

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., проф.

Мирзоев Александр Аминулаевич

Челябинск – 2016

Содержание

Введение	4
Глава 1. Современное состояние проблемы взаимодействия водорода с металлами	11
1.1. Пути попадания водорода в металлы и изделия из них	12
1.2. Механизмы и теории водородной деградации	14
1.3. Дефекты структуры	20
1.4. Особенности взаимодействия водорода с различными типами несовершенства структуры	32
1.5. Выводы	44
Глава 2. Методика исследования	46
2.1. Теория функционала плотности	47
2.2. Метод линеаризованных присоединенных плоских волн	48
2.3. Приближение локальной спиновой плотности	51
2.4. Приближение обобщенного градиента плотности	53
2.5. Параметры моделирования	53
Выводы	58
Глава 3. Моделирование комплексов водород-вакансия (VH_n) в ОЦК-железе	59
3.1. Определение оптимальных параметров моделирования	59
3.2. Ферромагнитное состояние ОЦК-железа	65
3.3. Парамагнитное состояние ОЦК-железа	79
Выводы	85
Глава 4. Моделирование взаимодействия водорода с межзеренными	

границами в железе	87
4.1. Построение модели границы зерна и параметры моделирования	87
4.2. Расчет энергетических характеристик границ зерен в ОЦК-железе	91
4.3. Моделирование взаимодействия водорода с границей зерна . .	96
Выводы	104
Глава 5. Моделирование взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит	105
5.1. Построение структурной модели межфазной границы феррит-цементит	105
5.2. Определение оптимальных параметров первопринципного моделирования	111
5.3. Моделирование взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит	116
Выводы	124
Заключение	125
Литература	128

Введение

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. [1–5]. 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 [5–8]. 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 [9] 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 водорода 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 (~ 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 железа, 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 линеаризованных присоединенных плоских волн в программном пакете WIEN2k, обеспечивающем высокую точность расчета. Это позволило

существенно уточнить данные пионерской работы [6]. Показано, что два атома водорода внутри вакансии находятся на расстоянии $2,38 \text{ \AA}$, что значительно больше расстояния в молекуле H_2 . 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 связи водорода с границей при растворении H на ГЗ хорошо укладывается в общую схему, разработанную Хаммером и Норсковым [10]. 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 атома 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

металловедов-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 гг. 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.

Работа состоит из 5 глав с введением и заключением. В первой главе приведен обзор литературы и обоснована актуальность проводимого исследования. Во второй главе изложено описание применяемых в работе методик. В третьей главе приведены результаты моделирования взаимодействия водорода с вакансией в ферромагнитном и парамагнитном ОЦК-железе. Глава 4 посвящена исследованию взаимодействия водорода с границами зерен. В пятой главе представлены результаты моделирования водорода с межфазной границей феррит-цементит.

Глава 1

Современное состояние проблемы взаимодействия водорода с металлами

Присутствие водорода в металлах и сплавах служит одним из главных источников деградации их эксплуатационных свойств, поскольку создает серьезные технологические проблемы, такие как образование флокенов, индуцированные водородом холодные трещины при электродуговой сварке, водородное разрушение оборудования в химической, нефтехимической промышленности и другие макроскопические дефекты структуры [1, 2, 7, 11–16].

Основная причина водородной деградации (ВД) металлов связана с малой растворимостью водорода в кристаллической решетке, тогда как расплавленный металл растворяет его в значительно больших количествах. При застывании металла первыми кристаллизуются поверхностные слои изделий, и растворенный водород оказывается заключенным в непроницаемую оболочку. При полном застывании избыточный водород вынужден выделяться внутри металла в виде микропор, что и приводит к охрупчиванию металла.

Водород в металле может находиться в различных состояниях: растворяться в металле в междоузлиях кристаллической решетки; скапливаться в микропорах в виде молекул; образовывать гидриды с основным металлом; вступать во взаимодействие с примесями и вторыми фазами. Эти состояния не независимы: между водородом, находящимся в различных состояниях, существует динамическое равновесие. Поэтому столь многообразно проявление водородной хрупкости. Следует отметить, что растворимость водорода в металлах очень невелика. Кроме того, из-за малой

массы и радиуса атома примеси Н слабо рассеивают рентгеновские лучи и электроны. Все это существенно затрудняет прямое экспериментальное исследование проблемы, так что по ряду вопросов относительно состояния водорода в металле до сих пор нет единого мнения. В связи с этим атомистическое компьютерное моделирование, которому посвящена работа, может оказаться важным инструментом для прояснения физических основ данной проблемы.

1.1. Пути попадания водорода в металлы и изделия из них

Путь попадания водорода в металлы и сплавы, без сомнения, является первым шагом в процессе водородной хрупкости. Водород может проникать в металлы при литье слитков, обработке металлов давлением, термической обработке, сварке, травлении, при нанесении электролитических покрытий, а также в процессе эксплуатации готовых изделий (гидрирование нефтяных продуктов, работа в парах воды, влажной атмосфере, трение и т.д.).

Технология получения стали предусматривает расплавление в печи шихты, лома, различных добавок, которые часто уже содержат водород. Пары воды и другие органические и неорганические соединения, имеющиеся в печной атмосфере, реагирует с металлом с образованием окислов на поверхности металла или растворов кислорода в поверхностном слое и водорода, который распределяется между газовой фазой и металлом в соответствии с законом Сивертса.

Процесс проникновения водорода из газовой фазы в металл состоит из нескольких этапов: во время физической адсорбции, в результате ван-дер-ваальсовых сил между поверхностью и адсорбентом формируется полимолекулярный слой. Затем на стадии хемосорбции происходит диссоциация молекул водорода на отдельные атомы на поверхности металла,

и возникают химические связи металл-водород. После этого происходит перемещение водорода с поверхности в приповерхностные слои, и далее водород диффундирует по всему объему материала, насыщая его.

Для борьбы с водородной деградацией металлов необходимо снизить содержание водорода в них до максимально допустимых концентраций. Одним из методов уменьшения количества водорода является выплавка металлов и сплавов в вакуумных печах, вакуумирование жидкого металла при разливке и в ковшах. Естественно, чем лучше вакуум, тем большая часть водорода удалится из плавильного агрегата и тем меньше H переходит в металл. Если содержание водорода превышает максимально допустимое значение, то применяют вакуумный отжиг. Другим способом для этой же цели является продувка жидкого металла инертным газом. В некоторых случаях осуществляют плавку или нагрев металла в защитной газовой атмосфере, не содержащей вредных компонентов для металла. Все эти процедуры являются дорогостоящими и требуют использование специального оборудования, а также значительно усложняют технологический процесс. Помимо этого металлы, отожженные в вакууме, имеют очень активную поверхность и поглощают водород из паров воды даже при комнатной температуре, в результате чего на поверхности изделий образуется хрупкий слой. Альтернативным путем борьбы с водородной деградацией является создание в сплаве ловушек, способных захватывать атомы водорода. Захваченные ловушками атомы H не могут перемещаться по объему металла и тем самым выбывают из процессов водородной деградации, связанных с образованием газовых скоплений. В роли таких ловушек могут выступать разнообразные дефекты структуры материала.

1.2. Механизмы и теории водородной деградации

В настоящее время не существует единого мнения о механизме водородной деградации. Множество гипотез, предлагаемых для его объяснения, свидетельствуют о сложности этого явления и о необходимости фундаментального изучения поведения водорода в сталях. В наиболее общем виде все многообразие форм взаимодействия водород-металл, приводящего к ухудшению механических свойств металла, можно свести к следующему:

- Химическое взаимодействие водорода с основным металлом или его компонентами, приводящее к образованию новой гидридной фазы либо газообразных продуктов, которые являются очагами хрупкого разрушения;
- Выделение водорода в металле в виде избыточной фазы во внутренних коллекторах;
- Растворение водорода в кристаллической решетке;
- Адсорбция и хемосорбция водорода на ювенильных поверхностях металла.

Гипотезы, объясняющие причины водородной деградации, основную роль отводят, как правило, одному из перечисленных процессов взаимодействия водорода с металлами.

В разное время были предложены следующие теории для объяснения ВД: Теория давления [17]; адсорбционная и хемосорбционная теория [18–20]; декогезионная теория [21]; дислокационная теория [22]; объединенные теории [14, 23–25].

Теория давления, предложенная К. Цапфе и К. Симсоном [17], предполагает, что водородная хрупкость обусловлена высоким давлением водорода в различных пустотах и несплошностях, имеющихся в металле. При достижении критического давления структура стали в окрестностях поры деформируется, что затрудняет скольжение и вызывает хрупкость.

Наибольшее развитие теория давления нашла в работах А. Тетельмана [26], который показал, что водород из-за малой растворимости в железе при температурах, близких к комнатной, выделяется из пересыщенного раствора в кристаллической решетке на внутренних поверхностях (границах зерен, неметаллических включениях и т.п.), образуя поры и трещины. С продвижением трещины водород не успевает диффундировать, давление в трещине падает, а рост тормозится до тех пор, пока не восстановится давление или не увеличится внешнее напряжение. Эту точку зрения поддерживают и другие исследования [27, 28].

Механизм давления обычно применяют для объяснения замедленного разрушения и растрескивания, наблюдаемого в сталях, когда водород был введен в жидкий металл во время сварки и рафинирования. Однако эта теория не может объяснить целый ряд известных особенностей ВД, например, расчеты [18] показывают, что давление в коллекторах может создать двухосное растяжение, а для перевода пластической стали в хрупкое состояние необходимо трехосное растяжение или сжатие, которое вызвало бы повышение предела текучести до уровня сопротивления разрыву. Кроме того, с помощью этой гипотезы трудно описать отсутствие эффекта охрупчивания при сжатии [29].

Н. Петч [18, 19] предположил, что водород, адсорбируясь на поверхности трещин, снижает поверхностную энергию железа и уменьшает работу, необходимую для образования новой поверхности, вследствие чего металл становится хрупким. Степень деградации зависит как от давления водорода, так и от его концентрации в окрестностях ловушки. Действие адсорбционного водорода ограничивалось только его влиянием на период зарождения хрупкой трещины. Дальнейшее развитие эта теория получила в работах Н. Кавтарадзе [30], который исследовал характер адсорбции водорода на ювенильных поверхностях

металла. Адсорбционная теория нашла подтверждение в исследованиях прочностных свойств металлов в газообразном водороде [31–33]. Она удовлетворительно объясняет большинство экспериментальных данных о водородной хрупкости, но главным недостатком этой теории является отсутствие интерпретации непосредственных причин изменения внутри- и межкусталлитной прочности.

В литературе не раз высказывалось предположение, что механические свойства стали под влиянием водорода изменяются вследствие образования раствора внедрения и гидридов элементов, входящих в ее состав. Водородная деградация от напряжения, вызванного образованием гидридов и их расщеплением, была предложена Вестлэйком [20] и наблюдается в группе благородных металлов [34–36]. Поскольку эта гипотеза не в состоянии объяснить ни температурно-скоростной зависимости изменения прочностных свойств стали, ни целого ряда других экспериментальных результатов [37], она в настоящее время применима лишь к гидридообразующим металлам и сплавам на их основе.

На основании экспериментальных данных по исследованию замедленного разрушения наводороженной высокопрочной стали А. Трояно и соавторы [21], предположили, что основной причиной водородной хрупкости является повышенная концентрация находящегося в твердом растворе водорода, в зонах трехосного растяжения. Эта теория индуцированной водородом атомной декогезии (HEDE- hydrogen-enhanced decohesion) отрицает какую-либо непосредственную роль давления в коллекторах в снижении сопротивления хрупкости в связи с высокой концентрацией водорода в зоне максимальных напряжений. Другими словами растворенный водород уменьшает силу, необходимую для разделения кристаллов вдоль кристаллографических поверхностей, таких как границы зерен или межфазные границы, и, соответственно, уменьшает энергию для образования

поверхности раскола. Необходимые для разрушения локальные напряжения могут существовать непосредственно в вершине трещины, а также в местах скопления дислокаций, пересечений полос скольжения, областях пластической деформации. Эта теория получила дальнейшее развитие [38–44]. Теорией декогезии можно объяснить прерывистость разрушения образцов, что обнаруживается при измерении электросопротивления нагружаемого образца, а также существование критической концентрации водорода. Однако отсутствуют прямые экспериментальные свидетельства в пользу HEDE-механизма, что растворенный атом водорода уменьшает межатомные связи металла. Теоретические же исследования могут быть объяснены с помощью других механизмов, например, механизма водородного усиления локальной пластичности (HELP – hydrogen-enhanced localized plasticity) [45]. Поэтому данный механизм вызывает множество разногласий и споров.

Дислокационный механизм водородной деградации впервые постулировался в работе Бастьеона [22]. Эта теория получила дальнейшее развитие в других исследованиях [2, 5, 14, 46–48]. В данном механизме предполагается, что водород взаимодействует с дислокациями и другими несовершенствами структуры и примесями, вызывая появление новых дефектов [49–53]. Существует два представления о взаимодействии водорода с дислокациями. В первом случае водород блокирует дислокации, что приводит к повышению сопротивления пластическому деформированию металла. Этот механизм был предложен Бирнбаумом и его коллегами [54]. С точки зрения этого способа взаимодействия нет объяснения исключительной чувствительности к действию водорода высокопрочных закаленных сталей, в которых дислокации уже заблокированы другими примесными атомами, и дополнительное торможение за счет атомов водорода не должно сказаться на их подвижности. Во втором случае

водород не блокирует дислокации, а, наоборот, усиливает их подвижность и облегчает пластическое течение металла. Впервые о таком характере взаимодействия водорода и дислокаций упоминается в работе Бичема [55]. Затем Линч [56, 57] развивая данную идею, предложил модель, в которой происходит хемосорбция водорода в устье трещины, что вызывает ослабление межатомных связей и тем самым облегчает образование и эмиссию дислокаций из устья трещины. Экспериментально данный механизм водородной деградации подтверждается, однако не сформирована полная картина свойств и отсутствует теоретическое обоснование данной гипотезы. Из анализа дислокационной теории был сделан вывод, что ни одна из предложенных моделей взаимодействия водорода с дислокациями (а также и с другими дефектами) не развита в достаточной степени для количественного описания процесса ВД.

Рассмотренные гипотезы в какой-то степени объясняют причины водородной деградации. Эти гипотезы в той или иной мере отводят ведущую роль одному из процессов взаимодействия водорода с металлами. Но в рамках процесса деградации возможно одновременное протекание нескольких видов взаимодействия. Объединенные теории ВД учитывают различные механизмы [14, 23–25]. Карпенко и Крипякевич [23], рассматривают процесс водородной деградации как явление адсорбции, растворения, диффузии и сегрегации водорода в металлах. Автор [25] в своей работе говорит о существовании в железе трех различных состояний водорода. В металл проникают протоны водорода и нейтрализуются, затем на эндотермической стадии водород растворяется в кристаллической решетке и согласно декогезионной теории вызывает ВД. С повышением концентрации атомов водорода, они вступают во взаимодействие с 3d электронами металла (этот процесс возможен при температурах до 100 °С). А после структурные дефекты способствуют разложению гидридной фазы. Вследствие чего возникают коллекторы

с молекулярным водородом. В другой работе рассматривается модель обратимой водородной хрупкости, в которой атомы водорода освобождаются из дислокаций, адсорбируются на поверхностях микротрещин и локализуют отрицательный заряд, что в свою очередь снижает величину нормального напряжения, и зародыши микротрещин переходят к автокаталитическому распространению в поле внешних напряжений [24]. Автор [14] пришел к выводу, что в сложном явлении водородной деградации металлов имеют место процессы адсорбции, декогезии, давления молекулярного водорода и взаимодействие водорода с дислокациями и другими дефектами. В рамках процесса деградации возможно одновременное или последовательное протекание нескольких видов механизмов. В конечном итоге деградация будет связана с тем взаимодействием, которое вызывает наиболее сильное изменение свойств материала. И поэтому следует с теоретической и экспериментальной точек зрения оценить вклад каждого механизма.

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 [5]. Так, например, заметные расхождения экспериментальных данных о диффузии и растворении водорода в одних и тех же материалах по составу указывают на влияние присутствующих в них дефектов. Таким образом, вопрос о взаимодействии водорода с несовершенствами решетки металлов и сплавов имеет важное теоретическое и прикладное значение.

1.3. Дефекты структуры

1.3.1. Точечные дефекты. Вакансии

Точечные дефекты образуются в процессе кристаллизации под влиянием тепловых, механических, электрических воздействий, а также при облучении нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами.

Вакансии - это точечный дефект, представляющий собой отсутствие атома в узле кристаллической решетки (рис. 1.1).

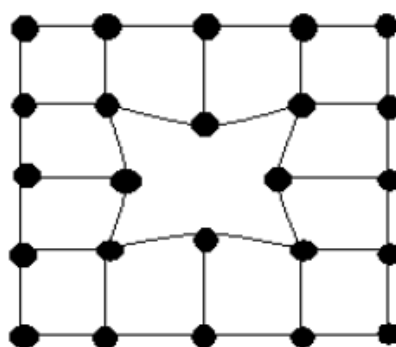


Рис. 1.1. Схематическое изображение вакансии в кристаллической решетке

Вакансии и дислоцированные атомы могут появляться вследствие тепловых флуктуаций. Концентрация вакансий может увеличиваться в результате радиационного облучения металлов частицами с высокой энергией. Быстрые частицы соударяются с атомами решетки и выбивают их из положения равновесия, образуя при этом вакансии и междоузельные атомы [58, 59]. Диффузия этих дефектов является причиной значительных изменений микроструктуры материала, которые в свою очередь приводят к макроскопическим изменениям механических свойств. Примером деградации свойств металла под действием излучения является радиационное распухание материала [60].

Одной из энергетических характеристик вакансии является энергия ее образования. Существует разброс в данных об энергии образования

моновакансии в ОЦК-железе: методами позитронной аннигиляционной спектроскопии в работе [61] было получено значение $1,6 \pm 0,15$ эВ, а в более поздней работе [62] это значение составило $2,0 \pm 0,2$ эВ. Такое разногласие обусловлено тем фактом, что экспериментально достаточно трудно определить значение энергии образования вакансии, так как для надежных результатов требуется очень чистые образцы и маленькая концентрация тепловых вакансий. При этом применение теоретического подхода также затруднительно из-за нарушения симметрии кристаллической решетки при образовании в ней вакансии. Поэтому наиболее подходящим методом для оценки этого параметра является первопринципное моделирование.

1.3.2. Границы зерен

Модель границы зерна

Существенная особенность границы, отличающая ее от других поверхностных дефектов, например от дефектов упаковки, состоит в том, что для ее образования необходимо монокристалл превратить в бикристалл, т.е. повернуть одну часть кристалла относительно другой вокруг фиксированной оси на заданный угол и удалить, и добавить материал, чтобы восстановить сплошность образца при заданной ориентировке границы.

Граница зерен, как макроскопический объект, характеризуется пятью параметрами: тремя углами, определяющими взаимную разориентировку кристаллитов, и двумя углами, которые задают направление вектора нормали к плоскости границы (ориентацию границы). Если рассматривать атомное строение границ зерен, то число кристаллографических степеней свободы следует увеличить с учетом трех компонентов вектора, характеризующего жесткий сдвиг соседних кристаллитов [63]. До середины

семидесятых годов в большинстве экспериментальных и теоретических исследований обсуждалось влияние только разориентировки решеток на структуру и свойства границ. Понятие «специальные границы» связывали исключительно с взаимным поворотом зерен [64], при этом границу классифицировали как специальную, основываясь лишь на соответствии разориентировки особым, строго фиксированным значениям оси и угла разворота решеток. При таких разориентировках возникала трехмерная сверхрешетка, образованная совпадающими узлами обоих зерен – РСУ. Характеристикой сопряжения решеток была принята величина, обратная объемной плотности совпадения (Σ). К специальным относили такие границы, для которых значение Σ было мало, причем основным предметом дискуссий долгое время являлось максимальное значение Σ , при котором границу еще можно относить к специальным.

Для вычисления специальных значений пар ось-угол, соответствующих малым значениям Σ , были использованы матричные описания поворотов, теория чисел и теория групп [65–67]. Ориентация границ, для которых разориентировка зерен соответствовала парам ось-угол, в подавляющем большинстве случаев могла быть описана кристаллографическими плоскостями с малыми индексами [68]. Анализ экспериментальных данных в рамках модели РСУ показал, что в результате длительного высокотемпературного отжига в атмосфере, исключая загрязнение высокочистых металлов, специальные границы принимают ориентацию, отвечающую плоскостям РСУ с высокой (чаще всего максимальной) плотностью совпадающих узлов [69].

Полная энергия металла равна сумме кинетической, обменной, корреляционной и электростатической энергий электронного газа, энергии взаимодействия ионных остовов с электронным газом и энергии взаимодействия ионных остовов между собой [70]. Каждое слагаемое этой

суммы зависит от геометрии решетки, и любое устойчивое отклонение атомов из узла решетки неискаженного кристалла увеличивает его энергию на величину ΔE_s . Если воспользоваться термином «межатомная связь», то можно увидеть, что на границе большинство связей сильно напряжены, а в тех случаях, когда межатомные расстояния увеличены более чем на 10-15 %, связи следует считать разрушенными [71]. Вдали от границы смещения атомов из узлов кристаллической решетки малы, связи напряжены слабо, и их вклад в ΔE_s с хорошей точностью учитывается в рамках линейной теории упругости. В общем случае поверхностная энергия межзеренной границы E , равная избыточной энергии ΔE_s , отнесенной к единице площади границы, определяется расположением атомов на границе и законами их взаимодействия одного с другим. Эта энергия оказывается отнюдь не малой и составляет обычно около 1/3 энергии свободной поверхности кристалла.

Атомы, находящиеся в совпадающих узлах, создают наименьшие искажения кристаллической решетки. Вблизи них в максимальной степени сохраняются нормальные межатомные расстояния, число и направленность межатомных связей. Минимален и их вклад в поверхностную энергию. Последнее предположение, строго не доказанное, но почти очевидное, лежит в основе модели специальных границ. Согласно этой модели границы, образованные кристаллитами, разориентированными на специальные углы, обладают аномально низкими энергиями [72, 73].

Многие атомные конфигурации, выявленные в рамках геометрических моделей, могут оказаться энергетически невыгодными. Нахождение частично и полностью релаксированных конфигураций требует вычисления из энергий при заданном расположении атомов. Та же задача возникает при расчете вероятностей атомных перестроек при зернограницной диффузии, миграции границы и др. На современном этапе эти задачи могут быть решены только численными методами с использованием компьютерного моделирования.

Обычный принцип компьютерного моделирования состоит в том, что равновесной считают структуру, соответствующую минимальной энергии границы. В результате процедуры минимизации было обнаружено, что энергия границы может быть уменьшена, если кристаллы смещаются друг относительно друга как целое (жесткий сдвиг), а их атомы в слое, соответствующем толщине границы, занимают позиции, несколько отличные от решеточных (атомная релаксация). При этом каждый атом остается в узле решетки своего кристалла. Отметим, что хотя границы совпадающих узлов после такого смещения зерен уже не существует, периодичность строения границы сохраняется, и сохраняется сегмент повторяемости P , равный соответствующему сегменту в идеальной границе совпадающих узлов (рис. 1.2).

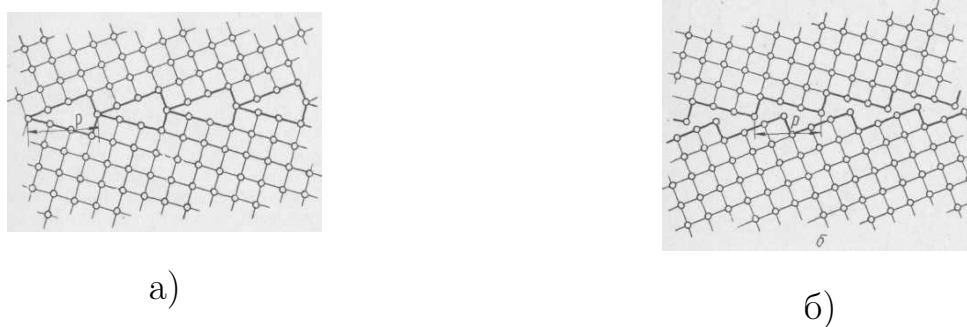


Рис. 1.2. Схематическое изображение границы зерна: а) в положении совпадения, б) после взаимного смещения зерен [74]

Необходимость жесткого сдвига зерен для достижения равновесной структуры границы следует из результатов большого числа теоретических работ. Так, при компьютерном моделировании структуры двойниковых границ в ряде ОЦК металлов (железе, молибдене и вольфраме) было обнаружено, что одна из равновесных конфигураций соответствует не зеркальному отражению, а относительному сдвигу компонент двойника вдоль направления (111) на $1/2$ периода [75]. К такому же выводу пришли авторы работы [76].

Представление о жестком сдвиге получили экспериментальное подтверждение. Так, например, авторы работы [77] объясняют обнаруженный ими полосчатый контраст на электронно-микроскопическом изображении некогерентных участков границы с $\Sigma 3$ в алюминии наличием жесткого сдвига зерен вдоль границы. Возможность определения вектора жесткого сдвига по геометрии полос на электронно-микроскопическом изображении границы была рассмотрена в работе [78]. На основании этой методики была определена величина вектора жесткого сдвига для границы с $\Sigma 3$ в алюминии [79]. Низкоэнергетические атомные конфигурации для границ с $\Sigma 9$ в вольфраме, молибдене и α -железе были вычислены авторами работы [80]. Несмотря на то, что атомная конфигурация, являющаяся результатом компьютерного моделирования, обычно получается путем жесткой и атомной релаксации, структура специальных границ с малыми значениями Σ всегда периодическая и образована полиэдрами. Такое строение специальных границ характерно для всех металлов [76].

Таким образом, хотя реальная структура границ и не описывается моделью совпадающих узлов, особые ориентационные соотношения решеток соседних зерен определяют величину повторяемого сегмента в периодической структуре границ и их характерные свойства.

Исследование сегрегации на границе зерна

Достоверными теоретическими методами изучения сегрегации на границе зерна являются методы, базирующиеся на двух подходах [81]. Первый подход – это квантово-механические расчеты из первых принципов (*ab initio* - неэмпирические) – представляющие собой решение уравнения Шредингера. Однако такие вычисления являются сложными и длительными. Поэтому, применяются соответствующие приближения и методы, такие как

теория Хартри-Фока (ХФ) или теория функционала плотности (DFT). Второй подход – молекулярная динамика.

С 1980 года было сделано много теоретических исследований, основанных на расчетах электронных структур границ зерен. Одним из самых известных примеров является расчет электронной структуры кластеров металл-примесь (Ni_4S , Ni_8S и т.д.) [82]. В данной работе говорится о том, что охрупчивание границы никеля при сегрегации серы является результатом переноса электронов от Ni к S, которые ослабляют соседние связи Ni-Ni на границе зерна. С другой стороны, в статье [83] утверждается, что увеличение направленной связи из-за сегрегации примеси на границе зерна препятствует появлению или распространению дислокаций, что приводит к изменению прочности материала, которое связано с охрупчиванием ГЗ. Однако эти исследования не могут объяснить количественное соотношение между макроскопическим изменением механических свойств металлов и микроскопическим изменением электронных свойств границ зерен.

В 1989 году Райс и Ван опубликовали теоретическую модель, описывающую хрупкость ГЗ, которая была вызвана сегрегацией примесей [84]. Они настаивали на том, что наиболее важной физической величиной в хрупкости ГЗ является работа разделения границ зерен ($2\gamma_{\text{int}}$), которая определяется как разность между энергией свободной поверхности и энергией границы зерна.

Позднее из анализа разрушения поверхности методом Оже-электронной спектроскопии с ионным распылением аргона было сделано предположение, что хрупкость границы зерна вызвана изменением свойств связи атомов в нескольких атомных слоях на плоскости ГЗ [85].

Известно, что даже самое чистое железо, полученное технологическим путем, в достаточном количестве содержит примеси, которые могут повлиять

на атомном уровне на структуру и химический состав границы раздела. Новаторской работой является исследование Краско и Олсона сегрегации примесей и их влияние на межмолекулярную связь ГЗ железа из первых принципов в рамках теории функционала плотности [86, 87]. Фримен, Олсон и их коллеги показали, что сегрегация примесей углерода и бора на границе зерна $\Sigma 3(111)$ железа усиливает связь, в то время как примеси серы и фосфора делают железо хрупким [88–92]. Исследование с помощью теории функционала плотности Брейтуэйта и Рез показало, что сегрегация бора на границе зерна $\Sigma 5(210)$ железа усиливает связь, а сера, фосфор и углерод (в небольших концентрациях) являются причиной охрупчивания. Кроме того, позиции внедрения предпочтительней, чем замещения. При этом не было замечено никаких ковалентных связей между примесными атомами и соседними атомами железа. Это говорит о том, что межмолекулярная связь границы зерна зависит от размера атома примеси [93]. Вачовикз и Кейджна обнаружили, что азот в качестве примеси внедрения и замещения, а также бор в качестве примеси замещения могут усилить связь на границе зерна $\Sigma 5(210)$ железа. В то время как, кислород (примесь внедрения и замещения) и бор (примесь внедрения) являются охрупчивателями [94].

Легирование различными элементами может также оказывать разное воздействие на межзеренные границы. В работах [95–98] исследовалось влияние сегрегации таких легирующих элементов как Co, Cr, V и Mn. Монослой хрома, как примесь замещения, и ванадий увеличивают связь границы зерна, меньшая концентрация Cr никак не влияет. Кобальт и марганец уменьшают межзеренную связь. С другой стороны, когда происходит сегрегация серы на границе зерна железа, содержащей марганец, процесс охрупчивания меняется, некоторые металлические связи становятся устойчивыми.

Хорошо известно, что конструкционные материалы термоядерных

реакторов подвергаются облучению нейтронов с высокой энергией, что приводит к высокой скорости реакции гелия. Поскольку гелий имеет очень низкую растворимость в твердых телах, то его атомы, как правило, попадают в «ловушки» и сильно взаимодействуют с границами зерен и дислокациями. В результате чего микроструктура и механические свойства материала могут значительно измениться. В ряде работ [99–101] были исследованы механизмы миграции атома гелия на границы зерна ОЦК-железа. Было обнаружено, что механизм миграции и диффузии гелия крайне чувствителен к изменениям в атомной структуре границ зерен.

С помощью теории функционала плотности было обнаружено, что сегрегационный галлий забирает заряд у окружающих атомов алюминия, таким образом, уменьшая межмолекулярную связь между атомами алюминия [102]. Расчеты из первых принципов сегрегации бора на границе зерна наклона $\{013\}$ интерметаллических соединений $B_2 FeAl$ показали сильное взаимодействие между атомами железа и бора [103]. Исходя из уравнения функционала локальной плотности, также были определены несколько свойств: структура и электронные свойства бора и серы в когерентной двойниковой границе в ферритном чугуна [89], охрупчивание этой же границы, вызванное сегрегацией фосфора [90], водородной сегрегацией [104], или влиянием бора на межмолекулярную связь железа [88].

1.3.3. Межфазная граница феррит-цементит

Известно, что во многих инструментальных сталях практически не наблюдается образование флокенов, хотя содержания водорода в них достаточно высокое. Одной из основных структурных составляющих всех углеродистых и низколегированных сталей является перлит,

представляющий собой конгломерат чередующихся пластин феррита и цементита. Поэтому представляют интерес исследования, посвященные изучению взаимодействия водорода с перлитом. В связи с этим необходимо построить атомистическую модель строения указанной границы, и определить преимущественные места захвата водорода вблизи границы.

Ввиду большой площади контакта двух составляющих (феррита и цементита), важную роль имеют ориентационные соотношения в перлите, поскольку характер сопряжения фаз, имеющих в системе, определяет значение ее свободной энергии. Таким образом, из множества зародышей цементита и феррита, которые возникают случайно и по-разному ориентированы, должны остаться и расти те, у которых наблюдается наилучшее сопряжение по габитусной плоскости. Исследованию ориентационных отношений в перлите было посвящено много работ [105–111].

В настоящее время, говорят о существовании следующих ориентационных соотношениях (ОС):

1. Багаряцкого [108] (рис. 1.3)

$[100]_{\text{цементита}} \parallel [\bar{1}01]_{\text{феррита}}$;

$[010]_{\text{цементита}} \parallel [111]_{\text{феррита}}$;

$(001)_{\text{цементита}} \parallel (\bar{1}2\bar{1})_{\text{феррита}}$.

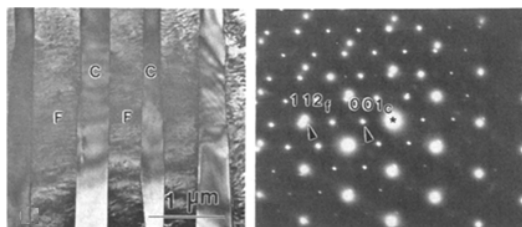


Рис. 1.3. ОС Багаряцкого с габитусной плоскостью $(001)_{\text{ц}} \parallel (112)_{\text{ф}} [112]$

2. Исайчева [109] (рис. 1.4)

$[010]_{\text{цементита}} \parallel [111]_{\text{феррита}}$;

(103)цементита || (101)феррита.

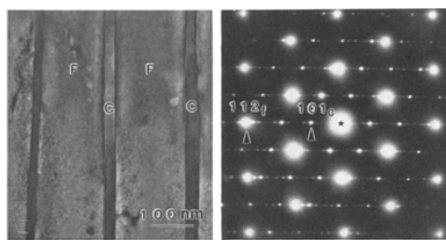


Рис. 1.4. ОС Исайчева с габитусной плоскостью (101)ц || (112)ф [112]

3. Петча – Питча [110, 111] (рис. 1.5)

[100]цементита || [3 $\bar{1}$ 1]феррита;

[010]цементита || [131]феррита;

(001)цементита || ($\bar{2}\bar{1}5$)феррита.

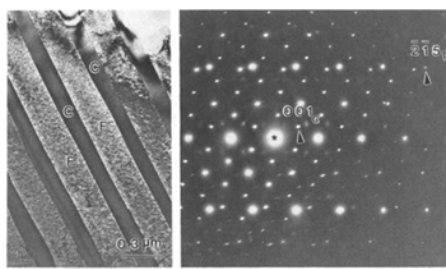


Рис. 1.5. ОС Петча – Питча с габитусной плоскостью (001)ц || ($\bar{2}\bar{1}5$)ф [112]

Поскольку ОС Исайчева отличается от ОС Багаряцкого взаимным поворотом решеток вокруг оси [010]цементита || [111]феррита на 4° , при котором достигается параллельность (101)ц || (112)ф, то считают, что ОС Исайчева является вариацией ОС Багаряцкого. И часто в литературе отмечают наличие двух типов ориентационных соотношений: Багаряцкого и Петча-Питча. Необходимо отметить, что в работе [112] было показано, что ОС Исайчева хотя и трудно отличить от ОС Багаряцкого все же следует выделять как отдельное ориентационное соотношение с габитусовой плоскостью (101)ц || (112)ф, а габитусовую плоскость (001)ц || (112)ф - как ОС Багаряцкого. Близость расположения атомов и периодичность

ориентационного соотношения Исайчева в двух решетках свидетельствуют о том, что это поверхность низкой энергии [106]. Согласно данным, представленным в работе [113], между аустенитом и цементитом возникает ориентационное соотношение Питча и Кутелии, что в дальнейшем приводит к двум типам ориентационных соотношений между ферритом и цементитом в перлите: с осью $[001]_{\text{ц}} \parallel [112]_{\text{ф}}$ и габитусом близким к $(101)_{\text{ц}} \parallel (112)_{\text{ф}}$ и $[001]_{\text{ц}} \parallel [125]_{\text{ф}}$ габитусом $(001)_{\text{ц}} \parallel (125)_{\text{ф}}$.

