

# AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

*А.В. Урсаева, М.С. Ракитин, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев*

Проведено *ab initio* моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе. Определено равновесное положение и энергия захвата водорода в ячейке с вакансией. Показано, что связь водорода с комплексом дефектов вакансия + атом замещения в основном определяется взаимодействием водорода с вакансией.

*Ключевые слова:* *ab initio*, ОЦК-железо, водород, точечные дефекты.

## Введение

Явление водородной деградации эксплуатационных свойств ОЦК-сплавов железа, обнаруженное более ста лет назад, в последние десятилетия привлекает особое внимание [1–3]. 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 острой из которых является водородное охрупчивание материала [3]. При этом механизмы, участвующие в данном процессе, до сих пор изучены не до конца.

В настоящее время предполагается, что водород, растворяясь в металле, диффундирует в сторону дефектов микроструктуры (микротрещины, краевые дислокации, границы зерен и др.), где и накапливается, что способствует охрупчиванию материала. Естественно, что такой процесс напрямую зависит от диффузии водорода в металле [4]. Несмотря на то, что водород обладает высокой мобильностью в ОЦК-железе, скорость диффузии водорода может быть снижена вследствие его взаимодействия с точечными дефектами (вакансии, атомы внедрения, замещения и др.). Последние выступают в качестве «ловушек», которые способны связывать растворенный водород в устойчивые комплексы, тем самым уменьшая его подвижность. Известно, что наиболее эффективно в качестве такой «ловушки» может выступать атом Pd, замещающий один из атомов железа [5, 6]. С другой стороны, в ряде экспериментов показано, что взаимодействие водорода с вакансией приводит к росту концентрации вакансий [7, 8]. По этой причине представляет большой интерес рассмотрение взаимодействия водорода одновременно с Pd и вакансией в ОЦК-железе.

Экспериментальное определение энергии связи водорода с подобным комплексом точечных дефектов является довольно сложной задачей, которая может быть решена с помощью *ab initio* методов компьютерного моделирования, основанных на теории функционала плотности (DFT) [9], которые обладают высокой точностью и хорошо согласуются с экспериментом.

В данной работе с помощью методов *ab initio* моделирования было рассмотрено взаимодействие атома водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе: вакансией и атомом замещения X ( $X = \text{Pd}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}$ ) как по отдельности, так и в совокупности (атомы Ti, Cr и V рассмотрены для проверки полученных результатов).

## Методы

Моделирование проводилось с использованием программного пакета WIEN2k [10]. В данном пакете реализован метод линейных присоединенных плоских волн (LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA) [10, 11]. Это один из наиболее мощных методов в рамках DFT.

В качестве модели для расчетов была выбрана суперячейка ОЦК-железа из 54 атомов. Все вычисления проводились с использованием 27 k-точек в неприводимой области зоны Бриллюэна [12]. Согласно работе [13] были выбраны следующие параметры: равновесный параметр решетки  $a = 2,84 \text{ \AA}$ , параметр  $K_{\text{max}} = 5,0 \text{ a.e.}^{-1}$ , радиус *muffin-tin* сферы  $R_{\text{mt}}^{\text{Fe,X}} = 2,0 \text{ a.e.}$ ;  $R_{\text{mt}}^{\text{H}} = 0,7 \text{ a.e.}$  [14]. Моделирование точечных дефектов осуществлялось путем добавления либо удаления соответствующих атомов. Так, атом водорода помещался в тетраэдрические и октаэдрические поры ОЦК-железа, а атом X замещал один из атомов железа.

В данной работе производилось вычисление двух показательных величин: энергии образования и энергии связи, поскольку значения именно этих величин могут быть определены экспериментально. Энергия образования точечного дефекта определялась как разница между энергиями суперячейки, содержащей дефект, и суперячейки чистого железа:

$$E^f(A_i) = E(A_i) - E_{\text{ref}} - E(A_{\text{ref}}),$$

где  $E(A_i)$  – энергия системы, содержащей дефект  $A_i$ ,  $E_{\text{ref}}$  – энергия чистого железа,  $E(A_{\text{ref}})$  – энергия одиночного дефекта.

