

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'788:532.739.2

ВОДОРОД В ОЦК-СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА: AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. А. А. Мирзоев^{a,*}, А. В. Верховых^a, Д. А. Мирзаев^a

^aЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: mirzoevaa@susu.ru

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 03.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Захват атомов водорода дефектами кристаллической решетки различных фаз железа является важным фактором при теоретическом описании механизмов водородного охрупчивания в сталях. Дан краткий обзор проведенных нами исследований взаимодействия водорода с точечными дефектами и границами раздела фаз в ОЦК-сплавах железа с помощью расчетов из первых принципов. Рассмотрен захват атомов водорода легирующими примесями, а также вакансиями (Va) и вакансионными комплексами VaH_n , границами зерен (ГЗ) и межфазной границей феррит/цементит. Представлена иерархическая карта энергий захвата, связанных с распространенными дефектами кристаллической решетки, и идентифицированы наиболее привлекательные места захвата водорода. Рассмотрено влияние легирующих примесей V и Ti на взаимодействие H с ОЦК-железом.

Ключевые слова: *ab initio* расчет, водород, ОЦК-железо, границы зерен, вакансии, охрупчивание

DOI: 10.31857/S0015323024110048, **EDN:** INFETJ

ВВЕДЕНИЕ

В этом году исполняется 150 лет открытию Уильямом Джонсоном водородного охрупчивания (ВО) железа и сталей. В работе 1875 г. [1] Джонсон установил два важнейших вывода: охрупчивание связано с диффузионно-подвижным водородом, поэтому явление обратимо; чем прочнее сталь, тем больше она подвержена охрупчиванию. Таким образом, для борьбы с ВО необходим контроль количества диффузионного водорода. Этого можно добиться, предотвращая попадание водорода в металл за счет вакуумной выплавки и использования непроницаемых покрытий. Эти методы на какое-то время позволили решить проблему ВО сталей. Однако в последние годы проблема вновь стала актуальной из-за разработки сверхвысокопрочных сталей (предел прочности более 1000 МПа) для автомобилей [2], где вновь столкнулись с усталостным разрушением из-за ВО [3]. Второй причиной является необходимость перехода к “зеленой” энергетике и связанная с этим перекачка по магистральным трубопроводам водородсодержащих газов и жидкостей [4].

Современное понимание механизма водородного охрупчивания предполагает, что ато-

мы водорода мигрируют к центрам внутреннего напряжения и в конечном итоге вызывают рост и распространение трещин, приводящее к разрушению [5]. Несмотря на существование ряда предложенных механизмов ВО [6–10], общепризнанная теория деградации пока отсутствует. Наиболее используемыми стали две модели: декогезия, усиленная водородом (HEDE), и локализованная пластичность, усиленная водородом (HELP). Модель HEDE согласуется с данными эксперимента при использовании сталей в водородосодержащих водных и газообразных средах. В ее рамках было предложено несколько привлекательных мест декогезии, среди которых вершины микротрещин, межзеренные границы [11]. Модель HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) была впервые предложена Бичемом в 1972 году [12]. В этом механизме атомы водорода накапливаются вблизи вершины трещины. Это приводит к локальному снижению предела текучести, увеличивая подвижность дислокаций. Такое увеличение подвижности дислокаций в присутствии водорода наблюдали *in situ* просвечивающей электронной микроскопией [13]. Причина водородного охрупчивания конкретной стали зависит от многих факторов: условий

эксплуатации (приложенная нагрузка, содержание водорода) и микроструктуры стали (наличие карбидных выделений, размер зерна, наличие неравновесных фаз). В некоторых случаях обнаружено, что несколько механизмов могут действовать одновременно, приводя к синергетическому эффекту [14]. Однако во всех механизмах предполагается, что водород диффундирует к дефектам микроструктуры (поры, дислокации, границы зерен и фаз), где накапливается и способствует разрушению материала. Диффузионная подвижность и количество подвижного водорода могут быть резко снижены захватом водорода на ловушки. Водород может захватываться такими структурными дефектами, как примеси, дислокации, границы зерен и фаз и другие дефекты решетки. Будучи примесью внедрения, водород имеет низкую растворимость в железе и сталях, поэтому экспериментальное изучение микроскопических механизмов его взаимодействия с дефектами решетки металлов весьма трудоемко.

Теория функционала плотности дает возможность для изучения этой проблемы на атомном уровне и может оценить локализацию водорода на различных дефектах структуры и ее влияние на когезию в системе. За последние два десятилетия были предприняты значительные усилия в отношении исследования захвата атомов H в ОЦК-Fe [15–23]. Довольно полный обзор полученных результатов представлен в виде таблицы в работе [24]. Однако сделать однозначный вывод об иерархии энергий захвата довольно сложно, поскольку большинство приведенных результатов получено с использованием разных методов и подходов, что затрудняет количественное сравнение, а в некоторых случаях делает его невозможным. В недавних работах [25, 26] было проведено систематическое DFT-исследование захвата атомов H на различных дефектах ОЦК-Fe с использованием обобщенного градиента (GGA) для обменно-корреляционного функционала в рамках пакета VASP. Тем не менее значения энергий захвата атомов водорода,