Таким образом, между всеми тремя фазами (феррит, цементит, аустенит), участвующими в перлитном превращении, весьма строго соблюдаются ориентационные и габитусные соотношения, обеспечивающие минимум упругой и поверхностной энергии.

Энергия межфазной границы (избыток энергии Гиббса, отнесенный к единице площади границы) является основной термодинамической характеристикой материалов. Знать значение межфазной энергии необходимо для того, чтобы оценить скорость роста перлита. Зинер [114] показал, что рост перлита максимален, когда энергия формирования межфазной границы феррит-цементит равна половине полной свободной энергии Гиббса, и оценил ее верхний предел (который еще позволяет перлиту расти) в $2,8 \text{ Дж/м}^2$. Из экспериментальной работы Храмера и его коллег [115] было получено значение $0,7 \pm 0,3 \text{ Дж/м}^2$, что составляет около $1/8 - 1/4$ полной свободной энергии Гиббса. В работе Мартина и Доэрти [116] дается значение $0,74 \text{ Дж/м}^2$. Близкая к этому значению энергия формирования межфазной границы ($0,69 \text{ Дж/м}^2$) была получена авторами работы [117]. Ридли [118] указывает, что при полукогерентной (или тем более когерентной) границе межфазная энергия должна быть близка к нижней границе этих диапазонов.

Для определения энергии межфазной границы между кристаллическими материалами в последнее время преимущественно используют методы

компьютерного моделирования. В работе Руда и его соавторов [119] было проведено моделирование межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением Багаряцкого (габитусовая плоскость (001)ц || (112)ф) с помощью модели погруженного атома (EAM method). Было получено значение энергии образования межфазной границы равное 0,615 Дж/м². В рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) также для ориентационного соотношения Багаряцкого было получено значение 0,45 Дж/м² [120]. Авторы работы [121] выполнили моделирование межфазной границы с ориентационными соотношениями Багаряцкого и Исайчева с помощью методов молекулярной динамики и определили их энергию формирования равную ~1,52 и ~1,68 Дж/м², соответственно. Как видно из представленных данных компьютерное моделирование межфазной границы феррит-цементит является хорошей альтернативой эксперименту и теории.

1.4. Особенности взаимодействия водорода с различными типами несовершенства структуры

1.4.1. Теоретические и экспериментальные данные о взаимодействии водорода с дефектами структуры

Водород в железе и стали обладает высокой диффузионной подвижностью, малой растворимостью и сильным разрушающим воздействием [12, 14, 122]. При комнатной температуре коэффициент диффузии водорода в α -железе и других металлах (например, Pd, Nb, Ta) на 12 порядков выше, чем у других примесных атомов [5, 12, 123, 124]. При нормальном давлении молекулярного водорода и комнатной температуре в условиях равновесия приходится всего 4 атома водорода на 10^8 атомов

железа (т.е. $4 \cdot 10^{-6}$ % ат.). А в промышленных сталях концентрация абсорбированного водорода $0,63 \cdot 10^{-3}$ % ат., который находится в связанном состоянии с такими ловушками, как скопление дислокаций, границы фаз, межзеренные границы, примеси, вакансии, поры и т.п. [5, 8].

В монографии Гельда и его коллег отражены теоретические и практические исследования взаимодействия водорода с металлами и сплавами [125]. В работах [15, 16, 126] представлены расчеты электронной структуры различных систем металл-водород, изучены динамика кристаллической решетки [126] и взаимодействие между растворенными атомами [127, 128]. Выявлены различные закономерности растворимости и диффузии [12, 15, 16, 129–131], и установлены механизмы водородного упрочнения [125, 132–135]. Также уделяется внимание гидридным превращениям [135].

Распределение атомов водорода по окта- и тетра-междоузлиям в α -железе остается дискуссионным. Из экспериментальных данных [15] и теоретических [136] работ было получено, что для водорода в α -железе предпочтительны тетрапозиции, в то же время в других источниках [137, 138] обоснована достоверность октаэдрической координации водорода. Необходимо отметить, что энергия растворения может измениться в зависимости от позиции растворенного водорода.

Из литературных обзоров [2, 139] и монографий [5, 7, 12, 13, 15, 16], посвященных проблеме водорода в металле известно, что захват водорода в железе преимущественно осуществляется точечными дефектами (примесями, вакансиями), комплексами дефектов, границами зерен. В работе [140] также было показано, что водород собирается в структурных дефектах, вокруг них, на границах зерен. Заманивание в ловушку собственными междоузельными атомами обычно более слабое. Одной из преобладающих гипотез является то, что микроструктурные особенности, такие как атомы растворенного

вещества, могут действовать как «мягкие ловушки» для водорода [141]. Эти примесные атомы сильно связывают растворенный водород, увеличивая активационный барьер для миграции водорода в матрице, и, следовательно, замедляют скорость, с которой он может накапливаться в вершинах трещин и вызывать разрушения.

Важной характеристикой взаимодействия водорода с дефектами является энергия связи. Положительная величина энергии связи указывает на более сильную связь водорода с дефектом, чем с матрицей железа. В общем смысле подразумевается, что чем больше энергия связи водорода с ловушкой, тем больше эффективность ловушки в предотвращении разрушения.

Позитронная аннигиляционная спектроскопия – метод особенно чувствительный к дефектам типа вакансии. Чувствительность метода такова, что с его помощью можно обнаружить присутствие моновакансий с концентрацией порядка 10^{-7} . Однако, существует проблема в применении этого метода к комплексам Vac-H. Сила захвата в ловушку вакансии должна быть меньше, когда она взаимодействует с водородом. Возможность комплекса Vac-H заманивать позитроны в ловушку должна быть исследована в каждом случае. Для ряда элементов было проведено подробное исследование значения связи Vac-H. Атом водорода в ОЦК-железе располагается на расстоянии $0,4 \pm 0,1$ Å от ближайшей к вакансии октапоры [142], а энергия связи для Vac-H₁₋₂ – 0,63 эВ, для Vac-H₃₋₆ – 0,43 эВ [143]. Максимальное количество атомов водорода в комплексе Vac-H равно 6, это число самых близких октапор вокруг вакансии, как для ГЦК так и для ОЦК решеток.

Захват водорода в Fe-Y был экспериментально изучен Майерсом и др. [144, 145]. Они оценили энергию связи водорода в ионно-легированном сплаве Fe-Y, которая составляла 0,7-0,9 эВ, эта величина больше, чем энергия связи

вакансии с водородом в чистом железе. Затем, они определили, что область захвата содержит и атомы Y и вакансии, и предположили, что область захвата может содержать до трех атомов иттрия на один водород.

С.З. Бокштейн, С.С. Гинзбург с сотрудниками [8] методом электронно-микроскопической автордиографии впервые получили убедительные данные о сильной сегрегации водорода на межфазных и межзеренных границах. Сегрегация водорода по границам зерен играет существенную роль в развитии водородной хрупкости. Так, в частности, в результате наводороживания не меняются механические свойства монокристаллических нитевидных кристаллов железа [146], в то время как поликристаллические после наводороживания разрушались. Для охрупчивания образцов с более интенсивной сегрегацией фосфора на границах зерен достаточно меньшей концентрации водорода, чем у образцов с чистыми границами [147]. Следовательно, в развитии водородной хрупкости большую роль играют границы зерен.

Хорошо известно [148], что в поковках многих инструментальных сталей (штамповых, быстрорежущих и др.) практически никогда не наблюдаются флокены, хотя содержание водорода в них может достигать 10 ppm. Поскольку карбиды хрома и железа не растворяют водород [149], то высказывалось предположение об адсорбции водорода на межфазных границах α -фаза-карбид, причем речь идет о карбидах различного типа [149–152]. Но наиболее важными среди них являются границы феррит-цементита (Fe_3C), так как именно структура перлита – пластинчатой феррит-цементитной смеси – возникает в условиях замедленного охлаждения поковок из низколегированных сталей. Чан и Чарлис [153] отмечают, что феррит-цементитная граница является доминирующей ловушкой для атомов водорода, поскольку обладает низкой энергией образования. Хонг и Ли [154] из экспериментальных данных получили, что энергия связи атома

водорода с межфазной границей равна 0,11 эВ. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [155, 156]. Из анализа спектра термической десорбции водорода Такай и Ватануки [157] получили два пика для двух состояний при низких и высоких температурах. Энергия захвата атома водорода в ловушку в низкотемпературном пике составляет 0,21-0,48 эВ, в то время как в высокотемпературном - 0,66–0,96 эВ. Также в высокотемпературном режиме водород не накапливается в вершине трещины и, следовательно, не вызывает деградацию свойств материала, несмотря на большое содержание водорода, порядка 2,9 ppm.

Энергия связи для нескольких микроструктурных дефектов была экспериментально измерена различными группами [2, 158]. Хотя эти исследования, несомненно, расширили наше понимание роли ловушек на макроскопическом уровне, механические детали взаимодействия между ловушками и водородом до сих пор до конца не объяснены. Экспериментальные исследования взаимодействия водорода с дефектами иногда вызывают затруднения, поскольку измеряются относительно маленькие величины (~ 1 эВ) – энергия растворения и энергия связи водорода. 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).

Метод погруженного атома (EAM) является один из лучших полуэмпирических методов, в котором информация из расчетов полной энергии и из экспериментальных данных применяется для построения парного потенциала. Но стоит отметить, что все потенциалы

удовлетворительно работают только в небольшом диапазоне температур и испытывают значительные трудности при решении задач, связанных с фазовыми переходами в системе. Также от выбора потенциала зависит точность расчета.

Суть метода молекулярной динамики состоит в численном решении уравнений движения. Для этого они аппроксимируются подходящей схемой, предназначенной для расчетов на компьютере. Метод МД рассчитывает в фазовом пространстве траектории совокупности молекул, каждая из которых подчиняется классическим законам движения, и не способен описывать квантовые эффекты. Для получения реалистичных результатов требуется дополнительная подгонка указанных потенциалов к экспериментальным данным. Таким образом, применение метода ограничено, но в то же время он позволяет рассматривать большие наносистемы.

Теория функционала плотности (density functional theory, DFT) — метод расчета электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии. Основной проблемой метода функционала плотности является то, что точная форма функционала неизвестна. Однако, существует целый ряд удачных приближений для функционала плотности (приближение локальной плотности (LDA), приближение локальной спиновой плотности (LSDA), метод обобщенного градиентного приближения (GGA) и т.д.), обладающих достаточной простотой и при этом обеспечивающих требуемую точность моделирования. Это делает популярным метод функционала плотности для моделирования электронных свойств молекул, твердых тел, поверхностей, кластеров, микро- и наноструктур и других пространственно неоднородных систем.

1.4.2. Компьютерное моделирование взаимодействия водорода с металлами

Атомистическое состояние междоузельного атома водорода (как примеси внедрения) в металлах характеризуется положением, волновой функцией и энергией колебательного движения. Используются несколько различных методов для его исследования, например, дифракция и рассеивание рентгеновских лучей; дифракция и рассеивание нейтронных пучков; каналирование ионов.

Атомистические свойства междоузельного атома водорода могут быть описаны в терминах квантовой механики. Важным является тот факт, что Н-атом, с одной стороны намного тяжелее электронов, с другой стороны легче, чем любой атом интересующего металла. Соответственно, электроны могут достаточно быстро отреагировать на любое движение атомов водорода и металла, обеспечивая в действительности потенциал взаимодействия между этими атомами, и между атомами водорода и любым движением атомов металла [7].

Основываясь на экспериментальных данных [144, 145] о захвате водорода комплексом дефектов иттрий-вакансия, в работе [159] была исследована энергия связи водорода с несколькими конфигурациями ловушек в Fe-Y с помощью теории функционала плотности, которая реализована в программном пакете VASP. В данной статье были рассмотрены взаимодействия водорода с иттрием, с комплексами Y-моновакансия (Y_1Vac) и Y-дивакансия (Y_1Vac_2), и в более сложных дефектах, содержащих несколько атомов Y и несколько вакансий (Y_2Vac_2 и Y_2Vac_4). Энергия связи водорода с простыми дефектами, такими как Y-атом замещения, комплексы Y-моновакансия и Y-дивакансия, оказалась ниже, чем экспериментальные значения. С другой стороны, энергия связи водорода в сложных дефектах оказалась в пределах экспериментальных значений.

С помощью неэмпирических расчетов суперячеек на основе теории функционала плотности было проведено исследование стабильности комплексов водород-моновакансия (VH_n) и их предпочитаемые соединения в α -Fe [6]. Было обнаружено, что VH_2 является главным комплексом в условиях окружающего водородного давления, что опровергает традиционную модель, в которой преобладает VH_6 комплекс.

Среди различных типов методов DFT был выбран метод с использованием базиса плоских волн вместе с псевдопотенциальным методом. Энергия формирования комплекса из m вакансий и n атомов водорода определялась как

$$E(m, n, V) = e(m, n) - \frac{N - m}{N} e(0, 0) - \frac{n}{2} e_{H_2}, \quad (1.1)$$

где e_{H_2} - полная энергия молекулы H_2 в вакууме. А энергия захвата атомов водорода

$$E_{\text{trap}}(m, n) = \{E(m, n - 1) + E(0, 1)\} - \{E(m, n) + E(0, 0)\}. \quad (1.2)$$

Была использована суперячейка из 54 атомов с 27 k -точками в зоне Бриллюэна. На рис. 1.6 показан график зависимости энергии захвата от количества атомов водорода.

Было получено, что энергия захвата (1.2) для VH 0,57 эВ и VH_2 около 0,61 эВ, что согласуется с экспериментальным значением 0,63 эВ.

В работе [160] с помощью метода сильной связи было проведено исследование электронной структуры и межатомных сил в магнитном железе, как в случае чистого железа, так и в случае с примесью водорода. Рассчитана энергия формирования вакансии чистого железа с помощью ортогональной d и неортогональной sd моделей сильной связи (в отрелаксированном случае) 2,39 и 1,33 эВ соответственно.

В работе [161] представлены результаты исследования захвата

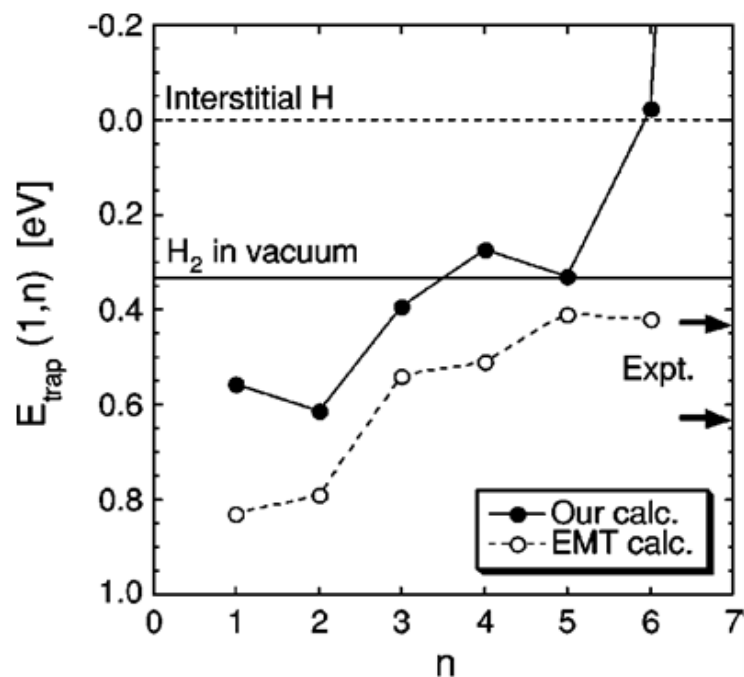


Рис. 1.6. Энергия захвата атомов водорода вакансией (по данным работы [6])

n	$E_{\text{bind}}^v(n)$			Expt. ^a	$\delta_{\perp}^{\text{odd}}(n)$	$\delta_{\parallel}(n)$
	TB	LSDA-GGA	$\delta_{\perp}^{\text{even}}(n)$			
1	0.319	0.559	0.25	0.4 ± 0.1		
2	0.330	0.612	0.27			
3	0.263	0.399	0.19		0.27	0.35
4	0.160	0.276	0.28			
5	0.144	0.335	0.13		0.26	0.25
6	-0.033	-0.019	0.19			
7	-0.474	-2.68	0.14			

Рис. 1.7. Результаты энергии связи водорода и вакансии, а также расстояние между октапорой и водородом, представленные в работе [160]

атомов водорода моновакансиями в ОЦК-железе, основанного на методах полуэмпирического межатомного потенциала и теории функционала плотности. Было показано, что одна моновакансия может «захватывать в ловушку» до четырех атомов водорода, тогда как теория эффективной среды и эксперимент предсказывают способность вакансии связывать до 6 атомов водорода [7, 162].

Как видно из представленных данных исследованию поведения водорода в железе, включая энергию его растворения, предпочтительное

расположение, диффузионный барьер, энергию связи водорода с моновакансиями и примесными атомами [6, 161, 163–166] было посвящено достаточно много работ. Однако есть еще несколько открытых вопросов, которые касаются взаимодействия между водородом и вакансиями. Из-за малого размера атома водорода, могут существовать несколько метастабильных конфигураций H-моновакансия. Таким образом, атомные конфигурации должны проверяться очень тщательно, при этом нужно учитывать и принцип симметрии. Кроме того, авторы работ показали [167–169], что изменения, вызванные примесями в электронных и магнитных свойствах, также играют важную роль. Следовательно, необходимо рассматривать взаимодействие водорода с вакансиями в железе, имеющем различные магнитные состояния.

Механические свойства высокопрочных металлических сплавов часто ограничены из-за межкристаллической хрупкости индуцированных примесей и легирующих добавок на границе зерна. Было предсказано, что некоторые металлические сегреганты, такие как Mo [170], V [171] оказывают положительное влияние на связь границы зерна железа в сталях с пониженным активационным барьером перехода феррит-мартенсит, тогда как обратный эффект наблюдается при введении Pd [170], Mn [92] и Cu [171]. Как и во многих других металлах и сплавах, сегрегационные атомы водорода уменьшают связь через границу зерна в Fe. Сегрегация легирующих добавок часто связана с наличием других неметаллических примесей, которые могут повлиять на межмолекулярную связь границы зерна. Например, примесь фосфора может значительно увеличить эффект охрупчивания Mn [92] и снизить положительное влияние Mo [172] на межмолекулярную связь Fe $\Sigma 3(111)$. Такие результаты позволяют предположить, что при правильном выборе неметаллических примесей возможно исправить или даже устранить проблему хрупкости сталей. В работе [173] с помощью неэмпирической

теории функционала плотности было исследовано влияние Mo, V и Pd на охрупчивание H-индуцированных границ зерен в Fe. Предполагается, что все три легирующих элемента с высокой концентрацией примесей облегчают водородное охрупчивание на границе зерна железа $\Sigma 3(111)$. В то время как низкая концентрация примесей V и Mo способствует водородному охрупчиванию, а Pd – уменьшает хрупкость.

Уменьшение энергии связи границы зерна, вызванное сегрегацией водорода, не рассматривается в качестве ключевого фактора в механизме водородного охрупчивания металлов [2]. Отчасти это связано с тем, что неизвестно сколько атомов водорода могут выделиться на ГЗ металлов, и насколько при этом уменьшится энергия связи границы зерна. Впервые в 2000 году Олсон и др. вычислили из первых принципов уменьшение энергии связи ГЗ железа, связанное с водородом [104]. Однако, в указанной работе не было определено месторасположение атома водорода из расчета энергии сегрегации, и не была вычислена сама энергия связи. С другой стороны, экспериментально было обнаружено, что взаимодействие вакансий с водородом в металлах увеличивает количество вакансий [162, 174]. Тем не менее, нет объяснения снижения напряжения разрыва исходя из механики трещинообразования. В работе [175] рассматривается микроскопический механизм охрупчивания границ зерен Fe, Al и Cu при сегрегации водорода. Было показано, что с увеличением концентрации атомов водорода при сегрегации на границах зерен ОЦК-Fe $\Sigma 3(111)$, ГЦК Al(Cu) $\Sigma 5(012)$ значительно уменьшается энергия связи ГЗ. Это означает, что уменьшение энергии связи может привести к хрупкости индуцированных водородом границ зерен железа, алюминия и меди.

В работе [176] было исследовано взаимодействие междоузельного атома водорода с плотноупакованной и крупнозернистой граничной структурой в α - и γ -железе. Было обнаружено, что расположение водорода в

пределах границы зерна сильно зависит от локальных координат доступных междоузельных участков. Подвижность водорода в исследуемых границах зерен мала по сравнению с диффузией в идеальной монокристаллической основе. Границы зерна не являются источником быстрой диффузии водорода, а действуют как водородные ловушки. Водород, который накапливается внутри границ зерен, может привести к снижению критической деформации, необходимой для разрушения материала.

Теоретические исследования взаимодействия водорода с границами зерен ОЦК-железа все еще ограничены определенными типами границ. Граница $\Sigma 3(111)$ достаточно хорошо изучена. В рамках теории функционала плотности было проведено моделирование взаимодействия водорода с $\Sigma 3(111)$ в железе [104, 173, 177, 178]. Эти результаты показали, что водород является сильным охрупчивателем для данной границы. Есть несколько работ посвященных исследованию $\Sigma 5(310)$ [176, 179, 180], которые свидетельствуют о захвате атома водорода междоузлиями. В то время как моделирование взаимодействия водорода с границей $\Sigma 5(210)$ выполнено лишь в одной работе [181], да и то недостаточно подробно.

Несмотря на то, что экспериментальные данные свидетельствуют о достоверности предположения об адсорбции водорода на межфазной границе, остаются вопросы, касающиеся процессов происходящих на самой границе. А также необходимо уточнить энергию связи водорода с ловушкой, поскольку существует значительный разброс результатов. Одним из способов это сделать является моделирование данной системы. В рамках теории функционала плотности было выполнено моделирование межфазной границы с ориентационным соотношением Багаряцкого. Рассчитанная энергия захвата водорода в ловушку когерентной границей феррит-цементит была равна 0,49 эВ [182]. Каваками и Матсумия отмечают, что для более точного количественного анализа необходимо использовать

более реалистичную модель феррит-цементита. Методом молекулярной динамики авторы работы [121] провели исследование межфазной границы с ориентационными соотношениями Баграцкого и Исайчева. Оценили энергию формирования межфазной границы в зависимости от концентрации водорода, а также определили коэффициент диффузии на границе раздела, который в три раза меньше чем в ОЦК-фазе.

Необходимо отметить, что остается ряд нерешенных вопросов, касающихся взаимодействия водорода с таким видом дефекта как межфазная граница. Результаты экспериментальных данных имеют существенный разброс в значениях. Теоретические расчеты с помощью методов компьютерного моделирования немногочисленны и не являются достаточно точными и детальными, чтобы объяснить указанный разброс.

1.5. Выводы

Подведя итог представленному анализу многочисленных экспериментальных, теоретических и расчетных результатов можно сделать следующие заключения:

1. Исследования показали, что ВД в значительной степени связана с сильным влиянием концентрации и типом дефектов кристаллической решетки на растворимость и подвижность атомов водорода.
2. Важными характеристическими данными, определяющими поведение водорода с дефектами, являются энергия связи и энергия растворения.
3. Из-за малого размера атома водорода могут существовать несколько метастабильных конфигураций Н-моновакансия. Таким образом, атомные конфигурации должны проверяться очень тщательно, при этом нужно учитывать и принцип симметрии, а также необходимо

рассматривать взаимодействие водорода с вакансиями в железе, имеющем различные магнитные состояния.

4. Теоретические исследования взаимодействия водорода с границами зерен ОЦК-железа все еще ограничены определенными типами границ.
5. Исследование взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит имеет разброс данных, как для энергии формирования самой границы, так и для энергии связи водорода с этим типом дефекта.
6. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию явления водородной деградации, атомные процессы этого макроскопического явления до сих пор не до конца объяснены.

В связи с вышеизложенным 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 железа, 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.

Глава 2

Методика исследования

Экспериментальное изучение вопроса о взаимодействии водорода с дефектами в металле не всегда представляется возможным ввиду множества технологических трудностей. Теоретическое же описание данной проблемы подразумевает решение уравнения Шредингера для ядер и электронов, составляющих рассматриваемую систему, а это примерно 10^{24} частиц/см³, что является неразрешимой задачей. В связи с этим в последние годы все большее развитие и эффективное применение при изучении свойств твердых тел, в том числе сплавов сталей [183], получили так называемые первопринципные методы моделирования, основанные на теории функционала плотности (DFT). Одним из всемирно известных программных пакетов, в котором выполняется моделирование из первых принципов, является WIEN2k. 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. В его основе лежит полнопотенциальный метод линеаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW), который является одним из наиболее точных методов расчета электронной структуры кристаллов в рамках теории функционала плотности [184, 185]. В связи со всем вышесказанным, для выполнения исследования взаимодействия атома водорода с дефектами структуры железа был выбран именно этот программный пакет.

2.1. Теория функционала плотности

Как уже было отмечено в первой главе, теория функционала плотности (англ. density functional theory, DFT) — метод расчета электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии. Этот метод используют для проведения моделирования электронных свойств молекул, твердых тел, поверхностей, кластеров, микро- и наноструктур и других пространственно-неоднородных систем.

Главное отличие DFT от традиционных методов определения электронной структуры (например, метода Хартри-Фока) состоит в том, что для описания системы вместо многоэлектронной волновой функции используют электронную плотность. Это приводит к значительному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трех пространственных координат.

Для того чтобы свести трудноразрешимую задачу об описании нескольких взаимодействий электронов в статическом внешнем поле к более простой задаче о независимых электронах, движущихся в некотором эффективном потенциале, используют формализм Кона-Шэма [185], в рамках которого эффективный потенциал является совокупностью статического потенциала атомных ядер и кулоновских эффектов (обменное взаимодействие и электронная корреляция). Именно аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии представляют собой основную сложность метода DFT в формулировке Кона-Шэма.

В действительности, истинный вид обменно-корреляционного функционала может быть определен только для однородного электронного

газа, когда электронная плотность в любой точке пространства постоянная. Несмотря на это, существующие приближения позволяют рассчитать ряд физических величин с достаточной точностью. В физических приложениях наиболее распространены следующие приближения: приближение локальной плотности (LDA) [186, 187] и обобщенное градиентное приближение (GGA) [188].

Метод теории функционала плотности для проведения исследования в области физики твердого тела широко применяется начиная с 1970-х годов. В некоторых случаях использование простого приближения локальной плотности приводит к результатам, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, при этом достаточно невысока вычислительная сложность метода в отличие от других подходов решения многочастичных задач в квантовой механике. Однако в течение длительного времени точность метода была недостаточной для проведения расчетов в области квантовой химии, пока в 1990-х годах не были сделаны заметные изменения описания обменно-корреляционного функционала, которые позволили получить приемлемый баланс между точностью и вычислительными затратами расчетов. В настоящее время метод теории функционала плотности является главным подходом в квантовой механике и квантовой химии.

2.2. Метод линеаризованных присоединенных плоских волн

Метод линеаризованных присоединенных плоских волн основан на ячеечных методах расчета зонной структуры, фундаментом которых является идея о том, что в плотноупакованных кристаллах ячейка Вигнера-Зейтца похожа по форме на сферу, и поэтому вблизи атомного узла потенциал должен быть приблизительно сферически-симметричным.

Метод линеаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) [189] – это метод решения уравнений Кона-Шэма для плотности основного состояния, полной энергии и энергетических зон в многоэлектронной системе (в кристалле) с помощью введения базиса, который специально подобран для этой задачи.

Этот выбор достигается с помощью разбиения ячейки на неперекрывающиеся атомные сферы с центром в узлах кристаллической решетки (MT-сфера) и междуузельную область (рис. 2.1).

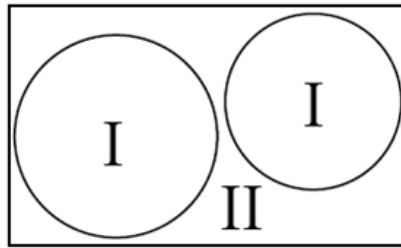


Рис. 2.1. Разбиение ячейки на атомные сферы (I) и междуузельную область (II).

Внутри сферы потенциал предполагается сферически-симметричным, и соответствующая волновая функция для данной энергии может быть разложена по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$:

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \sum_{lm} [A_{lm\mathbf{k}_n} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm\mathbf{k}_n} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.1)$$

где $u_l(\mathbf{r}, E_l)$ – это первоначальное решение радиального уравнения Шредингера, соответствующее энергии E_l ; $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$ – производная по энергии, вычисленная при E_l ; A_{lm} и B_{lm} – коэффициенты.

Линейная комбинация $u_l(\mathbf{r}, E_l)$ и $\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)$ линеаризует радиальную функцию. Коэффициенты A_{lm} и B_{lm} являются функциями от \mathbf{k}_n и определяются из тех соображений, что эта базисная функция совпадает с плоской волной, соответствующей базисной функции междуузельной области. Функции u_l и \dot{u}_l получают путем численного интегрирования радиального уравнения Шредингера по радиальной сетке внутри сферы.

Вне сфер потенциал постоянен, поэтому базисные волновые функции здесь могут быть выбраны в виде плоских волн:

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}}, \quad (2.2)$$

где $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$; \mathbf{K}_n – вектор обратной решетки; \mathbf{k} – волновой вектор внутри первой зоны Бриллюэна. Каждая плоская волна присоединена к атомоподобной функции в каждой атомной сфере.

Решения уравнения могут быть разложены по этому комбинированному базису согласно линейному вариационному методу:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n c_n \phi_{\mathbf{k}_n}, \quad (2.3)$$

где c_n – коэффициенты, определяющиеся с помощью вариационного принципа Релея-Ритца. Сходимость этого базиса контролируется параметром обрезания $R_{\text{mt}} K_{\text{max}}$, где R_{mt} – наименьший радиус атомной сферы, K_{max} – модуль наибольшего вектора \mathbf{K} (2.3).

Для того, чтобы улучшить гибкость базиса и учесть промежуточные и валентные уровни можно добавить дополнительные базисные функции, которые не зависят от k_n . Такие функции называются локальными орбиталями (LO) и представляют собой комбинацию двух радиальных функций различных энергий (например, для энергии уровней 3s и 4s) и одной производной от энергии для одной из этих функций:

$$\varphi_{lm}^{LO} = [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} u_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\hat{r}). \quad (2.4)$$

Коэффициенты A_{lm} , B_{lm} и C_{lm} определяются из условий нормировки базисных функций и равенства их нулю на границе сферы.

Но при таком выборе базисных функций путь поиска решения является не самым эффективным. Для того чтобы устранить данную проблему

добавляют одну локальную орбиталь, которая обеспечивает достаточную вариационную гибкость радиальных базисных функций:

$$\varphi_{k_n} = \sum_{lm} A_{lm,k_n} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.5)$$

$$\varphi_{lm}^{lo} = [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{r}). \quad (2.6)$$

Таким образом, потенциал представляется в следующем виде:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}), & \text{внутри сферы} \\ \sum_{K} V_K e^{iK \cdot r}, & \text{снаружи сферы} \end{cases} \quad (2.7)$$

Аналогичное разложение используется и для зарядовой плотности. Поскольку такой способ построения потенциала включает не только представление о свободных электронах, которые распространяются в пространстве между сферами, но также и влияние сильных ионных потенциалов, то он является универсальным и применим практически для любых металлов и сплавов. Поэтому его широко используют для расчета зонной структуры твердых тел.

2.3. Приближение локальной спиновой плотности

Приближение локальной спиновой плотности (англ. local spin density approximation, LSDA) в рамках теории функционала плотности [186, 187] является эффективной и точной схемой решения многоэлектронной задачи для кристаллов (с неподвижными ядрами). Важную роль в данном приближении играют спиновые плотности $\rho^\sigma(\mathbf{r})$, в терминах которых полная энергия представляется в виде:

$$E_{tot}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = T_s(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{ee}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{Ne}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{NN}, \quad (2.8)$$

где $T_s(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ — кинетическая энергия невзаимодействующих частиц; $E_{ee}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ — энергия электрон-электронного взаимодействия; $E_{Ne}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ — энергия ион-электронного взаимодействия; $E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ — обменно-корреляционная энергия; E_{NN} — энергия ион-ионного взаимодействия.

Основная мысль LSDA состоит в том, что обменно-корреляционную энергию можно представить в следующем виде:

$$E_{xc} = \int \mu_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \cdot [\rho \uparrow + \rho \downarrow] dr, \quad (2.9)$$

где μ_{xc} — локальная плотность обменно-корреляционной энергии.

Спиновые плотности можно представить как

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i,k} \rho_{ik}^\sigma |\chi_{ik}^\sigma(r)|^2, \quad (2.10)$$

Здесь ρ_{ik}^σ — числа заполнения, такие что $0 \leq \rho_{ik}^\sigma \leq 1/\omega_k$, где ω_k — вес точки k , который зависит от симметрии. Вариация полной энергии дает выражение Кона–Шэма (в атомных единицах),

$$[-\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc}^\sigma] \chi_{ik}^\sigma(r) = \varepsilon_{ik}^\sigma \chi_{ik}^\sigma(r), \quad (2.11)$$

которое может быть решено, в чем и состоит основная вычислительная задача. Эти соотношения должны решаться методом самосогласования итеративно, поскольку для поиска орбиталей Кона–Шэма необходимо знать потенциал, который зависит от спиновой плотности и, соответственно, от орбиталей.

Из практики расчетов известно, что LSDA дает энергию ионизации атомов, энергию диссоциации молекул и энергию связи твердых тел с неплохой точностью, обычно 10-20 %. В то же время, длины связей и, следовательно, геометрическое строение молекул и твердых тел получаются в LSDA, как правило, с гораздо более высокой точностью порядка 1 %.

2.4. Приближение обобщенного градиента плотности

Приближение обобщенного градиента плотности (англ. generalized gradient approximation, GGA) [190] является усовершенствованием приближения локальной спиновой плотности (LSDA), поскольку в данном приближении учитывается вклад от бесконечно малого объема, который зависит не только от локальной плотности в этом объеме, но и от плотности в соседних элементах. Таким образом, в обменно-корреляционной энергии также учитывается вклад градиента плотности:

$$E_{xc} = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr. \quad (2.12)$$

В отличие от LSDA, в которой функция локальной плотности обменно-корреляционной энергии определяется однозначно, в приближении обобщенного градиента существует некоторая свобода для выбора градиента плотности. Поэтому есть несколько версий GGA метода, например PBE [188], PKZB [191], TPSS [192] и другие, отличающиеся друг от друга реализацией вариационного принципа. Важным достижением [193] приближения GGA является корректное воспроизведение ферромагнитного основного состояния ОЦК-железа в отличие от приближения LSDA, в котором наиболее стабильной является немагнитная ГЦК-фаза железа. Использование GGA приближения дает хорошие результаты при расчете геометрии и энергии основного состояния не только кристаллов, но и молекул, а также позволяет более точно прогнозировать свойства 3d металлов, нежели LDA [194].

