– 70) раз в зависимости от химического состава сплава. На рис.2 приведена кинетика изменения скорости коррозии титановых сплавов $K_м$, силицированных в порошках кремния, меди и цинка, при испытаниях в 80% - ной серной кислоте. Как видим, скорость коррозии в первые часы испытаний уменьшается по причине растворения включений и различного рода загрязнений, находящихся в поверхностном слое покрытия. При дальнейших испытаниях коррозия происходит с постоянной скоростью, что и показано на вставке в верхнем правом углу рис.2.

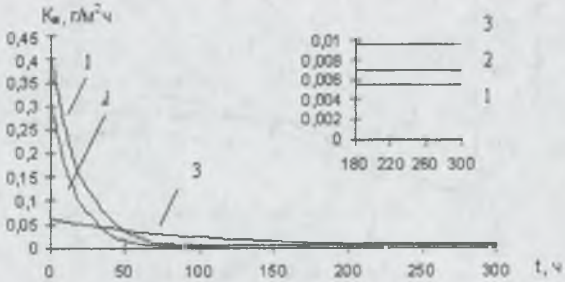

Рис. 2. Скорость коррозии титановых $K_м$ сплавов ВТ1-0 (1), ОТ4 (2) и ВТ14 (3), силицированных в порошках кремния, меди и цинка (80% -ная серная кислота)

Силицирование повысило износостойкость титана в условиях механического и фреттинг-коррозионного изнашивания по сравнению с оксидированием, карбооксидированием и азотонауглероживанием. При коррозионно-механическим изнашивании силицидные покрытия по износостойкости сравнимы с карбонитридными. Коэффициент трения силицированного титана в паре с бронзой составил 0,17, что сравнимо с коэффициентом трения титана после плазменного напыления карбида TiC, плакированного медью и никелем.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт 14.740.11.0062).

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПРЕДЕЛЫ ПРОЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ Al, Fe, Ni и Pd

Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н.

Институт механики УрО РАН, г. Ижевск,
inburn@mail.ru

Водород значительным образом изменяет свойства почти всех металлов. Исключение составляют Cu, Au, Ag и W, хотя, возможно, что при определенных условиях влияние водорода также имеет место. Говоря о влиянии водорода на свойства металлов, исследователи имеют в виду, прежде всего, явление водородного охрупчивания (ВО) металлических материалов.

ВО – это сложное комплексное явление, в котором реализуется один (или даже несколько) из перечисленных механизмов в зависимости от условий протекания ВО. Наибо-

лее сложный вопрос заключается в выявлении степени влияния того или иного механизма ВО на разрушение металла. Определенные выводы можно сделать из анализа теоретического предела прочности (ТПП) металлов и влиянии водорода на данную величину. Теоретический (идеальный) предел прочности можно определить как величину растягивающего напряжения, при котором кристаллическая решетка становится нестабильной [1]. Метод молекулярной динамики является приемлемым инструментом для расчета ТПП. В настоящей работе выполнен ряд молекулярно-динамических расчетов, направленных на исследование влияния водорода на теоретическую прочность кристаллов Al, Fe, Ni, Pd при комнатной температуре. Все расчеты выполнены методом классической молекулярной динамики с применением программного пакета LAMMPS [2] и пакета MDOMP, разработанного в Институте механики Уральского отделения РАН. Для моделирования выбирался кристалл чистого металла с периодическими граничными условиями, проекция которого изображена на рис.1. Такая система содержит ~16000 атомов. В обозначенную область (с размером Z, несколько превышающим радиус обрезания потенциала R_C =5-7 Å) внутри кристалла помещались атомы водорода. Для случая ОЦК-решетки Fe атомы H помещались в тетрапоры, для случая ГЦК-решетки Ni, Al, Pd атомы H помещались в октапоры. Концентрация водорода в данной области соответствует 50 ат. % (равное количество атомов металла и водорода), что принимается как максимально возможная локальная концентрация водорода в металле.

