

РАКИТИН Максим Сергеевич

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ  
НА ЭНЕРГИЮ РАСТВОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Научный руководитель — доктор физико-математических наук,  
профессор  
Мирзоев Александр Аминулаевич.

Официальные оппоненты: Песин Леонид Абрамович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГБОУ ВПО «Челябинский  
государственный педагогический универси-  
тет», профессор кафедры общей и теорети-  
ческой физики;

Майер Александр Евгеньевич,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВПО «Челябинский государствен-  
ный университет», зав. кафедрой общей и  
прикладной физики.

Ведущая организация — Институт металлургии УрО РАН.

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 года, в 14 ч 00 мин, на заседа-  
нии диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский  
государственный университет» (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им.  
В. И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-  
Уральский государственный университет» (НИУ).

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой пе-  
чатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. В.И. Ленина,  
76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28, email:  
rms85@physics.susu.ac.ru.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д. т. н.

Роцин А. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Объект исследования и актуальность темы** Водород-металлические системы широко встречаются в современной технике. Для управления растворимостью водорода в металлах большой интерес представляет изучение захвата водорода примесями и дефектами кристаллической решетки. Однако экспериментальные методы оценки энергии захвата водорода подобными ловушками очень затруднены и дорогостоящи при относительно невысокой точности.

Анализ данных из обзоров [1, 2] и монографий [3, 4] показал, что существенное влияние на содержание водорода в железе оказывают точечные дефекты и комплексы дефектов с примесями. Легирование примесями является наиболее простым и эффективным способом борьбы с флокенами, к тому же, не требующим значительных материальных и энергозатрат. Поэтому важно оценить влияние примесей на энергию растворения водорода в металле, характеризующую содержание водорода. Такая оценка позволит выявить примеси, способные захватывать водород, не давая ему выделиться в виде пузырьков, что открывает путь к управлению растворимостью водорода и предотвращению негативных воздействий на механическую прочность материалов. Количественно взаимодействие водорода с примесями в железе можно охарактеризовать энергией связи водород-примесь, однако экспериментально энергию растворения и энергию связи довольно сложно определить. Развитие методов компьютерного моделирования дает альтернативный путь определения указанных характеристик. Однако расчет как энергии растворения водорода, так и энергии связи водород-примесь, являются сложными вычислительными задачами, поскольку они определяются как разность двух больших величин, точность определения которых зависит от выбранного метода моделирования системы железо-водород. Для решения этих задач на помощь могут прийти современные методы компьютерного моделирования – метод погруженного атома (EAM) и теория эффективной среды, расчеты полной энергии сплава в рамках теории функционала плотности (DFT), молекулярно-динамические методы. Расчеты из первых принципов в рамках DFT зарекомендовали себя наиболее точными из вышеперечисленных методов. Они позволяют получить результаты с хорошим согласием с экспериментальными данными, при этом не требуется знание каких-либо эмпирических данных. Поэтому предложенная в работе методика моделирования из первых принципов энергии растворения водорода в ОЦК-железе с примесями и энергия связи водорода с ними является актуальной.

**Целью** настоящей работы является изучение основных энергетических характеристик взаимодействия внедренного атома водорода с матрицей ОЦК-железа и растворенными в ней примесными атомами  $3d$  и  $4d$ -металлов (Pd, Ti,

Cr, Mn, V), а также оценка влияния параметров моделирования на достоверность получаемых результатов.

**Научная новизна** заключается в следующем:

1. Предложена методика моделирования энергии растворения водорода в ОЦК-железе с примесями замещения и энергии связи водорода с ними.
2. Рассчитаны значения энергии растворения водорода в ОЦК-железе в присутствии примесей палладия, титана, хрома, марганца и ванадия.
3. Впервые исследовано влияние палладия на энергию растворения малых примесей водорода в ОЦК-железе, а также уточнено значение энергии связи водорода с хромом с матрице  $\alpha$ -железа.
4. Предложен новый способ выделения вкладов в энергию растворения водорода, связанных с упругими и химическими эффектами.

**Практическая ценность** данной работы состоит в том, что:

1. Создана методика моделирования энергии растворения водорода в ОЦК-железе с примесями замещения и энергии связи водорода с ними.
2. Получены достоверные значения энергии растворения водорода в матрице ОЦК-железа с примесями.
3. Найдены энергии связи водорода с примесными атомами палладия, титана и хрома.
4. Показано, что энергия растворения водорода и энергия его связи с примесями замещения существенно зависят от расстояния водород-примесь. Этот результат важен для развития статистико-термодинамической теории растворения водорода в сталях.

Основные **результаты**, выносимые автором на защиту:

1. Тетраэдрическая пора является энергетически наиболее предпочтительной позицией растворения водорода в ОЦК-железе как в присутствии примесей палладия, титана, хрома, марганца и ванадия, так и без них.
2. Наиболее существенное влияние на энергию растворения водорода в ОЦК-железе оказывают атомы палладия, титана и хрома, причем атомы палладия и титана наиболее сильно захватывают водород во второе окружение, атом хрома — в третье. Впервые в литературе получено значение энергии связи водорода с примесью палладия, равное  $0,09 \pm 0,01$  эВ.
3. Уточненное значение энергии связи атома хрома с атомом водорода составляет  $0,03 \pm 0,01$  эВ, которое показывает лучшее согласие с экспериментальными данными, чем имеющиеся в литературе данные моделированы.
4. Существенное влияние на энергию растворения водорода и энергию его взаимодействия с примесями оказывает величина относительного изменения равновесного объема кристаллической решетки матрицы ОЦК-железа, вызываемого как примесями внедрения, так и замещения.

5. Упругие и электронные факторы значительно влияют на энергию растворения водорода, причем оба эффекта сопоставимы друг с другом по величине.

**Обоснованность и достоверность** результатов обеспечивается использованием аттестованного и признанного во всем мире пакета *ab initio* моделирования WIEN2k [5], тщательным выбором параметров моделирования и тестированием указанного программного пакета, а также подробным сравнением расчётных данных с результатами экспериментов и данными других исследователей.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 13-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-13» (Ростов-на-Дону — Таганрог, Россия, 2007 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Разработки Российской Федерации по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники». Секция «Индустрия наносистем и материалов. Химия, новые материалы, металлургия» (Челябинск, Россия, 2009 г.); 12-й Всероссийской конференции им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии (Казань, Россия, 2009 г.); 9-й Международной конференции «Высокопроизводительные Параллельные Вычисления на Кластерных Системах» (Владимир, Россия, 2009 г.); XXXIII международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка» (Екатеринбург — Новоуральск, Россия, 2010 г.); Конференции «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2010)» (Уфа, Россия, 2010 г.); Международной летней школе «Computational Materials Science» (Сан Себастьян, Испания, 2010 г.); Международном симпозиуме «International Symposium Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications» (Москва, Россия, 2010 г.); II-й Всероссийской молодежной школе-конференции «Современные проблемы металловедения» (Пицунда, Абхазия, 2011 г.); Международной конференции «Thermodynamics 2011» (Афины, Греция, 2011); VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, Россия, 2011 г.).

По материалам диссертации опубликовано 16 работ, включая 5 статей в журналах из списка ВАК. Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2.1.1/1776), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 02.740.11.0539 и ГК № П1939 от 29.10.2009 г.), а также поддержана грантом РФФИ 10-08-00307-а.

Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 7 таблиц, 36 рисунков и список литературы, содержащий 121 источник.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, определены цель и задачи диссертационной работы, описана структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы, посвященной исследованию металл-водородных систем как экспериментальными, так и теоретическими методами, в том числе методами расчета свойств этих систем из первых принципов.

