

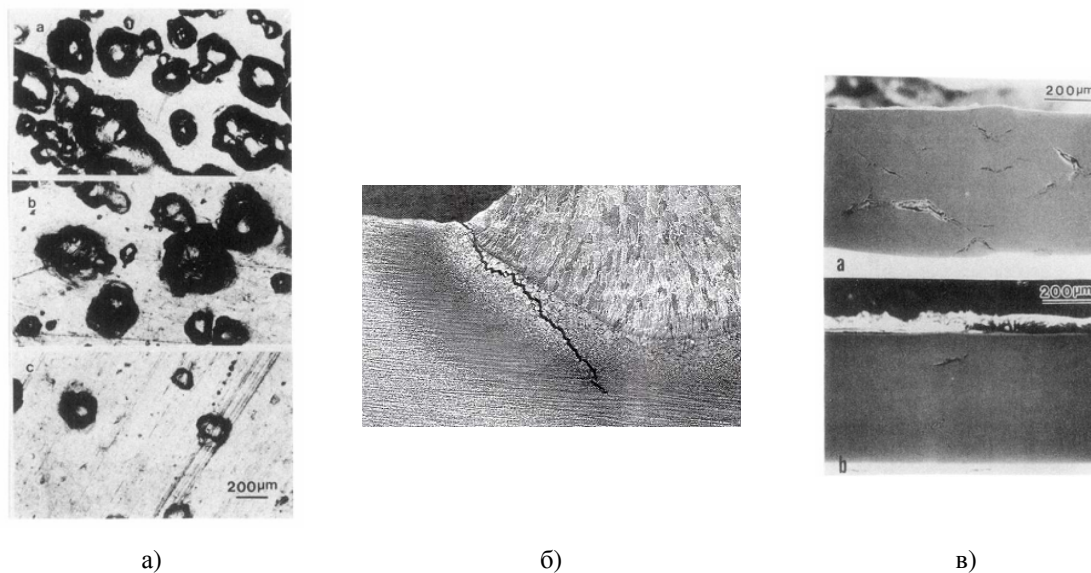
# Исследование растворения водорода в ОЦК-железе в присутствии малых примесей Ti, Pd, Cr и Mn\*

М.С. Ракин

С помощью квантово-химического программного пакета WIEN2k на высокопроизводительном вычислительном кластере СКИФ Урал исследовано растворение водорода в ОЦК решетке железа в присутствии малых примесей переходных металлов Ti, Pd, Cr и Mn без учета релаксации кристаллической решетки. В результате проведенного исследования было выяснено, что в присутствии указанных примесных атомов энергетически наиболее выгодной позицией водорода остается тетраэдрическая пора ОЦК решетки железа. Атомы титана, палладия, хрома и марганца оккупируют третье окружение атома водорода, что эквивалентно захвату водорода примесными атомами в свое третье окружение. Наиболее значительно влияние палладия и титана, атом марганца слабее всего влияет на энергию растворения.

## 1. Введение

Моделирование физических явлений, проводимое с использованием современных суперкомпьютерных систем, может являться альтернативой эксперименту. Выполняя компьютерные расчеты, можно получить достаточно точную информацию о свойствах физической системы гораздо быстрее, чем проводя конкретный эксперимент. Одной из нерешенных проблем в материаловедении и физике конденсированного состояния является проблема водорода в металлах. Атом водорода ввиду малого радиуса легко проникает в сплавы на основе железа в процессе их производства и эксплуатации, вызывая при этом различные дефекты (Рис. 1).



**Рис. 1.** Дефекты в металлах, вызванные водородом: а) пузыри; б) трещины в сварных швах; в) трещины в объеме образцов железа.

Для снижения негативного влияния водорода на свойства сплавов на основе железа проводились многочисленные исследования различными теоретическими и эмпирическими метода-

\* Работа поддержана грантом ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Федерального агентства по образованию (Государственный контракт № П1939 от 29 октября 2009 г.) и грантом 2.1.1/1776 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Минобрнауки.

