

## О РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С ВОДОРОДОМ<sup>1</sup>

Д.А. Мирзаев<sup>2</sup>, А.А. Мирзоев<sup>3</sup>, К.Ю. Окишев<sup>4</sup>, А.Д. Шабуров<sup>5</sup>,  
Г.Е. Рузанова<sup>6</sup>, А.В. Урсаева<sup>7</sup>

Разработана статистическая теория твёрдых растворов железа и водорода с учётом взаимодействия последнего с вакансиями, уточняющая теорию А.А. Смирнова. Сделаны оценки энергии образования комплексов вакансий с различным числом атомов водорода «из первых принципов». Проведены количественные оценки концентрации таких комплексов в зависимости от температуры и влияния взаимодействия вакансий с водородом на их равновесную концентрацию.

*Ключевые слова:* железо, водород, вакансия, первопринципные расчёты, концентрация вакансий.

Р.А. Рябов и П.В. Гельд [1] предложили теорию образования флокенов, в которой они рассматриваются как разросшиеся дискообразные скопления вакансий, возникающие благодаря конденсации неравновесных (избыточных) вакансий в условиях относительно быстрого охлаждения. Радиус диска может увеличиваться благодаря присоединению других вакансий. Начиная с какого-то момента водород испаряется внутрь диска, а его газ создаёт внутреннее давление, стимулирующее развитие флокена, ибо подвижность атомов водорода во много раз выше подвижности вакансий. Предложенный авторами [1] качественный механизм образования флокенов не противоречит известным в практике фактам.

Существование притяжения между вакансиями и атомами водорода отмечено в нескольких исследованиях [2–4]. Первопринципные расчёты [5, 6] также позволяют сделать вывод о сильном притяжении вакансий и атомов водорода в  $\alpha$ -железе. Оказалось, что в одной вакансии могут накапливаться до шести атомов водорода [2, 5, 7]. Подобное взаимодействие приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [8, 9]. Поэтому возникает иная задача о влиянии взаимодействия водород–вакансия на равновесное количество вакансий и степень захвата вакансиями атомов водорода. Последнее может не стимулировать, а наоборот задерживать образование флокенов.

В данной работе представлены результаты расчётов «из первых принципов» энергии взаимодействия в комплексах вакансия–атом(ы) водорода и термодинамического моделирования температурной зависимости концентрации таких комплексов.

Первопринципные 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

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и поддержана грантом РФФИ 10-03-00295-а.

<sup>2</sup> Мирзаев Джалал Аминулович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

<sup>3</sup> Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

<sup>4</sup> Окишев Константин Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: okishev@physmet.susu.ac.ru

<sup>5</sup> Шабуров Андрей Дмитриевич – аспирант кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: adshaburov@mail.ru

<sup>6</sup> Рузанова Галина Евгеньевна – магистрант кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: ruzanova@physics.susu.ac.ru

<sup>7</sup> Урсаева Анастасия Владимировна – магистрант кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: ursaeava@physics.susu.ac.ru

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  $K_{\text{max}} = 5,0$ ;  $E_{\text{cut}} = 7,0$  Рб.

На первом этапе была проведена релаксация атомов железа вокруг точечной вакансии, и для равновесного параметра решетки было получено значение  $a = 2,84$  Å. Был проведён расчёт энергии образования вакансии для системы из  $N$  атомов в ячейке по следующей формуле:

$$E_V^f(N) = E_1(N-1, 1, \Omega) - \frac{N-1}{N} \cdot E_1(N, 0, \Omega), \quad (1)$$

где  $E_1(N, m, \Omega)$  – энергия структуры, содержащей  $N$  атомов и  $m$  вакансий в равновесном объёме  $\Omega$ . При найденном равновесном значении постоянной решётки энергия образования вакансии  $\varepsilon_V = E_V^f(54) = 2,15$  эВ. Авторами [5] и [6] были получены значения соответственно  $\varepsilon_V = 2,00$  и 2,17 эВ.

