

На правах рукописи



ВЕРХОВЫХ Анастасия Владимировна

**Компьютерное моделирование взаимодействия водорода  
с вакансиями и межзеренными границами в железе,  
а также с межфазной границей феррит-цементит**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2016

Работа выполнена на кафедре компьютерного моделирования и нанотехнологий ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)».

Научный руководитель – Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Повзнер Александр Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»;  
Выходец Владимир Борисович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева» УрО РАН.

Ведущая организация – ФГБУН «Институт металлургии» Уральского отделения РАН.

Защита состоится 23 ноября 2016 г., в 14.00 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд.1001, факс: +7 315 267 91 23, e-mail: morozovsi@susu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», а также по адресу: <http://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/verhovyh-anastasiya-vladimirovna>.

Отзывы и замечания по автореферату, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук, доцент



Морозов С. И.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Известно, что водород играет большую роль в железе и сплавах на его основе, оказывая значительное влияние на их физические и механические свойства, вызывая охрупчивание, образование трещин и т.п. [1, 2]. Значительную роль в этих процессах играет захват атомов водорода дефектами структуры, в роли которых могут выступать вакансии, примесные атомы, межзеренные и межфазные границы, дислокации и другие дефекты решетки [3]. Малый размер атома водорода и, соответственно, его высокая подвижность в металлах приводит к тому, что он может легко проникать в сплавы в самые различные моменты их получения и обработки. Растворимость водорода уменьшается с понижением температуры, что становится причиной его выделения при охлаждении изделий, приводящей к охрупчиванию и появлению трещин, называемых в металлургии флокенами. К настоящему моменту можно считать доказанным, что флокены представляют собой внутренние микрополости (поры), заполненные водородом. Наполнение поры водородом происходит путем атомной диффузии растворенного газа из объема металла. Однако, хотя ведущая роль водорода в процессе образования флокенов признается большинством ученых, но детальный механизм этого процесса окончательно не выяснен. Экспериментально было установлено, что наилучшим методом снижения риска образования флокенов является вакуумирование стали перед ее разливкой, несмотря на огромный рост связанных с этим затрат. До сих пор последовательная количественная теория явления флокенообразования отсутствует. Немногочисленные работы по данной тематике используют методы теории сплошной среды, многие параметры которой (значения поверхностной энергии, энергии растворения и захвата водорода дефектами) не могут быть определены экспериментально, поэтому их выводы могут служить лишь для качественного анализа проблемы. Кроме проблемы деградации поведение водорода в металлах вызывает интерес и по другим причинам. Известно огромное влияние, которое оказывают различные примеси на прочностные, электрические и другие характеристики металлов и сплавов. В последние годы активно исследуется накопление и хранение водо-

рода в сплавах, в которых его растворимость исключительно велика. Поэтому разработка основ теории захвата атомарного водорода в ловушки, вызванные дефектами структуры, представляет актуальную задачу современного материаловедения по разработке новых ресурсо- и энергосберегающих технологий и лежит в русле современных мировых исследований. Рассмотрение этих вопросов и составляет основное содержание настоящей работы.

Поскольку водород обладает низкой растворимостью и высокой мобильностью в железе и сплавах, а характеристиками исследования его взаимодействия с дефектами являются такие относительно малые по значению величины как энергия связи и энергия растворения ( $\sim 1$  эВ), то все это вызывает затруднения при экспериментальном исследовании указанных свойств. В настоящее время компьютерное моделирование является оптимальным методом исследования систем металл-водород, поскольку не требует существенных материальных затрат. Для расчета энергии растворения и связи водорода могут быть использованы следующие теоретические методы моделирования: метод погруженного атома (EAM), теория эффективной среды, теория электронной структуры, теория функционала плотности (DFT), методы молекулярной динамики (МД). Наиболее точными методами из вышеперечисленных являются методы первопринципного моделирования в рамках DFT. Данные методы позволяют получить результаты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, в то же время не требуют знания каких-либо дополнительных эмпирических параметров. Именно по этой причине в данной работе для проведения исследования взаимодействия водорода с такими дефектами, как вакансии, границы зерен и межфазная граница феррит-цементит, был использован первопринципный метод расчета полной энергии кристалла в рамках теории функционала плотности.

Основной целью данной работы являлось изучение методами первопринципного моделирования взаимодействия водорода с такими дефектами как вакансии, границы зерен и межфазная граница феррит-цементит. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику первопринципного моделирования, позволяющую провести расчеты электронной и атомной структуры ОЦК решетки же-

леза, содержащей следующие дефекты: вакансии, межзеренные и межфазные границы, как в присутствии примеси водорода, так и без нее.

2. Выполнить исследование зависимости энергии растворения и энергии захвата водорода дефектами от их структурных особенностей и типа магнитного упорядочения матрицы железа.

**Научная новизна** работы сформулирована в виде следующих **положений, которые выносятся на защиту:**

1. Впервые в рамках теории функционала плотности проведено моделирование энергии образования и атомной конфигурации комплексов из  $n$  атомов водорода, расположенных внутри вакансии в кристалле ОЦК-железа, полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн в программном пакете WIEN2k, обеспечивающем высокую точность расчета. Это позволило существенно уточнить данные пионерской работы [4]. Показано, что два атома водорода внутри вакансии находятся на расстоянии 2,38 Å, что значительно больше расстояния в молекуле H<sub>2</sub>. При  $n > 2$  расстояния между атомами водорода увеличивается, что свидетельствует об их взаимном отталкивании.

2. На основе полученных результатов предложен уточненный вариант статистической теории образования вакансий в сплавах Fe–H. Показано, что взаимодействие с атомами водорода значительно увеличивает равновесную концентрацию вакансий в ОЦК-железе. Определено количество атомов водорода, которые способны связать вакансии. Это позволило показать, что для ОЦК-железа при всех концентрациях и температурах не удастся обеспечить существенное связывание водорода вакансиями для борьбы с водородной деградацией.

3. Впервые выполнено первопринципное моделирование взаимодействия водорода с вакансией в парамагнитном ОЦК-железе. Показано, что ослабление взаимодействия водорода с моновакансией в парамагнитном состоянии по сравнению с ферромагнитным является следствием магнитных эффектов, а не теплового расширения решетки.

4. Проведено существенное уточнение результатов взаимодействия водорода со специальными границами зерен (ГЗ)  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 3(111)$ . Показано, что изменение плотности электронных состояний и энергии свя-

зи водорода с границей при растворении Н на ГЗ хорошо укладывается в общую схему, разработанную Хаммером и Норсковым [5]. Обнаружено, что границы зерен  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 3(111)$  представляют собой ловушки для атома водорода. Высокая энергия связи водорода с ГЗ  $\Sigma 5(210)$  обусловлена несимметричной конфигурацией атомов.

5. Впервые было проведено первопринципное моделирование межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением Исайчева, и выполнено исследование взаимодействия водорода с данной межфазной границей. Вследствие малого ионного радиуса водород слабо изменяет структуру межфазной границы. Обнаружено, что межфазная граница представляет собой ловушку для атомов водорода. Взаимодействие атома Н с межфазной границей происходит не только с окружающей матрицей Fe, но также с ближайшим атомом углерода, что увеличивает значение энергии связи.