2.5. Параметры моделирования

Как уже отмечалось выше, в программном пакете WIEN2k [195] используется метод линейаризованных присоединенных плоских волн. Для идеальных кристаллов расчет зонной структуры можно осуществить для

одной ячейки кристалла, используя трансляционную симметрию решетки. Поэтому для моделирования данных систем используют периодические суперячейки. Суперячейка представляет собой растранированную в пространстве элементарную ячейку, например для ОЦК сплавов элементарная ячейка состоит из 2 атомов, а для ГЦК из 4 атомов. Суперячейка содержит дефект, окруженный областью идеального кристалла. На нее накладываются периодические граничные условия, так что суперячейка многократно повторяясь заполняет все пространство. Таким образом, система представляет кристалл с бесконечным множеством периодически повторяющихся дефектов, между которыми может возникнуть определенное взаимодействие. Поэтому при построении суперячейки для моделирования дефекта структуры необходимо брать достаточное число частиц, чтобы исключить влияние дефектов друг на друга. Если суперячейка содержит N атомов, тогда концентрация одного дефекта в данной системе будет равна $\frac{1}{N}$, то есть чем больше частиц содержит суперячейка, тем меньше концентрация дефекта.

В программном пакете WIEN2k при моделировании запускается самосогласованный цикл, который состоит из нескольких этапов. На первом этапе на основе первоначальной плотности заряда генерируется потенциал. Далее вычисляются валентные связи (определяются их собственные значения и собственные вектора). На основе собственных векторов рассчитываются валентные плотности заряда и затем вычисляются энергия основного состояния и полная плотность заряда в системе. На завершающем этапе сравниваются значения полученной и первоначальной плотностей. Если условие сходимости выполняется, то программа завершает выполнение цикла, в противном случае полученное значение принимается за первоначальное, и вновь запускается цикл. В качестве критерия сходимости выбираются сходимость по энергии, по заряду и по силам. Точность, с

которой будут сравниваться полученные значения энергии, заряда и сил, указывается пользователем. Насколько быстро и точно будет сходиться каждый расчет зависит от выбора параметров моделирования. В данном программном пакете таких параметров несколько.

Одним из таких параметров является количество k -точек n_k . Это величина характеризует дискретную сетку, используемую для численного интегрирования по зоне Бриллюэна. Чем больше это значение, тем больше точек учитывается при интегрировании, тем выше точность, но дольше расчет. Необходимо добиться того, чтобы при дальнейшем увеличении количества k -точек энергия системы изменялась незначительно, не более 0,01 эВ.

Также на точность полученных результатов влияет выбор приближения для расчета обменно-корреляционного вклада в полную энергию. В зависимости от исследуемой системы нужно выбирать тот или иной способ описания обменно-корреляционного функционала. В программном пакете WIEN2k есть несколько доступных приближений: приближение локальной спиновой плотности (LSDA), приближение обобщенного градиента плотности GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96 и Wu-Cohen 2006) и др. Для систем 3d металлов наиболее точным является GGA, он лучше всего описывает магнитные свойства данных материалов.

Другим важным параметром является радиус МТ-сферы R_{mt} – радиус атомной сферы с центром в узле кристаллической решетки, внутри сферы потенциал сферически-симметричный. Если радиус будет слишком мал, то область, где потенциал все еще сферически-симметричный, не будет захвачена, что снизит точность вычислений. Аналогично для слишком большого радиуса R_{mt} . Здесь также необходимо добиться того, чтобы дальнейшее увеличение R_{mt} не приводило к значительным изменениям энергии и не происходило перекрывание атомных сфер.

Следующим параметром является величина K_{\max} , которая ограничивает используемый базис плоских волн. При увеличении R_{mt} область, описываемая плоскими волнами уменьшается, а, следовательно, уменьшается параметр K_{\max} , и наоборот. Поэтому логично в качестве параметра брать произведение $R_{\text{mt}}K_{\max}$.

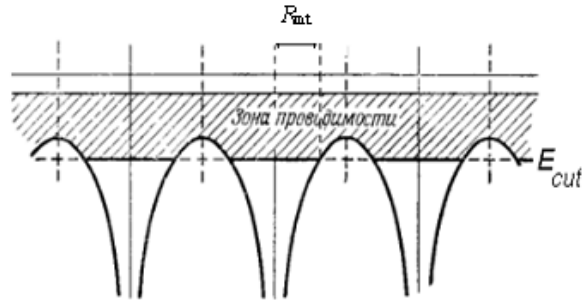


Рис. 2.2. Энергия обрезания

Другим немаловажным параметром является энергия обрезания E_{cutoff} , которая является критерием разделения валентных орбиталей от основного состояния (рис. 2.2). Из рисунка видно, что понижение энергии разделения приводит к уменьшению минимального значения R_{mt} . При изменении энергии разделения с -6 до -7 Рб происходит включение в валентное состояние низкорасположенных полуостовных $3s$ -состояний, при этом разница между полным зарядом остова и зарядом остова в сфере уменьшается с $0,00214$ до $8 \cdot 10^{-9}$ [196], что повышает точность расчетов.

После выбора оптимальных параметров моделирования необходимо произвести объемную и структурную оптимизацию. Как известно, основное состояние системы соответствует минимуму энергии. При изменении параметров решетки мы получаем зависимость энергии системы от объема ячейки. Эта зависимость представляет собой кривую наподобие параболы (ветви вверх), где вершиной этой параболы является равновесный объем ячейки, соответствующий минимальной энергии системы (рис. 2.3). Чем лучше подобраны параметры моделирования, тем точнее равновесный

параметр.

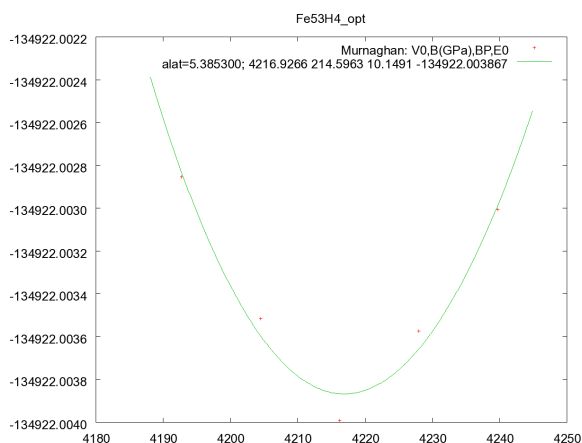


Рис. 2.3. Зависимость полной энергии системы Fe_{53}H_4 от объема ячейки

В программном пакете WIEN2k предусмотрена опция, которая автоматически определяет положение равновесия отдельных атомов (подчиняясь ограничениям пространственной симметрии). Метод минимизации является стабильным, эффективным и не слишком полагается на входные данные пользователя. При вызове функция сначала создает первоначальную оценку гессиана, основанную как на сложности, так и на информации о порядке связи, предоставленной пользователем. Вместо того, чтобы использовать полный гессиан непосредственно, обычно работают с факторизацией Холецкого. Это автоматически гарантирует, что гессиан остается положительно определенным, и помогает более просто с точки зрения вычисления инверсии получить направление, в котором будут смещаться атомы. Программа делает шаги в том направлении, которое считает (с помощью внутренней логики) приемлемым, при условии, что эти шаги меньше, чем так называемый «радиус доверительной области». После удачного шага (например, энергия значительно уменьшилась) она расширяет доверительную область, после неудачного – уменьшает ее. Самосогласованный цикл продолжается до тех пор пока не будет удовлетворен критерий сходимости (по умолчанию $0,025 \text{ эВ}/\text{Å}$).

Выбор оптимальных параметров и проведение объемной и структурной релаксации позволяют определить для основного состояния конкретной системы с высокой точностью магнитный момент на атоме каждого компонента, плотность состояний, зонную структуру, полную энергию системы, фоновый спектр, объемный модуль упругости и оптические свойства.

Выводы

В настоящее время метод теории функционала плотности является основным методом исследования при квантово-механическом моделировании материалов в квантовой механике и в квантовой химии. Применение метода линеаризованных присоединенных плоских волн в рамках DFT позволяет наиболее достоверно воспроизводить основные свойства металлов и сплавов. А программный пакет WIEN2k, в котором реализован данный метод, дает высокую точность полной энергии системы в основном состоянии при надлежащем выборе параметров моделирования и выполнении структурной оптимизации.

Глава 3

Моделирование комплексов водород-вакансия (VH_n) в ОЦК-железе

Как уже отмечалось, существенную роль в процессах взаимодействия водород-металл играет захват атомов водорода дефектами. Данный раздел посвящен его взаимодействию с точечными дефектами — вакансиями.

Существование притяжения между вакансиями и атомами водорода в α -железе отмечено в ряде исследований [142, 197]. Оказалось, что в одной вакансии могут накапливаться до шести атомов водорода [143]. Подобное взаимодействие приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [162, 198]. Поэтому в данной части работы были поставлены две основные задачи. Во-первых, проанализировать энергии комплексов вакансия–атомы водорода при различном количестве последних и при различных вариантах их расположения внутри вакансии, а во-вторых, построить на этой основе статистико-термодинамическое описание ОЦК-твердого раствора Fe–H, содержащего вакансии, и описать количественно возрастание равновесной концентрации последних, связанное с образованием различных комплексов водород-вакансия.

3.1. Определение оптимальных параметров моделирования

Для моделирования взаимодействия водорода с вакансией была выбрана суперячейка состоящая из 54 атомов железа, которая получается из трижды транслированной в каждом направлении элементарной ячейки ОЦК-железа из 2 атомов. Для моделирования вакансии был удален атом приблизительно в центре суперячейки. Размер такой системы считается достаточным для

моделирования взаимодействия малых примесей водорода с вакансией [6, 161]. Однако, из-за малого размера атома водорода, могут существовать несколько метастабильных конфигураций комплекса H-моновакансия. Таким образом, атомные конфигурации должны проверяться очень тщательно, при этом нужно учитывать и принцип симметрии. Помимо этого немаловажным в определении взаимодействия водород с вакансией является и магнитное состояние окружающей матрицы. Ввиду всего вышесказанного, целью данного раздела является определение оптимальных параметров моделирования данной системы для уточнения результатов, представленных в других работах.

Для расчетов использовался мощный вычислительный комплекс «Торнадо»-ЮУрГУ [199], который позволяет моделировать достаточно большие системы. В соответствии с данными, представленными во второй главе для ОЦК-железа, энергия обрезания E_{cutoff} , которая является критерием разделения валентных орбиталей от основного состояния, была выбрана равной -7 Рб. В качестве способа описания обменно-корреляционного функционала было использовано приближение обобщенного градиента плотности GGA-PBE96, которое адекватно воспроизводит фазу железа и его магнитное состояние, что подробно описано в статье [193]. Критерием сходимости расчетов были использованы воспроизведение полной энергии и заряда с точностью более 10^{-4} Рб и $10^{-4} e^-$, соответственно.

В первую очередь было необходимо найти параметры моделирования для чистого α -Fe. Для этого были проведены тестовые расчеты элементарной ячейки ОЦК-железа, состоящей из 2 атомов. Сначала была выполнена оптимизация количества k -точек, так как этот параметр не зависит от других. Были взяты значения, задаваемые для ОЦК-железа по умолчанию: $a=2,863 \text{ \AA}$, $R_{\text{mt}}=1,9 \text{ a.e.}$, $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}=7,0$. Количество k -точек равно количеству

узлов сетки, разбивающей первую зону Бриллюэна в обратном пространстве. В нашем случае количество k -точек последовательно принимало значения $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и т.д. вплоть до 4913. На рис. 3.1 представлен график зависимости полной энергии системы от количества k -точек.

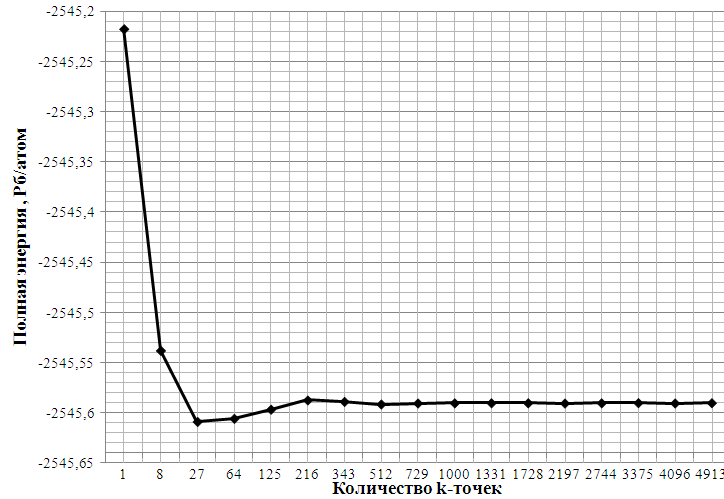


Рис. 3.1. Зависимость полной энергии системы от количества k -точек

Как видно из рис. 3.1, увеличение k -точек выше 512 не приводит к изменению величины полной энергии, следовательно, оптимальным значением является $n_k=512$.

После выбора количества k -точек, при фиксированном значении $n_k=512$ был оптимизирован параметр $R_{mt}K_{max}$, значение которого контролирует сходимость. График зависимости энергии системы от значения $R_{mt}K_{max}$ представлен на рис. 3.2.

При значении $R_{mt}K_{max} > 9,5$ энергия системы практически не изменяется, поэтому оптимальным значением данного параметра является $R_{mt}K_{max} = 9,5$, или $K_{max} = 5,0$ а.е.⁻¹.

В большинстве работ отсутствует объяснение причины выбора того или иного значения параметра R_{mt} для атома железа. Считается, что наиболее важной характеристикой является параметр $R_{mt}K_{max}$. Необходимо было понять, из каких же предположений нужно брать тот или иной

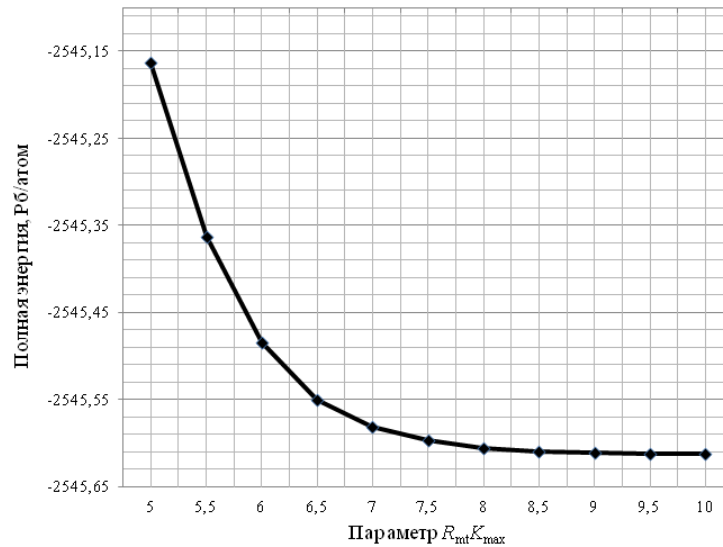


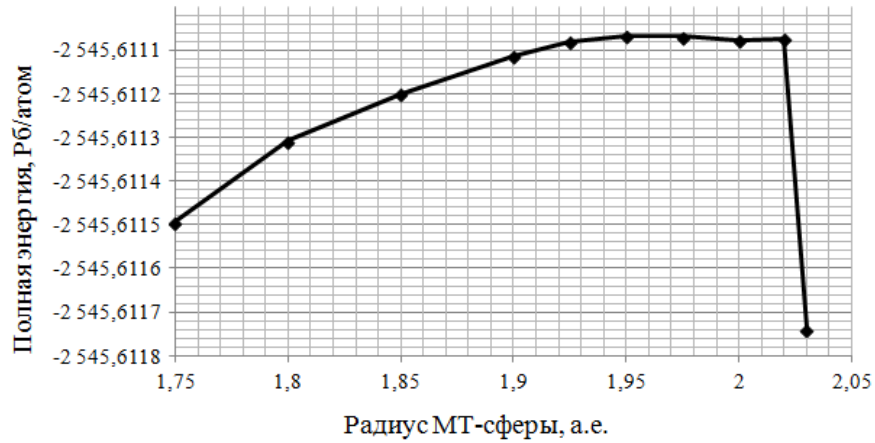
Рис. 3.2. Зависимость полной энергии системы от $R_{mt}K_{max}$

R_{mt} . Для этого с ранее оптимизированными параметрами были получены зависимости полной энергии системы и магнитного момента от R_{mt} . Результаты представлены в виде графиков (рис. 3.3).

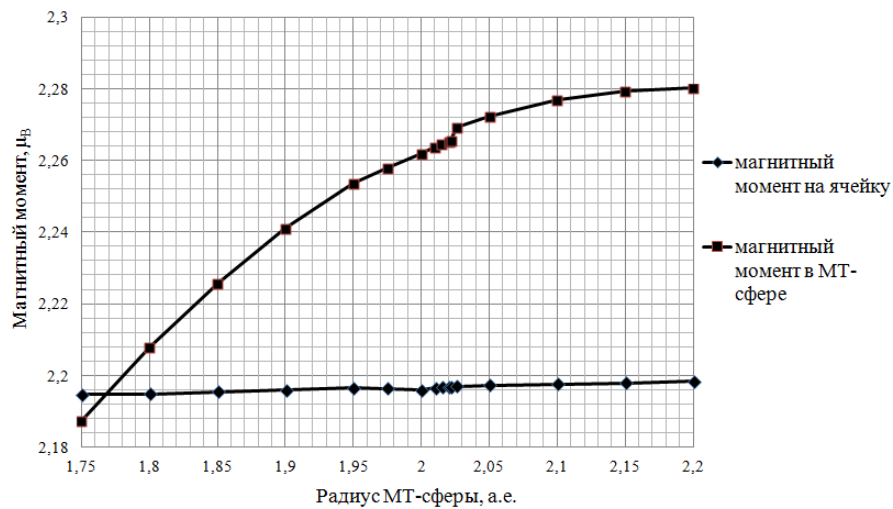
Из рис. 3.3 видно, в точке 2,02 происходит резкий скачок энергии в пределах 1 мРб. В этой же точке происходит скачок магнитного момента. Таким образом, наиболее оптимальными являются значения параметра $R_{mt}=1,85 \div 2,02$ а.е., при которых энергия изменяется плавно. Поэтому для дальнейших расчетов было выбрано значение 2,0 а.е.

При полученных значениях параметров проведена серия расчетов, позволяющая определить параметр решетки равновесной структуры ОЦК-железа (рис. 3.4). Как видно из рис. 3.4, значение параметра $a=2,842 \text{ \AA}$ является равновесным, что приблизительно на 1% меньше экспериментального значения ($2,86 \text{ \AA}$) [200]. Данной равновесной структуре соответствует магнитный момент равный $2,2 \mu_B$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $2,22 \mu_B$ [200].

При данном выборе параметров обеспечивается наилучшая согласованность с экспериментом по равновесному параметру решетки



а)



б)

Рис. 3.3. Зависимости полной энергии системы (а) и магнитного момента (б) от R_{mt}

при высокой точности определения магнитного момента.

Поскольку при переходе в обратное пространство размер первой зоны Бриллюэна тем меньше, чем больше элементарная ячейка, то чем больше атомов в ячейке, тем меньше количество k -точек необходимо использовать при интегрировании зон Бриллюэна, чтобы получить заданную точность как в магнитном, так и в немагнитном случаях. Поэтому для суперячейки ОЦК-железа, состоящей из 54 атомов были проведены аналогичные расчеты полной энергии от n_k (рис. 3.5).

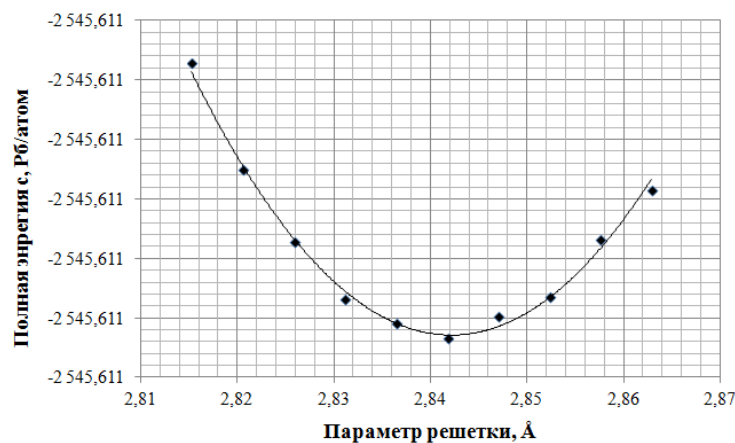


Рис. 3.4. Зависимость энергии системы от параметра решетки

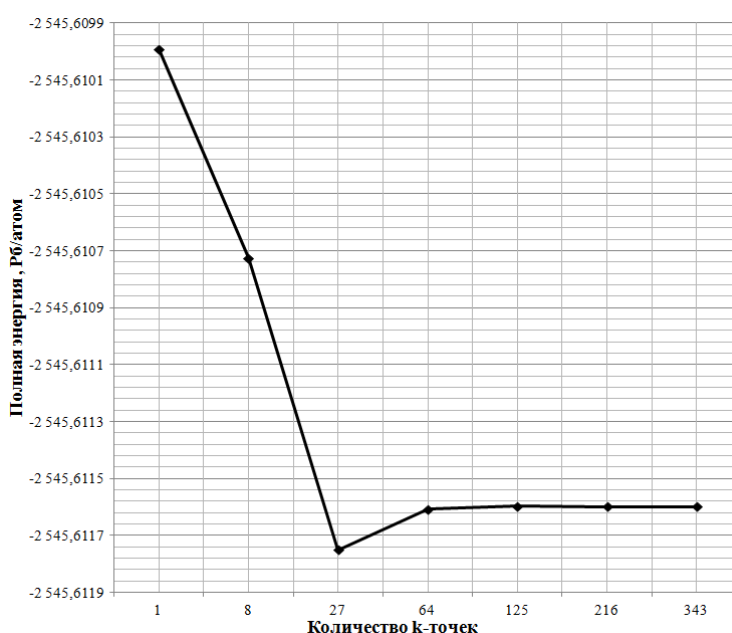


Рис. 3.5. Зависимость полной энергии системы от количества k -точек

Как видно из графика при 27-64 k -точек наблюдается сходимость полной энергии, дальнейшее же увеличение количества k -точек приводит к отклонениям полной энергии на величину порядка критерия сходимости. Поэтому нет необходимости использовать слишком большое n_k , что может значительно сократить время выполнения вычислений и снизить нагрузку на ресурсы вычислительного кластера.

При проведении расчетов полной энергии для системы водород-вакансия необходимо обосновать выбор величины радиуса МТ-сферы атома водорода.

Ввиду того, что атом водорода помещается в узкую пору решетки матрицы, разумным выбором будет являться значение указанного радиуса в пределах от $0,28 \text{ \AA}$ ($0,53 \text{ а.е.}$ - ковалентный радиус) до $0,46 \text{ \AA}$ ($0,87 \text{ а.е.}$ - металлический радиус). Следуя работе [163], было выбрано значение радиуса МТ-сферы водорода равным $0,37 \text{ \AA}$ ($0,7 \text{ а.е.}$). Расчеты показали, что при изменении параметра R_{mt} для водорода с $0,37 \text{ \AA}$ ($0,7 \text{ а.е.}$) до $0,45 \text{ \AA}$ ($0,85 \text{ а.е.}$) полная энергия системы изменяется менее чем на $0,01 \text{ эВ}$, и, следовательно, выбранное значение позволяет получить результаты с высокой точностью.

3.2. Ферромагнитное состояние ОЦК-железа

Все вычисления проводились для ферромагнитного состояния ОЦК-Fe с использованием 27 k -точек в неприводимой области зоны Бриллюэна [201]. При этом радиус МТ-сферы R_{mt} был равен $2,0 \text{ а.е.}$ и $0,7 \text{ а.е.}$ для железа и водорода [163], соответственно, $K_{\text{max}}=5,0 \text{ а.е.}^{-1}$, $E_{\text{cutoff}}=-7,0 \text{ Рб}$ (340 эВ) [202].

При образовании вакансии равновесный объем суперячейки может изменяться. Поэтому релаксация атомной структуры суперячейки проводилась в два этапа. На первом этапе проводилось варьирование параметра кристаллической решетки (пять значений параметра, взятых вблизи равновесного значения для суперячейки Fe_{54} из 54 атомов для идеального кристалла α -железа). Для каждого из этих значений параметра решетки затем проводилась локальная релаксация структуры вблизи вакансии. В результате была построена зависимость полной энергии отрелаксированной структуры $\text{Fe}_{53} + \text{вакансия}$ от значения постоянной решетки рис. 3.6.

Как видно из графика, самое низкое значение энергии системы достигается вблизи значения параметра решетки $a = 2,84 \text{ \AA}$, что соответствует равновесному параметру решетки идеального кристалла

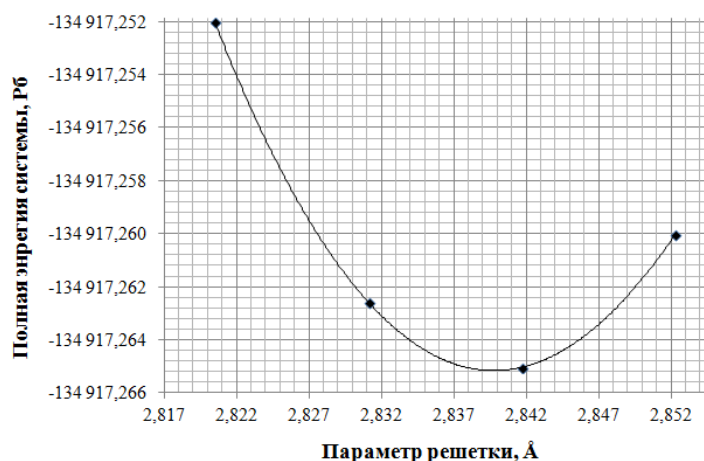


Рис. 3.6. Зависимость полной энергии отрелаксированной системы $\text{Fe}_{53} + \text{вакансия}$ от постоянной решетки

чистого железа Fe_{54} [202]. Таким образом, образование вакансии практически не изменяет равновесный объем Ω_0 ячейки, что согласуется с данными эксперимента [203], где было обнаружено, что изменение Ω_0 для ОЦК-железа не превосходит 2,5%. Однако происходит заметное локальное уменьшение объема для ячейки, образованной атомами железа, которые являются первым окружением для вакансии рис. 3.7.



Рис. 3.7. Схематическое изображение изменения объема ячейки, образованной атомами Fe, которые являются первым окружением вакансии: а) без вакансии, б) с вакансией

Расчет энергии образования вакансии для суперячейки, состоящей из N атомов железа и одной вакансии производился по следующей формуле:

$$E_{\text{vac}}^f(N) = E(N - 1, 1, \Omega) - \frac{N - 1}{N} E(N, 0, \Omega), \quad (3.1)$$

где $E(N, \nu, \Omega)$ - энергия структуры, содержащая N атомов и ν вакансий в равновесном объеме Ω . Как видно из формулы, энергия формирования вакансии представляет собой разность достаточно больших по значению величин, и от того насколько точно они будут определены, зависит точность полученного результата, а если учесть, что E_{vac}^f есть малая величина (порядка 2 эВ), то выбор оптимальных параметров играет существенную роль в этом вопросе.

При использовании значения $\Omega = \Omega_0$ энергия образования вакансии оказалась равной $E_{\text{vac}}^f(54) = 2,15$ эВ, что неплохо согласуется с экспериментальными значениями (1,6÷2,2 эВ) [62, 203]. Аналогичным образом была рассмотрена система и с немагнитным железом, когда атомы не обладают магнитным моментом. Результаты показали, что при формировании вакансии в данной структуре энергия не затрачивается, а выделяется, что приводит к разрушению материала. Следовательно, магнитное окружение вакансии играет важную роль.

Известно, что водород, растворяясь в ОЦК-железе, благодаря своему малому радиусу занимает тетраэдрические междоузлия в кристаллической решетке [6, 163, 166]. При моделировании комплекса вакансия-водород (VH) возникает задача определения равновесного положения атома водорода в ячейке с вакансией. Для этого были выбраны точки, лежащие на двух прямых, соединяющих центр вакансии с центрами соседних окта- и тетрапор (3.8).

На рисунке 3.9 (а) показана зависимость энергии системы от расстояния между атомом водорода и вакансией. Отчетливо видно, что водород смещается на расстояние $d = 0,23$ Å от центра октапоры в направлении к центру вакансии, что неплохо согласуется с данными эксперимента $0,4 \pm 0,1$ Å [142] (рис. 3.9 а). Это положение также соответствует минимальному магнитному моменту атома водорода (рис. 3.9 б). Отметим, что направление

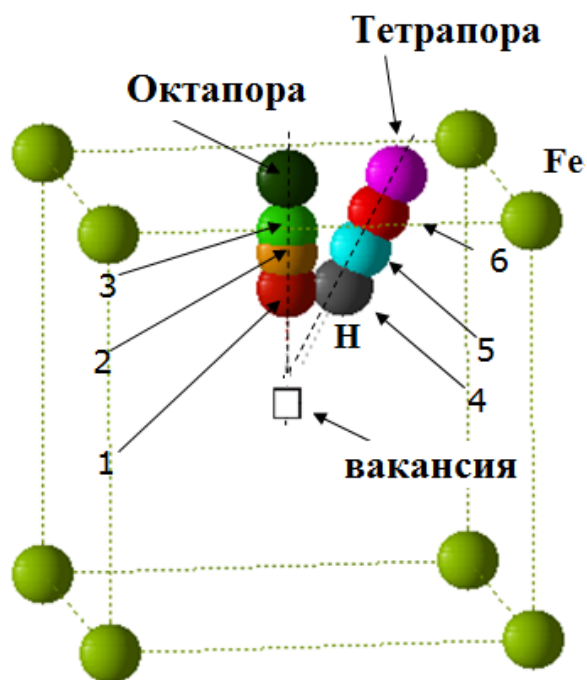
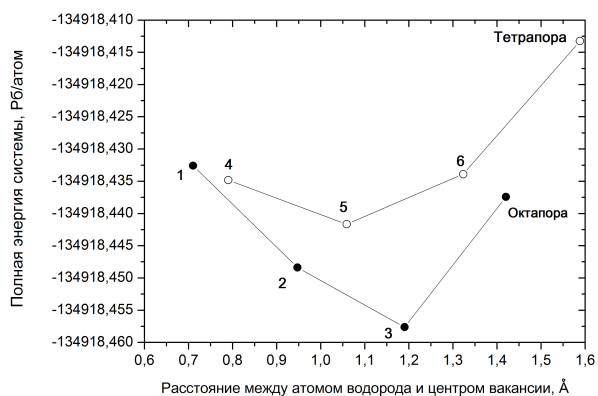


Рис. 3.8. Схематическое представление положения атома водорода (1,2,3,4,5,6) в ячейке с вакансией ОЦК-железа

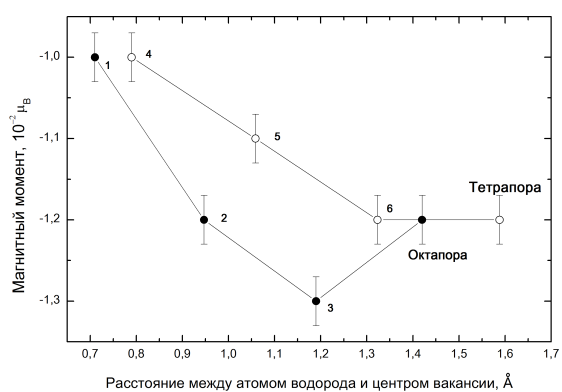
магнитного момента на атоме Н антипараллельно магнитному моменту на атомах Fe. Возможно, что точка равновесия для атома водорода определяется именно магнитным взаимодействием с окружающей матрицей.

Для выбора оптимального положения двух атомов водорода в комплексе VH_2 мы рассмотрели два варианта их размещения: симметричный, когда оба атома расположены вдоль прямой с вакансией, и асимметричный, когда атомы водорода и вакансия образуют прямой угол (рис. 3.11). В обоих случаях атомы водорода были расположены недалеко от центров октапор.

Результаты расчетов показали, что асимметричное расположение атомов водорода энергетически невыгодно. Поэтому в дальнейшем была проведена релаксация системы с VH_2 -комплексом при симметричном размещении атомов водорода. Были выбраны точки вдоль одной прямой, соединяющие два атома водорода и вакансию таким образом, что атомы водорода находились на одинаковых расстояниях от вакансии (рис. 3.12).



а)



б)

Рис. 3.9. Зависимость энергии (а) и магнитного момента на атоме водорода (б) от расстояния между атомом водорода и вакансией

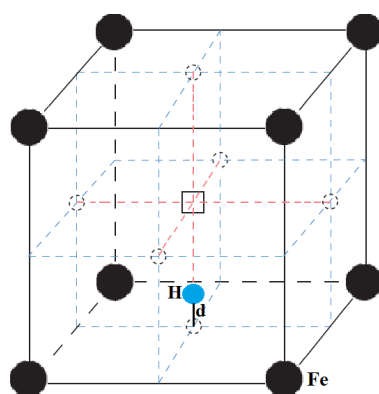


Рис. 3.10. Схематическое изображение положения атома водорода и октапоры

Был построен график зависимости энергии системы от расстояния между атомом водорода и вакансией (рис. 3.13). Видно, что равновесное

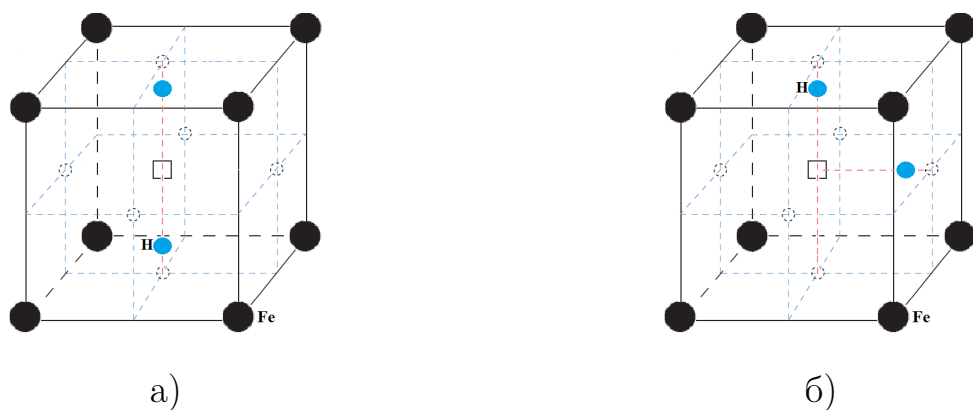


Рис. 3.11. Схематическое изображение атомов водорода в VH_2 : а) симметричное; б) несимметричное

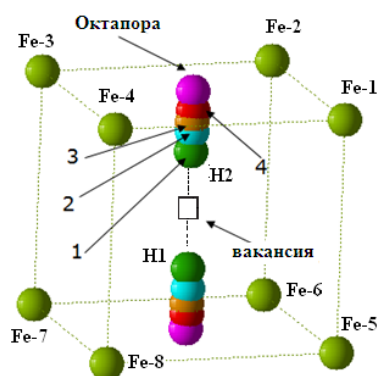


Рис. 3.12. Схематическое изображение положений (1,2,3,4) атомов водорода в ячейке с вакансией

положение водорода в вакансии сдвинуто от центра октапуры на расстояние $d=0,23 \text{ \AA}$. 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 образование молекулы водорода в вакансии не происходит.

Любопытно отметить, что локальные плотности состояний (DoS) для различных атомов железа, находящихся в первом окружении вакансии, ведут себя по разному вблизи энергии Ферми (рис. 3.14).

