УДК 544.022.341, 544.022.382

ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В УПРУГИХ ПОЛЯХ ДИСЛОКАЦИЙ В ЖЕЛЕЗЕ

А.Б. Сивак^{1, 2}, П.А. Сивак¹, В.А. Романов^{2, 3}, В.М. Чернов^{2, 4, 5}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

³ ФГУП ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», Обнинск, Россия

⁴ АО «Высокотехнологический НИИ неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

⁵ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Исследовано влияние полей напряжений дислокаций на их стоковую эффективность для межузельных атомов водорода для температур 293 и 600 К и дислокационной плотности $3 \cdot 10^{14}$ м⁻² в ОЦК-кристалле железа. Рассмотрены прямолинейные полные винтовые и краевые дислокации в основных системах скольжения <111>{110}, <111>{112}, <100>{100}, <100>{110}. Диффузия дефектов моделировалась методом кинетического Монте-Карло. Энергия взаимодействия дефектов с дислокациями рассчитана методом анизотропной теории упругости. Упругие поля дислокаций меняют эффективность стоков не более чем на 25% от величины эффективности невзаимодействующего линейного стока при комнатной температуре. Упругие поля краевых дислокаций увеличивают эффективность дислокационных стоков, винтовых — либо уменьшают (в случае дислокаций с вектором Бюргерса <100>). При температуре выше 600 К дислокации в основном оказывают влияние на поведение водорода в ОЦК-железе за счёт большой энергии связи атома водорода да с ядрами дислокаций.

Ключевые слова: железо, межузельные атомы водорода, дислокации, взаимодействие дефектов, анизотропная теория упругости, кинетический Монте-Карло, диффузия.

DIFFUSION OF HYGROGEN IN DISLOCATIONS ELASTIC FIELDS IN IRON

A.B. Sivak^{1, 2}, P.A. Sivak¹, V.A. Romanov^{2, 3}, V.M. Chernov^{2, 4, 5}

¹ NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

² National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

³ A.I. Lejpunskij Institute of Physics and Power Engineering, Obninsk, Russia

⁴ JSC «A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials», Moscow, Russia

⁵ National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow, Russia

The effect of dislocations stress fields on their sinks efficiencies for hydrogen interstitial atoms has been studied for temperatures 293 and 600 K and dislocation density $3 \cdot 10^{14}$ m⁻² in BCC iron crystal. Straight full screw and edge dislocations in basic slip systems $<111>\{110\}, <111>\{112\}, <100>\{100\}, <100>\{110\}$ have been considered. Diffusion of defects has been simulated by object kinetic Monte Carlo method. Interaction energies of defects with dislocations have been calculated within the anisotropic theory of elasticity. Elastic fields of dislocations change the sink efficiency of not more than 25% of the non-interacting linear sink efficiency at room temperature. Elastic fields of edge dislocations increase the dislocations sink efficiency, and the elastic fields of screw ones either decrease (in the case of dislocations with $\frac{1}{2} <111>$ Burgers vector), or do not change (in the case of dislocations with <100> Burgers vector). At temperatures above 600 K, dislocations mainly influence the behavior of hydrogen in bcc iron due to the large binding energy of the hydrogen atom with dislocation cores.

Key words: iron, interstitial hydrogen atoms, dislocations, defects interactions, anisotropic theory of elasticity, object kinetic Monte Carlo, diffusion.

введение

Накопление изотопов водорода (в том числе радиогенное) в конструкционных материалах ядерных и термоядерных энергетических реакторов может оказывать значительное влияние на их физикомеханические свойства [1], ограничивая режимы и ресурсы эксплуатации реакторов. Микроскопические механизмы влияния водорода на макросвойства материалов ещё недостаточно изучены. Экспериментальное определение таких механизмов затруднено вследствие малости пространственных и временных масштабов, на которых необходимо проводить исследования. В связи с этим дополнительное использование теоретического и моделирующего подходов и полученных результатов может существенно помочь эксперименту в определении механизмов влияния водорода на функциональные свойства материалов и их применение в ядерной и термоядерной энергетической технике.