ми. Основные способы уменьшения негативного эффекта (вакуумирование металла в процессе его выплавки, добавление различных примесей, позволяющих захватывать или выталкивать водород из металла) являются достаточно дорогостоящими. Из экспериментов известно, что некоторые переходные металлы (Ti, Pd и др.) способны захватывать и удерживать водород, однако данные об их положении по отношению к атому водорода неизвестны. Такие исследования можно провести с помощью серии компьютерных расчетов на основе методов квантовой химии. Подобные расчеты позволяют достоверно исследовать широкий диапазон примесей, что делает возможным наиболее быстрое выявление примесей для захвата и удержания водорода в металлах. Для расчета электронной структуры кристаллов хорошо зарекомендовал себя программный пакет WIEN2k [1], основанный на теории функционала плотности и методе линейаризованных присоединенных плоских волн. С помощью данного программного пакета можно получить зависимость энергии растворения, являющейся основной характеристикой взаимодействия водорода со сплавом, от используемой примеси. В настоящей работе рассматривалось 4 примеси замещения: титан, палладий, хром и марганец. Структурная релаксация кристаллической решетки не проводилась, этому будет посвящено отдельное исследование.

## 2. Методика исследования

Моделирование производилось на высокопроизводительном вычислительном кластере СКИФ Урал [2], оснащенный 166 вычислительными узлами с 2 процессорами Intel Xeon E5472 (4 ядра по 3.0 ГГц) и 8 ГБ оперативной памяти на каждом узле. Программный пакет WIEN2k был скомпилирован при помощи Intel Fortran Compiler 10.1 и mpif90 из пакета MVARICH с использованием LAPACK+BLAS библиотек Intel MKL 10.0. Управление расчетами осуществлялось с помощью очереди задач PBS Torque. Для каждого расчета использовался один вычислительный узел (8 ядер).

Для моделирования использовалась ОЦК-решетка железа. Параметр решетки был выбран равным 5,4169 а.е., что соответствует экспериментальному значению для чистого ОЦК-железа. В расчетах использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который является полнэлектронным методом теории функционала плотности. Критериями сходимости во всех расчетах были полная энергия и заряд с точностью более  $10^{-4}$  Рб и  $10^{-4}$  е соответственно.

Ранее было выяснено, что приближение обобщенного градиента плотности является наиболее предпочтительным, дающим более точные результаты по сравнению с приближением локальной спиновой плотности, поэтому для моделирования был выбран обменно-корреляционный потенциал GGA-PBE96 [3]. Этот же потенциал использовался в недавних работах по исследованию водорода в железе [4, 5]. Исследования [6, 7] с использованием пакета WIEN2k показали, что достаточно использовать следующие значения основных параметров пакета:  $K_{max} = 5,0$  а.е.<sup>-1</sup> и количество  $k$ -точек, большее 20. Количество  $k$ -точек выбиралось равным 24, радиус МТ-сфер атомов железа был равен 1,75 а.е., а примесных атомов Ti, Pd, Cr, Mn – 2,0 а.е. Несмотря на то, что атом водорода предпочтительно оккупирует тетраэдрическую позицию, было решено исследовать влияние примесей на энергию растворения водорода в двух позициях – тетраэдрической и октаэдрической. Атомы примесей постепенно удалялись от атома водорода, последовательно замещая один из атомов железа.

