

01,07

## ***Ab initio* моделирование энергии растворения и энергии связи водорода с $3sp$ -, $3d$ - и $4d$ -примесями в ОЦК-железе**

© М.С. Ракитин<sup>1,2</sup>, А.А. Мирзоев<sup>1,¶</sup>

Южно-Уральский государственный университет,  
Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Брукхейвенская Национальная Лаборатория,  
Аптон, Нью-Йорк, США

¶ E-mail: mirzoevaa@susu.ru

Поступила в Редакцию 18 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 18 февраля 2021 г.

Принята к публикации 25 февраля 2021 г.

Фундаментальное понимание локализации атомов H в стали — важный шаг к теоретическому описанию механизмов водородного охрупчивания на атомном уровне. Мы исследуем с помощью *ab initio* расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) влияние различных примесей замещения Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Pd и Cd на энергию растворения водорода в решетке ОЦК-железа. Выделены электронный и упругий вклады различных примесей в энергию растворения, проанализировано их влияние на энергию связи водорода и примесей. Показано существование линейной зависимости энергии растворения водорода от величины изменения электронной плотности внутри тетраэдрической поры, после внедрения в нее атома водорода. Полученные результаты позволили сформулировать ключевые механизмы управления локализацией водорода в ОЦК-железе легирующими примесями замещения.

**Ключевые слова:** *ab initio* моделирование, водород, ОЦК-железо, примеси замещения энергия связи, энергия растворения.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51031.034

### **1. Введение**

Проблема водорода и металлов и, в частности, явление, известное как „водородная хрупкость“ сталей [1–4], является одновременно очень старой и очень новой проблемой. Его природа [5–8] связана с выделением при кристаллизации вблизи дефектов решетки газообразного водорода, захваченного расплавом из атмосферы. Водородное охрупчивание интересует металлургов и физиков уже более ста лет, предложено несколько механизмов его возникновения, но построить законченную теорию явления так и не удалось. В последнее время новый виток интереса к указанной проблеме связан с расширением сети магистральных газопроводов, по которым перекачиваются водородсодержащие смеси, а в дальнейшем, при переходе к экологически чистой водородной энергетике, планируется перекачка смеси водород-метан [9].

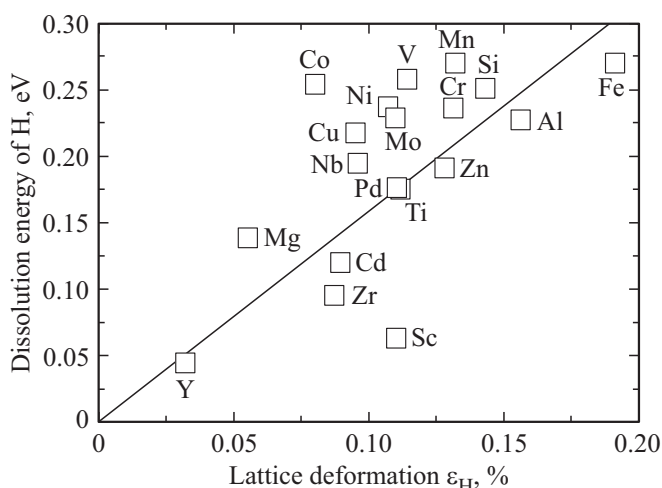
Каким бы ни был механизм охрупчивания стали, в области зарождения трещины должна быть достигнута критическая концентрация водорода [4]. Кроме того, требуется, чтобы скорость переноса H была достаточно высокой для поддержания этой критической концентрации. Однако объем и скорость переноса H в кристаллическом материале управляется процессами его захвата точечными и протяженными дефектами кристалла, микропустотами или дисперсными выделениями [4,10,11]. Таким образом, захват водорода в ловушки, внедренные в объем металла, может использоваться в качестве важного метода борьбы с эффектом охрупчивания ста-

лей. В связи с этим, знание энергии захвата водорода различными примесями, часто содержащимися в сталях, является одним из важных моментов в понимании явления охрупчивания и борьбы с ним.