Поля напряжений дислокаций как основных источников внутренних напряжений в кристаллах оказывают значительное влияние на образование и кинетику в них собственных и примесных точечных дефектов (ТД), определяя дополнительные (по сравнению с их отсутствием) особенности образования и распада твёрдых растворов ТД. В системе «дислокации—ТД» формируются процессы, влияющие на основные радиационные свойства материалов (распухание, упрочнение, ползучесть, разрушение). Эти процессы зависят от симметрии кристаллических решёток, степени упругой анизотропии кристаллов и типов образующихся и имеющихся в кристалле дефектов [2—5]. В связи с этим представляется важным исследовать влияние полей напряжений от дислокаций на диффузию ТД с учётом реальной симметрии кристалла и его упругой анизотропии. Результаты расчётов на примере ОЦК-кристалла Fe (основа конструкционных материалов для энергетических реакторов деления и синтеза) являются основой для дальнейшего построения и развития моделей формирования и изменения микроструктуры и свойств (жаропрочность, распухание, ползучесть, др.) металлов при внешних воздействиях разной природы и интенсивности (радиационных, термических, механических).

В настоящей работе методами многоуровневого моделирования рассчитаны эффективности дислокационных стоков (рассмотрены краевые и винтовые прямолинейные дислокации) для межузельных атомов Н в ОЦК-железе:

 диффузия атомов Н в упругих полях краевых и винтовых дислокаций моделировалась методом кинетического Монте-Карло (КМК);

— необходимые для КМК-расчётов характеристики межузельных атомов Н (энергии миграции, дипольные тензоры в стабильных и седловых конфигурациях) рассчитаны в [6] методами молекулярной статики (MC) с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия Fe—H R13 [6] и Fe—Fe M07 [7] в рамках полуэмпирической модели взаимодействий [8];

— учёт влияния дислокационных полей напряжений на характеристики межузельных атомов Н осуществлялся в рамках анизотропной линейной теории упругости (АЛТУ) [9].

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ

Энергия взаимодействия ТД с дислокацией в рамках АЛТУ (размерное взаимодействие) имеет вид [3, 9, 10]

$$E^{\rm int}(\mathbf{r}) = -P_{ii}\varepsilon_{ii}(\mathbf{r}),\tag{1}$$

где ε_{ij} — тензор упругой деформации, создаваемый дислокацией; P_{ij} — дипольный тензор ТД, по повторяющимся индексам производится суммирование (*i*, *j* = 1, 2, 3); **r** — радиус-вектор положения ТД по отношению к центру ядра дислокации. В табл. 1 приведены значения дипольного тензора различных конфигураций межузельного атома H (обозначения как в [6]), а также их релаксационные объёмы и энергии растворения в отсутствие дислокационных полей напряжений в железе, полученные в [6]. Упругие постоянные $C_{11} = 243,4$ ГПа, $C_{12} = 145,0$ ГПа, $C_{44} = 116,0$ ГПа и параметр решётки *a* = 0,285528 нм, использованные для расчёта упругих полей дислокаций, соответствуют величинам, которые даёт потенциал межатомного взаимодействия M07 [7]. Кристаллографические характеристики и обозначения рассматриваемых дислокаций сведены в табл. 2.

Таблица 1. Энергия растворения E^{D} (эВ), релаксационный объём V^{R} (в атомных объёмах), дипольный тензор P_{ij} (эВ) в кристаллографической системе координат различных конфигураций межузельного атома водорода в ОЦК-железе

I I I I I I I		· · · · ·	1	T JF	- J	,	1 1	
Атом Н	E^{D}	V^{R}	P_{11}	P ₂₂	P ₃₃	P ₂₃	<i>P</i> ₁₃	<i>P</i> ₁₂
H _T	0,302	0,311	4,26	4,26	3,54	0	0	0
H _{T, CT}	0,339	0,297	3,19	3,19	5,12	0	0	0,23
Ho	0,346	0,300	5,42	3,10	3,10	0	0	0
H _C	1,063	0,353	4,56	4,56	4,56	2,52	2,52	2,52