Энергия связи определялась как разность между энергией комплекса точечных дефектов и суммой энергий отдельного дефекта. Так, в случае образования комплекса из  $n$  дефектов, энергия его связи рассчитывалась по следующей формуле:

$$E^b(A_1, A_2, \dots, A_n) = \sum_i E(A_i) - [E(A_1 + A_2 + \dots + A_n) + (n-1)E_{\text{ref}}],$$

где  $E(A_1 + A_2 + \dots + A_n)$  – энергия системы, содержащей комплекс дефектов. Так, для суперячейки, содержащей два точечных дефекта, энергия связи определялась следующим образом:

$$E^b(A_1, A_2) = E(A_1) + E(A_2) - [E(A_1 + A_2) + E_{\text{ref}}].$$

Энергия связи водорода с комплексом вакансии + атом X определялась по следующей формуле:

$$E_b^{\text{H,vac+X}} = E(A_1) + E(A_2, A_3) - E(A_1, A_2, A_3) - E_{\text{ref}},$$

где  $A_1$  – водород,  $A_2$  – вакансия,  $A_3$  – атом X.

Следует отметить, что положительное значение энергии связи, определяемой формулами, представленными выше, соответствует притяжению между дефектами. При этом все величины, входящие в формулы, относятся к отрелаксированным системам.

## Результаты

### Водород в ОЦК-железе

Как известно, водород в ОЦК-железе может занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические поры. Поэтому было определено, какая из пор является предпочтительнее. Было показано, что энергия растворения водорода в тетрапоре ниже, чем в октапоре, и составляет  $E_{\text{H}}^f = 0,19$  эВ (с учетом энергии нулевых колебаний – 0,30 эВ), что согласуется как с экспериментом [15], так и с другими работами [14].

### Энергия образования вакансии

Было рассчитано значение энергии образования вакансии, равное  $E_{\text{vac}}^f = 2,15$  эВ, что находится в хорошем согласии как с экспериментальными данными 1,6–2,2 эВ [16], так и с результатами, представленными в других работах последних лет. В работе [17] с использованием программного пакета VASP в таком же приближении было получено аналогичное значение  $E_{\text{vac}}^f = 2,15$  эВ, в работе [18] с использованием того же программного продукта энергия образования вакансии  $E_{\text{vac}}^f = 2,17$  эВ.

### Взаимодействие вакансии с водородом в ОЦК-железе

На следующем этапе была вычислена энергия связи комплекса водород–вакансия. Для этого необходимо было определить равновесное положение атома водорода в ячейке с вакансией. В первую очередь водород был помещен в вакансию, так как, на первый взгляд, это положения кажется наиболее предпочтительным ввиду высокой симметрии данной конфигурации. Однако значение энергии образования вакансии в такой системе  $E_{\text{H,vac}}^f = 2,7$  эВ, что существенно выше энергии образования вакансии для чистого железа, а энергия связи водорода с вакансией  $E_{\text{H,vac}}^b = -0,22$  эВ, что может свидетельствовать о том, что вакансия пытается вытолкнуть водород.

С целью нахождения оптимального положения водорода были выбраны точки вдоль двух прямых, одна из которых соединяет вакансию с октапорой, а другая – с тетрапорой. На рис. 1 представлен график зависимости энергии системы от расстояния между атомом водорода и вакансией. Таким образом, было показано, что водород смещается на 0,23 Å от октапоры в направ-

лении вакансии. Данному положению водорода соответствует минимум зависимости магнитного момента (рис. 2, а), в то время как заряд плавно возрастает с увеличением расстояния между вакансией и водородом (рис. 2, б). Отметим, что направление магнитного момента на атоме водорода антипараллельно магнитному моменту на атомах Fe. Возможно, что положение равновесия для атома водорода определяется именно магнитным взаимодействием с окружающей матрицей.

