

氢促进纯镍位错发射的分子动力学模拟及实验证明*

李忠吉 李金许 褚武扬 王燕斌 乔利杰

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 采用 EAM 多体势的分子动力学模拟表明 Ni 中固溶的氢能使裂尖发射位错的临界应力强度因子 $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ)$ 从 $1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 使 $K_{Ic}^*(\theta = 70^\circ)$ 从 $0.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $0.70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 即氢能促进位错的发射. 另外, 氢能使 (111) 滑移面上的 Griffith 裂纹解理扩展的临界应力强度因子 $K_{IG}^*(\theta = 0^\circ)$ 从 $1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $0.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 即使 (111) 面的表面能下降, $\gamma_{111}^*(\text{H})=0.82\gamma_{111}$; 从而促进位错的发射. 透射电镜 (TEM) 原位观察表明, 在氢致裂纹形核之前氢就能促进位错的发射和运动.

关键词 镍, 分子动力学模拟, 氢, 位错发射, 运动, TEM

中图分类号 TG111.91

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0017-06

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION AND EXPERIMENTAL PROOF OF HYDROGEN-ENHANCED DISLOCATION EMISSION IN NICKEL

LI Zhongji, LI Jinxu, CHU Wuyang, WANG Yanbin, QIAO Lijie

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: CHU Wuyang, professor, Tel: (010)62332345, E-mail: lqiao@ustb.edu.cn

Supported by Major State Basic Research Projects of China (No.G19990650), and National Natural Science Foundation of China (Nos.50071010 and Nos.59871010)

Manuscript received 2001-04-18, in revised form 2001-09-03

ABSTRACT The molecular dynamic simulations indicate that hydrogen solubilized in nickel decreases the critical stress intensity for dislocation emission from $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ) = 1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ or $K_{Ic}^*(\theta = 70^\circ) = 0.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ) = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ or $K_{Ic}^*(\theta = 70^\circ) = 0.70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. Therefore, hydrogen could enhance dislocation emission. In addition, hydrogen decreases critical stress intensity for cleavage of a Griffith crack along the only slip plane in the quasi three-dimension model from $K_{IG}^*(\theta = 0^\circ) = 1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $K_{IG}^*(\theta = 0^\circ) = 0.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and then the surface energy from $\gamma_{111} = 2.20 \text{ J/m}^2$ to $\gamma_{111}^* = 1.78 \text{ J/m}^2$, resulting in facilitating dislocation emission. *In situ* observation in a transmission electron microscope (TEM) shows that hydrogen enhances dislocation emission and motion before the initiation of hydrogen-induced crack.

KEY WORDS nickel, molecular dynamics simulation, hydrogen, dislocation emission, TEM

纯镍显示很强的氢脆和氢致开裂敏感性^[1-3]. 关于氢致开裂机理已进行了极为广泛的研究^[4-6]. 对于不会形成稳定氢化物的纯镍, 最可能的氢致开裂机理是氢促进局部塑性变形^[7]或氢降低原子键合力^[6]或两者联合起作用^[8]. 文献[9, 10]报道了在带环境室的透射电镜 (TEM) 中通入低压 H_2 , 发现位错运动加速, 已停止的位错又开

始运动, 并不断产生新位错; 如用 Ar 代替 H_2 , 则位错又停止运动. 这表明, 氢能促进位错的发射和运动. 激光光纹干涉法^[5]及金相观察法^[11]研究表明, 氢能使加载缺口前端塑性区及其变形量增大. 当局部塑性变形发展到临界状态就引起氢致裂纹的形核^[8]. 由此可知, 氢促进局部塑性变形, 即氢促进位错的发射和运动是氢致开裂的关键.

用分子动力学 (MDS) 方法可以模拟位错的发射和运动^[12-15]. 如能找到金属和氢的相互作用势函数, 则可研究氢对位错发射的影响. 最近 Angelo 等^[16]拟合出 Ni-Ni, Ni-H 及 H-H 的镶嵌原子 (EAM) 多体势, 因此, 本文的第一个目的是利用多体势来模拟氢对纯镍位错发射的