Таблица2. Вектор Бюргерса b, нормаль к плоскости скольжения n и направление t рассмотренных прямолинейных краевых (КД) и винтовых (ВД) дислокаций

Характеристика	Тип дислокации					
дислокации	КД<111>{110}	КД<111>{112}	КД<100>{100}	КД<100>{110}	ВД<111>	ВД<100>
b	1/2[111]	1/2[111]	[100]	[100]	1/2[111]	[100]
n	[110]	[112]	[001]	[011]	[110]	[001]
t	$[11\overline{2}]$	[110]	[010]	$[01\overline{1}]$	[111]	[100]

Наиболее энергетически выгодное положение атома H в решётке ОЦК-железа находится в тетраэдрическом межузлии (TM) при используемых потенциалах межатомного взаимодействия (см. табл. 1). TM в ОЦК-решётке обладают тетрагональной симметрией и шестью кристаллографически эквивалентными положениями (T_1 , ..., T_6 , см. рисунок). Скачок атома H в первое ближайшее TM обладает наименьшим энергетическим барьером (0,037 эВ, см. табл. 1), седловая точка (СТ) находится в позиции с координатами (0,855; 0,855; 0)a/2 [6]. Возможные направления скачков по механизму миграции в первые



Тетраэдрические (T_1 , ..., T_6) и октаэдрические (O_1 , ..., O_3) межузлия в ОЦК-решётке: узлы решётки (\bullet); возможные направления скачков атома Н по механизму миграции в первые ближайшие ТМ (\rightarrow)

ближайшие ТМ указаны стрелками на рисунке. Высота энергетического барьера для скачка во второе ближайшее TM через октаэдрическое межузлие (OM) равна 0,044 эВ (см. табл. 1). ОМ также обладает тетрагональной симметрией, но всего с тремя кристаллографически эквивалентными положениями (О1, ..., О3, см. рисунок). Скачок атома Н в третье ближайшее ТМ через краудионное положение обладает высоким энергетическим барьером (0,76 эВ, см. табл. 1), поэтому данный механизм миграции не будет вносить заметный вклад в диффузию водорода. Молекулярно-динамическое исследование [11] диффузии изотопов водорода в железе показало, что атом Н в основном совершает скачки в первые и вторые ближайшие ТМ в температурном диапазоне 70-1800 К. При наибольшей рассмотренной температуре частота скачков в третьи и четвёртые ближайшие ТМ на два и три порядка величины ниже суммарной частоты скачков по всем механизмам диффузии соответственно. Поэтому в настоящей работе будут рассматриваться только первые два

упомянутых механизма диффузии. В табл. 3 приведён список возможных направлений миграции атома водорода для каждого из шести его возможных положений (T₁, ..., T₆, см. рисунок) по механизмам диффузии в первые и вторые ближайшие TM.

Таблица 3. Список возможных конечных положений атома Н с указанием его направлений скачков из стартовых межузельных положений T₁, ..., T₆

Стартовое положение							
T ₁	T ₂	T ₃	T_4	T ₅	T ₆		
T ₆ / [-1 0 1]	T ₆ / [1 0 1]	T ₅ / [0-1 1]	T ₅ / [0 1 1]	$T_1 / [1 \ 0 \ 1]$	$T_1 / [1 0 - 1]$		
T ₅ / [-1 0 -1]	T ₅ / [1 0 -1]	$T_6 / [0 - 1 - 1]$	T ₆ / [0 1 –1]	T ₂ / [-1 0 1]	T ₂ / [-1 0 -1]		
T ₄ / [1 1 0]	T ₄ / [-1 1 0]	$T_1 / [-1 \ 1 \ 0]$	$T_1 / [-1 - 1 0]$	T ₃ / [0 1 –1]	T ₃ / [0 1 1]		
T ₃ / [1 –1 0]	$T_3 / [-1 - 1 0]$	$T_2 / [1 \ 1 \ 0]$	T ₂ / [1 –1 0]	$T_4 / [0 - 1 - 1]$	T ₄ / [0 -1 1]		
$T_2 / [1 \ 0 \ 0]$	$T_1 / [1 \ 0 \ 0]$	$T_4 / [0 \ 1 \ 0]$	T ₃ / [0 1 0]	T ₆ / [0 0 1]	$T_5 / [0 \ 0 \ 1]$		
$T_2 / [-1 \ 0 \ 0]$	$T_1 / [-1 \ 0 \ 0]$	T ₄ / [0-1 0]	$T_3 / [0 - 1 0]$	$T_6 / [0 0 - 1]$	$T_5 / [0 0 - 1]$		