Энергия захвата атома водорода в одиночную вакансию, содержащую  $n-1$  атомов водорода с образованием комплекса  $VH_n$ , определялась соотношением

$$E_{\text{trap}}(1, n) = E_2(1, n-1, \Omega) + E_2(0, 1, \Omega) - E_2(1, n, \Omega) - E_2(0, 0, \Omega), \quad (2)$$

где  $E_2(1, n, \Omega)$  – энергия системы, состоящей из 53 атомов железа и  $n$  атомов водорода, находящихся внутри вакансии в равновесном положении с объёмом  $\Omega$ ;  $E_2(0, 1, \Omega)$  – энергия системы из 54 атомов железа и атома водорода в тетрапоре;  $E(0, 0, \Omega)$  – энергия системы из 54 атомов чистого железа при равновесном объёме  $\Omega$ .

Результаты расчётов в сравнении с данными работы [5] приведены в табл. 1. Видно, что они очень близки, поэтому найденные значения энергий  $E_{\text{trap}}(1, n)$ , по-видимому, можно считать достаточно надёжными. Для  $n=1$  имеется также очень близкий результат [6]:  $E_{\text{trap}}(1, 1) = 0,57$  эВ. Экспериментальные оценки [2] дают усреднённые значения 0,63 эВ для  $n=1...2$  и 0,43 эВ для  $n=3...6$ . В дальнейших расчётах будут использоваться найденные в нашей работе значения  $E_{\text{trap}}(1, n)$  для  $n=1...4$  и значения [5] для  $n=5$  и 6, которые нами не определялись.

Таблица 1

Энергии захвата атома водорода вакансионными комплексами  $E_{\text{trap}}(1, n)$

Образующийся вакансионный комплекс	$E_{\text{trap}}(1, n)$ , эВ	
	Наши данные	Данные [5]
$VH_1 (n=1)$	0,603	0,56
$VH_2 (n=2)$	0,607	0,62
$VH_3 (n=3)$	0,396	0,40
$VH_4 (n=4)$	0,260	0,27
$VH_5 (n=5)$	–	0,33
$VH_6 (n=6)$	–	–0,02

Общий подход к решению задачи о термодинамике твёрдых растворов внедрения, содержащих вакансии, был разработан А.А. Смирновым [10]; позже схожая теория была предложена авторами [11]. Однако указанные работы относятся к сплавам с ГЦК-решёткой; кроме того, некоторые использованные в них допущения не подтверждаются первопринципными расчётами, результаты которых представлены выше. Поэтому в данной работе проведено повторное рассмотрение задачи о равновесной концентрации вакансий.

Известно, что водород, растворяясь в ОЦК-железе, благодаря своему малому радиусу занимает тетраэдрические междоузлия в кристаллической решетке [5, 6, 12]. Рассмотрим твёрдый раствор внедрения водорода в решётке ОЦК-железа, содержащей вакансии, взаимодействующие с растворёнными атомами водорода. Будем считать, что атомы водорода занимают центры тетраэдрических пор, расположенных на гранях куба симметрично на расстоянии  $\frac{1}{4}a$  от центра грани в количестве 4 поры на грань. Расстояние от центра тетраэдрической поры до центров ближай-

ших атомов железа равно  $r_1 = \frac{\sqrt{5}}{4}a$ . Количество тетрапор, приходящихся в целом на один узел решётки, есть  $\nu = 6$ , но фактически каждый атом железа или вакансия окружены  $z_2 = 24$  тетраэдрическими порами, в которых могут находиться атомы водорода.

Таким образом,  $N_H$  атомов водорода размещены в  $\nu N$  тетрапорах, где общее число узлов  $N = N_{Fe} + N_V$  включает в себя  $N_{Fe}$  узлов, занятых атомами железа, и  $N_V$  вакантных узлов. Концентрацию атомов водорода  $\theta_H$  будем выражать отношением

$$\theta_H = \frac{N_H}{N}. \quad (3)$$

Для описания всевозможных конфигураций атомов водорода вокруг вакансий удобно ввести параметр  $n_{Vl}$  – число вакансий, имеющих в ближайшем соседстве  $l$  атомов водорода [10]. Если обозначить через  $\varepsilon_{VH}$  энергию связи атома водорода и вакансии, взятую с противоположным знаком, то для полной потенциальной энергии взаимодействия V–H во всей системе получается выражение

$$\varepsilon_{VH} \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} l, \quad (4)$$

к которому необходимо добавить энергию образования всех вакансий

$$\varepsilon_V \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} = \varepsilon_V N_V, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_V$  – энергия образования моновакансии.

