

## СНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА В ВЕРШИНЕ ТРЕЩИНЫ

В. М. Корнев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

Показано, что при взаимодействии водорода со свежесформированной поверхностью в вершине трещины монокристалла металла происходит обрыв межатомных связей. Получены количественные оценки уменьшения хрупкой прочности монокристаллов металлов при наличии водорода в трещине по сравнению с прочностью того же металла в отсутствие водорода, когда используются сопоставимые критерии хрупкой прочности.

**Введение.** «Уже давно установлено, что адсорбция деформируемым твердым телом поверхностно-активных веществ из окружающей среды может решающим образом повлиять на деформационные и прочностные свойства тела» [1, с. 645] (см. также [2]). «...Химически усиливаемое разрушение встречается повсеместно, но нет систем, понятых настолько хорошо, что вышеописанные идеи были бы оформлены количественно» [3, с. 117].

Изучается процесс хрупкого разрушения монокристаллов металлов с трещинами, в которых либо отсутствует поверхностно-активная среда, либо имеется водород, реагирующий со свежесформированной поверхностью в вершине трещины. Для оценки прочности монокристаллов в первом случае используется модифицированный дискретный критерий хрупкой прочности В. В. Новожилова (в окрестности носика трещины действуют межатомные силы, для описания которых выбран потенциал Морса), во втором — сконструированный критерий хрупкой прочности. При этом принимаются во внимание происходящие химические преобразования в вершине трещины: свежесформированная поверхность деформируемого твердого тела адсорбирует поверхностно-активное вещество (водород).

По этим двум критериям при заданном уровне нагружения получены значения критических длин трещин нормального отрыва, они, как правило, отличаются на порядок. Если за основу расчетов выбрать критические длины трещин нормального отрыва по достаточному критерию, то критическая нагрузка страгивания трещины уменьшается в несколько раз при наличии водорода. Таким образом, химически усиливаемое хрупкое разрушение трещиноватых монокристаллов металлов оформлено количественно в виде сопоставимых критериев хрупкой прочности.

**1. Механические модели, учитывающие физико-химические превращения в носике трещины.** Имеется обширная литература по описанию влияния водорода на процесс хрупкого разрушения металлов (например, [4–9]). Основное внимание уделяется водородному охрупчиванию при растрескивании, когда рост трещины контролируется абсорбцией атомарного водорода. Предлагаемые теории в основном носят описательный характер. Для количественной оценки влияния водорода на процесс хрупкого разрушения, по нашему мнению, наиболее подходят идеи школы П. А. Ребиндера [1, 2, 9]. Процессы адсорбции водорода на металле, растворение водорода в металле (обратимое охрупчивание) и образование гидридов существенно изменяют прочностные свойства металлов [9]. Подчеркнем, что «...в деформируемом металле... увеличивается количество активных центров, способных к взаимодействию; в этом случае происходит активированная хемосорбция

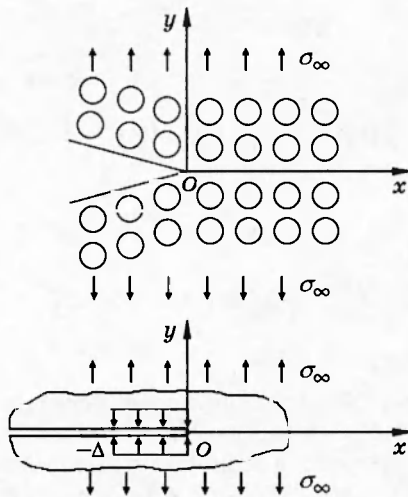


Рис. 1

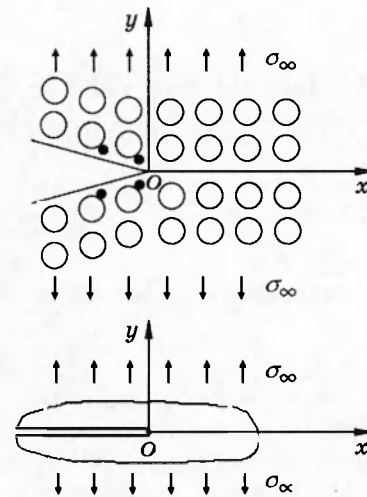


Рис. 2

водорода. ...У наводороженного металла развитию трещин разрушения способствует водород, хемосорбирующийся в их вершинах, а не растворенный в металлической матрице» (см. [9, с. 9]).

