

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ МЕТОДАМИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Т.И. Спиридонова¹, А.В. Бакулин^{2,3}, С.Е. Кулькова^{2,3}

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. С.Е. Кулькова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tistpu@mail.ru

FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF HYDROGEN DIFFUSION IN TITANIUM

T.I. Spiridonova, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,
Russia, Tomsk, Akademicheskyst., 2/4, 634055

³Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tistpu@mail.ru

***Annotation.** Diffusion of hydrogen in Ti with hexagonal structure was investigated by projector augmented-wave method within the density functional theory formalism. The energy barriers for H diffusion along six trajectories were estimated. The diffusion of hydrogen between tetrahedral sites is found to be most preferred in comparison with its diffusion between octahedral sites. It was shown that doping of Ti by simple metals leads to increase of energy barrier between O-sites whereas d-metals with not fully occupied d-band lead to its decrease.*

Титан, являясь элементом IVB группы, активно используется в различных областях промышленности и медицине. Наличие легких примесей оказывает влияние на многие свойства материала, такие как кинетика фазовых превращений, формирование микроструктуры, границ зерен, хрупкость и прочность. В частности наличие даже небольших концентраций водорода может приводить к ухудшению механических свойств материалов. Взаимодействие водорода с металлами широко изучалось на протяжении прошлого века, в том числе, в материалах с ГПУ структурой [1-3], однако полученные результаты достаточно противоречивы в отношении предпочтительности диффузионных путей и высоты энергетического барьера. Понимание механизмов диффузии водорода, а также влияния примесей замещения на его диффузию в металлах и сплавах необходимо для улучшения механических свойств, функциональных материалов. Целью настоящей работы являлось изучение диффузии водорода в титане, а также влияния примесей на энергию активации и предпочтительность диффузионных путей.

Расчет электронной структуры титана в гексагональной фазе (α -Ti) и энергии взаимодействия металл-водород проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW)

[4], реализованным программным первопринципным кодом VASP [5], с обобщенным градиентным приближением PBE[6] для обменно-корреляционного функционала. Энергия обрезания для плоских волн была равна 400 эВ. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя последовательными итерациями не превышала 0,01 мэВ. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась сетка k-точек (9×9×7), полученная по схеме Монхорста-Пака. В расчетах использовалась суперячейка размером (2×2×2), содержащая шестнадцать атомов титана. Положения атомов в решетке релаксировались до достижения сил на атомах ~0.01 эВ/Å.

На Рис. 1 представлены шесть возможных путей диффузии атома водорода в титане. Были рассмотрены пути между октаэдрическими (O) и тетраэдрическими (T) позициями в решетке. Для нахождения наиболее энергетически выгодных диффузионных путей использовался метод восходящих изображений, ClimbingNudgedElasticBandmethod(CI-NEB) [7]. В данном расчете использовалось пять промежуточных изображений между начальной и конечной позицией водорода в титане. Высота диффузионного барьера рассчитывалась по следующей формуле:

$$Q = E_{\text{saddle}} - E_0,$$

где E_{saddle} и E_0 – полная энергия системы с водородом в седловой и в начальной точках, соответственно.

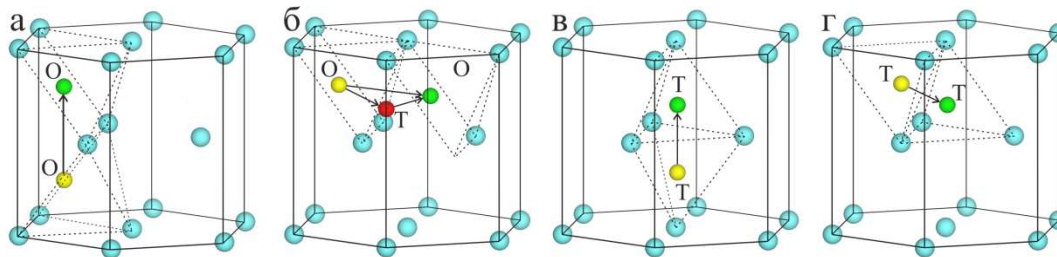


Рис.1. Диффузионные пути водорода в α -Ti: между O-позициями вдоль [0001] (а) и вдоль [-12-10] и через промежуточную T-позицию (б); между T-позициями вдоль [0001] (в) и вдоль [4-403] (г).