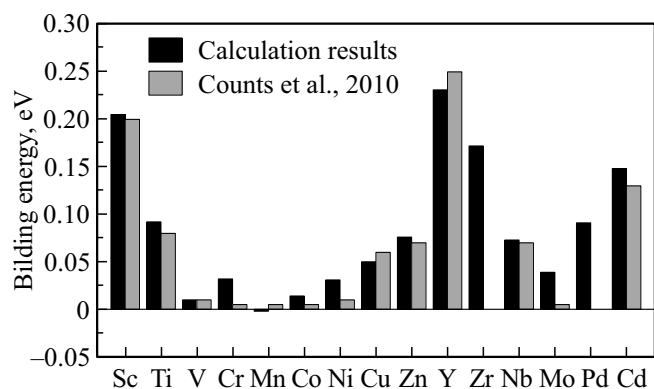
В предшествующей работе [12] в рамках теории функционала плотности в пакете WIEN-2k нами было проведено компьютерное моделирование энергии захвата водорода примесями  $3sp$ -,  $3d$ - и  $4d$ -металлов в матрице ОЦК-железа. Было показано, что водород занимает только тетраэдрические поры решетки. При выделении электронного (химического) и упругого вклада в энергию растворения и захвата водорода примесями, было показано, что оба вклада сопоставимы по величине и могут конкурировать друг с другом. Полученные в [12] результаты, так же как и близкие к ним данные *ab initio* моделирования работы [13], представляют собой полезный объем важной информации, физического объяснения которой не было, однако, дано. В настоящей работе сделана попытка более глубокого анализа H-захвата в железе различными примесями. Показано, что изменение энергии растворения водорода, вызываемое примесью, можно связать с создаваемым ею возмущением электронной плотности матрицы.

### **2. Постановка задачи и детали вычислений**

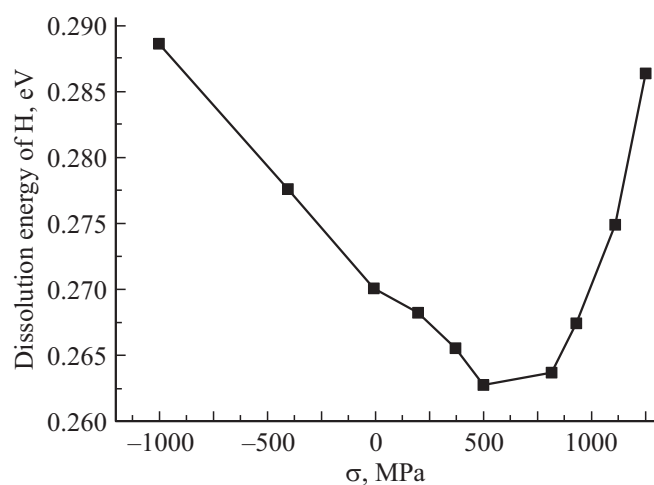
На рис. 1 представлена зависимости энергии растворения водорода в ОЦК-железе, легированном различными



**Рис. 1.** Зависимость энергии растворения водорода в ОЦК-сплавах железа, легированных примесями, названия которых указаны в квадратах, от относительной деформации решетки легированного сплава при растворении в нем водорода.



**Рис. 2.** Сравнение результатов моделирования энергии связи атомов водорода с примесями замещения в ОЦК-железе с данными работы [13].



**Рис. 3.** Зависимость энергии растворения водорода в ОЦК-Fe от приложенного упругого напряжения.

примесями, от величины деформации решетки, возникающей при помещении атома водорода в тетраэдрическую позицию вблизи примесного атома из работы [12]. Позиция выбиралась исходя из достижения наименьшей полной энергии системы. Видно, что возникающая при внедрении атома H упругая энергия не является единственным фактором, определяющим величину энергии растворения водорода.

Об этом же свидетельствует и рис. 2, также взятый из [12], на котором представлены значения энергии захвата водорода всеми изученными примесями. Действительно, примесь Y, обладающая большим атомным радиусом, хорошо связывает водород, тогда как примеси Mn и Co с радиусом близким к атомному радиусу железа связь не образуют.

