

01;05
©1995 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕДРЕННОГО ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МАССОПЕРЕНОС В МЕТАЛЛАХ

А.М.Добротворский, Ю.И.Арчаков

Научно-производственное объединение "Леннефтехим",
193148, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 5 сентября 1994 г.)

С использованием многоцентровых потенциалов исследованы концентрационные зависимости влияния водорода на энергию фазового перехода в железе, модули упругости второго и третьего порядков, энергетические характеристики, определяющие кратковременную и длительную прочность железа, хрома, а также сплавов на основе этих металлов. Рассчитаны энергии образования и миграции собственных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) для железа и никеля, содержащих водород. Выявлена роль различных факторов влияния водорода, в том числе дилатационного и электронного, на изменение этих характеристик. Показано, что в областях с повышенной локальной концентрацией водорода снижение прочностных характеристик может достигать десятков процентов.

Водород, растворенный в металлах и сплавах, представляет собой специфическую примесь внедрения. Благодаря высокой подвижности и особенностям электронного взаимодействия с матрицей присутствие водорода в металлах может привести к существенному изменению их механических свойств, повлиять на параметры фазовых переходов или вызвать образование новых фаз, ускорить или замедлить процессы диффузии, пластической деформации и т.д. Исследование физических механизмов воздействия водорода на процессы, протекающие в металлах и сплавах, является актуальной проблемой материаловедения и имеет важное прикладное значение для многих областей техники [1-3].

С теоретической точки зрения среди различных факторов влияния водорода на структурные превращения и динамические свойства металлов имеется общий и наиболее существенный для рассматриваемых процессов физический фактор, обусловленный косвенным электронным влиянием примесного атома на прочности и жесткости межатомных связей в кристаллической решетке. Степень модифицирующего воздействия водорода на межатомные взаимодействия в металле зависит

от концентрации растворенного газа. Моделирование этого физического эффекта и связанных с ним процессов в твердых телах представляет значительную трудность. Оно в принципе не может быть осуществлено в рамках метода парных потенциалов и требует учета делокализации электронов и переноса электронного заряда в системе [4,5].

Как известно, последовательный путь решения данной задачи связан с использованием методов квантовой теории твердого тела, в частности метода сильной связи [6]. Возможность применения таких методов, однако, сильно ограничена из-за необходимости проведения вычислений для моделей, включающих $10^2 - 10^4$ атомов, так как только в этом случае обеспечивается адекватное воспроизведение реальной структуры объектов, полноценный учет граничных условий для атомов, моделирующих основную область кристалла, и эффектов релаксации решетки. Поэтому более перспективными в настоящее время представляются подходы, базирующиеся на конструировании N -центровых потенциалов. Такие потенциалы позволяют учесть зонный характер когезии в твердых телах и одновременно с этим сохранить простоту вычислительной схемы, присущую модели парного потенциала [7].

Ранее нами было показано, что существует формальный метод построения N -центровых потенциалов, исходя из атомных волновых функций [5]. Он основан на использовании квазифермионного приближения при варьировании функционала полной энергии многоэлектронной системы. Построенные таким способом потенциалы просты по форме и обеспечивают возможность решения широкого круга задач в области физики твердого тела [8-12].

Цель данной работы состояла в исследовании свойств N -центровых потенциалов, построенных для переходных металлов и систем металл-водород в рамках квазифермионного приближения, и моделировании на их основе эффектов влияния водорода на ряд структурных и механических характеристик металлов, а также на параметры, определяющие динамику массопереноса в объеме твердого тела.

Метод расчета

Предложенный в [5] метод построения N -центровых потенциалов базируется на использовании квазифермионного приближения для минимизации линеаризованного по одноэлектронной матрице плотности P хартри-фоковского функционала полной энергии, который в случае неортогонального атомного базиса имеет вид

$$E = W + 2Sp(PS^{-1/2}F(D)S^{-1/2}) - 2Sp(DG(D)), \quad (1)$$

где D — диагональная матрица орбитальных заселенностей нейтральных атомов, S — матрица перекрытия, W — потенциальная энергия взаимодействия атомных остовов, G — матрица электронного взаимодействия, $F = H + 2G$ — матрица оператора Фока, H — матрица оператора

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(r), \quad (2)$$

$\hat{V}(r)$ — решеточный потенциал.

При этом предполагается, что линеаризация функционала энергии допустима как для самих металлов, у которых отсутствует перенос заряда между атомами, так и для сплавов, несобственных дефектов, хемосорбционных комплексов, в состав которых входят химические элементы, обладающие не слишком высокой электроотрицательностью, такие как водород.

