

УДК 539.219 : 539.32

© 1990

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МОДУЛИ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ПЕРЕХОДНЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ

*В. Г. Барьяхтар, Е. В. Зароченцев, В. В. Колесников*

Проведен теоретический анализ влияния водорода на модули всестороннего сжатия 3d-металлов. В приближении МТ-потенциала модуль сжатия простым соотношением связан с электронной плотностью в межатомной области кристалла. Полученное соотношение применимо как к идеальному металлу, так и к металлу при наличии в нем примесей. Показано, что для металлов начала 3d-ряда водород приводит к резкому росту модуля сжатия; в конце ряда влияние водорода более слабое.

Проблемы, связанные с системами металл—водород, носят в настоящее время многоплановый характер и содержат как фундаментальный, так и прикладной аспекты [1]. Первый из них обусловлен простотой электронного строения атома водорода и связанной с этим надеждой корректного анализа на микроуровне широкого круга вопросов, имеющих важное значение для современной физики конденсированного состояния вещества и общей теории сплавов. Прикладной аспект в основном связан с выяснением механизмов хорошо известного явления водородной хрупкости (ВХ) металлов [2, 3] и недавно открытого нового явления водородного износа (ВИ) [4], в процессе которого происходит аномально высокое, часто катастрофическое, разрушение поверхности металлов при трении в присутствии водорода. Феноменологические проявления этих эффектов отличаются сложностью и многообразием: сильной зависимостью от температуры и скорости деформации, от условий наводороживания металла и характера распределения водорода в образце, а также от типа металла и многих других факторов. Все это затрудняет сопоставление и обобщение результатов экспериментов, выполненных различными авторами [3]. Отражением отмеченной сложности явлений ВХ и ВИ является обилие гипотез и представлений о характере влияния водорода на механические свойства металлов. В частности, для объяснения ВХ в настоящее время наиболее широкую популярность получили три гипотезы: гипотеза молекулярного давления, адсорбционная гипотеза и гипотеза, основанная на блокировке водородом движущихся дислокаций [2, 3]. Первая из них процесс разрушения металла связывает с высоким давлением скапливающегося в микропорах молекулярного водорода, вторая рассматривает водород как поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностную энергию металла, что, согласно критерию Гриффитса [3], приводит к понижению прочности. И наконец, согласно последней гипотезе, влияние водорода сводится к торможению дислокаций благодаря образованию вблизи них примесных атмосфер, препятствующих пластификации металла. Ни одна из этих гипотез так и не стала до настоящего времени теорией ВХ, так как каждая из них позволяет непротитворечно описать лишь узкий круг экспериментов, связанных с явлением ВХ. Попытка выхода за его рамки, как правило, приводит к серьезным противоречиям. Так, гипотеза молекулярного давления требует давлений водорода более  $10^3$  атм, хотя известно, что рост трещины в напряженном

металле может быть инициирован уже при кратковременном контакте с газообразным водородом при давлениях, не превышающих нескольких мм рт. ст. [5]. Для объяснения этих явлений привлекается адсорбционная гипотеза, в которой, однако, остается неясным физический смысл входящей в критерий разрушения поверхностной энергии. Ее изменение в присутствии водорода, вероятно, феноменологически отражает специфику процессов взаимодействия водорода с металлом в устье растущей трещины. Детальный анализ гипотез о механизмах ВХ выполнен в работе [5], где показано, что многие физические факторы, влияющие на процесс и привлекавшиеся ранее для объяснения явления ВХ, носят второстепенный характер. Основным, по мнению автора [5], является влияние водорода на отношение  $\sigma_0/\tau_0$  критических нормального  $\sigma_0$  и тангенциального  $\tau_0$  напряжений. В сталях, например, внедрение водорода приводит к снижению  $\sigma_0/\tau_0$ , что затрудняет пластификацию и способствует разрыву межатомных связей в направлении роста трещины. Перспективность этой гипотезы по сравнению с описанными выше состоит в том, что в ее основу положены не феноменологические следствия какого-либо конкретного класса экспериментов, а физические представления, касающиеся природы межатомных связей в системах металл—водород. Поэтому анализ явления ВХ и ВИ, на наш взгляд, состоит в исследовании, исходя из первых принципов, механических свойств металлов, в частности их упругих модулей в присутствии водорода. Наибольший практический интерес представляют переходные металлы, являющиеся основой многих конструкционных материалов.

