

УДК 538.915 + 544.142.4

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

А.А. Мирзоев, Г.П. Вяткин

Примеси замещения оказывают существенное влияние на поведение водорода в железе. Это открывает возможность управления водородной деградацией при помощи направленного легирования сталей. В работе методами теории функционала плотности в рамках компьютерного пакета WIEN-2k рассмотрено влияние примесей 3d- и 4d-металлов на энергию растворения водорода в матрице ОЦК-железа.

Ключевые слова: атомистическое компьютерное моделирование, ОЦК-железо, стали, водород, энергия связи.

Введение

Водород, захватываемый из окружающей среды при выплавке сталей, приводит к существенному снижению прочностных свойств последних (водородная деградация) [1–2]. Его природа [1–3] связана с выделением водорода в виде газовой фазы после кристаллизации массивных деталей в области микроскопических пор, возникающих вблизи протяженных дефектов структуры решетки железа, таких как дислокации и границы зерен. В качестве одного из возможных методов борьбы с указанным явлением может использоваться захват водорода в ловушки, образованные точечными дефектами (вакансиями и атомами легирующих примесей), в областях, где отсутствуют критические дефекты микроструктуры.

Даркен и Смит [4] первыми предположили, что в качестве подобных ловушек могут выступать точечные дефекты кристаллической решетки. Впоследствии было показано, что ловушками водорода являются вакансии, примесные атомы, дислокации, границы зерен, поры и многие другие структурные дефекты [5–6]. Наиболее удобным и практичным методом управления захватом водорода является использование примесей замещения. Отметим, что благодаря работе В.И. Архарова [7] стало хорошо известно о сильном воздействии палладия на растворение водорода [8]. Можно попытаться найти более дешевые и эффективные варианты, переходные элементы являются перспективными кандидатами для этой цели. В обзоре [5] приведены данные об опытных значениях величины энергии взаимодействия водорода с примесями в металлах. Однако следует отметить, что все упомянутые экспериментальные методы не позволяют достоверно оценить величину энергии захвата атома водорода, поскольку во всех методах данная величина определяется не прямо, а на основе моделей, точность которых может быть оспорена.

Исследование взаимодействия водород-примесь методами современного компьютерного моделирования может обеспечить дополнительной информацией о многих деталях явления, которые затруднительно получить экспериментально. Поскольку величина энергии взаимодействия водорода с растворенными атомами примесей составляет нескольких десятых электрон-вольта, то методика моделирования должна обеспечивать высокую точность расчета. По этой причине методы первопринципного компьютерного моделирования, основанные на теории функционала плотности наиболее пригодны для указанной цели. К настоящему времени систематическое изучение энергии захвата водорода примесями в железе проведено в единственной работе [9] с помощью программного пакета VASP. Полученные результаты представляют собой исключительный интерес, однако требуют дополнительной проверки и подтверждения.

Перспективным является также изучение взаимодействия водорода с другим видом точечных дефектов – вакансиями. Связано это, прежде всего с тем, что в ряде исследований отмечено существование притяжения между вакансиями и атомами водорода в α -железе [6, 10–12]. Оказалось, что в одной вакансии могут накапливаться до шести атомов водорода [6, 13–15]. Подобное взаимодействие приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [14].

Несколько вычислительных работ было посвящено исследованию поведения водорода в железе, включая энергию его растворения, предпочтительное расположение, диффузионный барьер, энергию связи водорода с моно-вакансиями, дислокациями и примесными атомами [16–17]. Однако остается несколько открытых вопросов, в частности тех, которые касаются взаимодействия между водородом и вакансиями в разных магнитных состояниях.

В связи с этим в настоящей работе проведены расчеты из первых принципов энергии взаимодействия водорода с 3d и 4d-примесями замещения и вакансиями, более точным полнопотенциальным методом линейаризованных сферических волн LAPW, реализованным в пакете WIEN-2k.