Этот эффект вызван тем, что размещаясь внутри вакансии атомы водорода лежат не точно на прямой вдоль направления оси z , а на линии,

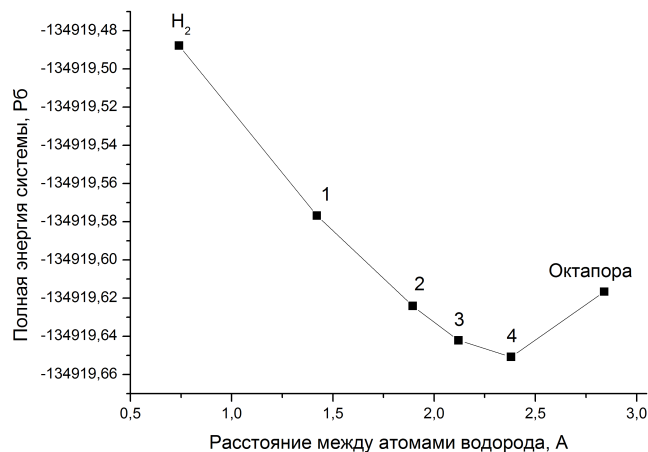


Рис. 3.13. Зависимость энергии суперячейки ОЦК-железа с внедренными атомами водорода от расстояния между ними

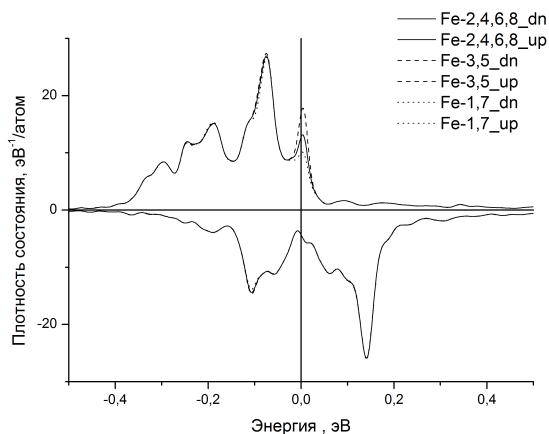


Рис. 3.14. Парциальная плотность состояний для системы с комплексом VN_2 на атомах железа, находящихся в первом окружении вакансии. Вертикальная сплошная линия обозначает уровень Ферми

слегка повернутой относительно этого направления (примерно на 10^{-4} рад), в плоскости проходящей через Fe-2,4,8,6 (рис. 3.12). При этом атом N_2 сдвигается в сторону Fe-3, а N_1 в сторону Fe-5, чем и объясняются различия в локальной плотности состояний. Малость отклонения пары водородных атомов от направления оси z , вызывающая столь заметные отличия в плотности электронных состояний, свидетельствует об очень

сильном взаимодействии (гибридизации) электронных состояний водорода с ближайшими атомами железа.

Для определения равновесного положения 3-5 атомов водорода в ячейке с вакансией были рассмотрены несколько структур (рис. 3.15).

Более детально были исследованы две наиболее низкоэнергетические конфигурации – (в) и (г) из рис. 3.15. Для системы с комплексом VH_3 существует два расстояния d_1 (расстояние между H_3 и соответствующим центром октапоры) и d_2 (расстояние между H_1 , H_2 и соответствующими центрами октапор) (рис.3.16(а)). В случае конфигурации рис. 3.15(в) угол α изначально между двумя атомами водорода (H_1 и H_2) и вакансией составлял 120° , после проведения релаксации системе с минимальной энергией соответствовало положение атомов водорода под углом 158° (рис. 3.16(б)).

Аналогичным образом для комплексов VH_4 и VH_5 рассматривали несколько конфигураций с использованием данных из оптимизированных расчетов VH_1 - VH_3 (рис. 3.15). Более детально была рассмотрена структура для 4 атомов водорода рис. 3.15(ж). Мы варьировали расстояние между атомами водорода и вакансией в пределах $0,75$ - $0,95$ Å с шагом $0,05$ Å. Конфигурация с минимальной энергией была отрелаксирована. Оптимальные структуры комплексов VH_4 и VH_5 изображены на рис. 3.15(з) и (м), соответственно.

Были построены графики зависимости положения атома водорода и объема первой координационной сферы вокруг вакансии от количества атомов водорода в моновакансии (рис. 3.17).

Как видно из рис. 3.17(а), расстояние d между атомом водорода и соответствующим центром октапоры в комплексах VH и VH_2 не изменяется ($d=0,23$ Å), а при $n \geq 3$ — уменьшается. Это подтверждает полученный в [6] вывод о том, что в данных комплексах при $n \geq 3$ проявляются

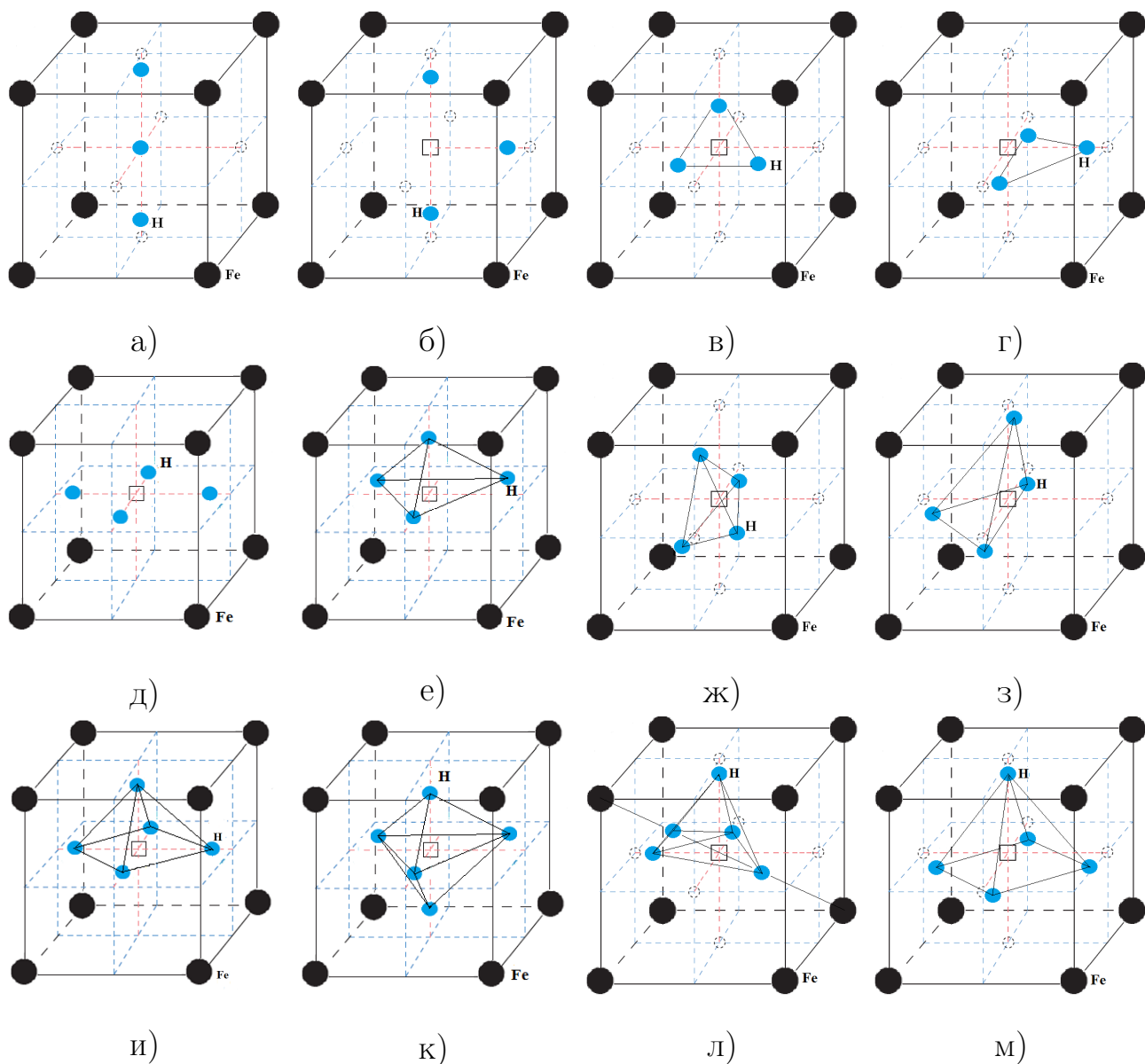


Рис. 3.15. Схематическое изображение атомов водорода в VN_{3-5} : а) вдоль одной прямой VN_3 ; б) напротив октаэдр VN_3 ; в) равносторонний треугольник в одной плоскости с вакансией VN_3 ; г) равнобедренный треугольник, не лежащий в одной плоскости с вакансией VN_3 ; д) напротив октаэдр в одной плоскости с вакансией VN_4 ; е) тетраэдр VN_4 ; ж) на главных диагоналях VN_4 ; з) оптимальная конфигурация VN_4 ; и) пирамида VN_5 ; к) группировка $VN_3+VN_2=VN_5$; л) VN_3+2 атома на главной диагонали = VN_5 ; м) оптимальная конфигурация VN_5

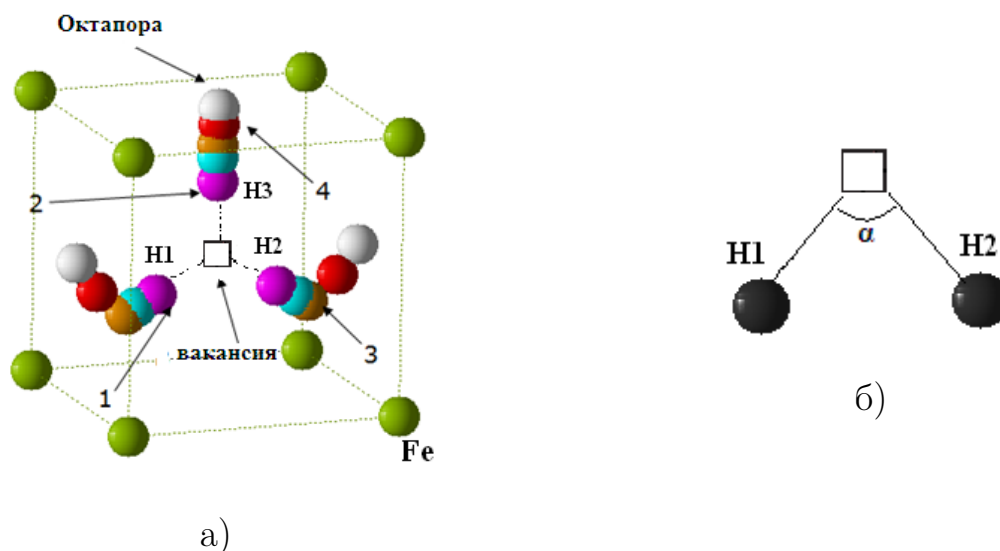


Рис. 3.16. Схематическое изображение атомов водорода: а) положения (1,2,3,4) в VH_3 ; б) угол между атомами водорода и вакансией в VH_3

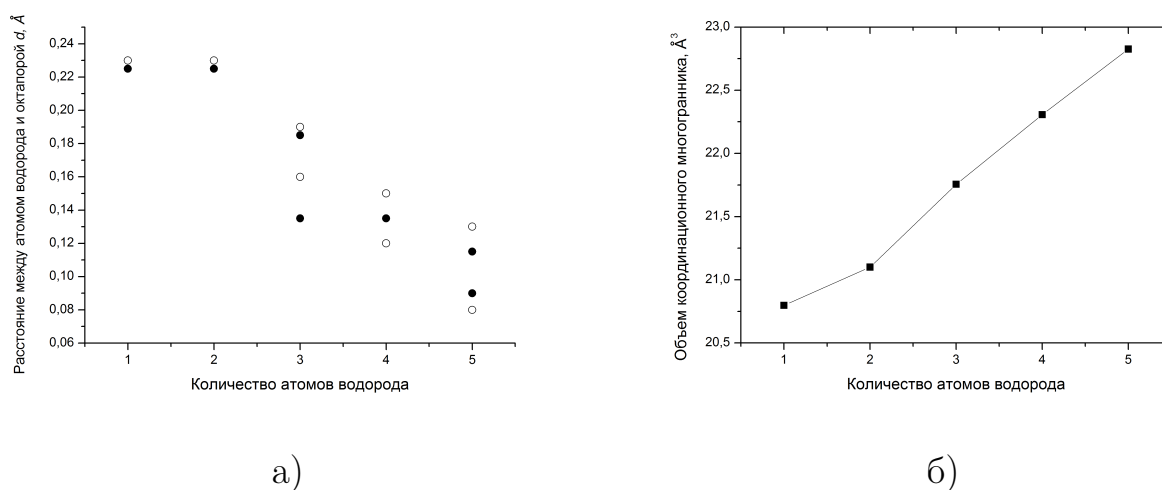


Рис. 3.17. а) График зависимости расстояния между атомами водорода и соответствующим центром октаэдра в VH_n -комплексах ($n=1,2,3,4,5$) от количества атомов водорода. Для комплекса водород-вакансия при $n=3\div 5$ показаны максимальное d_2 и минимальное d_1 расстояния (○- данная работа, ●- результаты [6]); б) график зависимости объема первой координационной сферы вокруг вакансии от количества атомов водорода в ней

эффекты отталкивания. Из рис. 3.17(б) видно, что с увеличением количества атомов водорода увеличивается объем. Атомы водорода стремятся занять место возле ближайших к вакансии октаэдр так, чтобы увеличился объем координационного многогранника вокруг вакансии, и при этом сохранилось

симметричное расположение атомов железа.

В большинстве работ по первопринципному моделированию взаимодействия Н с вакансией определяется энергия захвата водорода, поскольку именно эта величина известна экспериментально. Энергия захвата атома водорода вакансией - это энергия, которую получает система при образовании данного комплекса VH_n .

Указанная энергия определялась нами по следующей формуле:

$$E_{trap}(1, n) = E(1, n - 1, \Omega) - E(1, n, \Omega) + E(0, 1, \Omega) - E(0, 0, \Omega), \quad (3.2)$$

где $E(1, n, \Omega)$ - энергия системы, состоящей из 53 атомов железа и n атомов водорода, находящихся внутри вакансии в равновесном положении с объемом Ω ; $E(0, 1, \Omega)$ — энергия системы из 54 атомов железа и атома водорода в тетрапоре; $E(0, 0, \Omega)$ — энергия системы из 54 атомов чистого железа при равновесном объеме Ω . Энергия захвата водорода вакансией представляет собой разность достаточно больших по значению величин и от того, насколько точно будут определены они, зависит точность полученного результата. Отметим что $E_{trap}(1, n)$ есть малая величина (порядка 1 эВ), поэтому выбор оптимальных параметров играет значительную роль в этом вопросе. Результаты расчетов приведены в таблице 3.1 в сравнении с данными работы [6, 165] и имеющимися экспериментальными значениями.

Необходимо отметить, что энергия формирования комплекса VH_n при $n=1\div 5$ составила 1,87, 1,60, 1,54, 1,51, 1,51 эВ, соответственно. Таким образом, хотя полученные нами результаты несколько отличаются от данных работ [6, 165], основной вывод остается неизменным: энергия образования комплексов водород-вакансия 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 может свидетельствовать о

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

	STATE [6]	VASP [165]	Эксперимент[143]	Данная работа
VH , 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

возрастании отталкивающего взаимодействия.

Используя данные первопринципного моделирования комплексов Н-моновакансия, был предложен расширенный вариант термодинамической теории описания равновесных концентраций таких комплексов. Более подробное описание данной теории представлено в работе [204]. Результаты расчетов доли вакантных узлов, окруженных различным числом n атомов водорода, представлены на рис.3.18 для концентрации водорода 10^{-4} , что соответствует массовой концентрации 1,8 ppm.

Доля вакансий, содержащих 1, 2, 3 и более атомов водорода, значительно превышает долю одиночных вакансий, причем проявляется конкуренция между вакансиями с различным окружением. С понижением температуры преимущество последовательно получают комплексы VH_2 , VH_3 , а ниже 350...450 К почти все вакансии оказываются связанными с пятью атомами водорода (VH_5). Из графика рис. 3.18 видно, что взаимодействие с атомами водорода резко увеличивает равновесную концентрацию вакансий. С понижением температуры этот эффект усиливается и при 500 К может достигать 3...6 порядков. При более низких температурах значительной становится доля комплексов VH_4 и VH_5 , для которых энергия взаимодействия

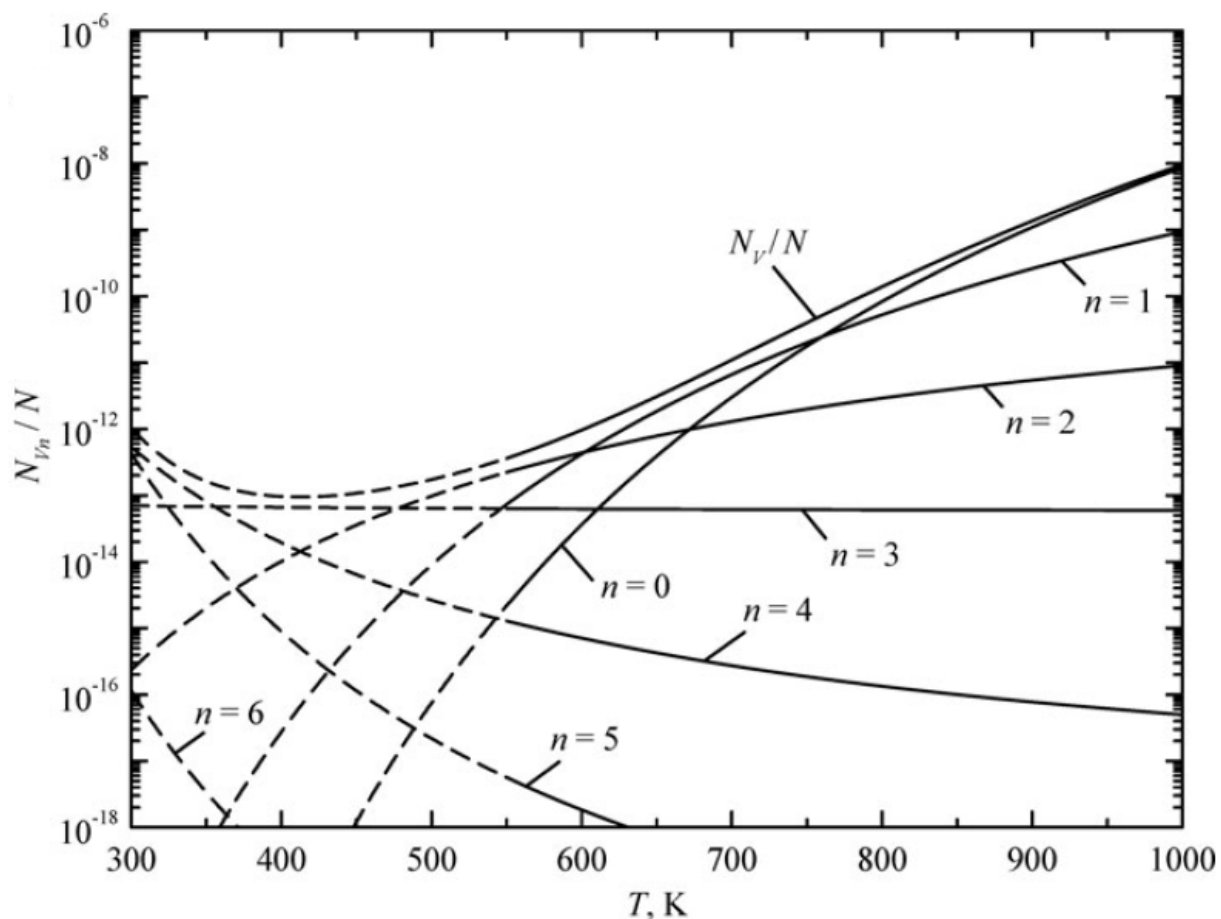


Рис. 3.18. Температурная зависимость доли вакансий с различным окружением атомов водорода, при общей концентрации водорода 10^{-4}

превышает по абсолютной величине энергию образования вакансии, так что снижение концентрации вакансий должно смениться ее ростом. Этот эффект резко усиливается с ростом общей концентрации водорода.

Важен также вопрос о том, какое количество атомов водорода могут связать вакансии. На рис. 3.19 показана температурная зависимость доли связанных атомов водорода среди всех атомов водорода в растворе ($x_{\text{H}}^{\text{V}}/x_{\text{H}}$). Видно, что она достаточно мала при всех концентрациях и температурах.

Таким образом, из результатов термодинамической модели следует, что с понижением температуры среднее количество атомов водорода в вакансии растет, а ниже 350...450 К почти все вакансии оказываются связанными в комплексы VH_5 . Это в свою очередь должно приводить к росту на

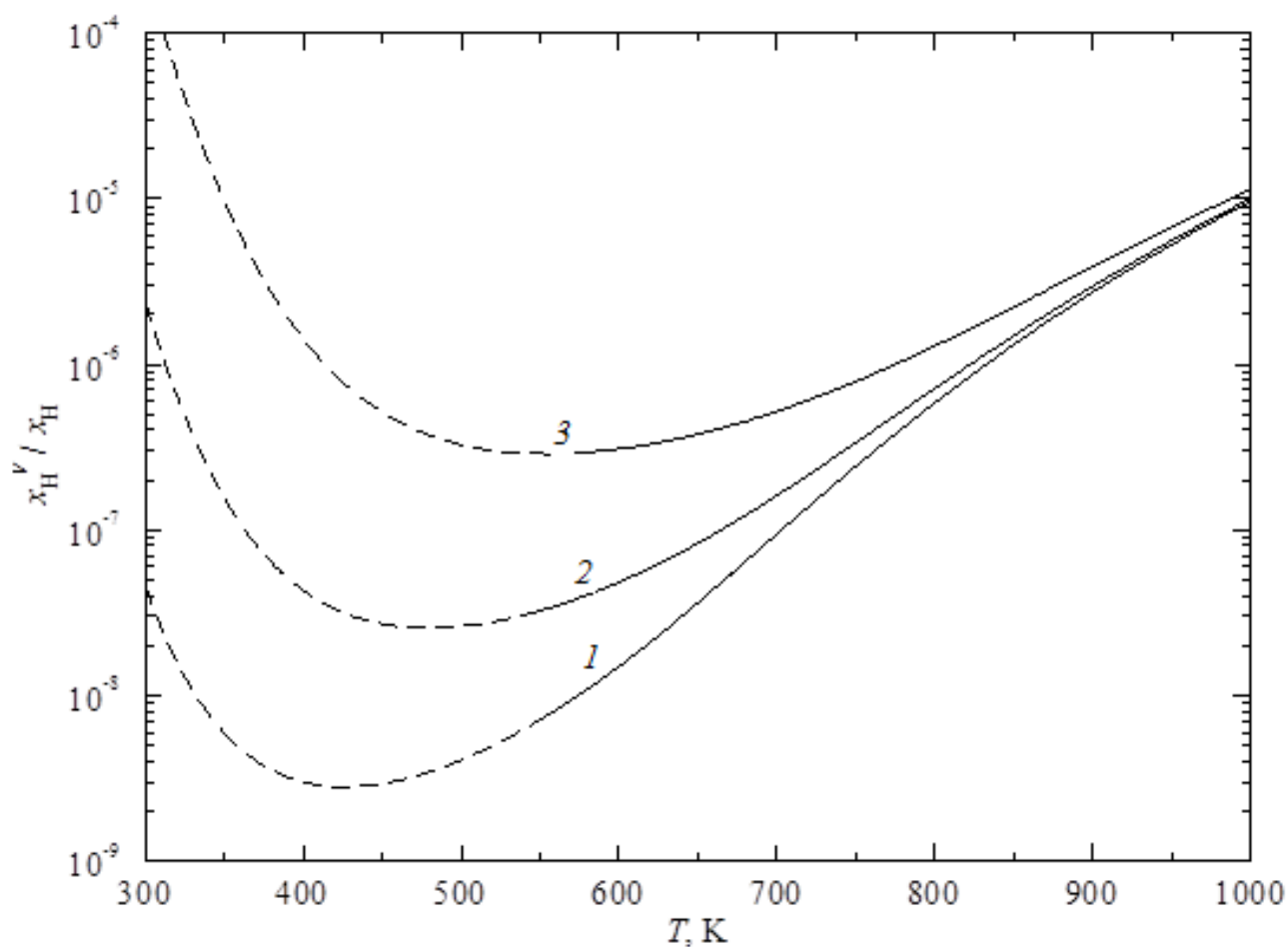


Рис. 3.19. Температурная зависимость доли связанных с вакансиями атомов водорода среди общего количества атомов водорода при концентрации последних x_H , равной: 1 — 10^{-4} ; 2 — $3 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-3}

несколько порядков концентрации самих вакансий, а ниже 400...500 К снижение равновесной концентрации вакансий может смениться ее ростом (в той мере, в какой образование вакансий при этих температурах возможно кинетически). В то же время равновесная концентрация вакансий остается намного меньше концентрации атомов водорода, поэтому можно сделать вывод, что эффективность вакансий как ловушек для атомов водорода в ферромагнитном α -железе невелика.

3.3. Парамагнитное состояние ОЦК-железа

Как было показано в предыдущем разделе, концентрация вакансий в ферромагнитном состоянии железа недостаточна для связывания существенной части растворенного водорода. Однако по мере перехода в область более высоких температур число вакансий быстро возрастает. В связи с этим представляет интерес изучение энергетических характеристик парамагнитного состояния ОЦК-железа. Более высокотемпературные области парамагнитной фазы железа лежат в диапазонах температур 770-910 °С(β -фаза) и 1400-1539 °С(δ -фаза). Растворимость водорода в парамагнитной фазе значительно выше, поэтому водород может попадать внутрь металла при процессах технологической обработки в атмосфере, содержащей водород или пары воды, что при последующем охлаждении может вызвать водородную деградацию изделий. Отметим, что деградация вызывается только свободным водородом, расположенным в узлах внедрения решетки, тогда как водород, захваченный структурными дефектами, в этом процессе не участвует. Следует четко разграничивать эти два типа атомов, для чего необходимо точное определение энергии растворения и энергии захвата ловушками.

При моделировании неупорядоченных бинарных сплавов важно добиться, чтобы конфигурации в рассматриваемой суперячейке не были близки к какой-либо упорядоченной структуре. Дело в том, что сплавы с неупорядоченной и упорядоченной структурой имеют существенно разную энергию, и это может исказить результат моделирования. Также нужно учесть, что в программном пакете WIEN2k возможно провести моделирование только основного состояния системы при 0 К. Поскольку нас интересует влияние магнитного состояния на взаимодействие водорода с вакансией, то крайне важно использовать реалистичную плотность

электронного газа характерного для парамагнитного состояния. По этой причине был использован не равновесный параметр решетки при 0 К, а параметр полученный из эксперимента при соответствующей температуре парамагнитного состояния [205]: $a=2,90 \text{ \AA}$ (для 837 °С).

При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалось 27 k -точек зоны Бриллюэна [201]. При этом радиус МТ-сферы R_{mt} был равен 2,0 а.е. и 0,7 а.е. для железа и водорода [163] соответственно, $K_{\text{max}}=5,0 \text{ а.е.}^{-1}$, $E_{\text{cutoff}}=-7,0 \text{ Рб}$ (340 эВ) [202]. Геометрическая оптимизация проводилась до тех пор, пока сила на каждом атоме была не меньше чем $0,025 \text{ эВ/\AA}$.

Часто для проведения расчетов парамагнитного состояния используют DLM модель [206] с учетом приближения когерентного потенциала [207]. Но данное приближение плохо учитывает флуктуации локального магнитного порядка, поэтому в данной работе расчеты для парамагнитного состояния описываются с помощью модели суперячейки разупорядоченных коллинеарных локальных магнитных моментов [208, 209]. В этой модели, магнитный момент системы рассчитывается как среднее значение разупорядоченных коллинеарных локальных магнитных моментов на каждом атоме, например, 50% атомов Fe со спином вверх и 50% атомов Fe со спином вниз. Для получения такого неупорядоченного распределения использовался программный пакет BINAR [210]. Программа перебирает все возможные способы расположения атомов с различными направлениями спина в суперячейке, разбивая анализируемые конфигурации на группы. При этом в одну группу включаются все конфигурации, которые могут быть получены друг из друга при помощи операций симметрии разрешенных для данной кристаллической решетки. Полученные таким образом конфигурации, относящиеся к разным группам, проверяются на соответствие критерию «неупорядоченности», и в случае несоответствия

отбраковываются. В программе в качестве критерия используется гистограмма статистического распределения атомов во втором окружении для биномиального распределения (абсолютно неупорядоченный сплав). В данной работе, с помощью программы BINAR, были получены 15 различных неэквивалентных магнитных конфигураций. Для каждой из 15 конфигураций была проведена объемная оптимизация с релаксацией внутренних координат каждого атома. Для дальнейшего анализа были выбраны 5 конфигураций, лежащие ниже остальных по энергии.

По известной разности энергии n -конфигурации системы E_n и энергии системы в основном состоянии E_0 , была вычислена каноническая статистическая сумма (S):

$$S = \sum_{n=1}^5 S_n, \quad (3.3)$$

$$S_n = \exp\left(-\frac{E_n - E_0}{kT}\right), \quad (3.4)$$

где k – коэффициент Больцмана, $T=837$ °С (средняя температура существования ОЦК-фазы железа в парамагнитном состоянии).

Из отношения вклада в статсумму от данной конфигурации ко всей статсумме была вычислена вероятность существования магнитного состояния и, соответственно, степень влияния данного состояния на энергию формирования вакансии ОЦК-железа и энергию захвата атома водорода вакансией:

$$P_n = \frac{S_n}{S}. \quad (3.5)$$

Разница в энергии $E_n - E_0$, вероятность P_n и соответствующие энергии формирования вакансии (по формуле 3.1) представлены в таблице 3.2.

Видно, что парамагнитное состояние снижает энергию формирования вакансии на 0,37 эВ (17 %), что хорошо согласуется с экспериментальными

Таблица 3.2

Энергии и вероятности существования 5 парамагнитных конфигураций ОЦК-железа и соответствующие энергии формирования вакансии.

Номер конфигурации n	$E_n - E_0$, эВ	Вероятность P_n , %	Энергия формирования вакансии, эВ
1	0,69	0,06	1,96
2	0	79,6	1,67
3	0,14	17,4	2,12
4	0,70	0,05	1,93
5	0,31	2,89	2,49
среднее значение	-	-	1,77
эксперимент [62]	-	-	$1,79 \pm 0,1$
[211]	-	-	$1,40 \pm 0,1$
ферромагнитное состояние	-	-	2,15

данными. Это говорит о работоспособности выбранного нами метода и возможности моделирования им других энергетических характеристик, таких как энергия захвата атома водорода вакансией.

В парамагнитном состоянии ОЦК-железа водород был помещен в 5 различных конфигураций на расстоянии $0,23 \text{ \AA}$ от центра октапоры, а затем была выполнена релаксация структур для нахождения оптимального положения атомов в системе. В таблице 3.3 представлены значения энергии захвата атома водорода вакансией (по формуле 3.2), расстояния между

атомом водорода и центром октапоры, а также соответствующие вероятности существования различных магнитных структур.

Таблица 3.3

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

Данные результаты показывают, что энергия захвата атома водорода вакансией понижается почти в 2 раза, а расстояние между атомом водорода и центром октапоры остается таким же, как и в случае ферромагнитного состояния. Необходимо также отметить, что энергия растворения водорода при этом составляет 0,21 эВ (с учетом энергии нулевых колебаний), что незначительно отличается для случая ферромагнитного ОЦК-железа (0,29 эВ) [2]. Из-за того, что в парамагнитном состоянии параметр решетки равен 2,90 Å, что на 2% больше, чем в случае ферромагнитного

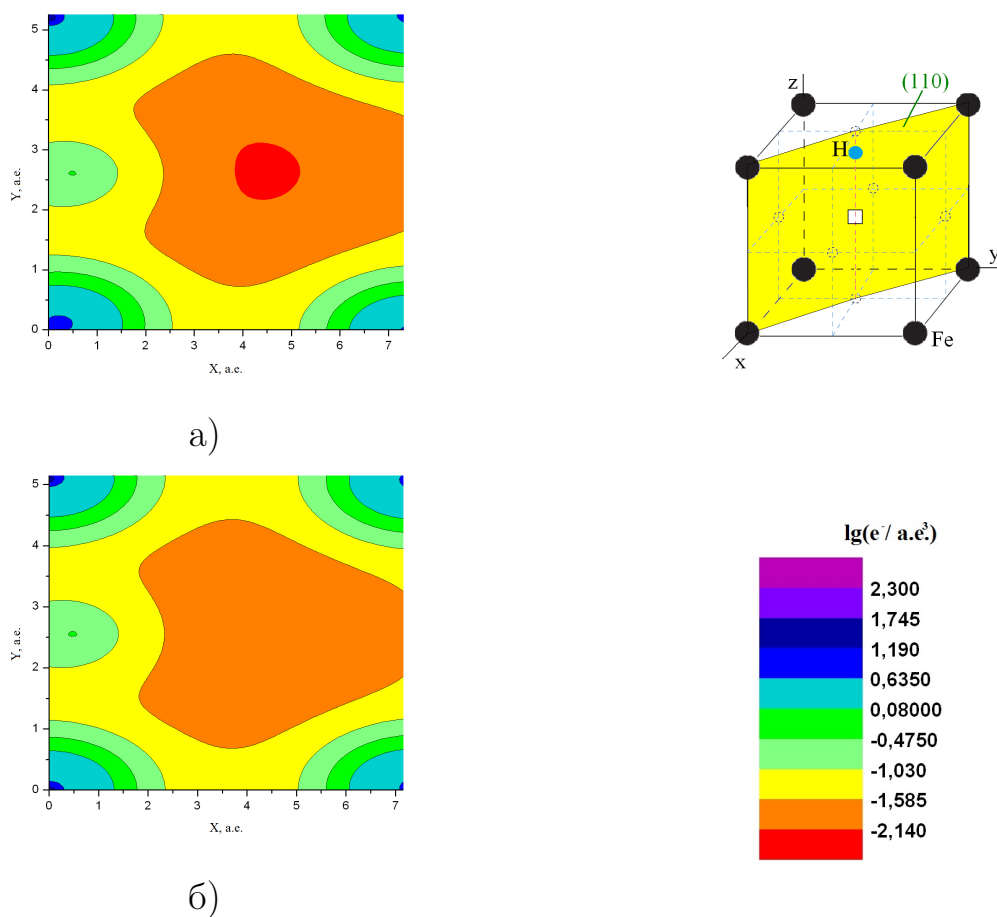


Рис. 3.20. Электронная плотность системы Н-моновакансия: а) парамагнитное состояние, б) ферромагнитное состояние

состояния, расстояние между центрами вакансии и октапоры увеличивается, следовательно, и расстояние между водородом и центром вакансии увеличивается. Поскольку во всех парамагнитных конфигурациях параметр решетки один и тот же, то различие энергий наблюдаемое в таблице 3.3 не может быть связано с геометрическим фактором, следовательно, мы приходим к выводу, что изменение энергии в различных конфигурациях может быть связано только с флуктуациями магнитного порядка. Таким образом, следует признать, что локальный магнитный порядок значительно влияет на растворение водорода.

На рис. 3.20 в парамагнитном состоянии электронная плотность в центре вакансии ниже, чем в ферромагнитном состоянии. Это указывает на то, что

существует значительное изменение электронной плотности в области связи атома водорода с окружающими атомами железа. Усиление связи между атомом Н и окружающей матрицей Fe приводит к снижению взаимодействия между водородом и вакансией. Значительное влияние магнитного порядка на положение атома Н и энергии его захвата путем вакансии позволяет предположить, что выявленное ослабление взаимодействия Н-моновакансия в парамагнитном состоянии по сравнению с ферромагнитным является следствием магнитных эффектов, а не теплового расширения решетки.