**Научная и практическая ценность** диссертационной работы состоит в следующем:

Развитый на основе теории функционала плотности подход закладывает научную основу понимания механизмов связи водорода с дефектами: вакансиями, межзеренными и межфазными границами. Результаты исследований, полученные с применением компьютерного моделирования, могут быть использованы для построения термодинамической модели взаимодействия водорода с дефектами и создания рекомендаций по условиям воздействия на материалы при их изготовлении.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Севастополь, 2016); International conference on industrial engineering (г. Челябинск, 2016); Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM–2015)» (г. Новосибирск, 2015); International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (г. Нижний Новгород, 2015 и г. Москва, 2013); Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (г. Курган, 2010 и 2014); XXII Уральская школа металлургов-термистов (г. Орск, 2014); XVIII Международная Научная конференция молодых ученых и специалистов к

105-летию Николая Николаевича Боголюбова (г. Дубна, 2014); V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2013); Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка - XXXIV» (г. Екатеринбург, 2012); VI Всероссийская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов» (г. Екатеринбург, 2011); XI Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2010); Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (г. Волгоград, 2010 и г. Ростов-на-Дону, 2016).

Часть разделов данной работы были выполнены в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 02.740.11.0539 от 22.03.2010 г.), государственного задания №587 2014–2016 гг., грантов РФФИ № 14-03-00618-а и № 10-03-00295-а, гранта РНФ № 16-19-10252

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 31 печатной работе, в том числе 14 статей в журналах из списка ВАК, из них 4 публикации в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science.

### **Достоверность научных результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием достаточно надежных и апробированных теоретических методов. Результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и имеющимися результатами компьютерного моделирования, полученными другими авторами.

### **Личный вклад автора**

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2010–2016 г. Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете на физическом факультете на кафедре общей и теоретической физики. В получении всех представленных в диссертации результатов автор принимал непосредственное участие. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии. Полный объем диссертации 158 страниц, работа содержит 27 формул, 49 рисунков, 9 таблиц и список литературы, включающий 233 наименования.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, кратко изложено содержание диссертации.

**В первой главе** приведен обзор мировой литературы, посвященной теоретическому и экспериментальному исследованию проблемы взаимодействия водорода с металлами. В ней описываются механизмы и теории водородной деградации (ВД). Несмотря на разнообразие механизмов ВД, исследования показывают, что эффекты ВД в значительной степени определяются растворимостью и диффузионной подвижностью атомов водорода, которые в свою очередь зависят от концентрации и типа дефектов кристаллической решетки, формирующихся в процессе изготовления и обработки металла. Описываются теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия водорода с такими дефектами как вакансии, границы зерен и межфазная граница феррит-цементит. Делается вывод, что хотя экспериментальные исследования, несомненно, расширили наше понимание роли ловушек на макроскопическом уровне, детали взаимодействия между ловушками и водородом до сих пор до конца не объяснены. И поэтому компьютерное моделирование является оптимальным методом исследования систем металл-водород. В заключении формулируются цель и задачи диссертации.

**Во второй главе** описана методика моделирования, которая была применена при выполнении диссертационного исследования. Представлены основы теории функционала плотности (ТФП) и его наиболее распространенных приближений: приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA). Описан используемый программный пакет моделирования WIEN2k и метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который реализован в данном продукте. Отмечается, что ЛППВ яв-



ляется одним из наиболее точных методов расчета электронной структуры кристаллов в рамках теории функционала плотности. А данный программный пакет позволяет с высокой точностью проводить расчет электронной структуры и полной энергии твердых тел, имеет широкий спектр рассчитываемых характеристик, регулярно обновляется и обладает качественной поддержкой пользователей. Изложена методика проведения расчетов и выбора параметров моделирования, которые влияют на точность и время сходимости расчетов. Делается вывод, что выбор оптимальных параметров и проведение объемной и структурной релаксации позволяет определить для основного состояния конкретной системы магнитные моменты компонентов, плотность электронных состояний, полную энергию системы и другие свойства материала с точностью, необходимой для решения задач исследования.

**В третьей главе** проводится исследование комплексов водород-вакансия в ферромагнитном и парамагнитном ОЦК-Fe.

**В параграфе 3.1** выполнены расчеты для определения параметров моделирования чистого ОЦК-железа, которые позволяют получать результаты с высокой точностью. Для моделирования взаимодействия использовалась суперячейка из 54 атомов железа. Все вычисления проводились с использованием 27  $k$ -точек в неприводимой области зоны Бриллюэна. В качестве обменно-корреляционного функционала было использовано приближение GGA-PBE96, которое адекватно воспроизводит фазу железа и его магнитное состояние. Радиус МТ-сферы  $R_{\text{mt}}$  был равен 2,0 а.е. и 0,7 а.е. для атомов железа и водорода, соответственно, критерий ограничения базиса плоских волн  $K_{\text{max}}=5,0$  а.е.<sup>-1</sup>, энергия разделения валентных орбиталей от основного состояния  $E_{\text{cutoff}}=-7,0$  Рб.

**В параграфе 3.2** проводится моделирование комплексов вакансия-атомы водорода при различном количестве последних и при различных вариантах их расположения внутри вакансии в ферромагнитном ОЦК-Fe.

При образовании вакансии равновесный объем суперячейки может изменяться. Поэтому была проведена релаксация атомной структуры суперячейки. Показано, что образование вакансии практически не изменяет равновесный объем ячейки, что согласуется с данными эксперимента. Однако, происходит заметное локальное уменьшение объема для ячейки, образованной

атомами железа, которые являются первым окружением для вакансии. Энергия образования вакансии оказалась равной 2,15 эВ, что неплохо согласуется с экспериментальными значениями (1,6÷2,2 эВ).

При поиске равновесных положений атома Н в комплексе вакансия-водород ( $VH_1$ ) из соображений симметрии использовались точки, лежащие на двух прямых, соединяющих центр вакансии с центрами соседних окта- и тетрапор (рис. 1).

На рисунке 2 (а) показана зависимость энергии системы от расстояния между атомом водорода и центром вакансии. В состоянии, отвечающем минимуму энергии, водород смещался на расстояние  $d=0,23 \text{ \AA}$  от центра октапоры в направлении к центру вакансии, что неплохо согласуется с данными эксперимента  $0,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Это положение также соответствует минимальному магнитному моменту на атоме водорода (рис. 2 (б)).

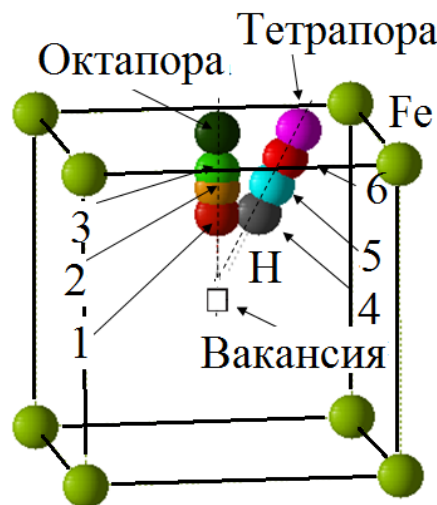
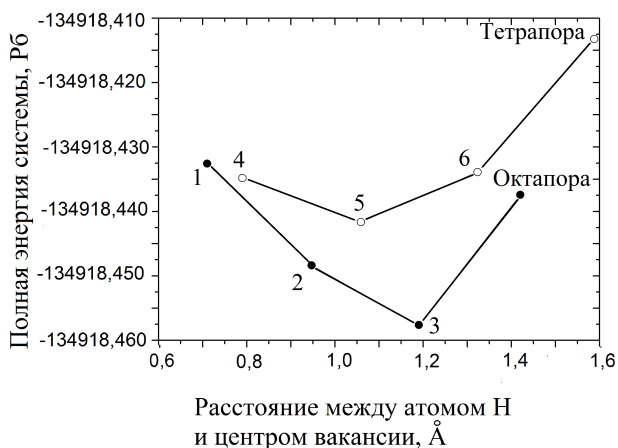
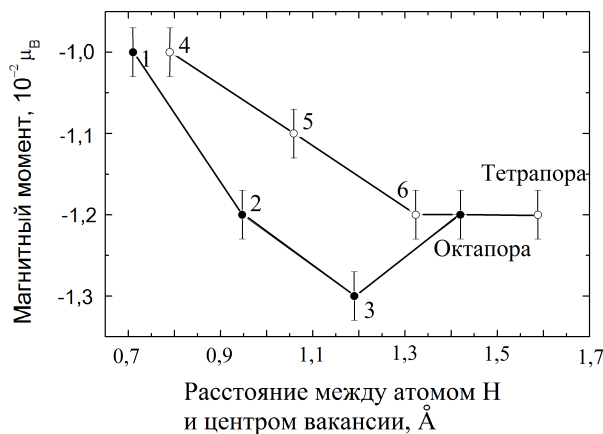