Однако приведённые выше результаты первопринципного компьютерного моделирования (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что формула (4), предложенная в [10], неточна. При образовании комплекса  $VH_1$  энергия системы изменяется на  $\varepsilon_{VH1} = -0,6$  эВ; присоединение следующего атома водорода (комплекс  $VH_2$ ) уменьшает энергию ещё на 0,6 эВ. Но для третьего атома водорода понижение энергии составляет уже 0,4 эВ, для четвёртого и пятого  $\sim 0,3$  эВ, а для шестого оно отсутствует.

В используемом приближении взаимодействия ближайших соседей конфигурационная энергия кристалла при  $\theta_H \ll 1$  имеет вид

$$E = E^0(\theta_H) + \varepsilon_V \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} + \sum_{l=0}^{z_2} \varepsilon_{VHl} n_{Vl}. \quad (6)$$

Термодинамическая вероятность, или число различных конфигураций взаимного расположения ближайших взаимодействующих соседей – атомов железа, водорода и вакансий при заданных  $N_{Fe}$ ,  $N_V$  и всех  $n_{Vl}$  определяется выражением, приведённым в [10]:

$$W = \frac{\left( N_{Fe} + \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} \right)!}{N_{Fe}! \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl}} \prod_{l=0}^{z_2} \left( \frac{z_2!}{l!(z_2-l)!} \right)^{n_{Vl}} W_2, \quad (7)$$

где первый множитель отражает число микросостояний, возникающих при всевозможных размещении по решётке вакансий, имеющих различное число ближайших соседей – атомов водорода, а

$$W_2 = \frac{\left\{ \nu \left( N_{Fe} + \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} \right) - z_2 \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} \right\}!}{\left( N_H - \sum_{l=0}^{z_2} l n_{Vl} \right)! \left\{ \nu \left( N_{Fe} + \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} \right) - z_2 \sum_{l=0}^{z_2} n_{Vl} - N_H + \sum_{l=0}^{z_2} l n_{Vl} \right\}!} \quad (8)$$

представляет число способов размещения атомов водорода по тетрапорам с одинаковыми энергиями вдали от вакансий. Отрицательное слагаемое в числителе (8) возникает потому, что каждая вакансия, независимо от точного количества окружающих её атомов водорода, блокирует  $z_2$  тетрапор от заполнения их дополнительными атомами водорода. Второй множитель в формуле (7)

отражает различные конфигурации, которые могут возникать при размещении  $l$  атомов водорода в  $z_2$  тетрапорах внутри вакансии. Возможно, что не все из них являются стабильными, и действительное число возможных конфигураций атомов водорода меньше; но этот вопрос требует отдельного исследования.

Поскольку конфигурационная свободная энергия

$$F = E - TS = E - kT \ln W, \quad (9)$$

то для нахождения равновесного распределения атомов водорода по ближайшему окружению вакансий после подстановки соотношений (6), (7) и (8) в это выражение следует выполнить условие минимума свободной энергии как функции от  $n_{Vl}$ :

$$\frac{\partial F}{\partial n_{Vl}} = 0 \quad (l = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (10)$$

После простых расчётов с использованием единственного допущения  $N_H \gg N_V$  находим равновесные значения

$$\frac{n_{Vl}}{N} = \frac{z_2!}{l!(z_2 - l)!} \cdot \left(\frac{N_H}{\nu N_{Fe}}\right)^l \cdot \left(1 - \frac{N_H}{\nu N_{Fe}}\right)^{z_2 - \nu - l} \exp\left(-\frac{\varepsilon_V + \varepsilon_{VHl}}{kT}\right). \quad (11)$$

Это выражение переходит в формулу (7) статьи [10], если принять  $\nu = 1$ ,  $z_2 = 6$  и  $\varepsilon_{VHl} = l\varepsilon_{VH1}$ . Если взаимодействие вакансий с атомами водорода будет отсутствовать ( $\varepsilon_{VHl} = 0$ ), то согласно выражению (11) концентрация комплексов  $VH_l$  будет соответствовать хаотическому распределению атомов водорода в железе с концентрацией вакансий:

$$\frac{n_V^{Fe}}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_V}{kT}\right). \quad (12)$$