* 国家重点基础研究 G19990650 及国家自然科学基金 50071010, 59871010 资助项目

收到初稿日期: 2001-04-18, 收到修改稿日期: 2001-09-03

作者简介: 李忠吉, 男, 1961 年生, 博士, 朝鲜民主主义人民共和国

影响。

一般 MDS 方法均用二维或准三维模型。在 xOy 面上只显示一个滑移系, 当裂纹面平行于滑移面时, 滑移面上沿滑移方向的分切应力为零, 不可能发射位错, 故它是一个 Griffith 裂纹。当 $K_I = K_{IG} = \sqrt{2\gamma/A}$ [12] (其中 γ 为表面能, A 为与裂纹取向有关的刚度常数) 时, 裂纹将解理扩展。对真实的 fcc 三维晶体, 如裂纹面沿某一 (111) 滑移面时, 其它三个 {111} 面上的分切应力不为零, 故位错优先在这些面上发射, Griffith 条件永远不成立。因此, K_{IG} 远比材料断裂韧性 $K_{IC} (= \sqrt{(2\gamma + \gamma_p)/A}$ (其中 γ_p 是塑性变形功)) 要小。但由 K_{IG} 可计算 (111) 面 (裂纹沿滑移面) 的表面能 γ_{111} 。因而, 本文的第二个目的在于用 MDS 法来计算氢对 K_{IG} 以及表面能的影响。

利用自制的加载台, 可以在 TEM 中原位研究应力腐蚀 [17] 以及液体金属吸附 [18] 前后的位错变化。同样也可原位研究纯镍试样电解充氢前后裂尖位错组态的变化, 从而可研究氢对位错发射、运动的影响, 以便和 MDS 的模拟结果相对比。这是本文的第三个目的。

1 分子动力学模拟

1.1 势函数及计算过程

一般均用 Finnis 和 Sinclair [19] 发展的 EAM 多体势来研究 fcc 金属位错的发射和运动 [13-15]。Angelo 等 [16] 拟合了 Ni-Ni 的 EAM 势并用它计算了纯镍中氢和各种位错及晶界的结合能。但是, 当本文作者用他们给出的纯镍多体势对 I 型裂纹加载进行模拟时发现, 位错尚未发射原子排列就极为混乱, 故无法研究位错发射问题。Lee 等在计算 H_2 在纯镍表面分解动力学时发展了 H-H 和 Ni-H 的 EAM 势 [20], 但他们并未给出 Ni-Ni 的 EAM 势。考虑到很多人用 Finnis 和 Sinclair 的 EAM 势计算位错发射很成功 [13-15], 故本文选用他们拟合的 Ni-Ni EAM 势。另外, 本文选用 Lee 等发展的 H-H 和 Ni-H 的 EAM 势。位错发射和裂纹扩展只涉及系统总能量 $U, U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi_{ij} + \sum_i F_i$, 其中 ϕ_{ij} 是对势, F_i 是镶嵌能。本文所用的 Ni-Ni, Ni-H 和 H-H 的总能量曲线如图 1 所示。

纯镍单边裂纹晶体长度 (x) 为 $45\sqrt{2}/4a_0$, 宽度 (y) 为 $25\sqrt{3}/3a_0$, 沿 $[11\bar{2}]$ 方向厚度 (z) 为 $\sqrt{6}/12a_0$ (1 个周期), 其中 $a_0 = 0.352$ nm 为纯镍的晶格常数。原子总数为 6224。这是准三维模型。沿 x 方向, 单边裂纹长度 $a = 20a_0$; 沿 y 方向, 裂纹宽度 $w = 1.5a_0$ 。裂纹面和 (111) 滑移面的夹角 θ 分别为 $70^\circ, 45^\circ, 15^\circ$ 以及 0° 。当 $\theta = 0^\circ$ 时, x 沿 $[1\bar{1}0]$, y 沿 $[111]$, z 沿 $[11\bar{2}]$ 。

选用固定边界条件, 对每一个应力强度因子 K_I , 边界上每个原子的位移可用各向异性断裂力学来计算 [3]。在第二次加载前边界原子位移保持不变。晶体内部原子按 Newton 第二定律运动, 即 $\vec{F}^i = -\partial U / \partial \vec{r}^i = m_i (d\vec{v}_i / dt)$, 其中 U 为系统总能量, m_i 和 v_i 为第 i 个原子的质

