

**СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСА ВОДОРОД-ВАКАНСИЯ В α -ТИТАНЕ:
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

М. Г. Фомин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mgfl@tpu.ru

**STABILITY OF HYDROGEN-VACANCY COMPLEXES IN α TITANIUM:
AB INITIO CALCULATIONS**

M. G. Fomin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: mgfl@mgf.ru

***Abstract.** The results of ab initio calculations of structural stability of hydrogen-vacancy complexes in α -titanium are presented. It was shown that the presence of a vacancy in α -titanium lattice decreases the dissolution energy of hydrogen in metal. The presence of hydrogen in α -titanium decreases the formation energy of vacancy. The formation of hydrogen-vacancy complexes in α -titanium leads to significant distortion of the metal lattice.*

Введение. В течение последних десятилетий титановые сплавы стали одним из основных конструктивных материалов благодаря их свойствам, например, высокие показатели удельной прочности и жесткости, коррозионные свойства, отношение прочности к весу и т.д. Титановые сплавы широко используются в аэрокосмической, энергетической, химической, медицинской отраслях, так же в спортивной промышленности, в которых химико-механическая среда считается тяжелой с точки зрения долговечности материала. В некоторых из этих применений титан активно взаимодействует с водородом, или водой, при диссоциации которой появляется водород. Проникновение водорода в кристаллическую решетку титана и сплавов на его основе приводит к формированию вакансий. Накопление гидридов в решетке вызывает охрупчивание изделий [1]. Поведение водорода в различных металлах широко изучается при помощи средств первопринципных расчетов, чтобы понять дальнейшее поведение водорода после введение его в металл, например, взаимодействие с дефектами кристаллической решетки. Целью данной работы явилось исследование из первых принципов структурной стабильности комплекса водород-вакансия в титане с концентрацией обоих типов дефектов в решетке металла ~ 6 ат. %.

Метод и детали расчета. В рамках теории функционала электронной плотности псевдопотенциальным методом, реализованном в программном пакете ABINIT [2], проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетных ячейках систем титан-водород (Ti-H), титан-вакансия (Ti-v) и титан-водород-вакансия (Ti-H-v). Обменно-корреляционные эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [3]. Самосогласование считалось достигнутым, когда изменение

потенциала составляла порядка 30 мкэВ. Релаксация считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 50 мэВ/Å.

Расчетные ячейки всех рассмотренных систем представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ решетки титана $2 \times 2 \times 2$ (рис. 1). В целях удобства обсуждения результаты атомы титана на рисунках пронумерованы. Расчетная ячейка твердого раствора Ti-H содержала 16 атомов Ti и один атом H в тетраэдрическом T или октаэдрическом O междоузлии (рис. 1a). В случае титана с вакансиями (Ti-vac) один из узлов (12) решетки ν был вакантным, так что расчетная ячейка содержала 15 атомов Ti (рис. 1b). Для твердого раствора с вакансиями (Ti-H-vac) было рассмотрено четыре варианта размещения водорода в решетке металла: в вакансии ν и вблизи вакансии в тетраэдрических T1, T2 и октаэдрическом O междоузлиях (рис. 1b). Рассмотренные тетраэдрические междоузлия, как видно из рис. 1b, отличаются друг от друга своим положением относительно вакансии.

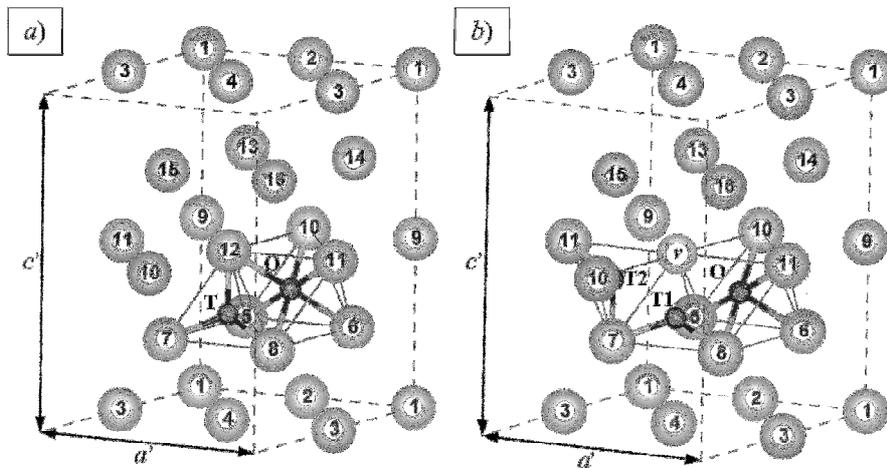


Рис. 1. Расчетные ячейки систем Ti-H (a) и Ti-vac (b), где атомы водорода занимают тетраэдрические (T, T1 и T2) или октаэдрические (O) междоузлия; a' и c' – параметры расчетной ячейки

