

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭНЕРГИЮ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИИ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

А.В. Урсаева, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев

## INFLUENCE OF HYDROGEN ON VACANCY FORMATION ENERGY IN BCC IRON

A.V. Ursaeva, A.A. Mirzoev, D.A. Mirzaev

С помощью программного пакета WIEN-2k проведено первопринципное моделирование взаимодействия водорода с вакансией ОЦК-железа. Определено равновесное положение водорода в ячейке и рассчитано значение энергии образования системы «водород + вакансия».

*Ключевые слова:* первопринципное моделирование, ОЦК-железо, водород.

First-principles modeling of hydrogen interaction with the vacancy in bcc iron are carried out by WIEN-2k code. Equilibrium position of hydrogen in the cell is defined and the formation energy of hydrogen + vacancy complex is calculated.

*Keywords:* first-principles modeling, bcc iron, hydrogen.

Явление водородной деградации эксплуатационных свойств ОЦК-сплавов железа, обнаруженное более ста лет назад, в последние десятилетия привлекает особое внимание. Объясняется это тем, что примесь водорода, попадающего в сталь при выплавке, во время различных процессов металлообработки или при эксплуатации стальных изделий создает серьезные технологические проблемы. Наиболее острые из них - образование флокенов и расслоение в отливках, поковках и профильном прокате; индуцированные водородом холодные трещины при электродуговой сварке; водородное разрушение оборудования в химической, нефтехимической промышленности, в других отраслях современной техники [1].

Известно, что, растворяясь в ОЦК-железе, водород, благодаря своему малому радиусу, занимает междоузлия в кристаллической решетке. Если в металле присутствует вакансия, то водород взаимодействует с ней, образуя кластеры водород-вакансия [2]. Подобное взаимодействие приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [3, 4]. Все это в свою очередь также влияет на кинетические и термодинамические свойства материала.

Для изучения физической природы разрушения твердых тел необходимо рассмотреть данную проблему на атомарном уровне. К сожалению, экспериментально это сделать не всегда возможно. Поэтому в последние годы все большее внимание уделяется методам компьютерного моделирования. В связи со всем сказанным, целью данной работы являлось первопринципное моделирование взаимодействия водорода с вакансией ОЦК-железа.

Все расчеты проводились методом линейных присоединенных плоских волн (LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN-2k. В качестве модели для расчетов была выбрана суперячейка ОЦК-железа из 54 атомов, из которой удалялся 1 атом приблизительно в центре суперячейки. Все вычисления проводились с использованием 27 k-точек в неприводимой области зоны Бриллюэна. При этом радиус muffin-tin сферы  $R_{\text{mt}}$  был равен 2,0 а.е. и 0,7 а.е. для железа и водорода соответственно, параметр  $K_{\text{max}} = 5,0$ ,  $E_{\text{cut}} = -7,0$  Ry.

На первом этапе был проведен расчет равновесного параметра решетки, было получено, что  $a = 2,84$  Å. Расчет энергии образования вакансии для системы из  $N$  атомов производился по следующей формуле:

$$E_{\text{vac}}^f(N) = E(N-1, 1, \Omega) - \frac{N-1}{N} E(N, 0, \Omega),$$

где  $E(N, \nu, \Omega)$  - энергия структуры, содержащей  $N$  атомов и  $\nu$  вакансий в равновесном объеме  $\Omega$ . При данном значении постоянной решетки энергия образования вакансии  $E_{\text{vac}}^f(54) = 2,15$  эВ, что неплохо согласуется с экспериментальными значениями (1,6-2,2 эВ) [5].

Затем необходимо было определить равновесное положение атома водорода в ячейке с вакансией. Для этого были выбраны точки вдоль двух прямых, одна из которых соединяет вакансию с октапорой, а другая - вакансию с тетрапорой (рис. 1). Был построен график зависимости энергии системы от расстояния между атомом водорода и вакансией (рис. 2).