Рис. 1. Схематическое представление положения атома водорода (1, 2, 3, 4, 5, 6) в ячейке с вакансией ОЦК-железа



а)



б)

Рис. 2. Зависимость энергии (а) и магнитного момента на атоме водорода (б) от расстояния между атомом водорода и центром вакансии

В случае комплекса  $VH_2$  два атома водорода были расположены на одной прямой с вакансией. Равновесному положению соответствовало расстояние  $d=0,23 \text{ \AA}$ . Для определения равновесного положения 3–5 атомов водорода в

ячейке с вакансией были рассмотрены несколько структур (рис. 3). Результаты энергии связи комплексов  $VH_n$  ( $n=1\div 5$ ) представлены в таблице 1.

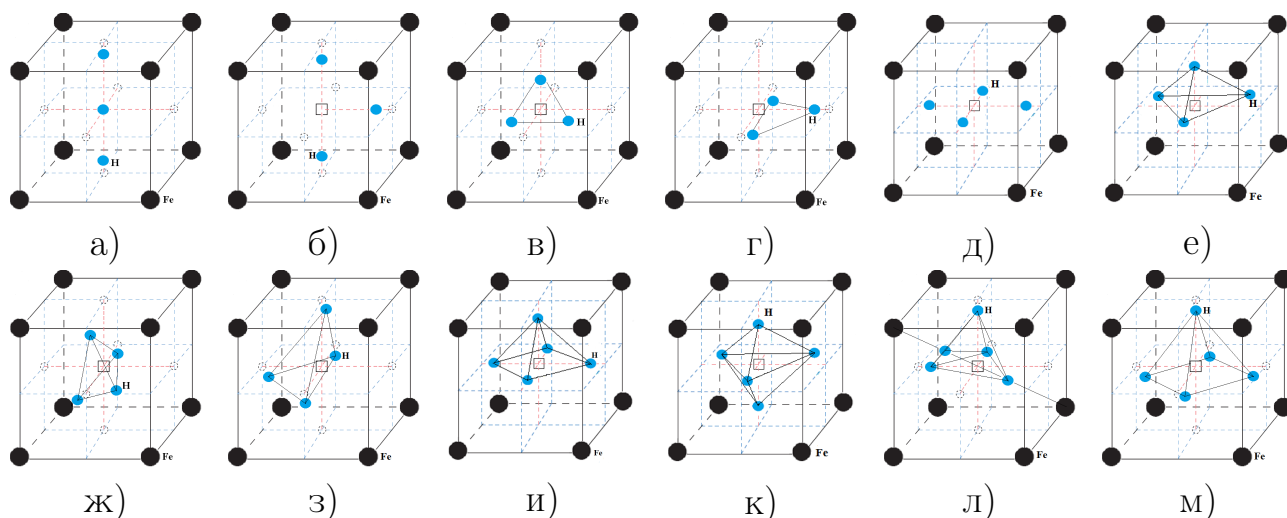


Рис. 3. Схематическое изображение атомов водорода в  $VH_{3-5}$ : а) вдоль одной прямой  $VH_3$ ; б) напротив октапоров  $VH_3$ ; в) равносторонний треугольник в одной плоскости с вакансией  $VH_3$ ; г) равнобедренный треугольник, не лежащий в одной плоскости с вакансией  $VH_3$ ; д) напротив октапоров в одной плоскости с вакансией  $VH_4$ ; е) тетраэдр  $VH_4$ ; ж) на главных диагоналях  $VH_4$ ; з) оптимальная конфигурация  $VH_4$ ; и) пирамида  $VH_5$ ; к) группировка  $VH_3+VN_2$ ; л)  $VH_3+2$  атома на главной диагонали; м) оптимальная конфигурация  $VH_5$

Таблица 1

Энергия связи комплекса водород-вакансия ( $VH_n$ ). Сравнение полученных результатов

$VH_n$	STATE [4]	VASP [6]	Эксперимент[7]	Данная работа
$VH_1$ , эВ	0,56	0,57	0,63	0,60
$VH_2$ , эВ	0,61	0,609		0,61
$VH_3$ , эВ	0,4	0,4	0,43	0,39
$VH_4$ , эВ	0,27	0,36		0,34
$VH_5$ , эВ	0,33	0,32		0,30

Энергия формирования комплекса  $VH_n$  при  $n=1\div 5$  составила 1,87, 1,60, 1,54, 1,51, 1,51 эВ, соответственно. Она понижается в сравнении с энергией образования моновакансии. Это может приводить к существенному росту концентрации вакансий при комнатной температуре. Энергия захвата атома водорода для  $n\geq 3$  резко падает, что говорит о возрастании отталкивающего взаимодействия.

Используя данные первопринципного моделирования комплексов Н-моновакансия, был предложен расширенный вариант термодинамической теории описания равновесных концентраций таких комплексов [8].

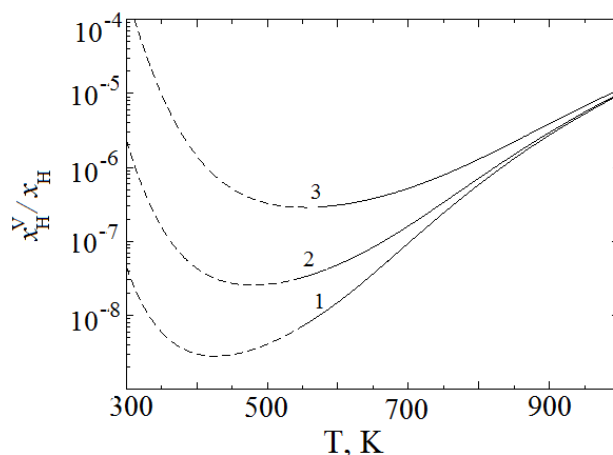


Рис. 4. Температурная зависимость доли связанных с вакансиями атомов водорода среди общего количества атомов водорода при концентрации последних  $x_H$ , равной: 1 —  $10^{-4}$ ; 2 —  $3 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $10^{-3}$

На рис. 4 показана температурная зависимость доли связанных атомов водорода среди всех атомов водорода в растворе ( $x_H^V/x_H$ ). Видно, что она достаточно мала при всех концентрациях и температурах.