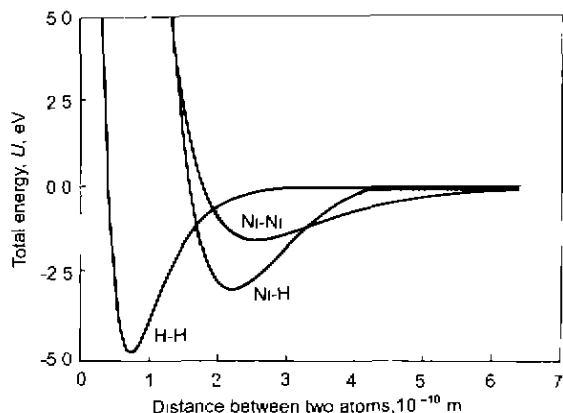


图 1 Ni-Ni, Ni-H 和 H-H 的总能量曲线

Fig.1 Curves of total energies for Ni-Ni, H-H and Ni-H

量和速度。用蛙跳法可计算体内各原子在时刻 t 的速度和位移 [13]。加载速率为 $0.02 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\text{ps}$, 时间步长 $\Delta t = 5 \times 10^{-3} \text{ ps}$ 。初始温度为 40 K 。

氢原子处于八面体间隙位置, 在 xOy 平面即 $(11\bar{2})$ 面上, 则处于四个镍原子的中心。在裂尖前方选一块长度为 $15\sqrt{2}/4a_0$, 宽度为 $10\sqrt{3}/3a_0$ 的矩形区域, 该区域中共有 1200 个八面体间隙, 360 个氢原子随机分布在这 1200 个间隙位置。

1.2 计算结果

对于纯镍, 当裂纹面和滑移面的夹角 $\theta = 45^\circ$, K_I 增至 $1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时就从裂尖发出 Shockley 位错, 如图 2a 所示。这表明, 裂尖发射位错的临界应力强度因子 $K_{Ic}(\theta = 45^\circ) = 1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。如在裂尖周围的区域内固溶有氢原子, 则加载至 $K_I^* = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时就开始发射 Shockley 位错, 如图 2b 所示。这表明, 有氢时裂尖发射位错的临界应力强度因子从 $K_{Ic}(\theta = 45^\circ) = 1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ) = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 即固溶氢促进了位错的发射。计算表明, 如果夹角为 70° , 固溶氢使位错发射的临界应力强度因子从 $K_{Ic}(\theta = 70^\circ) = 0.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $K_{Ic}^*(\theta = 70^\circ) = 0.70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。这也证明氢能促进位错的发射。

当裂纹面沿滑移面 ($\theta = 0^\circ$) 时, 滑移面上分切应力为零, 不发射位错, 这时 Griffith 条件满足。分子动力学计算表明, 加载时裂纹不发射位错。对纯镍, 当 $K_I(\theta = 0^\circ) = 1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时, 在裂尖前方沿 (111) 面出现一个孤立的微裂纹, 如图 3a 所示。继续加载, 微裂纹和主裂纹相连, 且裂纹沿滑移面解理扩展。这表明, 对纯镍的 Griffith 裂纹, 沿滑移面开始解理扩展的临界应力强度因子 $K_{IG}(\theta = 0^\circ) = 1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。应当指出, K_{IG} 远小于纯镍的断裂韧性 K_{IC} , 因为它不涉及塑性变形。如裂纹前方固溶有氢, 当 $K_I^*(\theta = 0^\circ) = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时

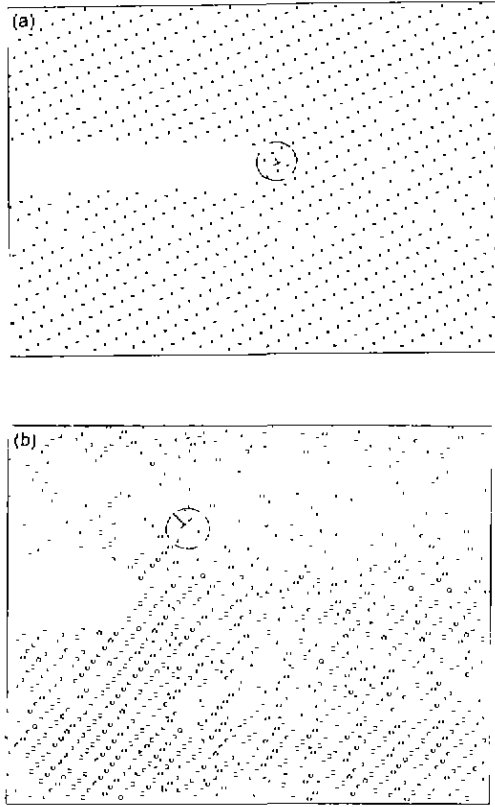


图 2 裂尖发射第一个 Shockley 位错时的原子组态 ($\theta = 45^\circ$)