полученные в рамках одного и того же метода, различаются на величину до 5 мРб, что в ряде случаев затрудняет количественную интерпретацию экспериментальных данных (например, данных термодесорбционной спектроскопии). Поэтому представляется необходимым провести уточнение предлагаемых значений. В данной работе мы приводим результаты аналогичного исследования, проведенного нами в последние годы [27–34], с использованием GGA приближения в полнопотенциальном пакете WIEN2k, который обеспечивает максимальную точность DFT-расчета [35]. Приведенные результаты позволяют получить более точную картину иерархии энергий захвата водорода различными типами ловушек в сталях на основе ОЦК-железа, а также могут быть использованы для оценки существующих теорий ВО, и интерпретации данных термодесорбционной спектроскопии.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для анализа сложной задачи воздействия водорода на ферритные ОЦК-стали необходимо по возможности ее упростить. Для этого рассмотрим разложение структуры стали на более простые элементы, такие как фазы, поверхности зерен и границы фаз (рис. 1). Типичными фазами, которые могут наблюдаться в составе ферритных сталей, являются феррит, мартенсит, аустенит и цементит. Кроме этих чистых фаз большое значение для водородного охрупчивания будут иметь границы между ними. Сами фазы также неоднородны и содержат большое количество структурных дефектов (легирующие элементы, вакансии, дислокации, границы зерен). Более того, при описании этих дефектов необходимо учитывать возможность различия их геометрических и химических конфигураций. При такой декомпозиции полный охват всех аспектов, показанных на рис. 1, требует огромного количества *ab initio* вычислений. В силу ограниченности ресурсов в данной работе мы рассмотрим лишь элементы, выделенные на рисунке жирным курсивом.

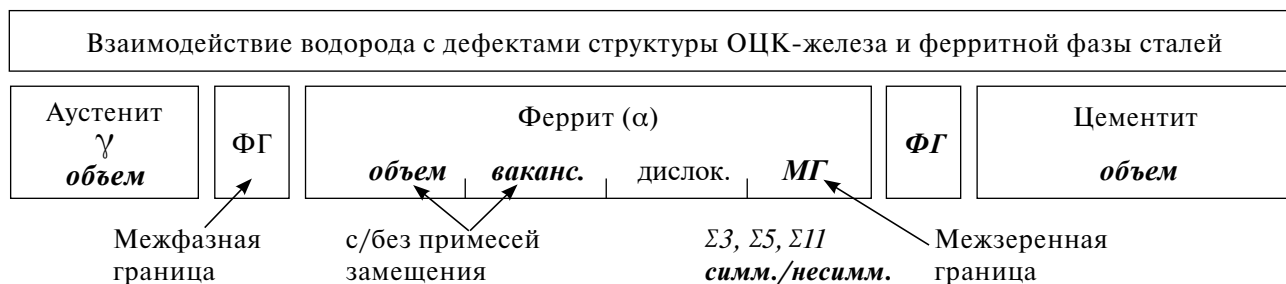


Рис. 1. Основные элементы дефектов структуры в ОЦК-сталях, которые необходимо учитывать, чтобы охватить проблему водородной деградации сталей. Рассмотренные в данной работе элементы выделены жирным курсивом.

Энергия взаимодействия атомов Н и С в ОЦК-Fe незначительно (0.09 эВ по данным [20]) и растворимость углерода в железе низкая. Это позволяет еще упростить проблему, используя для фаз сталей структуры-прототипы фаз чистого железа.

В наших расчетах ферритная фаза сталей моделируется объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой чистого железа, аустенит представлен гранецентрированным кубическим (ГЦК) железом, а мартенсит — объемноцентрированной тетрагональной структурой Fe. Должное внимание уделено описанию магнитной структуры рассматриваемых фаз. Ферритную фазу рассчитывали, как ферромагнетик с само-согласованным магнитным моментом $2.18 \mu_B$. Подобный магнитный момент наблюдали и в мартенсите. Полученный оптимизированный параметр ОЦК-решетки $a = 2.84 \text{ \AA}$ несколько меньше экспериментального значения ($2.886 \text{ \AA}$), что является известным недостатком современных обменно-корреляционных функционалов для железа. В наших расчетах для аустенита использована магнитная структура двойного антиферромагнитного слоя (AFMD), которая является хорошим и эффективным коллинеарным приближением основного ГЦК-состояния железа. Все вычисления проведены в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использована схема Монхорста–Пака. Радиус МТ-сферы R_{MT} для железа и водорода, соответственно, был равен 2.0 а.е. и 0.7 а.е., $E_{\text{cut}} = 400 \text{ эВ}$.

При моделировании точечных дефектов (вакансии, примесные атомы) использована суперячейка из 54 узлов ОЦК-решетки с периодическими граничными условиями. Оптимизация структуры включала релаксацию объема и внутренних координат до достижения силы на каждом атоме менее $0.02 \text{ эВ/\AA}$. Параметры моделирования подбирали так, чтобы погрешность расчетов не превышала 0.01 эВ/атом . Для поверхностных дефектов (границы зерен) размеры суперячейки выбирали в 48, 40 и 40 атомов для $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ соответственно, которые обеспечивали точность 0.01 эВ/атом . Увеличение размера ячейки давало незначительные изменения в энергии формирования ГЗ (около 0.01 Дж/м^2). Для каждого типа границы зерна оптимизировали длину суперячейки как вдоль, так и перпендикулярно границе, чтобы устранить напряжения, возникающие при ее образовании.

Затем проводили основную релаксацию атомов в суперячейке до достижения сил Хеллмана–Фейнмана на каждом атоме не более $0.01 \text{ эВ/\AA}$.

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В РАЗНЫХ ФАЗАХ

Объемные фазы Fe имеют два соответствующих типа межузельных позиций: октаэдрические позиции (ОП) и тетраэдрические позиции (ТП) (рис. 2). Энергия растворения атомов Н в этих междоузлиях представлена в табл. 1 вместе с экспериментальными результатами и результатами других расчетов. Наш анализ позволяет сделать следующие выводы: наиболее предпочтительное положение Н в ОЦК-Fe находится в ТП, тогда как в ГЦК и ГПУ Fe предпочтительнее ОП. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [36, 37].

