

03;05.1

Влияние водорода на флуктуационное охрупчивание алюминия

© Д.А. Индейцев, Е.В. Осипова

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dmitry.indeitsev@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 мая 2019 г.

В окончательной редакции 29 мая 2019 г.

Принято к публикации 30 мая 2019 г.

Методами *ab initio* с использованием функционала SCAN описаны основные процессы, протекающие при генерации вакансий в алюминии в присутствии водорода. Показано, что водород уменьшает энергию генерации вакансий с 2.8 до 0.8 eV. В этом случае восемь атомов водорода, находящихся в тетраэдрических пустотах решетки вокруг одного атома алюминия, существенно облегчают его перемещение в междоузлие. В соответствии с кинетической концепцией прочности рассчитана зависимость энергии активации водородного охрупчивания алюминия от концентрации водорода в алюминии и температуры. Показано, что водород уменьшает время разрушения алюминия, только если его мольная доля в алюминии больше критической ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ при $T = 293$ К).

Ключевые слова: водородное охрупчивание, энергия активации разрушения, вакансии, метод функционала плотности.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48221.17896

Как известно, водородное охрупчивание алюминия является одной из важнейших научных задач, востребованных промышленностью [1]. Водород попадает в твердый алюминий из жидкого алюминия при его затвердевании. Растворимость водорода в жидком алюминии довольно высока, а именно порядка 1 ml/100 g при температуре $T \sim 700^\circ\text{C}$, что соответствует соотношению количества атомов H и Al $\sim 10^{-2}$. В жидкий алюминий водород попадает из многих источников, включая атмосферу печи, шихтовые материалы, флюсы, плавильные инструменты. Кроме того, если в процессе заполнения литейной формы жидкий алюминий течет турбулентно, он может захватывать воздух вместе с влагой в ее внутренний объем. При этом происходит реакция с образованием водорода: $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ [2]. Растворимость водорода в твердом алюминии равна 0.034 ml/100 g при температуре плавления $T \sim 660^\circ\text{C}$, поэтому, как правило, оказывается, что атомы водорода собираются вместе. Следовательно, в твердом алюминии начинается процесс образования пор [2], приводящий впоследствии к охрупчиванию и образованию трещин [3–7]. Именно поэтому детальное микроскопическое описание поведения атомов водорода в алюминии является актуальной задачей.

Сам процесс разрушения алюминия (так же как и других металлов), как показано в цикле работ акад. Журкова с коллегами [8], является флуктуационным процессом, поскольку в разрыве межатомных связей участвуют не только механические силы, но и тепловые флуктуации атомов. На основании многочисленных экспериментальных данных эмпирически установлено, что зависимость времени разрушения образца t_f от прило-

женного механического напряжения σ имеет вид [8]:

$$t_f = t_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $t_0 \sim 10^{-13}$ s — характерное время тепловых колебаний атомов, U_0 — энергия активации разрушения, γ — кинетический коэффициент данного материала, T — температура. Также эмпирически установлено, что для очень многих материалов (включая металлы) энергия активации разрушения U_0 линейно зависит от энергии диссоциации связей E_{dis} (или энергии испарения). Для чистого (99.9999%) алюминия $U_0 \approx 53$ kcal/mol ≈ 2.3 eV ($E_{dis} \approx 70$ kcal/mol ≈ 3.0 eV [9]), $\gamma \approx 5.8$ (kcal/mol) \cdot (mm²/kg) ≈ 0.25 eV \cdot mm²/kg [8]. Наличие водорода в алюминии приводит к ослаблению межатомных связей, а следовательно, к уменьшению активационного барьера разрушения U_0 и соответственно уменьшению времени разрушения t_f . Настоящая работа посвящена детальному описанию на микроскопическом уровне механизма ослабления связей в алюминии за счет водорода. Методом функционала плотности рассчитано уменьшение величины U_0 за счет влияния водорода.