Если при минимизации функционала (1) условие идемпотентности $P = P^2$, которому, в силу принципа Паули должна удовлетворять матрица плотности, заменить на более слабое условие $SpP^2 = SpP$, то это приводит к следующему приближенному выражению для полной энергии:

$$E = W + 2N(\xi f_1 - g - \eta\sqrt{f_2 - f_1^2}), \quad (3)$$

$$f_k = \frac{1}{N} Sp \left[S^{-1/2} F(D) S^{-1/2} \right]^k, \quad (4)$$

$$g = \frac{1}{N} Sp [DG(D)], \quad (5)$$

где N — число валентных атомных орбиталей в системе, $\xi = n/2N$, n — число валентных электронов, $\eta = \sqrt{\xi(1-\xi)}$.

Формула (3) является основным соотношением для последующих расчетов, проведение которых сводится к вычислению величин f_k и g , представляющих собой свертки молекулярных интегралов. Если с этой целью воспользоваться обычным для методов типа ЛКАО допущениями, а именно использовать для многоцентровых интегралов приближения ПДП и заменить матрицу $S^{-1/2}$ начальными членами ее разложения в степенной ряд по недиагональной части, то во втором порядке по перекрыванию для системы, состоящей из M атомов произвольной химической природы, соотношение (3) преобразуется к виду

$$E = Mu_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} u_{AB} - \eta M \sqrt{w_0 + \frac{1}{2M} \sum_{A \neq B} w_{AB}^2}. \quad (6)$$

Здесь u_0 и w_0 — вклады, характеризующие среднюю энергию невзаимодействующих атомов и дисперсию одноэлектронных энергий атомов системы; $u_{A,B}$ и $w_{A,B}$ — парные потенциалы, выражающиеся через двухцентровые интегралы. Явные выражения для этих величин приведены в [5]. Во всех последующих расчетах их вычисление выполнялось по схеме с использованием *spd*-атомного базиса для железа и хрома и *sd*-базиса для никеля. Валентная электронная конфигурация и единственный полуэмпирический параметр β (коэффициент в приближенной формуле для недиагональных матричных элементов оператора энергии) для каждого металла выбирались таким образом, чтобы расчет воспроизводил экспериментальные значения параметра решетки a и объемного модуля упругости B . Для обеих модификаций железа использован единственный параметр, найденный для ОЦК решетки. В случае водорода параметр β_H подгонялся по межатомному расстоянию в молекуле H_2 . Для гетероатомных связей использовались усредненные значения $\beta_{AB} = \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B)$.

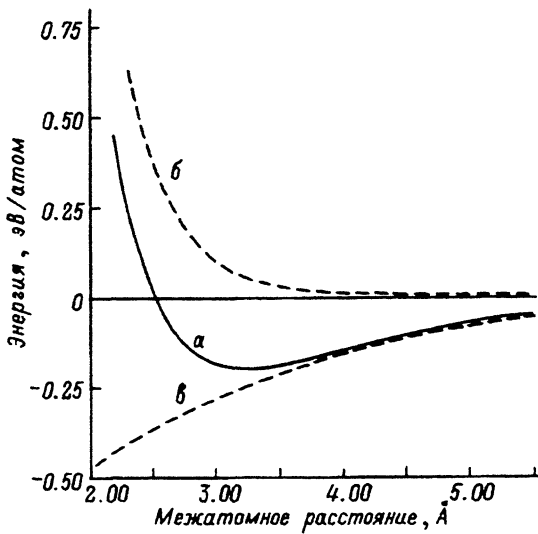


Рис. 1. Зависимость полной энергии (а) молекулы Fe_2 и вкладов, соответствующих отталкиванию (б) и притяжению (е) атомов, от межатомного расстояния.

Потенциальная энергия межатомных взаимодействий представлена в (6) вторым и третьим слагаемыми в правой его части. Первое из них описывает электростатические взаимодействия между атомными зарядовыми плотностями и имеет характер отталкивания. Оно складывается из парных центральных взаимодействий и в этом отношении не отличается формально от выражения, используемого в теории парного потенциала. Принципиально иной вид имеет второе слагаемое, описывающее притяжение между атомами. Оно является неаддитивным по межатомным взаимодействиям. Его наличие позволяет учесть составляющую полной энергии, обусловленную переносом заряда и ковалентным связыванием, что в свою очередь обеспечивает возможность моделирования косвенного электронного влияния примесных атомов на прочность и жесткость межатомных связей в металле.