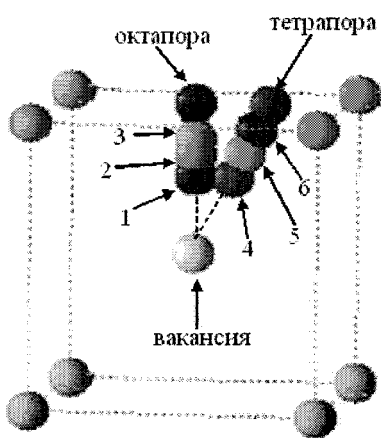


Рис. 1. Схематическое изображение положений (1, 2, 3, 4, 5, 6) атома водорода в ячейке с вакансией

Как видно из графика, минимальному значению энергии соответствует положение водорода на расстоянии 0,34 Å от октаэдра. Это значение хорошо согласуется с экспериментом  $0,4 \pm 0,1$  Å [6].

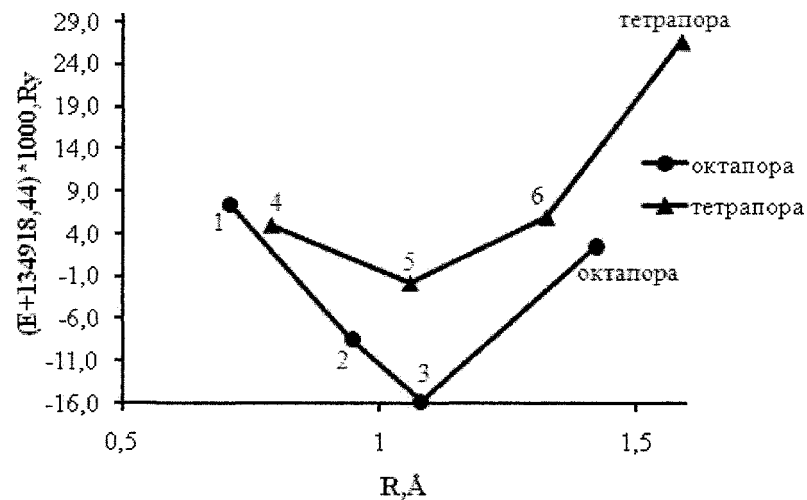


Рис. 2. Зависимость энергии суперячейки ОЦК-железа с внедренным атомом водорода от расстояния до вакансии

Также были построены зависимости магнитного момента  $M$  и заряда  $Q$  на атоме водорода от расстояния до вакансии (рис. 3 и 4).

Как видно из рис. 3, в точке равновесия на-

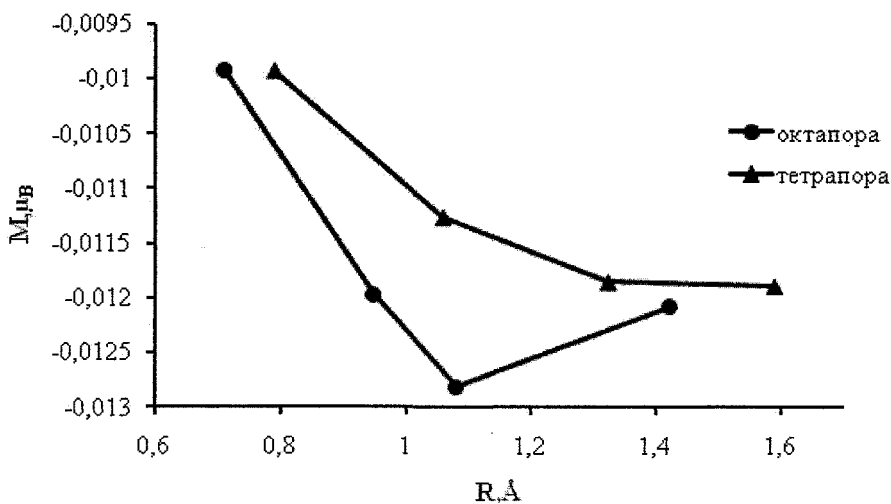


Рис. 3. Зависимость магнитного момента на атоме водорода от расстояния до вакансии

