

**ДИФФУЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ВОДОРОДА В АЛЬФА-ФАЗЕ ТИТАНА:
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**Ши Юй

Научный руководитель: Святкин Л.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: yuy3@tpu.ru

**DIFFUSION BARRIERS FOR HYDROGEN IN ALPHA-PHASE OF TITANIUM:
FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS**Shi Yu

Scientific Supervisor: Svyatkin L.A.

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

E-mail: yuy3@tpu.ru

***Abstract.** The results of the first-principle calculations of diffusion barriers for hydrogen atoms in the α -phase of titanium are presented. It was found that the minimal diffusion barrier corresponds to the transition from one tetrahedral interstitial to another, which takes place along the hexagonal axis (the value of this barrier is $\sim 0,19$ eV). However, this transition does not allow the hydrogen atom to move through the entire crystal volume; therefore, the diffusion jumps between tetrahedral and octahedral, and also between octahedral interstitial sites make a significant contribution to the diffusion process of hydrogen in α -titanium (the size of the barriers for these jumps vary within the range 0,45-0,75 eV).*

Введение. В течение последних десятилетий исследование системы титан-водород представляет научный интерес, поскольку Ti не только считается одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода обусловлено его высоким сродством к водороду (H). Титан-водород также широко используется в качестве одного из важнейших конструкционных материалов в таких областях как авиационно-космическая, морская, химическая промышленности, автомобилестроение, и т. д. [1]. Для понимания особенностей взаимодействия водорода с титаном необходимо изучить процесс диффузии водорода в титане. Целью данной работы является первопринципное исследование коэффициента диффузии водорода в системах $Ti^{16}H$ и $Ti_{16}H_2$ в зависимости от температуры.

Метод и детали расчета. В работе проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы титан-водород с относительной концентрацией атомов водорода $X = H/Ti$ равной 0,0625 и 0,125. Все расчеты выполнялись в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, реализованными в пакете программ ABINIT [2], Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении градиентного потенциала PBE [3]. Самосогласование считалось достигнутым, когда сходимость полной энергии составляла $\sim 0,03$ мэВ. Набор k -точек для твердых растворов $Ti_{16}H$ и $Ti_{16}H_2$ составлял $8 \times 8 \times 5$. Установлено, что в твердом растворе $Ti_{16}H_2$ атомам водорода энергетически наиболее выгодно занимать ближайшие друг к другу октаэдрические междоузлия.

Результаты и выводы. Чтобы рассчитать диффузионные барьеры для атома водорода в решетке титана при относительной концентрации $X = H/Ti = 0,0625$ и $0,125$, необходимо определить все возможные неэквивалентные направления диффузионных скачков атома H в Ti. На рис. 1 представлены рассмотренные в настоящей работе неэквивалентные направления диффузионных скачков атома H в системах $Ti_{16}H$ и $Ti_{16}H_2$. Для нахождения параметров диффузионных скачков (высота барьера E_0 и длина скачка d) мы использовали алгоритм NEB (nudged elastic band), смещая атом водорода в направлении диффузионного скачка из исходного междоузлия в конечное.

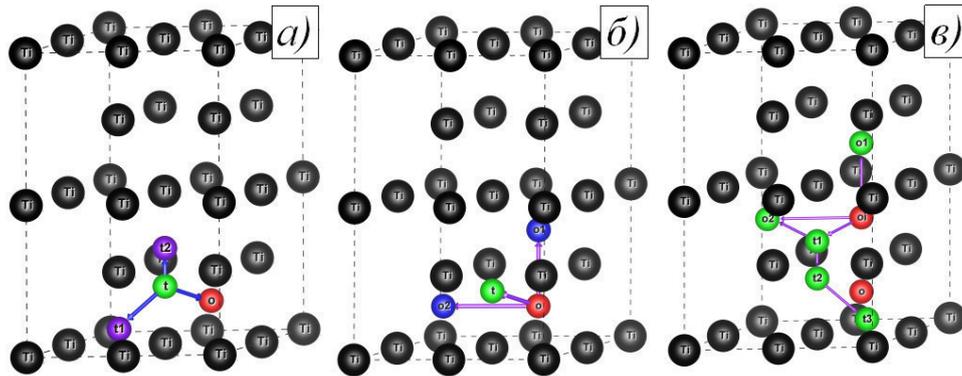


Рис. 1. Направления рассмотренных в работе неэквивалентных диффузионных скачков в системе $Ti_{16}H$ с водородом в t (a) и o (б) междоузлиях, а также в системе $Ti_{16}H_2$ (в)