**В параграфе 3.3** представлены результаты моделирования комплекса водород-вакансия в парамагнитном ОЦК-железе.

В программном пакете WIEN2k возможно провести моделирование только основного состояния системы при 0 К. Для реализации плотности электронного газа характерного для парамагнитного состояния был использован параметр решетки, полученный из эксперимента при соответствующей температуре:  $a=2,90 \text{ \AA}$  (для  $837 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Была получена энергия формирования вакансии в парамагнитном ОЦК-железе равная 1,77 эВ. Парамагнитное состояние снижает энергию формирования вакансии на 0,37 эВ (17 %), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (1,79 эВ). Это говорит о работоспособности выбранного нами метода и возможности моделирования энергии захвата атома водорода вакансией.

В парамагнитном состоянии ОЦК-железа водород был помещен в 5 различных конфигураций на расстояние  $0,23 \text{ \AA}$  от центра октапоры, а затем была выполнена релаксация структур для нахождения оптимального положения атомов в системе. В таблице 2 представлены значения энергии захвата атома водорода вакансией, расстояния между атомом водорода и центром

Таблица 2

Расстояние между атомом водорода и соответствующим центром октапоры и энергия захвата для различных пространственных конфигураций спинов в парамагнитном ОЦК-железе

Номер конфигурации $n$	Вероятность $P_n, \%$	Расстояние Н-октапора, Å	Энергия захвата атома водорода вакансией, эВ
1	0,06	0,18	0,39
2	79,6	0,24	0,26
3	17,4	0,19	0,30
4	0,05	0,17	0,44
5	2,89	0,24	0,42
Среднее значение	—	0,23	$0,27 \pm 0,05$
Ферромагнитное состояние	—	0,23	0,60

октапоры, а также соответствующие вероятности существования различных магнитных структур.

Энергия захвата атома водорода вакансией понижается почти в 2 раза. Энергия растворения водорода составляет 0,21 эВ (с учетом энергии нулевых колебаний), что незначительно отличается от значения для ферромагнитного ОЦК-железа (0,29 эВ). Поскольку во всех парамагнитных конфигурациях параметр решетки один и тот же, то различие энергий наблюдаемых в таблице 2 не связано с геометрическим фактором, а является следствием флуктуаций магнитного порядка.

**В четвертой главе** проводится исследование взаимодействия водорода с границами зерен ( $\Gamma 3$ )  $\Sigma 3(111)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 5(310)$  ОЦК-железа.

Построение суперячеек границ зерен осуществлялось с помощью модели решетки совпадающих узлов. Межзеренные границы  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  представляют собой суперячейки из 40, 40 и 48 атомов, соответственно.

При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста-Пака с сеткой  $8 \times 4 \times 1$   $k$ -точек зоны Бриллюэна для  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 5(310)$ , и  $6 \times 4 \times 2$   $k$ -точек для  $\Sigma 3(111)$ . Размерность суперячеек  $\Gamma 3$  ( $a, b, c$ ) для  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  была  $(4\sqrt{5}a, \sqrt{5}a, a)$ ,  $(2\sqrt{10}a, \sqrt{10}a, a)$  и  $(4\sqrt{3}a, \sqrt{6}a, \sqrt{2}a)$ , соответственно. Для  $\Sigma 3(111)$  постоянная решетки ОЦК-железа  $a=2,84$  Å, а для  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 5(310)$

– 2,847 Å, эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (2,86 Å).

Энергии формирования границ зерен для  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  равны 1,83, 1,44 и 1,46 Дж/м<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами в рамках теории функционала плотности (2, 1,53 и 1,57 Дж/м<sup>2</sup>) [9, 10].

Атом водорода был помещен в пять неэквивалентных позиций на ГЗ  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  и  $\Sigma 3(111)$  (рис. 5).

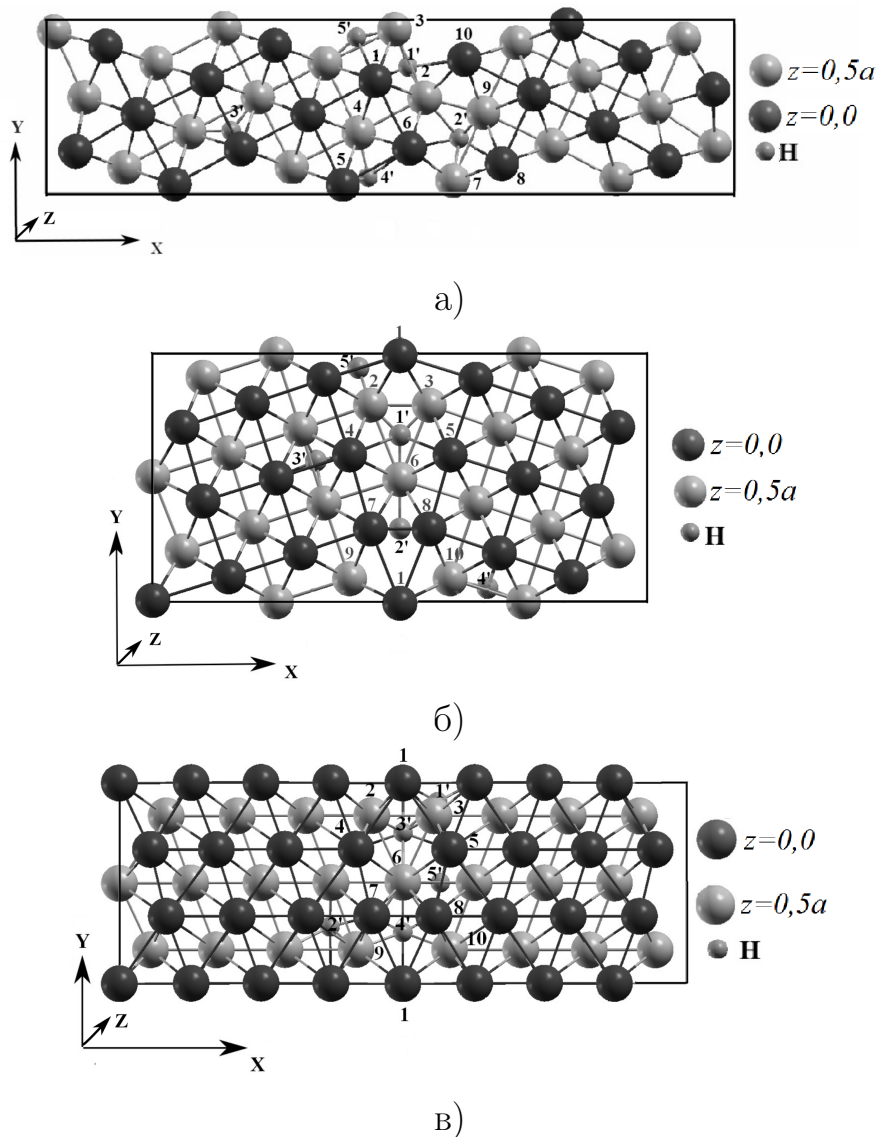


Рис. 5. Схематическое представление позиции атома водорода на ГЗ (1',2',3',4',5'): а) структура  $\Sigma 5(210)$  – основное состояние 2' (1'  $z=0,25a$ , 2'  $z=0,15a$ , 3'  $z=0,5a$ , 4'  $z=0,5a$ , 5'  $z=0,5a$ ); б) структура  $\Sigma 5(310)$  – основное состояние 2' (1'  $z=0,5a$ , 2'  $z=0,5a$ , 3'  $z=0,25a$ , 4'  $z=0,25a$ , 5'  $z=0,25a$ ); в) структура  $\Sigma 3(111)$  – основное состояние 4' (1'  $z=0,167a$ , 2'  $z=0,3a$ , 3'  $z=0,25a$ , 4'  $z=0,31a$ , 5'  $z=0,25a$ )

Энергия растворения водорода определяется как:

$$\Delta E = E_{\text{GB}}^{\text{H}} - E_{\text{GB}} - \frac{E_{\text{H}_2}}{2}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{GB}}$  — полная энергия суперячейки без примеси,  $E_{\text{GB}}^{\text{H}}$  — полная энергия такой же суперячейки с водородом,  $E_{\text{H}_2}$  — энергия молекулы  $\text{H}_2$  в вакууме.