Рис. 1 иллюстрирует соотношение между рассмотренными выше вкладом в энергию связи молекулы Fe_2 для различных межатомных расстояний. Ветвь, соответствующая притяжению, вносит преобладающий вклад в энергию связи на больших межъядерных расстояниях и убывает значительно медленнее, чем ветвь, соответствующая отталкиванию. Последнее обстоятельство обусловлено большой диффузностью валентных s - и p -орбиталей атомов металлов.

Наиболее простую форму выражение (6) приобретает для систем, все атомы которых находятся в эквивалентных положениях, например для металлов с кубическими решетками. В приближении ближайших соседей атомная энергия когезии таких систем является функцией координационного числа K

$$E_{at} = u_0 + \frac{1}{2}Ku_{AB} - \eta\sqrt{u_0 + \frac{1}{2}Kw_{AB}^2}. \quad (7)$$

Особое значение имеет то, что зависимости энергий межатомного отталкивания и притяжения от координационного числа существенно различны. Это приводит к ряду важных физических следствий и заметно расширяет возможности использования N -центрового потенциала рассматриваемого типа по сравнению с парными потенциалами в

Таблица 1. Параметры межатомных связей в кластерах и в металлическом железе

Кластер	Координационное число, K	Длина связи R_c , Å	Энергия связи E_b , эВ
Fe ₂	1	3.226	0.398
Fe ₃	2	3.228	0.397
Fe ₄	3	3.230	0.396
γ -Fe*	12	3.248	0.385

* Расчет в приближении ближайших соседей.

задачах, связанных со структурными характеристиками вещества. В частности, уже сам вид функциональной зависимости энергии когезии гомоатомной системы от K позволяет сделать правильный вывод о сокращении межатомных связей при переходе от металла к малым металлическим кластерам,¹ так как с уменьшением координационного числа отталкивание между атомами будет убывать сильнее, чем притяжение (эта тенденция будет проявляться тем заметнее, чем меньше величина слагаемого w_0 в подкоренном выражении). Такой вывод качественно подтверждается результатами расчетов, выполненных нами для кластеров железа (табл. 1). Известно, что модель парного потенциала не позволяет объяснить эту закономерность [14].

Сказанное выше, однако, полностью справедливо для случая, когда потенциалы являются короткодействующими и приближение ближайших соседей достаточно оправдано. В случае дальнедействующего N -центрового потенциала, который использован в данной работе, эффект притяжения к атомам, лежащим за пределами первой координационной сферы, приводит к заметному дополнительному сжатию кристаллической решетки. Одновременно с этим растет энергия связи, приходящаяся на один атом металла (рис. 2).

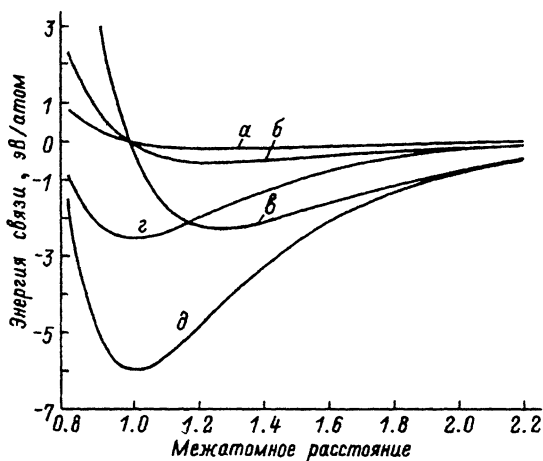


Рис. 2. Зависимости атомных энергий связи от величины межатомного расстояния для кластеров Fe₂ (а), Fe₄ (б) и для α -Fe с учетом межатомного взаимодействия с одной (в), двумя (г) и десятью (д) координационными сферами атомов кристаллической решетки. За единицу принято межатомное расстояние в α -железе.

¹ Для двухатомных кластеров простых и благородных металлов сокращение длины связи по сравнению с межатомным расстоянием в кристаллической решетке составляет от 10 до 20% [13].

Приведенные данные свидетельствуют о некоторой переоценке дальнего действия для межатомного притяжения в металлах в принятой схеме вычислений, обусловленной включением в число базисных функций диффузных *s*- и *p*-атомных орбиталей. Данный недостаток может быть исправлен корректировкой базиса. Вместе с тем и принятая схема расчета позволяет получить удовлетворительные оценки для различных физических свойств переходных металлов, в том числе для модулей упругости второго и третьего порядков и производных от них величин, а также энергетических характеристик собственных дефектов табл. 2.

