

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0309

氢对镁中裂纹扩展的影响

刘琳, 谢超*

(宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 构建 Mg-H 原子体系, 通过分子动力学仿真研究了单轴拉伸载荷作用下氢原子分布对单晶镁的断裂模式以及裂纹传播路径的影响。结果表明: 纯镁体系中, 由于裂纹尖端位错的发射, 裂尖前沿呈现孔洞化特征; 氢原子随机分布体系中, 氢原子会抑制裂纹尖端的位错发射, 裂尖积累能量通过晶面解理方式予以释放; 氢原子偏析体系中, 极限应力随氢原子偏析区域体积增大而降低, 断裂应变随氢原子偏析区域体积减小而增大, 裂纹扩展路径为解理裂纹与孔洞的连接。证明了氢偏析可导致镁晶体中出现脆韧结合的断裂模式, 并导致镁晶体的延迟断裂。

关键词: 分子动力学; Mg-H 系统; 脆韧结合; 裂纹; 位错

中图分类号: O343.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 05-0116-05

镁具备比强度高、可降解和生物相容性好等优势, 在新能源汽车、航空航天、医疗等领域都有着极好的应用前景^[1-3]。然而, 镁极高的电化学活性使其在服役环境中易发生电化学腐蚀, 其腐蚀产物——氢进入镁基体, 使基体在损伤与断裂过程中显著受到氢的影响。

国内外许多学者^[4-7]对氢致破坏机理进行了深入研究, 氢致材料失效机理大致可分为以下四类: 应力诱导氢化物滞后开裂^[8-9]、氢致局部塑性^[10-11]、弱键理论^[12]和氢降低表面能理论^[13-14]。但这些理论还存在较多争议, 有些缺乏定量证据, 而有些适用范围较小。合金材料断裂一般包含脆性、韧性和脆韧结合 3 种模式^[15]。(1)脆性断裂模式。当氢偏析在裂纹尖端处时, 氢会集中在裂纹尖端, 引起氢致脆化现象。氢的存在使裂纹尖端周围塑性区域减小, 材料会表现出明显的脆性断裂模式^[16-17]。(2)韧性断裂模式。当氢偏析在裂纹周围的塑性区域内时, 氢可以扩散到裂纹尖端, 但不会集中在裂纹尖端。这种情况下的材料塑性区域仍然存在, 能够松弛应力, 从而减缓裂纹的扩展速率, 使材料表现出较好的断裂韧性^[18]。(3)脆韧结合模式。当氢偏析既

在裂纹尖端附近, 又在裂纹周围的塑性区域内时, 裂纹扩展过程中既存在脆性断裂特征, 又有一定的韧性。这种情况下, 氢会同时影响裂纹尖端和周围的塑性区域, 导致裂纹传播路径发生复杂变化。可见氢偏析对含氢镁合金材料的断裂模式和传播路径会产生显著影响。但当前主要研究手段是通过断后的实验表征结果反向推演断裂全过程, 无法清晰地洞悉裂纹的起始、传播及连接, 导致镁中相关机理一直未被澄清。

本研究运用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟, 从原子尺度探究氢对镁晶体的断裂模式和裂纹传播路径的影响。

1 方法和原子模拟

本文建立了包含中心裂纹单晶镁的周期性模型。其中, 镁的晶格常数为 $a = 0.32 \text{ nm}$, $c = 0.52 \text{ nm}$ 。如图 1 所示, 在单晶镁的周期性单胞中心位置预置一个长方体裂纹, 裂纹通过删除镁原子层引入。 x 、 y 、 z 轴分别沿 $[\bar{1}210]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 、 $[0001]$ 方向, 3 个方向均施加周期性边界条件。周期性的单胞尺寸为 $7.68 \text{ nm} \times 55.43 \text{ nm} \times 365.79 \text{ nm}$, 中心裂纹尺寸为

收稿日期: 2024-03-13.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(12272192)。

第一作者: 刘琳, 硕士研究生, 主要研究方向: 镁合金氢脆的原子研究。E-mail: 2111081149@nbu.edu.cn

*通信作者: 谢超, 博士/教授, 主要研究方向: 合金多尺度多物理场材料力学。E-mail: xiechao@nbu.edu.cn

7.68 nm × 10.00 nm × 0.60 nm, 该原始模型共包含 669 408 个原子.