На основе полученной общей формулы запишем конкретные выражения для  $n_{Vl}$  при различных  $l$ . В частности, доля вакантных узлов, в окружении которых нет ни одного атома водорода,

$$\frac{n_{V0}}{N} = \left(1 - \frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^{18} \exp\left(-\frac{\varepsilon_V}{kT}\right); \quad (13a)$$

поскольку  $N_H \ll N_{Fe}$ , то она практически совпадает с долей вакансий в чистом железе (12). Далее,

$$\frac{n_{V1}}{N} = 24 \left(\frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^1 \cdot \left(1 - \frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^{17} \exp\left(-\frac{\varepsilon_V + \varepsilon_{VH1}}{kT}\right); \quad (13б)$$

$$\frac{n_{V2}}{N} = 276 \left(\frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^{16} \exp\left(-\frac{\varepsilon_V + \varepsilon_{VH2}}{kT}\right); \quad (13в)$$

$$\frac{n_{V3}}{N} = 2024 \left(\frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^3 \cdot \left(1 - \frac{N_H}{6N_{Fe}}\right)^{15} \exp\left(-\frac{\varepsilon_V + \varepsilon_{VH3}}{kT}\right) \quad (13г)$$

и т.д.

Выше в табл. 1 представлено изменение энергии связи при добавлении каждого следующего атома водорода к комплексу  $VH_{l-1}$ ; суммирование от 1 до  $l$  позволяет найти  $\varepsilon_{VHl}$ :

$$\varepsilon_{VHl} = -\sum_{n=1}^l E_{trap}(1, n); \quad (14)$$

рассчитанные значения  $\varepsilon_{VHl}$  приведены в табл. 2.

Для расчётов по формулам (13) требуется также энергия образования вакансии  $\varepsilon_V$ . Следует отметить, что полученная из первопринципного расчёта величина  $\varepsilon_V = 2,15$  эВ находится на верхнем пределе диапазона значений, наблюдавшихся экспериментально (от  $1,4 \pm 0,1$  до  $2,0 \pm 0,2$  эВ) [13, 14]. А. Зеегер в обзоре [15] на основании литературных данных и собственных экспериментов пришёл к значениям  $\varepsilon_V = 1,61 \dots 1,75$  эВ, а из результатов работы [16], где непосредственно измерялась концентрация вакансий после закалки от 1040 К, получил  $\varepsilon_V = 1,59$  эВ.

М.А. Штремель [17] считает наиболее надёжным значение  $\epsilon_V = 1,6$  эВ. Авторы [13] показали, что повышение концентрации углерода в  $\alpha$ -железе с  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. % приводит к снижению наблюдаемой энергии образования вакансии с  $1,79 \pm 0,10$  до  $1,53 \dots 1,60$  эВ. Возможно, именно поэтому рассчитанное для чистого железа значение  $\epsilon_V$  выше, чем в большинстве экспериментов. В дальнейших расчётах мы использовали экспериментальное значение  $\epsilon_V = 1,6$  эВ.

Таблица 2

Энергии захвата вакансией  $l$  атомов водорода  $\epsilon_{VHl}$

$l$	0	1	2	3	4	5	6
$\epsilon_{VHl}$ , эВ/вакансия	0	-0,603	-1,210	-1,606	-1,866	-2,196	-2,176

Результаты расчётов доли вакантных узлов, окружённых различным числом  $l$  атомов водорода, представлены на рисунке для концентраций водорода  $\theta_H = 10^{-5}$  и  $10^{-4}$ , что соответствует массовым концентрациям 1 и 11 ppm.

При всех температурах доля вакансий, содержащих 1, 2, 3 и более атомов водорода, значительно превышает долю одиночных вакансий, причём проявляется конкуренция между вакансиями с различным окружением. С понижением температуры преимущество последовательно получают комплексы  $VH_2$ ,  $VH_3$ , а ниже  $350 \dots 450$  К почти все вакансии оказываются связанными с пятью атомами водорода ( $VH_5$ ).

