорода между собой.

Поместим начало координат в центр равномерно движущейся краевой дислокации (рис. 1). На транспортируемый дислокацией атом водорода действуют сила взаимодействия с краевой дислокацией и сила сопротивления движению со стороны кристаллической решетки металла. Для определения потенциальной энергии взаимодействия водорода с краевой дислокацией u_d использовали уравнение Котрелла [3] в полярных (1) и декартовых (1а) координатах:

$$u_d = \frac{A \sin \alpha}{r}, \quad (1)$$

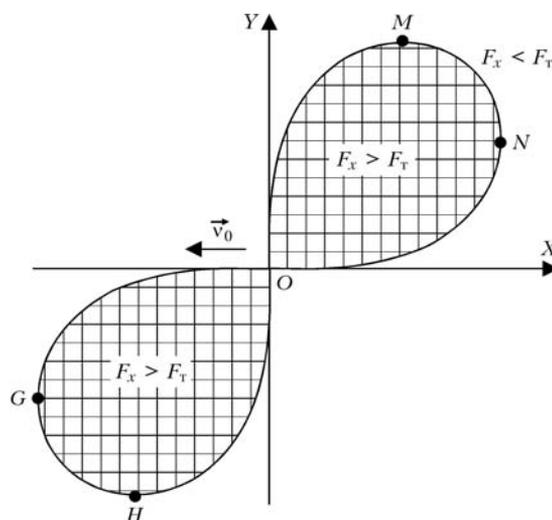


Рис. 1. Схема соотношения сил, действующих на атом водорода, транспортируемый дислокацией (обозначения см. в тексте)

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



$$u_d = -\frac{Ay}{x^2 + y^2}, \quad (1a)$$

где A — константа, равная $A = Eb$; E — средняя энергия взаимодействия атома водорода с дислокацией, определяемая экспериментально; b — модуль вектора Бюргера; r — абсолютное значение радиуса вектора.

Пусть краевая дислокация движется вдоль оси X в отрицательном направлении со скоростью v_0 (рис. 1). На атом водорода, который движется вместе с ней, будет действовать сила сопротивления F_T со стороны кристаллической решетки. Значение силы F_T оценивали, используя соотношение Эйнштейна для броуновской частицы:

$$F_T = \frac{kTv_0}{D}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; D — коэффициент диффузии.

Следовательно, потенциальная энергия транспортируемого атома водорода равна

$$U = u_d - F_T x + u_0 = -\frac{A \sin \alpha}{r} - F_T r \cos \alpha + u_0, \quad (3)$$

где u_0 — константа, устанавливаемая из краевых условий.

Уравнение (3) описывает взаимодействие атома водорода с дислокацией, которая его транспортирует, и кристаллической решеткой. Теперь задача о нахождении количества водорода, переносимого дислокацией, сводится к нахождению краевых условий: границы (геометрических размеров, формы) водородного облака; концентрации водорода на границе водородное облако — свободный водород.

Найдем точки, где сила сопротивления F_T равна составляющей F_x силы, с которой дислокация действует на атом водорода, вдоль оси X :

$$F_x = -\frac{\partial u_d}{\partial x} = -\frac{A \cdot 2xy}{(x^2 + y^2)^2} = -\frac{A \sin 2\alpha}{r^2}. \quad (4)$$

Приравняв F_x к F_T , получим

$$\frac{A \sin 2\alpha}{r^2} = F_T, \quad (5)$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{F_T \sin 2\alpha}}. \quad (6)$$

Принципиальный вид кривой показан на рис. 1. В точках M ($\pi/3$) и H ($4\pi/3$) касательная к кривой (6) параллельна оси X , в точках N ($\pi/6$) и G ($7\pi/6$) — оси Y . Правее кривой ONM $F_x < F_T$ и дислокация не может увлекать водород из этой области. Внутри области $ONMO$ $F_x > F_T$. Возникает внешняя сила, которая уравновесится, только если кри-

вая $ONMO$ будет нести перед собой некоторое дополнительное количество водорода. Кривая $OGHO$ будет «подметать» водород: атомы, находящиеся ниже точки G , будут огибать дислокацию, а выше — попадать в облако водорода (вероятностью нахождения атома внутри кривой $OGHO$ пренебрегаем).

Если пренебречь влиянием, которое оказывает встречный поток водорода, то можно показать, что для того, чтобы водородное облако находилось в равновесии относительно внешних сил, граница этого облака должна лежать на замкнутой эквипотенциальной кривой. Следовательно, водородное облако будет касаться кривой ONM в некоторой точке K , в которой значение потенциальной энергии U будет минимальным. Подставляя (6) в (3) и взяв производную, находим, что $U_{\min} = -\sqrt{2AF_T}$ при угле $\alpha = \pi/4$. Тогда граница водородного облака описывается уравнением (рис. 2)

$$\frac{A \sin \alpha}{r} + F_T r \cos \alpha - \sqrt{2AF_T} = 0, \quad (7)$$

а уравнение (3) примет вид

$$U = \frac{A \sin \alpha}{r} - F_T r \cos \alpha + \sqrt{2AF_T}. \quad (8)$$

Уравнение (7) будет описывать форму водородного облака в том случае, если пренебречь встречным потоком водорода. Однако после того, как процесс установится, весь водород, принесенный в облако встречным потоком, должен выйти из него. Вследствие этого граница облака должна дважды пересекать кривую ONM в районе точки K . При определении максимального размера облака для каждой точки $(x_0; y_0) \in ONM$ найдем точку $(x_0; y_0)$ с тем же потенциалом:

$$\frac{Ay_0}{x^2 + y_0^2} + F_T x = \frac{Ay_0}{x_0^2 + y_0^2} + F_T x_0. \quad (9)$$