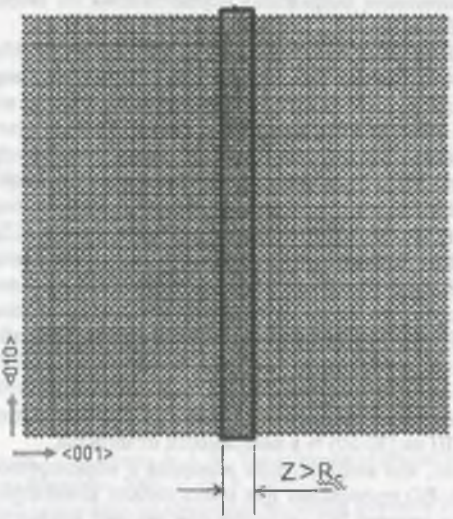

Рис. 1. Проекция кристалла, предназначенного для измерения диаграмм растяжения

Для моделирования системы Al-H применялись кристаллы, содержащие 4600 атомов (4000 атомов Al, 600 атомов H). Только при таких размерах системы образовывался твердый раствор Al(H). Необходимость малых размеров обусловлена крайне низкой растворимостью водорода в алюминии. При большем размере кристаллов нам не удалось получить необходимый твердый раствор, а под воздействием водорода образовывались поры, содержащие атомы H. В настоящей работе рассматривалась только ситуация влияния водорода на диаграммы растяжения при образовании водородом пересыщенных твердых растворов.

Для расчета сил межатомного взаимодействия в системах Fe, Ni, Pd и системах Fe–H, Ni–H, Pd–H применялся метод погруженного атома (EAM-потенциал). Для систем Fe и Fe–H применялся потенциал [3], для систем Ni, Ni–H – [4], для систем Pd и Pd–H – [5]. Для моделирования систем Al и Al–H применялся ADP-потенциал, взятый из работы [6].

Расчеты проведены в следующем порядке.

1. Релаксация (оптимизация) систем в течение 10 000 молекулярно-динамических (МД) шагов методом молекулярной статики (на каждом МД-шаге производится обнуление скоростей частиц).

2. Нагрев системы до $T = 300\,\mathrm{K}$, затем выдержка в течение 30 000 МД-шагов в приближении статистического NPT-ансамбля ($N = const$, $P_{11} = 0\,\mathrm{MPa}$, $P_{22} = 0\,\mathrm{MPa}$, $P_{33} = 0\,\mathrm{MPa}$, $T = 300\,\mathrm{K}$).

3. Фиксация линейного размера кристалла вдоль направления [001]. Выдержка в течение 30 000 МД-шагов в приближении статистического NPT-ансамбля ($N = const$, $P_{11} = 0\,\mathrm{MPa}$, $P_{22} = 0\,\mathrm{MPa}$, $T = 300\,\mathrm{K}$).

4. Растяжение кристаллов на 1 % вдоль направления [001] с последующей фиксацией размера в течение 30 000 МД-шагов.

Деформация осуществлялась путем изменения линейного размера расчетной области вдоль направления деформации и соответствующего масштабирования координат атомов. Расчет механического напряжения осуществлялся по теореме вириала с учетом кинетического вклада атомов.

Полученные диаграммы растяжения приводятся на рис. 2. Согласно определению, теоретический предел прочности соответствует максимуму на таких диаграммах. Таким образом, теоретический предел прочности при растяжении вдоль направления типа [100] составляет: 11 ГПа, 8 ГПа, 7,5 ГПа, 9,5 ГПа для Ni, Pd, Al, Fe соответственно. Резкое снижение кривой для чистых кристаллов после достижения ТПП обусловлен появлением пластической деформации, которая проявляется в виде упругих двойников.

При растяжении систем, содержащих водород, атомы примеси образуют пересыщенный твердый раствор в области Z, обозначенной на рисунке 1. Диффузии почти не наблюдается, что, вероятно, связано с малыми временами моделирования и пренебрежением квантовыми эффектами, проявляющимися в процессе диффузии легких примесей. Такое поведение систем продолжается до достижения максимума на диаграммах растяжения. После достижения ТПП (несмотря на тот факт, что понятие ТПП обычно применяется для идеальных кристаллов) наблюдается сильное локальное искажение (разупорядочение) структуры, которое начинается с образования нанометровых неустойчивых двойников.