Детали расчета

Моделирование проводилось с помощью программного пакета WIEN2k, реализующего метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который является полноэлектронным методом теории функционала плотности. Использовалось приближение обобщенного градиента плотности с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE96, широко используемым в последнее время в работах по моделированию железа. Суперячейка во всех расчетах состояла из 54 узлов ОЦК-решетки Fe, а также внедренного атома водорода.

Использовались основные параметры моделирования, определенные в работе [18] и позволяющие с точностью $\pm 0,01$ эВ рассчитывать значение энергии растворения водорода в ОЦК-железе.

Структурная релаксация решетки проводилась в два этапа. На первом этапе проводится оптимизация размеров суперячейки. При объемной оптимизации осуществлялось равномерное расширение и сжатие ($a=b=c$), было рассмотрено по 7 конфигураций для каждого состава с изменением параметра решетки от -1% до $+1\%$ с шагом $0,33\%$ от экспериментального параметра решетки ОЦК-железа. На каждом шаге изменения параметров решетки проводился отдельный цикл минимизации конфигурации атомов внутри ячейки координат, т.е. проводился поиск стабильной конфигурации с минимальной полной энергией и близкими к нулю действующими на атомы силами. На каждом шаге минимизации проводился самосогласованный расчет электронной структуры. Критерии сходимости во всех расчетах были установлены в 10^{-6} эВ для электронных итераций и 10^{-3} е- по заряду, соответственно, а в случае релаксации кристаллической решетки дополнительно использовался критерий сходимости по силам с точностью не менее 2 мРб/а.е.

Моделирование производилось на высокопроизводительном вычислительном кластере СКИФ Урал, СКИФ Аврора и Торнадо ЮУрГУ в параллельном режиме. Некоторые предварительные результаты исследования были представлены в работе [20].

Результаты расчетов и их обсуждение

Важной характеристикой в оценке захвата и удержания водорода является энергия растворения. Она рассчитывается следующим образом:

$$\Delta E(H) = E(Fe_{n-1}MeH) - E(Fe_{n-1}Me) - \frac{1}{2} E[H_{2(g)}], \quad (1)$$

где $\Delta E(H)$ – энергия растворения атома водорода в кристалле ОЦК-железа с примесями Me; $E(Fe_{n-1}MeH)$ и $E(Fe_{n-1}Me)$ – полные энергии $Fe_{n-1}MeH$ и $Fe_{n-1}Me$ соответственно; n – размер суперячейки, в нашем случае – 54; $E[H_{2(g)}]$ – полная энергия молекулы водорода. Во всех исследованиях энергия $E[H_{2(g)}]$ принималась равной $-2,346$ Рб, что соответствует общепринятому экспериментальному значению [27].

Компьютерное моделирование равновесных параметров суперячейки, после введения туда примесей Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Cd проведения структурной релаксации, позволили оценить величину объемного эффекта, вызываемого ими. Подробные данные об изменении параметров решетки ОЦК-железа при введении атома водорода и примесей замещения приведены в табл. 1.

Видно, что при растворении водорода наиболее сильно деформируется решетка чистого ОЦК-железа. Это связано с тем, что легирование железа примесями замещения, которые имеют больший ионный радиус, само по себе увеличивает параметр решетки сплава. Вероятно, поэтому растворение водорода деформирует решетку сплава в меньшей степени.

Таблица 1

Параметры решетки чистого ОЦК-железа и ОЦК-железа с примесями, полученные в результате моделирования