Выводы

Были найдены оптимальные параметры моделирования для чистого железа и комплексов Н-моновакансия. При данном выборе параметров обеспечивается наилучшая согласованность с экспериментом по равновесному параметру решетки при высокой точности определения магнитного момента. Были рассмотрены более 30 различных ферромагнитных конфигураций VH_n -комплекса и 15 различных парамагнитных конфигураций Н-моновакансия в ОЦК-железе.

В комплексе VH водород смещается на $d=0,23 \text{ \AA}$ от центра октапеды в направлении к центру вакансии, что неплохо согласуется с данными эксперимента. Это положение также соответствует минимальному магнитному моменту атома 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 образование молекулы водорода в вакансии не происходит.

Для комплексов VH_n при $n \geq 3$ проявляются эффекты отталкивания. С увеличением количества атомов водорода увеличивается объем. Атомы

водорода стремятся занять место возле ближайших к вакансии октапоров так, чтобы увеличился объем координационного многогранника вокруг вакансии, и при этом сохранилось симметричное расположение атомов железа.

Энергия образования комплексов водород-вакансия понижается в сравнении с энергией образования моновакансии. Это может приводить к существенному росту концентрации вакансий при комнатной температуре. Из термодинамического описания равновесных концентраций комплексов VH_n следует, что эффективность вакансий как ловушек для атомов водорода в α -железе невелика.

Энергии образования вакансии и захвата водорода в вакансии в парамагнитном состоянии ОЦК-железа были рассчитаны для различных магнитных конфигураций, полученных с помощью программы BINAR. Среднее значение энергии формирования вакансии 1,77 эВ хорошо соответствует существующим экспериментальным данным. Обнаруженная зависимость энергии захвата водорода вакансией в парамагнитном случае от ближнего магнитного порядка свидетельствует о магнитной природе снижения данной величины по сравнению с ферромагнитным ОЦК-железом при 0 К.

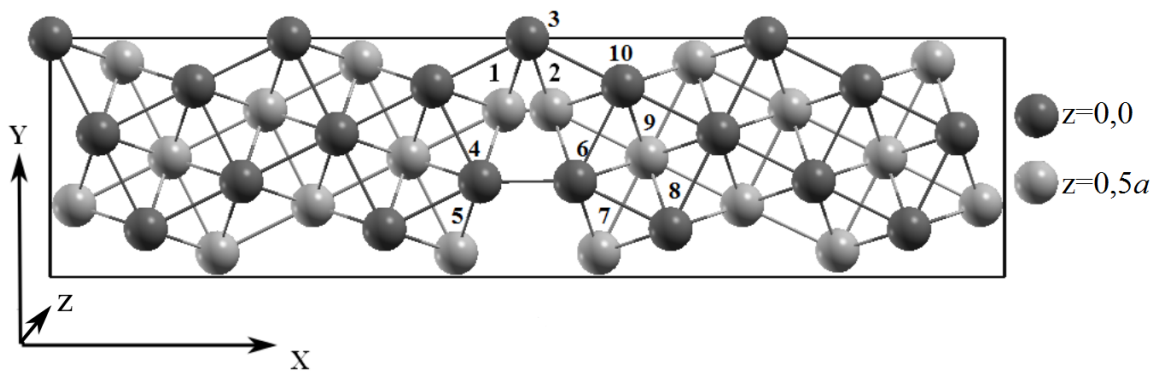
Глава 4

Моделирование взаимодействия водорода с межзеренными границами в железе

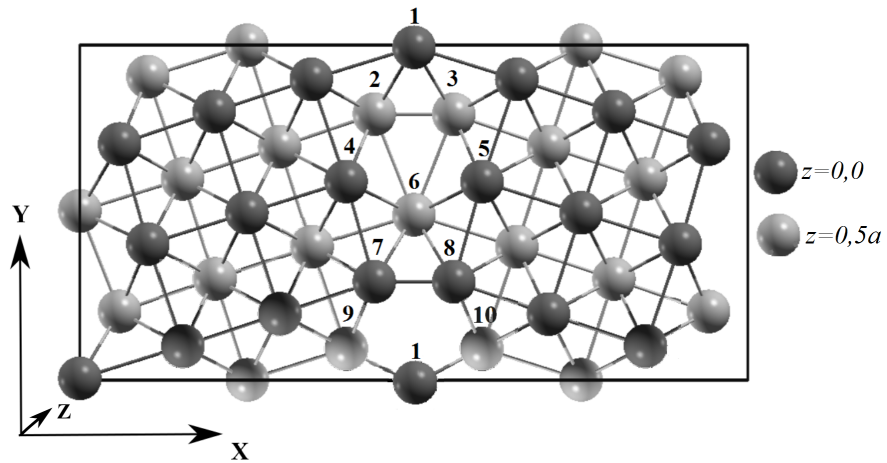
4.1. Построение модели границы зерна и параметры моделирования

Прежде чем провести моделирование взаимодействия атома водорода с границей зерна (ГЗ), важно определить ее стабильную структуру. Были выбраны три симметричные границы зерен наклона $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Граница $\Sigma 3(111)$ является наиболее часто изучаемой и может рассматриваться в качестве модельной системы [104, 173, 177, 178]. Граница $\Sigma 5(310)$ имеет низкую энергию формирования в ОЦК-железе [212]. Несмотря на то, что $\Sigma 5(210)$ менее изучена, данная граница интересна из-за взаимного сдвига одного зерна относительно другого, который создает асимметрию в системе [93, 94]. Поэтому ее можно использовать как модель для асимметричных границ наклона в железе.

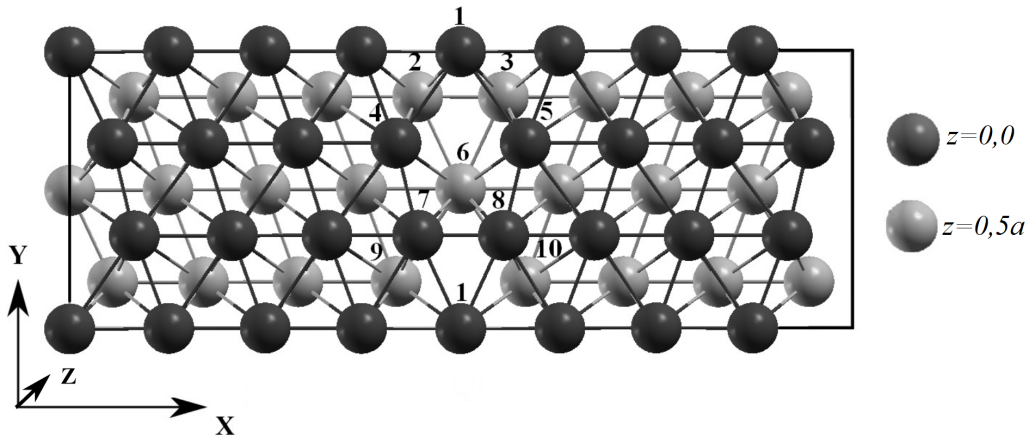
Построение суперячеек границ зерен наклона осуществлялось с помощью модели решетки совпадающих узлов (РСУ) [213]. РСУ обычно характеризуется величиной Σ , которая равна обратной доле совпадающих узлов. В случае границ зерен $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ соприкасающиеся решетки ОЦК-железа поворачивались друг относительно друга вокруг общей оси [001] примерно на $53,1^\circ$ и $36,9^\circ$, соответственно, а плоскости (210) и (310) определялись в качестве плоскостей границ зерен. Аналогичным образом, была построена граница зерна $\Sigma 3(111)$. В этом случае осуществлялся поворот вокруг общей оси [110] примерно на угол $70,53^\circ$, а плоскость



а)



б)



в)

Рис. 4.1. Суперячейки для границ зерен: а) структура $\Sigma 5(210)$; б) структура $\Sigma 5(310)$; в) структура $\Sigma 3(111)$. Светлые и темные шары лежат в двух различных плоскостях ($z=0$ и $z=0,5a$, где a является параметром решетки). Нумерация атомов необходима для дальнейшего обсуждения

(111) использовалась как плоскость границы зерна. Модели межзеренных границ $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ представляют собой элементарные ячейки из 40, 40 и 48 атомов, соответственно (рис. 4.1). Дальнейшее увеличение размера суперячейки приводит к незначительным изменениям ее энергии формирования (порядка 0,01 Дж/м²). Следовательно, размер этих систем является достаточным для моделирования взаимодействия водорода с границами зерен.

Две половины ячейки из-за периодичности, по существу, представляют собой два «зерна» и две границы. Суперячейка свободной поверхности (СП) моделируется путем замены одной из половинок ячейки (зерна) вакуумом в 10-12 Å. Таким образом, СП представляет собой 20 (для $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$) или 24 (для $\Sigma 3(111)$) атома отделенных от соседней ячейки вакуумом в 10-12 Å в направлении оси x .

Все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW) [189] с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) [188] в программном пакете WIEN2k [195]. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста-Пака [214] 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 $\Sigma 3(111)$. Дальнейшее увеличение k -точек приводит к несущественным изменениям полной энергии систем, не более чем на 0,01 эВ. Радиус МТ-сферы R_{mt} был равен 2,0 а.е. и 0,7 а.е. для железа и водорода [163] соответственно, $K_{max}=5,0$ а.е.⁻¹, $E_{cutoff}=-7$ Рб (340 эВ) [202]. Размерности суперячеек ГЗ (a, b, c) для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ были $(4\sqrt{5}a, \sqrt{5}a, a)$, $(2\sqrt{10}a, \sqrt{10}a, a)$ и $(4\sqrt{3}a, \sqrt{6}a, \sqrt{2}a)$, соответственно, а плоскости ГЗ были перпендикулярны оси x . Здесь a является постоянной решетки ОЦК-железа. Для $\Sigma 3(111)$ был найден равновесный параметр решетки равный 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 [200] и предыдущими теоретическими результатами 2,83-2,85 Å [6, 163]. Таким образом, суперячейки имели следующую площадь границ зерен 18,12, 25,63 и 27,94 Å²/ячейку для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$, соответственно.

Релаксация структуры проводилась следующим образом. Для каждого типа ГЗ, построенного как описано выше, была оптимизирована длина суперячейки как вдоль, так и по направлению нормали к границе, для того чтобы удалить в суперячейке возникшие при образовании межзеренной границы напряжения. После этого проводилась основная релаксация положений отдельных атомов в суперячейке в соответствии с силами Хеллмана-Фейнмана до тех пор, пока результирующая сила на каждом атоме не превышала 0,01 эВ/Å. Эти параметры обеспечивают погрешность результатов расчетов не более 0,01 эВ.

Во время моделирования возникла проблема из-за достаточно близкого расположения атомов 1 и 2 (рис. 4.1(а)) для угла наклона 53,1°. Как отмечено выше, в данном пакете реализован метод FP LAPW, в котором пространство ячейки разбивается на неперекрывающиеся атомные сферы и междоузельную область. Это разбиение соответствует разделению остовных и валентных состояний электронов. При близком расположении атомов во избежание перекрытия остовных электронов приходится выбирать слишком маленький параметр R_{mt} , что ведет к искажению кристаллического потенциала и программой не допускается. Поэтому было необходимо определить оптимальный жесткий сдвиг одного зерна относительно другого, что позволило бы увеличить параметр R_{mt} до разумного значения.

Сдвиг осуществлялся по направлениям осей x (для увеличения R_{mt}) и y (для уменьшения пустого пространства на границе зерна, образовавшегося в результате разориентировки зерен). Вдоль направления оси x был сделан жесткий сдвиг 0,2-0,5 Å с шагом 0,1 Å, а вдоль y – 0,2-0,8 Å с шагом 0,2 Å.

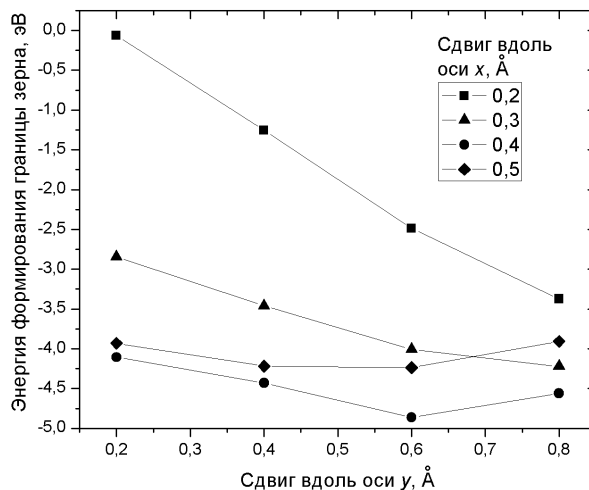


Рис. 4.2. График зависимости энергии формирования границы зерна $\Sigma 5(210)$ от жесткого сдвига

Был построен график зависимости энергии формирования границы зерна (по формуле 4.1) от жесткого сдвига (рис. 4.2). Было получено, что минимальной энергии формирования границы зерна отвечает конфигурация со сдвигами 0,4 Å по оси x и 0,6 Å по оси y .

При исследовании границ зерен $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ необходимость жесткого сдвига одного зерна относительно другого отсутствовала. Для каждой из границ была выполнена оптимизация геометрии при постоянном объеме. И таким образом, были найдены оптимальные конфигурации систем.

4.2. Расчет энергетических характеристик границ зерен в ОЦК-железе

При исследовании межмолекулярного взаимодействия и механических свойств ГЗ используют два различных определения энергии формирования границы зерна:

1) Согласно термодинамической теории Райса и Вана [84]

$$\gamma_f = E_{GB} - 2E_{FS}, \quad (4.1)$$

где E_{GB} – полная энергия границы зерна; E_{FS} – полная энергия свободной поверхности. Измеряется в электронвольтах.

2) В рамках подхода ab initio [215]

$$\gamma_{gb} = \frac{E_{GB} - E_{bulk}}{2S}, \quad (4.2)$$

где E_{GB} – полная энергия границы зерна; E_{bulk} – полная энергия объемного кристалла, который имеет тот же объем и форму суперячейки как и граница зерна; S – площадь поперечного сечения суперячейки. Измеряется в Дж/м².

Следует отметить, что отрицательное значение энергии формирования γ_f , определяемая формулой (4.1), представленной выше, соответствует уменьшению свободной энергии системы за счет ликвидации двух поверхностей, т.е. в этом случае образование общей границы является энергетически выгодным.

Влияние водорода на свойства границы зерна можно описать с помощью количественных характеристик:

Энергия растворения водорода определялась как [176]:

$$\Delta E = E_{GB}^H - E_{GB} - \frac{E_{H_2}}{2}, \quad (4.3)$$

где E_{GB} – полная энергия суперячейки без примеси, E_{GB}^H – полная энергия такой же суперячейки с водородом, E_{H_2} – энергия молекулы H_2 в вакууме. Отрицательный знак энергии растворения говорит о том, что водород легко растворяется на границе зерна.

На основе модели Райса и Вана, энергия когезии, величина которой указывает либо на усиление (отрицательное значение), либо на ослабление

(положительное значение) межмолекулярной связи на ГЗ в присутствии примеси, может быть определена как [173]:

$$\Delta E_B = E_{GB}^H - E_{GB} - E_{FS}^H + E_{FS}, \quad (4.4)$$

где E_{FS} – полная энергия суперячейки свободной поверхности Fe, а E_{FS}^H – полная энергия суперячейки свободной поверхности с одним атомом H.

Энергия связи водорода с ГЗ определялась следующим образом [177]:

$$E_{gbH}^{bin} = E_{GB} - E_{GB}^H + E_{bulk}^H - E_{bulk}, \quad (4.5)$$

где E_{bulk} – полная энергия соизмеримой объемной суперячейки Fe, а E_{bulk}^H – полная энергия этой суперячейки с одним атомом водорода в междоузлии. В таблице 4.1 приведены расчетные значения энергий образования ГЗ γ_f (4.1) и γ_{gb} (4.2).

Результаты показывают, что абсолютные значения энергии образования границ зерен γ_f $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 3(111)$ по порядку величины согласуются с другими данными [93–95]. Энергия формирования границ зерен γ_{gb} для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ равны 1,83, 1,44 и 1,46 Дж/м², что хорошо согласуется с ранее полученными результатами в рамках теории функционала плотности [95, 176, 212, 216]. Кроме того энергия для $\Sigma 5(310)$ ниже чем для $\Sigma 3(111)$, что также подтверждается как в методе теории функционала плотности так и в методе молекулярной статистики [212]. Экспериментальные значения, представленные в [217, 218], составляют 0,77 Дж/м² и 0,985 Дж/м². Эти значения приблизительно в 1,5-2 раза меньше чем результаты представленные в данной работе, вероятно, это связано с тем, что они являются средними значениями для границ зерен, встречающихся в железе, и не относятся к определенным разориентировкам границ.

Затем были исследованы изменения магнитного момента атомов железа вблизи ГЗ либо от объема многогранников Вороного (рис. 4.3 (а)), либо

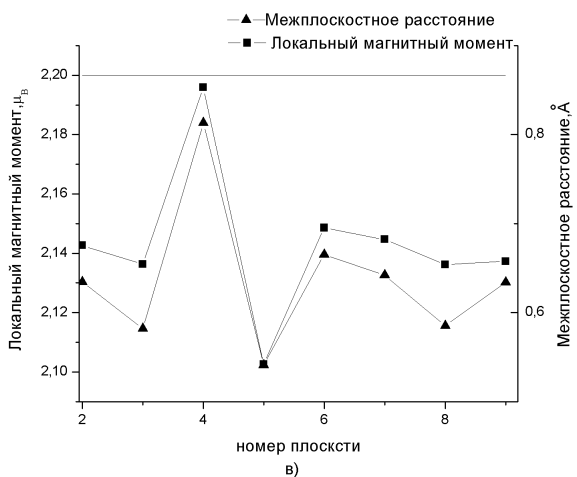
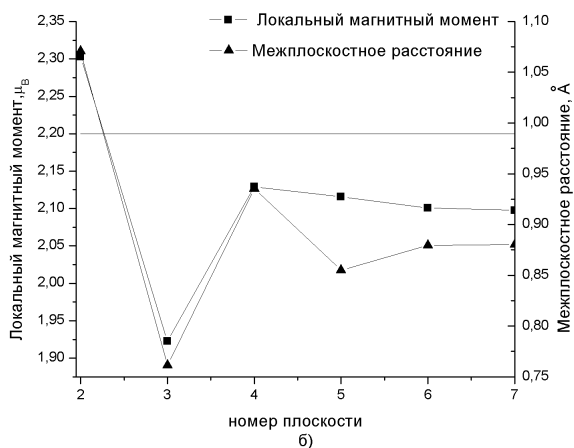
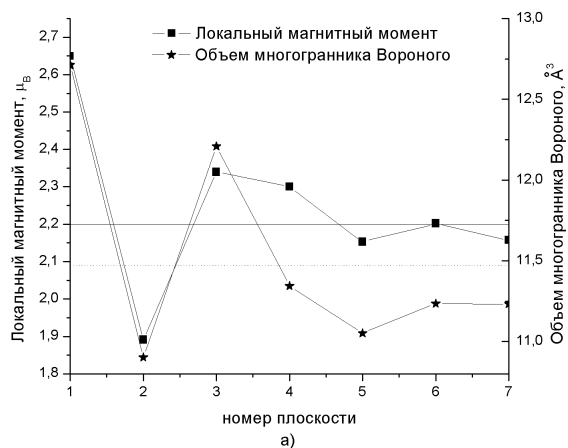


Рис. 4.3. Изменение локальных магнитных моментов (в μ_B) и объема многогранника Вороного от номера атомного слоя чистой ГЗ железа $\Sigma 3(111)$ (а). Сравнение зависимостей локальных магнитных моментов и расстояний между слоями атомов Fe от номера атомного слоя чистой ГЗ железа $\Sigma 5(310)$ (б) и $\Sigma 5(210)$ (в). Горизонтальные сплошные и пунктирные линии представляют собой магнитный момент на атоме железа ($2,2 \mu_B$) и объем многогранника Вороного для этого атома ($11,43 \text{ Å}^3$), соответствующий объемной решетке, соответственно

Таблица 4.1

Энергия формирования границы зерна γ_f (эВ/атом) и γ_{gb} (Дж/м²) для $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ ОЦК-железа

тип ГЗ	γ_f (эВ/атом)		γ_{gb} (Дж/м ²)	
	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты
$\Sigma 5(310)$	-5,77	–	1,44	1,48 (ab initio) 1,0155 (МС)[212], 1,53 [176]
$\Sigma 5(210)$	-5,24	-5,41 [93], -3,43 [94], -3,49 [95]	1,83	2 [95]
$\Sigma 3(111)$	-4,19	-3,27 [95]	1,46	1,2194 (МС) [212], 1,52 [216], 1,57 [95]
Эксперимент		–		0,77 [217], 0,985 [218]

от межатомного расстояния (рис. 4.3 (б,в)). Во всех случаях наблюдается хорошая корреляция между величиной магнитного момента и указанными характеристиками. Все полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [95, 176, 219, 220].

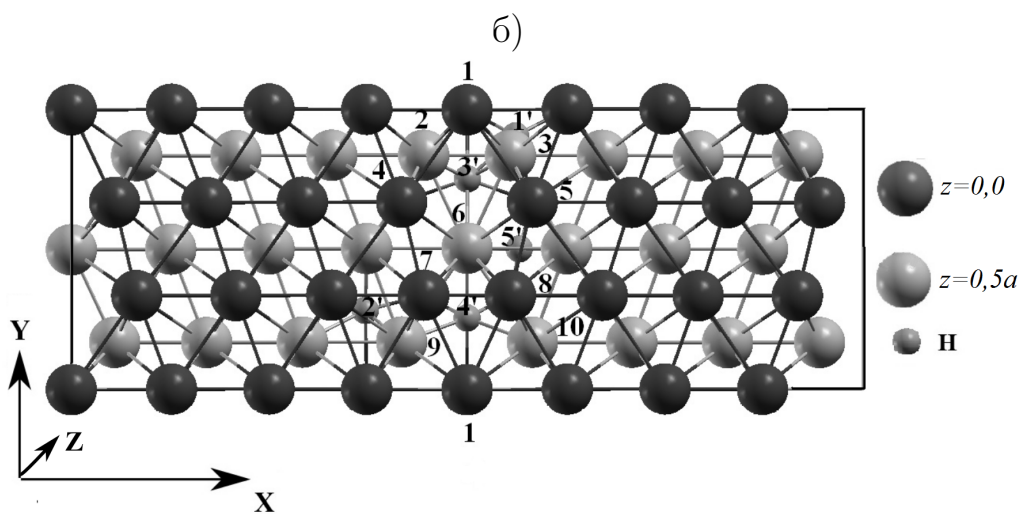
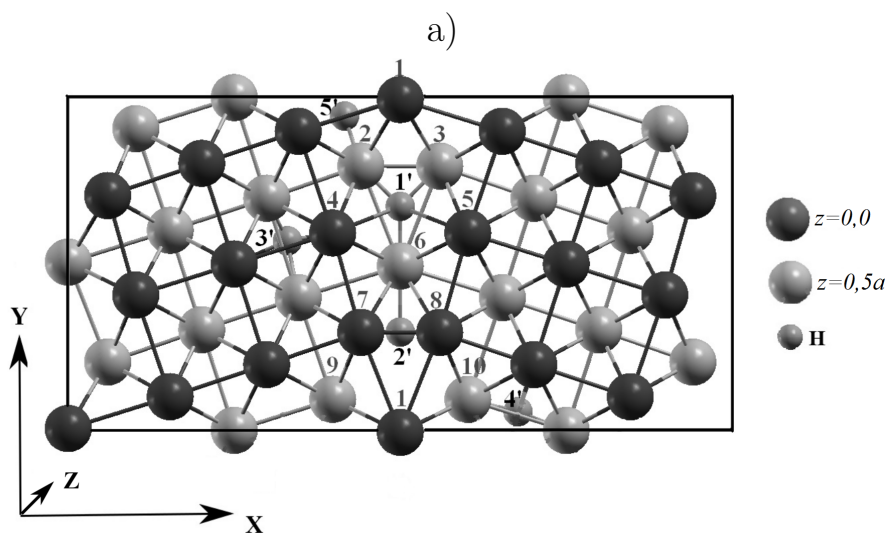
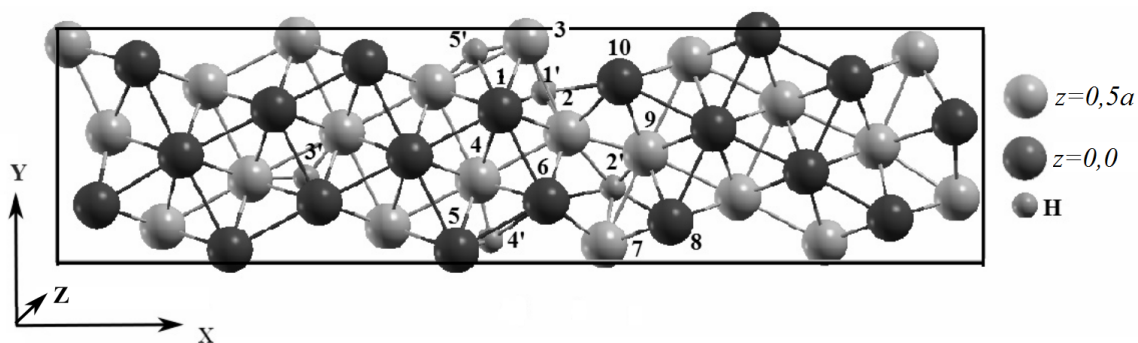
Как показано в таблице 4.1, значительные структурные и магнитные отклонения свойств матрицы железа вблизи ГЗ от свойств характерных для объемной структуры приводит к более высокой энергии поверхности.

4.3. Моделирование взаимодействия водорода с границей зерна

Атом водорода был помещен в пять неэквивалентных позиций на ГЗ $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ (рис. 4.4), и в зависимости от его положения была вычислена полная энергия системы. Самая низкая энергия системы для каждой границы зерна была принята в качестве энергии основного состояния (E_0). В таблице 4.2 приведены соответствующие расстояния между атомом водорода и ГЗ (z), расстояния между Н и ближайшими атомами Fe (l), разница между энергиями системы в n -конфигурации E_n ($n=1\div 5$) и в основном состоянии E_0 , и соответствующий объем многогранника Вороного для атома водорода (V) для каждой из конфигураций.

Как видно из данных таблицы 4.2 следует, что энергия системы уменьшается с увеличением объема многогранника Вороного. В таблице 4.3 показано изменение расстояния между атомами железа на ГЗ в присутствии и без атома водорода. Наибольший интерес представляют взаимодействия между атомами Fe через границу раздела, среди которых Fe_7-Fe_8 , Fe_9-Fe_1 и $Fe_{10}-Fe_1$ являются наиболее важными, поскольку они связывают непосредственно одно зерно с другим для $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$. Для $\Sigma 5(210)$ наибольший интерес представляют взаимодействия между атомами железа Fe_2-Fe_9 , Fe_6-Fe_7 и Fe_7-Fe_8 .

Для $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ границ видно, что происходит увеличение межатомного расстояния в системе с водородом по сравнению с чистыми границами. Это говорит, о том, что в данном случае связи между атомами железа ослабевают, и значит, атом водорода действует как охрупчиватель. В то же время для границы $\Sigma 5(210)$ мы наблюдаем обратную картину, расстояние между атомами железа либо остается постоянным (Fe_9-Fe_2), либо уменьшается, тем самым увеличивается взаимодействие между атомами железа.



в)

Рис. 4.4. 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). Нумерация атомов необходима для дальнейшего обсуждения

Таблица 4.2

Расстояние между атомом водорода и ГЗ (z), расстояние между Н и ближайшими атомами Fe (l), разница между энергиями системы в n -конфигурации E_n и в основном состоянии E_0 , и соответствующий объем многогранника Вороного для атома водорода (V)

Тип ГЗ	Позиция Н n	$z, \text{Å}$	$l, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$E_n - E_0, \text{эВ}$
$\Sigma 5(210)$	1	0,55	1,48 1,49 1,62 2,22	6,79	0,25
	2	2,31	1,77 1,81 1,93 1,97	7,11	0,00
	3	6,09	1,58 1,58 1,59 1,59	5,83	0,35
	4	1,19	1,52 1,55 1,62 2,53	5,89	0,22
	5	1,64	1,59 1,61 1,67 2,62	5,84	0,22
$\Sigma 5(310)$	1	0,00	1,44 1,44 1,74 2,47 2,47 2,47	7,22	0,19
	2	0,00	1,81 1,82 1,82 1,82 1,82	7,29	0,00
	3	3,06	1,47 1,43 1,72 1,73	5,81	0,72
	4	3,19	1,52 1,57 2,52	5,75	0,45
	5	1,51	1,50 1,59 1,73 2,51	5,88	0,43
$\Sigma 3(111)$	1	1,20	1,43 1,59 1,83	6,02	0,90
	2	2,53	1,44 1,51 1,72 1,92 1,92	5,62	0,91
	3	0,09	1,58 1,59 1,99 2,00 2,00 2,00	6,72	0,24
	4	0,00	1,92 1,95 1,95 3,02 3,02	7,50	0,00
	5	1,30	1,55 1,56 1,57 1,64	6,03	0,70

На рисунке 4.5 показаны зависимости межплоскостного расстояния и магнитного момента от номера плоскости для отрелаксированных структур чистой ГЗ и ГЗ в присутствии атома водорода.

Из рисунка видно, что для двух симметричных границ наклона $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ наблюдается совпадение зависимостей межплоскостного расстояния

Таблица 4.3

Выбранные длины связей в отрелаксированной структуре ГЗ в присутствии и без атома Н (Å)

$\Sigma 5(210)$			$\Sigma 5(310)$			$\Sigma 3(111)$		
Атомная пара	Чистая ГЗ	ГЗ с Н	Атомная пара	Чистая ГЗ	ГЗ с Н	Атомная пара	Чистая ГЗ	ГЗ с Н
Fe ₁₀ -Fe ₂	2,48	2,43	Fe ₆ -Fe ₇	2,52	2,56	Fe ₆ -Fe ₇	2,56	2,57
Fe ₁₀ -Fe ₉	2,50	2,69	Fe ₆ -Fe ₈	2,52	2,56	Fe ₆ -Fe ₈	2,56	2,57
Fe ₉ -Fe ₂	2,23	2,23	Fe ₈ -Fe ₇	2,14	2,25	Fe ₈ -Fe ₇	2,15	2,2
Fe ₇ -Fe ₈	2,38	2,35	Fe ₉ -Fe ₁	2,44	2,46	Fe ₉ -Fe ₁	2,84	2,85
Fe ₇ -Fe ₆	2,44	2,27	Fe ₁₀ -Fe ₁	2,44	2,46	Fe ₁₀ -Fe ₁	2,84	2,86

от номера плоскости для системы без и с водородом, а также совпадение зависимостей магнитного момента от номера плоскости начиная с 4 и 5, соответственно. Что же касается границы зерна $\Sigma 5(210)$, то наблюдаются расхождения для первых 7 плоскостей. Это в первую очередь связано с асимметричным строением этой границы и, как следствие, из-за колебания межплоскостного расстояния, также происходит и изменение магнитного момента. Поскольку в модели было по 20 слоев в каждом зерне, то совпадение магнитного момента и межплоскостного расстояния, начиная с 7 плоскости, говорит о затухании этих колебаний и об устойчивости системы. Отметим также, что изменения в межплоскостных расстояниях вносимые водородом достаточно малы, в отличии от других примесей таких как Si, O, P и S [93, 94, 220], что связано с малым ионным радиусом водорода.

После определения оптимальных позиций атома водорода на ГЗ были найдены энергетические характеристики взаимодействия Н с ГЗ в соответствии с формулами (4.3-4.5). В таблице 4.4 представлены значения

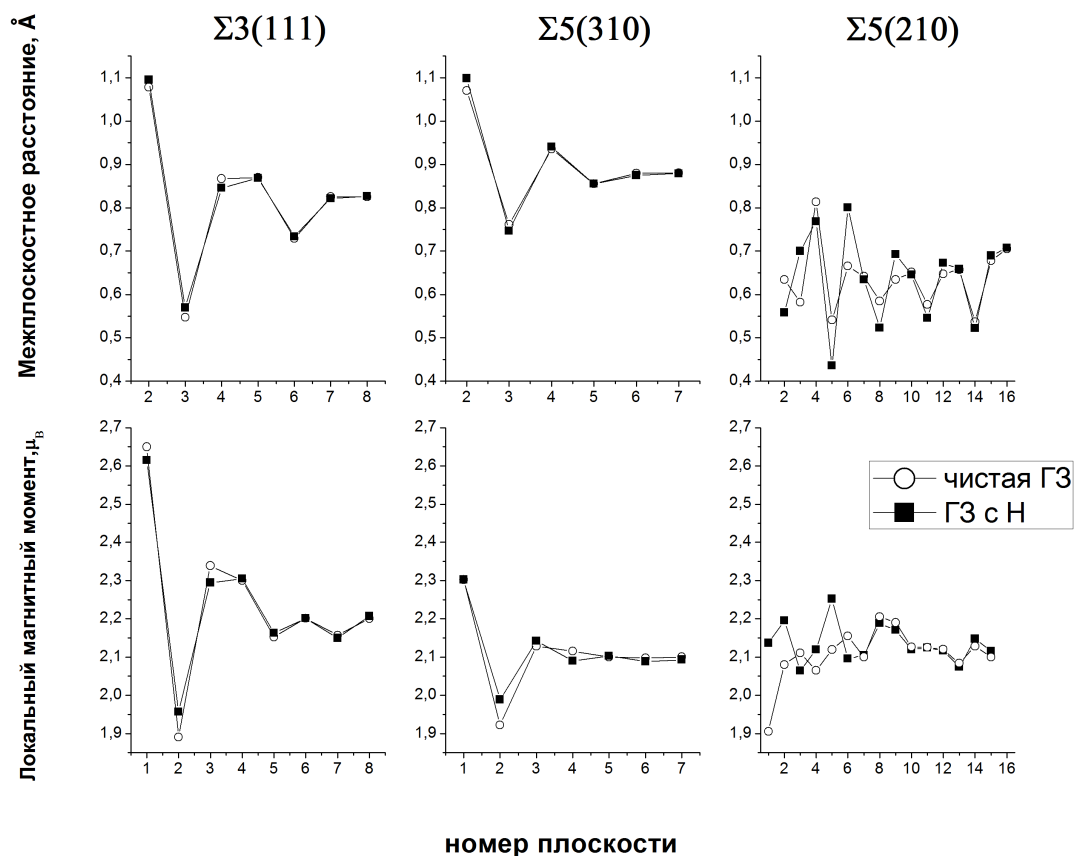


Рис. 4.5. Зависимость межплоскостного расстояния и магнитного момента от номера плоскости для чистой ГЗ и ГЗ в присутствии Н

энергии растворения атома водорода на ГЗ, энергия когезии, которая указывает на усиление или ослабление межмолекулярной связи, и энергия захвата атома водорода ГЗ.

