

УДК 620.197.5: 669.788

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ВОДНЮ НА ПЛАСТИЧНЕ ДЕФОРМУВАННЯ МЕТАЛІВ

О. Є. АНДРЕЙКІВ^{1, 2}, Н. Т. ГЕМБАРА²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Сформульовано основні рівняння математичної моделі, які дають змогу оцінити вплив водню та механічного навантаження на пластичну деформацію металу. Показано, що водень може збільшувати або зменшувати швидкість дислокацій залежно від його концентрації та температури і прикладеного навантаження в чистому α -Fe. За малих концентрацій (до 2...3 ppm) водень посилює рух дислокацій, збільшуючи цим швидкість пластичної деформації.

Ключові слова: водень, швидкість дислокацій, пластична деформація, концентрація водню.

Basic equations of the mathematical model are formulated, which allow us to estimate the influence of hydrogen and mechanical loading on the plastic deformation of metal. It is shown that hydrogen can increase or decrease the dislocation rate depending on hydrogen concentration, temperature and applied loading in pure α -Fe. At low concentrations (up to 2...3 ppm), hydrogen enhances the movement of dislocations, thereby increasing the rate of plastic deformation.

Keywords: hydrogen, dislocation rate, plastic deformation, hydrogen concentration.

Вступ. Незважаючи на те, що у світовій та вітчизняній літературі впливу водню на механічні властивості та опір руйнуванню конструкційних сталей і сплавів присвячено багато праць, це питання і надалі залишається недостатньо вивченим. Пов'язано це з тим, що дія водню на механічну поведінку (тобто на міцність і довговічність) конструкційних матеріалів є багатогранною і можуть реалізовуватись декілька механізмів одночасно або незалежно. Так, наприклад, дослідження показали, що для маловуглецевих сталей залежно від концентрації водню в металі можуть одночасно діяти два механізми впливу водню (рис. 1), а саме: спричинені воднем підвищені декогезія (HEDE – hydrogen-enhanced decohesion) та локальна пластичність (HELP – hydrogen enhanced localized plasticity) [1–5]. І пов'язано це зі складністю чи неможливістю врахувати усі існуючі чинники, які впливають на досліджувані явища.

Багато дослідників [5–10] вказують, що для маловуглецевих сталей існує деяке характеристичне значення концентрації водню $C_H = C_{H^*}$ у металі, за якого змінюється механізм впливу водню на деформування сталі (рис. 2): за $C_H \leq C_{H^*}$ водень спричиняє пластифікацію матеріалу, а при $C_H \geq C_{H^*}$ – його окрихчення. Для сталі 20 (див. таблицю) [6] значення C_{H^*} достатньо низьке ($(1,77...2,09) \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$). Отже, малі об'ємні концентрації водню в металі полегшують його пластичне деформування.

Проте існуючі моделі та гіпотези про механізми впливу водню на механічну поведінку металів пояснюють, зазвичай, окрихчувальну його дію [11–14]. Водночас сучасні дослідження виявили [1–6], що на стадії деформування (яка завжди

передує руйнуванню) водень сприяє зародженню дислокацій, пришвидшує їх рух, зменшення енергію дефектів упаковки і активує поперечне ковзання, призводить до зниження напружень плинності матеріалу і зростання їх релаксації, тобто проявляється його пластифікувальна дія.

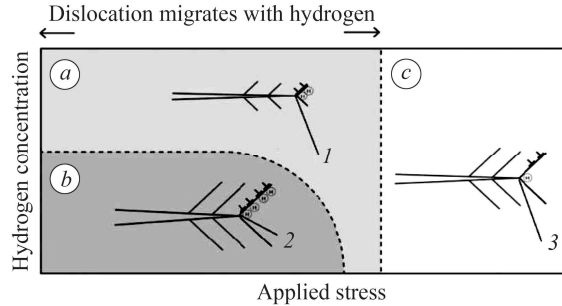


Рис. 1. Схема переходу механізму водневої деградації HELP (HESIV) (b) → HEDE (HESIV) (a) → ONLY PINNING (c) для різних концентрацій водню та прикладеного навантаження [3]: 1 – окрихчення (зменшення пластичної деформації, утворення вакансій, загострення тріщини); 2 – пластифікація (збільшення пластичної деформації, утворення вакансій, затуплення тріщини); 3 – без змін.