Водород является одним из важнейших реагентов в твердых телах из-за его сильной химической активности, высокой мобильности и широкой распространенности в виде компонента молекулярных газов и жидкостей. Атом водорода обладает всего одним электроном, что делает его весьма доступным для адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла. Он легко проникает в железо и его сплавы при их производстве благодаря малому атомному радиусу. Выделение газообразного водорода в атмосферу, как правило, происходит при затвердевании сплава железа, при этом имеет место скачкообразное уменьшение растворимости газа. При скачке растворимости в процессе охлаждения возникает опасность образования флокенов. В этом случае поглощенный водород оказывается замкнутым в объеме металла, т.к. застывшая поверхность не позволяет ему улетучиться из сплава. Вследствие громадного давления водорода в микротрещинах может происходить уменьшение пластичности и увеличение хрупкости металла, что, в конечном счете, может приводить к разрушению материала. Это явление получило название водородного охрупчивания металлов, которое является серьезной проблемой металлургии и материаловедения. Поэтому в сочетании с еще не решенными материаловедческими проблемами термоядерной и водородной энергетики исследование металл-водородных систем является особенно актуальным. Помимо вышесказанного, системы металл-водород являются привлекательным объектом физики конденсированного состояния, в частности, физики металлов.

Для уменьшения негативного влияния водорода на свойства сплавов на основе железа используют вакуумирование, защитную газовую атмосферу, продувку жидкого металла инертными газами (например, аргоном). Однако все эти процедуры являются чрезвычайно дорогостоящими, требующими использования специального оборудования и значительного усложнения технологического процесса.

Известно, что процесс поглощения водорода в железе является эндотермическим. Это означает, что растворение водорода идет с поглощением энергии, т.е. чем выше энергия растворения водорода (при постоянной температуре), тем ниже его растворимость, тем хуже железо растворяет водород, и последний будет скапливаться в пузырьки в толще металла. Поэтому, управляя энергией растворения водорода, мы можем контролировать содержание водорода в железе.

Наиболее предпочтительными для растворения водорода позициями являются междоузлия металлической подрешетки. Известно, что в ГЦК, ГПУ и ОЦК кристаллических решетках металлов имеются междоузлия двух типов — октаэдрические и тетраэдрические. Захват водорода в железе преимущественно осу-

ществляется точечными дефектами (примесями, вакансиями), комплексами дефектов, границами зерен. Из литературы известно, что титан, ниобий, цирконий, торий, ванадий и редкоземельные элементы лантан, церий повышают растворимость водорода в жидком железе. Эти элементы образуют с водородом прочные при низкой температуре гидриды. Марганец, кобальт, никель, хром, молибден слабо влияют на растворимость водорода в расплавах железа. Углерод, кремний, алюминий снижают растворимость водорода в расплавленном железе.

Из работ [2, 6, 7] видно, что примесные атомы палладия, титана и хрома имеют достаточно большую энергию связи с водородом, поэтому несомненный интерес с точки зрения захвата водорода в железе представляет легирование железа примесями переходных металлов. В связи с этим важно оценить влияние примесей на энергию растворения водорода в железе, влияющую на содержание водорода, а также определить энергию связи водород-примесь, количественно характеризующую взаимодействие водорода с примесями в железе. Такая оценка позволит выявить примеси, способные захватывать водород, не давая ему выделиться в виде флокенов, что открывает путь к управлению растворимостью водорода и предотвращению негативных воздействий на механическую прочность материалов.

Проведенный выше обзор имеющихся экспериментальных и эмпирических данных показал, что крайне интересны с точки зрения захвата водорода примеси замещения Pd, Ti, Cr, V в ОЦК-железе, однако в ряде случаев данные нуждаются в дополнительной проверке. Это позволило определить цель и направление исследований: подбор оптимальных параметров моделирования; расчет и оценка энергии растворения водорода в  $\alpha$ -железе; расчет энергии растворения и энергии связи водорода в ОЦК-железе с примесями палладия, титана, хрома, марганца, ванадия; выделение вкладов в энергию растворения водорода в вышеописанных сплавах.

Во **второй главе** описан использованный программный пакет моделирования WIEN2k, описана методика проведения расчетов, показана ее применимость и эффективность при моделировании водорода в железе, определены оптимальные параметры моделирования.

Метод теории функционала плотности широко применяется для расчётов в физике твёрдого тела с 1970-х годов. В ряде случаев даже использование простого приближения локальной плотности (LDA/LSDA) дает удовлетворительные результаты, соответствующие экспериментальным данным, причём вычислительная сложность метода невысока относительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Лучшие результаты в расчетах зонной структуры переходных металлов дает функционал типа GGA, который позволяет точно описать порядок фазового перехода в ОЦК-железе. В настоящее время метод тео-

рии функционала плотности в виде GGA является основным расчетным методом квантового материаловедения.

В основе метода ЛППВ лежат ячеечные методы расчета зонной структуры, базой которых является простая идея о том, что в плотноупакованных кристаллах ячейка Вигнера–Зейтца весьма близка по форме к сфере, и, следовательно, в окрестности атомного узла потенциал должен быть приближенно сферически симметричным. Расчеты неупорядоченных фаз или поиск оптимальной позиции атома водорода в упорядоченных составах являются достаточно сложной задачей. Такие фазы могут быть промоделированы с помощью метода суперячейки. В этом методе неупорядоченная система представляется приближенно набором периодически повторяющихся ячеек, содержащих большое (до 100) число атомов, расположение которых соответствует исследуемой структуре. Периодическая решетка таких суперячеек позволяет применять для расчета методы зонной теории, а достаточно большой размер ячейки позволяет пренебречь эффектами, вносимыми такой искусственной периодичностью. В этом случае с увеличением размера ячейки можно добиться увеличения нестехиометрии системы.

Существует множество программных пакетов для моделирования поведения водорода в матрице ОЦК-железа из первых принципов. Одним из них является программный пакет WIEN2k. Он позволяет с высокой точностью рассчитать электронную структуру и полную энергию твердых тел, обладает широким спектром рассчитываемых характеристик, регулярным обновлением и высококачественной поддержкой пользователей. Программный пакет используется более чем 1500 исследовательскими группами во всем мире. Лежащий в основе пакета метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ/LAPW) считается одним из самых точных методов расчета электронной структуры кристаллов в рамках теории функционала плотности [8]. Способ построения потенциала в используемом пакете включает как представление о свободных электронах, распространяющихся в межсферном пространстве, так и влияние сильных ионных потенциалов, т.е. является универсальным и применим практически для любых металлов и сплавов, что и обусловило его широкое применение для расчетов зонной структуры твердых тел. Поэтому мы остановились на использовании этого пакета.

В третьей главе проведены расчеты для выявления параметров моделирования, позволяющих получать энергию растворения и энергию связи с точностью, не хуже 0,01 эВ. Основными характеристиками, существенно влияющими на сходимость результатов, являются величина  $K_{\max}$ , которая равна величине наибольшего  $\vec{K}$ -вектора в обратном пространстве, определяющая количество базисных функций, и количество  $k$ -точек, характеризующее разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку в обратном пространстве. В результате проведенного исследования было определено, что при использовании более 20  $k$ -точек и величины

$K_{\max} = 5,0 \text{ а.е.}^{-1}$ , (что соответствует произведению  $R_{\text{mt}} \times K_{\max}$ , ограниченному 3,5–4,0) мы получаем требуемую точность вычисляемой полной энергии не хуже 0,01 эВ/атом (рис. 1), а также достаточно хорошее согласие рассчитанной энергии растворения водорода в ОЦК решетке железа с известными экспериментальными данными и с данными других исследователей в этой области.