Полученные результаты показывают, что значение энергии растворения ΔE , по формуле (4.3), имеет отрицательное значение, которое указывает на то, что водород легко растворяется на границе зерна. Эти результаты согласуются с данными, представленными в других теоретических работах [176, 178, 180]. Положительная энергия когезии ΔE_B (4.4) указывает на то, что водород снижает межатомную связь на границе зерна [104, 173]. 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} (4.5) 0,43 эВ, 0,81 эВ и

Таблица 4.4

Энергетические характеристики взаимодействия водорода с ГЗ: энергия растворения ΔE , энергия когезии ΔE_B и энергия связи E_{gbH}^{bin}

Тип ГЗ	ΔE , эВ		ΔE_B , эВ		E_{gbH}^{bin} , эВ	
	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты
$\Sigma 5(310)$	-0,1	-0,13 [176], -0,14 [180]	0,68	–	0,43	0,4 [176], 0,3 [179]
$\Sigma 5(210)$	-0,48	–	0,07	–	0,81	0,13 [181]
$\Sigma 3(111)$	-0,1	-0,19 [178]	0,41	0,26 [104], 0,31 [173]	0,39	0,49 [177]
Экспер.	–		–		0,51 [221]	

0,39 эВ соответственно. Эти значения хорошо согласуются как с другими теоретическими результатами [176, 177, 179], так и с экспериментальным значением [221]. Вероятно, пустоты на границе раздела создают аналогичную ситуацию для водорода, как вакансии в решетке, для которых энергия захвата составляет 0,60 эВ [204]. Отметим, что полученное нами значение E_{gbH}^{bin} для случая ГЗ $\Sigma 5(210)$ существенно ближе к данным эксперимента, чем заниженная величина, приведенная в работе [181]. Возможно, это связано с недостаточно хорошим выбором в [181] жесткого сдвига одного зерна относительно другого и использованием ASED-МО кода, точность которого не слишком высока. На энергию захвата атома водорода влияет не только объем (с увеличением объема увеличивается энергия), но также и асимметрия структуры. Поскольку в $\Sigma 5(210)$ атом водорода находится на разных расстояниях от двух ближайших атомов железа (1,77 и 1,81 Å), то и распределение электронной плотности происходит неравномерно (рис. 4.6).

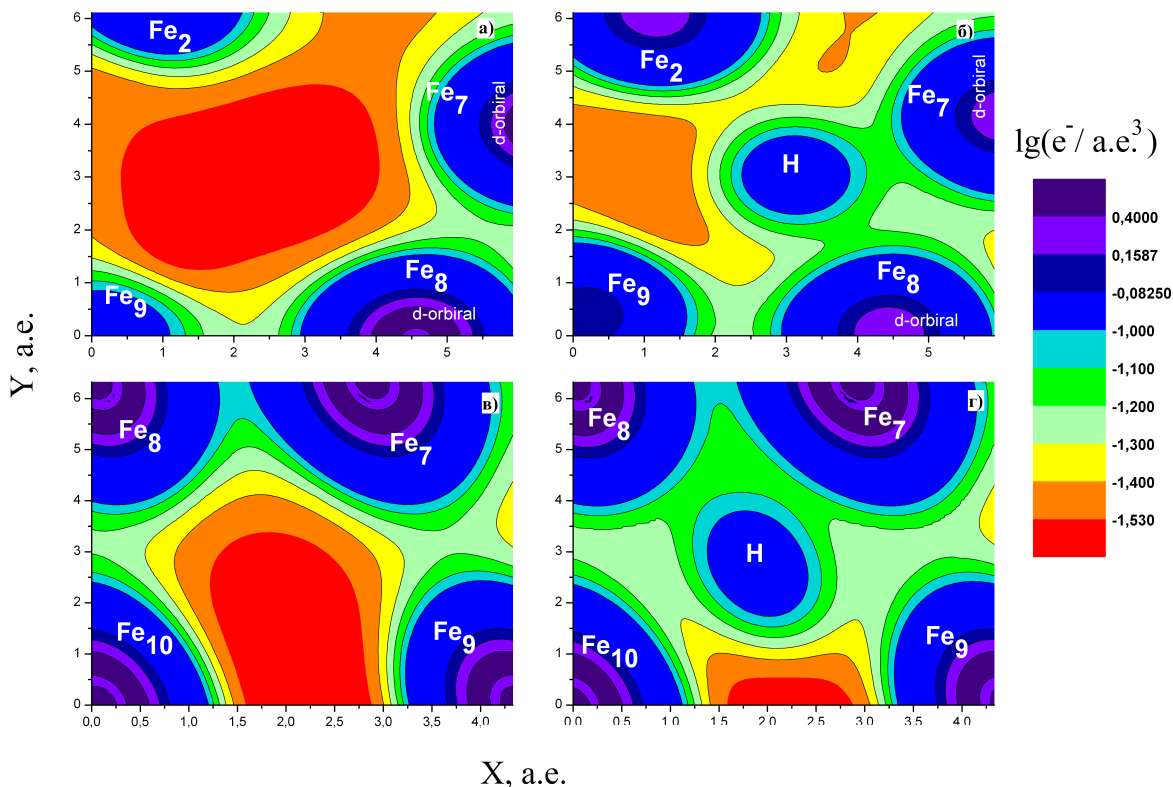


Рис. 4.6. Изменение электронной плотности в присутствии и без атома водорода на ГЗ $\Sigma 5(210)$ (а) и (б) и на ГЗ $\Sigma 3(111)$ (в) и (г)

Из рисунка 4.6 видно, что связь между атомом железа Fe₇ и атомом водорода сильнее, так как расстояние до этого атома является наименьшим. Также можно увидеть, что в системе без водорода электронная плотность в области *d*-орбитали выше, чем в системе с водородом. Электронная плотность на *d*-орбитали атома железа (Fe₇ и Fe₈) при помещении водорода понижается примерно с 0,55 до 0,16. Это позволяет говорить о сильном взаимодействии атома водорода с атомом железа за счет s-d-гибридизации. Гибридизация 1s орбитали атома водорода с орбиталями окружающих атомов железа для $\Sigma 3(111)$ значительно слабее (рис. 4.6 (в,г)). Эти особенности проявляются при рассмотрении локальной плотности состояний (DoS) на атомах Fe и H для всех трех видов границ, представленных на рис. 4.7.

Поведение плотности состояний хорошо укладывается в общую схему,

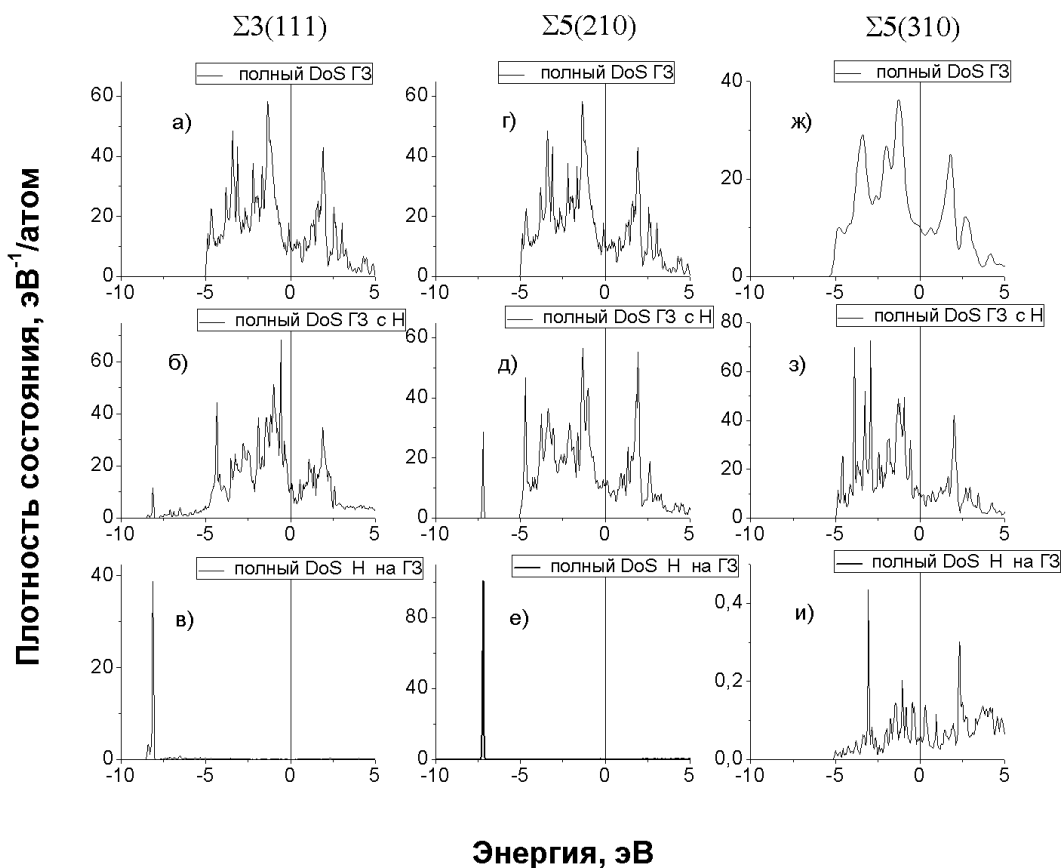


Рис. 4.7. Полная плотность состояний системы: а) $\Sigma 3(111)$, г) $\Sigma 5(210)$, ж) $\Sigma 5(310)$. Полная парциальная плотность состояний на атоме Fe на ГЗ: б) $\Sigma 3(111)$, д) $\Sigma 5(210)$, з) $\Sigma 5(310)$. Полная парциальная плотность состояний на атоме H на ГЗ: в) $\Sigma 3(111)$, е) $\Sigma 5(210)$, и) $\Sigma 5(310)$. Вертикальная сплошная линия обозначает уровень Ферми

представленную в работе [10]. В случае границы $\Sigma 3(111)$ связывающий пик в локальной плотности состояний железа имеет энергию ~ -8 эВ, а антисвязывающий пик лежит вблизи энергии Ферми. Последнее состояние заполняется лишь частично, что ослабевает связь атома водорода с границей. Напротив, в случае $\Sigma 5(210)$ связывающий пик располагается выше (~ -6 эВ), а антисвязывающий значительно ниже уровня Ферми. Теперь оба состояния заполнены, и связь водорода с границей существенно возрастает.

В случае границы $\Sigma 3(111)$ малость гибридизации приводит к появлению слабого пика (рис. 4.7 (б)). Для границы $\Sigma 5(210)$ наблюдается щель между

связывающим пиком и валентной зоной железа (рис. 4.7 (д)), что возможно вызвано взаимодействием атома водорода с одним из соседних атомов железа, что делает эту связь близкой к моногидриду железа, в котором тоже наблюдается отщепление узкого подпика от s-d полосы [222]. В $\Sigma 3(111)$ s-орбиталь железа первоначально резонирует с s-орбиталью водорода, что вследствие s-d-гибридизации изменяет структуру d-полосы железа. 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. 4.7 (и)) повторяет форму s-d полосы железа (рис.4.7 (з)).

Выводы

Были найдены равновесные конфигурации границ зерен $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ в присутствии и без атома водорода. Показано, что водород, вследствие малого ионного радиуса, слабо изменяет структуру границ.

Изменение плотности электронных состояний и энергии связи водорода с границей при растворении Н на ГЗ хорошо укладывается в общую схему, разработанную Хаммером и Норсковым [10].

Результаты для энергии образования границ зерен согласуются с имеющимися литературными данными [93–95, 95, 176, 212, 216–218].

Обнаружено, что границы зерен $\Sigma 5(310)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 3(111)$ представляют собой ловушки для атома водорода с энергией 0,43 эВ, 0,81 эВ и 0,39 эВ, соответственно. Энергия захвата для ГЗ $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 3(111)$ меньше, чем энергия связи комплекса Н-моновакансия, в то время как в случае ГЗ $\Sigma 5(210)$ она становится выше. Такая особенность ГЗ $\Sigma 5(210)$ обусловлена несимметричной конфигурацией атомов.

Глава 5

Моделирование взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит

Хорошо известно [223, 224], что в поковках многих инструментальных сталей (штамповых, быстрорежущих и др.) флокены практически никогда не наблюдаются, хотя содержание водорода в них может достигать 10 ppm. По этим причинам возникло предположение об адсорбции водорода на межфазных границах феррит-цементит. Такую точку зрения разделяет ряд зарубежных ученых [149–152]. Поэтому следующей задачей нашего исследования была поставлена разработка концепции захвата водорода межфазными границами, среди которых наиболее важными являются границы феррит-цементит, так как именно структура перлита — тонкопластинчатой феррит-цементитной смеси — возникает в условиях замедленного охлаждения поковок из низколегированных сталей.

5.1. Построение структурной модели межфазной границы феррит-цементит

Хорошо известно, что растворимость углерода в низкотемпературных полиморфных модификациях ОЦК-железа очень низка, так что практически весь углерод в промышленных сплавах железа (сталях), как правило, содержащих от 0,5 до 5 ат. % С присутствует в виде карбида железа Fe_3C (цементит), существующего совместно с почти чистым α -железом (феррит). В медленно охлажденных сталях цементит является частью структурной составляющей, называемой перлит, представляющей собой смесь тонких пластин феррита и цементита [225]. Среднее расстояние между пластинками

перлита, который образуется изотермически из аустенита, зависит от температуры превращения и существенно влияет на твердость и прочность сталей [226].

Цементит Fe_3C имеет орторомбическую решетку, принадлежащую к пространственной группе Pnma . Элементарная ячейка с параметрами $a=4,524$; $b=5,088$; $c=6,741$ Å [227] содержит 12 атомов железа и 4 атома углерода. Структура цементита состоит из плоских слоев трехгранных призм, образованных атомами железа, которые параллельны плоскости (001). Внутри каждой призмы находится атом углерода. В результате чередования слоев, параллельных плоскости (001), получается две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов железа G (general) [228]: $\pm [[x, y, z]]$; $\pm [[1/2-x, 1/2+y, z]]$; $\pm [[x, y, 1/2-z]]$; $\pm [[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]]$ и S (special): $\pm [[u, v, 1/4]]$; $\pm [[1/2-u, 1/2+v, 1/4]]$.

Атомы углерода при расположении в центрах «нормальных» призм [229] имеют координаты $\pm [[r, s, 1/4]]$; $\pm [[1/2-r, 1/2+s, 1/4]]$. Согласно работе [230] $x=0,333$; $y=0,175$; $z=0,065$; $u=-0,167$; $v=0,040$; $r=0,43$; $s=-0,13$.

Взаимная параллельность пластин феррита и цементита в перлите указывает на то, что разные пластины одной фазы в пределах колонии имеют единую кристаллографическую ориентировку, а взаимная ориентировка двух фаз обеспечивает наилучшее сопряжение двух кристаллографических решеток по габитусной поверхности пластинок [106]. В настоящее время для сопряжения решеток предложены три типа ориентационных соотношений (ОС): Багаряцкого $(001)_{\text{ц}} \parallel (112)_{\text{ф}}$, Исайчева $(101)_{\text{ц}} \parallel (112)_{\text{ф}}$ и Петча – Питча $(001)_{\text{ц}} \parallel (125)_{\text{ф}}$. Для перлита, образующегося при небольших переохлаждениях ниже критической точки, доля колоний с каждым из ОС примерно одинакова, но с понижением температуры превращения вероятность реализации ОС Исайчева с габитусной плоскостью пластин $(101)_{\text{ц}} \parallel (112)_{\text{ф}}$ повышается [106, 113, 231], также близость расположения

атомов и периодичность для данного ОС в двух решетках свидетельствует о том, что это поверхность низкой энергии. Поэтому для дальнейшего исследования было выбрано именно ОС Исайчева.

Проекция решетки цементита на плоскость (010) показана на рис.5.1. Плоскости (101) в железной подрешетке цементита образуют двенадцатислойную укладку со средним межплоскостным расстоянием $\frac{\sqrt{a^2+c^2}}{12}=0,677 \text{ \AA}$ (рис. 5.1), причем можно выделить плоскости двух типов, содержащие атомы железа в G- и S-позициях, как было отмечено выше. Расположение атомов в данных позициях несколько различается: слой S-атомов содержит атомы углерода, но граничит с обеих сторон с чисто железными G-слоями, в то время как слой G-атомов углерода не содержит, но граничит с одной стороны с таким же слоем G, а с другой – со слоем S, образованным атомами Fe и C. Наиболее вероятно, что плоскости (101)_ц, образующие когерентную межфазную границу, будут содержать S-атомы: во-первых, поскольку укладка атомов в таких плоскостях гораздо ближе к плоскости (112)_ф [232], а во-вторых, поскольку при этом не нарушается целостность образующих решетку цементита трехгранных призм, внутри которых находятся атомы углерода.

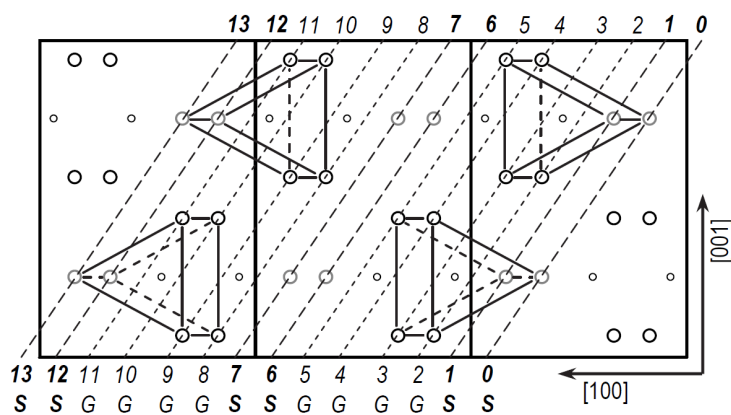


Рис. 5.1. Проекция решетки цементита вдоль направления [010]. Показаны плоскости (101) и пронумерованы. Атомы железа в позиции S изображены светлее; кружочки меньшего размера — атомы углерода в центрах «нормальных» трехгранных призм

Для построения структурной модели данной межфазной границы, пригодной для первопринципного моделирования, необходимо сконструировать суперячейку, позволяющую ввести периодические граничные условия. Для того, чтобы обеспечить целостность поверхности раздела при данных граничных условиях, межфазная граница должна быть параллельна одной из граней суперячейки. В нашем случае система координат должна быть изменена таким образом, чтобы габитусная плоскость $(101)_ц \parallel (112)_ф$ была параллельна одной из координатных плоскостей. Суперячейка должна состоять из двух частей, цементита и феррита, каждая из которых содержит достаточное количество атомных плоскостей, для того чтобы взаимодействие соседних границ раздела было незначительным.

Таким образом, для построения цементитной части суперячейки будет разумно изменить три базисных вектора $[a,0,0]$, $[0,b,0]$, $[0,0,c]$ на $[-a,0,c]$, $[0,b,0]$, $[a,0,c]$ (рис. 5.2). Построенная на новых базисных векторах элементарная ячейка цементита имеет объем вдвое больший, чем исходная, и содержит 32 атома. Она является моноклинной с параметрами $a_1 = 8,118 \text{ \AA}$; $b_1 = 5,088 \text{ \AA}$; $c_1 = 8,118 \text{ \AA}$; $\beta' = 2 \arctg(a/c) = 67,73^\circ$. Также, для удобства начало координат новой ячейки было перенесено вдоль исходной оси x на $(1/4-0,333) = -0,083 \text{ \AA}$, чтобы первая S-плоскость соответствовала $z_1 = 0$ (рис. 5.2).

Расстояние между первой и последней S-плоскостями в выбранном нами участке цементита (плоскости 0 и 13 на рис. 5.1) составляет $1,083c_1 = 8,792 \text{ \AA}$. Расстояние от последней цементитной S-плоскости с $z_1 = 1,083$ до первой ферритной плоскости следует выбрать так, чтобы среднее расстояние между атомами железа в них было как можно ближе к межатомному расстоянию в α -железе $a_\alpha \sqrt{3}/2 = 2,842 \text{ \AA}$ (где $a_\alpha = 2,866 \text{ \AA}$ — параметр решетки α -железа). Это условие выполняется если расстояние между двумя плоскостями равно $0,820 \text{ \AA}$ (т.е. $0,109c_1$), и координаты начального атома железа в ферритном

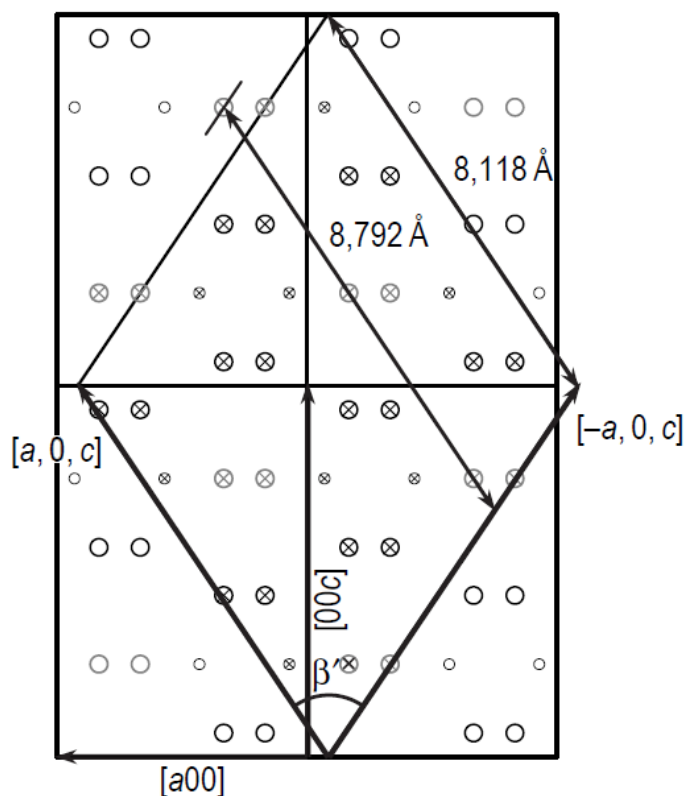


Рис. 5.2. Проекция решетки цементита вдоль направления $[010]$. Показаны базисные векторы исходной орторомбической и имеющей удвоенный объем моноклинной элементарных ячеек. Крестиками отмечены атомы, которые входят в «цементитную» часть суперячейки

слой $x_1 = 0,368$ и $y_1 = 1/4$ смещаются от S-атома последнего слоя цементита, имеющего координаты $[[0,167a_1 ; 0,040b_1 ; 1,083c_1]]$, на вектор $[0,201a_1 ; 0,210b_1 ; 0,109c_1]$. Расстояния между атомами железа двух слоев составят $2,38...2,69 \text{ \AA}$.

Межплоскостное расстояние для последующих ферритных слоев должно быть равное $a_\alpha / \sqrt{6} = 1,170 \text{ \AA}$. Атомы железа в каждой следующей плоскости $(112)_f$ смещены относительно предыдущей на вектор $\frac{1}{6}a_\alpha [5 \bar{1} \bar{2}]$; в новых координатах это соответствует $[\frac{1}{4}a_1 - d \cdot \cos\beta, \frac{1}{3}b_1, (d/\sin\beta_1)c_1] = [0,195a_1 ; \frac{1}{3}b_1 ; 0,156c_1]$.

Начальный атом последнего ферритного слоя должен быть смещен от начального S-атома первого слоя следующей (растранированной вдоль z_1) суперячейки на вектор $[-0,201 ; -0,210 ; -0,109]$. Поскольку координаты этого

начального S-атома $x_1 = 0,250$ и $y_1 = 0,540$, то количество ферритных слоев в суперячейке следует выбрать так, чтобы координаты атома последней плоскости были близки к $x_1 = 0,049$ и $y_1 = 0,330$. Это условие выполняется, если количество ферритных слоев принять равным семи, тогда начальный атом седьмого слоя имеет координаты $x_1 = 0,040$ и $y_1 = 0,250$. Если расстояние между соседними ферритной и цементитной плоскостями равно $0,886 \text{ \AA}$, то расстояние между атомами железа в двух плоскостях равно $2,43...2,65 \text{ \AA}$.

С учетом добавленных семи ферритных слоев размер суперячейки вдоль оси O_1z_1 увеличивается с $c_1 = 8,118 \text{ \AA}$ до $c_2 = 18,150 \text{ \AA}$, то есть в 2,236 раза. Суперячейка содержит 64 атома: 56 атомов железа (по 28 в цементитной и ферритной частях) и 8 атомов углерода (рис. 5.3).

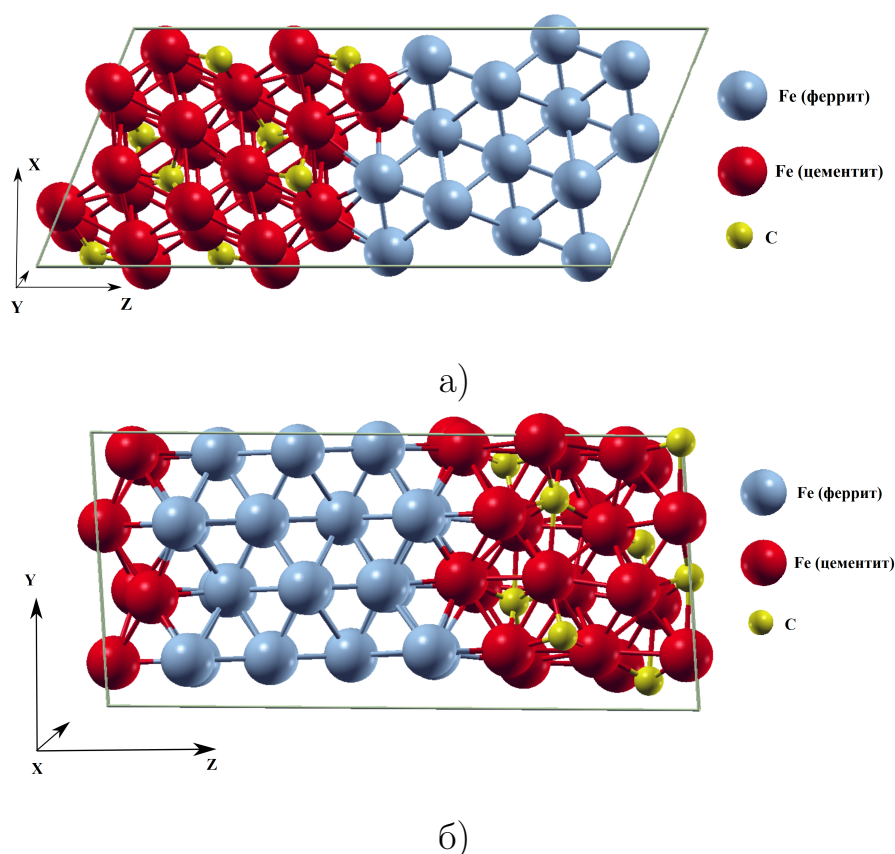


Рис. 5.3. Суперячейка межфазной границы феррит-цементит: а) из теоретических расчетов; б) преобразованная программным пакетом WIEN2k

5.2. Определение оптимальных параметров первопринципного моделирования

После построения суперячейки необходимо было найти оптимальные параметры моделирования, позволяющие обеспечить высокую точность расчетов (0,01 эВ) с приемлемыми затратами компьютерных ресурсов. В первую очередь была выполнена оптимизация количества k -точек для приближенного интегрирования по зоне Бриллюэна, так как этот параметр не зависит от других. Отметим, что для удобства проведения моделирования полученная в теоретических расчетах решетка (моноклинная суперячейка $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=67,73^\circ$, $a\neq b\neq c$) была преобразована программным пакетом WIEN2k с помощью применения группы симметрии, таким образом, что она стала похожа на ромбическую ($\beta=\gamma=90^\circ$ $\alpha=94,221148^\circ$, $a\neq b\neq c$), сохраняя слоистость структуры и количество атомов на границе (рис. 5.3). Были взяты значения: $a=5,088$ Å; $b=8,118$ Å; $c=16,8419$ Å; $\alpha=94,221148^\circ$; $\beta=\gamma=90^\circ$; $R_{\text{mt}}(\text{Fe})=2,0$ а.е.; $R_{\text{mt}}(\text{C})=1,4$ а.е.; $E_{\text{cutoff}}=-7,0$ Рб (340 эВ), $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}=7,0$. На рис.5.4 представлен график зависимости энергии системы от количества k -точек.

Как видно из рис.5.4, увеличение k -точек выше 64 не приводит к значительному изменению величины полной энергии (в пределах 1 мРб или 0,01 эВ), следовательно, оптимальным значением количества k -точек является $n_k = 64$.

При данных параметрах проведена серия расчетов, позволяющая определить постоянные решетки равновесной структуры межфазной границы феррит-цементит. Для этого сначала варьировался объем суперячейки при постоянных значениях параметра решетки c и отношении a/b (вместе с объемом менялся и угол α)(рис. 5.5).

Из рис. 5.5 видно, что для двух значений объема суперячейки энергия

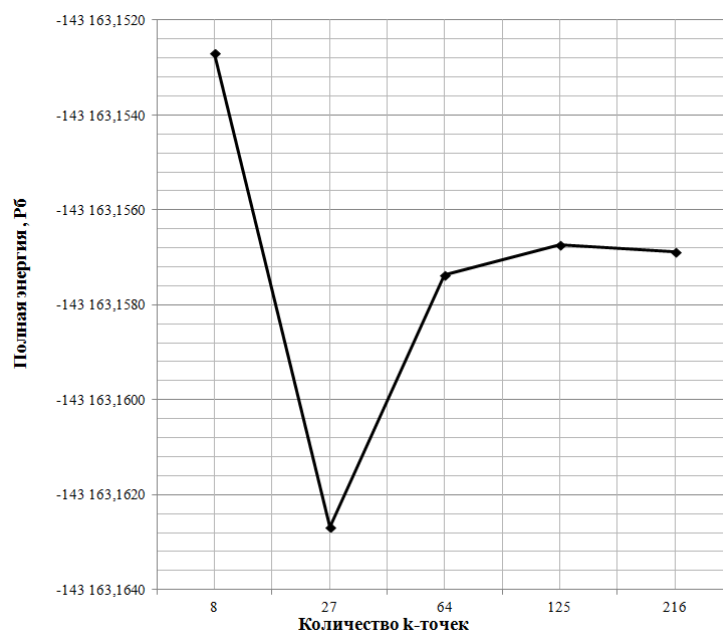


Рис. 5.4. Зависимость энергии системы от количества k -точек

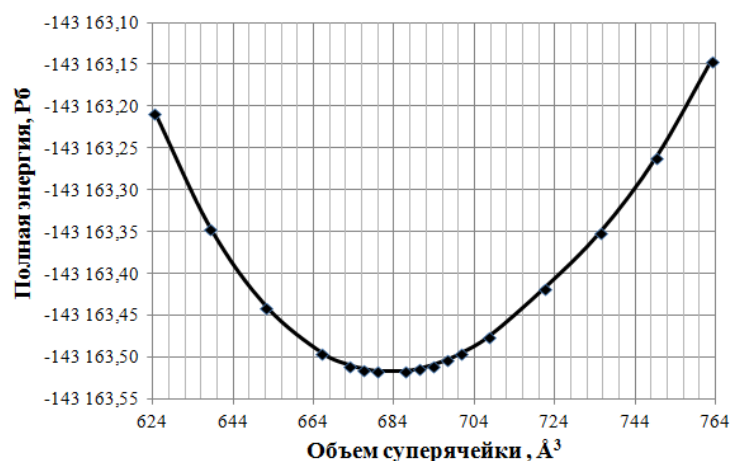


Рис. 5.5. Зависимость энергии системы от объема

системы отличается незначительно. Поэтому для обоих случаев была проведена релаксация положений отдельных атомов в суперячейке до тех пор пока результирующая сила на каждом атоме не превышала $0,025 \text{ эВ}/\text{Å}$, из которой было получено, что более низкой энергией обладает система с объемом равным $679,924 \text{ Å}^3$ (-2% от исходного объема). После определения оптимального объема суперячейки, необходимо было найти значения параметров решетки (a , b , c). Была проведена оптимизация

параметра c при постоянных значениях объема системы (V) и отношении a/b (рис.5.6). Необходимо отметить, что исходные параметры были следующими: $a=5,03703 \text{ \AA}$; $b=8,03667 \text{ \AA}$; $c=16,83607 \text{ \AA}$; $\alpha=93,9451^\circ$; $\beta=\gamma=90^\circ$.

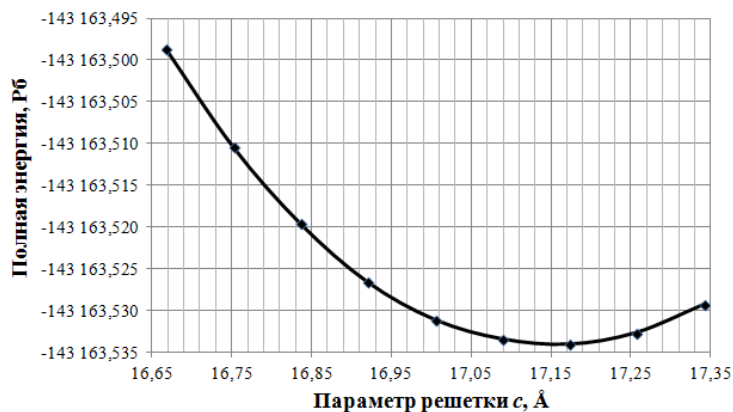


Рис. 5.6. Зависимость энергии системы от изменения параметра решетки c

Как видно из рис.5.6, требованию минимального значения энергии системы отвечает параметр решетки $c=17,17279 \text{ \AA}$ (+2% от исходного значения). Именно эта структура была отрелаксирована, и были получены следующие параметры: $a=4,98740 \text{ \AA}$; $b=7,95748 \text{ \AA}$; $c=17,17279 \text{ \AA}$; $\alpha=93,9451^\circ$; $\beta=\gamma=90^\circ$. Параметры решетки для цементитной области отличаются от экспериментальных данных, но незначительно: $a=4,98740$ менее 2 % (5,088 Å) [227], $b= \sqrt{a^2 + c^2}=7,95748$ менее 2 % (8,118 Å), $c=8,197 \text{ \AA}$ менее 1 %. Для ферритной фазы постоянная решетки соответствует значению 2,84 Å, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 2,86 Å [200].

Затем необходимо было определить оптимальный параметр МТ-сферы для углерода (для чистого железа уже был найден этот параметр, $R_{mt}(Fe)=2,0$ а.е.). Для этого с ранее оптимизированными параметрами была получена зависимость полной энергии системы от R_{mt} углерода (рис.5.7).

Из графика видно, что увеличение $R_{mt}(C) > 1,45$ приводит к незначительному изменению величины полной энергии (менее 0,5 мРб или 0,01 эВ), следовательно, оптимальным значением является $R_{mt}(C)=1,45$.

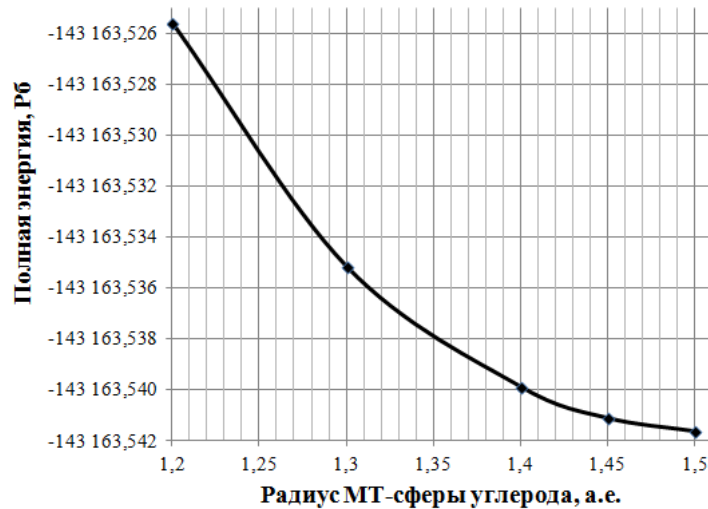


Рис. 5.7. Зависимость полной энергии системы от R_{mt} углерода

Тогда параметр $R_{mt}K_{max}$ контролирующей сходимости равен 7,25.