Fig. 1. Schematic of the transition of hydrogen degradation mechanism HELP (HESIV) (b) → HEDE (HESIV) (a) → ONLY PINNING (c) for different hydrogen concentrations and applied stress conditions [3]: 1 – embrittlement (decrease of plastic deformation, vacancy formation, crack sharpening); 2 – softening (increase of plastic deformation, vacancy formation, crack blunting); 3 – without interaction.

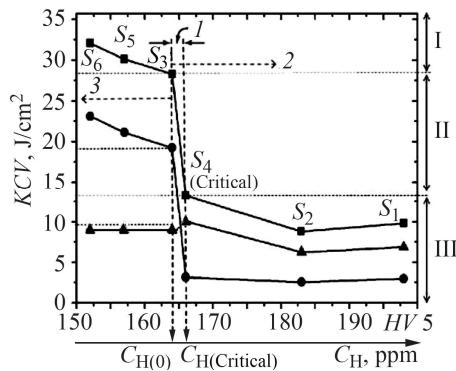


Рис. 2. Залежність ударної в'язкості (KCV) від твердості зразка та концентрації водню [5]: I – безпечна; II – критична; III – небезпечна зони; I – перехід пластичного руйнування в крихке; 2 – HEDE > HELP; 3 – HELP > HEDE ($S_1...S_6$ – позначення зразків Шарпі поблизу зламу [5]).

Fig. 2. Dependence of impact toughness (KCV) on the specimen hardness and hydrogen concentration [5]: I – safe; II – critical; III – danger zone; I – transition of plastic fracture to brittle; 2 – HEDE > HELP; 3 – HELP > HEDE ($S_1...S_6$ – designation of the Charpy specimens in the vicinity of the fracture in [5]).

Істинні значення площ поперечного перерізу, границь плинності σ_Y та міцності σ_U , а також σ_f для зразків зі сталі 20 на різних стадіях деформування за різної об'ємної концентрації водню C_H [6]

C_H , ppm	S_{σ_Y}	S_{σ_U}	S_{σ_f}	σ_Y	σ_U	σ_f
	mm ²					
0	19,60	16,48	7,67	271	590	932
0,3	19,44	16,10	7,34	261	585	939
0,6	19,63	16,07	7,11	230	589	960
0,9	19,54	16,20	7,04	294	581	969
1,2	19,63	16,43	7,33	307	575	919
1,5	19,58	16,65	7,28	291	570	937

Ці припущення – основа теорії “HELP”. Відповідно до неї, макроскопічно крихкому руйнуванню матеріалу, насиченого воднем, в мікроб’ємі передують сильно локалізована пластична плинність матеріалу.

Концепція двоїстої дії водню. Вихідним її постулатом є розгляд стадій деформування і руйнування з єдиних позицій дислокаційного процесу пластичної деформації і зародження тріщин. На підставі аналізу літературних даних [1, 2, 15, 16] його можна подати так.

Водневі кластери в металі понижують енергії взаємодії атомів металу, дефектів упаковки та деформації ґратки, що полегшує рух дислокацій у різних системах ковзання, зокрема активує поперечне ковзання; спричинюють зростання кількості дислокацій і фрагментів зсуву, згину–закруту і повороту та зменшення напружень локальної плинності матеріалу.

За дислокаційною теорією пластичного деформування з інтенсифікацією руху дислокацій збільшується їх кількість, у результаті чого вони скупчуються біля структурних бар’єрів (меж зерен, виділень вторинних фаз тощо). Пластична деформація починає локалізуватися, а водень сприяє цьому.

Подальший рух дислокацій гальмується (вичерпується ресурс пластичності мікрооб’ємів матеріалу); зростають локальні напруження, які релаксують шляхом тріщиноутворення за мікромеханізмами через- і міжзеренного відколу за відомими дислокаційними схемами Стро, Мотта, Зінера тощо. Водень хемосорбується на новоутворених ювенільних поверхнях і полегшує подолання мікротріщиною потенційного бар’єра, який гальмує її поширення.

Тому нижче спробували сформулювати математичну модель для кількісної оцінки впливу водню на пластичну деформацію.

Моделювання впливу водню на пластичну деформацію. Оскільки елементарний акт пластичної деформації – це рух дислокацій, то з його прискоренням, зростає і швидкість пластичної деформації. Її у першому наближенні можна обчислити, використовуючи рівняння Орована [17]

$$\dot{\epsilon} = v_d b \rho, \quad (1)$$

де деформація залежить від швидкості руху дислокацій v_d , вектора Бюргерса b та густини дислокацій ρ .