Отметим, что энергия растворения наименьшая для ГЦК-Fe и наибольшая для ОЦК-Fe. Наличие деформации решетки существенно изменяет растворимость Н. Энергия растворения Н в феррите значительно снижается при изменении параметра решетки под действием приложенного гидростатического напряжения (рис. 3).

Приведенная зависимость полностью объясняет, почему энергия растворения Н снижается

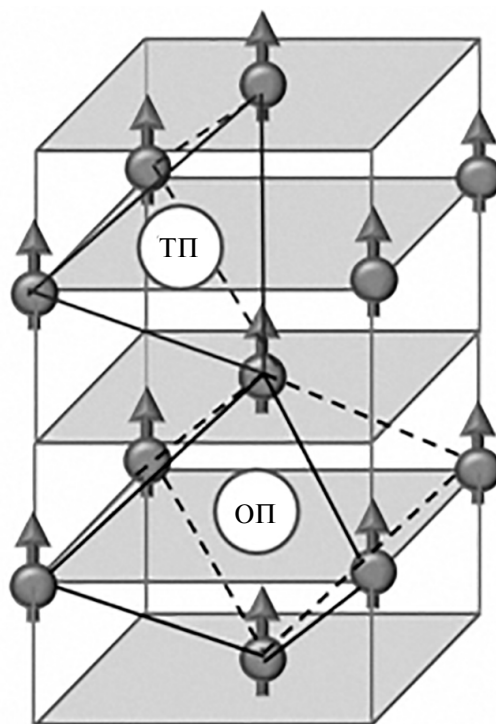


Рис. 2. Кристаллическая структура ОЦК-Fe с указанием магнитного упорядочения (ФМ) и положений межузельных позиций внедрения (тетрапор (ТП) и октапор (ОП)).

Таблица 1. Основные данные об энергии растворения и узлах внедрения водорода в различных фазах железа

	Энергия растворения водорода, эВ		
	ОЦК (ТП)	ГЦК (ОП)	ОЦТ (ТП)
Наш расчет	0.27	0.20	0.17–0.22 (для различной тетрагональности)
Эксп. [36, 37]	0.28	0.22	—

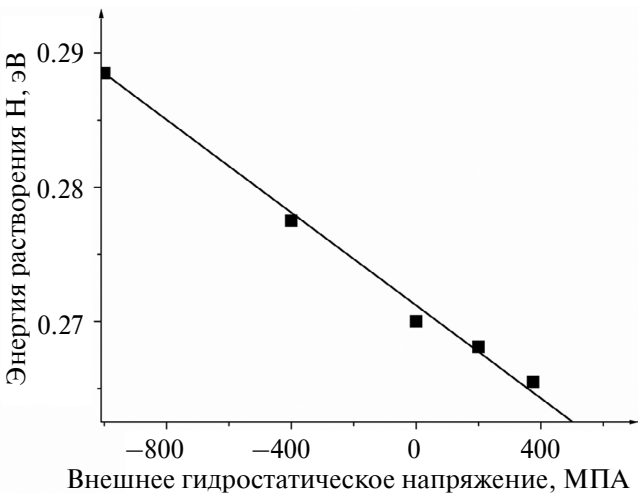


Рис. 3. Зависимость энергии растворения водорода в α-железе (ΔE_{sol}) от внешнего гидростатического напряжения (σ) [29].

в мартенсите, структура которого определяется растягивающим напряжением внедренного углерода (табл. 1).

Прежде чем перейти к изложению основных результатов моделирования взаимодействия водорода с дефектами структуры, хотелось бы сделать одно общее замечание. Как уже отмечали, глубокие ловушки локализуют атомы Н и уменьшают концентрацию диффузионно-подвижного водорода, тем самым снижая восприимчивость стали к водородному охрупчиванию. Важно дать точное определение термина глубокая ловушка. На рис. 4 приведена энергетическая схема, описывающая поведение атомов водорода в металле.

В контексте водородного охрупчивания, глубокой мы считаем ловушку, в которой захваченный водород не способен вернуться в решетку и стать диффузионно-подвижным в течение значительного времени. При таком подходе способ задания “глубины” ловушек в виде указания границы энергии их связи, которая отличает обратимые ловушки от необратимых, становится неопределенным. Действительно, задание определенной границы энергии захвата не учитывает временной и температурный фактор.

Термодинамическое равновесие между захваченным и свободно диффундирующим водородом

означает, что, когда концентрация последнего снижается, захваченный водород будет освобождаться из ловушек. Однако этот процесс зависит от температуры и интересующего нас временного промежутка. Поэтому ловушку с энергией связи 100 кДж/моль следует считать глубокой при комнатной температуре, но при достаточно высокой температуре и значительном сроке службы изделия она становится обратимой.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ЛОВУШКАМИ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

Основные виды ловушек для водорода и полученные нами оценки энергии связи (E_b) в сравнении с данными эксперимента приведены в табл. 2. Определение E_b показано на рис. 4. При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных следует учитывать, что радиационные эксперименты непосредственно дают E_b , тогда как термодесорбция дает комбинацию $E_b + E_a$, где E_a — энергия активации диффузии водорода (рис. 4). Кроме того существуют значительные неопределенности в измерении E_b для всех косвенных методов, поскольку большая часть теории применяется так, будто существует один тип ловушек, тогда как на практике реальный материал содержит множество ловушек и спектр энергий связи.

Далее мы кратко рассмотрим наиболее интересные особенности нескольких классов ловушек.