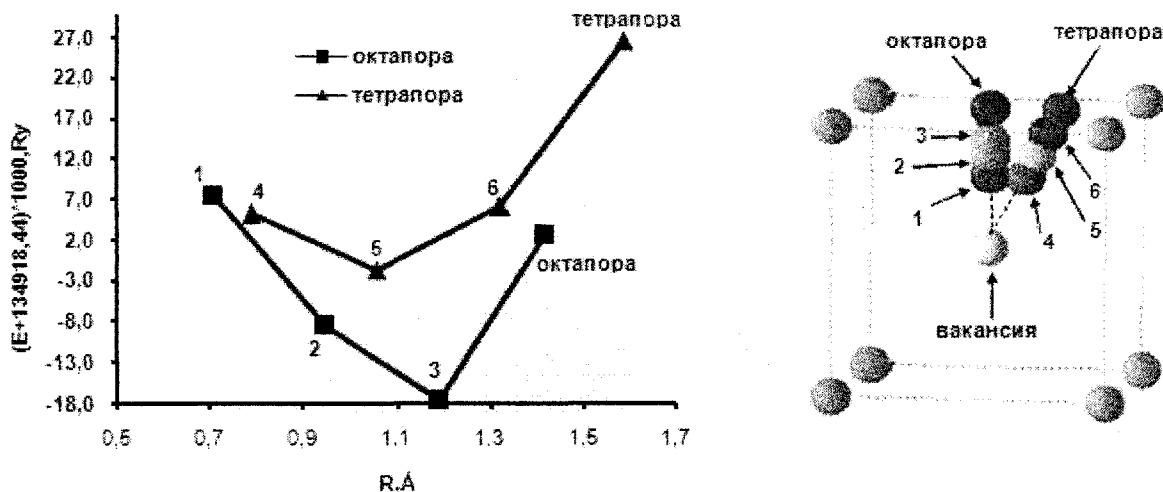


Рис. 1. Зависимость энергии суперячейки ОЦК-железа с внедренным атомом водорода в различных положениях от расстояния до вакансии

Данной конфигурации соответствует энергия связи  $E_{H,vac}^b = 0,6$  эВ.

Было проведено сравнение полученных результатов. В экспериментах по захвату дейтерия в ОЦК-железе было показано, что водород располагается на расстоянии  $0,4 \pm 0,1$  Å от октапоры, что соответствует  $E_{H,vac}^b = 0,63$  эВ [19]. В работе [20], в которой также использовался метод DFT, расстояние между водородом и октапорой составляет  $0,23$  Å и  $E_{H,vac}^b = 0,55$  эВ. В работе [18] водород находится на расстоянии  $0,2$  Å от октапоры и  $E_{H,vac}^b = 0,57$  эВ. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются как с экспериментом, так и с результатами, представленными в других работах.