Згідно з працями [17, 18], встановили, що швидкість руху дислокацій залежно від напружень τ , температури T та концентрації водню C_H можна описати співвідношенням

$$v_d = \frac{2\tau b^2 D_S}{kT} f(C_H), \quad (2)$$

де D_S – коефіцієнт самодифузії металу; k – стала Больцмана.

Розглянемо детальніше чинники, які впливають на швидкість руху дислокацій. Насамперед, це напруження, яке діє на дислокацію. Воно складається з трьох компонентів: сила тертя ґратки, яку визначаємо напруженням Пайерлса–Набарро τ_{P-N} , сила опору з боку дислокацій лісу τ_F та сила опору дисперсних частинок τ_D :

$$\tau = \tau_{P-N} + \tau_F + \tau_D. \quad (3)$$

Ці сили визначають так:

$$\tau_{P-N} = \frac{2 \cdot G}{q} \exp\left(-2\pi \frac{d}{qa}\right), \quad \tau_F = \alpha G b \sqrt{\rho}, \quad \tau_D = \frac{Gb}{l}, \quad (4)$$

де G – модуль зсуву; $q = 1$ – для гвинтової дислокації; $q = 1 - \nu$ – для крайової дислокації; ν – коефіцієнт Пуассона; d – відстань між сусідніми атомними пло-

щинами, в яких відбувається ковзання; a – міжатомна відстань у напрямку ковзання (рис. 3).

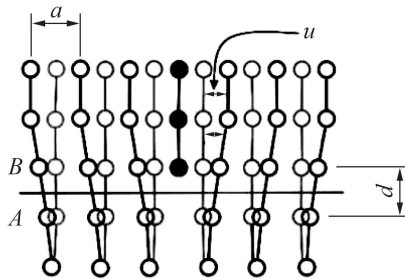


Рис. 3. Схема кристалічної ґратки, спотвореної дислокацією: a – міжатомна відстань; u – переміщення; d – міжплощинна відстань; BA – площина ковзання.

Fig. 3. Diagram of crystal lattice distorted by dislocation: a – interatomic distance; u – displacement; d – interplanar distance; BA – sliding plane.

Аналіз розрахункових результатів, отриманих за першою формулою (4), показує таке: що менший вектор Бюргерса b і більша відстань d між площинами, паралельними площині ковзання (рис. 3), то менше критичне дотичне напруження Пайерлса–Набарро (рис. 4). Тому найвищою рухливістю володіють дислокації з малим вектором Бюргерса, що лежать в атомних площинах, відстань d між якими найбільша.

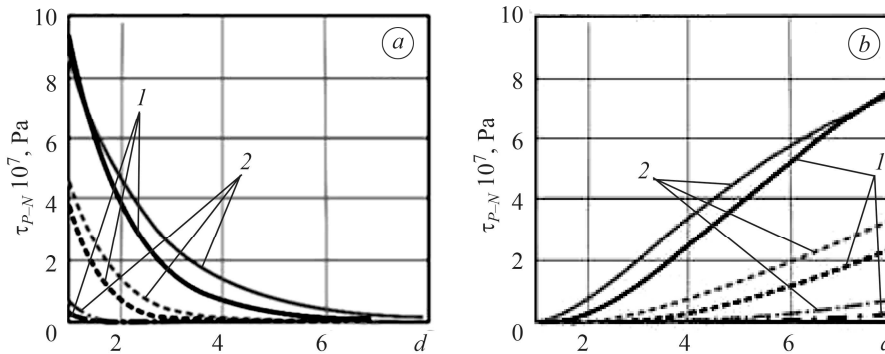


Рис. 4. Залежність напружень Пайерлса–Набарро від міжплощинної (a) та міжатомної відстані (b): 1 – для крайової дислокації, 2 – для гвинтової (штрихпунктирна крива – $a = 1$ (a), $d = 5$ (b); штрихова – $a = 5$ (a), $d = 2$ (b); суцільна – $a = 10$ (a), $d = 1$ (b)).

Fig. 4. Dependence of Pierce–Nabarro stresses on the interplanar distance (a) and interatomic distance (b): 1 – for the edge dislocation, 2 – for the helical dislocation (dash-dotted curve – $a = 1$ (a), $d = 5$ (b); dashed – $a = 5$ (a), $d = 2$ (b); solid – $a = 10$ (a), $d = 1$ (b)).