Взаимодействие водорода с вакансиями. Взаимодействие атомов водорода с вакансиями, вероятно, является наиболее важным фактором влияния точечных дефектов на водородное охрупчивание. Данные работы [16] свидетельствуют о том, что одиночная вакансия в ОЦК-железе способна удерживать до 6 атомов водорода. Энергия образования подобных комплексов ниже, чем суммарная энергия образования одиночной вакансии и изолированных внедренных в междоузлия атомов Н. Поэтому образование таких комплексов приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [38]. На рис. 5 представлены результаты расчетов энергии связи атома водорода с

Таблица 2. Данные по энергиям связи (захвата) E_b атомов водорода с ловушками в ферритных сталях. Феррит обозначен буквой “ α ”. Энергии связи округлены

Ловушка в α -Fe	E_b , эВ	Эксп., эВ
Вакансия в ФМ состоянии Fe	0.60	0.6 [38]
Вакансия в ПМ состоянии Fe	0.27	0.27 [38]
Комплекс “вакансия + V”	0.58	
Комплекс “вакансия + Ti”	0.59	
Дивакансия	0.28	
Примесь V	0.03	
Примесь Ti	0.09	
Примесь Y	0.22	
Примесь Zr	0.18	
Примесь Mg	0.13	
Примесь Pd	0.09	
Граница α /цементит	0.39	
Цементит	0.26	
Межзеренная граница $\Sigma 3(111)$	0.39	0.51 [39]
Межзеренная граница $\Sigma 5(310)$	0.43	
Межзеренная граница $\Sigma 5(210)$	0.81	

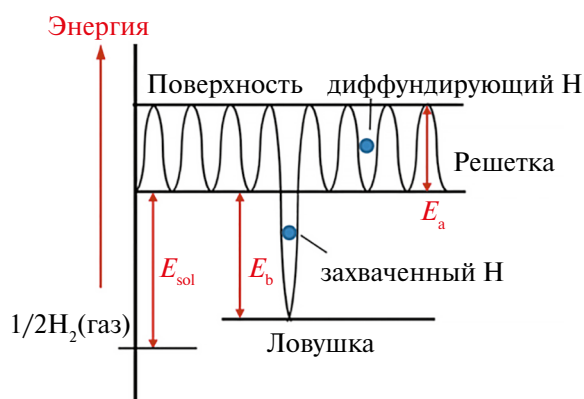


Рис. 4. Энергетическая схема поведения атома водорода в металле для пояснения понятий энергии растворения (E_s), энергии связи (захвата) с ловушкой (E_b) и энергии активации диффузии (E_a) в идеальной решетке.

комплексом VaH_n в зависимости от количества n атомов H в комплексе [27]. Оказывается, атомы H наиболее сильно захватываются в ферромагнитном железе пустой вакансией и вакансией, содержащей один атом водорода (энергия связи 0.60–0.62 эВ).

Энергия захвата атома водорода для $n > 2$ резко падает, что свидетельствует о возрастании отталкивающего взаимодействия между атомами водорода в комплексе. Данные рис. 5 показывают, что захват атомов H приводит к существенному снижению энергии образования вакансий и, следовательно, увеличению их концентрации. Для дальнейшего выяснения этого эффекта мы

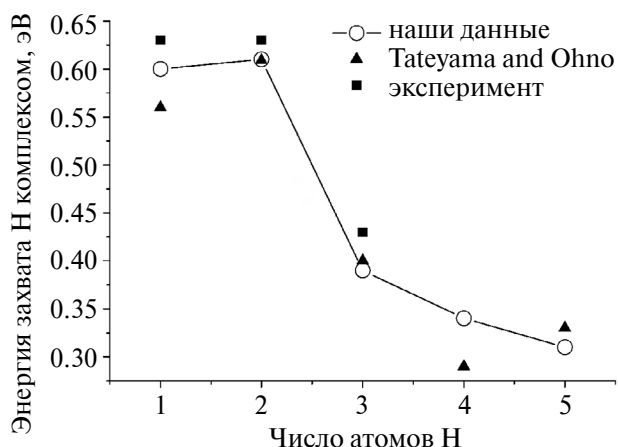


Рис. 5. Зависимость энергии связи атома водорода в комплексе VaH_n от числа атомов H : кружки — результаты нашего моделирования [27]; треугольники — результаты работы [16]; квадраты — экспериментальные данные [40].

рассмотрели открытую систему, в которой вакансионные комплексы разного состава VaH_n находятся в термодинамическом равновесии [27]. Результаты расчета доли связанных вакансионными комплексами атомов водорода в зависимости от температуры представлены на рис. 6. В парамагнитном состоянии энергия связи водорода вакансией значительно ниже и составляет 0.27 эВ [28].

В работе [34] было дополнительно рассмотрено влияние примесей V, Cr, Ti, Pd на взаимодействие водорода с вакансиями. Показано, что все

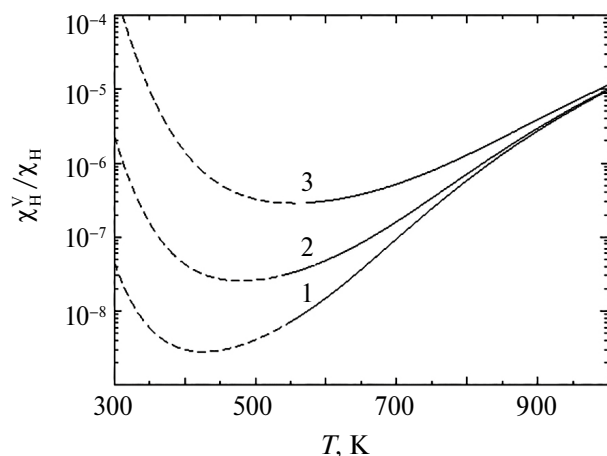


Рис. 6. Температурная зависимость доли атомов водорода, связанных с вакансиями x_H^V , при общей концентрации водорода x_H : 1 — 10^{-4} ; 2 — $3 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-3} .