Сплав	Параметр решетки чистого сплава Fe с примесями замещения, (ангстремы)	Параметр решетки сплава при растворении 1 атома водорода в суперячейке из 54 атомов ($c \approx 2$ ат. %), ангстремы	Относительное изменение параметра решетки, %	Энергия растворения атома водорода, эВ	Порядковый номер окружения примеси, в который захватывается водород
Fe54	2,837	2,848	0,191	0,27	-
Fe53Sc	2,848	2,854	0,11	0,06	3
Fe53Ti	2,843	2,849	0,111	0,18	2
Fe53V	2,842	2,848	0,114	0,24	3
Fe53Cr	2,841	2,848	0,131	0,24	3
Fe53Mn	2,839	2,846	0,132	0,27	4
Fe53Co	2,841	2,846	0,080	0,25	3
Fe53Ni	2,843	2,849	0,107	0,24	3
Fe53Cu	2,842	2,847	0,095	0,22	2
Fe53Zn	2,844	2,851	0,128	0,19	2
Fe53Y	2,866	2,868	0,032	0,045	2
Fe53Zr	2,852	2,857	0,087	0,095	2
Fe53Nb	2,849	2,854	0,096	0,19	2
Fe53Mo	2,847	2,853	0,11	0,23	3
Fe53Pd	2,854	2,857	0,11	0,18	2

В этой же таблице приведен основной результат нашего моделирования – энергия растворения водорода в сплаве, рассчитанная в соответствии с формулой (1) для тетраэдрической поры, находящейся в том окружении легирующей примеси, в котором эта энергия минимальна.

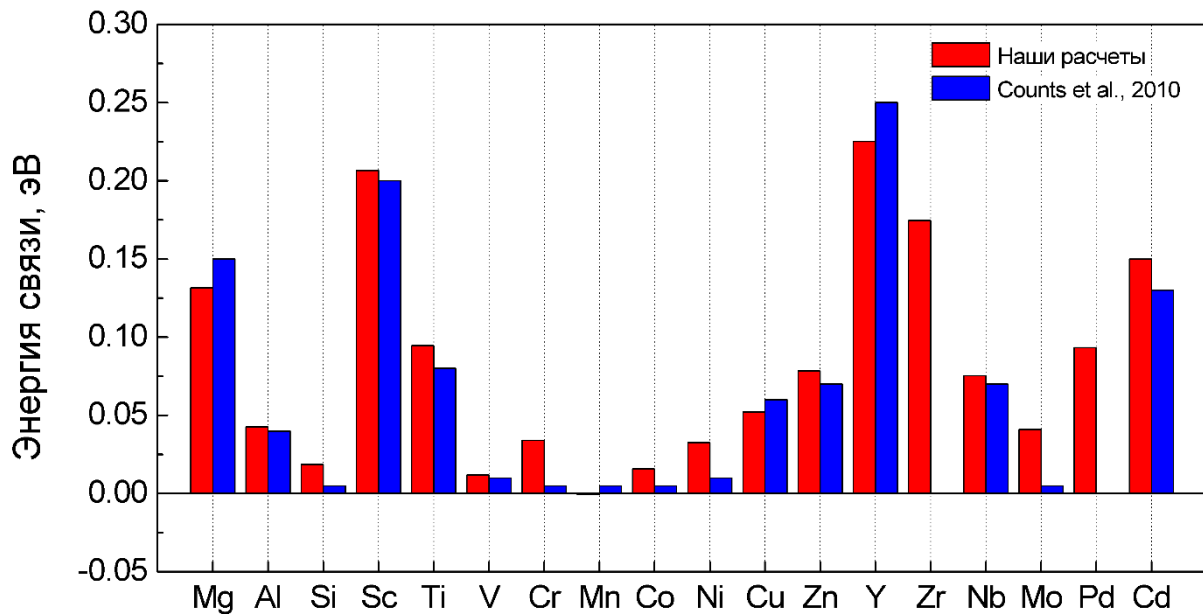
Величина этой энергии составляет 0,267 эВ, что с хорошей точностью соответствует экспериментальному значению, равному 0,296 эВ.

Энергия связи между атомом водорода и точечным дефектом X рассчитывалась по формуле:

$$E_{\text{св}}(\text{H-X}) = E(\text{Fe}_n\text{H}) - E(\text{Fe}_{n-1}\text{XH}), \quad (2)$$

где $E_{\text{св}}(\text{H-X})$ – энергия связи атома водорода с дефектом X (примесь или вакансия) в ОЦК-железе; $E(\text{Fe}_{n-1}\text{XH})$ и $E(\text{Fe}_n\text{H})$ – полные энергии суперячейки состава Fe_{n-1}XH и Fe_nH , соответственно (в нашем случае $n = 54$).