Якщо дислокації в стінках утримуються не лише завдяки силі Пайерлса, але і додатковими силами взаємодії між дислокаціями (“лісом дислокацій”), то експериментальні результати і теоретичний аналіз з використанням різних моделей гальмування дислокацій показують, що напруження τ_F зростає пропорційно кореню квадратному від загальної густини дислокацій ρ (друга формула (4)): зі збільшенням густини, рух дислокацій ускладнюється через появу сидячих дислокацій, які блокують легке ковзання. Тому потрібне більше напруження (рис. 5), щоб їх проштотхнути, що призводить до збільшення міцності.

Отриманий результат фізично означає, що на крайову дислокацію діють додаткові напруження. В макроскопічному масштабі це проявляється як пластифікація матеріалу в середовищі водню.

Подано [19] перший кількісний опис впливу водню на рухливість гвинтових дислокацій як функцію концентрації водню, температури та прикладеного напруження в альфа-залізі. Згідно з цими дослідженнями, водень суттєво підвищує рухливість гвинтових дислокацій до об’ємної концентрації 5 ppm за кімнатної

температури, що вказує на механізм HELP в альфа-залізі, враховуючи малу розчинність водню.

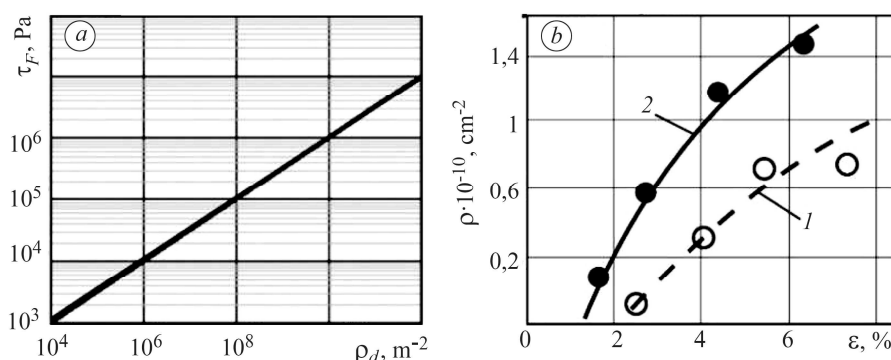


Рис. 5. Залежність напруження від густини дислокацій (а) та густини дислокацій від деформації розтягу зразків із альфа-заліза на повітрі (1) і після наводнювання (2) (b) [14–16].

Fig. 5. Dependence of stress on the density of dislocations (a) and the density of dislocations on tensile deformation of samples of alfa-iron in air (1) and after hydrogenation (2) (b) [14–16].

Апроксимуючи результати, отримані експериментально [19], побудували функції, які дають змогу аналітично описати вплив водню на швидкість дислокацій за 300 К та трьох значень прикладеного навантаження:

$$\sigma_{app} = 200 \text{ MPa}, \quad \log_{10}(v/v_0) = 1,184C_H^{0,447} - 0,24C_H; \quad (5)$$

$$\sigma_{app} = 100 \text{ MPa}, \quad \log_{10}(v/v_0) = \begin{cases} -0,066 + 0,46C_H^{0,45}, & C_H < 1, \\ 0,87 - 0,45C_H^{0,19}, & C_H \geq 1; \end{cases} \quad (6)$$

$$\sigma_{app} = 50 \text{ MPa}, \quad \log_{10}(v/v_0) = \begin{cases} -0,139 + 0,446C_H^{0,69}, & C_H < 1, \\ 0,3 - 0,077C_H^{1,54}, & C_H \geq 1. \end{cases} \quad (7)$$

На рис. 6 подано результати розрахунків швидкості руху дислокації залежно від концентрації водню.

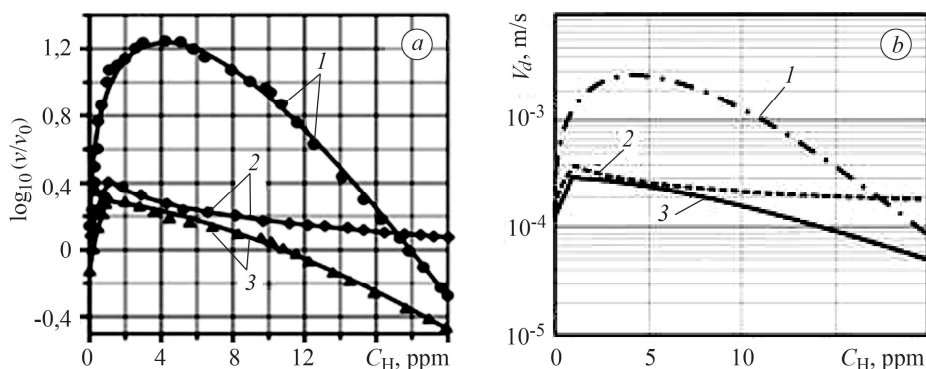


Рис. 6. Залежність швидкості дислокацій від концентрації водню та прикладеного навантаження згідно з працею [19] (а) та обчислена швидкість дислокацій згідно з формулою (2) (b): (1 – $\sigma_{app} = 200$ МПа; 2 – 100 МПа; 3 – 50 МПа).