Таблица 2. Упругие свойства и энергетические характеристики вакансий металлов

Свойство	α -Fe		Ni	
	Теория	Эксперимент [15]	Теория	Эксперимент [15-17]
<i>B</i> , ГПа	166	173	186	169
<i>C</i> ₁₁ , ГПа	217	243	254	261
<i>C</i> ₁₂ , ГПа	140	138	153	150
<i>C</i> ₄₄ , ГПа	134	121	128	132
$\partial B / \partial P$	3.1	3.7	5.7	6.2
E_V^f , эВ	-	-	3.1	1.5-1.8
E_V^m , эВ	-	-	1.0	0.9-1.4

Следует отметить, что использованный метод применим для исследования разнообразных структурных моделей как однокомпонентных, так и многокомпонентных материалов. В частности, он легко обобщается на случай идеальных сплавов замещения и внедрения произвольных составов. Для этого достаточно при вычислении полной энергии по формуле (6) использовать усредненные по атомным долям *v_i*; значения фигурирующих в ней параметров, что эквивалентно предположению о равновероятной заселенности узлов или междоузлий решетки атомами различных элементов [5].

Влияние водорода на объемные свойства и структурную стабильность металлов

В табл. 3 приведены результаты расчета относительного увеличения постоянной решетки (коэффициент дилатации), объемного модуля упругости и его производной по давлению (при *P* = 0) для α -Fe и энтальпии фазового превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ для железа при различных содержаниях водорода в металле. При выполнении расчетов система металл-водород рассматривалась как идеальный сплав внедрения. Предполагалось, что в исходной решетке α -Fe водород с равной вероятностью может занимать тетраэдрические междоузлия, находящиеся в положении (1,0.5,0) относительно каждого из атомов железа. Такие позиции составляют 1/6 часть всех тетраэдрических междоузлий объемно-центрированной решетки металла. Фазовое превращение моделировалось путем однородного растяжения решетки по оси $\langle 100 \rangle$ при одновременном поперечном сжатии, обеспечивающем сохранение постоянства атомного объема железа. В результате такой деформации

Таблица 3. Влияние водорода на объемные свойства и энтальпию фазового перехода в железе

ν_H	$\Delta a/a \cdot 10^2$	V , ГПа	$\partial V/\partial P$	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}$, эВ/атом	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}$, кДж/моль
0.00	0.00	166	4.03	0.054	5.2
0.01	0.28	162	4.01	0.063	6.0
0.02	0.56	159	3.99	0.067	6.4
0.03	0.82	156	3.98	0.071	6.9
0.05	1.35	150	3.93	0.083	8.0
0.10	2.56	138	3.78	0.111	10.7
0.20	4.61	122	3.35	0.166	16.1
0.50	8.20	108	2.14	0.323	31.1

Продолжение таблицы

ν_H	$\Delta H_e^{\alpha \rightarrow \gamma}$, эВ/атом	$\Delta H_e^{\alpha \rightarrow \gamma}$, кДж/моль	$(v_{at}^{\gamma} - v_{at}^{\alpha})/v_{at}^{\alpha} \cdot 10^2$
0.00	0.054	5.2	1.52
0.01	0.034	3.3	1.67
0.02	0.013	1.3	1.26
0.03	-0.007	-0.7	1.25
0.05	-0.045	-4.3	0.46
0.10	-0.134	-13.0	-0.62
0.20	-0.293	-28.2	-3.08
0.50	-0.706	-68.1	-9.12

ОПК решетка металла превращается в ГПК решетку, а атомы водорода оказываются в позициях, смещенных относительно октаэдрических междоузлий ГПК решетки на $1/4a$ по оси $\langle 010 \rangle$. Поэтому на следующем этапе расчета учитывалось перемещение атомов водорода в положение равновесия и далее проводилась дополнительная корректировка результатов на изменение равновесного атомного объема железа в γ -фазе по сравнению с α -фазой. Образующаяся металлическая фаза представляет собой идеальный раствор внедрения водорода в γ -Fe, в котором с равной вероятностью заняты все октаэдрические междоузлия. Рассчитанная таким способом энтальпия фазового превращения для чистого железа хорошо согласуется с данными термодинамических расчетов (5.455 кДж/моль [18]).