указанные примеси связываются с вакансиями, при этом энергия связи Pd и Ti значительна и составляет 0.30 и 0.28 эВ, соответственно. Расчеты показали, что энергия связи возникающих комплексов Va—Me (Me = V, Cr, Ti, Pd) с водородом практически совпадает с энергией связи водорода с чистой вакансией. Установлено также, что атом водорода существенно слабее захватывается дивакансией (энергия связи 0.28 эВ) [30].

Взаимодействие с границами зерен. В соответствии с моделью декогезии, усиленной водородом (HEDE), присутствие водорода может ослабить связи атомов железа на границах зерен, что приведет к межзеренному охрупчиванию и, следовательно, к разрушению объемного материала. Были выбраны три границы зерен наклона $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Граница $\Sigma 3(111)$ является наиболее часто изучаемой и может рассматриваться в качестве модельной системы. Граница $\Sigma 5(310)$ имеет низкую энергию формирования в ОЦК-железе. Граница $\Sigma 5(210)$ менее изучена, но интересна из-за взаимного сдвига одного зерна относительно другого, который создает асимметрию в системе. Поэтому ее можно использовать как модель для асимметричных границ наклона в железе. На рис. 7 представлены расчетные значения энергии растворения водорода как функции расстояния от границы раздела зерен для трех исследованных границ [31]. Разность между энергиями растворения вблизи границы и в тетрапорах ОЦК-Fe (показана на рис. 7 штриховой линией) определяет значение энергии захвата.

Наблюдается сильное отличие зависимости энергии растворения водорода от расстояния до границы раздела зерен для ГЗ $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 5(210)$. Это связано с тем, что первые две гра-

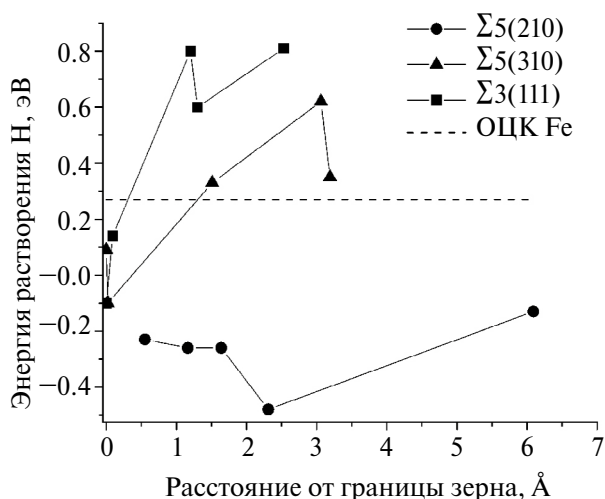


Рис. 7. Энергия растворения водорода как функция расстояния от границы раздела зерен для границ зерен $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ в ОЦК-Fe. Штриховые линии указывают энергии растворения Н в тетраэдрических позициях в ОЦК-Fe.

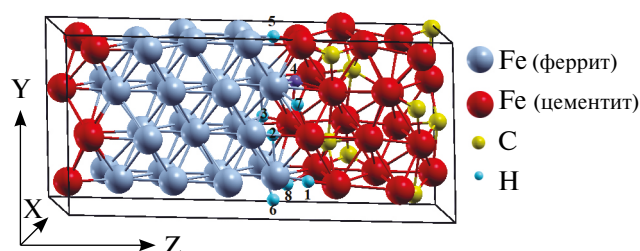
ницы являются симметричными, тогда как последняя — несимметрична. Разориентация сопрягающихся симметричных зерен $\Sigma 3(111)$ и $\Sigma 5(310)$ приводит к возникновению ступенчатых структур на границе. Пустоты между ступеньками содержат междоузлия внедрения водорода с пониженной энергией растворения. Именно в эти поры и происходит захват атомов водорода. В случае несимметричной границы $\Sigma 5(210)$ происходит сдвиг зерен с проскальзыванием ступенек и последующей релаксацией структуры. При этом плоскость границы не является предпочтительной для захвата атомов Н. Искажение формы междоузлий в приграничной структуре, по-видимому, приводит к росту объемов Вороного некоторых междоузлий. Как следствие, энергия растворения водорода в них оказывается ниже, чем в соответствующих объемных фазах.

В табл. 3 приведены максимальные значения энергии захвата и растворения для всех трех границ в сравнении с результатами работы [25].

Взаимодействие водорода с границей раздела феррит/цементит. Известно, что в поковках многих инструментальных перлитных сталей ВО практически никогда не наблюдается, даже при значительном содержании водорода. По этим причинам возникло предположение об адсорбции водорода на межфазных границах феррит/цементит, поскольку перлит — тонкопластинчатая ферритно-цементитная смесь. Существуют три типа ориентационных соотношений (ОС) между ферритом и цементом в перлите: Багаряцкого, Исайчева и Питча—Петча [41]. Для перлита, образующегося при малых переохлаждениях, доли трех этих ОС примерно равны, но

Таблица 3. Энергетические характеристики взаимодействия водорода с МГ: энергия растворения (ΔE_{sol}) и энергия связи (E_b)

Тип МГ	ΔE_{sol} , эВ		E_b , эВ	
	Наши результаты	[25]	Наши результаты	[25]
$\Sigma 5(310)$	−0.10	−0.13	0.43	0.44
$\Sigma 5(210)$	−0.48	—	0.81	
$\Sigma 3(111)$	−0.10	−0.19	0.39	0.46
Эксп. [39]	—		0.51	

**Рис. 8.** Суперячейка для междофазной границы феррит/цементит. Цифрами обозначены позиции водорода на междофазной границе.

