

# ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВОДОРОД-ВАКАНСИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ НА ИХ ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В МЕТАЛЛАХ

*Л. В. Селезнева, А. В. Назаров*

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"  
Selezneva\_LV@bk.ru

*Разработана модель на основе метода молекулярной статистики для определения равновесной атомарной структуры в окрестности точечных дефектов и их комплексов (вакансия, примесный атом водорода) в кристаллической решетке типа ОЦК. Рассчитаны энергия образования комплексов точечных дефектов (вакансий и атома водорода) в  $\alpha$ -железе. Рассчитаны энергия связи вакансии и атома водорода в  $\alpha$ -железе. Определены конфигурации комплексов точечных дефектов, которые могут приводить либо к замедлению, либо к ускорению диффузионной подвижности атомов водорода и вакансий.*

## Введение

Водородопроницаемость металлов, как и диффузия водорода в металлах являются процессами, которые определяются миграцией атомов. Скорости этих процессов зависят не только от атомных характеристик металла и типа их кристаллической решетки, но и от степени ее совершенства, поскольку миграция атомов водорода относится к категории структурно чувствительных кинетических явлений. Водород, взаимодействуя с дефектами кристаллической решетки металлов и сплавов, попадает в так называемые динамические ловушки [1].

Применение методов компьютерного моделирования позволяет проводить детальные расчеты характеристик дефектов в кристаллической решетке. И получить с помощью данных методов более полную информацию не только о статистических характеристиках: об энергиях образования и связи, о форме, размере и путях эволюции комплексов точечных дефектов, но в том числе рассчитать и кинетические характеристики: энергию миграции, коэффициент диффузии и др. как точечных дефектов, так и их комплексов.

В данной работе для определения равновесных конфигураций комплексов дефектов (внедренный атом-вакансия) в кристаллической решетке разработана модель на основе широко известного метода молекулярной статистики (ММС), который позволяет *определять состояние системы с минимальной энергией, потенциальный барьер для перехода атома из одной равновесной позиции в другую при различных конфигурациях соседних атомов и самих точечных дефектов, визуализировать атомную структуру и рассчитывать взаимные смещения атомов металла в окрестности дефектов*. В расчетах применяется структура ОЦК решетки. При этом описание ОЦК решетки в математической

модели непосредственно задается координатами узлов кристаллографической структуры. Взаимодействия между атомами рассматриваемой системы Fe–H описывается потенциальными функциями межатомного взаимодействия: эмпирическими парными потенциалами [2], а также многочастичными потенциалами типа МПА (т. е. метод погруженного атома) [3].

### Описание модели и расчетов

Для расчета энергетических характеристик комплексов дефектов вакансии и атом водорода создан программный комплекс, блок-схема которого представлена на рис. 1. В данном программном комплексе с помощью ММС и разработанной ранее физико-математической модели определяются равновесные конфигурации атомов, соответствующие исследуемому типу дефекта кристаллической структуры. Принципиальным моментом проводимых расчетов является процедура релаксации. При этом процедура релаксации позволяет рассчитать положение атомов, находящихся в равновесии для данной конфигурации комплекса дефектов с учетом взаимного влияния точечных дефектов друг на друга.

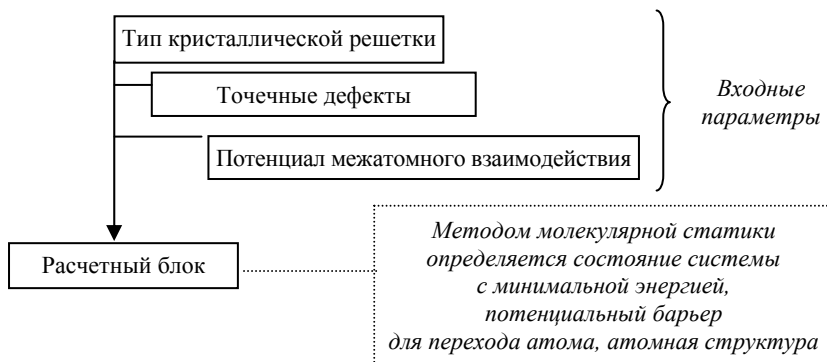


Рис. 1. Блок-схема программного комплекса для расчета энергетических характеристик комплексов дефектов  $m$ -атомов водорода –  $n$ -вакансий

Процедура релаксации состоит из следующих этапов:

- кристаллит разбивается на две зоны (центральную внутреннюю расчетную ячейку, в которой, как уже упоминалось, атомы имеют три степени свободы, и внешнюю зону, в которой атомы жестко закреплены в узлах);
- в расчетной ячейке атомы попеременно смещают из узлов кристаллической решетки, таким образом, чтобы энергия  $E_i$  смещаемого  $i$ -атома уменьшалась и достигала минимума.