Хотя для самого железа ввиду малой растворимости в нем водорода надежные экспериментальные данные о деформации решетки при наводороживании отсутствуют, можно предположить, что коэффициент водородной дилатации для него не должен значительно отличаться от значений, характерных для других металлов с ОПК решеткой, прежде всего переходных металлов V группы [2]. Поэтому полученные нами результаты следует считать завышенными, возможно, в 4-5 раз, что является следствием пренебрежения вкладом локальной релаксации в достижение равновесного состояния решетки, возмущенной внедренными примесными атомами. Это предположение подтверждается результатами расчетов расширения решетки никеля при растворении в

нем водорода, выполненных для трех различных моделей: *A* — встроенный кластер с одним атомом *H*; *B* — идеальный раствор внедрения; *C* — встроенный кластер с атомами водорода, помещенным вне кластера (табл. 4). Учет локальной релаксации решетки вокруг примесных атомов в разбавленных растворах внедрения приводит к заметной компенсации упругих напряжений в кристалле и, как результат, к уменьшению вычисленного коэффициента дилатации до величины, обусловленной электронным влиянием примеси на межатомные взаимодействия (модель *C*).

Таблица 4. Зависимость относительного изменения постоянной решетки от концентрации водорода в никеле

Модель	H/Ni	$\Delta a/a \cdot 10^2$ без учета локальной релаксации	$\Delta a/a \cdot 10^2$ с учетом локальной релаксации
<i>A</i>	1/116	0.196	0.073
<i>A</i>	1/14	3.00	1.79
<i>B</i>	1/14	2.90	—
<i>C</i>	1/14	1.91	—

Литературные данные о влиянии водорода на упругие постоянные металлов носят противоречивый характер. Результаты проведенных расчетов указывают на уменьшение объемного модуля упругости железа при растворении водорода, что наблюдалось в ряде экспериментов с ванадием и ниобием [19]. Результаты моделирования влияния водорода на мартенситное превращение в железе свидетельствуют о важности эффектов релаксации решетки для правильного качественного описания фазового перехода в двойной системе. В отсутствие их учета, когда фазовый переход моделируется как однородная деформация кристалла, с ростом концентрации водорода происходит постепенное увеличение энтальпии превращения $\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}$. Отсюда можно было бы сделать неправильный вывод о том, что водород стабилизирует ОЦК решетку. Однако, если энергетический вклад, связанный с установлением равновесной структуры решетки, последовательно учтен, концентрационная зависимость энтальпии фазового перехода $\Delta H_e^{\alpha \rightarrow \gamma}$ качественно изменяет характер. С увеличением содержания водорода ее величина начинает снижаться, а при концентрациях выше 0.3%ат. меняет знак. Следовательно, водород является стабилизатором γ -фазы, что подтверждается экспериментальными данными, согласно которым водород понижает температуру мартенситного превращения в железе и снижает критическую скорость охлаждения при закалке, делая возможным образование мартенсита в безуглеродистом железе при обычной закалке [20].

Следует отметить также, что стабилизация ГЦК решетки при насыщении железа водородом сопровождается одновременным изменением соотношения атомных объемов, v_{at} , металла в разных фазах. Если для чистого железа его атомный объем в α -фазе несколько меньше, чем в γ -фазе, то при повышенных концентрациях водорода — наоборот.

Влияние водорода на идеальную прочность железа и сплава Fe-Cr

Водородная хрупкость железа и сплавов на его основе проявляется в виде снижения прочностных характеристик металла и увеличения его склонности к разрушению. Существует ряд гипотез, объясняющих это явление [1,21-23]. Большинство из них предполагает, что водород вызывает изменение прочностей межатомных связей, критических напряжений микродеформаций и облегчает зарождение микротрещин, но прямые экспериментальные данные, позволяющие определить степень такого воздействия, в настоящее время отсутствуют. В связи с этим представляет интерес оценить влияние водорода на идеальную прочность металла расчетным путем.

Таблица 5. Влияние водорода на идеальную прочность железа

Модель	ν_H	Растяжение		Сдвиг
		Относительное удлинение	σ_{\max} , ГПа	τ_{\max} , ГПа
Без учета дилатации	0	0.59	36.6	57.2
	0.006	0.59	36.5	-
	0.060	0.68	35.9	58.1
	0.180	0.66	36.1	60.4
С учетом дилатации	0	0.59	36.6	57.2
	0.006	0.58	36.4	-
	0.060	0.55	35.1	53.0
	0.180	0.55	34.1	48.4

Расчеты идеальной прочности при одноосном растяжении и сдвиговой прочности при сдвиге (100)(001) для наводороженного α -железа (табл. 5) были выполнены в рамках модели однородной деформации со стеснением [24], т.е. без учета релаксации дополнительных к основному напряжений. Расчеты выполнялись в двух вариантах: без учета водородной дилатации и с ее учетом для решетки металла. Коэффициент расширения решетки рассчитывался для недеформированного состояния.