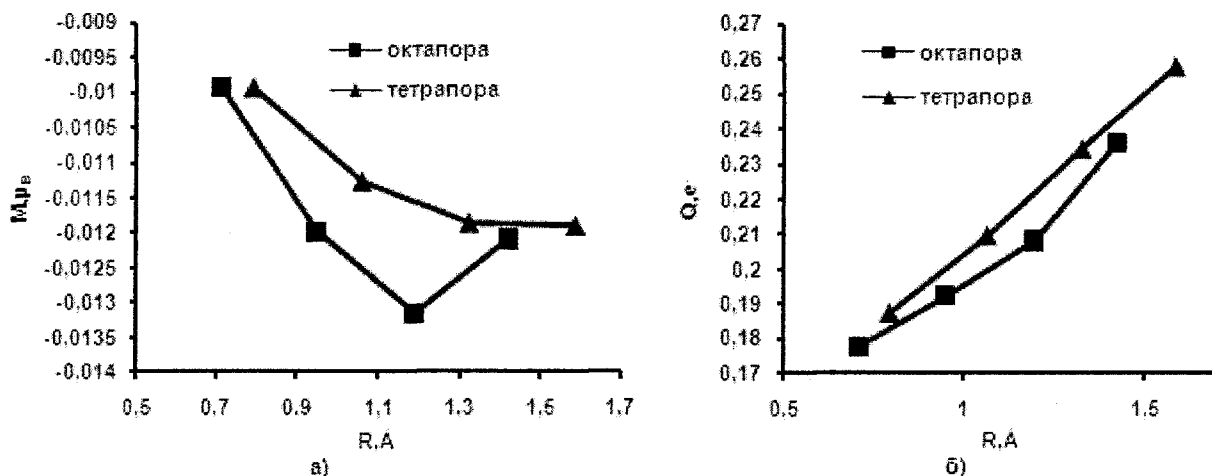


Рис. 2. Зависимость магнитного момента (а) и заряда (б) от расстояния до вакансии

### Взаимодействие вакансии с примесями в ОЦК-железе

Также было рассмотрено взаимодействие вакансии с атомами замещения в ОЦК-железе. Данное взаимодействие может осуществляться как через упругое взаимодействие, наблюдаемое при несоответствии размера примеси и матричного атома, так и через магнитное взаимодействие. Уменьшение энергии системы при добавлении в матрицу надразмерной примеси связано с частичной компенсацией поля возмущений, создаваемого вакансией. Для первых трех окружений

относительно вакансии были получены значения энергии связи комплекса вакансии + атом замещения X (рис. 3). Как видно из

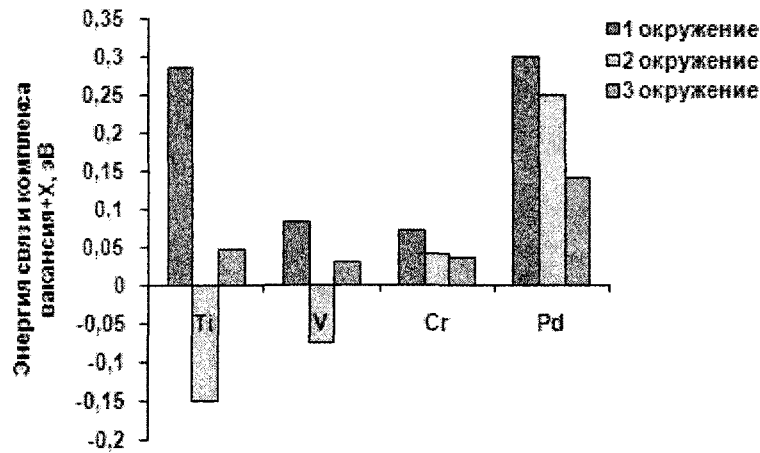


Рис. 3. Энергия связи комплекса вакансии + атом замещения X для первого–третьего окружений относительно вакансии

Таким образом, взаимодействие атома Pd с вакансией в основном определяется размерным фактором, тогда как взаимодействие с Ti и V определяется, главным образом, магнитным взаимодействием. В табл. 1 представлено сравнение полученных результатов с результатами, представленными в других работах, и экспериментом.

Как видно из табл. 1, результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами других работ и экспериментально полученными данными.

Таблица 1

Энергия связи комплекса вакансии + атом замещения X. Сравнение результатов

Атом X	Энергия связи, эВ											
	1 окружение				2 окружение				3 окружение			
	Ti	V	Cr	Pd	Ti	V	Cr	Pd	Ti	V	Cr	Pd
Данная работа	0,28	0,08	0,07	0,30	-0,15	-0,07	0,04	0,25	0,04	0,03	0,03	0,14
[21]	0,25	0,05	0,06	0,30	-0,17	-0,08	0,007	0,18	0	0	0	0,1
[17]	0,22	0,04	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Эксперимент [17]	0,16	<0,11	<0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Энергия связи водорода с комплексом вакансии + атом замещения.