Энергия когезии определяется как:

$$\Delta E_{\text{B}} = E_{\text{GB}}^{\text{H}} - E_{\text{GB}} - E_{\text{FS}}^{\text{H}} + E_{\text{FS}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{FS}}$  — полная энергия суперячейки свободной поверхности Fe, а  $E_{\text{FS}}^{\text{H}}$  — полная энергия суперячейки свободной поверхности с одним атомом H.

Энергия связи водорода с ГЗ определялась следующим образом:

$$E_{\text{gbH}}^{\text{bin}} = E_{\text{GB}} - E_{\text{GB}}^{\text{H}} + E_{\text{bulk}}^{\text{H}} - E_{\text{bulk}}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{bulk}}$  — полная энергия соизмеримой объемной суперячейки Fe, а  $E_{\text{bulk}}^{\text{H}}$  — полная энергия этой суперячейки с одним атомом водорода в междоузлии.

В таблице 3 представлены значения энергии растворения атома водорода на ГЗ, энергия когезии, которая указывает на усиление или ослабление межмолекулярной связи и энергия захвата атома водорода ГЗ.

Таблица 3

Энергетические характеристики взаимодействия водорода с ГЗ: энергия растворения  $\Delta E$ , энергия когезии  $\Delta E_{\text{B}}$  и энергия связи  $E_{\text{gbH}}^{\text{bin}}$

Тип ГЗ	$\Delta E$ , эВ		$\Delta E_{\text{B}}$ , эВ		$E_{\text{gbH}}^{\text{bin}}$ , эВ	
	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты
$\Sigma 5(310)$	-0,1	-0,13 [9]	0,68	—	0,43	0,4 [9]
$\Sigma 5(210)$	-0,48	—	0,07	—	0,81	0,13 [11]
$\Sigma 3(111)$	-0,1	-0,19 [12]	0,41	0,26 [13]	0,39	0,49 [14]
Экспер.	—		—		0,51 [15]	

Полученные результаты показывают, что значение  $\Delta E$  указывает на то, что водород легко растворяется на границе зерна. Положительная энергия когезии  $\Delta E_{\text{B}}$  показывает, что водород снижает межатомную связь на границе зерна. Во всех случаях, три границы зерна,  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 3(111)$

действуют как ловушки для водорода с энергией связи  $E_{gbH}^{bin}$  0,43 эВ, 0,81 эВ и 0,39 эВ, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с другими результатами.

Локальная плотность состояний (DoS) на атомах Fe и H для всех трех видов границ, представлена на рис. 6.

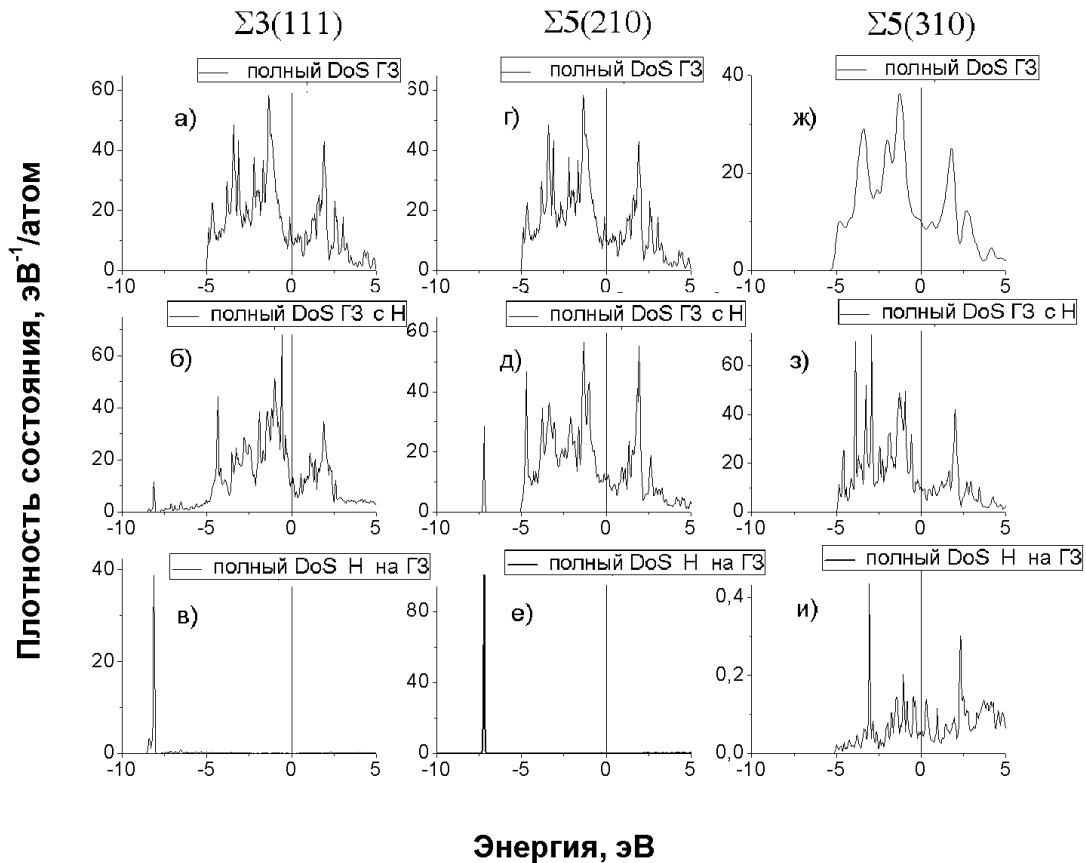


Рис. 6. Полная плотность состояний системы: а)  $\Sigma 3(111)$ , г)  $\Sigma 5(210)$ , ж)  $\Sigma 5(310)$ . Полная парциальная плотность состояния на атоме Fe на ГЗ: б)  $\Sigma 3(111)$ , д)  $\Sigma 5(210)$ , з)  $\Sigma 5(310)$ . Полная парциальная плотность состояния на атоме H на ГЗ: в)  $\Sigma 3(111)$ , е)  $\Sigma 5(210)$ , и)  $\Sigma 5(310)$ . Вертикальная сплошная линия обозначает уровень Ферми

Поведение плотности состояний хорошо укладывается в общую схему, представленную в работе [5]. В случае границы  $\Sigma 3(111)$  малость гибридизации приводит к появлению слабого пика (рис. 6 (б)). Для границы  $\Sigma 5(210)$  наблюдается щель между связывающим пиком и валентной зоной железа (рис. 6 (д)), что делает эту связь близкой к моногидриду железа, в котором тоже наблюдается отщепление узкого подпика от s-d полосы. В  $\Sigma 5(310)$  изначально водородный уровень лежал в пределах валентной зоны, поэтому его s-d-гибридизация сразу происходит в этой зоне, и плотность на атоме водорода (рис. 6 (и)) повторяет форму s-d полосы железа (рис.6 (з)).



В пятой главе проводится исследование водорода с межфазной границей феррит-цементит. Выполнено построение атомистической модели межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением (ОС) Ис-айчева (рис. 7).