Известные в настоящее время экспериментальные данные по влиянию водорода на упругие свойства  $3d$ - и  $4d$ -металлов немногочисленны и в основном относятся к гидридообразующим металлам, расположенным в начале  $3d$ - и  $4d$ -рядов. В твердых разбавленных растворах водорода в V, Nb и Ta наблюдается линейный рост модулей Юнга с ростом концентрации водорода [2, 3] и делается вывод, что атомы водорода в этих металлах «цементируют» решетку матрицы. Для конца ряда переходных металлов известны только эксперименты в Pd [2]. Водород здесь приводит к уменьшению модуля Юнга. Прямых данных о влиянии водорода на упругие модули железа и сталей нет. Однако при объяснении экспериментов по ВХ часто делается предположение об ослаблении межатомных связей в железе при наличии водорода [3]. Явление ВХ при этом на микроуровне иногда трактуется как результат пластификации металла в устье трещины.

В настоящей работе проведено теоретическое рассмотрение влияния водорода на статические модули всестороннего сжатия  $B$  переходных  $3d$ -металлов. Для идеальных металлов проблема расчетов модулей сжатия, исходя из первых принципов, анализировалась в [6].

Для расчета  $B$  удобно воспользоваться теоремой вириала [7], которую запишем в виде

$$E + T = -3\Omega (dE/d\Omega), \quad (1)$$

где  $T$ ,  $E$  — кинетическая и полная энергия электронной подсистемы металла;  $\Omega_0$  — равновесный объем. Дифференцируя (1) по  $\Omega$ , находим в положении равновесия

$$B = - \frac{1}{3} \frac{dT}{d\Omega} \Big|_{\Omega_0}. \quad (2)$$

Это соотношение можно упростить, если воспользоваться квазиклассическим приближением для кинетической энергии [7]

$$T = C_k \int \rho^{5/3}(r) d^3r, \quad (3)$$

где  $\rho(r)$  — электронная плотность в твердом теле; постоянная  $C_k = = 0.3 (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$  ат. ед. Для исследования характера поведения модуля  $B$  в ряду переходных металлов в присутствии водорода применимость

выражения (3) можно оправдать тем, что, как будет видно ниже, величина  $B$  определяется в основном электронной плотностью в межатомной области, где  $\rho(\mathbf{r})$  меняется достаточно плавно.

Все численные расчеты, проведенные в настоящей работе, выполнены на основе МТ-приближения для кристаллического потенциала [6, 8, 9]. При этом (3) приобретает вид

$$T = C_k \left[ \int_{\Omega_c} \rho_c^{3/2} d^3r + \sum_l \int_{\Omega_l} \rho_l^{3/2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d^3r \right], \quad (3a)$$

в котором  $\rho_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$  — электронная плотность внутри  $l$ -й МТ-сферы, расположенной в точке  $\mathbf{R}_l$  (ее объем  $\Omega_l$ );  $\rho_c$  — постоянная плотность в межатомной области  $\Omega_c = \Omega_0 - \sum_l \Omega_l$ .