Энергия  $i$ -атома и энергия системы  $E$  рассчитываются для случая парного потенциала по формулам (1, 2) и для случая потенциала типа МПА (3, 4):

$$E_i = \sum_j U(r_{ij}), \quad (1)$$

$$E = 1/2 \sum_i E_i = 1/2 \sum_{ij} U(r_{ij}); \quad (2)$$

$$E = 1/2 \sum_i E_i = 1/2 \sum_i \left( \sum_j V(r_{ij}) + F(\rho_i) \right), \quad (3)$$

$$\rho_i = \sum_j \varphi(r_{ij}), \quad (4)$$

где  $U$  – функция парного потенциала взаимодействия между атомами,  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $V$  – функция парного потенциала взаимодействия между ионами,  $F$  – функция погружения,  $\varphi$  – электронная плотность, как функция расстояния  $r_{ij}$ ,  $\rho_i$  – электронная плотность в месте расположения  $i$ -атома, образуемая всеми остальными атомами, причем также как в работе [3] считаем, что  $F \propto \sqrt{\rho}$ .

При моделировании определяется высота потенциального барьера, который необходимо преодолеть атому для перехода из одного равновесного положения в другое. Для этого расстояние между двумя равновесными положениями разбивается на отрезки (приблизительно 20–30 шагов). И на каждом шаге при перетаскивании атома из одного равновесного положения в другое проводится процедура релаксации, описанная выше, и рассчитывается энергия системы. По полученным значениям энергий строится потенциальный барьер и вычисляется его высота, как разница между минимальным и максимальным значениями (рис. 2). По высоте потенциального барьера можно судить о преимущественных направлениях диффузионных скачков атомов. Так, чем ниже высота потенциального барьера, тем выше вероятность того, что атом совершит переход из одного равновесного положения в другое в данном направлении.

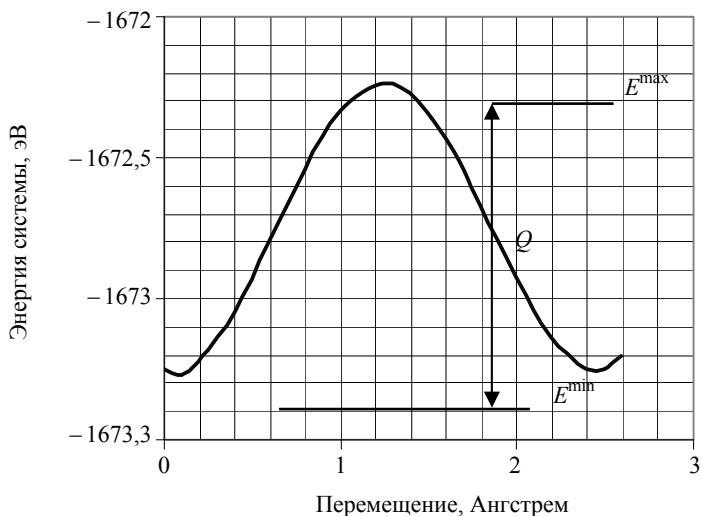


Рис. 2. Определение высоты потенциального барьера ( $Q$ )

Также по полученным значениям энергий можно оценить влияние пространственной конфигурации и размеров ( $m$ ,  $n$ ) комплексов дефектов на их стабильность (на величину энергии образования  $E_{\text{деф.}}^f$  и на величину энергии

связи  $E_{\text{деф.}}^B$ ). Энергию образования дефекта  $E_{\text{деф.}}^f$  рассчитывают как разность между энергией системы в решетке с дефектом  $E_{\text{деф.}}$  и энергии системы с идеальной решеткой  $E_{\text{ид.}}$ :

$$E_{\text{деф.}}^f = E_{\text{деф.}} - E_{\text{ид.}} \quad (5)$$

Энергию связи двух дефектов  $E_{\nu-H}^B$  (например, вакансии  $\nu$  и атома водорода  $H$ ) определяют, как:

$$E_{\nu-H}^B = E_{\nu}^f + E_H^f - E_{\nu-H}^f \quad (6)$$

Метод определения равновесных конфигураций атомов, соответствующих исследуемому типу дефекта кристаллической структуры подробно описан в работе [4]. В данной работе проводится расчет различных пространственных конфигураций комплексов дефектов, состоящих из двух типов точечных дефектов внедренный примесный атом (водород) и вакансий, число которых меняется. Ниже приводятся результаты компьютерного эксперимента по расчету характеристик комплексов дефектов типа  $m\nu - nH$ , где  $m$  и  $n$  – количество вакансий ( $\nu$ ) и атомов водорода соответственно, а также анализ полученных данных.