От описания физико-химического процесса разрушения перейдем к построению механических моделей. Рассмотрим монокристаллы металлов с плоскими трещинами. Пусть к твердому телу приложены растягивающие усилия  $\sigma_\infty$ , которые действуют по нормали к плоскости трещины. Изучаются два случая:

- 1) в трещине отсутствует какая-либо поверхностно-активная среда (модель 1);
- 2) в трещине имеется водород, реагирующий со свежесформированной поверхностью металла в вершине трещины (модель 2).

Ради простоты плоские задачи о трещине анализируются для простой квадратной решетки Браве.

На рис. 1, 2 представлены оба случая (атомы монокристалла металла показаны светлыми кружками, а атомы водорода — черными; сверху изображены физические модели монокристалла с трещиной, а внизу — механические модели (приведен только правый кончик трещины в кристаллической решетке)). Расположение декартовой системы координат согласовано либо с расположением правого кончика трещины в физических моделях, либо с расположением правого кончика разреза в механических моделях (трещина в механических моделях моделируется двусторонним разрезом). На рис. 1 (внизу) изображен нагруженный участок разреза, моделирующий силы межатомного взаимодействия в вершине трещины ( $\Delta$  — его длина); таким образом, уже проведена частичная линейаризация механической задачи.

Различие в физических постановках — это отсутствие или наличие поверхностно-активного вещества (водорода) в трещине, а в механических постановках — наличие или отсутствие нагруженного участка разреза в окрестности его кончика.

Атомные радиусы металлов и параметры кристаллических решеток металлов существенно больше (на один-два порядка) размеров атомарного водорода или протона (см. [10, табл. 3.1, прил. 5]). Радиус протона можно оценить как  $r_{H^+} \ll 0,53 \cdot 10^{-10}$  м, поскольку размер атома водорода  $r_H = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м, что облегчает проникновение водорода в носик трещины. Водород адсорбируется свежесформированной поверхностью металла.

Пусть в вершине трещины из-за хемосорбции образуются гидриды металлов [4, 7], которые могут иметь постоянный или переменный молекулярный состав. Образовавшиеся

гидриды полностью или частично блокируют силы межатомного взаимодействия монокристалла металла в вершине трещины, но только для перенапряженных межатомных связей. Допустим, что силы межатомного взаимодействия полностью отсутствуют в вершине трещины. Мы пренебрегаем изменением объема при образовании гидридов и прочностью гидрида в вершине трещины. Тогда в вершине трещины отсутствуют какие-либо силы, связанные с расклиниванием и межмолекулярным взаимодействием, и получается механическая модель (рис. 2). Поступление водорода в вершину трещины ограничено процессом диффузии, поэтому приведенные рассуждения справедливы только для квазистатического нагружения. Напомним, что при высокоскоростном деформировании в натуральных экспериментах обнаружено слабое влияние водорода на прочностные характеристики металлов.

Сравнение механических моделей 1 и 2 позволяет сделать вывод о том, что деформирование материала (рис. 2) облегчается напряжениями  $\sigma_\infty$ , приложенными на бесконечности, из-за уменьшения жесткости по сравнению с деформированием материала, показанного на рис. 1. Модель 1 при  $\Delta \rightarrow 0$  непрерывно переходит в модель 2.

**2. Критерии хрупкого разрушения, учитывающие влияние поверхностно-активных веществ в носике трещины.** Изучаются трещиноватые монокристаллы металлов, имеющие вакансии. Следуя В. В. Новожилову [11], введем в рассмотрение дискретно-интегральные критерии хрупкой прочности (двумерный случай) для слабейшего монослоя атомов в случае острых трещин нормального отрыва [12–14]:

$$\frac{1}{kr_e} \int_0^{nr_e} \sigma_y(x, 0) dx \leq \delta \sigma_m. \quad (2.1)$$