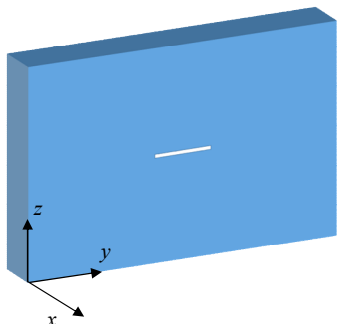


图1 含裂纹的 HCP 镁的几何形状

本文使用角度相关势(Angle Dependent Potential, ADP)^[19]来描述 Mg-H 系统, 用于 Mg 中氢脆的原子研究. 与嵌入原子势(Embedded Atomic Method, EAM)相比, ADP 在描述非立方结构方面更准确^[20], 该系统可评估氢原子与 Mg 中缺陷的交互作用. 所有模拟均由大规模原子/分子并行模拟器(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS)^[21](Sandia, NM, USA)来执行. 可视化工具 OVITO^[21](OVITO GmbH, Darmstadt, Germany)用于执行后处理分析. 共邻分析^[22]用于区分晶体结构和晶格缺陷. 位错分析^[23]用于研究位错行为. 此外, 构造曲面网格^[24]用于在计算系统中生成自由表面分数.

为探究氢分布对单晶镁断裂模式和裂纹传播路径的影响, 我们建立了 4 种模型: (1)不含氢原子的无氢裂纹模型(Without); (2)160 000 个氢原子随机分布在整体系(Full); (3)80 000 个氢原子随机分布在模型右侧(Half); (4)40 000 个原子随机分布在模型右侧, 占整个模型体积的四分之一(Quarter). 由于氢原子的随机分布可能导致其与镁原子位置非常接近或与镁原子重叠, 从而产生巨大排斥力, 将原子挤出导致模拟盒子或体系压力过大. 本研究采取删除重叠原子方式, 并在 NPT(N 粒子数目恒定, P 压强恒定, T 温度恒定)系统下的弛豫体系(50 000 个时间步长), 使所有原子都处于合理位置, 其中时间步长为 0.001 ps; 温度设定在 300 K, 使用 Nose-Hoover 热浴法控温. 图2展示了平衡后的 4 种模型中的原子构型. 拉伸载荷沿 z 轴两侧以恒定应变率施加, 应变率为 10^9 s^{-1} . 在 NVE(N 粒子数目恒定, V 体积恒定, E 体系总能量恒定)系统中进

行拉伸, 每个时间步长中, 所有原子的 z 坐标都根据给定的应变率重新缩放. 同时保证另外两个方向上压力为零, 使它们动态响应拉伸应变.