### Результаты и их обсуждение

Для начала был рассмотрен случай, когда в решетке присутствует один точечный дефект либо вакансия, либо внедренный атом водорода, который располагается в тетраэдрической позиции (рис. 3). Следует отметить, что на этом рисунке, а также на всех последующих решетка изображена схематично. Атомы находятся в узлах, соответствующих равновесному расположению атомов железа в идеальной решетке. На самом деле в зависимости от рассматриваемой конфигурации дефектов атомы будут тем или иным образом немного смещаться из узлов, принимая новые равновесные положения.

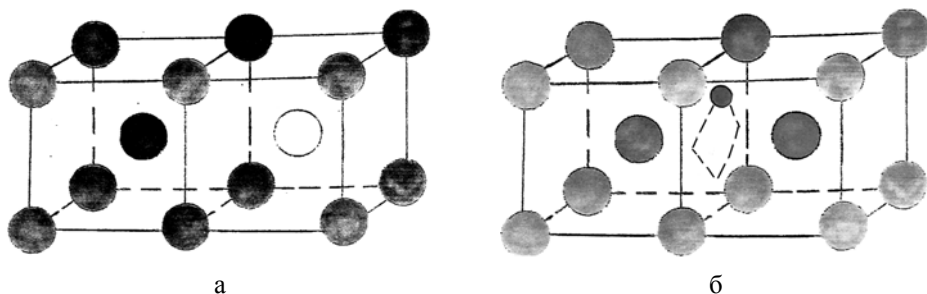


Рис. 3. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке: а – вакансия в ОЦК-решетке железа; б – внедренный атом водорода в ОЦК-решетке железа

В табл. 1 приводятся данные по расчету высот потенциального барьера точечных дефектов, энергии образования вакансии и энергии внедрения атома водорода.

Таблица 1

Энергетические характеристики точечных дефектов: высота потенциального барьера ( $Q$ ), энергия образования вакансии ( $E_v^f$ ) и энергия внедрения атома водорода ( $E_H^f$ )

	Вакансия	Атом водорода
$Q$ , эВ	0,6697	0,07
$E^f$ , эВ	1,3203	0,3027

Далее на рис. 4 приведены рассмотренные конфигурации для случая комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа  $1v-1H$ , а в табл. 2 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций.

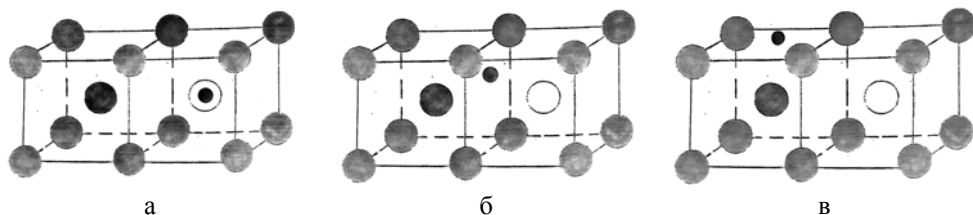


Рис. 4. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа  $1v-1H$ : а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III

Таблица 2

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов ( $E^f$ ) и энергии связи точечных дефектов ( $E^B$ ) в комплексе  $1v-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III
$E^f$ , эВ	1,1249	1,1249	1,6767
$E^B$ , эВ	0,4980	0,4980	-0,0538

При проведении расчетов комплекса дефектов типа  $1v-1H$ , а именно релаксации, конфигурация II переходит в конфигурацию I, образуя, таким образом, стабильный связанный комплекс вакансии-атом водорода с энергией связи  $\sim 0,5$  эВ. Ранее в работе [4] отмечалось уже, что конфигурация II при релаксации превращается в конфигурацию I, т. е. происходит захват атома водорода

вакансионной ловушкой. Этим объясняется одинаковые энергии образования и связи, рассчитанные для данных конфигураций. Если атом водорода расположен немного дальше от вакансии (конфигурация III), то захвата атома водорода вакансионной ловушкой в процессе релаксации не происходит.

Для комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа  $2\nu-1H$  было рассмотрено три случая: когда одна вакансия расположена по отношению к другой в первой координационной сфере, во второй координационной сфере, а также в третьей (рис. 5). В табл. 3 представлены рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих комплексов.