Как было показано выше, комплекс вакансии + атом замещения X является устойчивым в ОЦК-железе и энергия связи комплекса максимальна при расположении атома замещения в первой координационной сфере по отношению к вакансии. При этом существует вероятность того, что атом водорода, диффундируя по решетке, может быть захвачен подобным комплексом с образованием тройного дефекта. Для оценки связи водорода с комплексом «вакансия + X» в отрелаксированную решетку, содержащую вакансию и атом замещения, помещался атом водорода на расстоянии 0,23 Å от октапоры (оптимальное положение водорода в ячейке без примеси). В отрелаксированной ячейке атом водорода находится на расстоянии 3,1 Å от атома замещения (рис. 4).

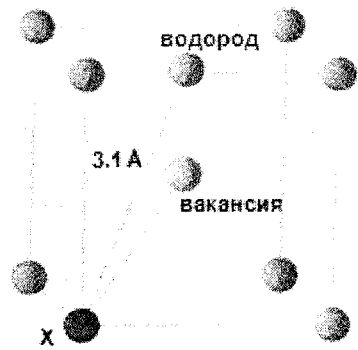


Рис. 4. Расположение атома водорода и атома замещения X в отрелаксированной ячейке ОЦК-железа

Таблица 2

Энергия связи водорода с комплексом вакансии + атом замещения. Сравнение результатов

Атом замещения	Энергия связи, эВ							
	1 окружение				2 окружение			
	Ti	V	Cr	Pd	Ti	V	Cr	Pd
Данная работа	0,58	0,58	0,58	0,60	0,59	—	—	0,55
[18]	0,57	0,57	0,58	—	—	—	—	—

Были получены значения энергии связи водорода с комплексом «вакансия + X» (рис. 5). Как видно из рис. 5, энергия связи водорода с данным комплексом сопоставима или даже ниже энергии связи водорода с вакансией. Таким образом, присутствие примеси замещения в подобном комплексе в первом окружении не приводит к каким-либо существенным изменениям, что согласуется с результатами, представленными в работе [18] (табл. 2). Присутствие примеси во втором окружении вносит небольшие изменения, и этот эффект максимален для Pd:  $\Delta E = -0,05$  эВ.

## Выводы

Рассмотрено взаимодействие водорода с различными типами точечных дефектов и их комплексом в ОЦК-железе. Было показано, что водород в чистом железе располагается предпочтительно в тетраэдрической поре с энергией растворения 0,3 эВ (с учетом энергии нулевых колебаний). В присутствии вакансии оптимальным для водорода является положение на расстоянии 0,23 Å от октапоры. В этом случае энергия захвата водорода вакансией составляет 0,60 эВ.

Также было показано, что с вакансией наиболее сильно взаимодействуют атомы Pd и Ti (однако энергия связи вакансии и Ti, расположенного во второй координационной сфере относительно вакансии, имеет противоположный знак) и максимальное значение энергии связи соответствует примерно 0,3 эВ.

Была рассмотрена возможность захвата водорода комплексом вакансии + атом замещения в ОЦК-железе. Показано, что основным взаимодействием водорода с точечными дефектами является взаимодействие водорода с вакансией, что согласуется с другими работами.

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

## Литература

1. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
2. Нельсон, Г.Г. Водородное охрупчивание. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Г.Г. Нельсон – М.: Металлургия, 1988. – 552 с.
3. Гольцов, В.А. Материаловедение – значение и место в водородной экономике / В.А. Гольцов // Водородная обработка материалов: сб. информ. материалов II Международ. конф. «ВОМ-98». – 1998. – С. 10–12.
4. Gangloff, R.P. Hydrogen effects on material behavior / R.P. Gangloff – Warrendale, PA: TMS, 2005. – 447 p.
5. 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.
6. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер., П.В. Склюев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – № 1. – С. 105–111.
7. 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. – V. 32. – L 1256.
8. Iwamoto, M. Superabundant Vacancy Formation in Iron under High Hydrogen Pressures: Thermal Desorption Spectroscopy / M. Iwamoto, Y. Fukai // Mater. Trans. – 1999. – JIM 40. – P. 606.
9. Sholl, D.S. Density functional theory / D.S. Sholl, J.A. Steckel. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. – 238 p.
10. [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/usersguide.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf)
11. [http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/publications/DFT\\_and\\_LAPW.pdf](http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/publications/DFT_and_LAPW.pdf)

