

# 氢促进空洞形核的机理\*

蒋兴钢 褚武扬 肖纪美

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

## 摘 要

将氢致局部塑性变形理论、弱键理论及氢压理论相结合, 提出了氢促进空洞形核的新理论. 氢通过促进局部塑性变形和降低键合力, 一方面促进了纳米级微裂纹的形核, 另一方面促进了微裂纹纯化成空洞. 总之, 氢促进了空洞的形核. 另外, 氢通过在空洞中形成氢压和降低键合力, 升高了空洞的稳定性.

**关键词** 韧性断裂、氢致韧断、空洞形核、纳米裂纹

以往的大量实验表明: 氢促进了中低强度钢的韧性断裂<sup>[1-4]</sup>. 尽管人们对于氢致韧断的机理已进行了多年研究, 然而在氢是否促进空洞形核的问题上一直存在争议. Thompson<sup>[5]</sup>认为氢促进了空洞的长大和连接过程, 但对空洞形核却无影响. Asaro<sup>[6]</sup>认为由于氢富集在球形碳化物的界面处所以氢降低了界面处的结合力从而促进了空洞的形核. Bernstein<sup>[3]</sup>认为微空洞在局部变形带与第二相的界面处形核. 氢通过促进局部塑性变形即通过促进局部变形带的形成来促进空洞的形核. 尽管如此, 所有这些研究都认为空洞必然在第二相质点与基体的界面处形核. 而透射电子显微镜观察表明: 空洞不一定在基体与质点的界面处形核<sup>[7-10]</sup>. 另外, 过去的这些研究均没有考虑空洞形核过程中的能量变化.

迄今为止, 人们已经提出了几种氢致开裂的理论, 如氢致局部塑性变形理论<sup>[11,12]</sup>、弱键理论<sup>[13]</sup>(或氢降低表面能理论<sup>[14]</sup>)、氢压理论<sup>[15]</sup>. 过去人们在研究氢促进韧性断裂机理时, 只是利用单一的理论来解释实验现象. 本文将把上面的理论结合起来从应力及能量两个角度探讨氢促进空洞形核的机理.

## 1 氢促进空洞的形核

透射电子显微镜原位拉伸表明, 无论是对韧性的奥氏体不锈钢<sup>[16]</sup>, 或是脆性金属间化合物<sup>[16]</sup>, 裂尖发射位错并形成无位错区后并不钝化. 裂尖无位错区是一个高应变的非线性弹性区, 其中应力可等于原子键合力, 从而导致纳米级微裂纹在无位错区或缺口顶端的形核. 对

1993-05-19 收稿.

\*国家自然科学基金资助项目.

韧性材料一旦微裂纹形核, 在保持恒位移下通过塑性区中位错源开动, 此纳米级微裂纹就钝化成微空洞<sup>[9]</sup>. 对脆性材料, 纳米级微裂纹将不钝化而解理扩展<sup>[10]</sup>. 这就是说, 通过纳米级微裂纹的钝化可以导致微空洞的形核. 对于没有宏观裂纹的光滑试样, 通过形变局部化而形成位错塞积, 当塞积位错足够多时, 其局部应力也可以达到原子键合力从而导致纳米级微裂纹的形核. 由位错塞积应力集中沿滑移面产生微裂纹所需的临界外应力为<sup>[17]</sup>

$$\tau_f = \tau_0 + [2\mu\Gamma/\pi(1-\nu)L]^{1/2}, \quad (1)$$

式中  $\tau_0$  为位错运动的阻力,  $\mu$  为剪切模量,  $\Gamma$  为表面能,  $\nu$  为Poisson比,  $L$  为位错塞积群的长度.