При варьировании  $T$  по объему кристалла  $\Omega$  объемы сфер  $\Omega_l$  будем считать неизменными, а сферы некасающимися (это предположение не имеет принципиального значения). Изменение объема  $d\Omega$  в этом случае совпадает с  $d\Omega_c$ . Изменение кинетической энергии  $dT$  обусловлено как изменением объема межатомной области, так и вариацией электронной плотности  $\delta\rho(\mathbf{r})$ , возникающей при сжатии либо расширении. С учетом сказанного выражение для  $dT$  можно записать в следующем виде:

$$dT = C_k \left[ \rho_c^{3/2} d\Omega_c + \frac{5}{3} \int_{\Omega_c} \rho_c^{3/2} \delta\rho_c d^3r + \frac{5}{3} \sum_l \int_{\Omega_l} \rho_l^{3/2} \delta\rho_l d^3r \right]. \quad (4)$$

Далее будем считать, что основные изменения плотности в МТ-сферах  $\delta\rho_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$  сосредоточены вблизи их границ. Это предположение основано на том, что форма электронной плотности во внутренней области МТ-сфер определяется глубоким атомным потенциалом и относительно слабо меняется при сжатии. Кроме того, основные изменения кристаллического потенциала при сжатии должны быть сосредоточены в межатомной области. Изменение же электронной плотности  $\delta\rho(\mathbf{r})$ , описывающее отклик на указанное возмущение потенциала, должно быть также локализовано в межатомной области. Степень его локализации определяется радиусом экранирования  $\lambda$ , который в металлах составляет величину порядка 1 ат. ед. Поэтому использованное в работе приближение для  $\delta\rho(\mathbf{r})$  будет выполняться тем лучше, чем меньше параметр  $\lambda$ .

Утверждение о форме искаженной плотности  $\delta\rho(\mathbf{r})$  фактически основывается на короткодействующем характере потенциалов экранированных ионов, имеющем место для всех металлов. Поэтому для наших целей будет достаточно проиллюстрировать выполнение этого утверждения для  $\delta\rho(\mathbf{r})$  в теории линейного отклика в методе псевдопотенциала. В качестве примера выберем Al.

Электронная плотность на отдельном ионе может быть записана как

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \rho(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (5)$$

где

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{\pi(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} V_0(\mathbf{q}), \quad \varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \pi(\mathbf{q}), \quad \pi(\mathbf{q}) = \pi_0(\mathbf{q}) \left[ 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} G(\mathbf{q}) \pi_0(\mathbf{q}) \right]^{-1}. \quad (6)$$

Здесь  $\pi_0(\mathbf{q})$  — функция Линхарда [7]. В приближении, например, Гелдарта—Воско [10]

$$G(\mathbf{q}) = 0.5q^2 (q^2 + \zeta k_F^2)^{-1}, \quad \zeta = 2(1 + 0.0155/k_F)^{-1}.$$

Электронная плотность валентных электронов в металле есть сумма соответствующих плотностей экранированных ионов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{l}}) = \sum_{\mathbf{g}} \frac{\rho(\mathbf{g})}{\Omega_0} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}), \quad (7)$$

где  $\rho(\mathbf{g})$  определено в (6). В качестве  $V_0(\mathbf{q})$  можно выбрать модельный потенциал [10]

$$V_0(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi z e^2}{q^2} \left[ (1 + u_0) \cos(qr_0) - u_0 \frac{\sin(qr_0)}{qr_0} \right] \exp \left[ -\xi \left( \frac{q}{2k_F} \right)^4 \right].$$

Для численных расчетов были использованы следующие параметры [11] для Al:  $z=3$ ;  $\Omega_0=110.7$  ат. ед.,  $k_F=0.929$  ат. ед.,  $u_0=-1.215$ ,  $r_0=2.464$  ат. ед.,  $\xi=0.03$ . При расчете суммы по  $\mathbf{g}$  в (7) было использовано семь координационных сфер обратной решетки Al (ОЦК) и выражение (7)

усреднялось по углам  $\mathbf{r}$ , что отвечает идеологии МТ-потенциала. Расчеты были выполнены для двух значений постоянной решетки: для равновесного  $a_0=7.622$  ат. ед. и  $a=0.9a_0$ .