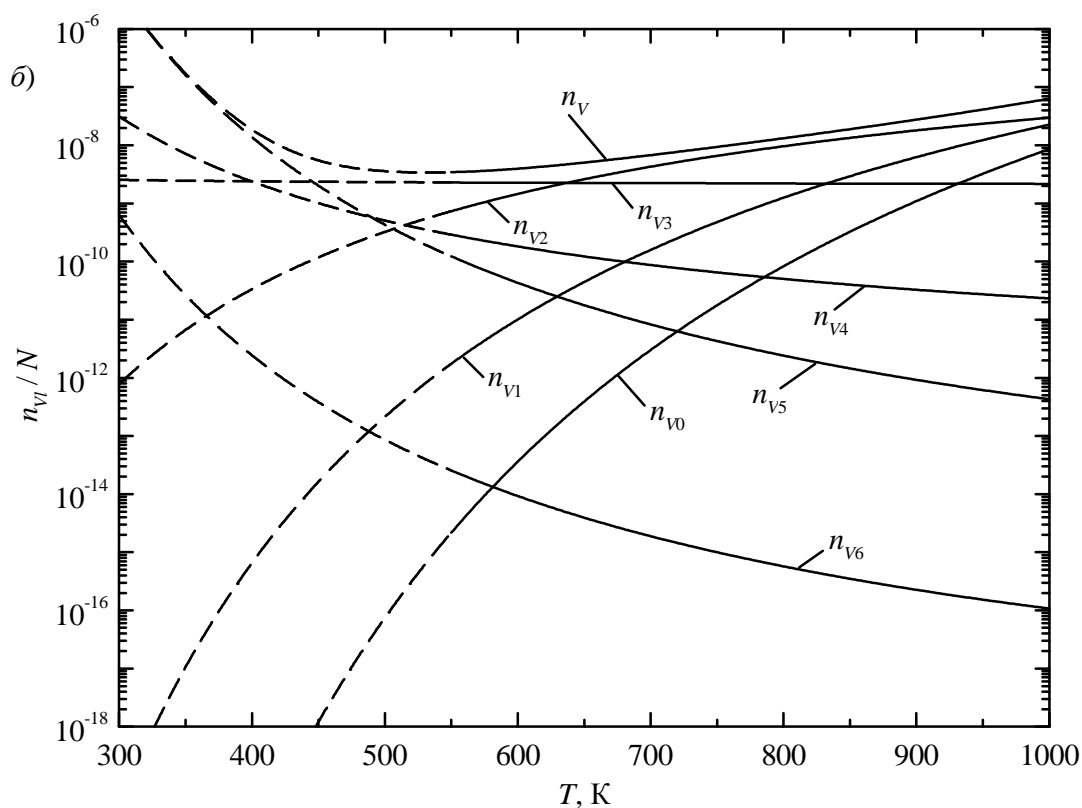
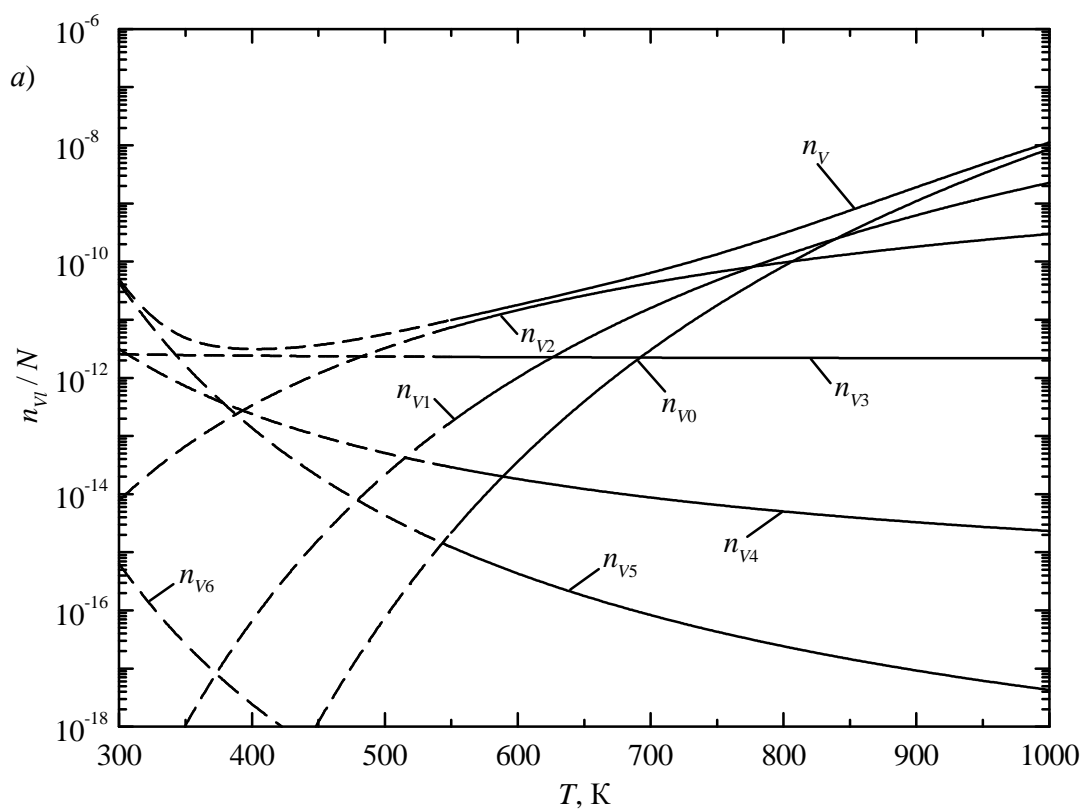
Равновесное количество самих вакансий можно найти как сумму всех  $n_{Vl}$ . При таком суммировании можно ограничиться  $l=0 \dots 6$ , так как начиная с  $l=6$  энергия  $\epsilon_{VHl}$  начинает уменьшаться (табл. 2), что приводит к резкому уменьшению соответствующих  $n_{Vl}$  (см. рисунок):

