

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ

Т.И. Спиридонова, Е.В. Туч, А.В. Бакулин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: tistpu@mail.ru

INFLUENCE OF SUBSTITUTIONAL IMPURITIES ON HYDROGEN SORPTION IN TITANIUM

T.I. Spiridonova, E.V. Tuch, A.V. Bakulin

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

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

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskyy str., 2/4, 634021

E-mail: tistpu@mail.ru

The influence of substitutional impurities on the hydrogen absorption energy in α -Ti is investigated by the projector augmented wave method within the density functional theory. Obtained results demonstrate that simple metal atoms are repulsive to H, whereas transition metal atoms attract H and provide traps for H. The relationship between the interaction energy, the lattice distortion and the electronic structure is analyzed. It is shown that the repulsive interaction between simple metal atoms and H is mainly due to Pauli principle but electronic factors can be responsible for the attractive interaction of H with transition metals.

Интерес к титану объясняется его разнообразными технологическими приложениями от медицины до авиакосмической промышленности. Широкое практическое применение титана обусловлено тем, что это легкий материал, обладающий высокой коррозионной стойкостью. Известно, что водород плохо растворяется в титане при комнатной температуре, тогда как гидридная фаза формируются легко, что приводит к существенному ухудшению механических свойств титана [1]. При повышении температуры растворение водорода идет быстрее, а материал становится более пластичным. Один из способов улучшения механических свойств титана заключается в увеличении растворимости водорода в металле, но в то же время в предупреждении формирования гидридной фазы. Целью настоящей работы является изучение влияния примесей замещения на абсорбционные свойства титана и установление механизмов, способствующих лучшему растворению H в металле.

Расчет электронной структуры α -Ti и энергии взаимодействия металл-водород проводился методом проекционных присоединенных волн [2], реализованным программным кодом VASP [3]. Расчетная ячейка (Рис. 1) представляет собой удвоенную по двум базальным направлениям ГПУ решетку и содержит восемь атомов титана, один из которых замещается примесным атомом. Оптимизация расчетной ячейки проводилась с сохранением формы кристалла, которая предусматривает только изменение объема ячейки. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между

двумя итерациями не превышала 0,01 мэВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Г-центрированной сетке k -точек $7 \times 7 \times 7$. Энергия абсорбции водорода рассчитывалась по формуле:

$$E_{\text{abs}} = E(N, X, H) - E(N, X) - 1/2 E(H_2),$$

где $E(N, X)$ – полная энергия системы с примесью (X), $E(N, X, H)$ – полная энергия системы с примесью и водородом, $E(H_2)$ – энергия молекулы водорода. Множитель 1/2 перед последним слагаемым отражает тот факт, что в ячейку помещался только один атом водорода. Энергия взаимодействия между примесным атомом и водородом рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta E = [E(N, X, H) + E(N)] - [E(N, X) + E(N, H)],$$

где $E(N)$, и $E(N, H)$ – полные энергии системы без примеси и с водородом, соответственно. Отметим, что меньшее значение E_{abs} означает лучшее растворение водорода в материале, а положительное или отрицательное значение ΔE – взаимное отталкивание или притяжение примеси и водорода.

Водород рассматривался в двух возможных позициях: октаэдрической (О) и тетраэдрической (Т). Как видно из Рис. 1, в обоих случаях водород помещался в центр соответствующего многогранника, при этом координаты $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ соответствовали О-позиции, а $(\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, z_T)$, где $z_T = a^2 / (12c^2) = 0,1322$ – Т-позиции.

Примесный атом занимал одну из вершин многогранника и находился вблизи позиции сорбции Н.

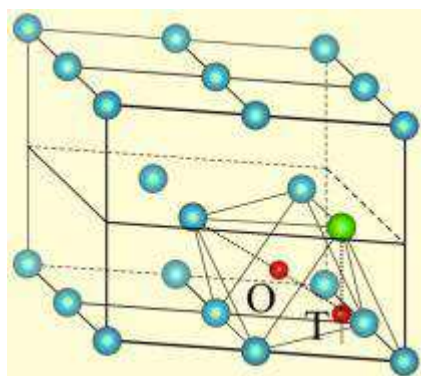


Рис. 1. Атомная структура α -Ti ($2 \times 2 \times 1$). Позиции абсорбции водорода и примесного атома показаны красным и зеленым цветом

