

## Влияние атомов водорода на подвижность краевых дислокаций

© Н.М. Власов, В.А. Зазноба

Государственный научно-исследовательский институт научно-производственного объединения "Луч",  
142100 Подольск, Московская обл., Россия

E-mail: luch@atis.dhtp.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 1998 г.

В окончательной редакции 1 сентября 1998 г.)

Изучен процесс вытеснения термодинамически неустойчивой примесной атмосферой из атомов водорода краевой дислокации. Получены соотношения для силы вытеснения в приближении разбавленных твердых растворов. Результаты теоретического анализа привлекаются для объяснения водородного охрупчивания негидридообразующих металлов.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о тесной связи водородного охрупчивания металлов с дефектами кристаллического строения [1–5]. Для гидридообразующих металлов охрупчивание в среде водорода связано с образованием гидридных фаз вблизи структурных несовершенств. Если металлы не образуют гидридные фазы, то их охрупчивание в макроскопическом масштабе проявляется как слияние дислокационных микротрещин с магистральной трещиной. При этом экспериментально наблюдают увеличение подвижности краевых дислокаций при наличии водорода [6,7]. Однако физический механизм этого явления окончательно не ясен. В данной работе предпринята попытка количественного описания влияния атомов водорода на увеличение подвижности краевых дислокаций. Результаты теоретического анализа привлекаются для объяснения водородного охрупчивания негидридообразующих металлов.

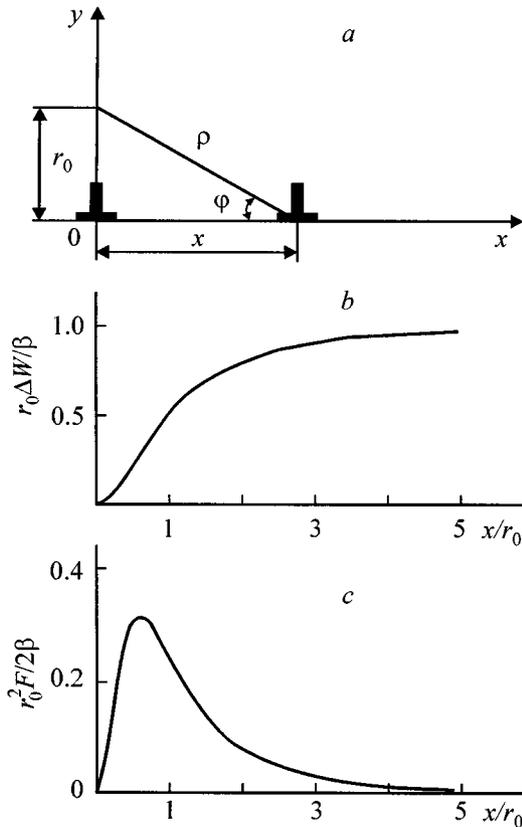
В основе физического механизма увеличения подвижности краевых дислокаций лежит предположение о формировании термодинамически неустойчивой примесной атмосферы за счет электростатического взаимодействия водорода с областью сжатия краевой дислокации. Такое взаимодействие обусловлено тем, что водород в металлах может находиться в состоянии аниона (протон и два связанных электрона) [8]. Положительный заряд области сжатия краевой дислокации образуется в результате перехода электронов из области сжатия в область растяжения в соответствии с полем дилатации краевой дислокации. Поскольку в ряде случаев электростатическое взаимодействие атома примеси с краевой дислокацией в два-три раза превышает упругое взаимодействие за счет размерного эффекта [2], то примесные атмосферы из атомов водорода будут формироваться преимущественно над экстраплоскостью краевой дислокации. После достижения электронейтральности кристалла водород в октаэдрических тетраэдрах области сжатия краевой дислокации находится в атомарном состоянии. Теперь его поведение определяется чисто упругим взаимодействием с краевой дислокацией. Так как растворимость атомов водорода в области сжатия краевой дислокации уменьшена по сравнению с таковой в области растяжения, то существование термодинамически неустойчивой примесной атмосферы энергетически невыгодно. Уменьшение энер-

гии системы может осуществляться двумя способами: 1) диффузионной миграцией атомов водорода из области сжатия в область растяжения краевой дислокации; 2) вытеснением краевой дислокации неустойчивой примесной атмосферой. Первый путь реализуется, как правило, при высокой диффузионной подвижности атомов водорода. Второй путь свойствен более низким температурам и малой подвижности атомов водорода. Интересно отметить, что водородное охрупчивание как раз и имеет место при температуре  $-100 - 100^\circ\text{C}$ .