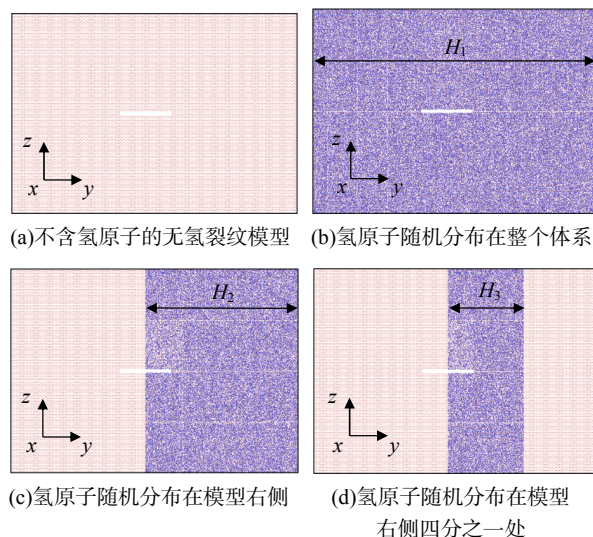


图2 弛豫后的原子构型

2 结果与讨论

本文仿真了在 300 K 固定温度下, 含直裂纹密排六方结构(Hexagonal Close-Packed, HCP)单晶镁模型在拉伸时的原子响应. 图3显示了无氢和 3 种不同布氢条件下的单晶镁体系沿 z 轴拉伸时应力和自由表面分数(FS fraction)随应变的变化曲线, 其中应力—应变曲线表示系统的弹塑性变形与损伤卸载过程, 自由表面分数—应变曲线表征自由表面的形成和生长. 位错密度随应变变化曲线如图4所示(图3及图4中, 每条曲线上 3 个检查点分别代表基面模型演化的 3 个阶段). 图3中应力—应变曲线上不同检查点对应的损伤演化如图5所示.

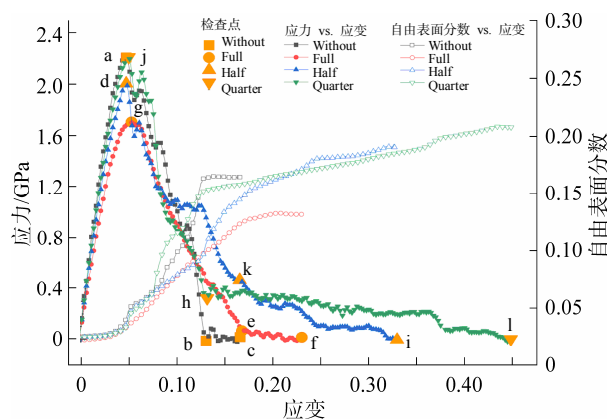


图3 z 轴方向拉伸应力和自由表面分数随应变变化曲线

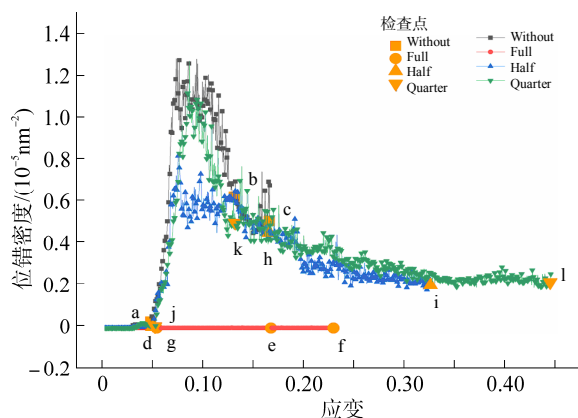


图4 z 轴方向拉伸位错密度随应变变化曲线

2.1 裂纹起始扩展

无氢体系在图3中a处($\varepsilon_a = 0.049$)达到应力极限($\sigma_a = 2.230$ GPa), 随后应力开始下降且自由表面分数开始增长. 但氢原子加入后, 极限应力随着布氢区域体积的增大逐渐降低. 极限应力值分别为 $\sigma_j = 2.229$ GPa、 $\sigma_d = 2.015$ GPa、 $\sigma_g = 1.729$ GPa. 从图4和图5中可以看出, 无氢体系、Half体系左侧未布氢区域以及 Quarter体系左侧未布氢区域裂纹尖端从极限应力状态开始有位错发射, 而布氢区域无位错产生, 该阶段可识别位错的 Burgers 矢