Таким образом, оптимальным параметрам соответствуют следующие значения: количество k -точек $n_k=64$; параметр, контролирующей сходимости $R_{mt}K_{max}=7,25$; радиусы МТ-сфер $R_{mt}(Fe)=2,0$ а.е., $R_{mt}(C)=1,45$ а.е. При данном выборе параметров обеспечивается максимальная точность определения энергетических характеристик межфазной границы феррит-цементит (0,01 эВ).

Одной из наиболее важных характеристик перлита является энергия формирования межфазной границы, поскольку именно эту величину можно измерить экспериментально, а также она содержит основную информацию о процессах взаимодействия на границах раздела двух сред. Энергия формирования межфазной границы феррит-цементит определялась соотношением [233]:

$$\gamma_{Fe/Fe_3C} = \frac{E_{Fe/Fe_3C} - E_{Fe} - E_{Fe_3C}}{2S}, \quad (5.1)$$

где E_{Fe/Fe_3C} – полная энергия системы, содержащей межфазную границу цементит-феррит; E_{Fe} – полная энергия объемного кристалла феррита; E_{Fe_3C} – полная энергия объемного кристалла цементита; S – площадь межфазной

границы.

Влияние водорода на свойства межфазной границы можно описать с помощью количественных характеристик:

Энергия растворения водорода определялась как [176]:

$$\Delta E = E_{Fe/Fe_3C}^H - E_{Fe/Fe_3C} - \frac{E_{H_2}}{2}, \quad (5.2)$$

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 [182]:

$$E_{Fe/Fe_3CH}^{bin} = E_{Fe/Fe_3C} - E_{Fe/Fe_3C}^H + E_{bulk}^H - E_{bulk}, \quad (5.3)$$

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

Рассчитанная энергия межфазной границы феррит-цементит (5.1) составила 0,594 Дж/м², что хорошо согласуется с экспериментальными данными (0,700 ± 0,300 Дж/м² [115], 0,690 Дж/м² [117]) и теоретическими значениями, полученными для ОС Багаряцкого (0,450 Дж/м² [120], 0,615 Дж/м² [119]). Была исследована зависимость среднего магнитного момента атомов железа и межплоскостного расстояния вблизи межфазной границы от номера рассматриваемой плоскости (рис. 5.8).

Из графика 5.8 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 наблюдается монотонное увеличение магнитного момента по мере приближения к границе раздела фаз. В цементитной области зависимость среднего магнитного

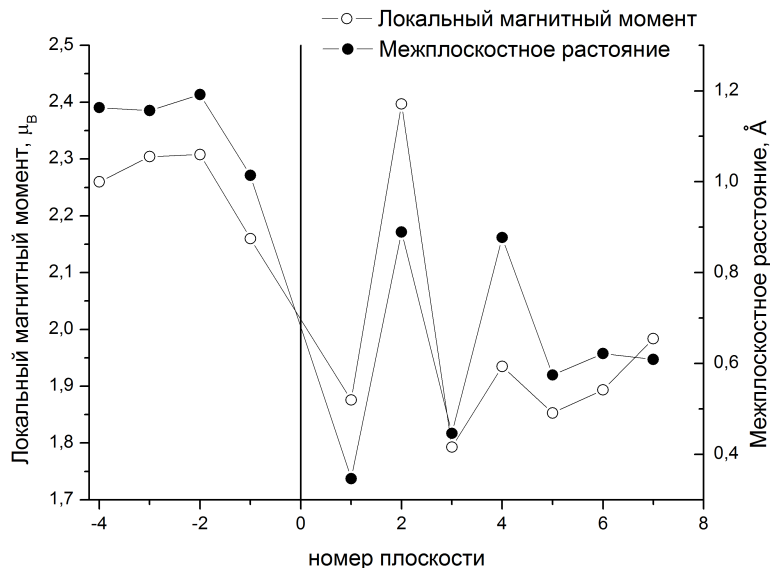


Рис. 5.8. Сравнение зависимостей локальных магнитных моментов и расстояний между слоями атомов Fe от номера атомного слоя. Вертикальная сплошная линия показывает положение межфазной границы

момента от номера плоскости носит осциллирующий характер. Это связано с тем, что цементитная часть представляет собой чередование двух слоев железа и одного слоя углерода. Учитывая, что в межфазной области структура атомов железа более рыхлая, то приповерхностные слои цементита смещаются по направлению к границе раздела, при этом два слоя Fe, между которыми отсутствует углерод, сближаются, а два других расходятся. Таким образом, наблюдается флуктуационное поведение межплоскостного расстояния вблизи границы относительно среднего значения.

5.3. Моделирование взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит

Атом водорода был последовательно помещен в восемь неэквивалентных позиций на границе раздела двух фаз, в 8 тетрапор феррита и в две октапоры цементита удаленных от межфазной границы, и в зависимости

от его положения была вычислена полная энергия системы. Самая низкая энергия системы была принята в качестве энергии основного состояния (E_0). В таблице 5.1 приведены соответствующие расстояния между Н и ближайшими атомами Fe (l), разница между энергиями системы в n -конфигурации E_n ($n=1\div 18$) и в основном состоянии E_0 , и соответствующий объем многогранника Вороного для атома водорода (V) для каждой из конфигураций.

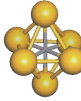

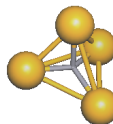
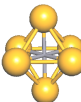

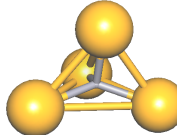
Как видно из данных, представленных в таблице 5.1, наименьшей энергией обладают конфигурации с положением атома водорода на межфазной границе, среднее значение соответствует конфигурации с Н в цементитной части, и самая высокая энергия наблюдается при расположении атома водорода в ферритной части. Для анализа этих результатов были построены зависимости изменения объема поры в присутствии и без атома водорода в сравнении с разницей между энергиями системы в n -конфигурации E_n и в основном состоянии E_0 , и изменение среднего магнитного момента на ближайших атомах железа к атому водорода без и с присутствием последнего от его положения в системе (5.9).

Сравнение графиков изменения объема многогранника Вороного для позиции атома водорода и разницы между энергиями системы $E_n - E_0$ показывает хорошую корреляцию между этими данными, но есть несколько отклонений, которые связаны с изменением среднего магнитного момента на атомах железа ближайших к Н (рис.5.9(б)). Для положения атома водорода в 4 позиции наблюдается относительно небольшое увеличение объема и максимальное изменение магнитного момента, вероятно, это сочетание и дает минимум энергии системы.

На рисунке 5.10 показаны зависимости межплоскостного расстояния и магнитного момента от номера плоскости для отрелаксированных структур чистой межфазной границы (МГ) и МГ в присутствии атома водорода.

Таблица 5.1

Расстояния между Н и ближайшими атомами Fe (l), разница между энергиями системы в n -конфигурации E_n и в основном состоянии E_0 , и соответствующий объем многогранника Вороного для атома водорода (V) (на межфазной границе (МГ), в цементите (Ц) и в феррите (Ф))

Тип	n	$l, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$E_n - E_0, \text{эВ}$	1-ое окружение Н
МГ	1	1,79 1,95 1,89 1,76 1,87 1,95	6,52	0,05	
	2	1,82 1,71 1,89 1,72 1,94	6,56	0,16	
	3	1,87 1,78 1,84 1,81 1,78	6,55	0,04	
	4	1,85 1,88 1,83 1,83 1,85	6,61	0,00	
	5	1,73 1,95 1,83 1,72 1,93	6,69	0,13	
	6	1,87 1,86 1,71 1,71	6,41	0,17	
	7	1,74 1,73 1,69 1,71	7,00	0,22	
	8	1,72 1,85 1,84 1,71	6,41	0,16	
Ц	9	1,92 1,83 1,82 1,92 1,82 1,83	6,33	0,12	
	10	1,82 1,81 1,82 1,81 1,89	6,33	0,12	
Ф	11	1,71 1,68 1,67 1,72	6,49	0,22	
	12	1,68 1,72 1,71 1,67	6,46	0,23	
	13	1,68 1,66 1,65 1,69	6,48	0,27	
	14	1,66 1,68 1,68 1,66	6,49	0,28	
	15	1,66 1,71 1,65 1,69	6,49	0,26	
	16	1,69 1,65 1,68 1,65	6,46	0,27	
	17	1,66 1,65 1,68 1,67	6,49	0,27	
	18	1,68 1,66 1,70 1,65	6,45	0,27	

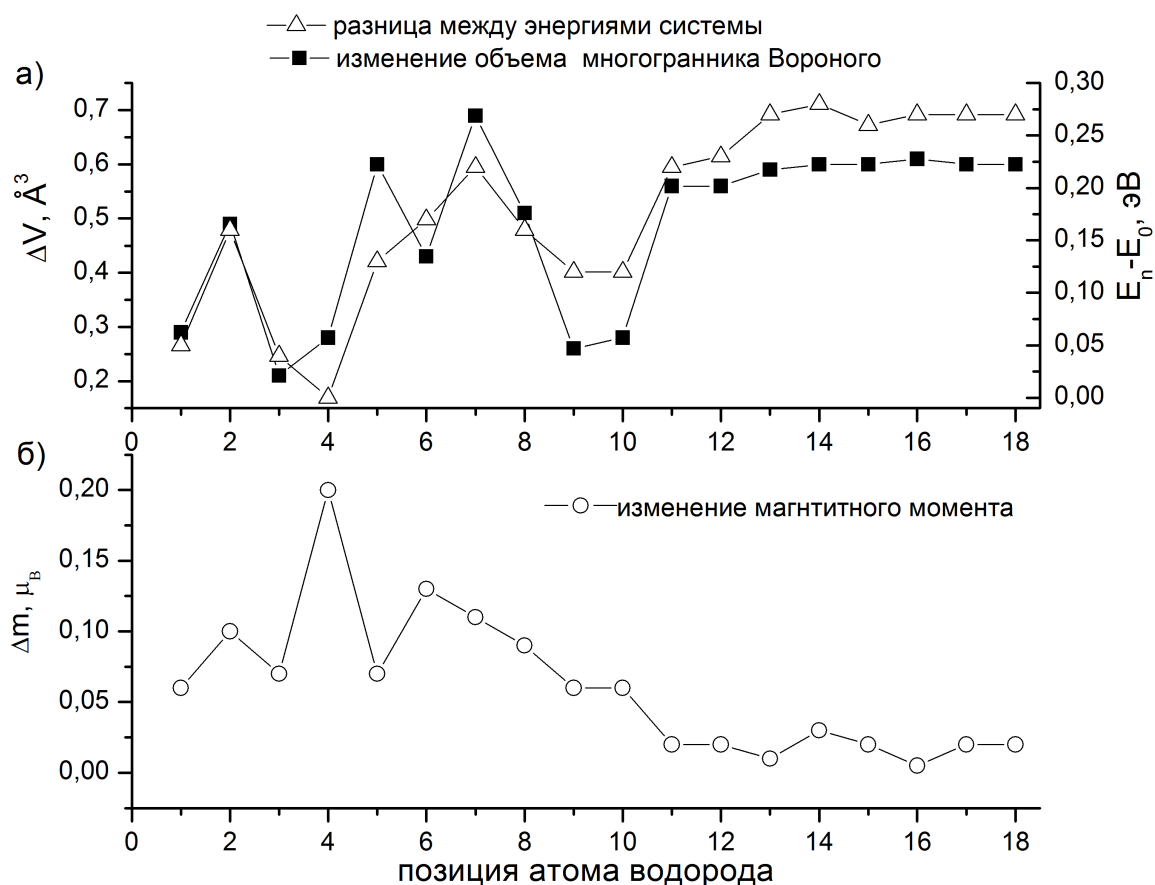


Рис. 5.9. Графики зависимости изменения объема многогранника Вороного для H, разницы между энергиями $E_n - E_0$ (а), и изменения среднего магнитного момента на атомах железа, ближайших к H (б), от позиции атома водорода.

Из данных, представленных на рис.5.10, наблюдается лишь небольшие локальные отклонения межплоскостного расстояния и магнитного момента для систем без и с атомом водорода, что говорит об устойчивости системы. Также необходимо отметить, что изменения, вносимые атомом H в межплоскостное расстояние, достаточно малы по сравнению с другими примесями (Si, O, P, S) [93, 94, 220], что связано в первую очередь с его малым ионным радиусом.

Для нескольких положений атома водорода (1,3,4,5,9,10) (табл. 5.1) энергия систем не сильно отличалась друг от друга, по этой причине для всех этих случаев были найдены энергетические характеристики взаимодействия

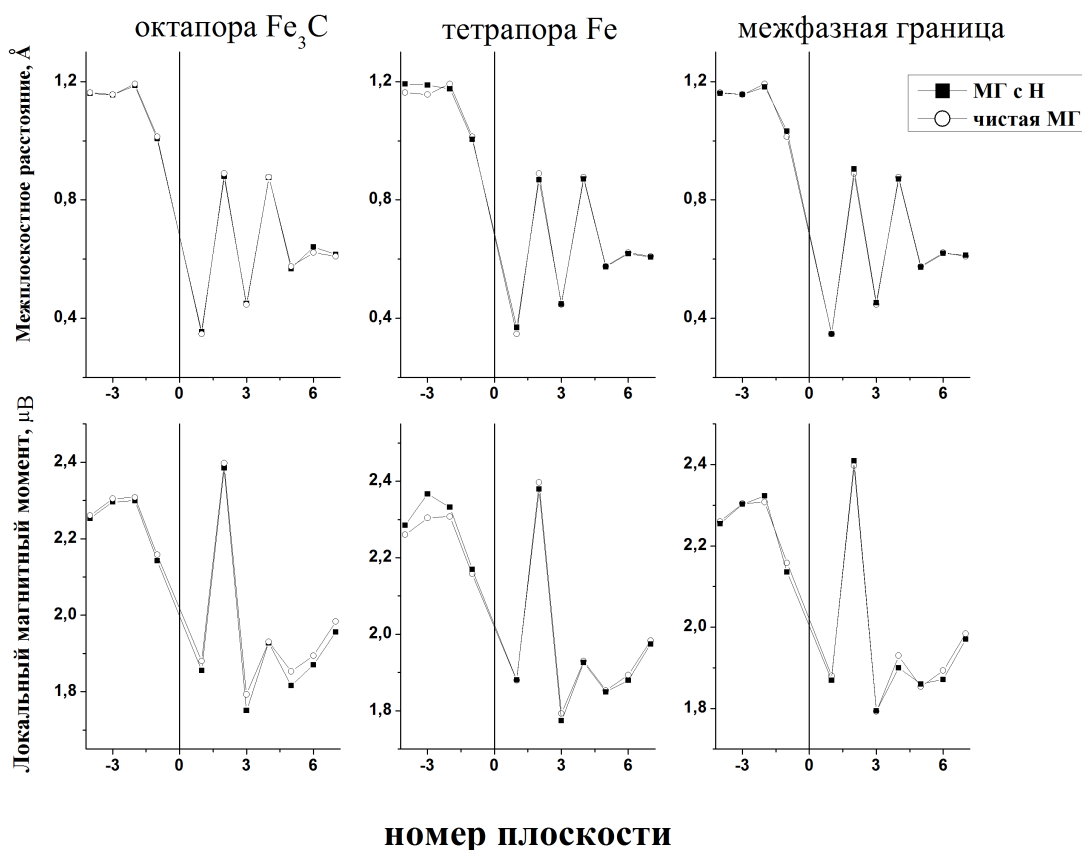


Рис. 5.10. Зависимость межплоскостного расстояния и магнитного момента от номера плоскости для чистой МГ и в присутствии Н

Н с межфазной границей феррит-цементит в соответствии с формулами (5.2-5.3). В таблице 5.2 представлены значения энергии растворения атома водорода и энергии захвата атома Н в ловушку.

Полученные результаты показывают, что значение ΔE , по формуле (5.2), для первых трех случаев менее 0,1 эВ, что вероятно указывает на то, что атом Н будет преимущественно растворяться на межфазной границе. Во всех случаях расположения водорода межфазная граница феррит-цементит действует как ловушка с энергией захвата $E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}}^{\text{bin}} = 0,17(0,25) \div 0,30(0,39)$ эВ (в скобках приведены значения энергии с учетом энергии нулевых колебаний). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными [157]. Необходимо отметить, что теоретические значения энергии

Таблица 5.2

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

		ΔE , эВ		$E_{\text{Fe/Fe}_3\text{CH}}^{\text{bin}}$, эВ	
Тип	n	Данная работа	Другие результаты	Данная работа	Другие результаты
МГ	1	0,08	—	0,25 (0,34)	0,40 (0,49) [182]
	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) [182]
	10	0,16		0,17 (0,25)	
Экспер.		—		0,21÷0,48 [157]	

захвата, представленные в работе [182], были получены для ориентационного соотношения Багаряцкого, тогда как в данной работе использовалось ОС Исайчева, обратим внимание, что авторы указанной работы считали необходимым для получения точных количественных данных использовать более реалистичную модель феррит-цементита. Тем не менее, данные Каваками и Матсумия [182] неплохо согласуются с полученными нами результатами.

На рис. 5.11 изображена полная плотность электронных состояний (DoS) для моделируемой суперячейки. В структуре DoS легко выделяются парциальные полосы подрешетки железа (от -7,5 до 5 эВ), локальные пики углерода (от -13,5 до 11,5 эВ) и водорода (от -9 до -8 эВ).

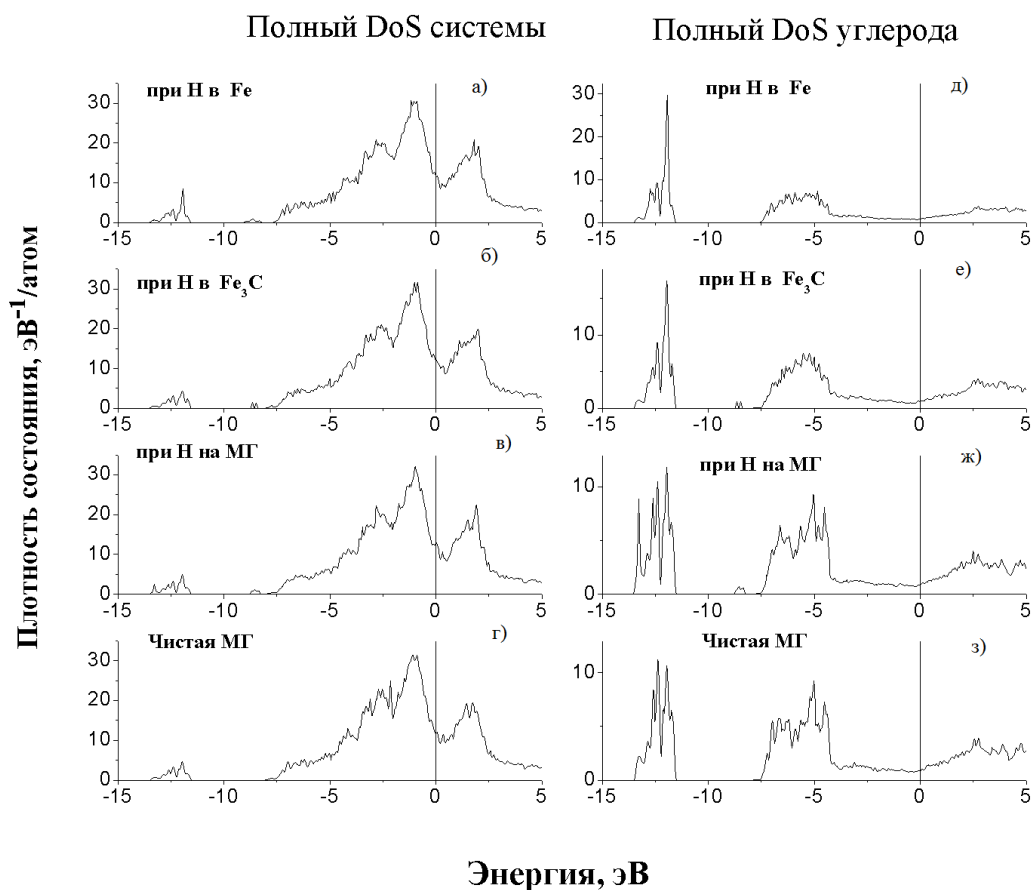


Рис. 5.11. Полная плотность состояний системы: а) При расположении атома Н в тетрапоре феррита в позиции 11, б) При расположении атома Н в октапоре цементита в позиции 9, в) При расположении атома Н на межфазной границе в позиции 4, г) чистая МГ. Полная парциальная плотность состояния на ближайшем от Н атоме углерода: д) При Н в позиции 11, е) При Н в позиции 9, ж) При Н в позиции 4, з) чистая МГ. Вертикальная сплошная линия обозначает уровень Ферми

При рассмотрении графика полной плотности состояний системы для трех различных позиций атома Н (4, 9 и 11 из табл. 5.1) и локальной DoS на ближайшем от Н атоме углерода (рис. 5.11) было обнаружено, что в случае наиболее сильного захвата наблюдается изменение парциальной плотности электронных состояний на атоме С (рис. 5.11 (ж)), выражающееся в появлении дополнительного пика при $E = -13,25$ эВ. Возникновение дополнительного пика указывает на наличие взаимодействия внедренного атома Н не только с окружающей матрицей железа, но также и с

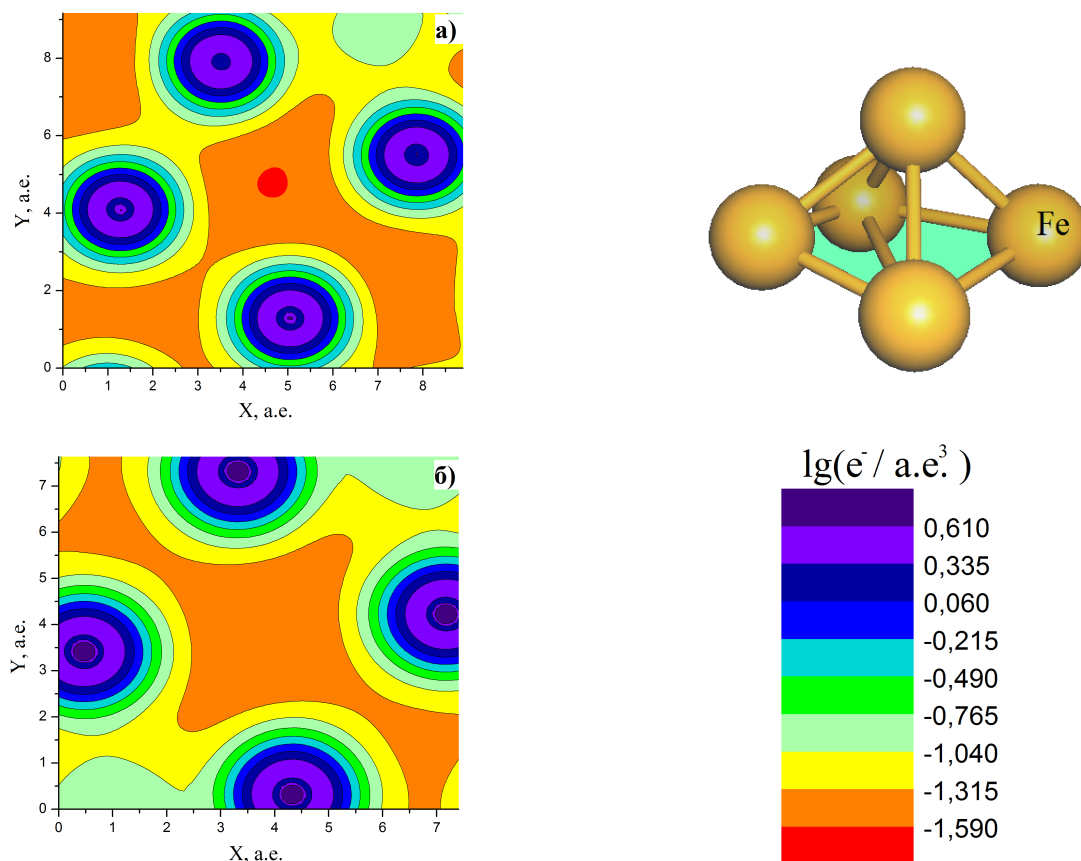


Рис. 5.12. Электронная плотность первого окружения для атома Н: а) позиция поры соответствует положению 4 на МГ, б) позиция поры соответствует положению 9 в цементите

ближайшим атомом углерода, тем самым увеличивая энергию связи водорода с межфазной границей.

Из графиков электронной плотности (рис. 5.12) для первого окружения атома водорода в позиции 4 (на МГ) и 9 (в октапоре Ц) (табл. 5.1) до помещения в данные поры Н видно, что изначально на межфазной границе электронная плотность была ниже, чем в октапоре цементита. Возможно, что это связано с ассиметричным расположением атомов железа на межфазной границе, аналогичная ситуация наблюдалась в случае границы зерен. Можно сделать вывод, что помещение атома Н в позицию 4 требует меньше энергетических затрат, и вероятно по этой причине энергия растворения для данного случая наименьшая, а энергия связи наибольшая.

Выводы

Была построена 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 [115, 117, 119, 120]. Было рассмотрено 18 различных позиций атома водорода на межфазной границе феррит-цементит.

Вследствие малого ионного радиуса водород слабо изменяет структуру межфазной границы.

Наблюдается хорошая корреляция между изменением объема многогранника Вороного для позиции атома водорода и разницей между энергиями системы в n -конфигурации E_n и в основном состоянии E_0 . Есть несколько отклонений, которые связаны с изменением среднего магнитного момента на ближайших атомах железа к атому водорода. Минимальной энергии системы с H соответствует относительно небольшое увеличение объема и максимальное изменение магнитного момента.

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 [157] и теоретической работой [182].

Взаимодействие атома водорода с межфазной границей происходит не только с окружающей матрицей Fe, но также с ближайшим атомом углерода, что увеличивает значение энергии связи.

Заключение

Подводя основные итоги диссертационного исследования, можно сформулировать ряд выводов, представленных 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 линейаризованных присоединенных плоских волн в программном пакете WIEN2k, обеспечивающем более высокую точность расчета, чем в пионерской работе [6]. Показано, что в комплексе VH водород смещается на $d=0,23 \text{ \AA}$ 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 [157] и теоретической работой [182]. Взаимодействие атома водорода с межфазной границей происходит не только с окружающей матрицей Fe, но также с ближайшим атомом углерода, что увеличивает значение энергии связи.

Таким образом, поставленная в начале исследования цель в основном достигнута.

Литература

- [1] Морозов, А.Н. Водород и азот в стали / А.Н. Морозов. — М: Металлургия, 1968. — Р. 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] Johnson, W. H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids / W. H. Johnson // Proceedings of the Royal Society of London. — 1874. — Vol. 23, no. 156-163. — Pp. 168–179.
- [4] Oriani, R. A. Hydrogen—the versatile embrittler / R. A. Oriani // Corrosion–NACE. — 1987. — Vol. 43, no. 7. — Pp. 390–397. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3583875>.
- [5] Гельд, П. В. Водород и несовершенства структуры металла / П. В. Гельд, Р. А. Рябов, Е. С. Кодес. — М.: Металлургия, 1979. — 221 с.
- [6] Tateyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: An ab initio study / Y. Tateyama, T. Ohno // Physical Review B. — 2003. — Vol. 67. — P. 174105.
- [7] Fukai, Y. The Metal-Hydrogen System / Y. Fukai. — Springer, Berlin, 2005. — Vol. 21 of Springer Series in Materials Science. — P. 497.
- [8] Электронномикроскопическая радиография в металловедении / С.З. Бокштейн, С.С. Гинзбург, С.Т. Кишкин, Л.М. Мороз. — М.: Металлургия, 1978. — Р. 263.
- [9] Штремель, М.А. Кинетика раскрытия внутренней зернограничной

- трещины водородом / М.А. Штремель, А.А. Князев // Физика металлов и металловедение. — 1986. — Vol. 62, no. 4. — Pp. 645–651.
- [10] Hammer, B. Why gold is the noblest of all the metals / B. Hammer, J.K. Norskov // Nature. — 1995. — Vol. 376. — Pp. 238–240.
- [11] Нельсон, Г. Г. Водородное охрупчивание: Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Г. Г. Нельсон. — М.: Металлургия, 1988. — P. 256–333.
- [12] Гельд, П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов. — М.: Металлургия, 1974. — 272 с.
- [13] Шаповалов, В. И. Флокены и контроль водорода в стали / В. И. Шаповалов, В. В. Трофименко. — М.: Металлургия, 1987. — 161 с.
- [14] Колачев, Б. А. Водородная хрупкость металлов / Б. А. Колачев. — М.: Металлургия, 1985. — С. 216.
- [15] Алефельд, Г. Водород в металлах: Пер. с англ.; В 2-х томах / Г Алефельд, И Фёлькл, Ю М Каган. — Мир, 1981. — Vol. 1. — P. 475.
- [16] Алефельд, Г. Водород в металлах: Пер. с англ.; В 2-х томах / Г Алефельд, И Фёлькл, Ю М Каган. — Мир, 1981. — Vol. 2. — P. 430.
- [17] Zapffe, C. Discussion of metal arc welding of steels by sa herres / C. Zapffe // Transactions, American Society for Metals. — 1947. — Vol. 39. — Pp. 191–192.
- [18] Petch, N. J. XXX. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption / N. J. Petch // Philosophical Magazine. — 1956. — Vol. 1, no. 4. — Pp. 331–337. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435608238106>.

- [19] Petch, N. J. Delayed Fracture of Metals under Static Load / N. J. Petch, P. Stables // Nature. — 1952. — Vol. 169. — Pp. 842–843.
- [20] Westlake, D.G. Generalized model for hydrogen embrittlement / D.G. Westlake // ASM (Amer. Soc. Metals), Trans. Quart. 62: 1000-6(Dec 1969). — 1969. — Jan.
- [21] Morlet, J.G. A new concept of hydrogen embrittlement in steel / J.G. Morlet, H.H. Johnson, Troiano A.R. // Journal of the Iron and Steel Institute. — 1958. — Vol. 189. — Pp. 37–41.
- [22] Bastien, P. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension / P. Bastien, P. Azou // Proceedings of the First World Metallurgical Congress. — Vol. 49. — 1951. — Pp. 837–848.
- [23] Карпенко, Г. В. Влияние водорода на свойства стали / Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич. — Металлургиздат, 1962.
- [24] Швачко, В.И. Модель водородного охрупчивания конструкционных сталей / В.И. Швачко // Металлофизика и новейшие технологии. — 2001. — Vol. 23, no. 11. — Pp. 1501–1512.
- [25] Смяловски, М. Влияние водорода на свойства железа и его сплавов / М Смяловски // Защита металлов. — 1967. — Vol. 3, no. 3. — Pp. 267–289.
- [26] Тетельмен, А. Водородная хрупкость сплавов железа / А. Тетельмен // Разрушение твердых тел. — 1967. — Pp. 463–499.
- [27] Boniszewski, T. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension / T. Boniszewski, G.C. Smith // Acta Metallurgica. — 1963. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 165 – 178.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616063902098>.

- [28] Shih, H.M. Inclusions, grain boundaries and hydrogen attack / H.M. Shih, H.H. Johnson // Scripta Metallurgica. — 1977. — Vol. 11, no. 2. — Pp. 151–154.
- [29] Шаповалов, В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов / В.И. Шаповалов. — М.: Металлургия, 1982. — P. 232.
- [30] Кавтарадзе, Н.Н. О природе адсорбции водорода на никеле, железе, хrome и платине / Н.Н. Кавтарадзе // Ж. физ. хими-и. — 1958. — Vol. 32, no. 4. — P. 909.
- [31] Романив, А.Н. Малоцикловая усталость железа и сталей в газообразном водороде / А.Н. Романив, В.И. Ткачев, Г.В. Карпенко // Физико-химическая механика материалов. — 1975. — Vol. 6. — Pp. 15–21.
- [32] Hancock, G.G. Subcritical crack growth in am 350 steel / G.G. Hancock, H.H. Johnson // MATER RES STAND. — 1966. — Vol. 6, no. 9. — Pp. 431–435.
- [33] Pittinato, G.F. Hydrogen-enhanced fatigue crack growth in ti-6al-4v eli weldments / G.F. Pittinato // Metallurgical Transactions. — 1972. — Vol. 3, no. 1. — Pp. 235–243.
- [34] Gahr, S. Hydrogen embrittlement of nb i—macroscopic behavior at low temperatures / S. Gahr, M.L. Grossbeck, H.K. Birnbaum // Acta Metallurgica. — 1977. — Vol. 25, no. 2. — Pp. 125–134.
- [35] Grossmeck, M.L. Low temperature hydrogen embrittlement of Nb II—microscopic observation / M.L. Grossmeck, H.K. Birnbaum // Acta Metall. — 1977. — Vol. 25. — Pp. 135–147.

- [36] Hardie, D. The low-temperature embrittlement of niobium and vanadium by both dissolved and precipitated hydrogen / D. Hardie, P. McIntyre // Metallurgical Transactions. — 1973. — Vol. 4, no. 5. — Pp. 1247–1254.
- [37] Owen, C.V. Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group v transition metals / C.V. Owen, T.E. Scott // Metallurgical Transactions. — 1972. — Vol. 3, no. 7. — Pp. 1715–1726.
- [38] Van Leeuwen, H.P. A failure criterion for internal hydrogen embrittlement / H.P. Van Leeuwen // Engineering Fracture Mechanics. — 1977. — Vol. 9, no. 2. — Pp. 291–296.
- [39] Van Leeuwen, H. P. A quantitative analysis of hydrogen-induced cracking: Ph.D. thesis / TU Delft, Delft University of Technology. — 1976.
- [40] Gerberich, W.W. A short-time diffusion correlation for hydrogen-induced crack growth kinetics / W.W. Gerberich, Y.T. Chen, C. St. John // Metallurgical Transactions A. — 1975. — Vol. 6, no. 8. — Pp. 1485–1498.
- [41] Oriani, R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels / R.A. Oriani // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. — 1972. — Vol. 76, no. 8. — Pp. 848–857.
- [42] Oriani, R.A. Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel / R.A. Oriani, P.H. Josephic // Acta Metallurgica. — 1977. — Vol. 25, no. 9. — Pp. 979–988.
- [43] Маричев, В.А. Связь критической-концентрации водорода и критического коэффициента интенсивности напряжений при водородном охрупчивании конструкционных материалов / В.А. Маричев // Физ.-хим. механика материалов. — 1984. — Vol. 20, no. 3. — Pp. 6–14.

- [44] Панасюк, В.В. Расчетная модель роста трещины в металлах при воздействии водорода / В.В. Панасюк, А.Е. Андрейкив, О.И. Обухивский // Физико-химическая механика материалов. — 1984. — Vol. 20. — Pp. 3–6.
- [45] Birnbaum, H. K. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture / H. K. Birnbaum, P. Sofronis // Materials Science and Engineering: A. — 1994. — Vol. 176, no. 1. — Pp. 191–202.
- [46] Мак-Магон, К. Влияние водорода и примесей на хрупкое разрушение стали / К. Мак-Магон, К. Брайнт, С. Бенерджи // Механика разрушения: Разрушение материалов/Пер. с англ. — 1979. — no. 17. — Pp. 109–133.
- [47] Cornet, M. Present Ideas About Mechanisms of H Embrittlement of Fe and Ferrous Alloys / M. Cornet, S. Talbot-Besnard // Met. Sci. — 1978. — Vol. 12, no. 7. — Pp. 335–339.
- [48] Hydrogen-Dislocation Interaction and Its Parallelism With H Embrittlement / Y. Kikuta, K. Sugimoto, S.-I. Ochiai, K. Iwata // Trans. Iron Steel Inst. Jap. — 1975. — Vol. 15, no. 2. — Pp. 87–94.
- [49] Гликман, Е.Э. Разрушение α -Fe при наводороживании без внешних напряжений. I. Влияние водорода на вязкость разрушения / Е.Э. Гликман, В.П. Морозов, Е.В. Миндукшев // Физика металлов и металловедение. — 1991. — no. 12. — Pp. 154–159.
- [50] Саррак, В.И. Взаимодействие водорода с ловушками и его растворимость в мартенситостареющей стали / В.И. Саррак, Г.А. Филиппов, Г.Г. Куш // Физика металлов и металловедение. — 1983. — Vol. 55, no. 2. — Pp. 310–315.