Физическую сущность увеличения подвижности краевых дислокаций в среде водорода рассмотрим на примере упругого взаимодействия дислокации с неустойчивым рядом атомов водорода вдоль дислокационной линии над экстраплоскостью (рис. 1, а). Образование такой неустойчивой системы происходит в результате электростатического взаимодействия водорода в виде аниона с положительно заряженной областью сжатия краевой дислокации. Убыль энергии системы "дислокация-атом водорода" при смещении дислокации на расстояние  $x$  без изменения положения атома водорода (в расчете на атомную плоскость) запишется так

$$\Delta W = \frac{\beta(x/r_0)^2}{r_0[1 + (x/r_0)^2]},$$

где  $\beta = \frac{\mu b}{3\pi} \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \delta v$ ,  $\mu$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $b$  — модуль вектора Бюргера краевой дислокации,  $r_0$  — радиус ядра дислокации,  $\delta v$  — изменение объема кристалла при введении атома водорода. Так, например, для переходных металлов атомы водорода размещаются преимущественно в тетраэдрических позициях. Соответствующий размер полости для металлов с ОКЦ решеткой составляет  $r_1 = 0.29R$ , где  $R$  — ионный радиус атома растворителя. При  $R = 1.56 \text{ \AA}$  (вольфрам)  $r_1 = 0.45 \text{ \AA}$ , а ионный радиус атома водорода  $r_2 = 0.50 \text{ \AA}$ . Это означает, что при размещении атома водорода из-за несоответствия размеров тетрапор и радиуса атома водорода возникает изменение объема кристалла  $\delta v$  и, как следствие, появляется энергия упругого взаимодействия с полем напряжений краевой дислокации. Отметим, что величину  $\delta v$  можно выразить через парциальный объем примесей водорода  $\bar{v}$ , т.е.  $\delta v = \bar{v}/N_A$ , где  $N_A$  — число



**Рис. 1.** Взаимодействие краевой дислокации с атомом водорода. *a* — взаимное расположение атома водорода и дислокации, *b* — убыль энергии системы при смещении дислокации, *c* — сила вытеснения краевой дислокации атомов водорода.

Авогадро. Так, например, для атомов водорода в железе значение  $\nu$  составляет  $2 \text{ см}^3/\text{mol}$ . Соответствующая сила вытеснения краевой дислокации неустойчивым рядом атомов водорода (на атомную плоскость) определяется как производная от убыли энергии системы по смещению  $x$

$$F = -\frac{\partial(\Delta W)}{\partial x} = \frac{2\beta(x/r_0)}{r_0^2[1 + (x/r_0)^2]^2}.$$

Графические зависимости  $\Delta W$  и  $F$  приведены на рис. 1, *b*, *c*. Максимальное значение силы вытеснения при  $x = r_0/\sqrt{3}$  равно  $F_{\text{max}} = (3\sqrt{3}\beta)/(8r_0^2)$ . Без приложения внешней нагрузки система находится в состоянии неустойчивого равновесия, т.е.  $F = 0$  при  $x = 0$ . Незначительное смещение дислокации из этого положения сопровождается появлением силы вытеснения. Таким образом, наличие атомов водорода над экстраплоскостью краевой дислокации уменьшает энергию активации образования двойного перегиба [9].