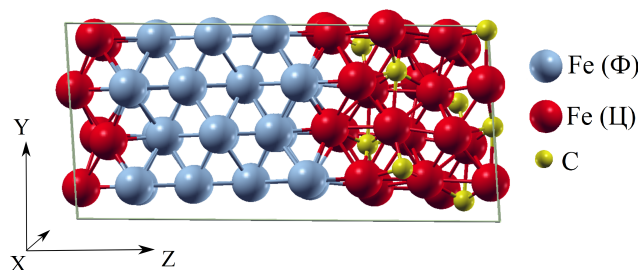


Рис. 7. Суперячейка межфазной границы феррит-цементит

Определены оптимальные параметры моделирования данной структуры: количество  $k$ -точек  $n_k=64$ ; параметр, контролирующий сходимость  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}=7,25$ ; радиусы МТ-сфер  $R_{\text{mt}}(\text{Fe})=2,0$  а.е. и  $R_{\text{mt}}(\text{C})=1,45$  а.е. При данном выборе параметров обеспечивается максимальная точность определения энергетических характеристик межфазной границы феррит-цементит (0,01 эВ).

Энергия формирования межфазной границы феррит-цементит определялась соотношением:

$$\gamma_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}} = \frac{E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}} - E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}_3\text{C}}}{2S}, \quad (4)$$

где  $E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}}$  — полная энергия системы, содержащей межфазную границу феррит-цементит;  $E_{\text{Fe}}$  — полная энергия объемного кристалла феррита;  $E_{\text{Fe}_3\text{C}}$  — полная энергия объемного кристалла цементита;  $S$  — площадь межфазной границы.

Рассчитанная энергия межфазной границы феррит-цементит составила 0,594 Дж/м<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (0,690 Дж/м<sup>2</sup> [16]) и теоретическим значением, полученным для ОС Багаряцкого (0,615 Дж/м<sup>2</sup> [17]).

Была исследована зависимость среднего магнитного момента атомов железа и межплоскостного расстояния вблизи межфазной границы от номера рассматриваемой плоскости (рис. 8).

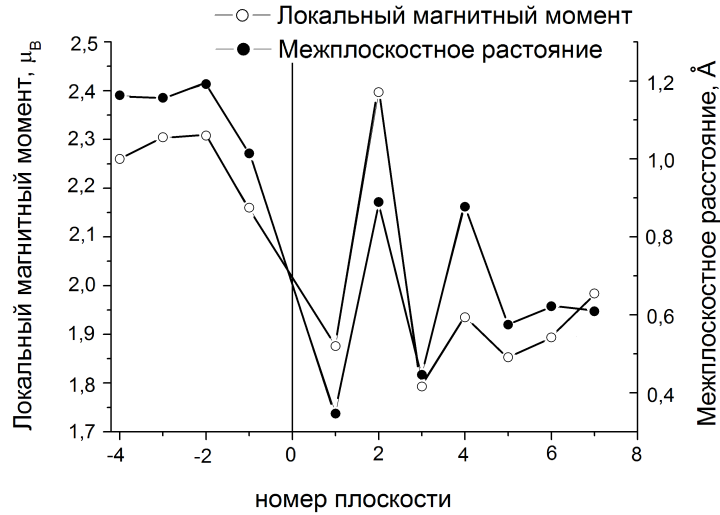


Рис. 8. Сравнение зависимостей локальных магнитных моментов и расстояний между слоями атомов Fe от номера атомного слоя. Вертикальная сплошная линия показывает положение межфазной границы

Из графика 8 видно, что наблюдается хорошая корреляция между значениями магнитного момента и межплоскостным расстоянием для атомов железа. Отрицательные номера плоскостей соответствуют ферритной фазе, положительные – цементитной. В ферритной части границы магнитный момент практически не изменяется и уменьшается по мере приближения к границе раздела фаз. В цементитной области зависимость среднего магнитного момента от номера плоскости носит осциллирующий характер.

Атом водорода был последовательно помещен в восемь неэквивалентных позиций на границе раздела двух фаз, в восемь тетрапор феррита и в две октапоры цементита удаленных от межфазной границы.

Энергия растворения водорода определялась как:

$$\Delta E = E_{Fe/Fe_3C}^H - E_{Fe/Fe_3C} - \frac{E_{H_2}}{2}, \quad (5)$$

где  $E_{Fe/Fe_3C}$  – полная энергия суперячейки без примеси,  $E_{Fe/Fe_3C}^H$  – полная энергия такой же суперячейки с водородом,  $E_{H_2}$  – энергия молекулы  $H_2$  в вакууме.

Энергия связи водорода с межфазной границей феррит-цементит определялась следующим образом:

$$E_{Fe/Fe_3CH}^{bin} = E_{Fe/Fe_3C} - E_{Fe/Fe_3C}^H + E_{bulk}^H - E_{bulk}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{bulk}}$  — полная энергия соизмеримой объемной суперячейки Fe, а  $E_{\text{bulk}}^{\text{H}}$  — полная энергия этой суперячейки с одним атомом водорода в тетрапоре.

Таблица 4

Энергетические характеристики взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит: энергия растворения  $\Delta E$  и энергия связи  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{CN}}^{\text{bin}}$  (на межфазной границе (МГ), в цементите (Ц)). В скобках представлены данные с учетом энергии нулевых колебаний

		$\Delta E$ , эВ		$E_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{CN}}^{\text{bin}}$ , эВ	
Тип	$n$	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты
МГ	1	0,08	—	0,25 (0,34)	0,40 (0,49) [18]
	3	0,07		0,26 (0,35)	
	4	0,03		0,30 (0,39)	
	5	0,16		0,17 (0,26)	
Ц	9	0,16	—	0,18 (0,26)	0,34 (0,42) [18]
	10	0,16		0,17 (0,25)	
Экспер.		—		0,21 ÷ 0,47 [19]	

В таблице 4 представлены значения энергии растворения атома водорода и энергии захвата атома Н в ловушку.

Так как значение  $\Delta E$  для первых трех случаев менее 0,1 эВ, то атом Н будет преимущественно растворяться на межфазной границе. Во всех случаях расположения водорода межфазная граница феррит-цементит действует как ловушка с энергией захвата  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{CN}}^{\text{bin}} = 0,17(0,25) \div 0,30(0,39)$  эВ (в скобках приведены значения энергии с учетом энергии нулевых колебаний). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Теоретические значения энергии захвата, представленные в работе [18], были получены для ОС Багаряцкого, тогда как в данной работе использовалось ОС Исайчева. Авторы указанной работы считали необходимым для получения точных количественных данных использовать более реалистичную модель феррит-цементита. Тем не менее, данные Каваками и Матсумия [18] неплохо согласуются с полученными нами результатами.

**В заключении** подведены итоги диссертационного исследования и сделаны выводы. Выводы по диссертации представлены ниже:

1. Разработана методика первопринципного моделирования локальных взаимодействий атомов водорода с дефектами структуры (вакансии, межзеренные и межфазные границы) в ферромагнитной и парамагнитной фазе ОЦК-железа.