Расчёт эффективностей дислокационных стоков (ДС) осуществлялся КМК-методом, следуя [12, 13]. Рассматривается ситуация, когда в модельном кристаллите присутствует только один ТД и один тип стока (дислокация заданного типа). Стартовые позиции ТД задавались случайным образом в кристаллите. Модельный кристаллит представлял собой прямую призму неограниченной длины, в основании которой лежал квадрат с длиной стороны L = 200a. Дислокация располагалась вдоль центральной оси призмы. На боковые грани призмы накладывались периодические граничные условия: в случае, если ТД покидал кристаллит, его возвращали обратно с противоположной стороны кристаллита. Таким образом моделировался кристалл, содержащий квадратную сетку параллельных дислокаций с расстоянием между ближайшими дислокациями L ($\rho_d = L^{-2}$ — дислокационная плотность). Траектория ТД рассчитывалась до тех пор, пока ТД не поглощался дислокацией (приближался к дислокации на расстояние меньше

некоторого критического расстояния r_0). После этого в модельный кристаллит вводился новый ТД того же типа. Эффективность стока определяется выражением

$$\xi = k^2 / \rho_d = 48L^2 / [a^2 (\langle N_1 \rangle + 2 \langle N_2 \rangle)], \tag{2}$$

где k^{-1} — диффузионная длина для ТД до поглощения на стоке; $\langle N_1 \rangle$ и $\langle N_2 \rangle$ — среднее число скачков по механизмам миграции в первые и вторые ближайшие ТМ соответственно, совершённых ТД до поглощения ядром дислокации. Для получения статистически надёжных данных моделировалось по меньшей мере 10⁵ траекторий для каждого типа дислокации, что обеспечивало величину погрешности результатов расчёта величины ξ на уровне менее 1% (доверительная вероятность принята равной 99%). В некоторых случаях рассчитывалось до 10⁶ траекторий, что увеличивало точность расчёта (погрешность менее 0,3%).

В настоящей работе радиус поглощения выбран равным $r_0 = 3a$. Некоторая неопределённость критерия выбора величины r_0 не оказывает существенного влияния на рассчитанные величины эффективностей ДС, так как полевое взаимодействие между ТД и дислокациями вносит определяющий вклад в величину ξ [14]. В предельном случае отсутствия взаимодействия между ТД и дислокацией — невзаимодействующий линейный сток (НЛС) — уменьшение величины r_0 в 3 раза приводит к уменьшению величины эффективности НЛС ξ_0 на 28% при рассмотренной в настоящей работе дислокационной плотности $3 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, при меньших дислокационных плотностях изменение величины ξ_0 будет меньше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения эффективности НЛС ξ₀ определяются только симметрией кристалла (при рассматриваемом механизме диффузии дефекта) и не зависят от конкретного материала и температуры. Рассчитанные КМК-методом эффективности для различно ориентированных НЛС в ОЦК-кристалле оказались не различимы в пределах расчётной погрешности и равны 2,144 ± 0,007.