- [51] Jones, R.H. A review of combined impurity segregation-hydrogen embrittlement processes / R.H. Jones // *Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces*. Scientific and Technical Book Service. — 1986. — Vol. 3. — Pp. 1–70.
- [52] Pressouyre, G.M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking / G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein // *Acta Metallurgica*. — 1979. — Vol. 27, no. 1. — Pp. 89–100.
- [53] Pressouyre, G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement / G.M. Pressouyre // *Acta Metallurgica*. — 1980. — Vol. 28, no. 7. — Pp. 895–911.
- [54] Sirois, E. Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel / E. Sirois, H.K. Birnbaum // *Acta metallurgica et materialia*. — 1992. — Vol. 40, no. 6. — Pp. 1377–1385.
- [55] Beachem, C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) / C.D. Beachem // *Metallurgical transactions*. — 1972. — Vol. 3, no. 2. — Pp. 441–455.
- [56] Lynch, S.P. Mechanisms of hydrogen-assisted cracking / S.P. Lynch // *Metals Forum* / Pergamon-elsevier science LTD the boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, England OX5 1GB. — Vol. 2. — 1979. — Pp. 189–200.
- [57] Lynch, S.P. Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process / S.P. Lynch // *Acta Metallurgica*. — 1988. — Vol. 36, no. 10. — Pp. 2639–2661.
- [58] Comparative small-angle neutron scattering study of neutron-irradiated Fe, Fe-based alloys and a pressure vessel steel / F. Bergner, M. Lambrecht, A. Ulbricht, A. Almazouzi // *Journal of Nu-*

- clear Materials. — 2010. — Vol. 399, no. 2–3. — Pp. 129 – 136.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311509009076>.
- [59] Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses / E. Meslin, M. Lambrecht, M. Hernandez-Mayoral et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2010. — Vol. 406, no. 1. — Pp. 73 – 83.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311510001273>.
- [60] Aspects of microstructure evolution under cascade damage conditions / B.N. Singh, S.I. Golubov, H. Trinkaus et al. // Journal of Nuclear Materials. — 1997. — Vol. 251, no. 0. — Pp. 107 – 122.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311597002444>.
- [61] Vacancy formation in iron investigated by positron annihilation in thermal equilibrium / H.-E. Schaefer, K. Maier, M. Weller et al. // Scripta Metallurgica. — 1977. — Vol. 11, no. 9. — Pp. 803–809.
- [62] Positron annihilation on pure and carbon-doped α -iron in thermal equilibrium / L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet et al. // Phys. Rev. B. — 1983. — Vol. 27. — Pp. 5257–5269.
- [63] On the multiplicity of structures and grain boundaries / V. Vitek, A.P. Sutton, G. J. Wang, D. Schwartz // Scripta Metallurgica. — 1983. — Vol. 17. — Pp. 183–189.
- [64] Gleiter, H. The structure and properties of high-angle grain boundaries in metals / H. Gleiter // physica status solidi (b). — 1971. — Vol. 45. — Pp. 9–38. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2220450102>.
- [65] Ranganathan, S. On the geometry of coincidence-site lattices / S. Ran-

- ganathan // *Acta Crystallographica*. — 1966. — Vol. 21. — Pp. 197–199.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X66002615>.
- [66] Pumphrey, P.H. Axis/angle pair description of coincidence site lattice grain boundaries / P.H. Pumphrey, K.M. Bowkett // *Scripta Metallurgica*. — 1971. — Vol. 5. — Pp. 365–369.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974871902316>.
- [67] Santoro, A. Coincidence-site lattices / A. Santoro, A. D. Mighell // *Acta Crystallographica Section A*. — 1973. — Vol. 29. — Pp. 169–175.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739473000434>.
- [68] Фионова, Л.К. Пространственное положение границ зерен в чистых металлах с кубической решеткой / Л.К. Фионова // *ФММ*. — 1976. — Vol. 42. — Pp. 777–780.
- [69] Андреева, А.В. Анализ межкристаллитных границ на основе теории решеток совпадающих узлов / А.В. Андреева, Л.К. Фионова // *ФММ*. — 1977. — Vol. 44. — Pp. 395–400.
- [70] Харрисон, У. Псевдопотенциалы в теории металлов / У. Харрисон. — Мир, М., 1968.
- [71] Friedel, J. Étude de la tension capillaire d'un joint dans un métal, en fonction de l'orientation des grains qu'il sépare / J. Friedel, B.D. Cullity, C. Crusard // *Acta Metallurgica*. — 1953. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 79–92.
- [72] Bollmann, W. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces* / W. Bollmann. — Berlin, 1970.
- [73] Ashby, M.F. Boundary defects, and atomistic aspects of boundary sliding

- and diffusional creep / M.F. Ashby // *Surface Science*. — 1972. — Vol. 31. — Pp. 498–542. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602872902737>.
- [74] Новиков, И. И. Дефекты кристаллического строения металлов / И. И. Новиков. — *Металлургия*, 1983. — P. 232.
- [75] Bristowe, P. D. A computer simulation study of the structures of twin boundaries in body-centred cubic crystals / P. D. Bristowe, A. G. Crocker // *Philosophical Magazine*. — 1975. — Vol. 31. — Pp. 503–517. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786437508226533>.
- [76] Yamaguchi, M. Twin boundaries and incoherent steps on twin boundaries in body-centered-cubic metals / M. Yamaguchi, V. Vitek // *Philosophical Magazine*. — 1976. — Vol. 34. — Pp. 1–11. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786437608228170>.
- [77] Pond, R. C. An experimental study of coincidence grain boundary structure using displacement fringes / R. C. Pond, D. A. Smith, W. A. T. Clark // *Journal of Microscopy*. — 1974. — Vol. 102. — Pp. 309–316. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.1974.tb04642.x>.
- [78] Smith, D.A. Observation directe des joints intergranulaires. microscopy of static and dynamic properties of interfaces / D.A. Smith // *Le Journal de Physique Colloques*. — 1975. — Vol. 36. — Pp. 1–15.
- [79] Pond, R.C. A study of coincidence boundaries in aluminium using transmission electron microscopy / R.C. Pond // *J. Phys. Colloques*. — 1975. — Vol. 36. — Pp. 315–317.
- [80] Бойко, В.С. Атомная структура большеугловой границы наклона (100) в ОЦК металлах / В.С. Бойко, В.А. Кириллов, А.Н. Орлов // *Поверхность. Физика, химия, механика*. — 1983. — Vol. 2. — Pp. 61–67.

- [81] Pareige, P. Experimental atomic scale investigation of irradiation effects in CW 316SS and UFG-CW 316SS / P. Pareige, A. Etienne, B. Radiguet // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — Vol. 389, no. 2. — Pp. 259–264.
- [82] Messmer, R.P. The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement / R.P. Messmer, C.L. Briant // Acta Metallurgica. — 1982. — Vol. 30. — Pp. 457–467. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616082902267>.
- [83] Electronic structure near (210) tilt boundaries in nickel / S. Crampin, D. D. Vvedensky, J. M. MacLaren, M. E. Eberhart // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40. — Pp. 3413–3416. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3413>.
- [84] Rice, J. R. Embrittlement of interfaces by solute segregation / J. R. Rice, J.-S. Wang // Materials Science and Engineering: A. — 1989. — Vol. 107. — Pp. 23–40. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509389903729>.
- [85] Practical Surface Analysis / Ed. by D. Briggs, M. P. Seah. — second edition. — J. Wiley and Sons Ltd., New York, NY, 1990. — Vol. 1. — P. 311.
- [86] Krasko, G. L. Effect of boron, carbon, phosphorus and sulphur on intergranular cohesion in iron / G. L. Krasko, G.B. Olson // Solid State Communications. — 1990. — Vol. 76, no. 3. — Pp. 247–251.
- [87] Krasko, G. L. Effect of hydrogen on the electronic structure of a grain boundary in iron / G. L. Krasko, Gregory B. Olson // Solid state communications. — 1991. — Vol. 79, no. 2. — Pp. 113–117.
- [88] Wu, R. First Principles Determination of the Effects of Phosphorus and Boron on Iron Grain Boundary Cohesion / R. Wu, A. J. Freeman, A. J. Olson // Science. — 1994. — Vol. 265. — Pp. 376–380.

- [89] Tang, S. Local-density studies of the structure and electronic properties of B and S in an Fe grain boundary / S. Tang, A. J. Freeman, G. B. Olson // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Jul. — Vol. 50. — Pp. 1–4. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.1>.
- [90] Wu, R. Nature of phosphorus embrittlement of the Fe Σ 3[11 \bar 0](111) grain boundary / R. Wu, A. J. Freeman, G. B. Olson // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Jul. — Vol. 50. — Pp. 75–81. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.75>.
- [91] Wu, R. Effects of carbon on Fe-grain-boundary cohesion: First-principles determination / R. Wu, A. J. Freeman, G. B. Olson // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Mar. — Vol. 53. — Pp. 7504–7509. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.7504>.
- [92] Effects of Mn additions on the P embrittlement of the Fe grain boundary / L. Zhong, R. Wu, A. J. Freeman, G. B. Olson // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55. — Pp. 11133–11137. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.11133>.
- [93] Braithwaite, J. S. Grain boundary impurities in iron / J. S. Braithwaite, P. Rez // *Acta Materialia.* — 2005. — Vol. 53. — P. 2715–2726.
- [94] Wachowicz, E. Effect of impurities on grain boundary cohesion in bcc iron / E. Wachowicz, A. Kiejna // *Computational Materials Science.* — 2008. — Vol. 43. — P. 736–743.
- [95] 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.
- [96] Shibuta, Y. Dependence of the grain boundary energy on the alloy composition in the bcc iron-chromium alloy: A molecular dynamics study / Y. Shibuta, S. Takamoto, T. Suzuki // *Compu-*

- tational Materials Science. — 2009. — Vol. 44. — P. 1025–1029.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025608003509>.
- [97] Gesari, S.B. Effect of manganese on grain boundary segregation of sulfur in iron / S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan // Applied Surface Science. — 2007. — Vol. 253. — P. 5939–5942.
- [98] Vanadium Effects on a BCC Iron Σ 3 (111) [1-10] Grain Boundary Strength / Sungho Kim, Seong-Gon Kim, Mark F. Horstemeyer, Metals & Materials Society (TMS) The Minerals // Supplemental Proceedings. — John Wiley & Sons, Inc., 2011. — Pp. 617–619.
<http://dx.doi.org/10.1002/9781118062142.ch74>.
- [99] Terentyev, D. Dimensionality of interstitial He migration in $\langle 110 \rangle$ tilt grain boundaries in α -Fe / D. Terentyev, X. He // Computational Materials Science. — 2010. — Vol. 49. — P. 858–864.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025610003836>.
- [100] First-principles study of helium effect in a ferromagnetic iron grain boundary: Energetics, site preference and segregation / Y. Zhang, W.-Q. Feng, Y.-L. Liu et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2009. — Vol. 267. — Pp. 3200–3203.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X09007563>.
- [101] Suzudo, T. Modeling of the grain boundary segregation of helium in α -Fe / T. Suzudo, H. Kaburaki, M. Yamaguchi // Journal of Nuclear Materials. — 2011. — Vol. 417. — Pp. 1102 – 1105.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311511001991>.
- [102] Energy calculation for symmetrical tilt grain boundaries in iron /

- J. Zhang, Y.-H. Huang, X.-J. Wu, K.-W. Xu // Applied Surface Science. — 2006. — Vol. 252, no. 14. — Pp. 4936 – 4942.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205010639>.
- [103] Atomistic study of the effect of B addition in the FeAl compound / J.M. Raulot, A. Fraczkiewicz, T. Cordonnier et al. // Journal of Materials Science. — 2008. — Vol. 43, no. 11. — Pp. 3867–3872.
- [104] 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>.
- [105] Belaiew, N.T. On the genesis of widmanstatten structure in meteorites and in iron-nickel and iron-carbon alloys / N.T. Belaiew // Mineralogical Magazine. — 1924. — Vol. 20, no. 104. — Pp. 173–185.
- [106] Курдюмов, Г. В. Превращения в железе и стали / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин. — Наука, 1977. — P. 238.
- [107] Hull, F.C. The structure of pearlite / F.C. Hull, R.F. Mehl // Trans. ASM. — 1942. — Vol. 30. — Pp. 381–424.
- [108] Багаряцкий, Ю. А. Вероятный механизм распада мартенсита / Ю. А. Багаряцкий // Докл. АН СССР. — 1950. — Vol. 73, no. 6. — Pp. 1161–1164.
- [109] Isaichev, I.V. Orientation of cementite in tempered carbon steel / I.V. Isaichev // Zh. Tekhn. Fiz. — 1947. — Vol. 17, no. 7. — Pp. 835–838.
- [110] Petch, N.J. The orientation relationships between cementite and α -iron / N.J. Petch // Acta Crystallographica. — 1953. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 96–96.

- [111] Pitsch, W. Der orientierungszusammenhang zwischen zementit und austenit / W. Pitsch // *Acta Metallurgica*. — 1962. — Vol. 10, no. 9. — Pp. 897–900.
- [112] Zhou, D.S. Ferrite: cementite crystallography in pearlite / D.S. Zhou, G.J. Shiflet // *Metallurgical Transactions A*. — 1992. — Vol. 23, no. 4. — Pp. 1259–1269.
- [113] Тушинский, Л. И. Структура перлита и конструктивная прочность стали / Л. И. Тушинский. — Наука Новосибирск, 1993. — P. 280.
- [114] Zener, C. Kinetics of the decomposition of austenite / C. Zener // *Trans. AIME*. — 1946. — Vol. 167. — Pp. 550–595.
- [115] Kramer, J.J. The free energy of formation and the interfacial enthalpy in pearlite / J.J. Kramer, G.M. Pound, R.F. Mehl // *Acta Metallurgica*. — 1958. — Vol. 6, no. 12. — Pp. 763 – 771.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616058900518>.
- [116] Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти, В.Н. Быков, В.Н. Быков. — Атомиздат М., 1978. — P. 168.
- [117] 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.
- [118] Ridley, N. A review of the data on the interlamellar spacing of pearlite / N. Ridley // *Metallurgical Transactions A*. — 1984. — Vol. 15, no. 6. — Pp. 1019–1036.
- [119] 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.

- [120] Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe–C alloys: A unified theory based on ab initio simulations / X. Zhang, T. Hickel, J. Rogal et al. // *Acta Materialia*. — 2015. — Vol. 99. — Pp. 281–289.
- [121] Interactions of hydrogen with the iron and iron carbide interfaces: a ReaxFF molecular dynamics study / Md M. Islam, C. Zou, A. C.T. van Duin, S. Raman // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 18, no. 2. — Pp. 761–771.
- [122] Полторацкий, Л.М. Водород в сталях и сплавах (современное состояние вопроса) / Л.М. Полторацкий, В.Е. Громов, В.Я. Чинокалов. — Новокузнецк: СибГИУ, 2008.
- [123] Взаимодействие водорода с металлами (Отв. редактор А. П. Захаров) / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистрова и др. — М.: Наука, 1987. — С. 296.
- [124] Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. — М.: Металлургия, 1967. — Р. 256.
- [125] Гельд, П. В. Водород и физические свойства металлов и сплавов / П. В. Гельд, Р. А. Рябов, Л. П. Мохрачева. — М.: Наука, 1985. — 232 с.
- [126] Куликов, Н. И. О состоянии водорода в металлах / Н. И. Куликов // Взаимодействие водорода с металлами (Отв. редактор А. П. Захаров) / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистрова и др. — М.: Наука, 1987. — С. 61–104.
- [127] Flynn, C. P. Quantum theory of diffusion with application to light interstitials in metals / C. P. Flynn, A. M. Stoneham // *Phys. Rev. B*. — 1970. — May. — Vol. 1. — Pp. 3966–3978. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.1.3966>.

- [128] Blanter, M. S. Hydrogen interaction with dissolved atoms in metal solid solutions / M. S. Blanter, E. B. Granovskiy, L. B. Magalas // Journal of Alloys and Compounds. — 2005. — Vol. 404-406, no. 0. — Pp. 230–234. — Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004). The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, MH2004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805009370>.
- [129] Кер, К. Теория диффузии водорода в металлах / К. Кер // Водород в металлах: Пер. с англ. / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькия. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — С. 238–273.
- [130] Hempelmann, R. Diffusion of hydrogen in metals / R. Hempelmann // Journal of the Less Common Metals. — 1984. — Vol. 101. — Pp. 69–96. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508884900882>.
- [131] Fukai, Y. Diffusion of hydrogen in metals / Y. Fukai, H. Sugimoto // Advances in Physics. — 1985. — Vol. 34, no. 2. — Pp. 263–326. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018738500101751>.
- [132] Goltsov, V. A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials and its classification / V. A. Goltsov // International Journal of Hydrogen Energy. — 1997. — Vol. 22, no. 2–3. — Pp. 119–124. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319996001486>.
- [133] Гольцов, В. А. Водород в металлах / В. А. Гольцов. — М.: Атомиздат, 1978. — Вып. 1. — С. 193–230.
- [134] Высокотемпературная водородопроницаемость металлов и металлических материалов / В. А. Гольцов, Л. Ф. Гольцова,

- Р. Ф. Алимова, В. А. Гаркушева // ФХММ. — 1985. — Т. 21, № 4. — С. 116–121.
- [135] Гольцов, В. А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями / В. А. Гольцов // Взаимодействие водорода с металлами (Отв. редактор А. П. Захаров) / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистрова и др. — М.: Наука, 1987. — С. 264–292.
- [136] Minot, C. Proceedings of the International Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides V Hydrogen in iron, vanadium and FeV: Heat of formation, lattice location and the hydrogen-metal bond / C. Minot, C. Demangeat // Journal of the Less Common Metals. — 1987. — Vol. 130. — Pp. 285 – 291. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508887901202>.
- [137] Шаповалов, В.И. Влияние водорода на мартенситное превращение в железе / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко // Известия АН СССР. Металлы. — 1977. — Vol. 3. — Pp. 125–128.
- [138] Соменков, В.А. Фазовые превращения водорода в металлах: обзор / В.А. Соменков, С. Ш. Шильштейн. — М.: ИАЭ, 1978. — P. 80.
- [139] Hydrogen interactions with defects in crystalline solids / S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum et al. // Rev. Mod. Phys. — 1992. — Apr. — Vol. 64. — Pp. 559–617. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.559>.
- [140] Aucouturier, M. Grain boundary segregations and hydrogen embrittlement / M. Aucouturier // J. Phys. Colloques. — 1982. — Vol. 43, no. C6. — Pp. C6–175–C6–186. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1982617>.
- [141] Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. Proceedings of a triano festschrift symposium. / Ed. by R. Gibala, R.F. Hehemann. — Ohio: ASM, 1984.

- [142] Myers, S. M. Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe / S. M. Myers, S. T. Picraux, R. E. Stoltz // Journal of Applied Physics. — 1979. — Vol. 50. — P. 5710.
- [143] 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.
- [144] Ion-beam studies of hydrogen-metal interactions / S.M. Myers, P.M. Richards, W.R. Wampler, F. Besenbacher // Journal of Nuclear Materials. — 1989. — Vol. 165. — Pp. 9 – 64.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311589905023>.
- [145] Myers, S. M. Deep deuterium traps in Y-implanted Fe / S. M. Myers, S. T. Picraux, R. E. Stoltz // Applied Physics Letters. — 1980. — Vol. 37. — P. 168–170. <http://link.aip.org/link/?APL/37/168/1>.
- [146] Lee, K.C. The effect of hydrogen on the mechanical properties of iron whiskers / K.C. Lee, D. Dew-Hughes // Met. Trans. A. — 1980. — Vol. 11A, no. 7. — Pp. 1227–1231.
- [147] Berkowitz, B.J. The Effect of Impurity Segregation on the Hydrogen Embrittlement of a High Strength Nickel Base Alloy in H₂S Environments / B.J. Berkowitz, R.D. Kane // Corrosion. — 1980. — Vol. 36, no. 1. — Pp. 24–29.
- [148] Sklyuev, P.V. Susceptibility to hairline cracks of heat-resisting steels for pressing and punching tools / P.V. Sklyuev, E.V. Pertsovskaya // Metal Science and Heat Treatment. — 1970. — Vol. 12, no. 3. — Pp. 263–264.
- [149] Grabke, H.J. Absorption and diffusion of hydrogen in steels / H.J. Grabke,

- E. Riecke // *Materiali in Tehnologije*. — 2000. — Vol. 34, no. 6. — Pp. 331–343.
- [150] Lee, J. L. Hydrogen trapping in AISI 4340 steel / J. L. Lee, Jai Young Lee // *Metal Science*. — 1983. — Vol. 17, no. 9. — Pp. 426–432. <http://dx.doi.org/10.1179/030634583790420619>.
- [151] Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme des Eisens in Schwefelsäure / E. Riecke, B. Johnen, H. Liesegang et al. // *Materials and Corrosion*. — 1988. — Vol. 39, no. 11. — Pp. 525–533.
- [152] Wei, F.G. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum / F.G. Wei, T. Hara, K. Tsuzaki // *Metallurgical and Materials Transactions B*. — 2004. — Vol. 35, no. 3. — Pp. 587–597.
- [153] Chan, S. L. I. Effect of carbon content on hydrogen occlusivity and embrittlement of ferrite-pearlite steels / S. L. I. Chan, J. A. Charles // *Materials Science and Technology*. — 1986. — Vol. 2, no. 9. — Pp. 956–962. <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/mst.1986.2.9.956>.
- [154] Hong, G.-W. The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel / G.-W. Hong, J.-Y. Lee // *Journal of Materials Science*. — 1983. — Vol. 18, no. 1. — Pp. 271–277. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00543835>.
- [155] Nagumo, M. Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation / M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda // *Journal of Alloys and Compounds*. — 1999. — Vol. 293–295. — Pp. 310 – 316. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S09255838899003229>.

- [156] Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels / J. S. Kim, Y. H. Lee, D. L. Lee et al. // *Materials Science and Engineering: A*. — 2009. — Vol. 505, no. 1-2. — Pp. 105 – 110. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509308013385>.
- [157] 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.
- [158] Rivera, P. Castano. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel / P. Castano Rivera, V.P. Ramunni, P. Bruzzoni // *Corrosion Science*. — 2012. — Vol. 54, no. 0. — Pp. 106 – 118. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11004859>.
- [159] Desai, S.K. Atomistic mechanism of hydrogen trapping in bcc Fe–Y solid solution: A first principles study / S.K. Desai, T. Neeraj, P.A. Gordon // *Acta Materialia*. — 2010. — Vol. 58. — Pp. 5363–5369. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410003654>.
- [160] Paxton, A. T. Electronic structure and total energy of interstitial hydrogen in iron: Tight-binding models / A. T. Paxton, C. Elsässer // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 235125.
- [161] Hayward, E. Multiple hydrogen trapping at monovacancies / E. Hayward, B. Beeler, C. Deo // *Philosophical Magazine Letters*. — 2012. — Vol. 92. — Pp. 217–225.
- [162] Iwamoto, M. Superabundant vacancy formation in iron under high hydrogen pressure: thermal desorption spectroscopy / M. Iwamoto, Y. Fukai // *Material Transaction, JIM*. — 1999. — Vol. 40. — Pp. 606–611.

- [163] 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. — Vol. 70. — P. 064102. <http://link.aps.org...4102>.
- [164] Hydrogen in α -iron: Stress and diffusion / J. Sanchez, J. Fullera, C. Andrade, P. L. de Andres // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Jul. — Vol. 78. — P. 014113. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.014113>.
- [165] 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>.
- [166] Counts, W.A. First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // *Acta Materialia.* — 2010. — Vol. 58. — Pp. 4730–4741. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410002855>.
- [167] Magnetism and local distortions near carbon impurity in γ -iron / D. W. Boukhvalov, Yu. N. Gornostyrev, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Dec. — Vol. 99. — P. 247205. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.247205>.
- [168] Vacancy–solute interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations / O.I. Gorbato, P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban et al. // *Journal of Nuclear Materials.* — 2011. — Vol. 419, no. 1. — Pp. 248–255.
- [169] Ponomareva, A. V. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe / A. V. Ponomareva, Yu. N. Gornostyrev, I. A. Abrikosov // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Jul. — Vol. 90. — P. 014439. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.014439>.

- [170] Effect of Mo and Pd on the grain-boundary cohesion of Fe / W. T. Geng, A. J. Freeman, R. Wu, G. B. Olson // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62. — Pp. 6208–6214. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.6208>.
- [171] Geng, W. T. Influence of alloying additions on grain boundary cohesion of transition metals: First-principles determination and its phenomenological extension / W. T. Geng, A. J. Freeman, G. B. Olson // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63. — P. 165415. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.165415>.
- [172] Geng, W.T. Influence of alloying additions on the impurity induced grain boundary embrittlement / W.T. Geng, A.J. Freeman, G.B. Olson // *Solid State Communications.* — 2001. — Vol. 119. — Pp. 585 – 590. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801002988>.
- [173] Effect of alloying additions on the hydrogen-induced grain boundary embrittlement in iron / Z .X . Tian, J. X. Yan, W. Hao, W. Xiao // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2011. — Vol. 23. — P. 015501.
- [174] Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals / K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki, M. Nagumo // *Acta Materialia.* — 2008. — Vol. 56, no. 18. — Pp. 5158 – 5167.
- [175] First-Principles Study on the Grain Boundary Embrittlement of Metals by Solute Segregation: Part II. Metal (Fe, Al, Cu)-Hydrogen (H) Systems / M. Yamaguchi, K.-I. Ebihara, M. Itakura et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A.* — 2011. — Vol. 42. — Pp. 330–339. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0380-6>.
- [176] First-principles study on the interaction of H interstitials with grain bound-

- aries in α - and γ -Fe / Y. A. Du, L. Ismer, J. Rogal et al. // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 144121.
- [177] 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.
- [178] 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>.
- [179] Gesari, S.B. The electronic structure and bonding of H pairs at $\sigma=5$ BCC Fe grain boundary / S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan // *Applied Surface Science*. — 2002. — Vol. 187. — Pp. 207–217. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201009904>.
- [180] Tahir, A. M. Hydrogen embrittlement of a carbon segregated σ 5(310)[001] symmetrical tilt grain boundary in α Fe / A. M. Tahir, R. Janisch, A. Hartmaier // *Material Science and Engineering A*. — 2014. — Vol. 612.
- [181] 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.
- [182] 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.
- [183] Vitos, L. Modeling of alloy steels / L. Vitos, P. A. Korzhavyi, B. Johansson // *Materials Today*. — 2002. — Vol. 5, no. 10. — Pp. 14 – 23. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702102010271>.

- [184] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — Pp. B864–B871. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [185] Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Nov. — Vol. 140. — Pp. A1133–A1138. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [186] Hafner, J. Atomic-scale computational materials science / J. Hafner // Acta Materialia. — 2000. — Vol. 48. — Pp. 71–92. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499002888>.
- [187] Engel, E. Density Functional Theory : An Advanced Course / E. Engel, R. M. Dreizler. — Springer Berlin Heidelberg, 2011. <http://www.springerlink.com/content/978-3-642-14090-7>.
- [188] Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — Pp. 3865–3868. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [189] Singh, D.J. Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method / D.J. Singh, L. Nordstrom. — Springer, New York, 2006.
- [190] Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J. P. Perdew // Phys. Rev. B. — 1986. — Jun. — Vol. 33. — Pp. 8822–8824. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [191] Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation / J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Mar. — Vol. 82. — Pp. 2544–2547. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.2544>.

- [192] Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Sep. — Vol. 91. — P. 146401. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- [193] Ab initio study of iron and iron hydride: I. Cohesion, magnetism and electronic structure of cubic Fe and FeH / C. Elsasser, J. Zhu, S. G. Louie et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1998. — Vol. 10, no. 23. — Pp. 5081–5111. <http://stacks.iop.org/0953-8984/10/i=23/a=012>.
- [194] Philipsen, P. H. T. Cohesive energy of 3 d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations / P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — Pp. 5326–5333. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.5326>.
- [195] Blaha, P. Wien2k. User's Guide. — http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf. — 2014. <http://www.wien2k.a...pdf>.
- [196] Cottenier, S. Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. — http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/publications/DFT_and_LAPW.pdf. — 2004. <http://fys.kuleuven....pdf>.
- [197] 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. — Vol. 356. — Pp. 263–269.
- [198] Fukai, Y. Evidence of copious vacancy formation in Ni and Pd under a high hydrogen pressure / Y. Fukai, N. Ōkuma // *Japanese journal of applied physics.* — 1993. — Vol. 32, no. 9A. — P. L1256.
- [199] <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/>.

- [200] Эмсли, Дж. Элементы: Пер. с англ. / Дж. Эмсли. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
- [201] Мирзоев, А.А. Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчета от количества к-точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». — 2005. — Vol. 6. — P. 103–105.
- [202] 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. — Vol. 9. — P. 97–101.
- [203] Atomic Defects in Metals / Ed. by H. Ullmaier. — Landolt-Börnstein New Series, Springer-Verlag, Berlin, 1991. — Vol. III/25.
- [204] 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>.
- [205] The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe—C alloys as functions of carbon concentration and temperature / M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar et al. // Scripta Metallurgica et Materialia. — 1993. — Vol. 29, no. 8. — Pp. 1011 – 1016. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956716X9390169S>.
- [206] Disordered local moment state of magnetic transition metals: a self-consistent KKR CPA calculation / A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks, H. Winter // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1983. — Vol. 13, no. 5. — P. 979. <http://stacks.iop.org/0305-4608/13/i=5/a=012>.

- [207] Soven, P. Coherent-potential model of substitutional disordered alloys / P. Soven // Phys. Rev. — 1967. — Apr. — Vol. 156. — Pp. 809–813. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.156.809>.
- [208] Söderlind, P. Density-functional investigation of magnetism in δ -Pu / P. Söderlind, A. Landa, B. Sadigh // Phys. Rev. B. — 2002. — Nov. — Vol. 66. — P. 205109. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.205109>.
- [209] Atomic forces at finite magnetic temperatures: Phonons in paramagnetic iron / F. Körmann, A. Dick, B. Grabowski et al. // Phys. Rev. B. — 2012. — Mar. — Vol. 85. — P. 125104. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.125104>.
- [210] Деянов, П.З. ODSS (Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1. -binar "Программа расчета неупорядоченных сверхячеек для моделирования твердых растворов замещения- / П.З. Деянов, Н.Н. Еремин, В.С. Урусов. — Москва, 2006-2007. <http://cryst.geol.msu.ru/odss/binar.pdf>.
- [211] Kim, S. Vacancy formation energy in iron by positron annihilation. / S. Kim, W.J.L. Buyers // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1978. — Vol. 8, no. 5. — P. L103–L108.
- [212] Multiscale modelling of bi-crystal grain boundaries in bcc iron / N. Gao, C.-C. Fu, M. Samaras et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — Vol. 385, no. 2. — Pp. 262 – 267. — Nuclear Materials {IIIProceedings} of the E-MRS 2008 Spring Meeting: Third Symposium N on Nuclear Materials. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002231150800723X>.
- [213] Sutton, A. P. Interfaces in Crystalline Materials / A. P. Sutton, R.W. Balluffi. — Clarendon press, Oxford, 1995.

- [214] Monkhorst, H. J. Special points for brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13. — Pp. 5188–5192. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [215] Nakashima, H. Grain boundary energy and structure of alpha-Fe< 110> symmetric tilt boundary / H. Nakashima, M. Takeuchi // Tetsu-to-Hagane(Journal of the Iron and Steel Institute of Japan)(Japan). — 2000. — Vol. 86, no. 5. — Pp. 357–362.
- [216] Yamaguchi, M. First-Principles Study on the Grain Boundary Embrittlement of Metals by Solute Segregation: Part I. Iron (Fe)-Solute (B, C, P, and S) Systems / M. Yamaguchi // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2011. — Vol. 42. — Pp. 319–329. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0381-5>.
- [217] Van Vlack, L. H. Intergranular energy of iron and some iron alloys / L. H. Van Vlack // Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. — 1951. — Vol. 191. — P. 251.
- [218] Roth, T.A. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel / T.A. Roth // Materials Science and Engineering. — 1975. — Vol. 18. — Pp. 183–192. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541675901688>.
- [219] Ab initio study of symmetrical tilt grain boundaries in bcc Fe: structural units, magnetic moments, interfacial bonding, local energy and local stress / S. K. Bhattacharya, S. Tanaka, Y. Shiihara, M. Kohyama // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2013. — Vol. 25, no. 13. — P. 135004. <http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=13/a=135004>.
- [220] Si segregation at Fe grain boundaries analyzed by ab initio local energy and local stress / S. K. Bhattacharya, M. Kohyama, S. Tanaka, Y. Shi-

- ihara // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2014. — Vol. 26, no. 35. — P. 355005. <http://stacks.iop.org/0953-8984/26/i=35/a=355005>.
- [221] 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>.
- [222] First-principles study on the structural and magnetic properties of iron hydride / T. Tsumuraya, Y. Matsuura, T. Shishidou, T. Oguchi // Journal of the Physical Society of Japan. — 2012. — Vol. 81, no. 6. — P. 064707. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.064707>.
- [223] Калинина, Э. М. Дефекты легированных сталей / Э. М. Калинина. — Металлургиздат, 1960. — P. 247.
- [224] Дубовой, В. Я. Флокены в стали / В. Я. Дубовой // М.: Металлургиздат. — 1950. — P. 332.
- [225] Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливец, Л.Г. Журавлев. — Екатеринбург, УрО РАН, 1999. — P. 496.
- [226] Pickering, F. B. Physical metallurgy and the design of steels / F. B. Pickering. — Applied Science Publishers, 1978. — P. 275.
- [227] Andrews, K. W. Interpretation of Electron Diffraction Patterns / K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown. — Springer US, 1967.
- [228] Fasiska, E.J. On the cementite structure / E.J. Fasiska, G.A. Jeffrey // Acta Crystallographica. — 1965. — Vol. 19, no. 3. — Pp. 463–471.

- [229] On the possible positions of carbon atoms in the cementite lattice / V.M. Schastlivtsev, I.L. Yakovleva, D. A. Mirzaev, K. Yu. Okishev // Fizika Metallov i Metallovedenie. — 2003. — Vol. 96, no. 3. — Pp. 75–82.
- [230] Andrews, K.W. The structure of cementite and its relation to ferrite / K.W. Andrews // Acta Metallurgica. — 1963. — Vol. 11, no. 8. — Pp. 939–946.
- [231] Счастливец, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. — М.: Металлургия, 1994. — Р. 288.
- [232] 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 Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. — 2013. — Vol. 13, no. 2.
- [233] Finnis, M.W. The theory of metal-ceramic interfaces / M.W. Finnis // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1996. — Vol. 8, no. 32. — P. 5811.