2. В рамках теории функционала плотности проведено моделирование энергии образования и атомной конфигурации комплексов из  $n$  атомов водорода, расположенных внутри вакансии в кристалле ОЦК-железа ( $VH_n$ -комплекс), полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн в программном пакете WIEN2k, обеспечивающем более высокую точность расчета, чем в пионерской работе [4]. Показано, что в комплексе  $VH$  водород смещается на  $d=0,23 \text{ \AA}$  от центра октапоры в направлении к центру вакансии, что неплохо согласуется с данными эксперимента, причем положение равновесия соответствует минимальному магнитному моменту на атоме водорода. Для  $VH_2$ -комплекса было обнаружено, что энергия системы монотонно возрастает вплоть до расстояния  $R=0,37 \text{ \AA}$ , что соответствует межатомному расстоянию в молекуле водорода  $H_2$ . Это свидетельствует, о том что образования молекулы водорода внутри вакансии не происходит. Обнаружена общая закономерность структуры комплексов  $VH_n$ : атомы водорода стремятся разойтись друг от друга, занимая место возле ближайших к вакансии октапор так, чтобы при этом сохранялась симметрия ОЦК-решетки. С ростом  $n$  монотонно увеличивается объем координационного многогранника атомов железа вокруг вакансии, что также свидетельствует о взаимном отталкивании атомов водорода.

3. Получено, что энергия образования комплексов водород-вакансия понижается в сравнении с энергией образования моновакансии (2,15 эВ) от 1,87 эВ при  $n=1$  до 1,51 эВ при  $n=5$ . На основе полученных результатов предложен уточненный вариант статистической теории образования вакансий в сплавах Fe-H. Показано, что взаимодействие с атомами водорода значительно увеличивает равновесную концентрацию вакансий в ОЦК-железе. Определено количество атомов водорода, которое способно связать вакансии. Это позволило показать, что для ОЦК-железа при всех концентрациях и температурах не удастся обеспечить существенное связывание водорода вакансиями для борьбы с ВД.

4. Методом компьютерного моделирования рассчитаны энергии образования вакансий и захвата ими водорода в парамагнитном ОЦК-железе для различных магнитных конфигураций локального окружения. Среднее значение энергии образования вакансий 1,77 эВ хорошо соответствует существующим

экспериментальным данным, и ниже аналогичного значения в ферромагнитном ОЦК-железе (2,15 эВ). Обнаруженная зависимость энергии захвата водорода вакансией в парамагнитном случае от ближнего магнитного порядка свидетельствует о магнитной природе этого понижения.

5. Методом структурной релаксации построены равновесные конфигурации межзеренных границ  $\Sigma 3(111)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 5(310)$  ОЦК -железа в присутствии и без атома водорода. Показано, что водород, вследствие малого ионного радиуса, слабо изменяет структуру границ. Полученные результаты для энергии образования границ зерен согласуются с имеющимися литературными данными. Расчет энергии захвата водорода показал, что границы зерен  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 3(111)$  представляют собой ловушки с энергиями 0,43 эВ, 0,81 эВ и 0,39 эВ, соответственно. Сделан вывод, что высокая энергия связи водорода с ГЗ  $\Sigma 5(210)$  обусловлена несимметричной конфигурацией атомов железа на данной границе.

6. Была построена атомистическая модель межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением Исайчева. Были найдены оптимальные параметры моделирования данной системы. Результаты для энергии образования межфазной границы согласуются с имеющимися литературными данными. Было рассмотрено 18 различных позиций атома водорода на межфазной границе феррит-цементит. Обнаружено, что межфазная граница представляет собой ловушку для атомов водорода с энергией  $0,17(0,25) \div 0,30(0,39)$  эВ (в скобках представлены значения с учетом энергии нулевых колебаний). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными [19] и теоретической работой [18]. Взаимодействие атома водорода с межфазной границей происходит не только с окружающей матрицей Fe, но также с ближайшим атомом углерода, что увеличивает значение энергии связи.

## **Список публикаций автора в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. 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. — Т. 9. — С. 97–101.

2. Урсаева, А. В. Влияние водорода на энергию образования вакансии в ОЦК-железе / А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. — 2010. — Т. 34. — С. 39–42.

3. Урсаева, А. В. Ab initio-моделирование комплексов водород–вакансия (VH<sub>n</sub>) в ОЦК-железе / А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев, Г. Е. Рузанова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. — 2011. — Т. 36. — С. 51–55.

4. Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе / А. В. Урсаева, М. С. Ракитин, Г. Е. Рузанова, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2011. — Т. 4, № 10. — С. 114–119.

5. Образование водород-вакансионных комплексов в альфа-железе / Д. А. Мирзаев, А. А. Мирзоев, К. Ю. Окишев, Г. Е. Рузанова, А. В. Урсаева // *Физика металлов и металловедение*. — 2012. — Т. 113. — С. 973–976.

5. Formation of hydrogen-vacancy complexes in alpha iron / D. A. Mirzaev, A. A. Mirzoev, K. Yu. Okishev, G. E. Ruzanova, A. V. Ursaeva // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2012. — Vol. 113. — Pp. 923–926.

6. О равновесной концентрации вакансий в сплавах железа с водородом / Д. А. Мирзаев, А. А. Мирзоев, К. Ю. Окишев, А. Д. Шабуров, Г. Е. Рузанова, А. В. Урсаева // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2012. — Т. 11. — С. 97–104.

7. Верховых, А. В. Ab initio моделирование энергии формирования границы зерна в ОЦК-железе / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2013. — Т. 5. — С. 79–81.

8. Окишев, К. Ю. Возможности захвата атомов водорода в сталях межфазными границами феррит / цементит. 1. Кристаллогеометрический анализ / К. Ю. Окишев, Д. А. Мирзаев, А. В. Верховых // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. — 2013. — Т. 2. — С. 95–102.

9. Hydrogen-vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics / D. A. Mirzaev, A. A. Mirzoev, K. Yu. Okishev, A. V. Verkhovyykh // *Molecular Physics*. — 2014. — Vol. 112. — Pp. 1745–1754.

10. Elaboration of atomic model for ab initio calculation of the ferrite / cementite interface / A. V. Verkhovyykh, K. Yu. Okishev, A. A. Mirzoev, D. A. Mirzaev // *Bulletin of the South Ural State University Series «Mathematics. Mechanics. Physics»*. — 2014. — Vol. 2. — Pp. 49—55.

11. Возможности захвата атомов водорода в сталях межфазными границами феррит / цементит. 2. Теория адсорбции / Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковлева, Н. А. Терещенко, Т. И. Табатчикова, К. Ю. Окишев, А. А. Мирзоев, А. В. Верховых // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. — 2014. — Т. 14, № 3. — С. 30—39.

12. *Mirzaev, D. A.* Hydrogen–vacancy interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations / D. A. Mirzaev, A. A. Mirzoev, A. V. Verkhovyykh // *Physica status solidi (b)*. — 2015. — Vol. 252. — Pp. 1966—1970.

13. *Верховых, А. В.* DFT моделирования взаимодействия водорода с вакансией в ОЦК-железе / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2015. — Т. 7, № 1. — С. 48—56.

14. Ab initio modelling of the interaction of H interstitials with grain boundaries in bcc Fe / D. A. Mirzaev, A. A. Mirzoev, K. Yu. Okishev, A. V. Verkhovyykh // *Molecular Physics*. — 2016. — Vol. 114. — Pp. 1502—1512.

## **Список публикаций автора в других печатных изданиях:**

1. *Урсаева, А. В.* Выбор оптимальных параметров для первопринципного моделирования равновесной структуры и свойств ОЦК-железа в программном пакете WIEN2k / А. В. Урсаева, Г. Е. Рузанова, А. А. Мирзоев // Сборник тезисов Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов. — 2010. — С. 163—164.

2. *Рузанова, Г. Е.* Первопринципное моделирование равновесной структуры и свойств ОЦК-железа в программном пакете WIEN2k / Г. Е. Рузанова, А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев // Сборник тезисов Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов. — 2010. — С. 145—146.

3. *Урсаева, А. В.* Моделирование взаимодействия водорода с вакансией ОЦК-железа / А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев // Сборник тезисов XI Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. — 2010. — С. 171.