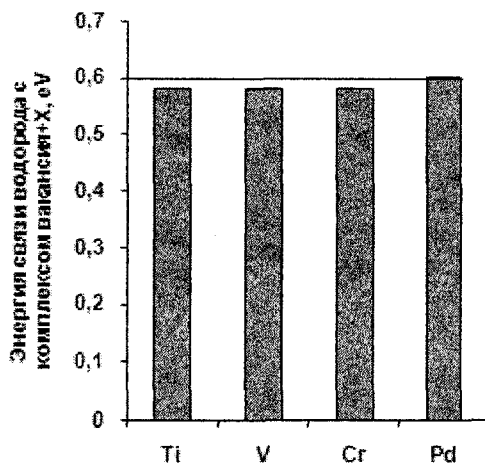


Рис. 5. Энергия связи водорода с комплексом вакансии + атом X в первом окружении (линия соответствует энергии взаимодействия водорода с вакансией)

12. Мирзоев, А.А. Зависимость точности ТВ-LMTO расчета от количества  $k$ -точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6(46). – С. 103–105.

13. Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 97–101.

14. 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.

15. Hirth, J.P. Effect of hydrogen on the properties of iron and steel / J.P. Hirth // Metal. Trans. – 1980. – V. 11A, № 6. – P. 861–890.

16. Atomic Defects in Metals / In Ullmaier H. editor. – Landolt-Börnstein. Springer-Verlag, Berlin, 1991. – V. 25. – 509 p.

17. Ohnuma, T. First-principles calculations of vacancy-solute element interactions in body-centered cubic iron / T. Ohnuma, N. Soneda, M. Iwasawa // Acta Mater. – 2009. – V. 57. – P. 5947–5955.

18. Counts, W.A. First-principles energetic of hydrogen traps in  $\alpha$ -Fe: Point defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // Acta Mater. – 2010. – V. 58. – P. 4730–4741.

19. Myers, S.M. Hydrogen interaction with defect in crystalline solids / S.M. Myers // Reviews of Modern Physics. – 1992. – V. 64, № 2. – P. 559–617.

20. Teteyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in  $\alpha$ -Fe: An *ab initio* study / Y. Teteyama, T. Ohno // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 174105 (10 pp.).

21. Olsson P. *Ab initio* study of solute transition-metal interactions with point defects in bcc Fe / P. Olsson, T.P. Klaver, C. Domain // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 054102 (12 pp.).

*Поступила в редакцию 31 января 2011 г.*

## AB INITIO MODELING OF VACANCY-POINT DEFECTS INTERACTION IN BCC IRON

*Ab initio* modeling of the hydrogen and vacancy – solute atom complex interaction in bcc iron are carried out. The equilibrium position and hydrogen energy trap are obtained. It was shown, that a hydrogen bond with the vacancy – solute atom complex is mainly determined by the hydrogen – vacancy interaction.

*Keywords: ab initio, bcc iron, hydrogen, point defects.*

**Ursaeva Anastasia Vladimirovna** is Student of South Ural State University.

**Урсаева Анастасия Владимировна** – студентка, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [ursaeva@physics.susu.ac.ru](mailto:ursaeva@physics.susu.ac.ru)

**Rakitin Maxim Sergeevich** is Post-graduate Student, General and Theoretical Physics department, South Ural State University.

**Ракитин Максим Сергеевич** – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [rms85@physics.susu.ac.ru](mailto:rms85@physics.susu.ac.ru)

**Ruzanova Galina Evgenyevna** is Student of South Ural State University.

**Рузанова Галина Евгеньевна** – студентка, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [ruzanova@physics.susu.ac.ru](mailto:ruzanova@physics.susu.ac.ru)

**Mirzoev Aleksandr Aminulaevich** is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

**Мирзоев Александр Аминулаевич** – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [mirzoev@physics.susu.ac.ru](mailto:mirzoev@physics.susu.ac.ru)