с понижением температуры превращения вероятность ОС Исайчева возрастает [42]. Поскольку наиболее интенсивный захват атомов водорода должен происходить именно в низкотемпературном тонкопластинчатом перлите с повышенной объемной плоскостью междофазных границ, то мы будем рассматривать ориентационное соотношение Исайчева. В качестве модели была построена суперячейка, содержащая 64 атома [32] (рис. 8).

В табл. 4 приведены значения энергий растворения и захвата атомов водорода на междофазной границе феррит/цементит в 8 позициях, отвечающих наиболее низкой энергии системы [32]. При рассмотрении энергии растворения атомов H в цементите учтено, что в элементарной ячейке цементита есть три неэквивалентных тетраэдрических узла, а также октаэдрический узел. Энергии растворения атомов H в тетрапорах намного выше, поэтому в табл. 4 в качестве основного приведено значение энергии растворения для октаэдрической поры, сравнимой с энергией растворения водорода в ОЦК-Fe.

Отметим, что полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными Каваками и Матсумия [43].

Влияние легирующих элементов. Легирующие элементы изменяют растворимость водорода в стальных фазах. Поэтому проведен систематический анализ их влияния на энергию растворения H в ОЦК-фазе Fe [33]. Установлено, что при добавлении атомов H не изменяются предпочтительные межузельные положения для всех рассмотренных элементов. Чаще всего, водород

предпочитает находиться в тетрапорах второго окружения относительно примесей, поскольку эта позиция является энергетически самой выгодной, однако в ряде случаев может захватываться и в более дальних окружениях [33]. Результаты расчета энергии растворения [45] атома водорода при нахождении в наиболее выгодном окружении примесей легирования представлены на рис. 9 как функция изменения электронной плотности внутри тетрапоры после внедрения в нее атома водорода.

В теории эффективной среды энергию внедрения атомов H в металл принимают как энергию внедрения в гомогенный электронный газ плотности $\bar{n}_0$ — соответствующим образом взвешенное среднее значение электронной плотности в небольшой зоне вокруг протона, где возмущение, им создаваемое, велико [46]. Энергия внедрения атомов H монотонно убывает с уменьшением плотности электронов, пока не достигнет минимума при оптимальной плотности $\bar{n}_0 = 0.012 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (прямая линия на рис. 9, взята из работы [46]). Можно принять, что изменение электронной плотности Δn в тетрапоре железа при помещении туда атома водорода примерно соответствует параметру $\bar{n}_0$. Сравнение наших результатов и данных [46] полностью подтверждает данное предположение. Поскольку плотность электронов вблизи ионов Fe намного выше, чем $\bar{n}_0$, то водород растворяется там, где плотность электронов самая низкая — в тетрапоре с плотностью $\bar{n}_0 \approx 0.018 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Введение примесей приводит к изменению плотности электронов в тетрапорах окружения, что и приводит к изменению энергии растворения.

Заметим, что многие представленные выше результаты согласуются с представлениями теории эффективной среды. Энергия связи атома водорода с дефектом равна разности энергий растворения водорода в чистом железе и в железе, содержащем дефект. Поскольку первое слагаемое есть константа, то фактор, уменьшающий энергию растворения атомов H, будет приводить к увеличению энергии его захвата. В области вакансии электронный газ сильнее понижает свою плотность, чем внутри тетрапоры, поэтому она и обладает

Таблица 4. Энергетические характеристики взаимодействия водорода с межфазной границей феррит/цементит: энергия растворения (ΔE_{sol}) и энергия связи (E_b)

Узлы		ΔE_{sol} , эВ		E_b , эВ	
		Наши рез-ты	Другие авторы	Наши рез-ты	Другие авторы
Граница феррит / цементит	1	0.08		0.34	
	2	0.19		0.23	
	3	0.07		0.35	
	4	0.03		0.39	0.20 [25]
	5	0.16		0.26	0.40 [44]
	6	0.20		0.22	
	7	0.26		0.17	
	8	0.20		0.22	
Цементит		0.16	0.15 [25]	0.26	0.34 [44]
Эксп.		—		0.21–0.48 [43]	

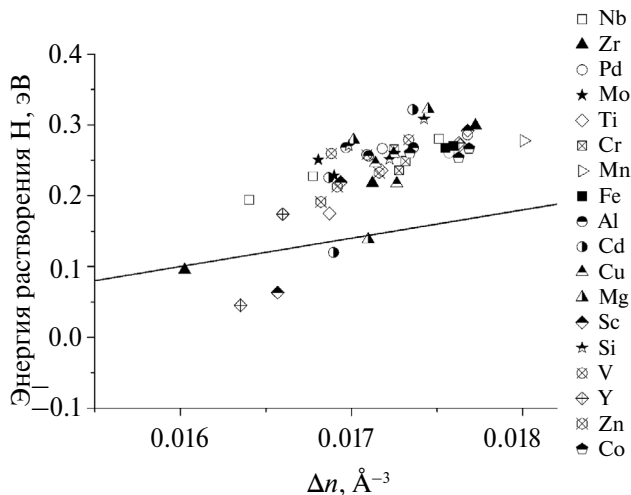


Рис. 9. Зависимость энергии растворения водорода вблизи различных примесей в матрице железа от изменения электронной плотности внутри тетраэдрической поры ОЦК-Fe, после внедрения в нее атома водорода. Прямая на рисунке соответствует изменению энергии атома водорода при погружении в однородный электронный газ в рамках теории эффективной среды (сплошная кривая из рис. 4 работы [46]).

