

УДК 538.931

*Н.А. КУЛАБУХОВА**, *Г.М. ПОЛЕТАЕВ**, *М.Д. СТАРОСТЕНКОВ**, *В.В. КУЛАГИНА***, *А.И. ПОТЕКАЕВ*****ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АТОМА ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛАХ ГЦК-МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Методом молекулярной динамики рассчитаны характеристики надбарьерной диффузии (энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса) водорода в ГЦК-металлах Pd, Ag, Al. Показано, что ведущий механизм надбарьерной диффузии водорода в ГЦК-металлах заключается в последовательном пересечении октаэдрических и тетраэдрических пор.

Ключевые слова: молекулярная динамика, металл, водород, октаэдрическая пора, тетраэдрическая пора, энергия активации диффузии, коэффициент диффузии, механизм диффузии.

Введение

В настоящее время водородная тематика вызывает большой интерес, поскольку имеется много технических задач, для решения которых необходимо всестороннее изучение свойств систем металл – водород. Технические приложения связаны с традиционным интересом к системам металл – водород в области атомной энергетики, порошковой металлургии и очень широкого круга задач так называемой «водородной» энергетики. Например, к актуальным задачам относят проблему водородной коррозии металлических конструкций оборудования газонефтяного комплекса [1]. Не менее важной задачей является защита от водородного охрупчивания охлаждающих элементов и тепловыделяющих сборок ядерных реакторов, а также емкостей для хранения ядерного топлива [1]. Данные о свойствах систем металл – водород и способы неразрушающего контроля позволят оценить время безопасной эксплуатации и провести раннюю диагностику опасной стадии разрушения металлических конструкций. Количество водорода, скорость его миграции, диффузионные характеристики водорода могут оказаться определяющими факторами в изменении физико-механических свойств металлических конструкций.

В настоящее время существует ряд экспериментальных методов исследования системы металл – водород. Но при этом результаты, полученные экспериментально, характеризуются, как правило, большим разбросом данных и не раскрывают природы многих процессов, обусловленных присутствием водорода в металле [2]. В особенности это относится к металлам со слабой растворимостью водорода. Для получения детальной информации используют теоретические методы, среди которых можно выделить первопринципные методы и метод компьютерного моделирования с применением полуэмпирических потенциалов [3]. При этом большое число теоретических работ посвящено установлению особенностей взаимодействия одиночного атома водорода с металлической матрицей как основы для понимания многих физических эффектов, имеющих место в системах металл – водород.

Известно, что отличительными особенностями диффузии водорода (и гелия тоже) в металлах, по сравнению с другими более тяжелыми атомами внедрения, являются исключительно малая энергия активации и квантовый характер диффузии при низких температурах, проявляющийся в чистых кристаллах вплоть до комнатной температуры [2, 3]. Так, при сверхнизких температурах возможен преимущественно квантовый механизм диффузии, заключающийся в подбарьерном, квантовом, туннелировании атомов водорода между соседними междоузлиями. С ростом температуры и несовершенства кристаллической решетки металла вклад подбарьерной диффузии резко уменьшается, и в основном реализуются классические надбарьерные механизмы. При температурах выше комнатной диффузия водорода осуществляется практически надбарьерно [2–4]. Этот факт позволяет исследовать диффузию легких внедренных атомов классическим методом молекулярной динамики при достаточно высоких температурах.

Настоящая работа посвящена расчету диффузионных характеристик (энергии активации, предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса) надбарьерной диффузии атома водо-

рода в ГЦК-металлах Pd, Ag, Al и исследованию механизма диффузии водорода методом молекулярной динамики.

Описание модели

Особое внимание исследователи уделяют системе Pd–H. Известно, что палладий обладает исключительно высокой сорбционной способностью: при комнатной температуре один объем палладия может включать примерно до 900 объемов водорода [5]. Вместе с тем большой интерес представляют исследования взаимодействия водорода и с другими металлами, которые условно можно разделить на две группы: со слабой растворимостью водорода (например, Cu, W, Ag, Al) и с хорошей растворимостью (например, Ni, Ti, Zr, Fe). В настоящей работе рассматривались три ГЦК-металла с различной способностью растворения водорода: Pd, Ag, Al.