С использованием выражения (2) нами были рассчитаны энергии связи атома водорода с исследуемыми примесями замещения. Результаты сравнения полученных данных, с результатами первопринципного моделирования, проведенного в работе[9], приведены на рис.



Сравнение результатов моделирования энергии связи атомов водорода с примесями замещения в ОЦК-железе с данными работы [9]

Из рис. видно, что полученная нами энергия связи достаточно хорошо согласуется с результатами работы [9]. Однако, в отличие от данных [9], нами показано, что хром имеет ненулевую энергию связи, а значит, способен связываться с водородом. Энергия связи водорода с палладием оказалась равной 0,087 эВ, что подтверждает, что атом палладия охотно захватывает водород. Таким образом, обнаружено, что наибольшими возможностями по захвату водорода обладают примеси Y, Zr и Sc, несколько меньшей энергией обладают ловушки, создаваемые атомами Mg, Pd, Ti.

Таблица 2

Сравнение рассчитанных значений энергии взаимодействия ϵ_1 с результатами [20], полученными термодинамическим анализом литературных данных по растворимости водорода в бинарных сплавах железа

Примесь Y	$\epsilon_{вз}$, эВ данные работы [20]	$\epsilon_{вз}$, эВ наши расчеты
Al	0,071	0,043
Si	0,062	0,019
Ti	0,229	0,10
V	0,183	0,012
Cr	0,042	0,034
Mo	0,059	0,041
Mn	0,102	0,000
Ni	0,081	0,033
Pd	0,204	0,1

В таблице 2 некоторые полученные нами значения энергии связи сравниваются с значениями, полученными на основе термодинамического анализа имеющихся в литературе данных по растворимости водорода в разбавленных сплавах Fe-Me [20]. В целом обнаруживается, что результаты, полученные методом термодинамического анализа растворимости водорода, примерно в 2 раза (за исключением V и Mn) завышают значение энергии взаимодействия, однако правильно передают тенденцию усиления и ослабления взаимодействия для широкого ряда элементов.

На основе формулы (2) нами было проведено также DFT компьютерное моделирование энергии взаимодействия водорода с вакансией в ОЦК железе для ферро- и парамагнитного состояния матрицы железа. Полученное значение энергии формирования вакансии 1,78 эВ в парамагнитном состоянии ОЦК-Fe, хорошо согласуется с существующими экспериментальными данными [21]. Обнаружена существенная зависимость энергии захвата водорода вакансией от магнитного порядка. Детали моделирования и подробные результаты приведены в работе [22].

Выводы

1. С помощью расчетов из первых принципов на основе теории функционала плотности рассмотрено влияние малых примесей замещения Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Cd на энергию растворения водорода в ОЦК решетке железа.

2. Показано, что даже при наличии указанных примесей в ОЦК-железо энергетически наиболее предпочтительной позицией для растворения водорода остается тетраэдрическая пора.

3. Проведенное исследование позволило определить энергии растворения водорода в октаэдрических позициях ОЦК-железа в зависимости от расстояния до примесей.

5. Полученные в наших расчетах результаты по энергии связи с примесями Ti, Mn, V в целом согласуются с данными [9]. Существенное расхождение обнаруживается для примеси хрома, для которой в [9] получено нулевое значение энергии связи, в то время как в нашем расчете – 0,032 эВ, что значительно лучше согласуется с данными эксперимента.

6. Выяснено, что наибольшей энергией захвата атомов водорода обладают атомы Y, Sc, Zr, Cd, Ti Mg. Впервые в литературе получено значение энергии связи водорода с примесью палладия, равное $0,087 \pm 0,01$ эВ.

