

УДК 669.14:669.788.001.5

Ткаченко К.И.<sup>1</sup>, Гаврилова В.Г.<sup>2</sup>, Русецкий В.А.<sup>3</sup>, Григорьева М.А.<sup>4</sup>

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА В $\alpha$ Fe-H ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

*Выполнен сравнительный анализ уровня дальнего действия сил межатомной связи в твердом растворе водорода в  $\alpha$  Fe. Установлено, что за пределами 1-й координационной сферы смещения атомов железа за счет ионного взаимодействия существенно (в  $\sim 5$  раз) превышает уровень смещения, имеющего место в результате сил деформационного происхождения.*

Согласно общепринятому мнению водород, растворенный в кристаллической решетке металла, находится в нем в ионизированном состоянии, занимая междоузельные промежутки [1 – 3]. Взаимодействуя с окружающими атомами растворителя, водород вызывает их смещение, относительно положения равновесия, следствием чего является увеличение параметров решетки металла. По данным авторов [3, 4], концентрационное расширение  $\alpha$  Fe, связанное с растворением водорода, характеризуется относительно высоким значением его парциального молярного объема  $\bar{v}_H = 1,7 \div 2,0 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{ат}$ , что, по мнению [3, 5], является результатом возникновения дальнедействующих сил деформационного происхождения. Указывается, что величина смещения атомов растворителя при этом передается эстафетным путем и по мере удаления от внедренного атома (иона) водорода оно уменьшается по закону  $\sim 1/r^2$  [1]. Отметим для сравнения, что в случае металлического взаимодействия, снижение межатомных сил с ростом  $r$  пропорционально  $\sim 1/r^6$ , а в случае ионного взаимодействия это снижение пропорционально  $\sim 1/r$  [6].

Целью настоящей работы является расчетная оценка величины смещения атомов железа за пределами координационного многогранника при внедрении в центральную октапору атома (иона) водорода, с учетом указанных законов взаимодействия. При этом исходим из допущения, что находящийся внутри октапору атом водорода вызывает смещение контактирующих с ним атомов железа на величину  $u = r_H - r_H$ . Приняв значение радиусов атома водорода  $r_H = 0,30 \text{ \AA}$  и радиуса поры  $r_H = 0,194 \text{ \AA}$ , находим величину максимального смещения условной поверхности октаполости  $u_{\text{max}} = 0,106 \text{ \AA}$ . Согласно общепринятым положениям теории твердых растворов [6], межатомное взаимодействие включает металлическую и ковалентную, а также ионную и деформационную составляющие. В зависимости от атомных характеристик компонентов раствора, соотношение вкладов этих составляющих и их параметры могут изменяться в широких пределах, что обуславливает возможность изменения состояния твердых растворов: упорядочения, образование сегрегаций и кластеров, расслоения и др.

В случае раствора  $\alpha\text{Fe-H}$ , величину смещения, обусловленного взаимодействием водородного атома с атомами Fe, окружающими внедренный атом водорода, на расстоянии  $r$  в общем случае выразим в виде:

$$u(r) = \frac{B}{r^n}, \quad (1)$$

где  $B$  и  $n$  – постоянные величины.

---

<sup>1</sup>ПГТУ, аспирант

<sup>2</sup>ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

<sup>3</sup>ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

<sup>4</sup>ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

В соответствии со сказанным выше, значение  $n$  зависит от вида взаимодействия. Для случая ионного взаимодействия примем  $n = 1$ , для деформационного  $n = 2$  и для металлического  $n = 6$ . Сравнительную оценку характера изменения величины смещения  $u$  от расстояния  $r$  выполним, приняв что максимальное смещение  $u_{\max} = 0,106 \text{ \AA}$  на расстоянии  $r = r_H = 0,30 \text{ \AA}$  может быть достигнуто как в условиях только ионного или деформационного так и электронного взаимодействий. Тогда, для каждого из них соотношение (1) переписывается, соответственно, в виде:

$$u_H(r) = \frac{0,0318}{(r_H + k \cdot r_{Fe})}, \quad u_q(r) = \frac{0,00994}{(r_H + k \cdot r_{Fe})^2}, \quad u_M(r) = \frac{0,0000773}{(r_H + k \cdot r_{Fe})^6},$$

где  $k = 0,001; 0,002 \dots 3$

Из результатов выполненных оценочных расчетов, приведенных на рис.1, следует, что с увеличением расстояния от поверхности атома водорода в пределах  $r < r_{Fe}$  наиболее интенсивное снижение  $U$  наблюдается в случае преобладания металлического характера взаимодействия.