Полученные результаты подтверждают обнаруженное ранее на основе исследования более простой модели [8] снижение максимального растягивающего напряжения при насыщении железа водородом. Главной причиной падения идеальной прочности является косвенное электронное влияние водорода на силы сцепления между атомами металла (декогезионный фактор), о чем свидетельствуют данные вычислений, проведенных без учета дилатации. Расширение решетки в присутствии водорода приводит к усилению эффекта. Другим следствием учета водородной дилатации является изменение характера зависимости критической деформации от содержания водорода — она становится убывающей. Это в совокупности с уменьшением σ_{\max} позволяет говорить об охрупчивании металла под воздействием водорода.

Еще большее значение учет дилатации имеет для оценки сдвиговой прочности, поскольку в данном случае с ней связано изменение хода

концентрационной зависимости критического напряжения. Так как в реальном металле в зонах повышенной концентрации водорода степень релаксации связанных с ним микронапряжений может быть различной, то полученный результат не позволяет сделать окончательный вывод о преобладающей тенденции влияния водорода на величину τ_{\max} , значение которой в существенной мере определяет механику пластической деформации. Следует отметить, что сдвиговая прочность проявляет высокую чувствительность к выбору модели и по другим показателям, в частности по отношению к выбору радиуса учитываемых взаимодействий между атомами. Относительно малое значение этого радиуса в данной серии расчетов обуславливает завышенное значение рассчитанной величины τ_{\max} для железа.

Таблица 6. Влияние водорода на идеальную прочность сплавов Fe-Cr

ν_{Cr}	Растяжение		Сдвиг	
	ν_H	σ_{\max} , ГПа	ν_H	τ_{\max} , ГПа
0	0	28.9	0	11.4
0.5	0	31.2	0	11.1
1.0	0	27.5	0	10.8
0	0.06	27.5	0.2	8.4
0.5	0.06	30.5	0.2	8.0
1.0	0.06	32.7	0.2	7.5

Расчеты влияния водорода на идеальные прочности сплавов Fe-Cr (табл. 6) были выполнены с использованием моделей неоднородной деформации. Максимальное растягивающее напряжение вычислялось при разрыве кристалла на две части с учетом релаксации двух атомных слоев, примыкающих к плоскости разрыва, а критическое напряжение сдвига — по смещению одной части кристалла относительно другой с учетом релаксации в направлении, перпендикулярном плоскости сдвига. Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что характер влияния водорода на прочностные характеристики сплавов Fe-Cr и хрома остается таким же, как и в случае α -Fe. Степень влияния водорода на сдвиговую прочность в сплавах железа с хромом слабо зависит от концентрации легирующего элемента и определяется лишь содержанием растворенного газа. Для прочности на разрыв такая зависимость проявляется более резко и выражается в снижении охрупчивающего влияния водорода на железо.

Влияние водорода на самодиффузию в никеле

Для моделирования влияния водорода на самодиффузию по вакансионному механизму в никеле была использована модель встроенного кластера, позволяющая корректно учитывать граничные условия для дефектной области кристалла. Учет граничных условий достигается за счет включения в выражение для полной энергии (6) дополнительных парных взаимодействий u_{AB} и w_{AB} , описывающих связь между атомами встроенного кластера и его окружением.

В случае равновесного положения вакансии встроенный кластер включал 177 узлов ГЦК решетки с центром в вакантном узле, а в слу-

чае активированного комплекса — 157 узлов с геометрическим центром на линии, соединяющей ближайшие узлы решетки, между которыми перемещается вакансия. Релаксация решетки учитывалась соответственно для одной и двух координационных сфер атомов металла, окружающих дефект и испытывающих наибольшее центрально-симметричное смещение из положений равновесия. При моделировании влияния водорода на структурные и энергетические параметры моновакансии в равновесном и активированном состояниях внедренные атомы помещались в периферийной области кластеров. Это преследовало цель снизить вклад прямых взаимодействий между внедренными атомами и атомами металла, формирующими окружение дефекта, и сделать возможным выявление роли косвенного электронного влияния водорода как самостоятельного фактора.

Энергия миграции вакансии рассчитывалась как сумма трех слагаемых

$$E_V^m = E_a + E_{rel}^0 - E_{rel}^\dagger, \quad (8)$$

где E_a — энергия миграции в жесткой решетке, E_{rel}^0 и E_{rel}^\dagger — суммарные энергии релаксации решетки для равновесного и активированного состояний соответственно.