Здесь  $\sigma_y$  — нормальные напряжения в вершине трещины (эти напряжения действуют в толще монокристалла металла с трещиной длиной  $2l$ );  $Oxy$  — прямоугольная система координат (рис. 1, 2);  $r_e$  — расстояние между центрами атомов;  $n$  и  $k$  — числа, причем  $n \geq k \geq 1$  ( $k$  — число действующих межатомных связей);  $nr_e$  — интервал осреднения;  $\sigma_m$  и  $\delta \sigma_m$  — теоретические прочности соответственно при отсутствии [15] и наличии поверхностно-активного вещества в трещине;  $\delta$  — параметр; для первой механической модели полагаем  $\delta = 1$ , для второй —  $\delta \leq 1$ . Параметр  $\delta$  описывает химически усиливаемое разрушение: в присутствии поверхностно-активного вещества теоретическая прочность металла может снижаться. «Известно, что вследствие хемосорбции изменяются силы связи поверхностных атомов металла, происходит их перераспределение, а также возрастает параметр решетки. Поэтому хемосорбирующийся в вершине трещины водород будет облегчать перестройку и разрыв межатомных связей металла. Поскольку влияние хемосорбирующегося атома дальнедействующее, ...то оно может существенно сказаться на прочности межатомных связей» [9, с. 10]. Однако конкретными числовыми результатами по снижению теоретической прочности металла при контакте с поверхностно-активным веществом автор не располагает.

Рассмотрим напряженно-деформированное состояние в этих двух случаях: в первом из них  $\sigma_y$  уже было получено (см. соотношение (2.6) в [12]), во втором для  $\sigma_y$  используется классическое представление решения с особенностью в задаче Гриффитса  $\sigma_y(x, 0) = \sigma_\infty + K_I / (2\pi x)^{1/2}$  ( $K_I$  — коэффициент интенсивности напряжений).

Несмотря на то, что напряженно-деформированное состояние систем, соответствующих обоим механическим моделям, существенно отличается в окрестности кончика трещины, критерии хрупкой прочности (2.1) удалось сформулировать в единообразном виде. Для модели 1 критерий хрупкой прочности полностью совпадает с достаточным критерием хрупкой прочности В. В. Новожилова с учетом необходимых уточнений [11–14]: реально действующие силы межатомного сцепления в монокристалле металла моделируются нагруженным участком разреза, его длина  $\Delta$  получена из энергетических соображений и

связана с радиусом обрезания сил межатомного сцепления. Для модели 2 предложенный критерий хрупкой прочности в частном случае при  $n = k = 1$ ,  $\delta = 1$  совпадает с необходимым критерием хрупкой прочности В. В. Новожилова [11], но имеет другой физический смысл.

После соответствующих выкладок и преобразований [12], если воспользоваться предположениями  $\Delta/l \ll 1$ ,  $r_e/l \ll 1$ , для первого случая получим уравнение для определения безразмерного параметра  $a = \Delta/r_e$ :

$$a + a^{1/2}(1+a) \arcsin(1/(1+a)^{1/2}) = (\pi/4)(1-\nu^2)^{-1}\beta. \quad (2.2)$$

Здесь  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $\beta$  — постоянная, зависящая от потенциала межатомного взаимодействия. Выбор того или иного потенциала определяет плотность поверхностной энергии  $\gamma = \beta r_e \sigma_m^2 E^{-1}$  в задаче Гриффитса, где  $E$  — модуль упругости монокристалла металла (см. соотношения (2.4), (2.5) в [12]). В [12] приведены значения параметра  $\beta$  для потенциалов Морса, Леннарда — Джонса, Ми и обобщенного потенциала Морса. Обсудим влияние параметра  $\beta$  в соотношении (2.2). Этот параметр является характерной постоянной для выбранного потенциала межатомного взаимодействия [12], грубо его можно оценить как  $2 < \beta < 10$ . При  $\nu = 1/3$  получены решения уравнения (2.2) для потенциалов Морса  $a \approx 1,04$ , Леннарда — Джонса  $a \approx 1,43$ . Итак, потенциал Леннарда — Джонса обладает большим дальним действием, чем потенциал Морса. Подчеркнем, что при  $\beta \rightarrow \infty$  уравнение (2.2) имеет решение  $a = 0$ , и как следствие механическая модель 1 при  $\Delta \rightarrow 0$  непрерывно переходит в модель 2 (напомним, что напряженно-деформированные состояния, соответствующие этим моделям, существенно отличаются). Результаты вычисления по определению критических длин трещин  $2l_{nk}^{*(1)}/r_e$  при заданном уровне нагружения  $\sigma_\infty/\sigma_m$  для первого случая взяты из [12, 13].