Таблица 1

Параметры диффузии атома водорода в системе Ti-H

Система	Путь диффузии	Высота барьера E_0 , эВ	Длина скачка d , Å	Коэффициент C , эВ/Å ²	Частота колебаний f , ТГц	Коэффициент D_0 , мм ² /с
$Ti_{16}H$	$o \rightarrow o1$	0,749	2,206	1,742	29,07	0,707
	$o \rightarrow o2$	1,908	2,786	1,435	26,38	3,414
	$o \rightarrow t$	0,610	1,708	1,382	25,90	1,260
	$t \rightarrow t1$	1,523	1,977	3,430	40,80	5,312
	$t \rightarrow t2$	0,190	0,988	2,317	33,53	3,275
	$t \rightarrow o$	0,468	1,710	2,959	37,89	3,692
$Ti_{16}H_2$	$oi \rightarrow o1$	0,727	2,182	1,779	29,38	1,399
	$oi \rightarrow o2$	1,912	3,136	1,324	25,34	4,155
	$oi \rightarrow t1$	0,609	1,703	1,337	25,47	2,460
	$t2 \rightarrow t3$	1,041	1,717	2,988	38,08	5,610
	$t1 \rightarrow t2$	0,213	0,983	2,993	38,11	3,682
	$t1 \rightarrow o2$	0,469	1,878	2,651	35,86	6,325

Предэкспоненциальный множитель D_0 в уравнении Аррениуса оценивался в нашей работе как

$$D_0 = \frac{f \cdot d^2}{N}, \quad (1)$$

где f – частота колебаний атома водорода в исходном междоузлии, N – количество эквивалентных диффузионных скачков атома водорода из начального междоузлия. В нашей работе величина частоты f оценивалась с помощью квадратичной аппроксимации зависимости энергии E в направлении «седловой» точки от величины этого смещения:

$$f \approx \frac{\sqrt{\frac{2C}{m_p}}}{2\pi}, \quad (2)$$

где C – коэффициент квадратичного члена в зависимости полной энергии E кристалла от величины смещения атома водорода из исходного междоузлия, m_p – масса ядра атома водорода. Результаты расчетов параметров диффузионных скачков приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что минимальный барьер диффузии соответствует скачку $t \rightarrow t_2$ в системе $Ti_{16}H$ и скачку $t_1 \rightarrow t_2$ в системе $Ti_{16}H$ (величина этих барьера $\sim 0,19$ и $0,21$ эВ, соответственно). Однако из рис. 1а видно, что данный переход не может быть рассмотрен в качестве единственного основного механизма миграции водорода в титане, поскольку данный переход не позволяет атому водорода перемещаться по всему объему кристалла. Процесс диффузии водорода в решетке титана также будет определяться диффузионными скачками между тетраэдрическими и октаэдрическими, а также только между октаэдрическими междоузлиями (величина этих барьеров варьируется в пределах 0,46-0,75 эВ). В работе согласно уравнению Аррениуса построена зависимость коэффициента диффузии водорода D от температуры T (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что зависимость $D(1/T)$ для диффузионных скачков $t \rightarrow t_2$ в системе $Ti_{16}H$ и $t_1 \rightarrow t_2$ в системе $Ti_{16}H$ хорошо согласуется экспериментальной зависимостью, полученной в работе [4]. Из рисунка 2 также видно, что коэффициенты диффузии водорода в системе $Ti_{16}H_2$ больше, чем в системе $Ti_{16}H$ для аналогичных диффузионных скачков.

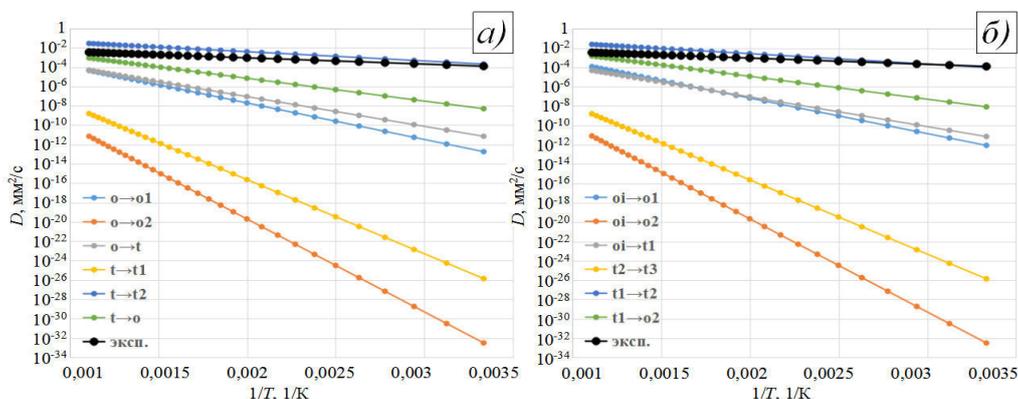


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры в системах $Ti_{16}H$ (а) и $Ti_{16}H_2$ (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutjering G., Williams JC. Titanium. 2nd ed. Springer. 2007 г. 10с.
2. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 21.12.16.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
4. Wasilewski R.J., Kehl G.L., Metallurgia. Lett. – 1954. – Vol. 50. – P. 225.