Энергия захвата, или энергия связи, водорода с примесью определялась формулой

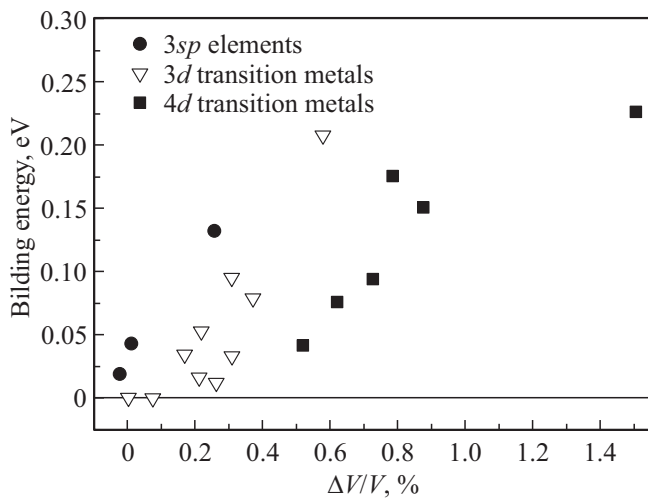
$$E_{\text{bind}}(\text{H} - X) = E(\text{Fe}_{54}\text{H}) - E(\text{Fe}_{53}\text{XH}), \quad (1)$$

$E_{\text{bind}}(\text{H} - X)$  — энергия связи водорода с примесью X в ОЦК-железе;  $E(\text{Fe}_{54}\text{H})$  — полная энергия суперъячейки из 54 атомов железа и внедренным в тетрапору атомом водорода,  $E(\text{Fe}_{53}\text{XH})$  — энергия той же суперъячейки, но с заменой одного атома железа на атом примеси X.

Чтобы прояснить ситуацию был проведен расчет энергии растворения водорода для разных параметров решетки чистого ОЦК-Fe. Возникающее при равномерной деформации решетки упругое напряжение находили как  $\sigma = 3K$ , где K — объемный модуль упругости железа, для которого мы использовали экспериментальное значение  $K = 162 \text{ GPa}$ . На основе этих отношений была построена представленная на рис. 3 зависимость энергии растворения водорода от напряжения, действующего на моделируемую суперъячейку. Приведенная зависимость состоит из двух четко выделенных частей. Нисходящий участок от  $-1000$  до  $+500 \text{ GPa}$  описывает хорошо известную линейную зависимость энергии растворения водорода от гидростатической деформации решетки [14]. Восходящий участок имеет совершенно иную природу и, скорее всего, связан с увеличением электронной плотности  $n$  внутри тетраэдрической поры. В пользу этой гипотезы говорит успешное применение полуэмпирической модели эффективной среды [15], в которой энергия встраивания водорода в матрицу металла с плотностью электронного газа  $n$  резко растет с увеличением этой величины.

Кроме того мы построили зависимость энергии захвата водорода от изменения объема решетки ОЦК-железа, при введении в нее легирующей примеси (рис. 4).

Наблюдается четкая, почти линейная корреляция между энергией взаимодействия водород–примесь и степенью расширения этой примесью решетки железа. В то же время, обнаруженные линейные зависимости имеют слегка различающийся наклон, и сдвинуты друг относительно друга для 3d-, 4d-примесей и 3sp-элементов. Это означает, что кроме упругой энергии есть еще один фактор, который зависит от положения примеси



**Рис. 4.** Зависимость энергии связи атома водорода с легирующей примесью как функция величины относительной деформации решетки ОЦК-железа при растворении в ней данной примеси.

в Периодической системе, т. е. от числа валентных электронов примеси. Следовательно, вклад поля деформации решетки в зависимости от знака (растяжение или сжатие) может содержать как упругий, так и электронный вклады в энергию растворения водорода. Несмотря на то, что такая гипотеза была сформулирована довольно давно [16], изучение вкладов и сравнение их относительных значений до сих пор является сложной задачей.

Таким образом, совершенно ясно, что энергия растворения H и энергия его связи с примесями зависит от локальной электронной плотности и энергии локальной деформации, причем последняя, в свою очередь, также может зависеть от электронной плотности.