Fig.2 Atomic configurations emitted the first Shockley dislocation from a loaded crack tip in Ni at $K_{Ic}(\theta = 45^\circ) = 1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (a) and in Ni-H system (small full dots represent H atoms) at $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ) = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (b)

就在裂尖前方出现空洞, 如图 3b 所示. 当 $K_I(\theta = 0^\circ) = 0.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时, 原裂纹沿滑移面解理扩展一段距离, 在裂纹扩展同时晶体取向有变化, 从而也会出现位错, 如图 3c 所示. 这表明, 有氢时 Griffith 裂纹解理扩展的临界应力强度因子从 $K_{IG}(\theta = 0^\circ) = 1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $K_{IG}^*(\theta = 0^\circ) = 0.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 因为 $K_{IG} = \sqrt{2\gamma/A}$ [12], 氢使 K_{IG} 下降就是使 (111) 面的表面能下降, 即 $\gamma_{111}^*/\gamma_{111} = K_{IG}^{*2}/K_{IG}^2 = 0.82$. 代入纯镍的弹性常数可求出在 [111], [1 $\bar{1}$ 0] 和 [11 $\bar{2}$] 坐标系下的 $A = 4.15 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ [21]. 由此可求出 $\gamma_{111} = AK_{IG}^2(\theta = 0^\circ)/2 = 2.20 \text{ J/m}^2$. 多晶镍的实测值 $\gamma = 2.24 \text{ J/m}^2$ [22]. 如含氢, 则 $\gamma_{111}^* = 1.78 \text{ J/m}^2$.

当裂纹面和滑移面夹角为 15° 时, 滑移面上的分切应力仍很小, 加载时裂尖不发射位错而是解理扩展. 对纯镍, 当 $K_I(\theta = 15^\circ) = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时沿滑移面出现微裂纹, 见图 4a. 增大 K_I , 裂纹沿滑移面解理. 如存在氢, 则 $K_I^*(\theta = 15^\circ) = 0.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时, 沿滑移面形成一个孤立的微裂纹, 在裂纹前方出现两个空洞, 见图 4b.

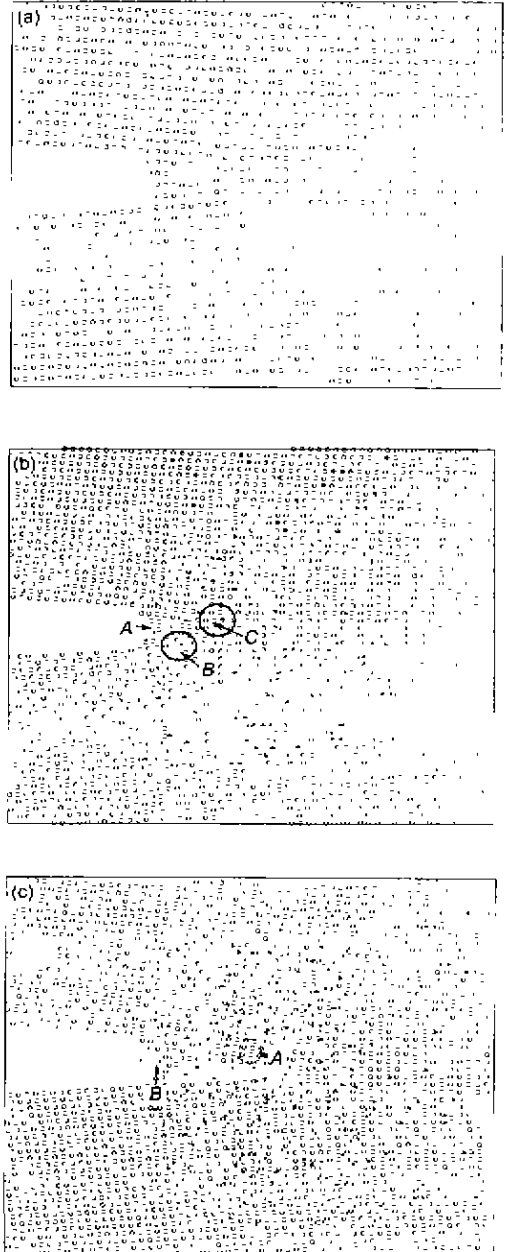


图 3 沿唯一滑移面的 Griffith 裂纹加载时首先解理扩展

Fig.3 Cleavage propagation of Griffith crack along the slip plane ($\theta = 0^\circ$) in Ni at $K_I = K_{IG} = 1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (a) and in Ni-H system (small full dots—H atoms) at $K_I = 0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (b) and $K_I = 0.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (c), respectively

继续加载, 空洞消失, 微裂纹和主裂纹相连, 主裂纹沿解理面扩展. 对不同取向的裂纹, 裂尖发射位错的临界应力强度 K_{Ic} 以及 Griffith 裂纹解理扩展的临界应力强度因子 K_{IG} 值见表 1.