Электростатическое взаимодействие водорода в виде аниона с положительно заряженной областью сжатия краевой дислокации приводит также к формированию в окрестности последней термодинамически неустойчивой примесной атмосферы. Из-за электронейтральности кри-

сталла водород в примесной атмосфере присутствует в атомарном состоянии. Поскольку радиус окта- или тетрапор для размещения атомов водорода (особенно в области сжатия над дислокацией) меньше радиуса атома водорода, то энергия системы "дислокация-примесная атмосфера" увеличена. При скольжении дислокации энергия системы уменьшается, т.е. неустойчивая примесная атмосфера вытесняет краевую дислокацию.

Для количественного описания рассматриваемого эффекта запишем распределение концентрации атомов водорода в окрестности дислокационной линии в виде

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\beta \sin \theta}{kTr}\right) = C_0 + \frac{C_0\beta \sin \theta}{kTr} + \frac{C_0}{2} \left(\frac{\beta}{kT}\right)^2 \frac{\sin^2 \theta}{r^2}$$

и при  $\beta/(kTr_0) < 1$  ограничимся линейным по  $\beta$  членом разложения

$$C - C_0 = \frac{C_0\beta \sin \theta}{kTr},$$

где  $r$  и  $\theta$  — полярные координаты,  $C_0$  — средняя концентрация атомов водорода,  $k$  и  $T$  — постоянная Больцмана и абсолютная температура. Далее запишем уменьшение энергии системы при смещении дислокации на расстояние  $x$  без изменения положения облака атомов водорода (на единицу длины линии дислокации)

$$\frac{\Delta W(x)}{L} = \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \beta(C - C_0) \left( \frac{\sin \theta}{r} - \frac{\sin \varphi}{\rho} \right) r dr d\theta,$$

$$\rho^2 = r^2 + x^2 - 2rx \cos \varphi, \quad \rho \sin \varphi = r \sin \theta.$$

Предполагается, что скорость смещения дислокации существенно превышает скорость диффузионного перераспределения атомов водорода вблизи дислокационной линии. После несложных преобразований получим

$$\frac{\Delta W(x)}{L} = \frac{\pi C_0 \beta^2}{kT} \left[ \frac{1 - (x/r_0)^2}{2(x/r_0)^2} + \ln \left( \frac{x}{r_0} \right) \right] \quad \text{при } x > r_0,$$

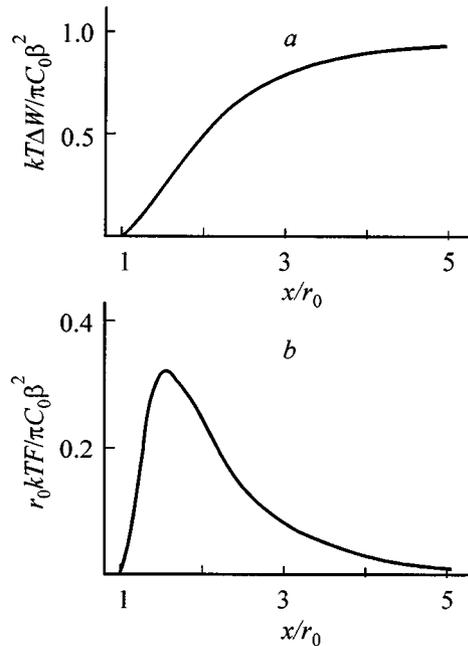
$$\frac{\Delta W(x)}{L} = 0 \quad \text{при } x \leq r_0.$$

Из-за логарифмической расходимости выражения  $\Delta W(x)/L$  величина смещения  $x$  не должна превышать среднее расстояние между дислокациями.

Сила вытеснения краевой дислокации термодинамически неустойчивой примесной атмосферой из атомов водорода определяется как производная от убыли энергии системы по смещению  $x$  (на единицу длины линии дислокации)

$$\frac{F(x)}{L} = \frac{\pi C_0 \beta^2}{r_0 kT} - \left[ \frac{r_0}{x} - \left( \frac{r_0}{x} \right)^3 \right] \quad \text{при } x > r_0,$$

$$\frac{F(x)}{L} = 0 \quad \text{при } x \leq r_0.$$



**Рис. 2.** Взаимодействие краевой дислокации с неустойчивой водородной атмосферой. *a* — изменение энергии системы при смещении дислокации, *b* — сила вытеснения краевой дислокации примесной атмосферой из атомов водорода.