Обнаруженные закономерности поставили перед нами следующую задачу: рассчитать электронную плотность в системе железо–примесь замещения и в системе железо–примесь–водород, чтобы оценить влияние электронной плотности на энергию захвата водорода примесью. С этой целью мы провели расчеты изменения плотности валентных электронов в объеме тетрапоры, после внедрения туда атома водорода.

$$\Delta n = n_{\text{Fe}_{53}\text{X}} - n_{\text{Fe}_{54}} - n_{\text{H}}, \quad (2)$$

где  $n_{\text{Fe}_{53}\text{X}}$  — плотность заряда валентных электронов в суперъчейке ОЦК-железа с одной из исследуемых примесей замещения  $\text{Fe}_{53}\text{X}$ ;  $n_{\text{Fe}_{54}}$  — плотность заряда в суперъчейке чистого железа;  $n_{\text{H}}$  — плотность заряда в суперъчейке, содержащей одиночный атом водорода. Во всех случаях использовалась суперъчейка с постоянной геометрией, а плотность заряда вычислялась для объема тетрапоры ОЦК-решетки железа.

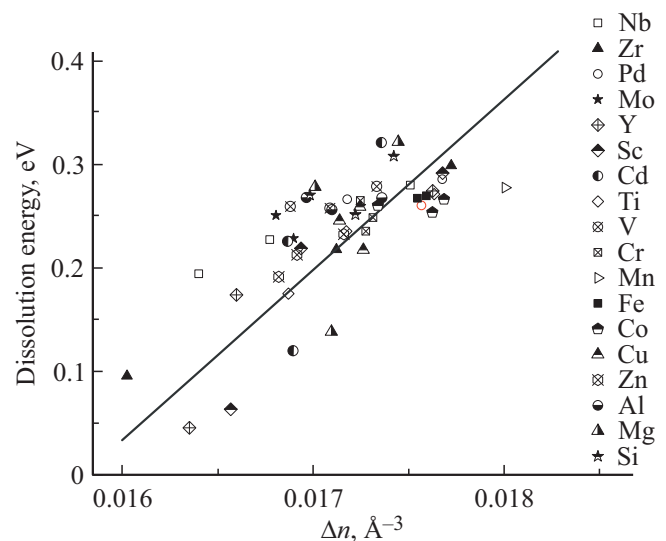
### 3. Результаты расчетов

Используя возможности пакета моделирования VASP [17,18], мы провели расчеты изменения элект-

ронной плотности валентных электронов, вызванной внедрением атома водорода, внутри тетраэдрических пор, расположенных в различных координационных сферах примесей замещения. Все расчеты проводились для ферромагнитной кубической ОЦК суперъчейки, содержащей 54 атома с применением PAW-потенциалов [19] и обобщенного градиентного приближения GGA-PBE [20] с отсечкой энергии плоских волн при 450 eV. Результаты расчета в соответствии с формулой (2) представлены на рис. 5.

Отметим, что во всех рассмотренных случаях изменение электронной плотности при добавлении водорода положительно. Это означает, что водород в ОЦК-железе является донором, частично передавая свою электронную плотность в коллективизированные состояния матрицы. Видно также, что все изученные примеси образуют общий линейный тренд, хотя и с некоторым разбросом, скорее всего, из-за неизбежных погрешностей расчетов. Этот результат является одним из основных в настоящем исследовании. Впервые с помощью *ab initio* расчетов обнаружена универсальная зависимость: энергия растворения водорода тем меньше, чем меньше внедренный атом водорода меняет электронную плотность в тетраэдрической поре. По-видимому, именно наличие такой закономерности обеспечило в свое время успех методам эффективной среды.

Энергия связи атома водорода с примесью замещения для 3d-примесей равна разности энергий растворения водорода в чистом железе и в железе, содержащем примесь замещения. Поскольку первая величина одинакова для всех примесей, то все факторы, связанные с влиянием примесей на энергию растворения в ОЦК-Fe, которые мы обсуждали выше, влияют также и на энергию связи. Отсюда следует, что энергия связи будет тем больше,



**Рис. 5.** Энергия растворения водорода вблизи различных примесей в матрице железа как функция изменения электронной плотности внутри соответствующей тетраэдрической поры, после внедрения в нее атома водорода.