Алюминий представляет собой кристалл с кубической гранецентрированной решеткой (группа симметрии $Fm\bar{3}m$) с периодом 4.05 Å. Данный кристалл содержит два типа междоузлий: октаэдрические (радиусом 0.85 Å) и тетраэдрические (радиусом 0.57 Å). Тетраэдрических пустот в 2 раза больше, чем октаэдрических. Для того чтобы изучить механизм ослабления связей в алюминии, используется модельная система, представляющая собой суперъчейку из $3 \times 3 \times 3$ ячеек алюминия,

состоящих из четырех атомов каждая. Таким образом, всего в системе размером $12.15 \times 12.15 \times 12.15 \text{ \AA}$ находится 108 атомов алюминия. Для моделирования свойств кристалла на суперъячейку накладываются периодические граничные условия по всем трем измерениям. Размеры суперъячейки позволяют считать, что точечные дефекты внутри нее не будут взаимодействовать сами с собой через периодические граничные условия.

Энергию диссоциации связей алюминия (энергию генерации вакансий) можно оценить, вычисляя энергию перемещения одного атома алюминия из его основного положения в междоузлие. Оптимизация геометрии нового состояния выполняется путем минимизации энергии по координатам всех атомов. Энергия вычислялась методом функционала плотности с использованием метафункционала SCAN [10], который, как принято считать, дает более точную информацию по сравнению с обобщенно-градиентным приближением. Для этого использовался код VASP [11] с псевдопотенциалами проекционных присоединенных волн (Projector Augmented Waves, PAW). Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 250 eV. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводилось по k -точкам, выбранным в виде сетки $3 \times 3 \times 3$, отвечающей расстоянию между точками 0.171 \AA . Результаты оптимизации геометрии показаны на рис. 1. Атом Al, перемещенный в междоузлие, приводит к образованию симметричного кластера из десяти атомов. Вертикальная связь самая сильная, ее длина составляет 2.4 \AA . Длины остальных связей в этом кластере примерно 2.55 \AA . Центр вертикальной связи примерно соответствует октаэдрической пустоте, куда первоначально помещался атом Al. После вырывания атома вокруг вакансии образуется несколько слабых связей длиной 2.75 \AA , как изображено на рис. 1 (расстояние между ближайшими атомами в идеальном кристалле Al равно 2.9 \AA). Расчеты показали, что для того, чтобы переместить атом алюминия в междоузлие, необходимо затратить энергию $E_{int} = 2.8 \text{ eV}$. Найденное значение весьма близко к экспериментальному значению энергии испарения жидкого алюминия $E_{dis} \approx 3.0 \text{ eV}$ [9] (данные по сублимации твердого алюминия отсутствуют). Поскольку экспериментальное значение энергии активации разрушения чистого алюминия равно $U_0 \approx 2.3 \text{ eV}$, можно заключить, что для алюминия $U_0 \approx 0.82E_{int}$.

Перейдем теперь к расчету влияния водорода на энергию генерации вакансий E_{int} . Водород в алюминии с вакансиями (или порами) может находиться в трех положениях: в октаэдрических пустотах кристалла, в тетраэдрических пустотах кристалла и внутри вакансий. Расчеты показывают, что самое выгодное положение атома водорода в вакансии находится вблизи тетраэдрических пустот по внутреннему периметру вакансии (или поры). Если только один атом Al был вырван из решетки (например, как показано на рис. 1), то таких пустот в вакансии восемь. При переходе атома H из кристалла в вакансию выделяется энергия. Если

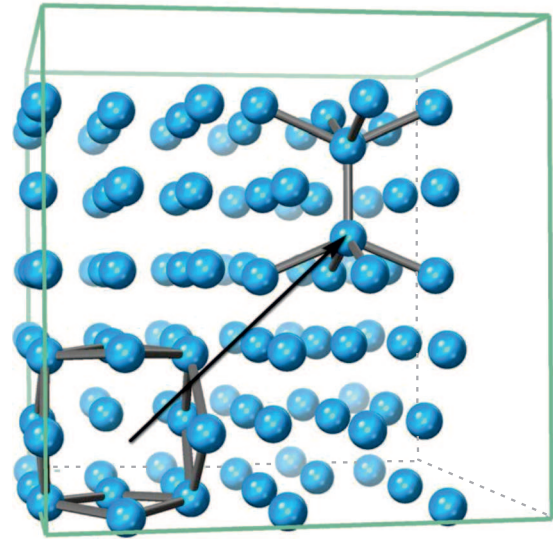


Рис. 1. Процесс генерации вакансий по Френкелю в чистом алюминии. Атом Al перемещается из узла гранецентрированной решетки в междоузлие с образованием симметричного кластера из десяти атомов. Энергия активации перемещения атома Al в междоузлие равна $E_{int} = 2.8 \text{ eV}$.