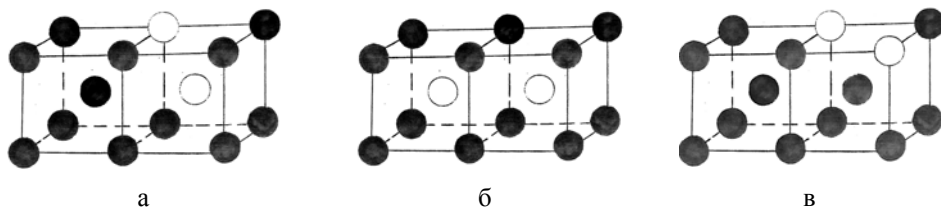


Рис. 5. Расположение вакансий в комплексе дефекта, состоящем из двух вакансий: а – вакансии расположены в первой координационной сфере ( $2\nu_{1К}$ ); б – вакансии расположены во второй координационной сфере ( $2\nu_{2К}$ ); в – вакансии расположены в третьей координационной сфере ( $2\nu_{3К}$ )

Таблица 3

Значения энергии образования комплекса из двух вакансий ( $E^f$ ) и энергии связи вакансий ( $E^B$ ) в комплексе

	Конфигурация $2\nu_{1К}$	Конфигурация $2\nu_{2К}$	Конфигурация $2\nu_{3К}$
$E^f$ , эВ	2,5829	2,4950	2,5546
$E^B$ , эВ	0,0576	0,1455	0,0859

Проведенный расчет комплексов дефектов, состоящих из двух вакансий, показывает, что дивакансии образуют связанную конфигурацию находясь, казалось бы, не на ближайшем расстоянии друг от друга, а на некотором удалении друг от друга (конфигурация  $2\nu_{2К}$ ), при этом энергия связи данной конфигурации дивакансионного комплекса  $\sim 0,15$  эВ. Остальные конфигурации дивакансионного комплекса имеют энергию связи в 2–3 раза ниже. Это подтверждается и в работе [1].

Далее на рис. 6 приведены рассмотренные конфигурации для случая комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа  $2\nu_{1К}-1H$ , а на рис. 7 – для случая комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа  $2\nu_{2К}-1H$ .

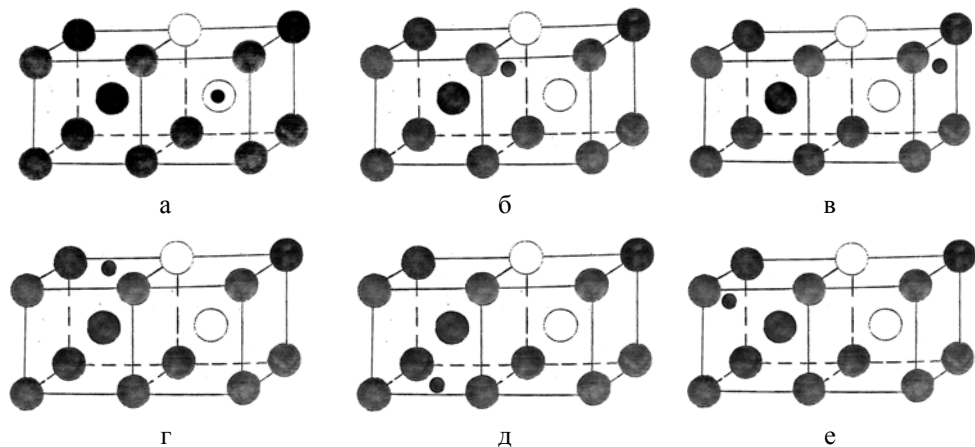


Рис. 6. Расположение вакансий и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа  $2v_{1k}-1H$ : а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI

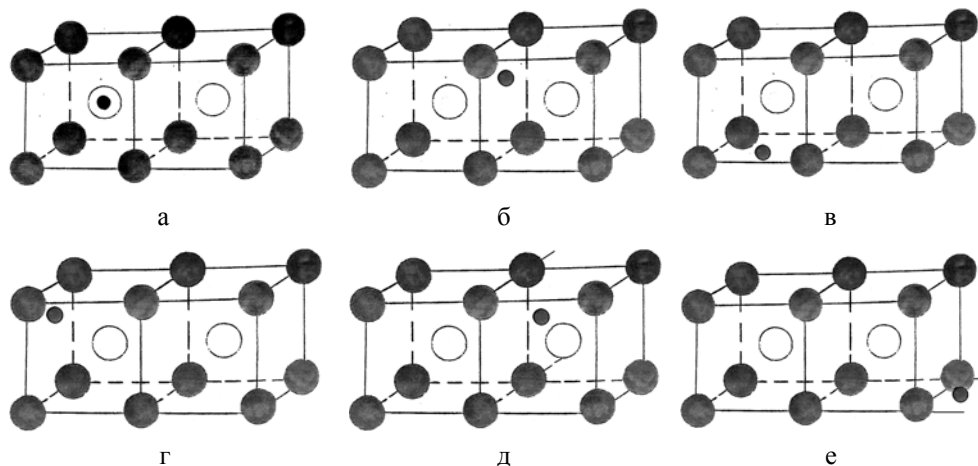


Рис. 7. Расположение вакансий и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа  $2v_{2k}-1H$ : а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI

Соответственно, в табл. 4–5 приводятся рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций комплексов дефекта атом водорода – вакансии. Расчет комплексов дефектов, состоящих из двух вакансий и одного атома водорода, показывает, что для каждого из рассмотренных комплексов ( $2v_{1k}-1H$  и  $2v_{2k}-1H$ ) образуются связанные конфигурации типа конфигурации I (см. соответственно рис. 6 а и 7 а).

Энергия связи данной конфигурации этих комплексов составляет  $\sim 0,48-0,54$  эВ, при этом в конфигурациях II–IV атом водорода переходит в вакансию. В конфигурациях V и VI для каждого из комплексов дефектов атом водорода остается в тетраэдрической позиции.

Таблица 4

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов ( $E^f$ ) и энергии связи точечных дефектов ( $E^B$ ) в комплексе типа  $2\nu_{1K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI
$E^f$ , эВ	2,3456	2,3778	2,3739	2,3730	2,8407	2,8730
$E^B$ , эВ	0,5400	0,5078	0,5117	0,5126	0,0449	0,0126

Таблица 5

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов ( $E^f$ ) и энергии связи точечных дефектов ( $E^B$ ) в комплексе типа  $2\nu_{2K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI
$E^f$ , эВ	2,2860	2,3212	2,3183	2,3105	2,8310	2,8114
$E^B$ , эВ	0,5117	0,4765	0,4794	0,4872	-0,0333	-0,0137

Для комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа  $3\nu-1H$  было рассмотрено три случая:  $3\nu_{1K-2K}$ ,  $3\nu_{1K-3K}$  и  $3\nu_{2K-2K}$  (рис. 8). В табл. 6 представлены рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих комплексов.

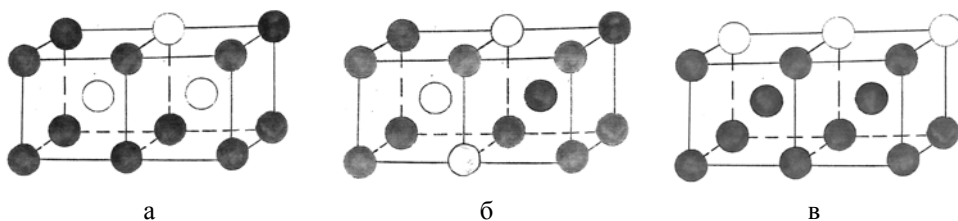


Рис. 8. Расположение вакансий в комплексе дефекта, состоящем из трех вакансий: а – конфигурация  $3\nu_{1K-2K}$ ; б – конфигурация  $3\nu_{1K-3K}$ ; в) конфигурация  $3\nu_{2K-2K}$

Таблица 6

Значения энергии образования комплекса из трех вакансий ( $E^f$ ) и энергии связи вакансий ( $E^B$ ) в комплексе

	Конфигурация $3\nu_{1K-2K}$	Конфигурация $3\nu_{1K-3K}$	Конфигурация $3\nu_{2K-2K}$
$E^f$ , эВ	3,5605	3,8202	3,6864
$E^B$ , эВ	0,4003	0,1406	0,2744



Расчет вакансионных комплексов, состоящих из трех вакансий, показывает, что наибольшей энергией связи обладает комплекс типа  $3V_{1K-2K}$ .

Ниже на рис. 9 приведены конфигурации для комплекса дефекта типа  $3V_{1K-2K}-1H$ , а в табл. 7 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций соответственно. Для данного комплекса дефекта при взаимодействии вакансий с атомом водорода после релаксации наблюдаются две конфигурации, представленные на рис. 10. Если атом водорода изначально находится рядом только с одной из вакансий, составляющих основание равнобедренного треугольника, то он смещается внутрь данного треугольника и располагается на расстоянии  $\sim 0,17 \text{ \AA}$  от данной вакансии (рис. 10а). Если атом водорода находится рядом с двумя вакансиями, составляющих основание равнобедренного треугольника, или рядом с вакансией, расположенной в вершине равнобедренного треугольника, то он смещается внутрь данного треугольника и располагается на расстоянии  $\sim 0,25 \text{ \AA}$  от вакансии в вершине треугольника (рис. 10б).