2 透射电镜原位观察

2.1 实验过程

从纯镍板上切下约为 0.2 mm 的薄片, 机械减薄至约

50 μm . 在含 20% H_2SO_4 的甲醇溶液中通过电解双喷制成 TEM 试样. 试样安装在自制的加载台上^[17]. 用螺钉加载至孔边出现裂纹(可在 TEM 中检查). 然后, 在室温预先蠕变 24—30 h 后放于 TEM 下观察, 并在电子束下加热 0.5 h, 如裂尖位错组态没有变化, 就认为预蠕变后的位错组态已达到稳态. 照相后取出带有 TEM 试样的加载台, 放入 0.1 mol/L NaOH+0.2 g/L As_2O_3 溶液中电解充氢 ($i=1 \text{ mA/cm}^2$) 一定时间, 然后再放入 TEM 观察裂尖位错组态的变化.

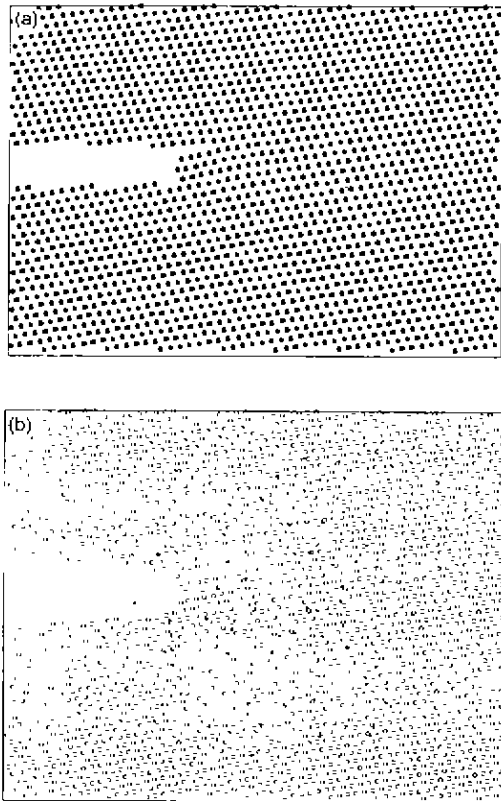


图 4 裂纹面与滑移面的夹角 $\theta = 15^\circ$ 时, Griffith 裂纹首先解理

Fig. 4 Cleavage propagation of Griffith crack with low inclination angles ($\theta = 15^\circ$) in Ni at $K_I = K_{IG}(\theta = 15^\circ) = 0.90 \text{ MPa m}^{1/2}$ (a) and in Ni-H system (small full dots—H atoms) at $K_I = K_{IG}^*(\theta = 15^\circ) = 0.82 \text{ MPa m}^{1/2}$ (b)

表 1 氢对不同裂纹取向 K_{Ie} 或 K_{IG} 的影响

Table 1 Effect of hydrogen on dislocation emission K_{Ie} and crack cleavage K_{IG}

Material	$(\text{MPa m}^{1/2})$			
	K_{Ie}	K_{IG}	K_{Ie}	K_{IG}
	$\theta = 70^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 15^\circ$	$\theta = 0^\circ$
Ni	0.82	1.00	0.90	1.03
Ni-H	0.70	0.90	0.82	0.93

2.2 实验结果

1 号试样预蠕变后稳定的位错组态见图 5a. 把带有试样的加载台放入溶液室温充氢 0.5 h 后裂尖位错组态发生了明显变化, 见图 5b. 充氢过程中从裂尖 A 发出一列位错 A—B(它和裂纹面成 45°). 氢使图 5a 上的 C—D 位错列向前运动滑出视场, 与此同时, 在 C—D 右边区域中的位错密度也升高, 亦见图 5b. 在电解充氢前, 曾把带有试样的加载台放入混有空气的 H_2 中 ($p=10^5 \text{ Pa}$) 保持 1—3 h 后再观察, 这样反复多次, 累计 8 h, 但裂尖位错组态始终没有任何改变, 仍如图 5a 所示. 这就表明, 小心的实验操作(如把带试样的加载台取出放入溶液, 再放入 TEM, 再取出)下会引起位错组态的变化. 其次, 由于试样已预蠕变 27 h, 并在 TEM 中经电子束照射 0.5 h, 位错组态已稳定, 随后的室温热激活并不会改变位错组态(充氢时由于电流很小, 温度升高不超过 1°C). 另外, 由于是恒位移试样, 衍射条件始终保持不变, 因此短时间室温充氢使裂尖位错组态发生改变完全是由原子氢引起