Рассчитанные КМК-методом эффективности ДС ξ для межузельного атома H в ОЦК-железе при температуре 293 и 600 К сведены в табл. 4. Из полученных результатов видно, что эффективности ДС при 293 К отличаются от величины ξ_0 не более чем на 25%.

pablou 275 H 000 K, H dhesiokaqhonnou informetin 5 10 $^{\circ}$ M (norpetinoetis menet 170)							
ĴĨ	Тип дислокации						
	КД<111>{110}	КД<111>{112}	КД<100>{100}	КД<100>{110}	ВД<111>	ВД<100>	
<i>T</i> = 293 K	2,48	2,54	2,50	2,66	1,86	2,14	
T = 600 K	2,24	2,25	2,25	2,29	2,08	2,14	

Таблица 4. Эффективность дислокационных стоков ξ для межузельного атома Н в железе при температуре *T*, равной 293 и 600 К, и дислокационной плотности 3·10¹⁴ м⁻² (погрешность менее 1%)

При комнатной температуре упругие поля краевых дислокаций увеличивают их эффективность ξ на 16—25% в зависимости от вектора Бюргерса и ориентации дислокации. Упругие поля винтовой дислокации ВД<111> уменьшают её эффективность ξ на 13%. Вследствие особенностей симметрии ОЦКкристалла энергия взаимодействия упругих полей винтовой дислокации ВД<100> с атомом H в седловой конфигурации мала, поэтому эффективность ξ ВД<100> в пределах точности расчёта не отличается от величины ξ_0 .

С ростом температуры влияние упругих полей на диффузию дефектов ослабевает. При температуре 600 К максимальный эффект от упругих полей дислокаций на величину ξ составляет 7%. Таким образом, при температуре выше 600 К дислокации оказывают влияние на поведение водорода в ОЦК-железе в основном за счёт большой энергии связи атома H с ядрами дислокаций: 0,42 и 0,29 эВ для КД<111>{110} и ВД<111> соответственно [8], 0,49 эВ для КД<100>{100} [6].

В настоящей работе КМК-расчёты величины ξ для межузельных атомов Н проводились при дислокационной плотности $3 \cdot 10^{14}$ м⁻² (типичное значение для облучённых металлов). Значения ξ при других значениях ρ_d можно рассчитать с помощью данных табл. 4 и соотношений (10), (В.1), (В.2) из [14]. Также можно получить значения ξ при отличных от рассмотренных в настоящей работе температурах с помощью значений ξ для T = 293 K (см. табл. 4) и соотношений (9), (Б.1), (Б.2) из [14].

выводы

Для ОЦК-кристалла железа исследовано влияние полей напряжений дислокаций на их стоковую эффективность для межузельных атомов водорода для температуры 293 и 600 К и дислокационной плотности 3.10¹⁴ м⁻². Рассмотрены прямолинейные полные винтовые и краевые дислокации в основных системах скольжения <111>{110}, <111>{112}, <100>{100}, <100>{110}. Диффузия дефектов моделировалась методом кинетического Монте-Карло. Энергии взаимодействия дефектов с дислокациями рассчитаны методом анизотропной теории упругости.

Упругие поля дислокаций меняют эффективность стоков не более чем на 25% от величины эффективности невзаимодействующего линейного стока при комнатной температуре.

Упругие поля краевых дислокаций увеличивают их стоковую эффективность, а упругие поля винтовых дислокаций либо уменьшают в случае дислокаций с вектором Бюргерса ½<111>, либо не изменяют в случае дислокаций с вектором Бюргерса <100>.

С увеличением температуры влияние упругих полей на диффузию водорода ослабевает. При температуре выше 600 К дислокации оказывают влияние на поведение водорода в ОЦК-железе в основном за счёт большой энергии связи атома водорода с ядрами дислокаций.

Работа выполнена при поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» в рамках государственного контракта H.4x.44.90.13.1082 с АО «ВНИИНМ». Результаты работы получены с использованием вычислительных ресурсов МВК НИЦ «Курчатовский институт» (http://computing.kiae.ru/).