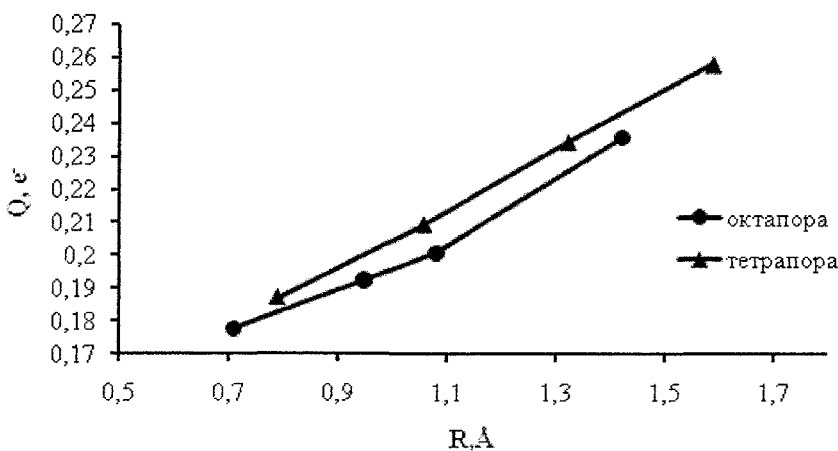


Рис. 4. Зависимость заряда атома водорода от расстояния до вакансии

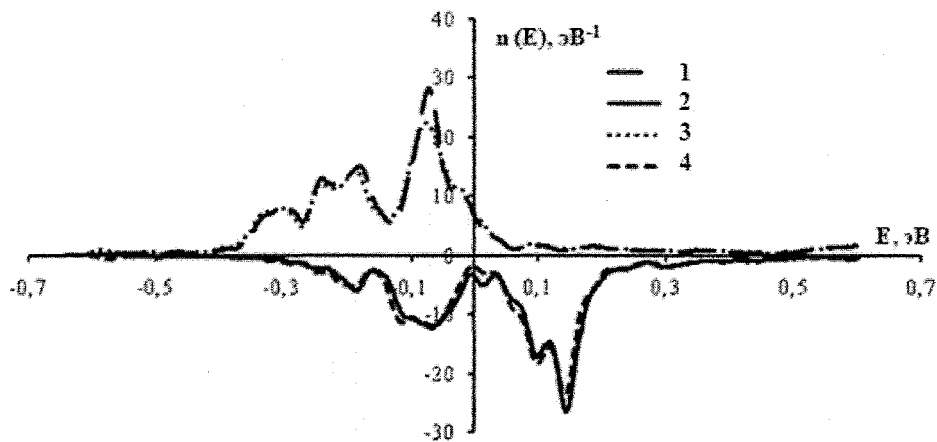


Рис. 5. Плотность состояний для системы  $Fe_{53}H$  + вакансии (1, 2 – плотность состояний со спином вверх, вниз соответственно на ближайшем атоме железа по отношению к атому водорода; 3, 4 – плотность состояний со спином вверх, вниз соответственно на отдаленном атоме железа по отношению к атому водорода)

Сравнение полученных результатов с литературными данными

	ADF2000 [7]	VASP [8]	Эксперимент [9]	Данная работа
$\Delta E$ , эВ	0,71	0,68	0,63	0,58

блюдается минимум зависимости магнитного момента от расстояния до вакансии, в то время как заряд с ростом расстояния плавно возрастает (рис. 4). Отметим, что направление магнитного момента на атоме H антипараллельно магнитному моменту на атомах Fe. Возможно, что точка равновесия для атома водорода определяется именно магнитным взаимодействием с окружающей матрицей.