Начальное, конечное и промежуточное положение водорода показано желтым, зеленым и красным цветом.

Рассчитанные значения энергетических барьеров при диффузии атома водорода в чистом титане в сопоставлении с результатами других теоретических расчетов [1-3] и с экспериментальными данными приведены в Таблице 1. Видно, что диффузия водорода наиболее предпочтительна между T-позициями вдоль направления [000-1]. Значение энергетического барьера лишь на 0,02 эВ выше, чем в работе [2], в которой использовался PAW-GGAMетод. Результат для диффузии водорода между O-позициями в базальной плоскости превышает на 0,15 эВ значение, полученное в работе [1], но находится в хорошем согласии с данными [2]. Расчеты показали, что величина диффузионного барьера практически не зависит от направления миграции водорода между O-позициями. Данное заключение не согласуется с выводами авторов [1,2]. Отметим, что меньшие значения были получены в работах [1-3] для диффузии водорода в направлении [0001]. В то же время выводы о барьерах между O-позициями, сделанные в работах [1,2], противоречат друг другу. В тоже время значения барьеров для диффузии между O и T позициями хорошо согласуются со значениями [1]. Поскольку в эксперименте используются поликристаллические образцы титана, то экспериментальное значение является усредненной величиной по различным направлениям. Действительно, если усреднить значения барьеров для T-T_{down}, O-O_{down} и T-O-T, то полученное значение 0,53 эВ хорошо согласуется с экспериментальным значением 0,537 эВ [8].

Таблица 1

Значения энергетических барьеров (Q , эВ) для диффузии водорода в α -Ti в сопоставлении с результатами других авторов и экспериментальными данными

	O-O _{down}	O-O _{plane}	T-T _{down}	T-T _{plane}	T-O	O-T
$Q(2 \times 2 \times 2)$	0,762	0,771	0,139	0,602	0,332	0,514
$Q[1]$	0,695	0,619	-	-	0,344	0,514
$Q[2]$	0,65	0,79	0,12	0,66	0,39	0,46
$Q[3]$	0,625	-	0,061	-	0,424	0,504
Эксперимент	0,537[8], 0,636 [9]					

В Таблице 2 приведены рассчитанные энергетические барьеры при диффузии водорода в направлении O-O_{down} в легированном титане. Видно, что простые металлы способствуют увеличению барьера диффузии, что может быть связано с отталкиванием между ними и атомом водорода, которое обусловлено электронными факторами. В случае легирования переходными металлами ситуация не столь однозначна. Ряд переходных металлов (V, Cr, Ni, Nb, Mo) способствует понижению величины энергетического барьера, тогда как другие (Cu, Sc, Zn) его повышают.

Таблица 2

Значения энергетических барьеров (Q , эВ) для диффузии водорода в легированном титане при диффузии между O-позициями в направлении [000-1]

	Ti	Al	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ge	Mo	Nb
Q	0,762	0,940	0,904	0,619	0,489	0,550	0,784	0,985	1,192	0,650	0,744

Отметим, что все переходные металлы, за исключением цинка, приводят к понижению энергии абсорбции водорода в O-позиции, то есть способствуют внедрению водорода в O-позицию, что приводит к повышению барьера диффузии из данной позиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han X.L., Wang Q., Sun D.L., Sun T., Guo Q. First-principles study of hydrogen diffusion in alpha Ti // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 3983–3987.
2. Connetable D., Huez J., Andrieu E., Mijoule C. First-principles study of diffusion and interaction of vacancies and hydrogen in hcp-titanium // J. Phys.: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – P. 405401-1–14.
3. Lu Y., Zhang P. First-principles study of temperature-dependent diffusion coefficients: Hydrogen, deuterium, and tritium in α -Ti // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 193502-1–4.
4. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
5. Kresse G.P., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 14251–14269.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
7. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 9901–9904.
8. Wasilewski R.J., Kehl G.L. Diffusion of hydrogen in titanium // Metallurgia. – 1954. – V. 50. – P. 225–230.
9. Papazoglou T.P., Hepworth M.T. Diffusion of hydrogen in α -titanium // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – P. 682–687.