## 3. Результаты и их обсуждение

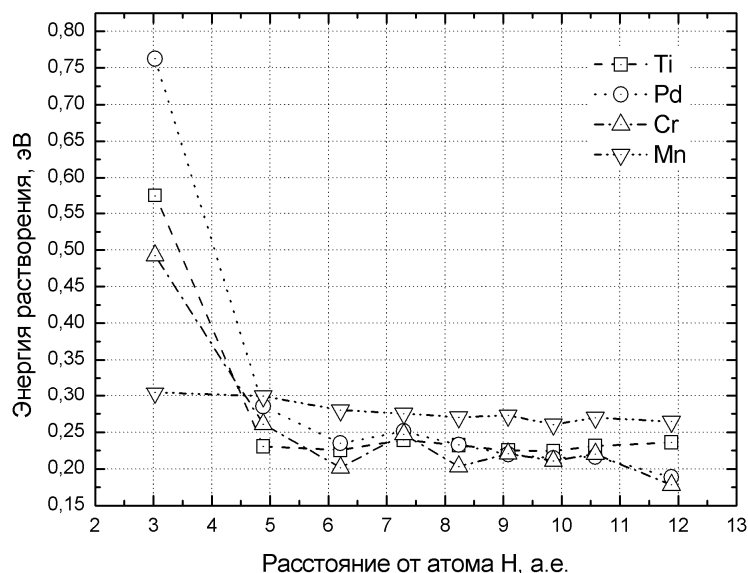
Энергию растворения водорода в чистом железе рассчитывают следующим образом:

$$E_{sol}(H) = E(Fe_n H) - E(Fe_n) - \frac{1}{2} E[H_{2(g)}], \quad (1)$$

где  $E_{sol}(H)$  – энергия растворения атома водорода в кристалле ОЦК-железа;  $E(Fe_n H)$  и  $E(Fe_n)$  – полные энергии  $Fe_n H$  и  $Fe_n$  соответственно;  $n$  – размер суперячейки, в нашем случае – 54;  $E[H_{2(g)}]$  – полная энергия молекулы водорода. Система  $Fe_n$  имеет правильную ОЦК-структуру без искажений. Во всех исследованиях энергия  $E[H_{2(g)}]$  принималась равной – 2,346 Рб, что соответствует общепринятому экспериментальному значению [4, 8]. В работах [6, 7] было выяс-

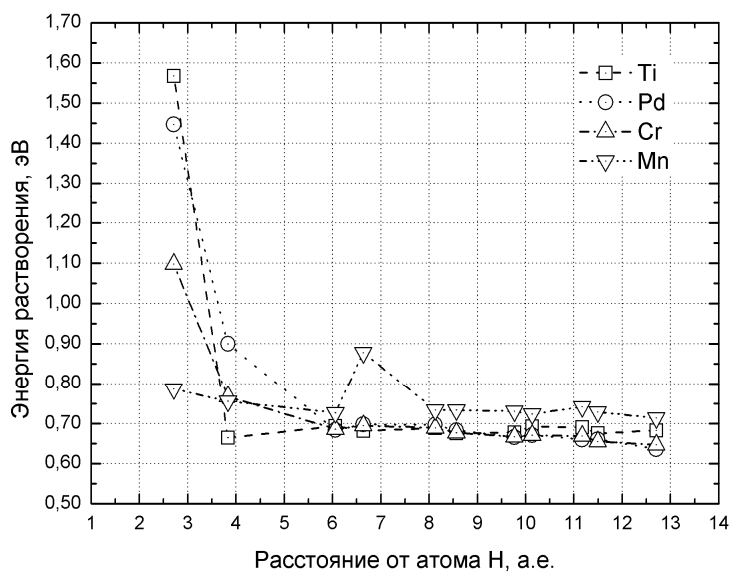
нено, что энергия растворения атома водорода в тетраэдрической позиции составила 0,307 эВ без учета релаксации и 0,19 эВ с учетом релаксации, при экспериментальном значении 0,296 эВ. Энергия растворения водорода в октаэдрической позиции на 0,46 эВ выше, чем в тетраэдрической без учета релаксации.

Энергия растворения водорода в сплаве  $Fe_{53}Me$  ( $Me = Ti, Pd, Cr, Mn$ ) определяется по аналогичной (1) формуле, только вместо  $Fe_{54}$  и  $Fe_{54}H$  в ней фигурируют  $Fe_{53}Me$  и  $Fe_{53}MeH$  соответственно. На Рис. 2 представлены результаты расчетов энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК решетки железа в зависимости от используемой примеси и от расстояния от этой примеси.