Перейдем ко второму случаю. После соответствующих преобразований для острой трещины нормального отрыва при наличии вакансий в носике трещины имеем оценку критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_I^{*(2)}$ :

$$K_I^{*(2)}/\sigma_\infty \leq (k\delta\sigma_m/n\sigma_\infty - 1)(\pi nr_e/2)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Если принять во внимание известное равенство  $K_I = \sigma_\infty(\pi l_{nk})^{1/2}$  для задачи Гриффитса (модель 2), то критическая длина трещины  $2l_{nk}^{*(2)}/r_e$ , полученная по дискретно-интегральному критерию, связана с относительным уровнем нагружения  $\sigma_m/\sigma_\infty^{*(2)}$  соотношением

$$\frac{2l_{nk}^{*(2)}}{r_e} = \left( \frac{\delta\sigma_m}{\sigma_\infty^{*(2)}} - \frac{n}{k} \right) \frac{k^2}{n}. \quad (2.4)$$

По предложенным критериям (2.1) при заданном уровне нагружения  $\sigma_m/\sigma_\infty$  получены значения критических длин  $l_{nk}^{*(1)}$ ,  $l_{nk}^{*(2)}$  трещин нормального отрыва соответственно для первого и второго случая. В графе 1 табл. 1 приводится уровень нагружения, во 2-й и 3-й — критические длины трещин (модель 1) для потенциалов Морса и Леннарда — Джонса [12, 13], в графе 4 — критическая длина трещины (модель 2) при произвольном потенциале межатомного взаимодействия, когда в соотношении (2.4)  $n = k = \delta = 1$ , в графах 5 и 6 приводятся отношения критической нагрузки страгивания трещины для обеих моделей, если за основу расчетов выбрать критические длины волн  $l_{11}^{*(1)}$  трещин нормального отрыва соответственно из граф 2 и 3. Как правило, критические длины трещин для рассмотренных случаев отличаются на порядок, а критическая нагрузка страгивания трещины при наличии водорода уменьшается в несколько раз даже при отсутствии вакансий.

Таблица 1

$\sigma_m/\sigma_\infty$	$2l_{11}^{*(1)}/r_e$		$2l_{11}^{*(2)}/r_e$	$\sigma_\infty^{*(1)}/\sigma_\infty^{*(2)}$	
	1	2	3	4	5
10	530	680	81	2,40	2,70
20	2120	2700	361	2,35	2,65
100	53110	67600	9801	2,31	2,61

При составлении табл. 1 и 2 мы пренебрегли возможным уменьшением теоретической прочности монокристалла металла в присутствии водорода. При наличии соответствующих экспериментальных результатов по уменьшению упомянутой теоретической прочности оценки критических параметров легко получаются из соотношения (2.4).

Если имеются вакансии перед трещиной, то различия в критических параметрах существенно увеличиваются [13, 14]. Результаты расчетов в виде отношения критических параметров представлены в табл. 2, где в 1-й графе приведен уровень нагружения, в четных графах значения  $2l_{n1}^{*(1)}$  подсчитаны для потенциала Морса, а в нечетных — значения  $\sigma_\infty^{*(2)}$  для трещин длиной  $2l_{n1}^{*(1)}$  при четырех значениях  $n$  и одной действующей связи  $k = 1$ .

Из анализа табл. 1 и 2 следует, что изменение уровня нагружения и интервала осреднения при одной действующей связи по-разному влияет на отношения критических параметров  $2l_{n1}^{*(1)}/2l_{n1}^{*(2)}$ ,  $\sigma_\infty^{*(1)}/\sigma_\infty^{*(2)}$ . Последнее отношение слабо зависит от этих изменений.

Таким образом, химически усиливаемое разрушение трещиноватых монокристаллов металлов оформлено количественно в виде сопоставимых критериев хрупкой прочности.

Предложенная механическая модель 2 хорошо согласуется с выводами работы [9, с. 10]: «...наличие водорода в металлической матрице... не является предопределяющим. Присутствие хемосорбирующегося водорода в вершине трещины... является главной причиной снижения прочностных свойств. ...Изменения прочностных свойств металла не зависят от способа доставки водорода в вершину трещины».

**ЗАМЕЧАНИЕ.** Введение параметра  $\delta \leq 1$ , характеризующего снижение теоретической прочности монокристалла металла из-за наличия хемосорбирующейся примеси (водорода) (см. соотношение (2.1)), имеет четкий физический смысл. Если атом водорода проникает в металл, то его можно рассматривать как примесный атом в атомной цепочке, расположенной в вершине трещины. Оценки теоретических прочностей идеальных атомных цепочек и атомных цепочек при наличии примесных атомов показали [16], что прочности могут отличаться на один или даже два порядка, при этом  $\delta \ll 1$ .