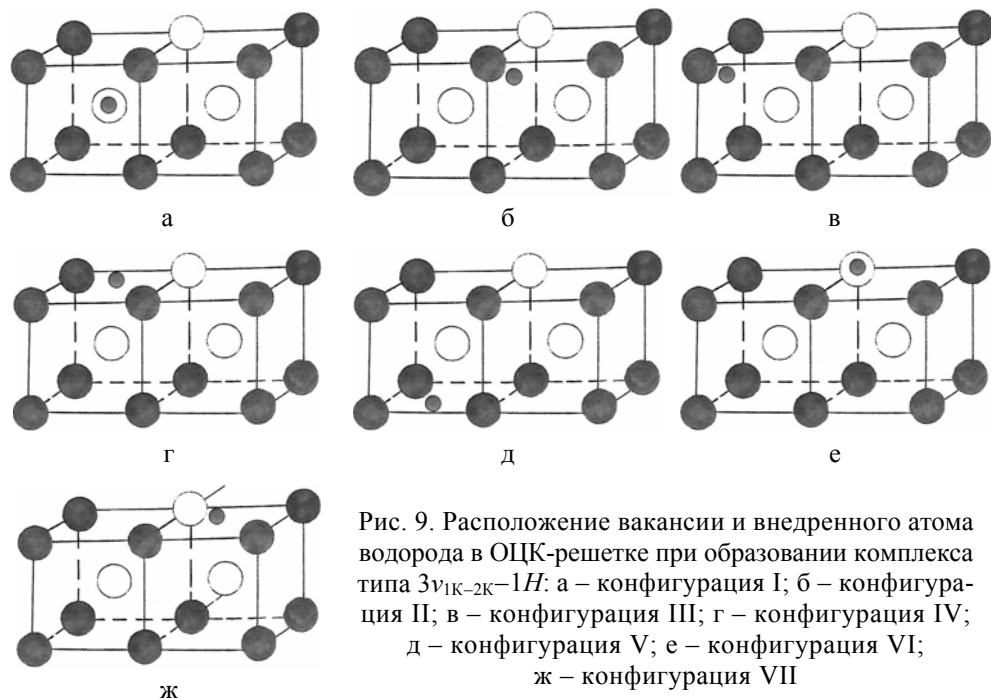


Рис. 9. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа  $3V_{1K-2K}-1H$ : а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI; ж – конфигурация VII

На рис. 11 приведены конфигурации для комплекса дефектов типа  $3V_{1K-3K}-1H$ , а в табл. 8 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций соответственно. Для данного типа комплекса дефектов также характерно смещение в вакантную позицию атома водорода, расположенного вблизи вакансии в вершине треугольника. Если атом водорода расположен ближе только к вакансии в основании треугольника, то он смещается в данный вакантный узел (конфигурация VII, рис. 11 ж).

Таблица 7

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов ( $E^f$ ) и энергии связи точечных дефектов ( $E^B$ ) в комплексе типа  $3V_{1K-2K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI	Конфигурация VII
$E^f$ , эВ	3,3603	3,3925	3,3778	3,3778	3,3652	3,4042	3,3915
$E^B$ , эВ	0,5025	0,4707	0,4853	0,4853	0,4980	0,4550	0,4717

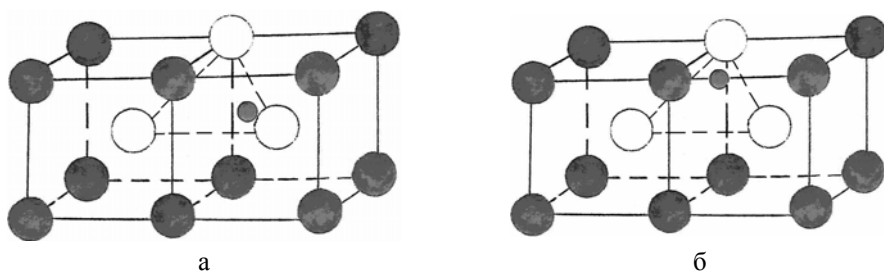


Рис. 10. Расположения внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании равновесного комплекса дефектов типа  $3V_{1K-2K}-1H$