Fig. 6. Dependence of the dislocation rate on hydrogen concentration and applied load according to [19] (a) and the calculated dislocation rate according to formula (2) (b):

(1 – $\sigma_{app} = 200$ МПа; 2 – 100 МПа; 3 – 50 МПа).

Використовуючи співвідношення (1)–(7) та формулу

$$\sigma_f = (\varepsilon_p, C_H) = \sigma_0 \cdot (1 + \varepsilon_p / \varepsilon_0)^{(0,5n \log_{\xi}(C_H / N_L))}, \quad (8)$$

яка емпірично встановлена у праці [20], оцінили вплив концентрації водню на руйнівальне напруження. Результати розрахунків показано на рис. 7а. Як бачимо, за менших концентрацій водню руйнівальне напруження зростає до певного рівня C_H . Так, за 50 і 100 МПа, це характеристичне значення концентрації є в межах від 1,5 до 2 ppm, а вже за більшого навантаження воно досягає 5 ppm.

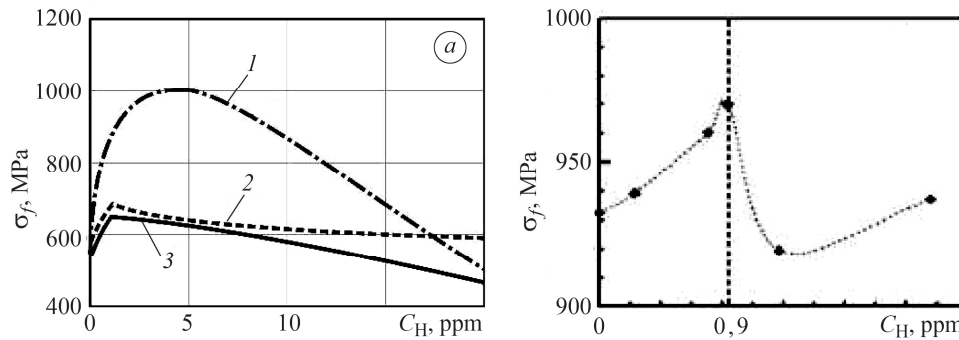


Рис. 7. Вплив водню на руйнівальне напруження: розрахункові (а) ($I - \sigma_{app} = 200$ МПа; 2 – 100 МПа; 3 – 50 МПа) та експериментальні [6] результати (б).

Fig. 7. Influence of hydrogen on the destructive stress: calculated (a) ($I - \sigma_{app} = 200$ MPa; 2 – 100 MPa; 3 – 50 MPa) and experimental data [6] (b).

Прямого експериментального підтвердження отриманих розрахункових результатів поки немає, але є такі (рис. 7б) [6], які опосередковано якісно підтверджують отримані дані.

ВИСНОВКИ

Сформульовано основні рівняння математичної моделі, які дають змогу оцінити вплив водню та механічного навантаження на пластичну деформацію металу. Кількісно встановлено, що дійсно водень може збільшувати або зменшувати швидкість дислокації залежно від його концентрації та температури і прикладеного навантаження в чистому α -Fe. За малих концентрацій (до 2...3 ppm) водень посилює рух дислокацій, збільшуючи цим швидкість пластичної деформації.

Acknowledgements. *This work was supported by the National Research Foundation of Ukraine (Project Number: 2020.02/0049).*

1. Gerberich W. W., Stauffer D. D., and Sofronis P. A coexistent view of hydrogen effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE effects of hydrogen on materials / Eds.: B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones // *Effects of Hydrogen on Materials: Proc. Int. Hydrogen Conf.*; 2008 Sep 7–10; Jackson Lake Lodge, Grand Teton National Park, Wyoming. – Ohio: ASM Int., 2009. – P. 38–45.
2. *The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion* / M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. Sijacki Zeravcic, A. Sedmak, and B. Rajcic // *Eng. Fract. Mech.* – 2019. – **216**. – P. 106528 / 1–76 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>.
3. Taketomi S., Matsumoto R., and Hagihara S. Molecular statics simulation of the effect of hydrogen concentration on {112} edge dislocation mobility in alpha iron // *ISIJ Int.* – 2017. – **57**(11). – P. 2058–2064. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-172>
4. *The effect of hydrogen concentration on fracture of pipeline steels in presence of a notch* / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // *Eng. Fract. Mech.* – 2011. – **78**(2). – P. 364–373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2010.10.007>.