$$\frac{n_V}{N} = \sum_{l=0}^6 \frac{n_{Vl}}{N}. \quad (15)$$

Из графиков на рисунке видно, что взаимодействие с атомами водорода резко увеличивает равновесную концентрацию вакансий (напомним, что доля вакансий в железе, не содержащем водорода, практически совпадает с  $\frac{n_{V0}}{N}$ ). С понижением температуры этот эффект усиливается и при 500 К может достигать 5...8 порядков. При более низких температурах значительной становится доля комплексов  $VH_4$  и  $VH_5$ , для которых энергия взаимодействия  $\epsilon_{VHl}$  превышает по абсолютной величине энергию образования вакансии  $\epsilon_V$  и снижение концентрации вакансий должно смениться её ростом. Этот эффект резко усиливается с ростом общей концентрации водорода.

Впрочем, диффузия вакансий в железе ниже  $500 \dots 600$  К почти прекращается, поэтому указанные изменения равновесной концентрации вакансий при низких температурах в действительности могут не реализоваться. Это должно оказывать влияние и на эффекты захвата вакансиями водорода.

Таким образом, в данной работе предложен новый вариант статистической теории образования вакансий в сплавах Fe–H, учитывающий обнаруженный при первопринципных компьютерных расчётах эффект неодинаковой энергии связи с вакансией для различных групп атомов водорода, расположенных в первой координационной сфере, и показано, что, как и в теории А.А. Смирнова, взаимодействие с атомами водорода увеличивает равновесную концентрацию вакансий.



Температурная зависимость доли вакансий с различным окружением атомами водорода, рассчитанная по формулам (11), (13): а – при общей концентрации водорода  $\theta_H = 1 \cdot 10^{-5}$ ; б – при  $\theta_H = 1 \cdot 10^{-4}$