微裂纹一旦形核, 在外加应力作用下, 裂尖有可能发射位错, 周围位错也将重新分布. 平衡时, 裂尖将存在一无位错区<sup>[18]</sup>, 作用于领先位错(它离裂尖距离为  $x_1$ ) 上的合力为<sup>[19]</sup>

$$\tau \sqrt{\frac{a}{x_1}} - \frac{\mu b}{4\pi x_1} - \sum_{j \neq 1} \frac{\mu b}{2\pi(x_j - x_1)} \sqrt{\frac{x_j}{x_1}}, \quad (2)$$

式中第一项是微裂纹(长为  $a$ ) 引起的应力集中, 它等于  $K_{III}/\sqrt{2\pi x_1}$ ,  $\tau$  是外应力, 第二项是位错象力(其中  $b$  是 Burgers 矢量), 第三项是塞积群中其它位错(离裂尖距离为  $x_j$ ) 对领先位错  $x_1$  的排斥力. 如果此合力大于位错运动阻力  $\tau_0$ , 则领先位错就能运动. 故使领先位错运动从而微裂纹钝化成微空洞的临界外应力为

$$\tau_c = \sqrt{\frac{x_1}{a}} \left[ \tau_0 + \frac{\mu b}{4\pi x_1} + \sum_{j \neq 1} \frac{\mu b}{2\pi(x_j - x_1)} \sqrt{\frac{x_j}{x_1}} \right], \quad (3)$$

当  $\tau > \tau_c$ , 裂尖位错能运动, 从而微裂纹将钝化成空洞. 故  $\tau_c$  就是使微空洞形核的临界外应力.

如果试样中存在氢, 这时氢通过促进位错的增殖和运动, 以及氢致键合力(从而表面能)的下降, 就能使微裂纹形核的临界应力由  $\tau_f$  降为  $\tau_f(H)$ <sup>[20]</sup>, 即

$$\tau_f(H) = \frac{1}{k} \{ \tau_0(H) + [2\mu\Gamma(H)/\pi(1-\nu)L]^{1/2} \}, \quad (4)$$

其中,  $k > 1$ ,  $\tau_0(H) < \tau_0$ . 对于  $\alpha$ -Fe,  $k = 2.7$ <sup>[20]</sup>,  $\tau_0(H) = 0.8\tau_0$ <sup>[21]</sup>. 另外,  $\Gamma(H) < \Gamma$ <sup>[14]</sup>. 比较(1), (4)两式可知,  $\tau_f(H) < \tau_f$ . 这表明, 氢促进了纳米级微裂纹的形核. 另外当存在氢时, 相当于附加了一个化学驱动力, 它促进裂尖发出位错, 即氢促进局部塑性变形<sup>[22]</sup>. 氢促进裂尖发出位错就导致无位错区变小<sup>[23]</sup>. 在附录中记证明, 无位错区愈小(即  $x_1$  愈小), 则  $\tau_c$  愈小, 微空洞愈容易形核. 如存在氢, (3)式中  $\tau_0(H) < \tau_0$ , 其结果也使  $\tau_c(H) < \tau_c$ . 总之, 如存在氢, 通过微裂纹钝化形成微空洞的形核应力也下降. 氢通过促进局部塑性变形及降低原子键合力, 一方面促进了微裂纹的形核, 另一方面, 促进了微裂纹向微空洞的转化, 总的效果是氢促进了空洞的形核.

## 2 氢提高空洞的稳定性

上面从应力角度分析了氢促进空洞形核的机制, 现在来讨论空洞形成过程中的能量变化. 事实上由于空洞形成后增加了新表面, 必须考虑空洞形核的热力学稳定性. Lim 在研究蠕变空洞形核时, 导出了通过位错塞积而在第二相界面处形成微空洞的能量变化<sup>[24]</sup>:

$$\Delta G = -V_1\sigma + (A_1\Gamma - A_2\Gamma_B) - V_2 \cdot \sigma_n^2 / 2E, \quad (5)$$

其中  $V_1 = r^3 2\pi(2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha)/3$  是空洞体积,  $r$  是空洞半径,  $\alpha = \cos^{-1}(\Gamma_B/2\Gamma)$ <sup>[25]</sup>,  $\Gamma$  是空洞表面能,  $\Gamma_B$  是第二相界面能,  $A_1 = r^2 4\pi(1 - \cos\alpha)$  是空洞表面积,  $A_2 = r^2 \pi \sin^2\alpha$  是空洞和第二相接触的表面积,  $V_2 = 3V_1/2$  是形成空洞时应变能释放的体积范围. (5) 式中第一项是外力所做的功, 第二项是形成空洞时表面能的增加, 第三项是形成空洞时释放的弹性能, 其中  $\sigma_n$  是作用在空洞上的位错塞积应力. 根据 Stroh 的计算<sup>[26]</sup>, 最大位错塞积正应力为

$$\sigma_L = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \left( \frac{L}{x} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