Результаты и выводы. При тетраэдрической координации водорода параметры решетки титана a и c увеличиваются, соответственно, на 0,4% и 0,66% по сравнению с чистым металлом, а при октаэдрической – увеличиваются на 0,22% и 0,3% соответственно. Образование вакансии вызывает сокращение объема кристалла, уменьшая параметры a и c , соответственно, на 0,07 и 2,30 %. В свою очередь, изменение параметров решетки при внедрении водорода в систему титана с вакансией имеет различный вид в зависимости от расположения водорода в междоузлиях: при внедрении водорода в междоузлие T1 оба параметра a и c увеличиваются на 0,31% и 0,05%, соответственно; в T2 – параметр a увеличивается на 0,20%, а параметр c уменьшается на 0,08%; в O – параметр a уменьшается на 0,17%, а параметр c увеличивается на 0,81%; при помещении атома водорода в вакансию – параметр a остается неизменным, а параметр c уменьшается на 0,84%.

Для оценки структурной устойчивости различных конфигураций системы Ti-H-vac рассчитаны энергия растворения водорода в чистом Ti и системе Ti-vac:

$$E_H = E(Ti_n H) - E(Ti_{n-1}) - \frac{1}{2} E(H_2), \quad (1)$$

энергия образования вакансии в чистом Ti и системе Ti-H:

$$E_{vac} = E(Ti_{n-1} H) - E(Ti_n H) - \frac{1}{n} E(Ti_n), \quad (2)$$

где $E(Ti_n)$, $E(Ti_{n-1})$, $E(Ti_nH)$ и $E(Ti_{n-1}H)$ – полные энергии, соответственно, чистого α -Ti и систем Ti–vac, Ti–H и Ti–H–vac с концентрацией вакансий x/N (x и N – количество вакансий и узлов решетки в расчетной ячейке, соответственно), $E(H_2)$ – полная энергия молекулы водорода. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры решетки всех рассмотренных систем, энергия растворения водорода в чистом Ti и системе Ti–vac, энергия образования вакансии в чистом Ti и системе Ti–H

Система	Ti–vac	Ti–H ^{vac}	Ti–H ^O –vac	Ti–H ^{T1} –vac	Ti–H ^{T2} –vac	Ti–H ^O	Ti–H ^T
Параметры решетки	$a = 2,938 \text{ \AA}$ $c = 4,538 \text{ \AA}$	$a = 2,939 \text{ \AA}$ $c = 4,499 \text{ \AA}$	$a = 2,934 \text{ \AA}$ $c = 4,576 \text{ \AA}$	$a = 2,947 \text{ \AA}$ $c = 4,540 \text{ \AA}$	$a = 2,944 \text{ \AA}$ $c = 4,534 \text{ \AA}$	$a = 2,947 \text{ \AA}$ $c = 4,659 \text{ \AA}$	$a = 2,952 \text{ \AA}$ $c = 4,676 \text{ \AA}$
E_H , эВ	–	0,276	-0,650	-0,556	-0,748	-0,574 -0,47 [4]	-0,474 -0,35 [4]
E_{vac} , эВ	2,087 2,03 [4]	–	2,012	2,005	1,813	–	–

Из работы [4] видно, что, рассчитанные в настоящей работе, значения энергии растворения водорода в октаэдрических (-0,47 эВ) и тетраэдрических (-0,35 эВ) междоузлиях, отличаются от результатов работы [4] на 18,12 % и 26,16 %, соответственно, но согласуются с ними качественно. Наличие вакансии в решетке титана приводит к уменьшению энергии растворения водорода в титане. Наименьшее значение энергии растворения E_H (-0,748 эВ) соответствует размещению атома водорода в тетраэдрическом междоузлии T2 с вакансией в основании соответствующего тетраэдра. То есть в комплексе водород-вакансия в ГПУ решетке титана, атомы водорода энергетически более выгодно занимать положение типа T2 вблизи вакансий. Из всех рассмотренных случаев, наибольшая энергия растворения (0,276 эВ) водорода в титане с вакансиями наблюдается в случае, когда атом водород размещается в вакансии.

Из таблицы 1 видно, что рассчитанное нами значение энергии образования вакансии в Ti хорошо согласуется с результатами теоретических исследований [4]. Присутствие водорода в титане понижает эту энергию для ближайших к нему атомов металла на величину порядка 0,07–0,27 эВ. Это свидетельствует о том, что водород заметно ослабляет связь между ближайшими к нему атомами металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelson H. G., Williams D. P., Stein J. E. Environmental hydrogen embrittlement of an α - β titanium alloy: effect of microstructure // Metallurgical Transactions. – 1972. – Vol. 3. – №. 2. – P. 473-479.
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 // Physical review letters. – 1996. – Vol. 77. – №. 18. – P. 3865-3868.
4. Connétable D. et al. First-principles study of diffusion and interactions of vacancies and hydrogen in hcp-titanium // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23. – №. 40. – P. 405401(1)-405401(14).