**Рис. 2.** Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции от примеси и от расстояния атома водорода от примеси.

Из графика видно, что наибольшее влияние на энергию растворения оказывают примесные атомы палладия, титана и хрома. Атом марганца очень слабо влияет на энергию растворения водорода. Практически для всех составов, кроме  $Fe_{53}MnH$  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. Более подробно следует изучить состав  $Fe_{53}PdH$ , т.к. начиная с 5-го окружения, снова наблюдается понижение энергии растворения водорода.



**Рис. 3.** Зависимость энергии растворения водорода в октаэдрической позиции от примеси и от расстояния атома водорода от примеси.

На Рис. 3 отражена зависимость энергии растворения водорода в октаэдрической позиции ОЦК решетки железа в зависимости от используемой примеси и от расстояния от этой примеси. Можно заметить, что в сравнении с предыдущим случаем качественно картина не изменилась. В данном случае наиболее существенное влияние на энергию растворения оказывают атом титана, находящийся во втором окружении водорода, и атомы палладия и хрома, находящиеся в третьем окружении водорода. Марганец, как и в случае растворения водорода в тетраэдрической поре, менее всего влияет на энергию растворения водорода. Следует отметить, что энергия растворения водорода в октаэдрической позиции в присутствии рассматриваемых примесей оказывается выше энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции, как и в случае чистого железа. Следовательно, рассматриваемые примеси не влияют на энергетическую стабильность позиции для растворения водорода в ОЦК-железе.

## Заключение

Благодаря использованию высокопроизводительного вычислительного кластера СКИФ Урал и программного пакета WIEN2k получены существенные результаты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными о захвате водорода переходными металлами в сплавах на основе железа. Выяснено, что энергетически наиболее стабильной является тетраэдрическая позиция для растворения водорода как в чистом ОЦК-железе, так и в ОЦК-железе с малыми примесями палладия, титана, хрома и марганца. Практически для всех составов наименьшая энергия растворения водорода получается при расположении атома водорода в третьем окружении примесного атома, что эквивалентно захвату атома водорода примесью в ее третье окружение. Настоящие результаты получены без учета структурной релаксации кристаллической решетки, что будет учтено на следующем этапе исследований. Особое внимание будет уделено примесным атомам палладия, титана и хрома. В связи с наименьшим влиянием марганца на энергию растворения водорода, в дальнейшем эта примесь рассматриваться не будет. В качестве примеси также планируется рассмотреть ванадий.

## Литература

1. Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science // Computer Physics Communications. –2002. –Vol. 147. –P. 71–76.
2. Высокопроизводительный вычислительный кластер СКИФ Урал: [[http://supercomputer.susu.ru/computers/ckif\\_ural/](http://supercomputer.susu.ru/computers/ckif_ural/)].
3. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. –1996. –V. 77. –P. 3865.
4. Jiang D. E., Carter E.A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles // Phys. Rev. B. –2004. –V. 70. –P. 064102.
5. Sanchez J., Fulla J., Andrade C., Andres P. L. Hydrogen in  $\alpha$ -iron: Stress and diffusion // Phys. Rev. B. –2008. –V.78. –P. 014113.
6. Ракидин М.С., Мирзоев А.А. Исследование растворения водорода в ОЦК-железе с использованием первопринципного компьютерного моделирования // Book of abstracts of the 12-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry / КГТУ. –Казань: КГТУ, 2009.
7. Ракидин М.С., Мирзоев А.А. Первопринципное компьютерное моделирование водорода в ОЦК-железе с помощью программного пакета WIEN2k // Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах: Материалы Девятой международной конференции-семинара / ВлГУ. –Владимир: ВлГУ, 2009. –С. 324–328.
8. Эмсли Дж. Элементы. –М: Мир, 1993. –255 с.