其中  $x$  是塞积群顶点到空洞形核位置的距离,  $L$  为位错塞积群的长度,  $\sigma$  是外应力. 作用在空洞上的平均塞积应力为

$$\sigma_n = \frac{1}{r} \int_0^r \sigma_L dx = \frac{2\sigma}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{L}{r}}. \quad (7)$$

将 (7) 式及  $V_1, A_1, A_2, V_2$  代入 (5) 式, 由  $\partial\Delta G/\partial r = 0$  可得空洞形核的临界半径  $r_c$  为

$$r_c = \frac{12\Gamma E(1 - \cos\alpha) - 3\Gamma_B E \sin^2\alpha - 2L\sigma^2(2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha)}{3E\sigma(2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha)}. \quad (8)$$

如果空洞不在第二相或晶界上形核, 上述分析原则上仍成立. 令  $\Gamma_B = 0$ , 得知  $\alpha = 90^\circ$ , (8) 式可简化为 (9) 式, 即

$$r_c = \frac{6\Gamma E - 2L\sigma^2}{3E\sigma}. \quad (9)$$

如果试样中存在氢, 这时通过应力诱导扩散, 氢向高应力处富集. 一旦塞积群前端形成微裂纹并钝化成空洞, 它作为氢的不可逆陷阱, 就将捕获大量氢并形成分子氢. 它将产生一个附加内压  $P_{H_2}$ , 例如, 电解充氢时  $P_{H_2} = 500\text{MPa}$ <sup>[21]</sup>, 这时 (5) 式中第一项中的  $\sigma$  应该用  $\sigma + P_{H_2}$  来代替. 另外, 氢使  $\Gamma$  下降, (5) 式中的  $\Gamma$  应该用  $\Gamma(\text{H})$  代替. 用类似的计算可得有氢时空洞形核的临界半径  $r_c(\text{H})$  为

$$r_c(\text{H}) = \frac{6\Gamma(\text{H}) - 2L\sigma^2}{3E(\sigma + P_{H_2})}. \quad (10)$$

比较 (9) 与 (10) 式可知, 由于存在氢,  $r_c(\text{H}) < r_c$ , 即使空洞形核的临界半径缩小, 也就是说氢升

高了空洞稳定性. 如果认为对具体的材料, 能长大的空洞临界半径是个常数, 则(10)式表明, 有氢存在时, 达到临界半径所需的外加应力就将下降. 以往的很多实验也证明了这一点<sup>[6,27]</sup>.

### 3 结 论

(1) 本文将氢致局部塑性变形理论、氢降低表面能理论(或弱键理论)及氢压理论综合起来, 给出了氢促进空洞形核的新机制. (2) 氢通过促进局部塑性变形和降低键合力, 一方面促进纳米微裂纹的形核, 另一方面促进微裂纹钝化成微空洞, 即氢促进了空洞的形核. (3) 氢通过在空洞内部形成氢压及降低键合力升高了空洞的稳定性.