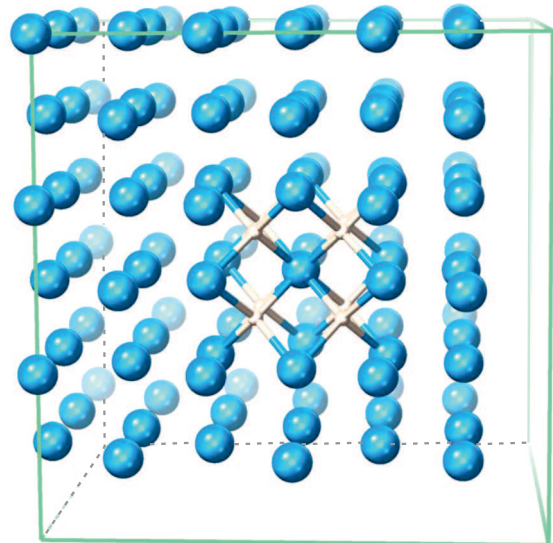


Рис. 2. Атом Al, вокруг которого в восьми тетраэдрических пустотах находятся восемь атомов H. Длина связей Al–H равна 1.88 \AA .

атом был в тетраэдрической пустоте, то выделяется 0.27 eV ; если в октаэдрической, то 0.48 eV . Эта энергия добавляется к тепловой энергии атома алюминия и повышает вероятность разрушения его связей, особенно при механической нагрузке. В терминах кинетической теории разрушения данная энергия уменьшает энергию активации разрушения U_0 (или энергию генерации вакансий), определяющую время разрушения (1). Более того, если атомов H много, то сразу несколько

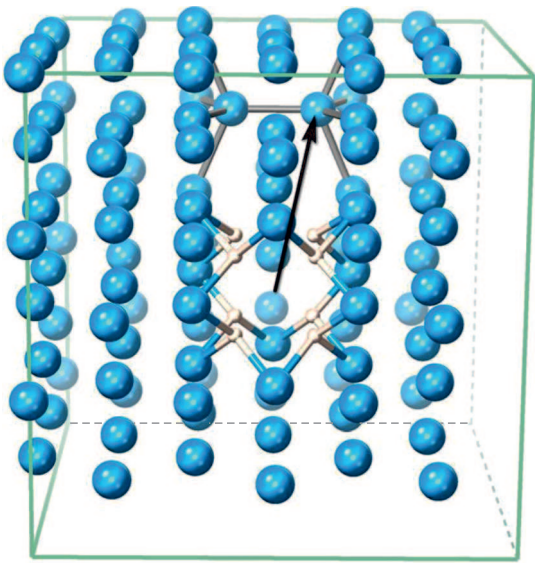


Рис. 3. Процесс генерации вакансий по Френкелю в алюминии с растворенным в нем водородом. В междоузлие перемещается атом Al, который был окружен восьмью атомами водорода. Энергия активации перемещения атома Al в междоузлие равна $E_{int,8H} = 0.8 \text{ eV}$. Каждый атом H внутри образовавшейся вакансии находится на равном расстоянии от трех атомов Al. Длина связей Al–H равна 1.83 \AA .

атомов H могут обступить атом алюминия и помочь ему вырваться из решетки за счет тепловых флуктуаций. Расчеты показывают, что максимальное число атомов H, которые могут принять участие в этом процессе, равно восьми (по числу тетраэдрических пустот вокруг одного атома). Участие дополнительных атомов H энергетически невыгодно. На рис. 2 изображено исходное положение кристалла, когда восемь атомов H окружили атом Al (длина связей Al–H равна 1.88 \AA). Положение этого атома в кристаллической решетке значительно ослаблено, и энергия, необходимая для его перемещения в междоузлие, теперь значительно меньше и равна $E_{int,8H} = 0.8 \text{ eV}$. Конечная конфигурация атомов после перемещения данного атома Al в междоузлие изображена на рис. 3. Таким образом, энергия генерации вакансий уменьшилась на величину $\Delta E_{int,8H} = 2.8 - 0.8 = 2.0 \text{ eV}$, т.е. на 71%. Однако такой результат справедлив лишь в том случае, если каждый атом алюминия в кристалле окружен восьмью атомами H. Разумеется, это не так, поэтому требуется учесть энтропийный вклад водорода.