столь высокой энергией связи с водородом [47]. Размещение внутри вакансии нескольких атомов Н приводит к росту плотности электронного газа. В результате энергия захвата начинает монотонно снижаться. Снижение энергии захвата дивакансией, по-видимому, означает, что внутри дивакансии достигается плотность электронов ниже, чем $\bar{n}_0$. В этом случае энергия погружения возрастает, что и объясняет понижение энергии связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы получены следующие результаты:

1. Захват атомов водорода при 0 К на всех типичных дефектах в ОЦК-Fe систематиче-

ски исследован в рамках программного пакета WIEN2k, наиболее точного из всех DFT-методик. Построенная иерархическая карта энергий захвата атомов водорода может быть использована для анализа экспериментов по растворимости и термодесорбции водорода в различных фазах стали.

2. Результаты пролили свет на возможные механизмы водородного охрупчивания в сталях. Показана возможность, образования дивакансий за счет объединения атомов Н и вакансий в комплексы. Слияние этих дефектов может привести к образованию пор в сталях.

3. Энергия захвата атомов Н на вакансиях, межзеренной границе и границе феррит/цементит выше, чем на точечных примесях и дивакансиях. При этом энергии захвата на каждом дефекте представляют собой не одно значение, а распределение энергий захвата. На примере вакансий показано, что энергия связи водорода с дефектом зависит от магнитного состояния Fe. В парамагнитном состоянии энергия связи заметно ниже.

4. Установлено, что изменение электронной плотности Δn в тетрапоре железа при помещении туда атома водорода близко по величине к параметру $\bar{n}_0$ в теории эффективной среды.

5. Показано, что энергия захвата атомов водорода на дефектах в ОЦК-железе будет тем больше, чем меньшее возмущение электронной плотности возникает при растворении водорода вблизи дефекта.

6. Обнаружено, что примеси ванадия и титана в ОЦК-Fe являются ловушками для атомов водорода. Они способны к связыванию с вакансиями, однако это не оказывает влияния на захват вакансией атома водорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант

№ 23-22-10039) <https://rscf.ru/project/23-22-10039/>, а также Правительства и Министерства образования и науки Челябинской области.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson W.H. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids // Proc. R. Soc. London. 1874. V. 23. P. 168–179.
2. Bouaziz O., Zurob H., Huang M. Driving force and logic of development of advanced high strength steels for automotive applications // Steel Research Intern. 2013. V. 84. № 10. P. 937–947.
3. Depover T., Escobar D.P., Wallaert E., Zermout Z., Verbeken K. Effect of hydrogen charging on the mechanical properties of advanced high strength steels // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 9. P. 4647–4656.
4. Laureys A., Depraetere R., Cauwels M., Depover T., Hertelé S., Verbeken K. Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation // J. Natural Gas Sci. Eng. 2022. V. 101. P. 104534.
5. Drexler A., Depover T., Leitner S., Verbeken K., Ecker W. Microstructural based hydrogen diffusion and trapping models applied to Fe–CX alloys // J. Alloys Comp. 2020. V. 826. P. 154057.
6. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов // М.: Металлургия, 1985. 216 с.
7. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion Rev. 2012. V. 30. № 3–4. P. 105–123.
8. Nagumo M. Fundamentals of hydrogen embrittlement // Singapore: Springer, 2016. 239 p.
9. Pundt A., Kirchheim R. Hydrogen in metals: microstructural aspects // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 555–608.
10. Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E. Hydrogen embrittlement understood // Metal. Mater. Trans. A. 2015. V. 46. P. 2323–2341.
11. Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X. Review of hydrogen embrittlement in metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention // Acta Metal. Sinica (English Letters). 2020. V. 33. P. 759–773.
12. Beachem C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) // Metal. Mat. Trans. B. 1972. V. 3. P. 441–455.
13. Sofronis P., Robertson I.M. Transmission electron microscopy observations and micromechanical/continuum models for the effect of hydrogen on the mechanical behaviour of metals // Phil. Mag. A. 2002. V. 82. № 17–18. P. 3405–3413.
14. Djukic M.B., Bakic G.M., Zeravcic V.S., Sedmak A., Rajicic B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion // Eng. Fracture Mechanics. 2019. V. 216. P. 106528.
15. Zhong L., Wu R., Freeman A.J., Olson G.B. Charge transfer mechanism of hydrogen-induced intergranular embrittlement of iron // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 21. P. 13938.
16. Tateyama Y., Ohno T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: an ab initio study // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 17. P. 174105.
17. Ma Y., Shi Y., Wang H., Mi Z., Liu Z., Gao L., Qiao L. A first-principles study on the hydrogen trap characteristics of coherent nano-precipitates in α -Fe // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 51. P. 27941–27949.
18. Di Stefano D., Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J., Mrovec M., Elsässer C. First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in α -Fe // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 18. P. 184108.
19. McEniry E. J., Hickel T., Neugebauer J. Hydrogen behaviour at twist {110} grain boundaries in α -Fe // Philosoph. Trans. Royal Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2017. V. 375. № 2098. P. 20160402.
20. Counts W.A., Wolverton C., Gibala R. First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects // Acta Mater. 2010. V. 58. № 14. P. 4730–4741.
21. Itakura M., Kaburaki H., Yamaguchi M., Okita T. The effect of hydrogen atoms on the screw dislocation mobility in bcc iron: A first-principles study // Acta Mater. 2013. V. 61. № 18. P. 6857–6867.
22. McEniry E. J., Hickel T., Neugebauer J. Ab initio simulation of hydrogen-induced decohesion in cementite-containing microstructures // Acta Mater. 2018. V. 150. P. 53–58.
23. Jiang D.E., Carter E.A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 6. P. 064102.
24. Bhadeshia H.K.D.H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels // ISIJ international. 2016. V. 56. № 1. P. 24–36.
25. Nazarov R., McEniry E., Hickel T., Yagodzinsky Y., Zermout Z., Mracze K. Hydrogen sensitivity of different advanced high strength microstructures (HYDRAMICROS) / European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Final report, Publications Office. 2015. 163.
26. Kholobina A.S., Pippin R., Romaner L., Scheiber D., Ecker W., Razumovskiy V.I. Hydrogen trapping in bcc iron // Materials. 2020. V. 13. № 10. P. 2288.
27. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Y., Verkhovalykh A.V. Hydrogen–vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics // Molecular Physics. 2014. V. 112. № 13. P. 1745–1754.
28. Mirzoev A.A., Mirzaev D.A., Verkhovalykh A.V. Hydrogen–vacancy interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations // Phys. Stat. Sol. (b). 2015. V. 252. № 9. P. 1966–1970.