Без учета структурной релаксации использовался параметр кристаллической решетки, равный экспериментальному значению для  $\alpha$ -железа без примесей (5,4169 а.е.), а когда проводилась релаксация кристаллической решетки, этот параметр варьировался. Были использованы следующие значения основных параметров моделирования:  $K_{\max} = 5,0 \text{ а.е.}^{-1}$  (что соответствует энергии обрезания плоских волн, равной 340 эВ) и количество  $k$ -точек, большее 20 для элементарной ячейки из 54 атомов железа и 1 атома водорода. Количество  $k$ -точек выбиралось равным 24, радиус МТ-сфер атомов железа был равен 2,0 а.е., а примесных атомов Pd, Ti, Cr, Mn, V — 2,2 а.е. Выбор этих радиусов обусловлен тем, что атомный радиус железа меньше атомных радиусов всех перечисленных элементов. Критериями сходимости во всех расчетах были полная энергия и заряд с точностью более  $10^{-4}$  Рб и  $10^{-3}$   $e^-$  соответственно, а в случае релаксации кристаллической решетки дополнительно использовался критерий сходимости по силам с точностью не хуже 2 мРб/а.е. Структурная релаксация состояла из объемной оптимизации с минимизацией энергии и сил за счет вариации координат атомов в суперячейке. Объемная оптимизация осуществлялась для случая равномерного расширения и сжатия решетки, 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 объема ячейки (параметра решетки) проводилась минимизация энергии и сил по внутренним координатам, т.е. проводился поиск стабильной конфигурации с минимальной полной энергией и действующими на атомы силами, близкими к нулю. На каждом шаге минимизации проводился самосогласованный расчет электронной структуры. Моделирование производилось на высокопроизводительном вычислительном кластере СКИФ Урал [9] в параллельном режиме.

Поскольку описанная методика исследования адекватно воспроизводит известные результаты (энергию растворения водорода в ОЦК-железе без примесей и его электронную структуру), ее можно применить и для исследования влияния примесных атомов на энергию растворения водорода в ОЦК-железе в соответствии с поставленной задачей.

**В четвертой главе** представлены результаты моделирования растворения водорода в ОЦК-железе с малыми примесями переходных металлов (Pd, Ti, Cr, Mn и V). Исследовано влияние деформации решетки на энергию растворения водорода. Выделены упругий и электронные вклады в энергию растворения во-

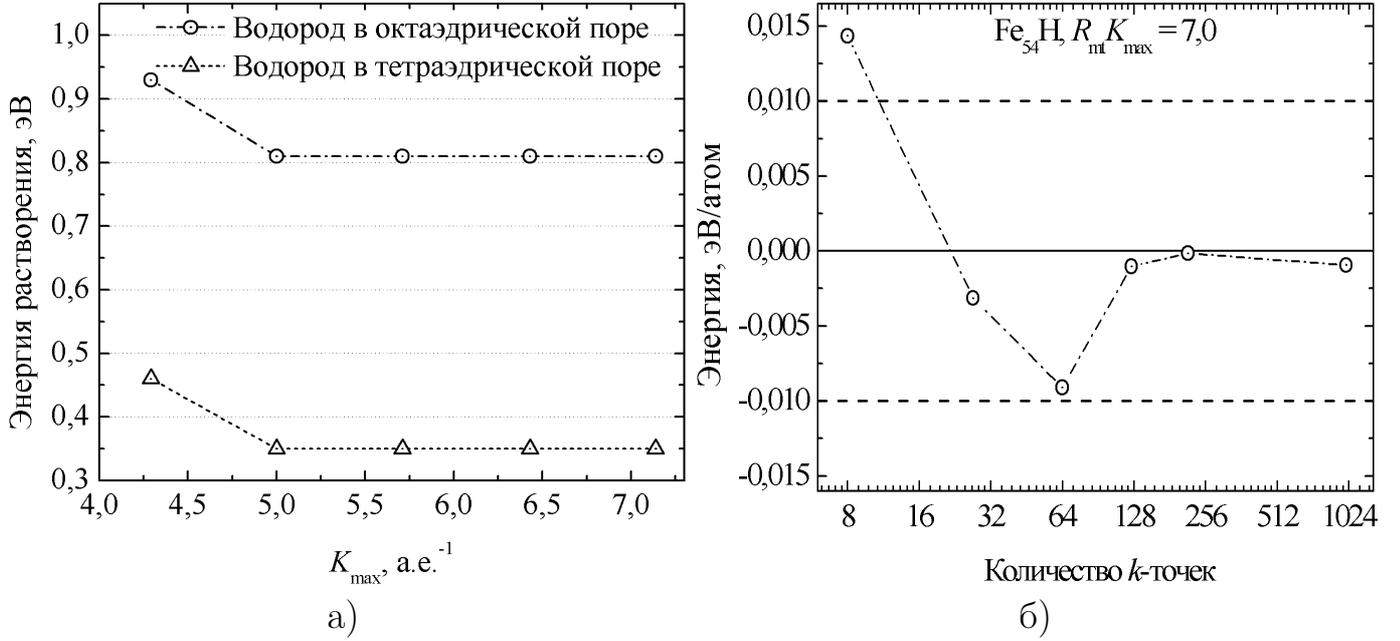


Рис. 1. Зависимость а) энергии растворения Н в суперячейке  $\text{Fe}_{54}$  от  $K_{\max}$  и б) изменения полной энергии суперячейки  $\text{Fe}_{54}\text{H}$  от количества  $k$ -точек

дорода в ОЦК-железе с примесями. Представлено сравнение результатов моделирования с известными экспериментальными данными и данными моделирования других авторов.

Моделирование проводилось с помощью программного пакета WIEN2k [5], реализующего метод линейризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ/LAPW), который является полноэлектронным методом теории функционала плотности. Использовалось приближение обобщенного градиента плотности с обменно-корреляционный потенциалом GGA-PBE96 [10], широко используемым в последнее время в работах по исследованию растворения водорода в  $\alpha$ -железе [11, 12]. Суперячейка во всех расчетах состояла из 54 узлов ОЦК-решетки, заполненных 53 атомами железа и 1 атомом примеси замещения, а также внедренного атома водорода. На рис. 2 приведена суперячейка, используемая в расчетах. Символами Н1-Н4 обозначены ближайшие к примесному металлу неэквивалентные тетраэдрические позиции для растворения водорода.

При моделировании энергию растворения атома водорода в ОЦК-железе с примесями замещения (Me) мы рассчитывали следующим образом:

$$E_{\text{раств}}(\text{H}) = E(\text{Fe}_{53}\text{MeH}) - E(\text{Fe}_{53}\text{Me}) - \frac{1}{2}E[\text{H}_{2(g)}], \quad (1)$$

где  $E_{\text{раств}}(\text{H})$  — энергия растворения атома водорода в металлической матрице;  $E(\text{Fe}_{53}\text{MeH})$  и  $E(\text{Fe}_{53}\text{Me})$  — получаемые в расчете полные энергии суперячеек  $\text{Fe}_{53}\text{MeH}$  и  $\text{Fe}_{53}\text{Me}$  соответственно;  $E[\text{H}_{2(g)}]$  — полная энергия молекулы водорода ( $-2,346$  Рб), индекс  $g$  показывает, что водород находится в газообразной фазе.