Соответствующие графические зависимости согласно соотношениям  $\Delta W(x)/L$  и  $F(x)/L$  приведены на рис. 2, *a, b*. В области ( $0 \leq r \leq r_0$ ) вытеснение краевой дислокации примесной атмосферой из атомов водорода отсутствует. Это обусловлено тем, что при континуальном описании распределения концентрации атомов водорода область ( $r_0 < r < \infty$ ) не вносит вклад в силу вытеснения при смещении дислокационной линии внутри зоны ( $0 \leq r \leq r_0$ ). Этот результат является общезначимым и свойствен взаимодействиям, квадратично зависящим от координат. Максимальное значение  $F(x)/L$  в принятой модели достигается при  $x = \sqrt{3} r_0$

$$\left(\frac{F(x)}{L}\right)_{\max} = \frac{2\pi C_0 \beta^2}{3\sqrt{3} r_0 kT}.$$

Для системы Fe–H ( $\mu = 8.3 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ;  $b = 2.48 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ;  $\nu = 0.28$ ;  $kT = 10^{-20} \text{ J}$ ;  $r_0 = 2b$ ;  $C_0 = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ ;  $\delta v = 3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ )  $(F/L)_{\max} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ N/m}$ , а соответствующее напряжение вытеснения составляет  $\tau = (F/Lb) \simeq 0.37 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$  (37 МПа). Полученный результат физически означает, что на краевую дислокацию действует дополнительное напряжение. В макроскопическом масштабе это проявляется как пластификация материала в среде водорода. Естественно, такие процессы наиболее интенсивно протекают в окрестности вершины трещины. Это обусловлено тем, что вершина трещины является сильным концентратором внешних напряжений. Помимо этого, существенный вклад в напряженное состояние вносит давление молекулярного

водорода в трещинообразной полости. Все это приводит к тому, что возрастает подвижность краевых дислокаций. В голове скопления таких дислокаций у препятствия (например, дислокационные стопоры) образуются дислокационные микротрещины. Последние сливаются с магистральной трещиной, что проявляется как водородное охрупчивание негидридообразующих материалов.

В заключение отметим, что процесс вытеснения краевой дислокации термодинамически неустойчивой примесной атмосферой имеет ту же природу, что и процесс закрепления структурных несовершенств атомами примеси [10,11]. Следует упомянуть также, что увеличение подвижности дислокаций наблюдают в полупроводниковых кристаллах при легировании донорной или акцепторной примесью [12]. При этом за счет электростатического взаимодействия легирующих элементов с разными типами дислокаций возможно образование термодинамически неустойчивых примесных атмосфер. Последние вытесняют дислокации и это проявляется как уменьшение энергии активации скольжения дислокаций.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ) (проект № 058-95).

## Список литературы

- [1] Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. Водородная хрупкость металлов. Металлургия, М. (1967). 25 с.
- [2] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. Водород и несовершенство структуры металла. Металлургия, М. (1979). 219 с.
- [3] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Наука, М. (1985). 231 с.
- [4] Н.М. Власов, Б.Я. Любов. ФХОМ **4**, 89 (1970).
- [5] В.В. Колесников. ФТТ **36**, 9, 2648 (1994).
- [6] D.S. Shin, I.M. Robertson, H.K. Dirnbaum. Acta Met. **36**, 1, 111 (1988).
- [7] Л.В. Спивак, М.Я. Кац, Н.Е. Скрыбина. ФММ, **6**, 142 (1991).
- [8] Г.С. Соловьев. ЖЭТФ **68**, 4, 1324 (1975).
- [9] Б.В. Петухов. ФММ **56**, 6, 1177 (1983).
- [10] Н.М. Власов, Б.Я. Любов. ДАН СССР **259**, 2, 348 (1981).
- [11] Н.М. Власов. ФММ **56**, 3, 583 (1983).
- [12] С.А. Ерофеева, Ю.А. Осипьян. В сб.: Динамика дислокаций. Наук. думка, Киев (1975). С. 26.