4. *Урсаева, А. В.* Взаимодействия различных концентраций водорода с вакансией  $\alpha$ -Fe / А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев // Сборник тезисов Физические свойства металлов и сплавов: сборник тезисов докладов VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов». — 2011. — С. 164.

5. *Урсаева, А. В.* Компьютерное моделирование взаимодействия водорода с вакансией в ОЦК-железе / А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев // В сборнике: НАУКА ЮУрГУ Материалы 63-й научной конференции. Сер. «Секции естественных наук» Министерство образования и науки Российской Федерации, Южно-Уральский государственный университет. — 2011. — С. 77–80.

6. *Урсаева, А. В.* Ab initio моделирование взаимодействия вакансии с несколькими атомами водорода в ОЦК-железе / А. В. Урсаева, А. А. Мирзоев // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка - XXXIV» тезисы докладов. — 2012. — С. 80.

7. Thermodynamics of hydroden-vacancy interactions in alpha iron / D. A. Mirzaev, A. A. Mirzoev, G. E. Ruzanova, A. D. Shaburov, K. Yu. Okishev, A. V. Ursaeva // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (June 24–28, 2013, Moscow). — 2013. — P. 426.

8. *Верховых, А. В.* Моделирование поверхностной энергии границы зерна в ОЦК-железе / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (June 24–28, 2013, Moscow). — 2013. — P. 382.

9. *Верховых, А. В.* Компьютерное моделирование энергии растворения водорода на межзеренной границе ОЦК-железа / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Сборник материалов (26–29 ноябрь 2013 г., Москва). — 2013. — С. 812–814.

10. *Верховых, А. В.* Компьютерное моделирование взаимодействия водорода с границей зерна ОЦК-железа в программном пакете WIEN2k /



А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды XII Российского семинара / под общей ред. Б.С. Воронцова. Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та. — 2014. — С. 15–16.

11. Ab initio моделирование межфазной границы феррит-цементит / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев, К. Ю. Окишев, Д. А. Мирзаев // XVIII Международная Научная конференция молодых ученых и специалистов к 105-летию Николая Николаевича Боголюбова (ОМУС-2014, Дубна, 24-28 февраля, 2014 г.). — Труды конференции. — 2014. — С. 256–259.

12. Взаимодействие атомов водорода с точечными дефектами в альфа-железе / К. Ю. Окишев, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев, М. С. Ракитин, А. В. Верховых // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: Материалы XXII Уральской школы металловедов-термистов. - Орск: Изд-во ОГТИ (филиала) ОГУ. — 2014. — С. 187–188.

13. *Verkhovykh, A. V.* Ab initio modeling of the interaction of H interstitials with grain boundaries in bcc Fe / *A. V. Verkhovykh, A. A. Mirzoev* // Abstracts of the XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (June 22-26, 2015, Nizhni Novgorod). — 2015. — P. 67.

14. *Верховых, А. В.* DFT моделирование энергии формирования межфазной границы феррит-цементит / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // В сборнике: Наука ЮУрГУ 67-ая научная конференция. — 2015. — С. 224–230.

15. Углерод и водород в цементите Fe<sub>3</sub>C сталей / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев, Н. А. Сафронова, Е. С. Васюкова // Программа и тезисы докладов Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)» г. Новосибирск: ИНХ СО РАН. — 2015. — С. 104.

16. Study of hydrogen interaction with imperfections of structure in bcc iron / *A. V. Verkhovykh, K. Yu. Okishev, A. A. Mirzoev, D. A. Mirzaev* // Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVII международной конференции. — 2016. — С. 48.

17. *Верховых, А. В.* Исследование взаимодействия водорода с дефектами в железе / А. В. Верховых, А. А. Мирзоев // Сборник тезисов Двадцать

второй Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов. — 2016. — С. 98–99.

## Библиографический список

1. Морозов, А.Н. Водород и азот в стали / А.Н. Морозов. — М: Metallurgia, 1968. — P. 284.
2. Hirth, J. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / J. Hirth // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 1980. — Vol. 11. — P. 861–890. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02654700>.
3. Гельд, П. В. Водород и несовершенства структуры металла / П. В. Гельд, Р. А. Рябов, Е. С. Кодес. — М.: Metallurgia, 1979. — 221 с.
4. Tateyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in  $\alpha$ -Fe: An ab initio study / Y. Tateyama, T. Ohno // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67. — P. 174105.
5. Hammer, B. Why gold is the noblest of all the metals / B. Hammer, J.K. Norskov // *Nature*. — 1995. — Vol. 376. — Pp. 238–240.
6. Configuration and binding energy of multiple hydrogen atoms trapped in monovacancy in bcc transition metals / K. Ohsawa, K. Eguchi, H. Watanabe et al. // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 094102. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.094102>.
7. Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe / F. Besenbacher, S. M. Myers, P. Nordlander, J. K. Norskov // *Journal of Applied Physics*. — 1987. — Vol. 61. — P. 1788.
8. Hydrogen-vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics / D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okishev, A.V. Verkhovyykh // *Molecular Physics*. — 2014. — Vol. 112, no. 13. — Pp. 1745–1754. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2013.861087>.
9. First-principles study on the interaction of H interstitials with grain boundaries in  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe / Y. A. Du, L. Ismer, J. Rogal et al. // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 144121.
10. Wachowicz, E. Cohesive and magnetic properties of grain boundaries in bcc Fe with Cr additions / E. Wachowicz, T. Ossowski, A. Kiejna // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 094104.

11. *Gesari, S.B.* Grain boundary segregation of hydrogen in bcc iron: electronic structure / S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan // *Surface Review and Letters*. — 2002. — Vol. 9, no. 03n04. — Pp. 1437–1442.
12. Hydrogen-enhanced vacancy embrittlement of grain boundaries in iron / H. Momida, Y. Asari, Y. Nakamura et al. // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Oct. — Vol. 88. — P. 144107. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.144107>.
13. Charge transfer mechanism of hydrogen-induced intergranular embrittlement of iron / L. Zhong, R. Wu, A. J. Freeman, G. B. Olson // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 62. — Pp. 13938–13941. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.13938>.
14. Hydrogen-grain boundary interaction in Fe, Fe-C, and Fe-N systems / R. Matsumoto, M. Riku, S. Taketomi, N. Miyazaki // *Progress in Nuclear Science and Technology*. — 2010. — Vol. 2. — Pp. 9–15.
15. *Ono, K.* Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron / K. Ono, M. Meshii // *Acta Metallurgica et Materialia*. — 1992. — Vol. 40, no. 6. — Pp. 1357–1364. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095671519290436I>.
16. *Li, C.-Y.* Mass transport analysis for ostwald ripening and related phenomena / C.-Y. Li, J.M. Blakely, A.H. Feingold // *Acta Metallurgica*. — 1966. — Vol. 14, no. 11. — Pp. 1397–1402.
17. *Ruda, M.* Atomistic simulations in the Fe–C system / M. Ruda, D. Farkas, G. Garcia // *Computational Materials Science*. — 2009. — Vol. 45, no. 2. — Pp. 550–560.
18. *Kawakami, K.* Ab-initio Investigation of Hydrogen Trap State by Cementite in bcc-Fe / K. Kawakami, T. Matsumiya // *ISIJ International*. — 2013. — Vol. 53, no. 4. — Pp. 709–713.
19. *Takai, K.* Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high-strength steels / K. Takai, R. Watanuki // *ISIJ International*. — 2003. — Vol. 43, no. 4. — Pp. 520–526.