Результаты численных расчетов плотностей показаны на рис. 1. Видно, что форма искаженной плотности находится в хорошем качественном согласии с приближением, заложенным в работе: наибольшие изменения, достигающие 50% в  $\delta\rho(\mathbf{r})$ , возникают в периферийной области, вблизи

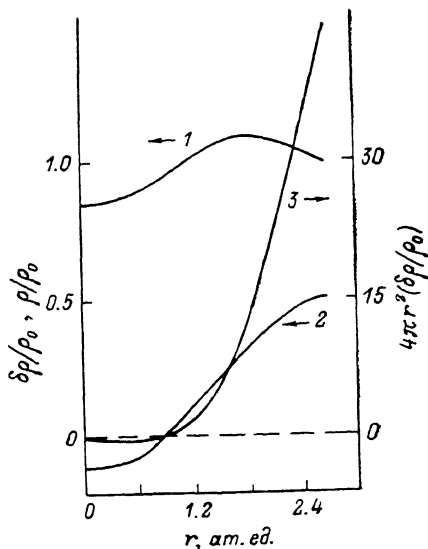


Рис. 1. Пространственное распределение электронной плотности в алюминии.

1 — отношение плотности в кристалле  $\rho(\mathbf{r})$  к однородной плотности  $\rho_0$ , 2 — относительное изменение плотности валентных электронов, 3 — величина  $4\pi r^2 \delta\rho/\rho_0$ .

границы ячейки. Изменения во внутренней области не превышают 10%, и из нее происходит небольшое вытекание заряда. Наиболее явно применимость сделанного приближения иллюстрируется кривой 3 (рис. 1), показывающей поведение величины  $4\pi r^2 \delta\rho(\mathbf{r})$ . Именно она фигурирует в последнем интеграле в выражении (4). Резкий взлет функции  $4\pi r^2 \delta\rho(\mathbf{r})$  вблизи границы МТ-сферы позволяет приближенно вынести более гладкую функцию  $\rho^{2/3}(\mathbf{r})$  из-под интеграла, записав приближенно

$$\int_{\Omega_l} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) \delta\rho_l(\mathbf{r}) d^3r \approx \rho^{2/3}(b_l) \int_{\Omega_l} \delta\rho_l(\mathbf{r}) d^3r,$$

$b_l$  — радиус  $l$ -й МТ-сферы.

Воспользуемся теперь условием непрерывности плотности на границе МТ-сфер (в МТ-приближении оно выполняется приближенно) и условием сохранения заряда при сжатии

$$\rho_l(b_l) = \rho_c, \\ \int_{\Omega_c} \delta\rho_c(\mathbf{r}) d^3r + \sum_l \int_{\Omega_l} \delta\rho_l(\mathbf{r}) d^3r = -\rho_c d\Omega_c.$$

Последнее соотношение с учетом сделанных выше приближений позволяет из (4) определить производную

$$\frac{dT}{d\Omega} \Big|_{\Omega_c} = -\frac{2}{3} C_k \rho_c^{5/3}. \quad (8)$$

Для модуля  $B$  отсюда получается простое выражение, содержащее лишь плотность  $\rho_c$  электронов в межатомной области

$$B = \frac{2}{9} C_k \rho_c^{5/3}. \quad (9)$$

Заметим, что выражение, аналогичное (9), для идеального металла, как следует из проделанного выше вывода, можно получить не используя МТ-приближение для потенциала. В этом случае в (9) будет вместо средней электронной плотности  $\rho_c$  в межатомной области фигурировать электронная плотность на границе ячейки Вигнера—Зейтца. На существование эмпирической зависимости от этой плотности модуля сжатия указывалось в [12].

По характеру зависимости от электронной плотности соотношение (9) совпадает с известным из теории Ферми-жидкости результатом Бардина—Пайнса для сжимаемости (правило сумм для сжимаемости см. [10]). Однако соотношение (9) имеет более

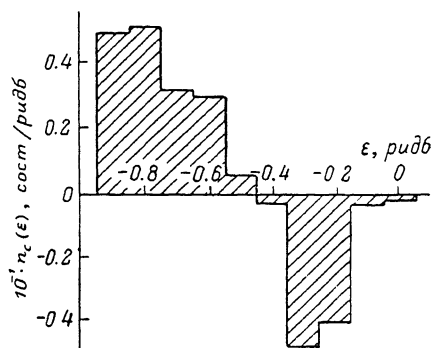


Рис. 2. Гистограмма изменения плотности электронных состояний  $n_c(\epsilon)$  в межатомной области фрагмента  $\text{Cr}_{14}\text{H}$ .