Из анализа диаграмм растяжения систем, содержащих водород, видно, что атомы примеси снижают ТПП на (30-50) % в зависимости от металла.

Стоит отметить, что концентрация водорода в моделируемых кристаллах крайне высока. На практике, ВО происходит при очень низких концентрациях водорода. Общепринято, что в сталях явление ВО случается при средней концентрации водорода по образцу ~10 ат. ppm. При этом в вершинах трещин концентрация водорода выше на два порядка, то есть ~ 10^3 ат. ppm. При столь низких концентрациях водорода в модели никаких изменений в диаграммах растяжения не обнаружено. В рассмотренной модели средняя концентрация водорода составляет 10^5 ат. ppm, локально - 10^6 ат. ppm.

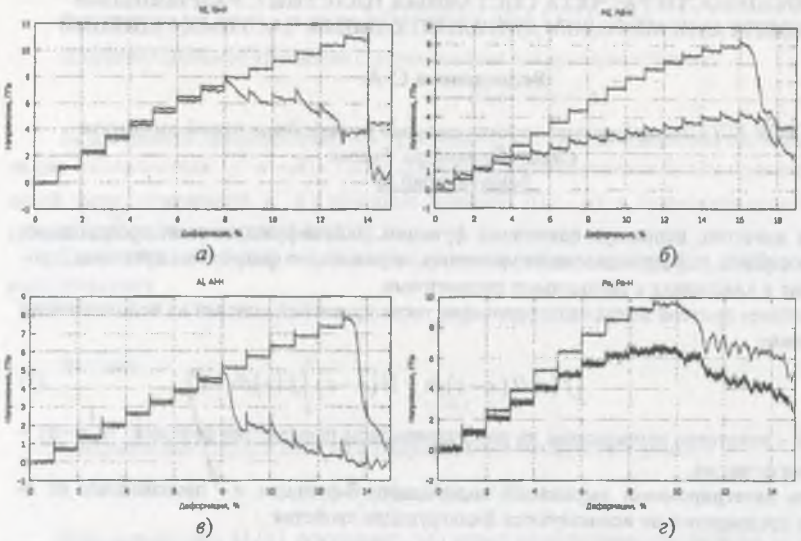

Рис. 2. Диаграммы растяжения моделируемых систем; *а*) Ni, Ni–H, *б*) Pd, Pd–H, *в*) Al, Al–H, *г*) Fe, Fe–H (верхняя кривая для чистого металла, нижняя для систем «металл–водород»)

Прочность материала в вершине распространяющейся трещины является величиной одного порядка с пределом текучести металла, то есть на порядок (или несколько порядков в зависимости от концентрации примесей, термообработки материала) меньше ТПП. Такого снижения ТПП в модели при наличии водорода мы также не наблюдаем. Это может означать, что в исследованных металлах явление ВО, при котором реализуется транскристаллитное разрушение металла, невозможно без участия дислокаций.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт 14.740.11.0062)

Список литературы

1. Clatterbuck D. M., Chrzan D. C., Morris Jr. J. W. The influence of triaxial stress on the ideal tensile strength of iron // Scripta Materialia. 2003. V 49. P. 1007 - 1011.
2. Plimpton S.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // Journal of Computation Physics. 1995. V 117, № 1. P. 1 19.
3. Нагорных И.Л., Бесогонов В.В., Бурнышев И.Н. О выборе потенциалов межатомного взаимодействия для системы Fe-H в приближении метода погруженного атома // Вестник ИжГТУ 2011. №1. С. 114 117.
4. Angelo J. E., Moody N. R., Baskes M. I. Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 1995. V 3, № 3. P. 289-307.
5. Zhou X. W., Zimmerman J. A., Wong B. M., Hoyt J. J. An embedded-atom method interatomic potential for Pd-H alloys // Journal Material Research. 2008. № 23. P. 704-718
6. Apostol F., Mishin Y Angular-dependent interatomic potential for the aluminum-hydrogen system // Physical Review B. 2010. V 82, № 14. P. 144115.1 -144115.10.