Проведенные расчеты показали, что водород предпочитает занимать октаэдрическую позицию в α -Ti, при этом разница в энергиях составляет 0,23 эВ, тогда как в работе [4] более предпочтительной для водорода была найдена тетраэдрическая позиция. Разность в полных энергиях в работе [4] достигала ~2,1 эВ. Отметим, что расчеты в [4] проводились линейным методом МТ-орбиталей. Предпочтительность октаэдрической позиции для сорбции водорода может быть обусловлена структурными факторами, поскольку в октаэдрической поре имеется значительно больше пространства для водорода, чем в Т-поре. В чистом титане длина связи Н-Ti достигает 2,06 Å в октаэдрической позиции, тогда как в тетраэдрической поре она

равна 1,72 Å. При абсорбции водорода в Т-поре наблюдается также значительное увеличение объема ячейки (Рис. 2а). На Рис. 2б представлены рассчитанные энергии абсорбции водорода в титане в позициях ближайших к примесному атому. Видно, что легирование не влияет на обнаруженную тенденцию и для водорода более предпочтительно находиться в октаэдрической поре.

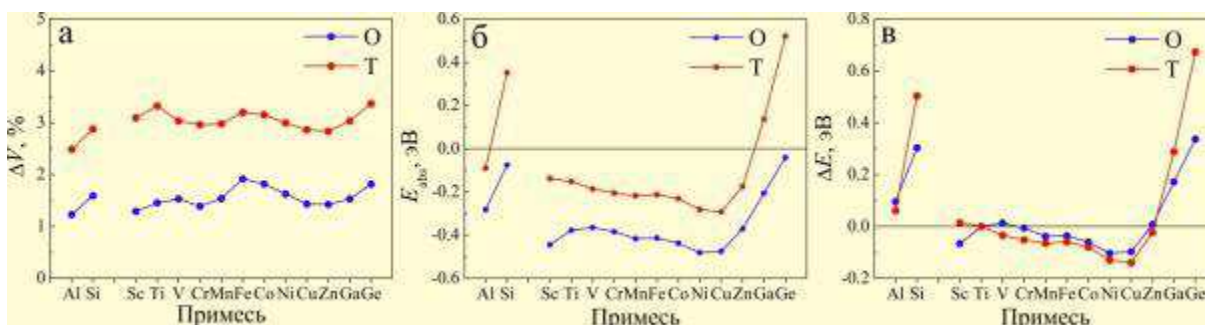


Рис. 2. Относительное изменение объема расчетной ячейки (а), энергии абсорбции (б) и взаимодействия водорода с примесью (в) в зависимости от позиций водорода

Расчет энергии взаимодействия примеси с водородом (Рис. 2в) показал, что в целом переходные металлы притягивают водород, тогда как простые металлы отталкивают водород, что согласуется с выводами работы [4]. В случае переходных металлов во взаимодействие с водородом вовлекаются все занятые орбитали (Рис. 3а), что приводит к сильной гибридизации s -H орбиталей с s, d -орбиталями металла.

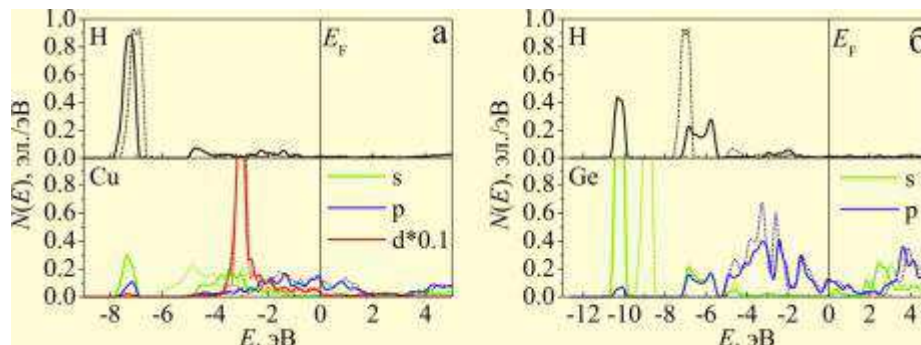


Рис. 3. Локальные плотности электронных состояний (ПЭС) системы с водородом в T -позиции и примесью замещения. Точками показаны ПЭС соответствующих атомов в чистом титане

В случае простых металлов (Рис. 3б) гибридизация их s -орбиталей с s -H орбиталями приводит к расщеплению их зон на две (связующую и антисвязующую) и, хотя гибридизация вносит небольшой вклад в энергию связи, но вследствие принципа Паули, увеличивается вклад в кинетическую энергию, что приводит к положительному значению энергии взаимодействия и взаимному отталкиванию простых металлов и водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen in Metals / Ed. by I.M. Bernstein, A.W. Thompson. – OH: American Society for Metals, 1974. – 765 p.
2. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
3. 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.
4. Hu Q.M., Xu D.S., Yang R., Li D., Wu W.T. First-principles investigation of solute-hydrogen interaction in a α -Ti solid solution // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 064201-1–8.