### Литература

1. Рябов, Р.А. К вопросу о механизме образования флокенов / Р.А. Рябов, П.В. Гельд // Металлы. – 1975. – № 6. – С. 114–116.
2. Besenbacher, F. Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe / F. Besenbacher, S.M. Myers, P. Nordlander, J.K. Nørskov // J. Appl. Phys. – 1987. – Т. 61, № 5. – С. 1788–1794.
3. Hydrogen-induced equilibrium vacancies in FCC iron-base alloys / V.G. Gavriljuk, V.N. Bugaev, Yu.N. Petrov *et al.* // Scripta Materialia. – 1996. – Т. 34, № 6. – С. 903–907.
4. 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. – Т. 356–357. – С. 263–269.
5. Tateyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in  $\alpha$ -Fe: an *ab initio* study / Y. Tateyama, T. Ohno // Phys. Rev. B. – 2003. – Т. 67. – С. 174105-1–174105-10.
6. Counts, W.A. First-principles energetics of hydrogen traps in  $\alpha$ -Fe: point defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // Acta Mat. – 2010. – Т. 58, № 14. – С. 4730–4741.
7. Mao, J. Thermodynamics of Hydrogen and Vacancies in Metals: A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy / J. Mao. – Houston, 2002.
8. Fukai, Y. Evidence of copious vacancy formation in Ni and Pd under a high hydrogen pressure / Y. Fukai, N. Okuma // Jap. J. Appl. Phys. – 1993. – Т. 32, Ч. 2, № 9A. – С. L1256–L1259.
9. Iwamoto, M. Superabundant vacancy formation in iron under high hydrogen pressures: thermal desorption spectroscopy / M. Iwamoto, Y. Fukai // Mater. Trans. JIM. – 1999. – Т. 40, № 7. – С. 606–611.
10. Смирнов, А.А. Теория вакансий в сплавах внедрения / А.А. Смирнов // Украинский физический журнал. – 1992. – Т. 37, № 8. – С. 1188–1211.
11. Fukai, Y. Superabundant vacancy formation and its consequences in metal–hydrogen alloys / Y. Fukai, Y. Kurokawa, H. Hiraoka // J. Jap. Inst. Metals. – 1997. – Т. 61, № 8. – С. 663–670.
12. 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. – Т. 70. – С. 064102.
13. Positron Annihilation on Pure and Carbon-Doped  $\alpha$ -Iron in Thermal Equilibrium / L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet *et al.* // Phys. Rev. B. – 1983. – Т. 27, № 9. – С. 5257–5269.
14. Atomic Defects in Metals / ed. by H. Ullmaier. – Landolt–Börnstein, New Series. – Springer-Verlag, 1991. – Т. III/25. – 128 с.
15. Seeger, A. Lattice vacancies in high-purity  $\alpha$ -iron / A. Seeger // Physica Status Solidi (a). – 1998. – Т. 167, № 2. – С. 289–311.
16. Seydel, O. Quenching-in of vacancies in pure  $\alpha$ -iron / O. Seydel, G. Frohberg, H. Wever // Physica Status Solidi (a). – 1994. – Т. 144, № 1. – С. 69–79.
17. Штремель, М.А. Прочность сплавов: в 2 ч. / М.А. Штремель. – М.: МИСиС, 1999. – Ч. I: Дефекты решётки. – 384 с.

Поступила в редакцию 15 февраля 2012 г.

ON EQUILIBRIUM VACANCY CONCENTRATION IN IRON-HYDROGEN ALLOYS

D.A. Mirzaev<sup>1</sup>, A.A. Mirzoev<sup>2</sup>, K.Yu. Okishev<sup>3</sup>, A.D. Shaburov<sup>4</sup>, G.E. Ruzanova<sup>5</sup>, A.V. Ursaeva<sup>6</sup>

The authors developed a statistic theory of solid iron-hydrogen alloys considering interaction of hydrogen with the vacancies for improving A.A. Smirnov's theory. The authors estimated the energy of formation of the complexes with different number of hydrogen atoms "from the first principles". They gave the quantitative evaluation of concentration of such complexes depending on the temperature and influence of mutual interaction of the vacancies with hydrogen on their equilibrium concentration.