### 参 考 文 献

- [1] Lee, T. D., Goldenberg, T., Hirth, J. P., *Metall. Trans. A.*, 1979, **10A**:199.
- [2] Oriani, R. A., Josephic, P. H., *Acta Metall.* 1979, **27**: 997.
- [3] Lee, T. D., Bernstein, I. M., *Acta Metall. Mater.*, 1991, **39**:363.
- [4] Hirth, J. P., *Hydrogen Effects on Material. Behavior* (eds. Nvi, N. R., Thompson, A. W.), TMS-AIME, 1990, 667.
- [5] Park, I. G., Thompson, A. W., *Metall. Trans.*, 1990, **21A**:465.
- [6] Dong-IL, Kwon, Asaro, R. J., *Acta Metall. Mater.*, 1990, **38**:1595.
- [7] Jagannadham, K., Wilsdorf, H. G. F., *Mater. Sci. and Engng.*, 1986, **81**:273.
- [8] Gardner, R. N., Pollock, T. C., Wilsdorf, H. G. F., *Mater. Sci. and Engng.*, 1977, **29**:169.
- [9] Chan, I. Y., Wilsdorf, H. G. F., *Acta Metall.*, 1981, **29**:1221.
- [10] 陈奇志、褚武扬、肖纪美, 中国科学, A 辑, 1994, **24**(3):291.
- [11] Beachem, C. D., *Metall. Trans.*, 1972, **3A**:437.
- [12] 张统一、褚武扬、肖纪美, 中国科学, A 辑, 1986, (7):316.
- [13] Oriani, R. A., Josephic, P. H., *Acta Met.*, 1974, **22**:1065.
- [14] Petch, N. T., *Phil. Mag.*, 1956, **1**:331.
- [15] Tetelman, A. S., Robertson, W. D., *Trans. AIME*, 1962, **224**:775.
- [16] 张跃、褚武扬、王燕斌等, 中国科学, A 辑, 1994, **24**(5):551.
- [17] Smith, E., Barnby, J. T., *Met. Sci. J.*, 1967, **1**:56.
- [18] Ohr, S. M., *Mater. Sci. & Engng.*, 1985, **72**:1.
- [19] Thomson, R., *Scripta Metall.*, 1986, **20**:1473.
- [20] Chu Wuyang, *Progress in Natural Science*, 1991, **1**:398.
- [21] Wang, Y. B., Chu, W. Y., Hsiao, J. M., *Metall. Trans.*, 1988, **19A**:1335.
- [22] Li, J. C. M., *Scripta Met.*, 1986, **20**:1477.
- [23] 随国鑫、徐永波、周敬等, 材料科学进展, 1992, **5**:308.
- [24] Lim, L. C., *Acta Metall.*, 1987, **35**:1663.
- [25] Raj, R., Ashby, M. F., *Acta Metall.*, 1975, **23**:653.
- [26] Stroh, A. N., *Proc. R. Soc.*, 1955, **A232**:548.
- [27] 褚武扬著, 氢损伤和滞后断裂, 冶金工业出版社, 北京, 1988, 237.
- [28] Ashby, M. F., Embury, J. D., *Scripta Metall.*, 1985, **19**:557.

## 附 录

为了计算简便,在方程(3)中取前两项,即

$$\tau_c = \sqrt{\frac{x_1}{a}} \left( \tau_0 + \frac{\mu b}{4\pi x_1} \right). \quad (\text{A1})$$

将  $\tau_0 = 400\text{MPa}^{[28]}$ ,  $\mu = 5 \times 10^4\text{MPa}$ ,  $b = 2.5 \times 10^{-10}\text{m}$ , 代入(A1)式得

$$\tau_c = \frac{1}{\sqrt{a}} \left( 400\sqrt{x_1} + \frac{10^{-6}}{\sqrt{x_1}} \right). \quad (\text{A2})$$

令

$$f(x_1) = \sqrt{a} \tau_c(x_1) = 400\sqrt{x_1} + \frac{10^{-6}}{\sqrt{x_1}},$$

$$\frac{df(x_1)}{dx_1} = 200x_1^{-\frac{1}{2}} - 5 \times 10^{-7}x_1^{-\frac{3}{2}}. \quad (\text{A3})$$

令  $df(x_1)/dx_1 = 0$ , 可得  $x_1^* = 2.5\text{nm}$ .

当  $x_1 > x_1^*$  时, 由(A3)知  $df(x_1)/dx_1 > 0$ , 这说明  $f(x_1)$  及  $\tau_c(x_1)$  是关于  $x_1$  (在  $x_1 > 2.5\text{nm}$  范围内) 的单调增函数. 因为所有实验观察到的无位错区宽度  $x_1 > 2.5\text{nm}^{[10,16,18]}$ , 这表明无位错区愈小(即  $x_1$  愈小), 则  $\tau_c$  愈小.