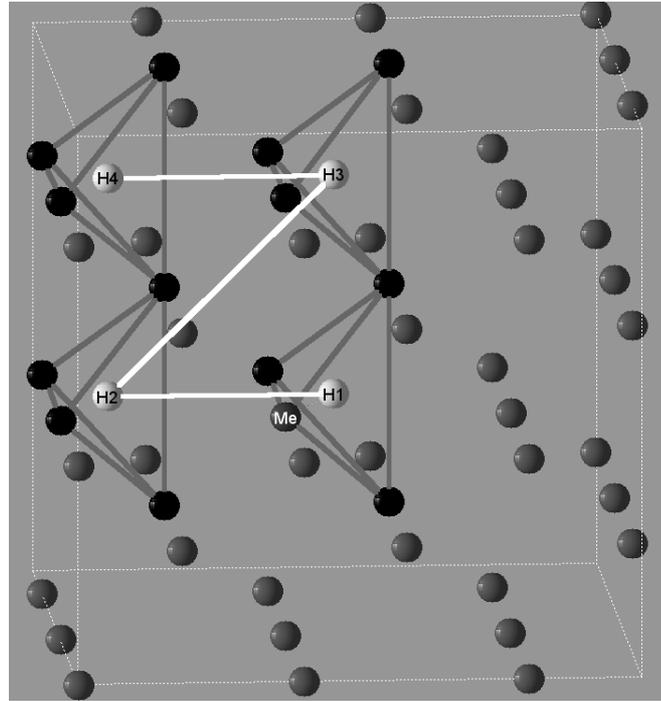


Рис. 2. Суперячейка ОЦК-решетки из 54 узлов. Серыми линиями схематически обозначены тетраэдры, образованные четырьмя атомами железа (черные сферы) или железа с примесным металлом (темная сфера с символом Me), центры которых являются тетраэдрическими позициями для растворения водорода (белые сферы). Белыми линиями обозначена последовательность удаления атома водорода от примесного металла

Здесь и далее обозначение  $\text{Fe}_{53}\text{MeH}$  означает суперячейку, содержащую 53 атома железа (Fe), один металлический атом замещения (Me) и один внедренный атом водорода (H).

Физический смысл формулы (1) становится понятен, если рассмотреть последовательность попадания атома водорода в кристаллическую решетку металла. В атмосфере водород существует в виде молекулы  $\text{H}_2$ , поэтому чтобы атом водорода попал в решетку металла, нужно, чтобы молекула водорода диссоциировала на 2 атома (что характеризует последний член выражения), а затем один из них проник в толщу металла (что показывает разница энергий системы после и до внедрения водорода).

Энергия связи водорода с примесью замещения Me рассчитывается по следующей формуле:

$$E_{\text{св}}(\text{H-Me}) = (E(\text{Fe}_{54}\text{H}) - E(\text{Fe}_{54})) - (E(\text{Fe}_{53}\text{MeH}) - E(\text{Fe}_{53}\text{Me})), \quad (2)$$

где  $E_{\text{св}}(\text{H-Me})$  — энергия связи атома водорода с атомом Me в матрице Fe;  $E(\text{Fe}_{54}\text{H})$ ,  $E(\text{Fe}_{54})$ ,  $E(\text{Fe}_{53}\text{MeH})$  и  $E(\text{Fe}_{53}\text{Me})$  — рассчитываемые полные энергии систем  $\text{Fe}_{54}\text{H}$ ,  $\text{Fe}_{54}$ ,  $\text{Fe}_{53}\text{MeH}$ , и  $\text{Fe}_{53}\text{Me}$  соответственно.

Выражение (2) можно трактовать как разницу энергии растворения водорода в чистом металле и энергии растворения водорода в системе с примесью замещения (члены  $E[\text{H}_2(g)]$  из (1) взаимно уничтожаются). Еще раз отметим, что положительная энергия связи водорода с примесью означает наличие притяжения между ними, тогда как отрицательная энергия соответствует отталкиванию.

Важно подчеркнуть, что компьютерное моделирование позволяет определить зависимость энергии растворения и энергии связи от относительного расположения (расстояния) между водородом и примесью замещения. Как мы покажем далее, эти величины сильно зависят от расположения водорода относительно примеси. Для всех исследованных примесей энергия растворения водорода в ближайшей к примеси тетрапоре имела большую положительную величину, т.е. нахождение водорода в этой позиции попросту блокируется. Указанное обстоятельство показывает, что рассчитанные локальные значения энергии растворения и энергии связи нужно отличать от экспериментальных значений, которые являются термодинамически усредненными по всем позициям водорода.

Необходимо отметить, что энергия растворения и энергия связи очень малы ( $\sim 1$  эВ), и получаются как разность очень больших величин ( $\sim 10^4$ – $10^6$  эВ в зависимости от размера системы), поэтому они чрезвычайно чувствительны к используемым методам и параметрам моделирования.

На рис. 3 представлены результаты расчетов энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК решетки железа в зависимости от примеси замещения (Pd, Ti, Cr, Mn, V) и от расстояния водород-примесь без учета структурной релаксации. Из графика видно, что наиболее существенное влияние на энергию растворения водорода оказывают примесные атомы палладия, титана и хрома. Атомы марганца и ванадия практически не изменяют энергию растворения водорода при удалении от него, т.е. нет наиболее предпочтительного окружения для захвата водорода этими примесями. Для всех составов кроме  $\text{Fe}_{53}\text{MnH}$  и  $\text{Fe}_{53}\text{VH}$  наименьшая энергия растворения водорода получается при расположении атома водорода в третьем окружении примесного атома. Это можно трактовать, как захват атома водорода примесью в ее третье окружение. При увеличении размера решетки до 96 атомов, т.е. при уменьшении концентрации примесей и водорода примерно в 2 раза полученная закономерность сохраняется. Таким образом, наибольший интерес с точки зрения захвата водорода представляют примесные атомы *палладия, титана и хрома*.

Нами было проверено, что энергия растворения водорода в октаэдрической позиции в присутствии рассматриваемых примесей оказывается выше энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции, как и в случае ОЦК-железа без примесей. Следовательно, рассматриваемые примеси не влияют на энергетическую стабильность позиции растворения водорода в ОЦК-железе.

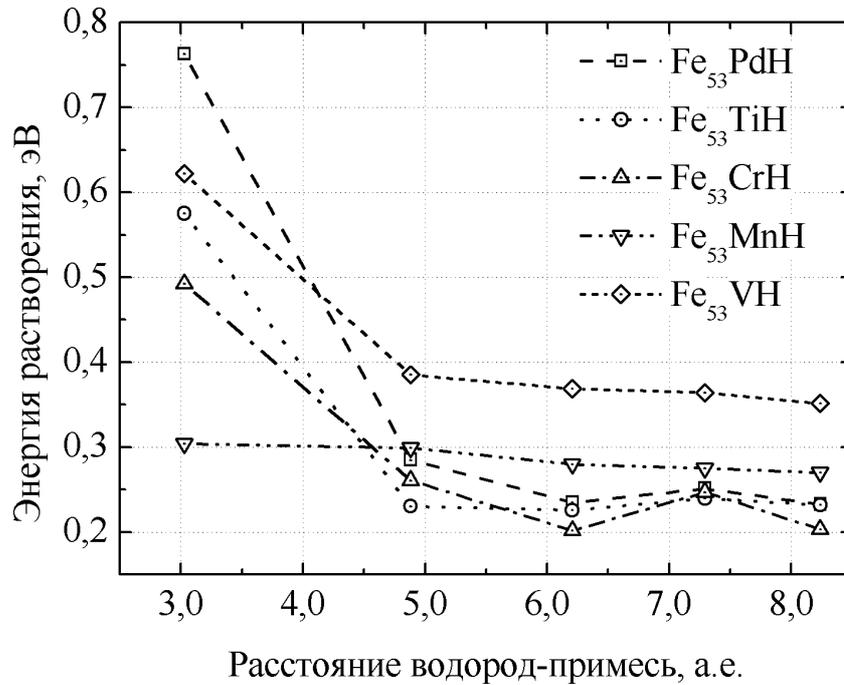


Рис. 3. Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-железа от примеси и от расстояния водород-примесь без структурной релаксации

Описанные исследования были проведены без учета структурной релаксации, которая предъявляет существенные требования к вычислительным ресурсам. Они были нужны для исключения примесей, не влияющих на положение водорода в металле. Поскольку энергетически наиболее выгодной позицией растворения водорода в присутствии примесей является тетраэдрическая пора, и наибольшее влияние на энергию растворения водорода оказывают примеси палладия, титана и хрома, последующие исследования с учетом структурной релаксации были проведены именно для случая растворения водорода в тетраэдрической поре ОЦК-железа с примесными атомами палладия, титана и хрома.