При исследовании влияния водорода на самодиффузию в никеле было оценено изменение каждого из этих вкладов в зависимости от содержания газа в металле. С целью анализа отдельных факторов влияния внедренных атомов расчеты выполнялись для трех различных моделей: для наводороженного металла с учетом дилатации (модель *A*), для наводороженного металла без учета дилатации (модель *B*) и для не содержащего водород, но имеющего параметр решетки металла, соответствующий заданной концентрации растворенного газа, металла (модель *C*).

Коэффициенты дилатации для наводороженного никеля в области содержания водорода от 0.86 до 7.14 ат. % были вычислены в предварительной серии расчетов для встроенных кластеров, включавших от 14 до 116 атомов Ni с центрами в октаэдрических порах, где размещались атомы H. Полные энергии кластеров минимизировались по центрально-симметричному смещению 6 атомов Ni, образующих пору, и по параметру решетки металла. В табл. 7 приведены результаты расчетов влияния водорода на энергетические параметры, характеризующие образование и миграцию вакансий в никеле.

Как показывают выполненные расчеты, водород оказывает большее или меньшее влияние на все исследованные структурные и энергетические параметры. Оно усиливается с ростом содержания газа в металле. Детальный механизм такого влияния имеет достаточно сложную природу и не сводится к какому-либо одному физическому фактору. Сопоставление относительной роли электронного и дилатационного факторов влияния водорода позволяет сделать вывод о том, что они обуславливают противоположные по знаку тенденции изменения релаксационных сдвигов, энергий релаксации и энергии образования моновакансии. В случае сдвигов и энергий релаксации преобладающей оказывается тенденция, связанная с дилатацией. В определяемых ею направлениях происходит изменение результирующих значений рассматриваемых характеристик. Для энергии образования вакансии доминирующим является электронный фактор, что выражается в результирующем уменьшении величины E_V^f с увеличением концентрации во-

Таблица 7. Энергетические параметры вакансии (ϵ B) в наводороженном никеле

H/Ni	E_{rel}^0	E_V^f	E_a	E_{rel}^\dagger	E_{rel}^0	E_V^f	Q
0	0.129	3.067	1.578	0.613	0.484	1.094	4.162
1/116	0.127	3.056	1.568	0.609	0.482	1.086	4.142
1/68	0.116	3.056	1.558	0.593	0.477	1.081	4.137
1/38	0.108	3.042	1.548	0.578	0.470	1.078	4.120
1/14	0.089	2.950	1.519	0.548	0.459	1.060	4.120
0	0.129	3.067	1.578	0.613	0.448	1.094	4.162
1/116	0.132	3.031	1.575	0.612	0.480	1.095	4.126
1/68	0.133	3.006	1.571	0.611	0.478	1.093	4.099
1/38	0.136	2.960	1.567	0.613	0.477	0.954	3.914
1/14	0.148	2.794	1.550	0.618	0.470	0.932	3.726
0	0.129	3.067	1.578	0.613	0.484	1.094	4.162
1/116	0.127	3.071	1.572	0.609	0.482	1.090	4.161
1/68	0.111	3.084	1.565	0.592	0.481	1.084	4.168
1/38	0.101	3.151	1.560	0.567	0.476	1.084	4.235
1/14	0.073	3.219	1.548	0.544	0.471	1.077	4.296

дорода в металле. В случае энергии миграции водорода оба фактора действуют в одном направлении, соответствующем ее снижению с ростом содержания примеси.

Основной вывод, вытекающий из полученных результатов, состоит в том, что все интегральные параметры, а именно суммарные энергии релаксации, энергии образования и миграции вакансии, энергия активации самодиффузии, $Q = E_V^f + E_V^m$, убывают в присутствии растворенного водорода. Для энергий образования и миграции вакансии такие же по характеру, но еще более резко выраженные зависимости от содержания водорода выявляются и в модели жесткой решетки, когда не учитывается ее локальная релаксация. Учет релаксации приводит к частичной компенсации падения величины E_V^f , так как наименьшим ее значениям соответствуют и наименьшие значения E_{rel}^0 . Аналогичная ситуация имеет место и для энергии миграции, но эффект ее компенсации выражен слабее, поскольку суммарная энергия релаксации в данном случае представляет собой разность двух убывающих вкладов.