REFERENCES

- Vehoff H. Hydrogen related material problems. In: Hydrogen in Metals III: Properties and Applications. Ed. by H. Wipf. (Topics in Applied Physics, vol. 73). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1997, pp. 215—278.
- 2. Physics of radiation effects in crystals. Ed. by R.A. Johnson, A.N. Orlov. Amsterdam: Elsevier. 1986. 723 p.
- 3. Elastic strain fields and dislocation mobility. Ed. by V.L. Indenbom, J. Lothe. Amsterdam: Elsevier, 1992. 778 p.
- 4. Slezov V.V., Subbotin A.V., Osmaev O.A. Microstructure evolution in irradiated materials. Fizika tverdogo tela (Physics of the Solid State), 2005, vol. 47, issue 3, pp. 463—468 (in Russian).
- Voevodin V.N., Neklyudov I.M. The evolution of structural-phase state and radiation resistance of structural materials. — Kiev: Naukova Dumka, 2006. 376 p. (in Russian).
- Sivak A.B., Sivak P.A. Energetic and crystallographic characteristics of hydrogen atoms in BCC iron. VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2013, vol. 36, issue 3, pp. 74—85 (in Russian).
- Malerba L., Marinica M.C., Anento N., Björkas C., Nguyen H., Domain C., Djurabekova F., Olsson P., Nordlund K., Serra A., Terentyev D., Willaime F., Becquart C.S. Comparison of empirical interatomic potentials for iron applied to radiation damage studies. — J. Nucl. Mater., 2010, vol. 406, pp. 19—38.
- Ramasubramaniam A., Itakura M., Carter E.A. Interatomic potentials for hydrogen in α-iron based on density functional theory. — Phys. Rev. B, 2009, vol. 79, p. 174101-1-13; Phys. Rev. B, 2010, vol. 81, p. 099902-1.
- 9. Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations. New York: Wiley, 1982. 857 p.
- 10. Kröner E. Allgemeine kontinuumstheorie der versetzungen und eigenspannungen. Arch. Rational Mech. Anal., 1959/1960, vol. 4, № 1, pp. 273—334.
- Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M. Energetic, crystallographic and diffusion characteristics of hydrogen isotopes in iron. — In: Proc. of 25th IAEA Fusion Energy Conf. (FEC-2014). Saint Petersburg, Russia, 13—18 October 2014, MPT/P7-33.
- 12. Sivak A.B., Romanov V.A., Chernov V.M. Diffusion of self-point defects in body-centered cubic iron crystal containing dislocations. — Crystallography Reports, 2010, vol. 55, № 1, pp. 97—108.
- Sivak A.B., Chernov V.M., Romanov V.A., Sivak P.A. Kinetic Monte-Carlo simulation of self-point defect diffusion in dislocation elastic fields in bcc iron and vanadium. — J. Nucl. Mater., 2011, vol. 417, pp. 1067—1070.

14. Sivak A.B., Sivak P.A., Pomanov V.A., Chernov V.M. The efficiency of dislocation sinks for self-point defects in iron and vanadium crystals. — Perspektivnye materialy (Perspective materials), 2014, № 10, pp. 5—16 (in Russian).

AUTHORS

Sivak A.B. NRC "Kurchatov Institute", pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; National Research Tomsk State University, Lenin Prospect 36, 634050 Tomsk, Russia; Sivak_AB@nrcki.ru.

Sivak P.A. NRC "Kurchatov Institute", pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sivak_PA@nrcki.ru.

Romanov V.A. National Research Tomsk State University, Lenin Prospect 36, 634050 Tomsk, Russia; A.I. Lejpunskij Institute of Physics and Power Engineering, pl. Bondarenko 1, 249030 Obninsk, Kaluga reg., Russia; Romanov-ippe@mail.ru.

Chernov V.M. National Research Tomsk State University, Lenin Prospect 36, 634050 Tomsk, Russia; JSC «A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials», Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia; National Research Nuclear University «MEPhI», Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia; VMChernov@bochvar.ru.

Received 7 November 2014 Problems of Atomic Science and Technology Ser. Thermonuclear Fusion, 2015, vol. 38, issue 1, pp. 26–31.