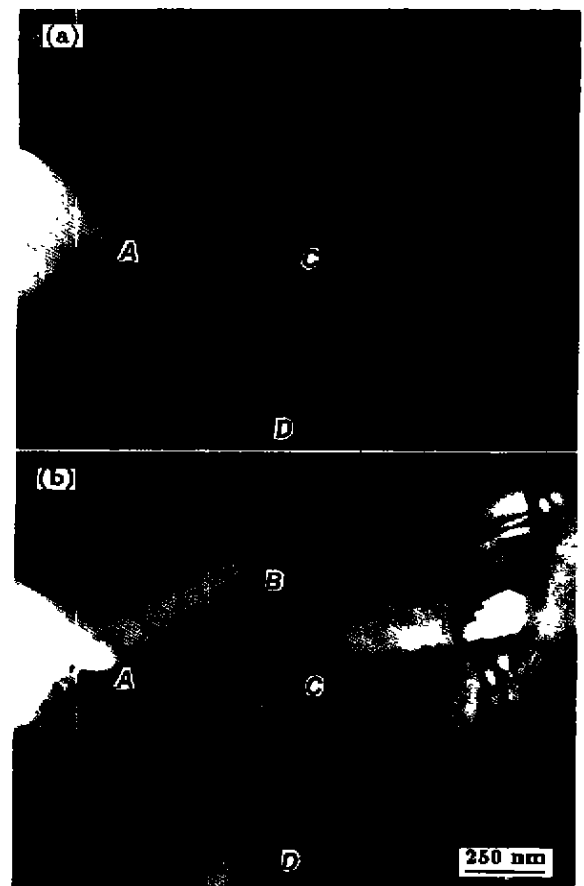


图 5 氢促进位错发射和运动的 TEM 观察

Fig. 5 TEM observation of hydrogen-enhanced dislocation emission and motion

(a) a steady dislocation configuration ahead of a loaded crack tip A after precreep in air for 24 h
(b) evident change in the dislocation configuration after charging for 0.5 h

的。图 5 表明, 电解充氢时进入的原子氢能促进位错的发射和运动。

2 号试样加载并预蠕变后稳定的位错组态见图 6a。在裂纹前端存在二列平行的反塞积位错群 A—B 和 C—D, 在其后方也有一列位错 E—F。但动态充氢 0.5 h 后, 裂纹前方位错 A—B, C—D 和 E—F 全部运动而离开视场, 见图 6b。这就表明, 氢促进位错的运动。

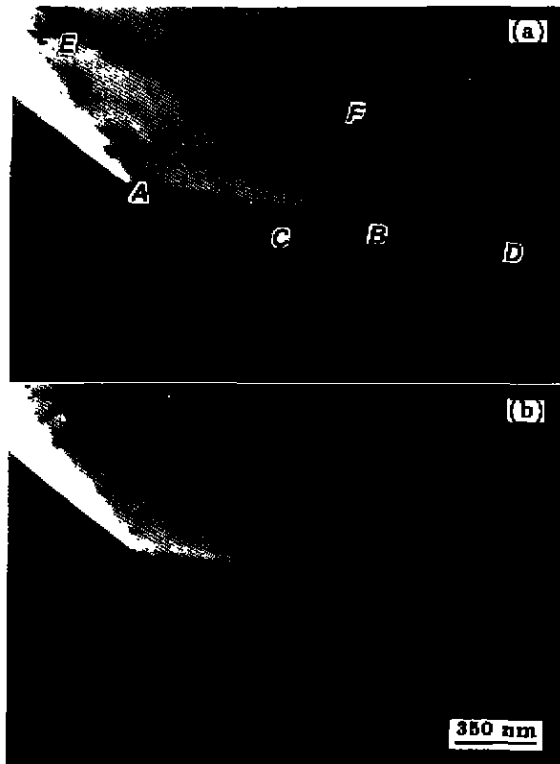


图 6 充氢前后裂纹位错组态的变化

Fig.6 Change in dislocation configuration ahead of a loaded crack tip before (a) and after charging for 0.5 h (b)