*Keywords: iron, hydrogen, vacancy, first principle calculations, vacancy concentration.*

References

1. Ryabov R.A., Geld P.V. K voprosu o mekhanizme obrazovaniya flokenov (*On the question of formation mechanism of flakes*) // *Metally*. 1975. no. 6. pp. 114–116. (in Russ.).
2. Besenbacher F., Myers S.M., Nordlander P., Nørskov J.K. Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe. *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 61, no. 5. pp. 1788–1794. DOI:10.1063/1.338020
3. Gavriljuk V.G., Bugaev V.N., Petrov Yu.N., Tarasenko A.V., Yanchitski B.Z. Hydrogen-induced equilibrium vacancies in FCC iron-base alloys. *Scripta Materialia*. 1996. Vol. 34, no. 6. pp. 903–907.
4. Fukai Y. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. pp. 263–269. DOI:10.1016/S0925-8388(02)01269-0
5. Tateyama Y., Ohno T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in  $\alpha$ -Fe: an *ab initio* study. *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. pp. 174105-1–174105-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.174105
6. Counts W.A., Wolverton C., Gibala R. First-principles energetics of hydrogen traps in  $\alpha$ -Fe: point defects. *Acta Mat.* 2010. Vol. 58, no. 14. pp. 4730–4741. DOI:10.1016/j.actamat.2010.05.010
7. Mao J. Thermodynamics of Hydrogen and Vacancies in Metals: A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy. Houston, 2002.
8. Fukai Y., Okuma N. Evidence of copious vacancy formation in Ni and Pd under a high hydrogen pressure. *Jap. J. Appl. Phys.* 1993. Vol.32, Pt. 2, no. 9A. pp. L1256–L1259. DOI: 10.1143/JJAP.32.L1256
9. Iwamoto M., Fukai Y. Superabundant vacancy formation in iron under high hydrogen pressures: thermal desorption spectroscopy. *Mater. Trans. JIM*. 1999. Vol. 40, no. 7. pp. 606–611.
10. Smirnov A.A. Teorija vakansij v splavakh vnedreniya (*Theory of vacancies in interstitial alloys*). *Ukrainian Journal of Physics*. (Russ. Ed.). 1992. Vol. 37, no. 8. pp. 1188–1211. (in Russ.).
11. Fukai Y., Kurokawa Y., Hiraoka H. *J. Jap. Inst. Metals*. 1997. Vol. 61, no. 8. pp. 663–670.
12. Jiang D.E., Carter E.A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through BCC Fe from first principles. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. p. 064102. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.064102
13. De Schepper L., Segers D., Dorikens-Vanpraet L., Dorikens M., Knuyt G., Stals L.M., Moser P. *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 27, no. 9. pp. 5257–5269. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5257
14. Ullmaier H. (ed.) Atomic Defects in Metals. Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter. Vol. 25. 1991. 128 p.
15. Seeger A. *Physica Status Solidi (a)*. 1998. Vol. 167, no. 2. pp. 289–311.
16. Seydel O., Froberg G., Wever H. Quenching-in of vacancies in pure  $\alpha$ -iron. *Physica Status Solidi (a)*. 1994. Vol. 144, no. 1. pp. 69–79. DOI: 10.1002/pssa.2211440108
17. Shtremel M.A. *Prochnost' splavov. Ch. I. Defekty reshjotki* (Strength of alloys. Part I. Lattice defects). Moscow: MISIS, 1999. 384 p.

<sup>1</sup> Mirzaev Dzhalal Aminulovich is Dr. Sc.(Physics and Mathematics), professor of the Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, Southern Ural State University. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

<sup>2</sup> Mirzoev Alexander Aminulaevich is Dr. Sc.(Physics and Mathematics), professor of the General and Theoretical Physics Department, Southern Ural State University. E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

<sup>3</sup> Okishev Konstantin Yurievich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), an associate professor of the Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, Southern Ural State University. e-mail: okishev@physmet.susu.ac.ru

<sup>4</sup> Shaburov Andrey Dmitrievich is a post-graduate student of the Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, Southern Ural State University. E-mail: adshaburov@mail.ru

<sup>5</sup> Ruzanova Galina Evgenievna is an undergraduate student of the General and Theoretical Physics Department, Southern Ural State University. E-mail: ruzanova@physics.susu.ac.ru

<sup>6</sup> Ursaeva Anastasia Vladimirovna is an undergraduate student of the General and Theoretical Physics Department, Southern Ural State University. E-mail: uraeva@physics.susu.ac.ru