«Проведенный анализ убеждает в том, что водородная хрупкость есть частный случай открытого академиком П. А. Ребиндером явления адсорбционного облегчения деформиро-

Таблица 2

$\frac{\sigma_m}{\sigma_\infty}$	$\frac{2l_{11}^{*(1)}}{2l_{11}^{*(2)}}$	$\frac{\sigma_\infty^{*(1)}}{\sigma_\infty^{*(2)}}$	$\frac{2l_{21}^{*(1)}}{2l_{21}^{*(2)}}$	$\frac{\sigma_\infty^{*(1)}}{\sigma_\infty^{*(2)}}$	$\frac{2l_{31}^{*(1)}}{2l_{31}^{*(2)}}$	$\frac{\sigma_\infty^{*(1)}}{\sigma_\infty^{*(2)}}$	$\frac{2l_{41}^{*(1)}}{2l_{41}^{*(2)}}$	$\frac{\sigma_\infty^{*(1)}}{\sigma_\infty^{*(2)}}$
	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	6,54	2,40	14,7	3,27	27,6	3,97	48,9	4,60
20	5,87	2,35	11,6	3,17	18,7	3,82	27,5	4,40
100	5,42	2,31	9,79	3,09	14,3	3,70	19,1	4,23

вания и разрушения твердых тел...» [9, с. 11]. Химически усиливается хрупкое разрушение трещиноватых монокристаллов металлов оформлено количественно в виде сопоставимых критериев хрупкой прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-01-00870).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.** Образование новых поверхностей при деформировании и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, вып. 5. С. 645—654.
2. **Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В.** Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
3. **Томсон Р.** Физика разрушения // Атомистика разрушения: Сб. ст. 1983—1985 гг. / Сост. А. Ю. Ишлинский. М.: Мир, 1987. С. 104—144.
4. **Коттерилл П.** Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgizdat, 1963.
5. **Мак-Магон К., Брайнт К., Беренджи С.** Влияние водорода и примесей на хрупкое разрушение стали // Механика разрушения. Разрушение материалов / Ред. Д. Тэплин. М.: Мир, 1979. С. 109—133.
6. **Шаповалов В. И.** Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. М.: Metallurgia, 1982.
7. **Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П.** Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука, 1985.
8. **Louthan M. R. (Jr.)** Role of hydrogen in stress corrosion cracking // Stress Corrosion Cracking / J. Yahalom, A. Aladjem (Eds). Tel-Aviv: Freund Publ. House, 1980. P. 39—55.
9. **Карпенко Г. В., Литвин А. К., Ткачев В. И., Сошко А. И.** К вопросу о механизме водородной хрупкости // Физико-химическая механика материалов. 1973. Т. 9, № 4. С. 6—12.
10. **Шульце Г.** Металлофизика. М.: Мир, 1971.
11. **Новожилов В. В.** О необходимом и достаточном критерии хрупкой прочности // ПММ. 1969. Т. 33, вып. 2. С. 212—222.
12. **Андреев А. В., Корнев В. М., Тихомиров Ю. В.** Обрыв атомных связей в вершине трещины. Потеря устойчивости участка цепочки атомов // Изв. РАН. МТТ. 1993. № 5. С. 135—146.
13. **Корнев В. М., Тихомиров Ю. В.** О критерии хрупкого разрушения тел с трещиной при наличии дефекта атомной решетки // Изв. РАН. МТТ. 1994. № 2. С. 185—193.
14. **Корнев В. М.** Интегральные критерии хрупкой прочности трещиноватых тел с дефектами при наличии вакансий в носике трещины. Прочность компактированных тел типа керамик // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 5. С. 168—177.
15. **Макмилан Н.** Идеальная прочность твердых тел // Атомистика разрушения: Сб. ст. 1983—1985 гг. / Сост. А. Ю. Ишлинский. М.: Мир, 1987. С. 35—103.
16. **Корнев В. М., Тихомиров Ю. В.** Потеря устойчивости участка цепочки атомов при наличии примеси. Снижение прочности хрупких трещиноватых тел // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 3. С. 160—173.

*Поступила в редакцию 18/IX 1996 г.*