Пусть α — отношение числа атомов Al к числу атомов H. Будем считать $\alpha \gg 1$, тогда для однородного кристалла вероятность того, что вблизи данного атома Al находятся n атомов H, равна α^{-n} . Соответственно время водородного растрескивания алюминия (1) будет больше в α^n раз, что эквивалентно увеличению U_0 на энтропийное слагаемое $k_B T n \ln \alpha$. Окончательно энергия активации разрушения, связанного с тем, что атом Al

был окружен n атомами H, равна

$$U_{nH} = U_0 - 0.82 \Delta E_{int,nH} + k_B T n \ln \alpha. \quad (2)$$

Метод функционала плотности с использованием метафункционала SCAN дает почти линейную зависимость $\Delta E_{int,nH}$ от n при n , изменяющемся от 1 до 8. В частности, при $n = 1$ $\Delta E_{int,1H}$ равно 10%, при $n = 8$ $\Delta E_{int,8H}$ равно 71% от $E_{int} = 2.8 \text{ eV}$. Таким образом, U_{nH} также уменьшается в зависимости от n почти линейно, поэтому наиболее вероятным является случай $n = 8$.

Важно отметить, что два последних слагаемых в формуле (2) при комнатной температуре и $\alpha \approx \exp(8) \approx 3 \cdot 10^3$ в сумме дают примерно нуль. Иными словами, при критической мольной доле водорода порядка $3 \cdot 10^{-4}$ и менее он практически не влияет на время растрескивания при комнатной температуре. При комнатной температуре и $\alpha = 10^2$, что примерно соответствует пределу растворимости водорода в жидком алюминии при температуре плавления, имеем $U_{1H} = 2.2 \text{ eV}$, $U_{8H} = 1.6 \text{ eV}$. Таким образом, эффективная энергия активации водородного растрескивания алюминия в данном случае будет равна 1.6 eV . Из формулы (1) следует, что при отсутствии внешнего механического напряжения алюминиевый образец, содержащий 1% атомов водорода, растрескается за $0.6 \cdot 10^{15} \text{ s}$, а при нагрузке 20 kg/mm^2 — за $1.3 \cdot 10^6 \text{ s}$ (примерно 0.5 года). Без водорода за такое же время образец растрескался бы при нагрузке 50 kg/mm^2 .

Таким образом, в работе методом функционала плотности рассчитана энергия генерации вакансий в алюминии в присутствии водорода. Показано, что наиболее вероятный путь образования вакансии состоит в перемещении атома алюминия, который окружен восьмью атомами водорода, в междоузлие. Выведена формула для энергии активации разрушения в присутствии водорода с учетом энтропийных эффектов. Показано, что в однородном образце даже небольшая концентрация водорода приводит к уменьшению в несколько раз величины механического напряжения, необходимого для разрушения образца.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Grushko O., Ovsyannikov B., Ovchinnikov V. Aluminum-lithium alloys. Process metallurgy, physical metallurgy, and welding. Boca Raton: CRS Press, Taylor & Francis Group, 2017. 308 p.
- [2] Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting aluminum alloys. Amsterdam: Elsevier, 2007. 530 p.
- [3] Verners O., Psofogiannakis G., van Duin A.C.T. // Corrosion Sci. 2015. V. 98. P. 40–49. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.05.008
- [4] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Key Eng. Mater. 2013 V. 528. P. 145–164. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.528.145

- [5] *Индейцев Д.А., Осипова Е.В.* // ДАН. 2011. Т. 440. С. 472–475. DOI: 10.1134/S1028335811100028
- [6] *Индейцев Д.А., Осипова Е.В.* // ДАН. 2013. Т. 449. С. 286–289. DOI: 10.1134/S1028335813030087
- [7] *Индейцев Д.А., Осипова Е.В., Полянский В.А.* // ДАН. 2014. Т. 459. С. 294–297. DOI: 10.1134/S1028335814110093
- [8] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [9] NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. N.Y., 1998. DOI: 10.18434/T42S31
- [10] *Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 036402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036402
- [11] *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169