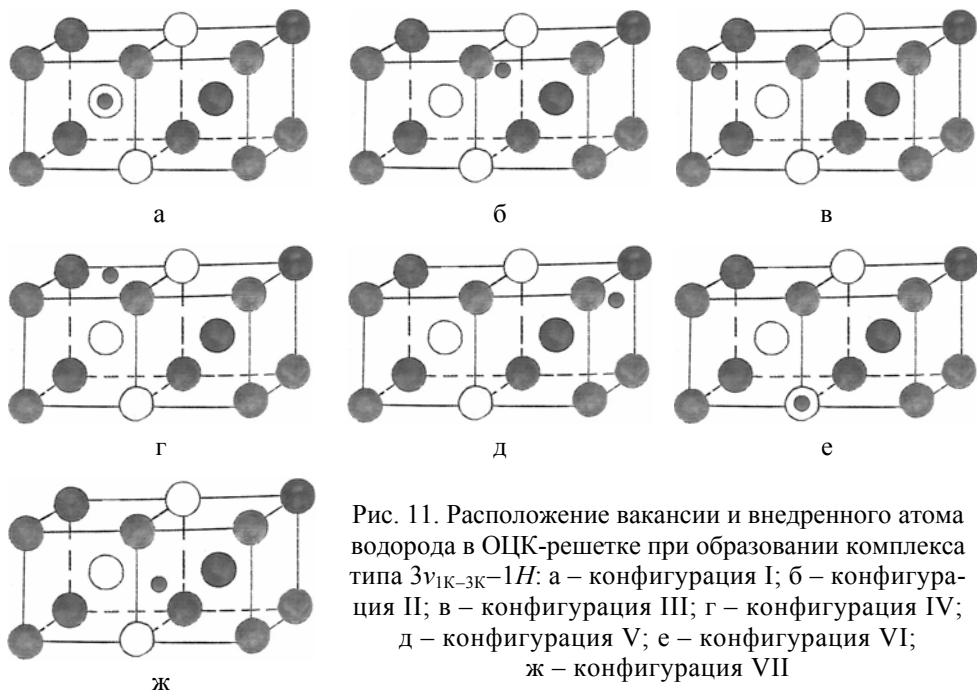


Рис. 11. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа  $3V_{1K-3K}-1H$ : а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI; ж – конфигурация VII

Таблица 8

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов ( $E^f$ ) и энергии связи точечных дефектов ( $E^B$ ) в комплексе типа  $3v_{1K-3K-1H}$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI	Конфигурация VII
$E^f$ , эВ	3,58778	3,6073	3,5789	3,5907	4,1152	3,6611	3,6005
$E^B$ , эВ	0,5351	0,5156	0,5439	0,5322	0,0077	0,4618	0,5224

На рис. 12 приведены конфигурации для комплекса дефектов типа  $3v_{2K-2K-1H}$ , а в табл. 9 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций соответственно. Для данного типа комплекса дефекта также имеет место смещение атома водорода, как описано выше для двух других типов комплексов.

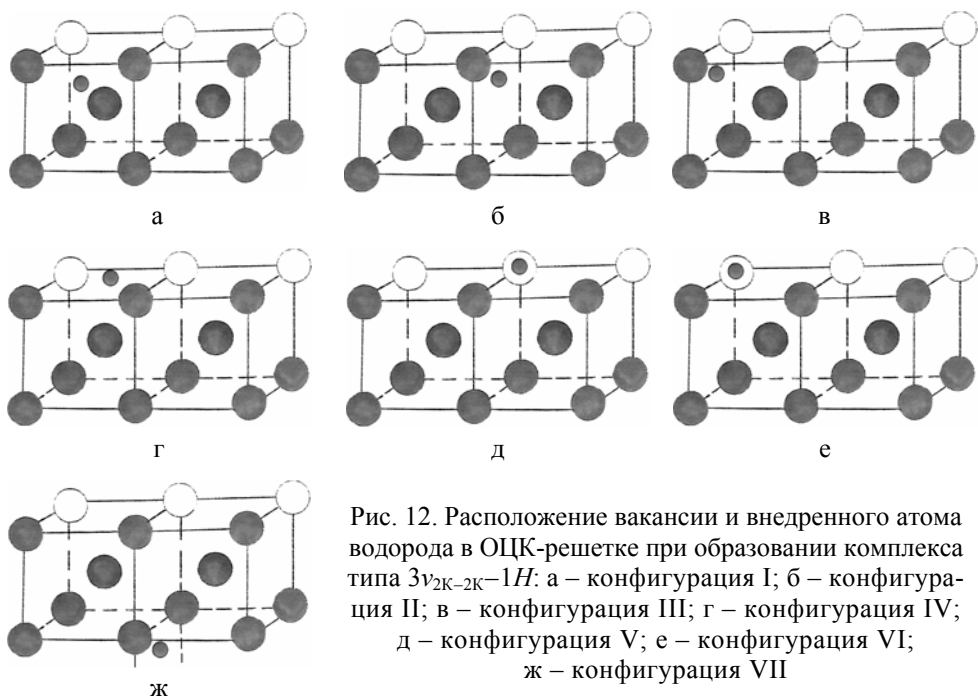


Рис. 12. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа  $3v_{2K-2K-1H}$ : а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI; ж – конфигурация VII

Так метод молекулярной статики подходит для исследования точечных дефектов и комплексов дефект-атом примеси и позволяет определить статистические характеристики комплексов (форма, размер, энергия образования, энергия связи и др.), а также кинетические (барьеры миграции при различных

конфигурациях вакансии – атом водорода). На рис. 13 показаны возможные переходы для атома водорода в комплексе дефектов  $1\nu-1H$ , а в табл. 10 приведены значения рассчитанных высот потенциальных барьеров для данных переходов.