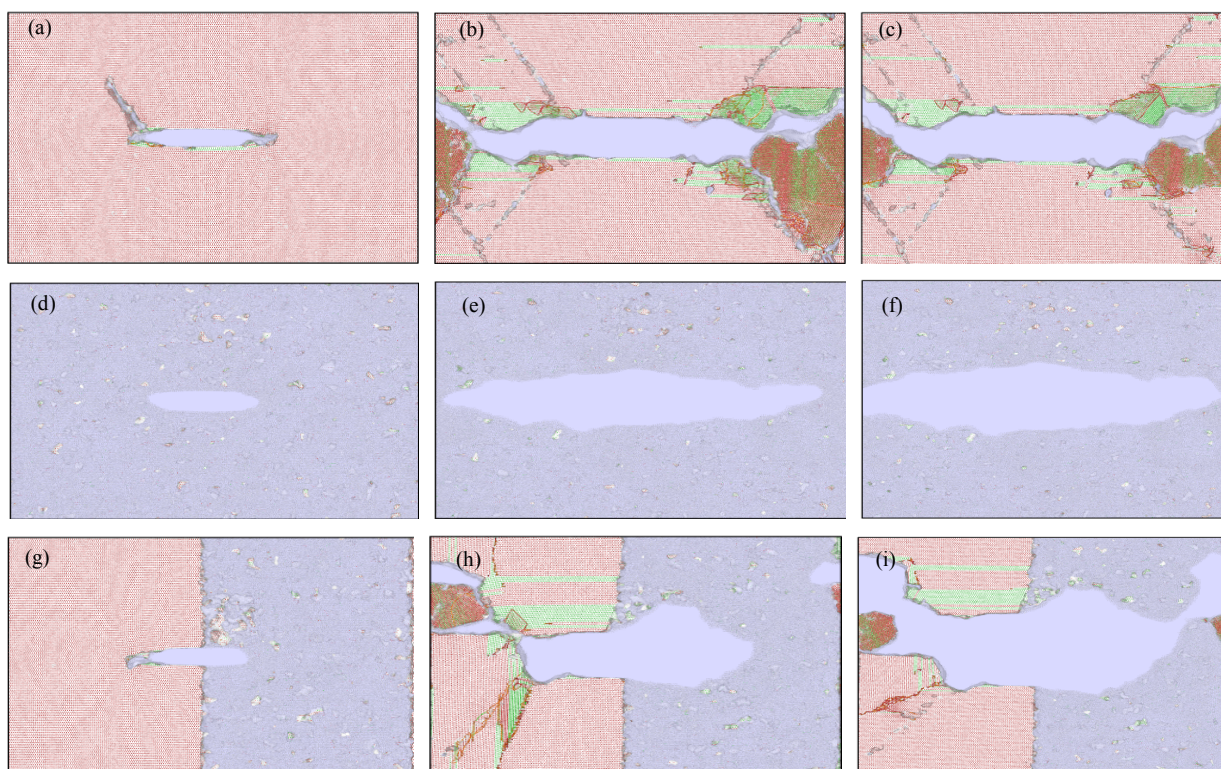
量主要为 $1/3\langle\bar{1}100\rangle$.

2.2 裂纹生长

如图4所示, 在该阶段, 位错的 Burgers 矢量均为 $1/3\langle\bar{1}100\rangle$, 无氢体系的位错密度随着应变的增大快速增长, 由于位错已经启动, 内应力得到显著释放($\varepsilon_b = 0.1325$), 无氢体系应力下降速度较布氢体系更快. 而后诸多发射的位错相互湮灭, 使位错密度不断减少. 无氢体系和 Quarter体系自由表面分数增长速率较大, 随着布氢区域体积的增加, 自由表面分数增长速率降低. 图5(b)、(e)、(h)和(k)显示, 位错主要产生于各体系未布氢区域, 自由表面生长由位错发射而决定, 这些区域裂纹的生长路径较曲折; 而在各体系布氢区域, 裂纹的生长沿着基面快速发展.