На рис. 5 представлен график плотности состояний для двух атомов железа в зависимости от расстояния до водорода, который находится внутри вакансии, где один из атомов является ближайшим, а другой – отдаленным.

Из графика видно, что присутствие вакансии приводит к тому, что происходит переход части электронов со спином вверх с ближайших атомов железа в вакансию. Поскольку эти электроны определяют связь в решетке, то это приводит к повышению энергии, а, следовательно, энергетически не выгодно. Возможно, именно поэтому равновесное положение атома водорода соответствует случаю, когда у него остается минимальное значение электронов со спинами вверх (т. е. максимальный антипараллельный момент (рис. 3)), большую часть электронов он передает вакансии вместо железа и тем самым понижает энергию решетки.

В большинстве работ по первопринципному моделированию взаимодействия H с вакансией определяется энергия захвата водорода, поскольку именно эта величина известна экспериментально.

Энергия захвата атома водорода определялась по следующей формуле:

$$\Delta E = E_{Fe53} - E_{Fe53H} + E_{Fe54H} - E_{Fe54},$$

где  $E_{Fe53H}$  – энергия системы, состоящей из 53

атомов железа и атома водорода, находящегося внутри вакансии в равновесном положении;  $E_{Fe53}$  – энергия отрелаксированной системы из 53 атомов железа и одной вакансии в центре ячейки;  $E_{Fe54H}$  – энергия системы из 54 атомов железа и атома водорода в тетрапоре;  $E_{Fe54}$  – энергия системы чистого железа.

В таблице приведено сравнение полученных результатов с экспериментальными и с результатами, представленными в других работах.

Таким образом, проведено первопринципное моделирование одиночной вакансии и системы «водород+вакансия» в ОЦК-железе.

Показано, что энергия образования системы «водород + вакансия» понижается в сравнении с энергией образования моновакансии на величину 1,57 эВ. Это обстоятельство может приводить к существенному росту концентрации вакансий при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и поддержана грантом РФФИ 10-03-00295.

Литература

1. Нельсон, Г.Г. Водородное охрупчивание. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Г.Г. Нельсон. — М.: Металлургия, 1988. С. 256—333.
2. Mao Juanjuan. Thermodynamics of Hydrogen and vacancies in Metals: A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy / Mao Juanjuan — Houston, 2002.
3. Fukai, Y. Evidence of Copious Vacancy

---

*Formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure / Y. Fukai, N. Okuma // Jpn. J. Appl. Phys. — 1993. - Part 2. - Vol. 32. - LI256.*

*4. Iwamoto, M. / Superabundant Vacancy Formation in Iron under High Hydrogen Pressures: Thermal Desorption Spectroscopy / M. Iwamoto, Y. Fukai // Mater. Trans. - 1999. - JIM40. - P. 606.*

*5. Atomic Defects in Metals / под ред. H. Ullmaier, Landolt-Bornstei. — Springer-Verlag, Berlin, 1991. - Vol. 25.*

*6. Myers, S.M. / Hydrogen interaction with defect in crystalline solids / S.M. Myers // Reviews of Modern Physics. - 1992. - Vol. 64. - №. 2. - P. 559.*

*7. Effect of atomic scale plasticity on hydrogen diffusion in iron: Quantum mechanically informed and on-the-fly kinetic Monte Carlo simulations / A. Ramasubramaniam, M. Itakura, M. Ortiz, E.A. Carter // J. Mater. Res. - 2008. - Vol. 23. - №. 10. - P. 2757.*

*8. Estela Pronsato, M. / Density functional study of H—Fe vacancy interaction in bcc iron / M. Estela Pronsato, Carolina Pistonesi, Alfredo Juan // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004. - Vol. 16. - P. 6907-6916.*

*9. Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe / F. Besenbacher, S.M. Myers, P. Nordlander, J. K. Norskov // J. Appl. Phys. - 1987. - Vol. 61. - P. 1788.*

*Поступила в редакцию 9 сентября 2010 г.*