3 讨论

分子动力学计算以及 TEM 原位观察均表明, 固溶氢能促进位错的发射和运动。因为在连续介质条件下, 裂尖发射位错的临界应力强度因子^[23]

$$K_{Ic} = \frac{2}{\sin \theta \cos (\theta/2)} \left[\frac{\mu b}{(1-\nu)\sqrt{8\pi r_c}} + \sqrt{2\pi r_c} \left(\tau_f + \frac{4\gamma\epsilon^{3/2}\sin \theta}{\pi r_c(4+\epsilon^3)} \right) \right] \quad (1)$$

式中, θ 为裂纹面与滑移面夹角; μ 为切变模量; ν 为 Poisson 比; b 为位错 Burgers 矢量模; τ_f 为位错运动的摩擦应力, γ 为表面能, r_c 为位错心半径, 对 fcc, $r_c = a_0/2\sqrt{2}$, 代入 $\theta = 45^\circ$, $\mu = 7.48 \times 10^4$ MPa, $\nu = 0.276$, $\tau_f = 1.2$ MPa (τ_f 的大小对 K_{Ic} 的影响极小,

可忽略), $\gamma_{111} = AK_{Ic}^2(\theta=0^\circ)/2 = 2.20$ J/m², Burgers 矢量模 $b = a_0/\sqrt{6}$, $a_0 = 3.52 \cdot 10^{-10}$ m, 可求出 $K_{Ic}(\theta = 45^\circ) = 1.06$ MPa·m^{1/2}, 分子动力学计算值为 $K_{Ic}(\theta = 45^\circ) = 1.00$ MPa·m^{1/2}。如存在氢, 它使表面能从 $\gamma_{111} = 2.20$ J/m² 降至 $\gamma_{111}^* = 1.78$ J/m²。氢使 γ 下降也意味着使原子键合力下降, 表面能和切变模量成正比, 例如^[24]

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= 2\mu(1-\nu)a^2/\pi^2 d \\ \gamma &= \mu(1+\nu)a^2/2d \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中, d 为面间距, a 为面上相邻原子间距。由于氢对 ν , a 和 d 没有影响 (固溶度低), 氢使 γ 下降就表示氢使局部切变模量 μ 下降, $\mu^*(H) = \mu\gamma^*(H)/\gamma$, 故有氢时式 (1) 变为

$$K_{Ic}(H) = \frac{2}{\sin \theta \cos (\theta/2)} \frac{\mu\gamma^*(H)}{\gamma(1-\nu)\sqrt{2\pi r_c}} + \sqrt{2\pi r_c} \frac{4\gamma^*(H)\epsilon^{3/2}\sin \theta}{\pi r_c(4+\epsilon^3)} \quad (3)$$

代入 $\gamma_{111}^*(H) = 1.78$ J/m², 可求出 $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ) = 0.87$ MPa·m^{1/2}, 分子动力学计算值为 $K_{Ic}^*(\theta = 45^\circ) = 0.90$ MPa·m^{1/2}。由此可知, 由于固溶氢降低了表面能和原子键合力, 从而使裂尖发射位错的临界应力强度因子下降, 故氢促进位错发射的本质是氢降低了原子键合力或表面能。

另一方面, Li 认为, 位错一旦从裂尖发射就成为氢的陷阱, 使氢的逸度从 f 降为 f^* , 从而使单位长度位错发射所需的能垒下降, 即使 $K_{Ic}^*(H)$ 下降^[25], 例如

$$K_{Ic}^*(H) = K_{Ic} \exp \left[- \frac{2\pi(1-\nu)nkT}{\mu b^2} \ln(f/f^*) \right] \quad (4)$$

式中, n 为单位长度位错上陷阱的氢原子数。

计算表明, 因为氢的应变场非球对称, 在外应力作用下, 位错周围的氢气团将变为非球对称, 从而就有一个附加应力作用在位错上, 这个附加力和外应力叠加, 促进位错的运动^[26]。Birnbaum 等^[7]的计算表明, 氢气团作用在位错上的附加应力是负值, 带氢位错的运动阻力将下降, 故在更低的外应力 $\tau_c(H)$ 下位错就会运动。由此可知, 氢促进位错运动的先决条件是氢气团要能跟着位错一起运动。对于钢中的 C 和 N 原子, 它们在位错周围也能形成气团, 但由于 C 和 N 的扩散系数比 H 小十几个数量级, 故不能跟着位错一起运动, 从而它们对位错运动起钉扎作用, 阻碍位错运动。