2.3 断裂

从图3中可以看出, 布氢体系具有更大的断裂应变, 但断裂应变大小与布氢区域体积有关, 其中当体系中氢原子放置区域仅占模型体积四分之一时, 断裂应变最大($\varepsilon_i = 0.451$), 随着布氢区域体积增大, 断裂应变逐渐减小($\varepsilon_i = 0.330$, $\varepsilon_f = 0.232$), 无氢体系的断裂应变最小($\varepsilon_c = 0.168$). 可见, 氢原子的加入对裂纹合并起到延迟作用, Quarter体系



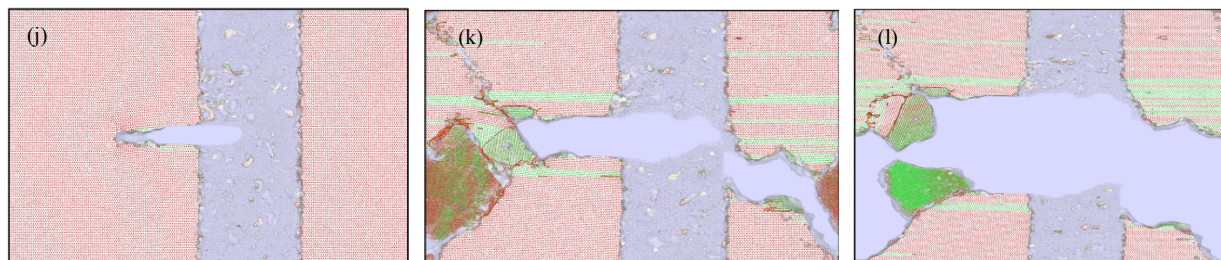


图5 z 轴方向拉伸损伤演化图(图中字母分别对应图3中的各个检查点)

对断裂延迟效果最为显著. 此外, 在无氢模型和含氢模型的未布氢区域中, 由于裂纹尖端位错的发射, 裂尖前沿呈现孔洞化特征. 布氢区域的断裂沿裂纹所在平面(基面)呈解理特征, 但由于模型是周期性模型, 所以在 Half 体系和 Quarter 体系中, 右侧布氢区域的断口会与下个周期的未布氢区域断口相接, 呈脆韧结合特征(图 5(i)、(l)).

3 结论

氢被认为是镁在大气和生理服役环境过早破坏的主要原因. 本文通过分子动力学仿真, 开展了镁晶体中氢偏析对断裂模式及传播路径影响的原子研究, 获得了以下结论:

(1)无氢纯镁体系中, 外载荷会使得裂纹尖端发射位错, 位错发射会使得尖端钝化且前沿形成孔洞, 自由表面会沿位错发射方向生长, 断裂呈现韧性孔洞化特征.

(2)氢原子随机分布体系中, 氢原子会抑制裂纹尖端的位错发射, 原裂纹沿基面解理断裂, 断口较平整.

(3)氢原子偏析体系中, 氢原子偏析区域体积越大, 体系强度越低. 含有少量氢偏析的体系能保持与纯镁体系接近的强度, 但断裂应变会得到显著提升, 断裂模式为脆韧结合.

可见, 合理的氢偏析是潜在实现镁晶体延迟断裂的手段.

参考文献:

[1] ZHANG T, WANG W, LIU J, et al. A review on magnesium alloys for biomedical applications[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10:953344.
[2] LIU B, YANG J, ZHANG X, et al. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: a review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*,

2023, 11(1):15-47.