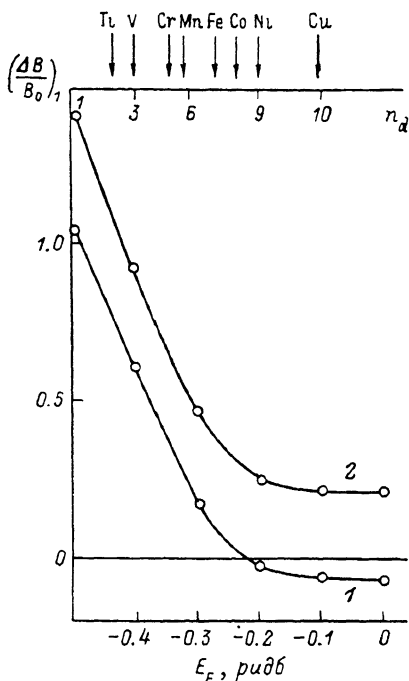


Рис. 3. Относительное изменение модулей всестороннего сжатия  $(\Delta B/B_0)_1$  гидридов переходных  $3d$ -металлов в зависимости от числа  $n_d$   $d$ -электронов на атом с учетом (1) и без учета (2) дилатации решетки матрицы.

Вверху показаны значения числа  $d$ -электронов для атомов  $3d$ -ряда во фрагменте.

общий характер, так как при его выводе не делалось предположений о виде энергетического спектра электронов в твердом теле, и поэтому оно может быть использовано не только для простых, но и для переходных металлов, а также для их сплавов и твердых растворов. Последнее утверждение следует из того, что при выводе (9) твердое тело не предполагалось идеальным.

Таким образом, согласно (9), интересующая нас проблема влияния водорода на сжимаемость  $\chi = B^{-1}$  металлов сводится к исследованию обусловленных водородом изменений электронной плотности в межатомной области. В настоящей работе использованы результаты численных расчетов электронной структуры водорода в хrome [8, 9], выполненные самосогласованным методом фрагментов [13] для фрагмента  $\text{Cr}_{14}\text{H}$  и моделирующего межузельный атом водорода в решетке металла. Из этих расчетов была определена средняя по объему плотность электронных состояний  $n_c(\epsilon)$  в межатомной области фрагмента. Ее изменение при внедрении водорода приведено на рис. 2. В области ниже дна  $d$ -полосы происходит возрастание плотности состояний  $n_c(\epsilon)$ , отражающее образование химической связи водорода с металлом [8, 9]. Внутри же  $d$ -полосы водород вы-

зывает уменьшение плотности состояний  $n_c(\epsilon)$ . Из сказанного ясно, что наибольших изменений заряда

$$\Delta Q_c = \int_{E_0}^{E_F} d\epsilon n_c(\epsilon) \quad (10)$$

( $E_F$ ,  $E_0$  — энергии Ферми и дна валентной полосы) в межатомной области и, следовательно, модуля сжатия металлов в присутствии водорода следует ожидать в начале  $3d$ -ряда. По мере заполнения  $d$ -полосы должен происходить резкий спад как  $\Delta Q_c$  (10), так и  $B$  (9).

При малых концентрациях водорода  $c_H$  относительное изменение модуля  $B$  пропорционально  $c_H$ , т. е.

$$\Delta B/B_0 = c_H \tilde{c} (\Delta B/B_0)_1. \quad (11)$$

На рис. 3 показано поведение величины  $(\Delta B/B_0)_1$  для  $3d$ -металлов в зависимости от числа  $n_d$   $d$ -электронов на атом (или от  $E_F$ ). Эта зависимость получена в результате модельного расчета в предположении, что форма  $n_c(\epsilon)$  для хрома (рис. 2) остается неизменной в процессе заполнения  $d$ -полосы. Учитывая грубость использованных приближений, полученные результаты носят полукваколичественный характер и могут служить оценкой характера и величины эффектов, связанных с влиянием водорода на модуль сжатия металлов. Общий вывод о максимальном увеличении  $B$  из-за присутствия водорода в начале  $3d$ -ряда переходных металлов сохраняется и в более точных расчетах.