Решая уравнение (9), находим

$$x = -r \frac{\cos 2\alpha}{2 \cos \alpha} = -\sqrt{\frac{A}{F_T}} \frac{\sin 2\alpha \cos 2\alpha}{2 \cos \alpha}, \quad (10)$$

где $\alpha = \arctg(y_0/x_0)$ и $\alpha \in [0, \pi/3]$.

Используя полученное решение, построим кривую OLM (рис. 2). Область $ONMLO$ несколько больше области, ограниченной уравнением (4).

Так как значение потенциальной энергии U в точке K минимально, то окрестность этой точки — наиболее благоприятный участок оттока лишнего водорода, поэтому за дислокацией в этом месте возникнет водородный «хвост».

Характер взаимодействия атомов водорода между собой отображается применяемой для расчета статистикой. Если взаимодействием атомов

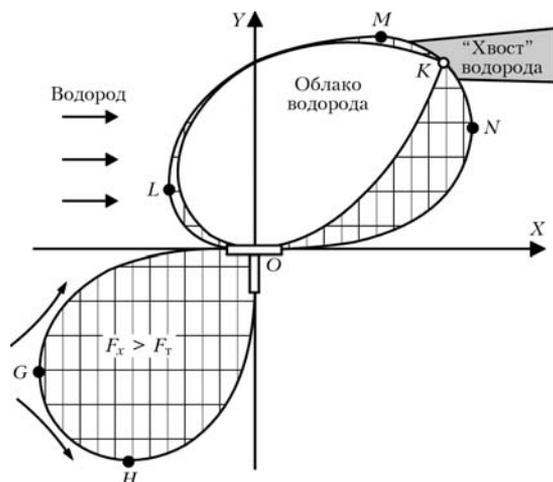


Рис. 2. Схема взаимодействия водорода с движущейся дислокацией (система отсчета связана с дислокацией)

в задаче можно пренебречь, то для расчета концентрации C применяют статистику Больцмана:

$$C = C_0 \exp(-U/kT), \quad (11)$$

где C_0 — атомная доля свободного водорода в точке, в которой $U = 0$.

Из уравнение (11) видно, что при $U \rightarrow -\infty$ концентрация $C \rightarrow +\infty$. Однако краевая дислокация не может переносить бесконечное количество водорода, поэтому статистика Больцмана (11) неприменима для данной задачи.

Примем, что в кристаллической решетке железа одно междоузлие может занимать только один атом водорода. Данное требование формально эквивалентно принципу Паули в квантовой механике, что обосновывает возможность использования статистики Ферми–Дирака для расчета концентрации водорода [3]. Следовательно, концентрацию атомов водорода внутри облака можно выразить уравнением [4]

$$C = \frac{C_0 f_u}{1 - C_0 + C_0 f_u}, \quad (12)$$

где $f_u = \exp(-U/kT)$.

Проинтегрировав уравнение (12), найдем количество водорода, переносимого единичным отрезком краевой дислокации, равным вектору Бюргерса

$$Q = \frac{2}{b^2} \iint_{\Omega} C dx dy, \quad (13)$$

где Ω — область, занимаемая облаком водорода.

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 [5]. Относительную концентрацию свободного водорода

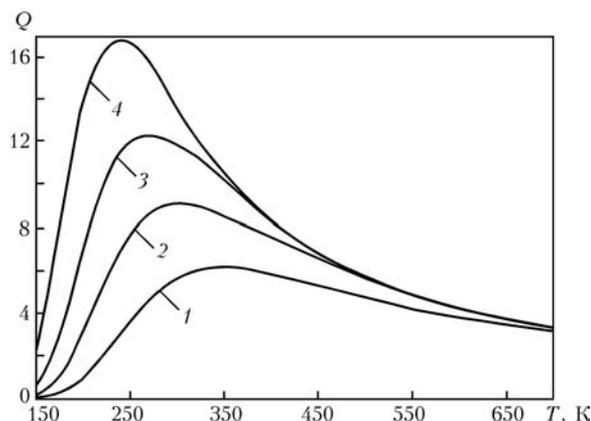


Рис. 3. Количество атомов водорода Q , транспортируемых единичным отрезком краевой дислокации, в зависимости от температуры образца T при разных скоростях ее движения: 1 — $v_0 = 0,1$; 2 — $0,02$; 3 — $0,005$; 4 — $0,001$ м/с

да принимали равной $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$ (примерно $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$), концентрацию водорода на границе водородного облака оценивали из закона сохранения массы. Расстояние, на котором дислокация все еще действует на атом водорода, ограничивалось сорока векторами Бюргерса. Коэффициент диффузии водорода оценивали из уравнения [6]: $D = 1,6 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{19640}{RT}\right)$, м²/с.