[3] WANG Y N, XIE C, FANG Q H, et al. Toughening effect of the nanoscale twinning induced by particle/matrix interfacial fracture on fine-grained Mg alloys[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, 102: 230-237.
[4] KAPPES M, IANNUZZI M, CARRANZA R M. Hydrogen embrittlement of magnesium and magnesium alloys: a review[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(4):C168-C178.
[5] LYNCH S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms[J]. *Corrosion Reviews*, 2012, 30(3/4):105-123.
[6] ROBERTSON I M, SOFRONIS P, NAGAO A, et al. Hydrogen embrittlement understood[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(3):1085-1103.
[7] CHEN M, LIU S, HE K, et al. Hydrogen-induced failure in a partially-recrystallized Al-Zn-Mg-Cu alloy with different aging conditions: influence of deformation behavior dominated by microstructures[J]. *Materials & Design*, 2023, 233:112199.
[8] MARTÍNEZ-PAÑEDA E, GOLAHMAR A, NIORDSON C F. A phase field formulation for hydrogen assisted cracking[J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2018, 342:742-761.
[9] WINZER N, ATRENS A, DIETZEL W, et al. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2007, 466(1):18-31.
[10] MARTIN M L, FENSKE J A, LIU G S, et al. On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4):1601-1606.
[11] LU G, ZHANG Q, KIOUSSIS N, et al. Hydrogen-enhanced local plasticity in aluminum: an *ab initio* study[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(9):095501.
[12] TAN Q K, HE S, CHEN X, et al. Hydrogen-enhanced

- decohesion mechanism of the Ni-Ni₃X interfaces in precipitation-hardened Ni-based alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963:171186.
- [13] MATSUMOTO R, TAKETOMI S, MATSUMOTO S, et al. Atomistic simulations of hydrogen embrittlement[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(23): 9576-9584.
- [14] LU G, ORLIKOWSKI D, PARK I, et al. Energetics of hydrogen impurities in aluminum and their effect on mechanical properties[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(6): 064102.
- [15] GARRISON W M, Jr, MOODY N R. Ductile fracture[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1987, 48(11): 1035-1074.
- [16] DELAFOSSE D, MAGNIN T. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001, 68(6): 693-729.
- [17] LU G, ZHAO Y, ZHAO J, et al. Hydrogen embrittlement prompt fracture in Ni-based single crystal superalloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 2140-2151.
- [18] PINEAU A, BENZERGA A, PARDOEN T. Failure of metals I: brittle and ductile fracture[J]. *Acta Materialia*, 2016, 107:424-483.
- [19] SMIRNOVA D E, STARIKOV S V, VLASOVA A M. New interatomic potential for simulation of pure magnesium and magnesium hydrides[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 154:295-302.
- [20] STARIKOV S V, KOLOTOVA L N, KUKSIN A Y, et al. Atomistic simulation of cubic and tetragonal phases of U-Mo alloy: structure and thermodynamic properties[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 499:451-463.
- [21] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1):1-19.
- [22] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO: the open visualization tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1):15012.
- [23] DANIEL F, HANNES J. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics[J]. *Computational Materials Science*, 1994, 2(2):279-286.
- [24] STUKOWSKI A, BULATOV V V, ARSENLIS A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2012, 20(8):85007.

Effect of hydrogen on crack propagation in magnesium

LIU Lin, XIE Chao

(Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This study builds an Mg-H atomic system and investigates the influence of hydrogen atom distribution on the fracture mode and crack propagation path of single-crystal magnesium under uniaxial tensile loading using molecular dynamic simulation. The results indicate that in the pure magnesium system, due to dislocation emission at the crack tip, the crack tip exhibits the characteristic of cavitations. In the randomly hydrogen-distributed system, hydrogen atoms inhibit dislocation emission at the crack tip, and the accumulated energy at the crack tip is released through the cleavage along crystal planes. In the system with hydrogen segregation, the ultimate stress decreases with increasing volume of hydrogen segregation region, while the fracture strain increases with decreasing volume of hydrogen segregation region, and the crack propagation path involves the coalescence of cleavage cracks and cavities. The study demonstrates that hydrogen segregation can lead to a brittle-ductile mixed fracture mode in magnesium crystals, causing the delayed fracture of magnesium crystals.

Key words: molecular dynamics; Mg-H system; brittle-ductile mixed fracture; crack; dislocations

(责任编辑 章践立)