7. Рассчитана энергия взаимодействия водорода с вакансией в парамагнитном состоянии ОЦК железа (1,78 эВ), что хорошо согласуется с существующими экспериментальными данными.

Библиографический список

1. Hirth, J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / J.P. Hirth. // Metall. Trans., 1980, V. 11A, 861 p.

2. Troiano, A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals / A.R. Troiano // *Trans. ASM*, V. 52, Pp. 54 (1960).
3. Vehoff, H. Hydrogen related material problems / H. Vehoff // In book “Hydrogen in Metals III” *Topics in Applied Physics Volume 73*, 1997. Pp. 215–278.
4. Darken L.S. Behaviour of hydrogen in steel during and after immersion in acid / L.S. Darken and R.P. Smith // *Corrosion*, 5:1–16, 1949.
5. Myers, S.M. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids / S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola // *Rev. Mod. Phys.* 1992. V. 64. Pp. 559–617.
6. Fukai, Y. The metal-hydrogen system / Y. Fukai. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. Pp. 202–229.
7. Архаров, В.И. О влиянии примеси палладия к железу на его проницаемость для водорода / В.И. Архаров, А.А. Кралина // *ФММ*. – 1959. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 45–52.
8. Мирзаев, Д.А. К теории влияния малых добавок палладия на растворимость водорода в железе и флокенообразование в сталях / Д.А. Мирзаев, И.В. Кашуков, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2009. – № 10. – С. 66–73.
9. Counts, W.A. First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // *Acta Materialia*. 2010. V. 58. Pp. 4730–4741.
10. Besenbacher, F. Multiple Hydrogen Occupancy of Vacancies in Fe / F. Besenbacher, S.M. Myers, P. Nordlander, J.K. Nørskov // *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 61. No. 5. Pp. 1788–1794.
11. Mirzaev, D.A. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on ab initio calculation results / D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okishev, M.S. Rakitin // *Molec. Phys.* 2012. Vol. 110. No. 11–12. Pp. 1299–1304.
12. Верховых, А.В. DFT моделирование взаимодействия водорода с вакансией в ОЦК-железе / А.В. Верховых, А.А. Мирзоев // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2015. – Т. 7. – № 1. – С. 48–56.
13. Fukai, Y. Formation of Superabundant Vacancies in M–H Alloys and Some of Its Consequences: A Review / Y. Fukai // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. Pp. 263–269.
14. Tateyama, Y. Stability and Clusterization of Hydrogen-Vacancy Complexes in α -Fe: An ab Initio Study / Y. Tateyama, T. Ohno // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. 174105.
15. Урсаева, А.В. Ab initio моделирование комплексов водород-вакансия (VHN) в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, А.А. Мирзоев, Г.Е. Рузанова // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия»*. – 2011. – № 36 (253). – С. 51–55.
16. Мирзаев, Д.А. О равновесной концентрации вакансий в сплавах железа с водородом / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров, Г.Е. Рузанова, А.В. Урсаева // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2012. – № 11 (270). – С. 97–104.
17. Мирзоев, А.А. Влияние примесей на растворение водорода в ОЦК-железе / А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев, М.С. Ракитин // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2011. – № 10 (227). – С. 77–83.

18. Урсаева, А.В. Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, М.С. Ракитин, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2011. – № 10 (227). – С. 114–119.

19. Jiang, D.E. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 064102.

20. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Rakitin M.S. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on ab initio calculation results // Molecular Physics. 2012. V. 110. № 11–12. Pp. 1299–1304.

21. De Schepper, L. Positron Annihilation on Pure and Carbon-Doped α -Iron in Thermal Equilibrium / L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt, L.M. Stals, P. Moser // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. No. 9. Pp. 5257–5269.

22. Верховых, А.В. DFT моделирование взаимодействия водорода с вакансией в ОЦК-железе / А.В. Верховых, А.А. Мирзоев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2015. – Т. 7. – № 1. – С. 48–56.