В итоге структурная релаксация показала, что атом водорода увеличивает параметр решетки на 0,19% от параметра решетки чистого ОЦК-железа на один атомный процент водорода. Малые примеси палладия и титана дополнительно увеличивают параметр решетки ОЦК-железа с водородом. Подробные данные приведены в табл. 1.

Относительная деформация решетки ОЦК-железа  $\epsilon_{Me}$ , вызванная примесным металлическим атомом, показывает, что наибольшее изменение решетки чистого ОЦК-железа вызывают атомы палладия. Наблюдаются изменения параметра решетки и атомами титана и хрома в сравнении с параметром чистого ОЦК-железа, хотя они не столь значительны. Интересная ситуация наблюдается при внедрении водорода в чистое железо и железо с примесями. В этом случае наибольшую деформацию  $\epsilon_H$ , обусловленную внедрением водорода, испытывает

Изменение параметра решетки  $a_0$  ОЦК-железа, вызванного примесями замещения и водородом

Сплав	$a_0$ , а.е.	$a_H$ , а.е.	$\varepsilon_H$ , %		$\varepsilon_{Me}$ , %		$\bar{V}_H$ , см <sup>3</sup> /моль
			Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	
Fe <sub>54</sub>	5,362	5,381	0,191	0,094 <sup>1)</sup>	0,000	0,000	3,828
Fe <sub>53</sub> Pd	5,388	5,399	0,110	—	0,262	0,110 <sup>3)</sup>	2,239
Fe <sub>53</sub> Ti	5,373	5,384	0,111	0,005 <sup>2)</sup>	0,111	0,117 <sup>4)</sup>	2,413
Fe <sub>53</sub> Cr	5,368	5,381	0,131	—	0,060	0,019 <sup>5)</sup>	2,609

$a_H$  — параметр решетки  $\alpha$ -железа с примесями и водородом;  $\varepsilon_H$  — вызванное водородом относительное изменение параметра решетки на 1 атомный процент водорода;  $\varepsilon_{Me}$  — вызванное примесным металлом относительное изменение параметра решетки на 1 атомный процент металла;  $\bar{V}_H$  — парциальный молярный объем водорода. Ссылки 1)–5) соответствуют работам [3, 13, 14, 15, 16].

чистое ОЦК-железо, менее сильную — железо с хромом, и наименьшую — железо с примесями титана или палладия. Как видно из таблицы, наши данные с достаточной точностью совпадают с известными экспериментальными значениями. Количественные расхождения с экспериментальными данными наблюдаются как из-за недостаточной точности эксперимента, так и из-за малого изменения полной энергии системы при внедрении одиночных примесей на фоне конечной точности расчета, которая сравнима с 0,01 эВ. Тем не менее, удастся получить правильный знак изменения параметра решетки железа и полуколичественное согласие расчетных значений с экспериментальными данными. Это свидетельствует о достоверности результатов проводимого моделирования.

Рис. 4 отражает результаты расчета энергии растворения водорода в ОЦК-железе с малыми примесями переходных металлов (Pd, Ti и Cr) в позициях с минимальной полной энергией с учетом структурной релаксации. Из графика можно заметить, что позиции с минимальной энергией растворения водорода соответствует второе окружение атомов палладия и титана, а также третье окружение атома хрома. Сплошной горизонтальной линией отмечен уровень энергии растворения водорода в ОЦК-железе без примесей. Величина этой энергии составляет 0,269 эВ, которая с достаточной точностью соответствует экспериментальному значению из работы [1], которое равно 0,296 эВ. Видно, что все примеси понижают энергию растворения водорода, т.е. увеличивают его растворимость.

Объединив данные о деформации из табл. 1 и значения энергии растворения водорода из рис. 4, получим примечательный результат (рис. 5). Представленный график свидетельствует о явной зависимости энергии растворения водорода в слабелегированных сплавах железа от вызываемой водородом деформации решетки.

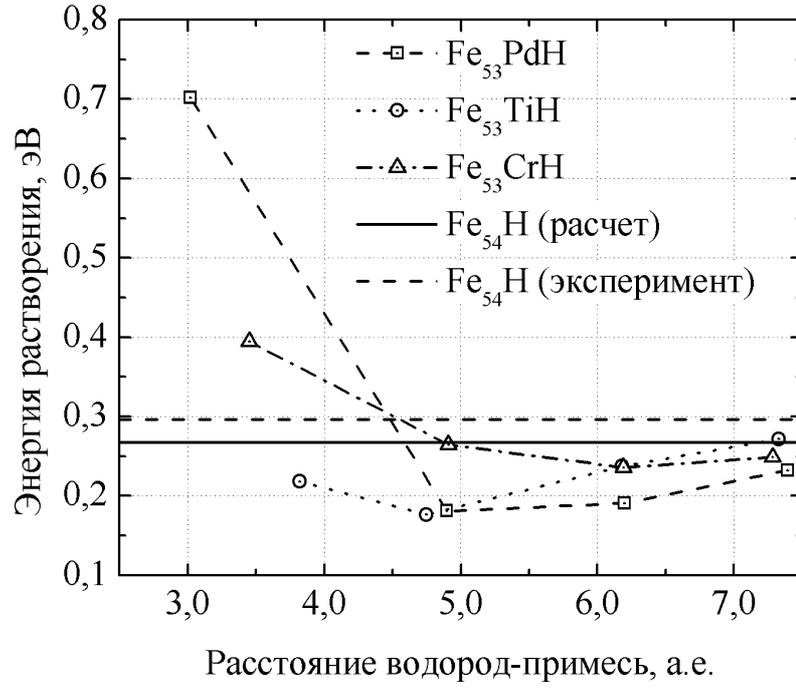


Рис. 4. Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-железа от примеси и от расстояния водород-примесь с учетом структурной релаксации

Внедренный ион водорода создает потенциал, притягивающий электроны, который вызывает существенное понижение энергии электронов металла и представляет основной механизм связи. Результат этого эффекта можно обнаружить на кривой плотности состояний, где возникает щель ниже состояний, на которые этот эффект не действует (область  $-0,26 \div -0,27$  Рб на рис. 6).

Однако, кроме этого, возникает дополнительный эффект, связанный с электроном атома водорода, который приводит к зависимости энергии растворения от структуры решетки. Как видно из рис. 7, водород отдает большую часть заряда решетке, т.е. он становится коллективизированным. Эта часть заряда попадает на уровень Ферми матрицы, создавая дополнительное возрастание энергии, зависящее от структуры решетки.

В соответствии с формулой (1) энергию растворения можно представить в следующем виде:

$$E_{\text{раств}} = E_{\text{Fe}_{53}\text{MeH}}^{\text{relax}} - E_{\text{Fe}_{53}\text{Me}}^{\text{relax}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2} = -E_{\text{упр}} + E_{\text{внедр}}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{упр}}$  — упругий вклад релаксации:  $E_{\text{упр}} = -E_{\text{Fe}_{53}\text{MeH}}^{\text{relax}} + E_{\text{Fe}_{53}\text{MeH}}^{\text{nonrelax}}$ , а энергия внедрения  $E_{\text{внедр}}$  определяется соотношением:  $E_{\text{внедр}} = E_{\text{Fe}_{53}\text{MeH}}^{\text{nonrelax}} - E_{\text{Fe}_{53}\text{Me}}^{\text{relax}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}$ , где  $E_{\text{Fe}_{53}\text{MeH}}^{\text{nonrelax}}$  — полная энергия суперячейки  $\text{Fe}_{53}\text{MeH}$ , в которую внедрили атом водорода, но релаксация еще не была проведена.