Таблица 9

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов ( $E^f$ ) и энергии связи точечных дефектов ( $E^B$ ) в комплексе типа  $3\nu_{2K-2K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI	Конфигурация VII
$E^f$ , эВ	3,9423	3,5351	3,4921	3,4716	3,5155	3,5321	4,0136
$E^B$ , эВ	0,0468	0,4540	0,4970	0,5175	0,4736	0,4570	-0,0245

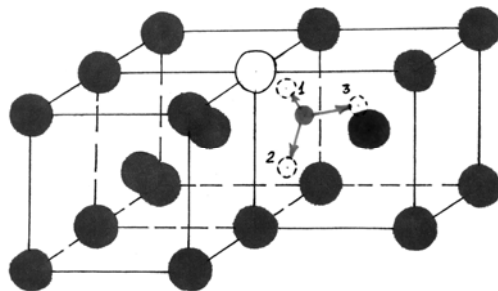


Рис. 13. Переходы атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса дефектов типа  $1\nu-1H$

Таблица 10

Значения высот потенциальных барьеров для скачков атома водорода в комплексе дефектов типа  $1\nu-1H$

Тип перехода	Высота барьера, эВ
0	0,0704
1	0,0468
2	0,0644
3	0,0693

Из данных приведенных в табл. 10 видно, что присутствие вакансии снижает величину барьера, который требуется преодолеть внедренному атому водорода, чтобы перескочить из одной равновесной позиции в другую.

Следует также отметить, что энергия образования вакансионных комплексов при увеличении числа вакансий изменяется следующим образом:  $1,32 \Rightarrow \Rightarrow 2,5 \Rightarrow 3,65$  эВ, а энергия образования комплекса  $m\nu_{1K}-1H$  при увеличении

числа вакансий  $m$  в нем изменяется так:  $1,1 \div 1,7 \Rightarrow 2,3 \div 2,9 \Rightarrow 3,4 \div 4,1$  эВ. При этом энергия связи для стабильного комплекса  $mV_{iK}-1H$  порядка 0,5 эВ, а для не связанного атома водорода не более порядка 0,05 эВ.

## Выводы

- Разработана модель определения атомарной структуры в окрестности точечных дефектов и их комплексов (вакансия, примесный атом водорода) в кристаллической решетке (ОЦК);
- рассчитаны энергия связи вакансии и атома водорода в  $\alpha$ -железе;
- рассчитаны энергия образования комплексов точечных дефектов (вакансий и атома водорода) в  $\alpha$ -железе;
- определены конфигурации комплексов точечных дефектов, которые могут приводить либо к замедлению, либо к ускорению диффузионной подвижности атомов водорода и вакансий;
- расчет высот потенциальных барьеров позволяет дать оценку об изменении диффузионной подвижности рассматриваемых точечных дефектов.

## Список литературы

1. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979.
2. Johnson R. A.: Jour. Phys. Rev. № 5A, 1964. Vol. 134. P. A1329–A1336.
3. Ruda M., Farkas D., Abriata J.: Jour. Phys. Rev. B. № 14, 1996. Vol. 54. P. 9765.
4. Selezneva L. V., Nazarov A. V. The effect of point defects interaction on hydrogen atom diffusion in FCC- and BCC-metals // Defect and Diffusion Forum. 2008. Vol. 277. P. 133–138.

## ESTIMATION OF (M, N) COMPLEX CONFIGURATION TYPE EFFECT "HYDROGEN-VACANCY" AND OF POINT DEFECTS INTERACTION EFFECT ON THEIR DIFFUSION MIGRATION IN METALS

*L. V. Selezneva, A. V. Nazarov*

The model of atomic structure simulation in point defects location and in complex defect location (vacancy-hydrogen impurity atom) are developed for bcc lattice. The bounding energy for vacancy and atom hydrogen are calculated in  $\alpha$ -iron. The formation energy of point defects complex (vacancies and atom hydrogen) are calculated in  $\alpha$ -iron. The configurations of point defects complex which can result in slowing-down or acceleration of vacancy diffusion migration and hydrogen diffusion migration are determined.