чем меньше будет возмущение электронной плотности при растворении H в легированном сплаве в сравнении со значением  $0.0175 \text{ \AA}^{-3}$  для чистого железа. Конечно, таким свойством будут обладать, прежде всего, примеси с большим атомным радиусом, которые, локально расширяя решетку матрицы вокруг себя, снижают давление на внедренный атом H, уменьшая тем самым перенос с него заряда и изменение электронной плотности. Однако, возможен и второй механизм, когда легирование приводит к сдвигу уровня Ферми системы в локальный минимум плотности состояний, что делает невыгодным перенос электронной плотности от H к матрице. Именно этим, скорее всего, объясняется повышенное значение энергии связи при легировании примесями Cu и Zn.

#### 4. Заключение

С помощью *ab initio* расчетов в рамках теории функционала плотности мы исследовали влияние малых концентраций примесей замещения Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Pd и Cd на энергию растворения водорода в ОЦК-железе и энергии захвата водорода указанными примесями. При этом впервые были определены энергии связи H–Pd (0.087 eV) и связи H–Zr (0.17 eV).

Показано, что наибольшая энергия захвата водорода соответствует примесям замещения Y, Sc, Zr, Cd, Ti и Mg. Проведенный в работе анализ показал, что энергия связи водорода с легирующими примесями в ОЦК-железе будет тем больше, чем меньше возмущение электронной плотности возникает при растворении H в легированном сплаве. Отсюда следует, что поиск примесей, допускающих сильный захват водорода, следует вести в двух направлениях. В первую очередь следует рассматривать примеси, которые либо понижают плотность электронных состояний (DOS) сплава на уровне Ферми, либо, благодаря большому атомному радиусу, способны локально увеличивать вблизи себя объем тетрапор в решетке матрицы.

#### Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-43-740004 p\_a\_Челябинск.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J.P. Hirth. *Met. l. Trans. A* **11**, 861 (1980).
- [2] A.R. Troiano. *Trans. ASM* **52**, 54 (1960).
- [3] H. Vehoff. In: *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications* / Ed. H. Wipf. Springer, Berlin, Heidelberg. (1997). 215 p.

- [4] Y. Fukai *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. (2005). 202 p.
- [5] H.K. Birnbaum, P. Sofronis. *Mater. Sci. Eng. A* **176**, 191 (1994).
- [6] S.P. Lynch. *Met. Trans.* **3**, 189 (1979).
- [7] I.M. Bernstein, A.W. Thompson. In: *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking* / Ed. R. Gibala, R.F. Hehemann. Am. Soc. Met. Met. Park, OH. (1984). 135 p.
- [8] W. Gerberich. In: *Modeling hydrogen induced damage mechanisms in metals. Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies* / Ed. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing Limited. 209 (2012). 209 p.
- [9] N. Nanninga, A. Slifka, Y. Levy, C. White. *J. Res. Nat. Institute Standards Technology* **115**, 6, 437 (2010).
- [10] S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 559 (1992).
- [11] D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okishev, M.S. Rakitin. *Mol. Phys.* **110**, 1299 (2012).
- [12] Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, М.С. Ракитин. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия* **16**, 4, 40 (2016).
- [13] W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala. *Acta Materialia* **58**, 4730 (2010).
- [14] D. Psiachos, T. Hammerschmidt, R. Drautz. *Acta Materialia* **59**, 4255 (2011).
- [15] J.K. Norskov, F. Besenbacher. *J. Less Commun Met.* **130**, 475 (1987).
- [16] P. Jena, R.M. Nieminen, M.J. Puska, M. Manninen. *Phys. Rev. B* **3**, 7612 (1985).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11169 (1996).
- [18] J. Hafner. *J. Comput. Chem.* **29**, 13, 2044 (2008).
- [19] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 24, 17953 (1994).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 3865 (1996).

Редактор Д.В. Жуманов