На рис. 3 представлены результаты расчетов количества водорода Q , транспортируемого единичным отрезком краевой дислокации, в зависимости от температуры образца T для разных скоростей движения дислокаций v_0 . Полученные результаты расчета объясняются сложным характером взаимодействия водорода с краевой дислокацией. При низких температурах концентрация водорода вокруг покоящейся краевой дислокации увеличивается, но из-за малого коэффициента диффузии водорода сила сопротивления F_T , действующая на транспортируемый атом водорода, также возрастает. Вследствие этого во время движения практически все водородное облако под действием силы F_T отрывается от краевой дислокации и она оказывается способной транспортировать сравнительно небольшое количество водорода. С увеличением температуры сила сопротивления F_T уменьшается и при прочих равных условиях краевая дислокация переносит больше водорода. При температуре, близкой к нормальной, количество водорода, транспортируемого краевой дислокацией, достигает своего максимума (рис. 3, кривые 1, 2). С дальнейшим увеличением температуры концентрация водорода вокруг краевой дислокации падает вследствие теплового движения атомов водорода, поэтому количество транспортируемого водорода в области повышенных температур уменьшается. Согласно работе [2], ОВХ металла проявляется, если дислокации доставляют в субмикротрещину доста-



точное количество водорода. Наиболее благоприятной областью температур являются температуры, близкие к нормальной, что согласуется с расчетной температурной зависимостью для переноса водорода краевой дислокацией.

Кроме температуры, на количество переносимого водорода влияет скорость движения краевой дислокации. Согласно полученным результатам, при уменьшении скорости v_0 количество переносимого водорода увеличивается, а максимум зависимости сдвигается в область более низких температур (рис. 3, кривые 3, 4). Скорость движения краевой дислокации v_0 пропорциональна относительной скорости деформации металла $\dot{\epsilon}$ [3], поэтому из расчета следует, что уменьшение последней ведет к увеличению степени ОВХ и смещению пика водородной хрупкости в область более низких температур. Если же величина $\dot{\epsilon}$ становится достаточно большой, то количество транспортируемого водорода существенно снижается. В этом случае обратимая водородная хрупкость металла может вообще не проявляться. Полученные данные согласуются с экспериментальными [1, 3, 7].

В заключение можно отметить, что предложенная модель имеет хорошее соответствие с данными, полученными экспериментально. Применение этой модели облегчит прогнозирование хрупкого разрушения сварных соединений конструкционных сталей, обусловленного водородом.

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., Швачко В. И. Природа водневой хрупкости конструкционных сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2001. — № 2. — С. 87–96.
3. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 216 с.
4. Hirth J. P., Carnahan B. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe // Acta Met. — 1978. — 26. — P. 1795–1803.
5. Мешков Ю. Я., Пахаренко Г. А. Структура металла и хрупкость стальных изделий. — Киев: Наук. думка, 1985. — 266 с.
6. Boellinghaus Th., Hoffmeister H., Middel C. Scatterbands for hydrogen diffusion coefficients in low and high alloyed steels with an austenite decomposition microstructure and high alloyed steels with an austenitic microstructure at room-temperature. — S. 1, [1995]. (Intern. Inst. of Welding; Doc. IX-1812).
7. Походня И. К., Степанюк С. Н., Швачко В. И. Роль температуры при индуцированном водородом растрескивании конструкционных сталей и сварных соединений // Автомат. сварка. — 2000. — № 2. — С. 3–8.

The model of transportation of hydrogen atoms with edge dislocations, accounting for interaction of a hydrogen atom with and edge dislocation crystalline lattice of iron, as well as interaction of hydrogen atoms between each other, is suggested. This allows the amount of transported hydrogen to be calculated depending upon the metal temperature, velocity of an edge dislocation and concentration of free hydrogen. As shown by the numerical calculation, the transportation of hydrogen with edge dislocations has maximum at a temperature close to the normal one.

Поступила в редакцию 10.02.2006



Научно-практический семинар «Технология и оборудование для термической обработки материалов концентрированными источниками энергии (лазер, плазма)»

20–22 февраля 2007 г.

г. Санкт-Петербург
ОАО «Институт сварки России»

Тематика семинара:

- опыт применения и перспективные направления развития лазерных и плазменных технологических систем в машиностроении
- волоконные лазеры, опыт использования и перспективы применения
- новое оборудование для лазерной маркировки
- новые решения в области координатных систем и систем ЧПУ для лазерного и плазменного оборудования
- новое поколение CO₂-лазеров, в том числе щелевых
- системы наводки и слежения луча за стыком
- современные источники питания для плазменной резки
- задачи и возможности подготовки специалистов по новым технологиям сварки концентрированными источниками энергии

Контакты: (812) 295-03-08, 596-33-20

E-mail: office@rusweld.spb.ru, science@rossvarka.ru