5. *Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model* / M. B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G. M. Bakic, A. Sedmak, and B. Rajcic // *Eng. Fail. Anal.* – 2015. – **58**. – P. 485–498. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.05.017>.
6. *Influence of the bulk concentration of hydrogen in the metal on the specific features of deformation of low-alloy pipe steel* / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, and O. L. Lutyts'kyi // *Materials Science.* – 2014. – **50**, № 2. – P. 170–178.
7. *Lunarska E., Ososkov Y., and Jagodzinsky Y. Correlation between critical hydrogen concentration and hydrogen damage of pipeline steel* // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1997. – **22**(2–3). – P. 279–284. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00178-4).
8. *Dmytrakh I. M., Leshchak R. L., and Syrotyuk A. M. Effect of hydrogen concentration on strain behaviour of pipeline steel* // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – **40**(10). – P. 4011–4018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.094>.
9. *Effect of hydrogen concentration on fatigue crack growth behaviour in pipeline steel* / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, and R. A. Barna // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – **42**(9). – P. 6401–6408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.193>.
10. *Dmytrakh I. M., Syrotyuk A. M., and Leshchak R. L. Specific effects of hydrogen concentration on resistance to fracture of ferrite-pearlitic pipeline steels* // *Procedia Structural Integrity.* – 2019. – **16**. – P. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.07.029>.
11. *Effects of hydrogen influence on strained steel 1020* / B. Mytsyk, Ya. Ivanytsky, O. Hembara, Ya. Kost, S. Shtayura, and O. Sakharuk // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2020. – **45**, № 16. – P. 10199–10208. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.004>.
12. *Prediction of residual service life of oil pipeline under non-stationary oil flow taking into account steel degradation* / O. Andreykiv, O. Hembara, I. Dolinska, Ya. Sapuzhak, N. Yadzhak // *Lecture Notes in Civil Eng.* – 2020. – **102**. – P. 20–216. DOI:10.1007/978-3-030-58073-5
13. *Influence of temperature and hydrogen on fatigue fracture of 10kh15n27t3v2mr steel* / O. Hembara, O. Chepil, T. Hembara, V. Mochulskyi, and Ya. Sapuzhak // *J. of Theoretical and Appl. Mech.* – 2020. – **58**, № 1. – P. 3–15. DOI: 10.15632/jtam-pl/115214.
14. *The energy approach to the evaluation of hydrogen effect on the damage accumulation* / Ya. Ivanytskyi, Ye. Kharchenko, O. Hembara, O. Chepil, Ya. Sapuzhak, and N. Hembara // *Procedia Structural Integrity.* – 2019. – **16**. – C. 126–133.
15. *Ostash O. P. and Vytvyts'kyi V. I. Duality of the action of hydrogen on the mechanical behavior of steels and structural optimization of their hydrogen resistance* // *Materials Science.* – 2012. – **47**, № 4. – P. 421–437. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9413-1>.
16. *Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода.* – К.: Наук. думка, 1985. – 119 с.
17. *Birnbaum H. K. and Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture* // *Mat. Sci. and Eng.* – 1994. – **A176**. – P. 191–202.
18. *Higashida K. Analyzing crack-tip dislocations and their shielding effect on fracture toughness* // *Mat. Sci. and Eng.* – 2008. – **A483**. – P. 13–18.
19. *Katzarov I. H., Pashov D. L., and Paxton A. T. Hydrogen embrittlement I. Analysis of hydrogen-enhanced localized plasticity: Effect of hydrogen on the velocity of screw dislocations in α -Fe* // *Phys. Rev. Mat.* – 2017. – **1**. – P. 033602. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterial>.
20. *Effects of hydrogen-altered yielding and work hardening on plastic-zone evolution: a finite-element analysis* / D. Sasaki, M. Koyama, K. Higashida, and H. Noguchi // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2015. – **40**, № 31. – P. 9825–9837.

Одержано 28.05.2021