根据位错的位移场引入位错, 加载至 $K_I = 2.5 \cdot 10^{-4}$ MPa·m^{1/2}, 对应 $\Delta t = 10^{-14}$ s 时位错就已运动了 3 个原子间距, 因为室温时 H 在 Ni 中的扩散系数 $D =$

$6.14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 在 10^{-14} s 这一短的时间内 H 根本无法跟上位错的运动. 因此, 在分子动力学计算时, H 和 C、N 一样, 对位错起钉扎作用, 阻碍位错运动. 如本工作的计算表明, 对纯镍, 使位错运动的临界分切应力 (即位错运动阻力) $\tau_f=1.2 \text{ MPa}$; 如存在氢, 则位错运动阻力升至 $\tau_f(\text{H})=2.4 \text{ MPa}$.

4 结论

(1) 分子动力学计算表明, 固溶氢能促进纯镍的位错发射. 氢使发射位错的临界应力强度因子 $K_{Ic}(\theta = 45^\circ)$ 从 $1.00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $0.90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; 氢使 $K_{Ic}(\theta = 70^\circ)$ 从 $0.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $0.70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

(2) TEM 原位观察表明, 氢能促进位错的发射、增殖和运动.

(3) 氢使 Griffith 裂纹扩展的临界应力强度因子 $K_{IG}(\theta = 0^\circ)$ 从 $1.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 降为 $0.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 这表明, 氢使表面能下降, 从而促进位错发射.

参考文献

- [1] Verpoort C, Duquette D J, Stoloff N S, Nen A. *Mater Sci Eng*, 1984; 64: 135
- [2] Boniszewski T, Smith G C. *Acta Metall*, 1963; 11: 165
- [3] Latanision R M, Opperhauser H Jr. *Trans Metall*, 1974; 5: 483
- [4] Chu W Y. *Hydrogen-Induced Plasticity Loss and Delayed Cracking*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 254
(褚武扬. 氢损伤与滞后开裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 254)
- [5] Hirth J P. *Metall Trans*, 1980; 11A: 861
- [6] Oriani R A, Josephic P H. *Acta Metall*, 1974; 22: 1065
- [7] Birnbaum H K, Sofronis P. *Mater Sci Eng*, 1994; 176A: 192
- [8] Lu H, Li M D, Zhang T C, Chu W Y. *Sci Chin*, 1997; 40E: 530
- [9] Robertson I M, Birnbaum H K. *Acta Metall*, 1986; 34: 353
- [10] Pozenak P, Robertson I M, Birnbaum H K. *Acta Metall Mater*, 1990; 38: 2031
- [11] Chu W Y, Wang H L, Hsiao C M. *Corrosion*, 1984; 40: 487
- [12] Hoagland R G, Daw M S, Hirth J P. *J Mater Res*, 1991; 6: 2565
- [13] Zhang Y W, Wang T C, Tang Q H. *Scr Metall Mater*, 1995; 33: 267
- [14] Zhou G H, Lu H, Zhou F X, Chu W Y. *Acta Mech Sin*, 1997; 13: 377
- [15] Zhou G H, Zhou F X, Wan F R, Chu W Y. *Sci Chin*, 1998; 41E: 176
- [16] Angelo J E, Mody N R, Baskes N R. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 1995; 3: 289
- [17] Gao K W, Chu W Y, Gu B, Zhang T C, Qiao L J. *Corrosion*, 2000; 56: 515
- [18] Lu H, Su Y J, Wang Y B, Chu W Y. *Corros Sci*, 1999; 41: 699
- [19] Finnis M W, Sinclair J E. *Philos Mag*, 1984; 50A: 45
- [20] Lee C Y, Depristo A E. *J Chem Phys*, 1986; 84: 485
- [21] Sih G C, Liebowitz. *Fracture*. Vol.2, New York: Academic Press, 1984: 67
- [22] Baskes M I. *Phys Rev*, 1992; 46: 2727
- [23] Ohr S M. *Mater Sci Eng*, 1985; 72: 1
- [24] Gherepanov G P. *Mechanics of Brittle Fracture*. New York: McGraw-Hill Inter Book Comp, 1977: 27
- [25] Li J C M. *Scr Metall*, 1986; 20: 1427
- [26] Zhang T Y, Chu W Y, Hsiao C M. *Sci Chin*, 1986; 29: 1157