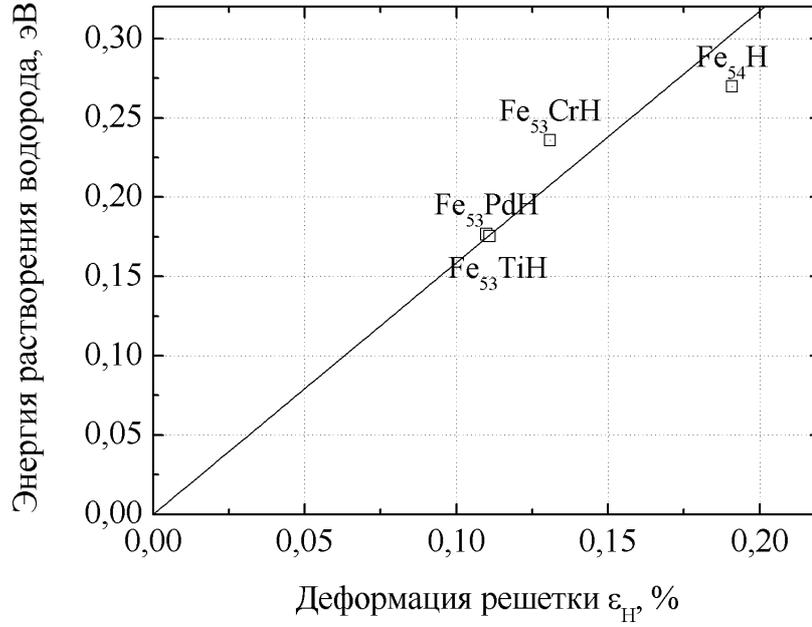


Рис. 5. Зависимость энергии растворения водорода от деформации решетки, вызванной водородом, в присутствии различных примесей

Физический смысл (3) можно трактовать следующим образом. При внедрении атома водорода в суперячейку  $Fe_{53}Me$  возникает несколько эффектов, связанных с перераспределением электронной плотности:

- 1) происходит перенос части электронной плотности атома водорода в зонные состояния матрицы на уровень  $E_f$ ;
- 2) в результате примесный водород превращается в положительный ион, который отталкивает от себя соседние ионы решетки матрицы, создавая тем самым упругое поле возмущений;
- 3) электроны  $d$ -зоны матрицы притягиваются к положительному иону водорода и вступают в гибридизацию с оставшейся на нем электронной плотностью.

Первые два из перечисленных эффектов приводят к возрастанию энергии, и лишь третий — к небольшому понижению. По этой причине энергия внедрения  $E_{внедр}$  всегда является положительной величиной, включающей в себя как электронные, так и упругие эффекты. Энергия растворения меньше энергии внедрения  $E_{внедр}$  на величину энергии упругой релаксации  $E_{упр}$ .

Энергию внедрения удобно разбить на две компоненты:

$$E_{внедр} = E_{Fe_{53}MeH}^{nonrelax} - E_{Fe_{53}Me}^{relax} - \frac{1}{2}E_{H_2} = E_{внедр}^{loc} + E_{внедр}^{nonloc}, \quad (4)$$

где локальная энергия внедрения  $E_{внедр}^{loc} = E_{Fe_{53}MeH}^{nonrelax} - E_{Fe_{53}Me}^{relax} - E_{Fe_{54}H}^{nonrelax} + E_{Fe_{54}}^{relax}$ , нелокальная энергия внедрения  $E_{внедр}^{nonloc} = E_{Fe_{54}H}^{nonrelax} - E_{Fe_{54}}^{relax} - \frac{1}{2}E_{H_2}$ .

Отметим, что верхний индекс *nonrelax* означает отсутствие релаксации после введения атома водорода, релаксация решетки, вызванная только примесным

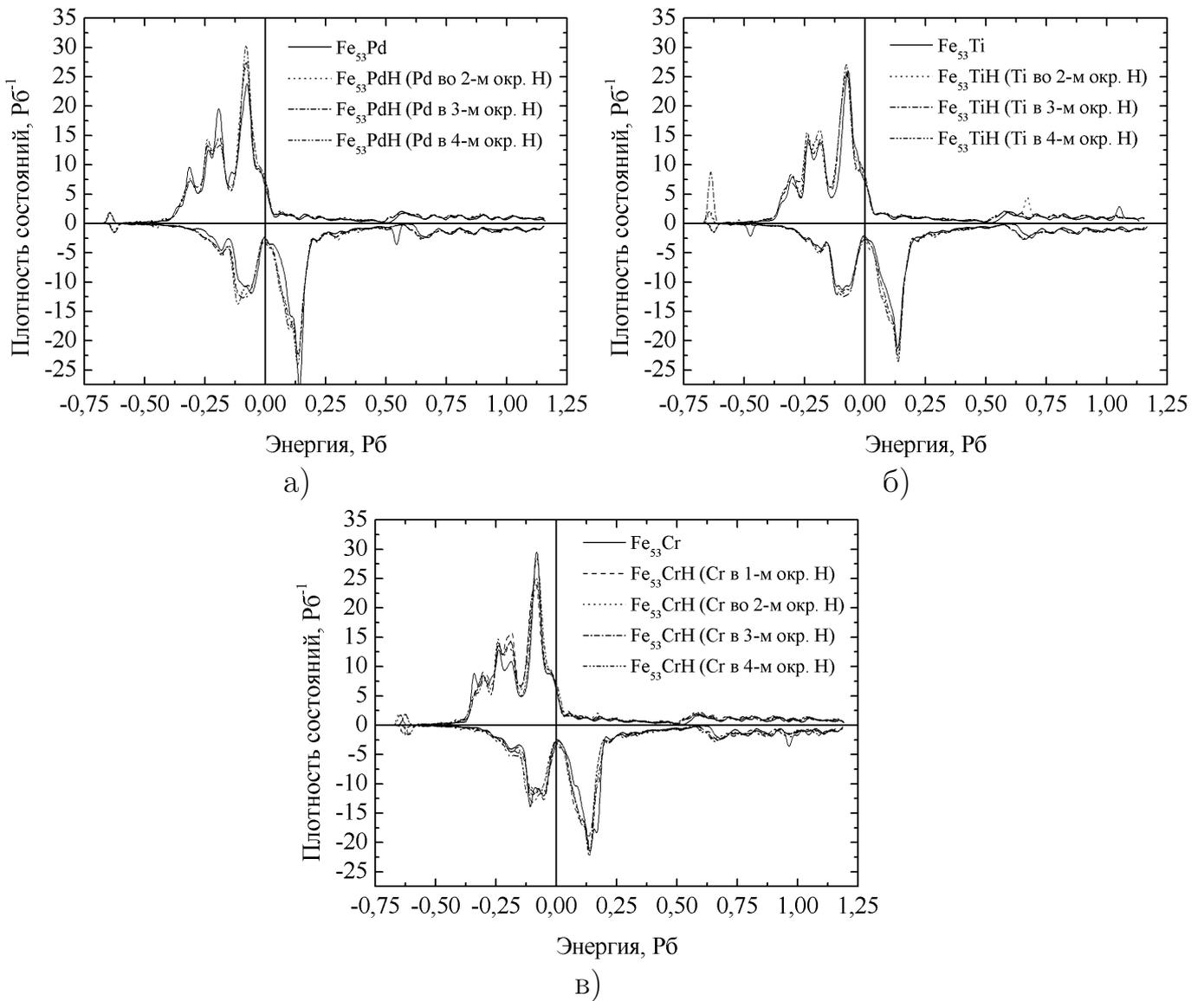


Рис. 6. Плотности состояний ближайшего к водороду атома железа в а) Fe<sub>53</sub>PdH, б) Fe<sub>53</sub>TiH и в) Fe<sub>53</sub>CrH