29. *Rakitin M.S., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A.* First-principles and thermodynamic simulation of elastic stress effect on energy of hydrogen dissolution in alpha iron // *Russ. Phys. Journal*. 2018. V. 60. P. 2136–2143.
30. *Verkhoviykh A.V., Mirzoev A.A., Ruzanova G.E., Mirzaev D.A., Okishev K.Yu.* Interaction of hydrogen atoms with vacancies and divacancies in bcc iron / *Mater. Sci. Forum.*— Trans Tech Publications Ltd, 2016. V. 870. P. 550–557.
31. *Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhoviykh A.V.* Ab initio modelling of the interaction of H interstitials with grain boundaries in bcc Fe // *Molecular Phys.* 2016. V. 114. № 9. P. 1502–1512.
32. *Mirzoev A.A., Verkhoviykh A.V., Okishev K.Y., Mirzaev D.A.* Hydrogen interaction with ferrite/cementite interface: Ab initio calculations and thermodynamics // *Molecular Physics*. 2018. V. 116. № 4. P. 482–490.
33. *Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Ракитин М.С.* Влияние легирования на термодинамические характеристики водорода в ОЦК-железе // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy*. 2016. Т. 16. № 4. С. 40–53.
34. *Урсаева А.В., Ракитин М.С., Рузанова Г.Е., Мирзоев А.А.* Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. 2011. № 10 (227). С. 114–119.
35. *Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H.* Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences // *Comp. Phys. communications*. 2002. V. 147. № 1–2. P. 71–76.
36. *Гельд П.В., Рябов Р.А.* Водород в металлах и сплавах. М.: Metallurgy, 1974. 272 с.
37. *Danilkin S.A., Fuess H., Wipf H., Ivanov A., Gavriljuk V.G., Delafosse D., Magnin T.* Hydrogen vibrations in austenitic fcc Fe—Cr—Mn—Ni steels // *Europhysics Letters*. 2003. V. 63. P. 69.
38. *Iwamoto M., Fukai Y.* Superabundant vacancy formation in iron under high hydrogen pressures: thermal desorption spectroscopy // *Mater. Trans. JIM*. 1999. V. 40. P. 606–611.
39. *Ono K., Meshii M.* Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron // *Acta Metal. Mater.* 1992. V. 40. P. 1357–1364.
40. *Besenbacher F., Myers S.M., Nordlander P., Nordskov J.K.* Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. P. 1788–1794.
41. *Zhou D.S., Shiflet G.J.* Ferrite: cementite crystallography in pearlite // *Metal. Trans. A*. 1992. V. 23. P. 1259–1269.
42. *Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* Структура термически обработанной стали. М: Metallurgy. 1994. 287.
43. *Kawakami K., Matsumiya T.* Ab-initio investigation of hydrogen trap state by cementite in bcc-Fe // *ISIJ international*. 2013. V. 53. P. 709–713.
44. *Takai K., Watanuki R.* Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high-strength steels // *ISIJ international*. 2003. V. 43. P. 520–526.
45. *Rakitin M.S., Mirzoev A.A.* Ab initio Simulation of Dissolution Energy and Bond Energy of Hydrogen with 3 sp, 3 d, and 4 d Impurities in bcc Iron // *Phys. Sol. State*. 2021. V. 63. P. 1065–1068.
46. *Myers S.M., Baskes M.I., Birnbaum H.K. et al.* Hydrogen interactions with defects in crystalline solids // *Rev. Mod. Physics*. 1992. V. 64. P. 559.
47. *Liu Y.L., Zhang Y., Zhou H.B., Lu G.H., Liu F., Luo G.N.* Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 172103.

HYDROGEN IN BCC-IRON ALLOYS: *AB INITIO* SIMULATION

A. A. Mirzoev^{1,*}, A. V. Verkhoviykh¹, and D. A. Mirzaev¹

¹South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: mirzoevaa@susu.ru

Trapping of hydrogen atoms by defects in the crystal lattice of various iron phases is an important factor in the theoretical description of the mechanisms of hydrogen embrittlement in steels. This paper provides a brief overview of our studies of the interaction of hydrogen with point defects and phase boundaries in BCC-iron alloys using ab initio calculations. The capture of hydrogen atoms by alloying impurities, as well as by vacancies (Va) and vacancy complexes VaH_n, grain boundaries (GBs), and the ferrite/cementite interphase boundary, is considered. A hierarchical map of trapping energies associated with common crystal-lattice defects is presented, and the most attractive sites for H traps are identified. The influence of V and Ti alloying impurities on the interaction of H with BCC iron is considered.

Keywords: ab initio calculation, hydrogen, bcc iron, grain boundaries, vacancies, embrittlement