Подводя итог, можно дать следующее упрощенное описание механизма влияния водорода на самодиффузию в никеле. Взаимодействие с водородом приводит к перераспределению электронной плотности в металле и ослаблению межатомных связей. Следствием этого является снижение энергии образования вакансии. Ослабление межатомных связей и сопутствующее внедрению водорода расширение решетки приводит также к снижению активационного барьера миграции вакансий. В энергии активации самодиффузии эти эффекты проявляются суммарно. Тенденция уменьшения вклада локальной релаксации в энергетику образования и миграции вакансий, обусловленная изменением жесткостей межатомных связей, не является определяющей. Она

выражается в относительно небольшой корректировке основных энергетических параметров. Описанный механизм влияния водорода на самодиффузию, как можно предположить, реализуется не только для никеля, но и для других металлов и сплавов.

Заключение

Необходимо отметить, что оба рассмотренных в настоящей работе эффекта — влияние водорода на идеальную прочность и на массоперенос в металлах относительно невелики. Согласно проведенным расчетам, изменение исследованных прочностных и энергетических параметров составляет 1–2% на один атомный процент растворенного газа. Несмотря на это, макроскопические последствия влияния водорода могут быть значительными даже при сравнительно низком содержании водорода в металле, если распределение атомов газа по объему является неравномерным. Отдельные области — границы зерен и межфазные границы, зоны с повышенной дефектностью и высоким уровнем микронапряжений способны обогащаться водородом. Локальное понижение прочности межатомных связей в таких областях приведет к ускоренному зарождению микротрещин, их росту и в конечном счете к разрушению металла. В этих же областях интенсифицируется диффузионный массоперенос, что может оказать существенное влияние на кинетику замедленного разрушения металлов.

Рассмотренные выше физические эффекты родственны по своей природе. Они обусловлены косвенным электронным влиянием внедренного водорода на прочность и жесткость межатомных связей в металле. Их моделирование неосуществимо в модели парных потенциалов и требует обязательного учета многоцентровых межатомных взаимодействий, связанных с переносом и делокализацией электронной плотности в системе металл–водород.

Список литературы

- [1] Арчаков Ю.И. Водородоустойчивость стали. М.: Металлургия, 1978. 152 с.
- [2] Водород в металлах / Под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля. Т. 1. Основные свойства. М.: Мир, 1981. 477 с.
- [3] Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Под ред. К.Л.Брайента, С.К.Бенерджи. М.: Металлургия, 1988. 552 с.
- [4] Dow M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50. N 17. P. 1285–1288.
- [5] Dobrotvorskii A.M., Afanasjeva O.V. // J. Phys. Condens. Matter. 1993. Vol. 5. N 7. P. 8893–8848.
- [6] Добротворский А.М. // Журн. структурной химии. 1987. Т. 28. Вып. 4. С. 152–157.
- [7] Finnis M.W., Sinclair J.E. // Phil. Mag. A. 1984. Vol. 50. N 1. P. 45–55.
- [8] Добротворский А.М., Арчаков Ю.И. // Физ.-хим. механика материалов. 1989. Т. 25. Вып. 3. С. 3–7.
- [9] Добротворский А.М., Арчаков Ю.И. // Физ.-хим. механика материалов. 1990. Т. 26. Вып. 6. С. 42–46.
- [10] Добротворский А.М. // Теор. и exper. химия. 1991. Т. 27. Вып. 4. С. 437–442.
- [11] Добротворский А.М., Арчаков Ю.И. // Физ.-хим. механика материалов. 1992. Т. 28. Вып. 5. С. 20–23.
- [12] Добротворский А.М., Афанасьева О.В., Арчаков Ю.И. // Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов: Тр. II Междунар. конф. С-Пб., 1992. Ч. 2. С. 376–391.
- [13] Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С.Краснова. Л.: Химия, 1979. 446 с.
- [14] Carlsson A.E., Ashcroft N.W. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 4. P. 2101–2110.

- [15] Францевич И.Н., Воронов С.С., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
- [16] Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергия точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 81 с.
- [17] Волленбергер Г.Й. // Физическое металловедение / Под ред. Р.У.Каана, П.Т.Хаазена. Т. 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. С. 5-74.
- [18] Kaufman L., Bernstein H. // Refractory materials. New York: Academic Press, 1970. Vol. 4. 334 p.
- [19] Гельд П.В., Рябов Р.А., Мозрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука, 1985. 232 с.
- [20] Шаповалов В.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 7. Вып. 11. С. 2899-2905.
- [21] Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
- [22] Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
- [23] Oriani R.A. // Corrosion. 1987. Vol. 43. N 7. P. 390-397.
- [24] Макмиллан Н. // Атомистика разрушения. М.: Мир, 1987. С. 35-103.
-