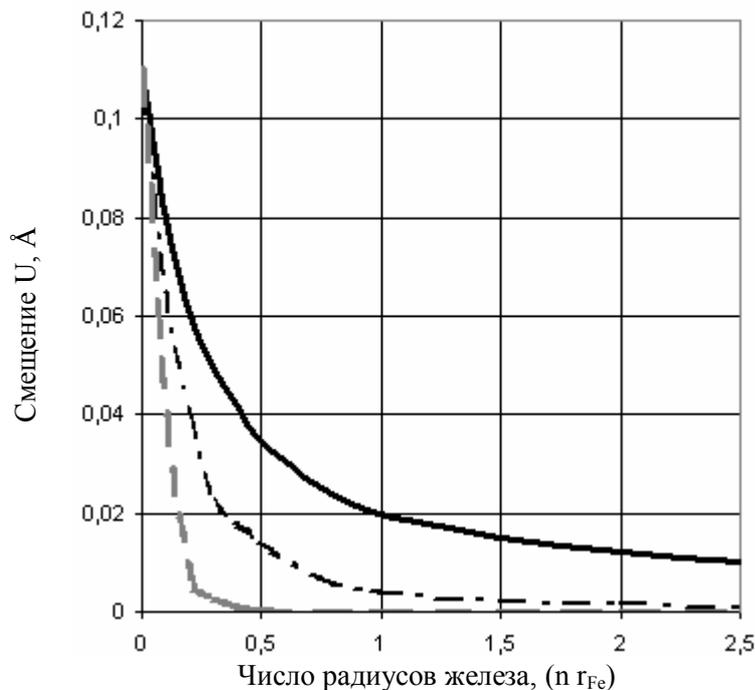


Рис. 1 – Изменение величины смещения атомов Fe в решетке  $\alpha$  Fe с увеличением расстояния от внедрённого атома водорода в случае: — — — — ионного взаимодействия;  
 - - - - деформационного;  
 — · — · — — металлического.

Величина смещения в этом случае снижается до нуля на расстоянии  $r \approx 0,5r_{Fe}$ . Деформационное взаимодействие характеризуется значительно менее интенсивным снижением смещения. Близкое к нулю значение  $u$  достигается при  $r \approx 2,5 r_{Fe}$ . Однако, наиболее высокий уровень дальнего действия, как видно из сравнения кривых на рис.1, наблюдается в случае преобладания ионного взаимодействия. Как известно [6], такой вид взаимодействия играет

существенную роль в твердых растворах, компоненты которого значительно различаются по уровню электроотрицательности. Согласно [7], значения электроотрицательностей железа и водорода равны, соответственно  $\chi_{\text{Fe}} = 1,64$  и  $\chi_{\text{H}} = 2,15$ . Воспользовавшись этими данными, с помощью выражения [6]

$$P \% = 16(\chi_{\text{H}} - \chi_{\text{Fe}}) + 3,5(\chi_{\text{H}} - \chi_{\text{Fe}})^2, \quad (2)$$

находим долю ионной связи в растворе Fe–H,  $P \approx 11 \%$ . Как видно, уровень ионного взаимодействия оказывается относительно невысоким, однако, учитывая дальнедействующий характер можно допустить возможность существенного влияния его на свойства Fe–H раствора.

#### *Выводы*

1. Оценочные расчеты смещения атомов Fe в решетке  $\alpha$  Fe под воздействием внедренного атома водорода в октапору дают основания считать, что доминирующую роль в концентрационном расширении ( $\alpha$  Fe–H)- раствора играет ионное взаимодействие; доля ионного взаимодействия в растворе Fe–H составляет  $\sim 11 \%$ .
2. Согласно выполненным расчетам величина смещения за счет ионного взаимодействия на расстоянии  $2r_{\text{Fe}}$  примерно в 5 раз превышает уровень смещения за счет деформационного взаимодействия.
3. Результаты исследования могут быть использованы для анализа процессов, связанных с флокенообразованием и водородной хрупкостью в стальном металлопрокате, а также при разработке мероприятий по предотвращению образования указанных дефектов.

#### *Перечень ссылок*

1. *Похмурський В.І.* Вплив, водню на дифузійні процеси в металах / *В.І. Похмурський, В.В. Федоров.* – Львів.: НАН України. ФХІ ім. Г.В. Карпенка, 1998. – 206 с.
2. *Максимов Е.Г.* Водород в металах / *Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов* // Успехи физических наук. – 1975. – № 3. – С. 385 – 412.
3. *Маклеллан Р.Б.* Термодинамика разбавленных твердых растворов внедрения / *Р.Б. Маклеллан* // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1970. – С. 330 – 335.
4. *Штремель М.А.* Прочность сплавов: в 2-х ч. / *М.А. Штремель* –М.: МИСИС, 1997. – Ч. 2 – 526 с.
5. Устойчивость фаз в металлах и сплавах / *Под ред. Каменецкой Д.С.* – М.: Мир. Дискуссия, 372 с.
6. *Блейкмор Дж.* Физика твердого тела / *Дж. Блейкмор.* – М.: Металлургия, 1972. – 487 с.
7. *Коулсон У.* Валентность / *У. Коулсон.* – М.: Мир, 1965. – 426 с.

Рецензент: В.Г. Ефременко  
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 23.01.2008