Как видно из рис. 3, 2, хотя при заполнении  $d$ -полосы и происходит резкий спад величины  $(\Delta B/B_0)_1$ , но она при всех  $n_d$  остается положительной. Ввиду того что при больших  $n_d$  значения  $(\Delta B/B_0)_1$  относительно невелики, в этой области следует ожидать максимального влияния сделанных выше приближений на полученные результаты и неучтенных физических факторов. При этом  $(\Delta B/B_0)_1$  может стать отрицательной, в частности, благодаря дилатации металла, которая в присутствии водорода значительна [1]. Ее можно приближенно учесть в предлагаемой модели, если уменьшить относительное изменение плотности в межатомной области в присутствии водорода на величину  $c_H (\Delta \Omega_H/\Omega_0)$  ( $\Delta \Omega_H/\Omega_0$  — относительное изменение объема ячейки металла для  $c_H=1$ ). Если использовать типичное значение  $\Delta \Omega_H/\Omega_0=0.15$  [1] для переходных металлов, то зависимость  $(\Delta B/B_0)_1$  приобретает вид (рис. 3, 1). Величина  $(\Delta B/B_0)_1$  для  $n_d > 7-8$  при этом становится отрицательной (для железа  $n_d \sim 7$  [6]).

Полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что максимального упрочнения  $3d$ -металлов в присутствии водорода, если его связывать с изменением упругого модуля  $B$ , следует ожидать в начале  $3d$ -ряда ( $V$ ,  $Ti$ ). Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными, о которых говорилось выше, а также с последними теоретическими исследованиями [14], где делается качественный вывод об уменьшении сжимаемости для гидридов III, IV групп переходных металлов и ее росте для металлов VI и VIII групп.

Авторы выражают благодарность Е. П. Троицкой и В. П. Сафронову за полезные обсуждения при подготовке работы к печати.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Водород в металлах. Т. 1, 2 / Под ред. Г. Алефельда, М. Фелькля. М., 1981. 474 с.
- [2] Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. Н. Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов. М., 1985. 232 с.
- [3] Гаркунов Д. Н. Триботехника. М., 1985. 424 с.
- [4] Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металлов. М., 1979. 221 с.
- [5] Швед М. М. // ФХММ. 1981. Т. 17. № 1. С. 11—16.
- [6] Мильман В. Ю., Антонов В. Н., Немошкаленко В. В. // ФММ. 1988. Т. 66. № 1. С. 24—33.

- [7] Достижения электронной теории металлов. Т. 2. / Под ред. П. Цише, Г. Леманна. М., 1984. 279 с.
- [8] Павлов А. Н., Положенцев Е. В., Колесников В. В. // ФММ. 1983. Т. 56. № 5. С. 896—901.
- [9] Саченко В. П., Колесников В. В., Положенцев Е. В., Павлов А. Н. // Рентгеновские спектры и химическая связь. Владивосток, 1986. С. 45—57.
- [10] Бровман Е. Г., Каган Ю. М. // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 369—426.
- [11] Сафронов В. П. // Автореф. канд. дис. Донецк, 1976. 18 с.
- [12] Lee H. M. // J. Mat. Sci. 1979. V. 14. P. 1002—1006.
- [13] Колесников В. В., Положенцев Е. В., Винокурцев В. В. // Деп. ВИНТИ. 1980. № 3914-80. Деп. 30 с.
- [14] Соменков В. А., Иродова А. В., Шильштейн С. Ш. // ФММ. 1988. Т. 65. № 1. С. 132—136.

Донецкий физико-технический институт  
АН УССР

Поступило в Редакцию  
27 марта 1990 г.