металлом, всегда проводится. Введенные величины имеют простой физический смысл:

$E_{\text{упр}}$  характеризует величину изменения упругой энергии, возникающей при релаксации атомов матрицы вокруг атома водорода;

$E_{\text{внедр}}^{\text{loc}}$  — локальный вклад электронной энергии, связанный с химическим взаимодействием водорода и атома примеси;

$E_{\text{внедр}}^{\text{nonloc}}$  — нелокальная энергия, связанная с переносом электронов атома водорода в электронную зону матрицы и с упругой энергией внедрения атома водорода в матрицу железа.

Основываясь на полученных выражениях, получаем диаграмму вкладов в энергию растворения для всех примесей Pd, Ti, Cr (рис. 8). На рисунке вклады в энергию растворения приведены для второго окружения атома водорода в системах Fe<sub>53</sub>PdH и Fe<sub>53</sub>TiH, и для третьего окружения водорода — в Fe<sub>53</sub>CrH.

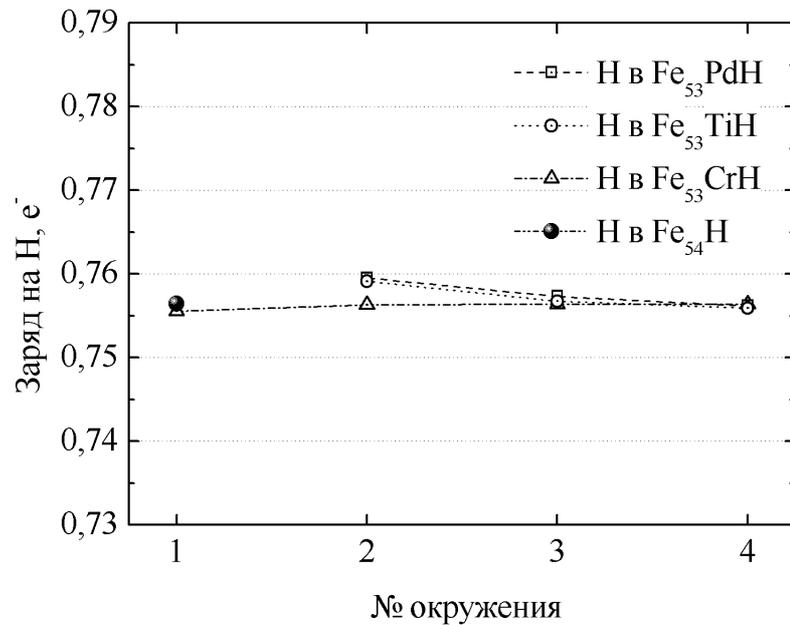


Рис. 7. Зависимость заряда, отдаваемого H в зону проводимости, от расстояния водород-примесь

Теперь приведем данные расчета энергии связи водорода с примесями, которая дает информацию о том, насколько сильно примесный атом замещения притягивает атом водорода. Рассчитывается она по формуле (2), с использованием которой нами была вычислена энергия связи атома водорода с исследуемыми примесями замещения (Pd, Ti, Cr) по аналогии с работой [17]. Результаты сравнения приведены в табл. 2. Для удобства читателей данные приведены в эВ и кДж/моль.

Таблица 2

Энергия связи водорода с примесями в позиции с минимальной энергией растворения

Система	Наши данные		Данные из [17])		Эксперимент	
	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль
H-Pd	$0,09 \pm 0,01$	$9,1 \pm 1,0$	—	—	—	—
H-Ti	$0,09 \pm 0,01$	$9,2 \pm 1,0$	0,08	7,7	0,19 [2]	18,3
H-Cr	$0,03 \pm 0,01$	$3,4 \pm 1,0$	0,00	0,0	0,10 [7]	9,6

Из табл. 2 видно, что полученные нами энергия растворения и энергия связи водорода достаточно хорошо согласуются с результатами исследования [17] и с экспериментальными данными из [2, 7]. В отличие от нулевого значения из [17] нами получено, что хром имеет ненулевую энергию связи, а значит, способен связываться с водородом, что согласуется с экспериментальными данными из [7]. Энергия связи водорода с палладием оказалась равной  $0,09 \pm 0,01$  эВ, что подтверждает, что атом палладия охотно захватывает водород.

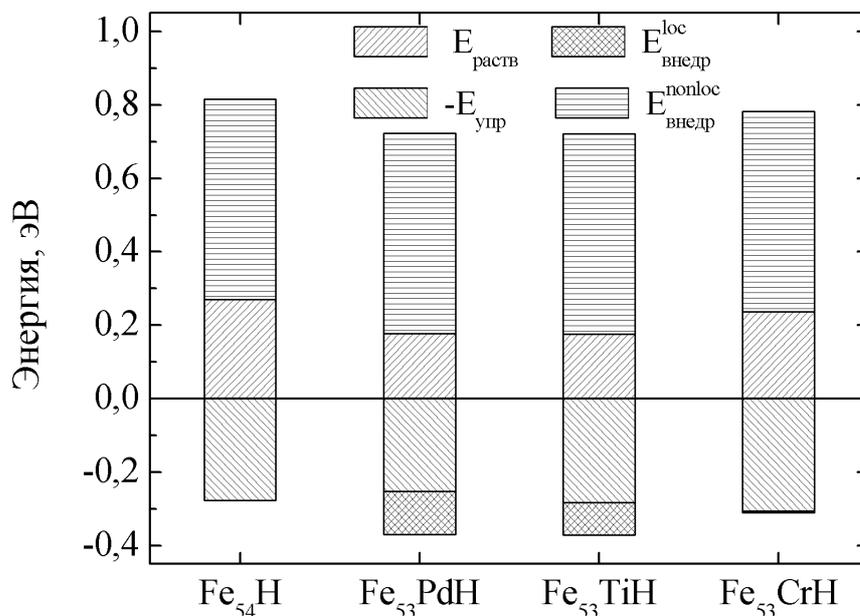


Рис. 8. Сравнительная диаграмма вкладов упругой энергии, локальной энергии внедрения и нелокальной энергии внедрения в энергию растворения водорода в  $\text{Fe}_{54}\text{H}$  и в  $\text{Fe}_{53}\text{MeH}$

Таким образом, с учетом структурной релаксации кристаллической решетки примесные атомы палладия и титана захватывают водород во второе окружение, а примесные атомы хрома — в третье. Внедряя малые примеси палладия, титана или хрома в сплавы на основе железа при их производстве можно добиться захвата и удержания водорода этими примесями, что позволит снизить адсорбцию и диффузию водорода, и, в конечном итоге, водородное охрупчивание.

В **заклЮчении** подведены итоги исследования и представлены выводы по результатам выполненной работы.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В ходе выполнения настоящей работы с помощью расчетов из первых принципов на основе теории функционала плотности в программном пакете WIEN2k были проведены исследования влияния малых примесей замещения (Pd, Ti, Cr, V, Mn) на энергию растворения водорода в ОЦК решетке железа. В итоге получены следующие результаты и сделаны следующие выводы:

1. Определены энергии растворения водорода в тетраэдрической и октаэдрической позициях ОЦК-железа в зависимости от расстояния до примесей палладия, титана, хрома, марганца и ванадия.

2. Показано, что при моделировании в программном пакете WIEN2k тетраэдрическая пора является энергетически наиболее предпочтительной позицией растворения водорода в ОЦК железе как в присутствии указанных примесей, так

и без них, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой позицией растворения водорода.

3. Выяснено, что существенно понижают энергию растворения примесные атомы палладия, титана и хрома, причем атомы палладия и титана наиболее сильно захватывают водород во второе окружение, атом хрома — в третье. Впервые получено значение энергии связи водорода с примесью палладия, равное  $0,09 \pm 0,01$  эВ.

4. Полученные в наших расчетах значения энергии связи с примесями Ti, Mn, V в целом согласуются с данными работы [17]. Существенное расхождение обнаруживается для примеси хрома, для которой в [17] получено нулевое значение энергии связи, в то время как в нашем расчете —  $0,03 \pm 0,01$  эВ, что значительно лучше согласуется с данными эксперимента.

5. В исследовании обнаружено, что как примеси внедрения, так и замещения заметно увеличивают равновесный объем кристаллической решетки матрицы ОЦК-железа, и данный эффект существенно влияет на энергию растворения водорода и энергию его взаимодействия с примесями.

6. Выяснено влияние упругих и электронных факторов на энергию растворения водорода. Показано, что упругий эффект по величине примерно равен эффекту химического взаимодействия и также имеет важное влияние на энергию растворения водорода. Таким образом, поиск примесей, обеспечивающих сильный захват водорода, следует вести по двум направлениям:

а) поиск элементов, способных к сильному химическому взаимодействию с атомом водорода;

б) поиск элементов, создающих значительное изменение упругих свойств или образующих дополнительный свободный объем внутри матрицы железа.

В заключение автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Александру Аминулаевичу Мирзоеву, а также Джалалу Аминуловичу Мирзаеву и Константину Юрьевичу Окишеву. Автор искренне признателен коллективу СКЦ ЮУрГУ за помощь в решении технических проблем, а именно, П.С. Костенецкому, С.Л. Мокееву и К.В. Бородулину. Автор благодарит свою жену Зиниру и дочь Диану за проявленное терпение и поддержку.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. 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 // *Molecular Physics*. — 2011. — P. 1–6.

2. Мирзоев, А. А. Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчета от количества *k*-точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А. А. Мир-

зоев, М. М. Ялалов, М. С. Ракитин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»*. — 2005. — Вып. 6. — № 6. — С. 103–105.

3. *Ракитин, М. С.* Изменение электронной структуры  $\alpha$ -железа, содержащего внедренные атомы водорода / М. С. Ракитин, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. — 2010. — Вып. 14. — № 13. — С. 67–71.

4. *Ab initio* моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе / А. В. Урсаева, М. С. Ракитин, Г. Е. Рузанова, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2011. — Вып. 4. — № 10. — С. 114–119.

5. *Мирзоев, А. А.* Влияние примесей на растворение водорода в ОЦК-железе / А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев, М. С. Ракитин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2011. — Вып. 4. — № 10. — С. 77–83.

6. *Мирзоев, А. А.* Компьютерное моделирование влияния структурной релаксации и примесей на энергию растворения H в Fe / А. А. Мирзоев, М. С. Ракитин // Труды IX Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». — Курган. — 2008. — С. 91–93.

7. *Ракитин, М. С.* Исследование растворения водорода в ОЦК-железе с использованием первопринципного компьютерного моделирования / М. С. Ракитин, А. А. Мирзоев // Book of abstracts of the 12-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. — Казань. — 2009. — С. 73.

8. *Ракитин, М. С.* Растворимость водорода в ОЦК-железе с малыми примесями титана и палладия / М. С. Ракитин, А. А. Мирзоев // Тезисы докладов XXXIII международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка». — Екатеринбург. — 2010. — С. 69–70.

9. *Rakitin, M. S.* Effect of palladium and titanium impurities on hydrogen solubility in bcc iron / M. S. Rakitin, A. A. Mirzoev // Summer School: Computational Materials Science: Contributions. — San Sebastian, Spain. — 2010. — P. 54–55.

10. *Rakitin, M. S.* *Abinitio* study of influence of Pd, Ti, Cr, and Mn atoms on dissolution energy of hydrogen in bcc iron / M. S. Rakitin, A. A. Mirzoev // International Symposium Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications: Book of Abstracts. — Moscow, Russia. — 2010. — P. 196.

11. Theory of Hydrogen Solubility in Binary Iron Alloys Based on First-Principles Calculation Results / А. А. Мирзоев, М. С. Ракитин, Д. А. Мирзаев, К. Ю. Окишев // Thermodynamics 2011: Book of abstracts. — Athens, Greece. — 2011. — P. 524.

#### Библиографический список

1. *Hirth, J.* Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / J. Hirth // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 1980. — Vol. 11. — Pp. 861–890.

2. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids / S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum et al. // *Rev. Mod. Phys.* — 1992. — Apr. — Vol. 64. — Pp. 559–617.
3. Гельд, П. В. Водород и несовершенства структуры металла / П. В. Гельд, Р. А. Рябов, Е. С. Кодес. — М.: Металлургия, 1979. — 221 с.
4. Fukai, Y. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties / Y. Fukai. — Springer Berlin Heidelberg, 2005.
5. Schwarz, K. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences / K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen // *Computer Physics Communications.* — 2002. — Vol. 147, no. 1–2. — Pp. 71–76.
6. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В. И. Архаров, А. А. Кралина, Л. И. Кватер, П. В. Склюев // *Известия АН СССР. Металлы.* — 1967. — № 1. — С. 105–111.
7. Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel / R. Thomas, D. Li, R. Gangloff, J. Scully // *Metallurgical and Materials Transactions A.* — 2002. — Vol. 33. — Pp. 1991–2004.
8. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — Nov. — Vol. 140. — Pp. A1133–A1138.
9. [http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/skif\\_ural/](http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/skif_ural/).
10. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Oct. — Vol. 77. — Pp. 3865–3868.
11. 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. — Aug. — Vol. 70. — P. 064102.
12. Hydrogen in  $\alpha$ -iron: Stress and diffusion / J. Sanchez, J. Fulla, C. Andrade, P. L. de Andres // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Jul. — Vol. 78. — P. 014113.
13. Lattice expansion as a measure of surface segregation and the solubility of hydrogen in  $\alpha$ -FeTiH<sub>x</sub> / J. Reilly, J. Johnson, F. Reidinger et al. // *Journal of the Less Common Metals.* — 1980. — Vol. 73, no. 1. — Pp. 175–182.
14. Birsan, M. Magnetic properties of bcc Fe-Pd extended solid solutions / M. Birsan, B. Fultz, L. Anthony // *Phys. Rev. B.* — 1997. — May. — Vol. 55. — Pp. 11502–11506.
15. Sa, I. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe–Nb and Fe–Ti binary systems / I. Sa, B.-J. Lee // *Scripta Materialia.* — 2008. — Vol. 59, no. 6. — Pp. 595–598.
16. Zwell, L. Effects of Co, Cr, Ir, Pt, Re, Rh, and Ru on the lattice parameter and density of alpha iron / L. Zwell, G. Speich, W. Leslie // *Metallurgical and Materials Transactions B.* — 1973. — Vol. 4. — Pp. 1990–1992.
17. Counts, W. A. First-principles energetics of hydrogen traps in  $\alpha$ -Fe: Point defects / W. A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // *Acta Materialia.* — 2010. — Vol. 58, no. 14. — Pp. 4730–4741.