В качестве метода моделирования использовался метод молекулярной динамики. Взаимодействия атомов металла друг с другом описывались многочастичными потенциалами Клери – Розато [6]. Потенциальная энергия i -го атома в этом случае находится с помощью выражения

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}. \quad (1)$$

Здесь A , p , q , ξ , r_0 – параметры потенциала; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами. Параметры потенциалов Клери – Розато были взяты из работы [6]. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде расчетов, выполненных методом молекулярной динамики.

Для описания взаимодействия атомов водорода друг с другом и с атомами металла использовались парные потенциалы Морза:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} \left(\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2 \right). \quad (2)$$

Параметры потенциалов α , β , D для взаимодействий в системах Pd–H и Ag–H были взяты из работы [5], а для системы Al–H рассчитаны с использованием данных, приведенных в работе [7].

Потенциалы взаимодействия атомов водорода друг с другом для систем Pd–H и Ag–H имеют принципиальное отличие в методе расчета параметров от потенциалов для системы Al–H. В первом случае параметры потенциала H–H [5] подбирались таким образом, чтобы получаемые в модели значения энергии абсорбции и растворимости водорода при различных температурах совпадали с экспериментальными данными. То есть параметры подбирались под экспериментальные данные. Во втором случае параметры потенциала H–H [7], наоборот, вычислялись с использованием теоретических первопринципных расчетов. Они определялись по параметру решетки, модулю всестороннего сжатия и энергии связи кристаллического водорода с ГЦК-решеткой, которые, в свою очередь, были рассчитаны в других работах методами *ab initio*. Использование обоих типов потенциалов вызвано стремлением к повышению достоверности результатов настоящей работы.

Количество атомов в расчетных блоках в настоящей работе составляло 8400. На границы блоков были наложены периодические граничные условия. Шаг интегрирования по времени движения атомов в методе молекулярной динамики во всех экспериментах был равен $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю во избежание смещения всего расчетного блока в процессе эксперимента.

Энергию активации миграции точечного дефекта в молекулярно-динамической модели можно найти двумя методами: статическим и динамическим [8]. Статическим методом, при знании траектории миграции дефекта, определяется величина энергетического барьера на пути миграции. Динамический метод заключается в нахождении зависимости коэффициента диффузии от температуры $D(T)$ при введении в расчетный блок одного дефекта рассматриваемого типа (в данном случае атома водорода). При введении одного дефекта вероятность диффузионного акта существенно выше, чем в условиях термодинамического равновесия, поскольку вероятность образования данного дефекта равна единице (он уже введен в расчетный блок). Энергию миграции атома водорода E_H^m можно найти с помощью зависимости $\ln D(T^{-1})$, предварительно определив по графику тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha$ прямой к оси абсцисс:

$$E_H^m = -k \operatorname{tg} \alpha = -k \frac{\partial \ln D}{\partial (T^{-1})}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура.

Динамический метод позволяет определить и предэкспоненциальный множитель в соответствующем уравнении Аррениуса. При этом он пропорционален концентрации дефектов:

$$D = \frac{c}{c'} D' = D'_0 N c \exp\left(-\frac{E^m}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь c – концентрация рассматриваемых дефектов, для которой рассчитывается предэкспоненциальный множитель; c' – концентрация при введении одного дефекта в расчетный блок; D'_0 – предэкспоненциальный множитель, получаемый с помощью компьютерного эксперимента из зависимости $D'(T)$ при введении единственного дефекта в расчетный блок; N – количество атомов в расчетном блоке. Множитель D'_0 в уравнении Аррениуса (4) находится по пересечению графика $\ln D(T^{-1})$ с осью ординат [8, 9].

Результаты и их обсуждение

Известно, что атом водорода в металлах находится в междоузлиях и в процессе диффузии переходит из одного междоузлия в другое. В зависимости от типа решетки металла водород может занимать междоузлия различного типа, например в ГЦК-решетке водород преимущественно располагается в октаэдрических порах, реже в тетраэдрических [2–4].

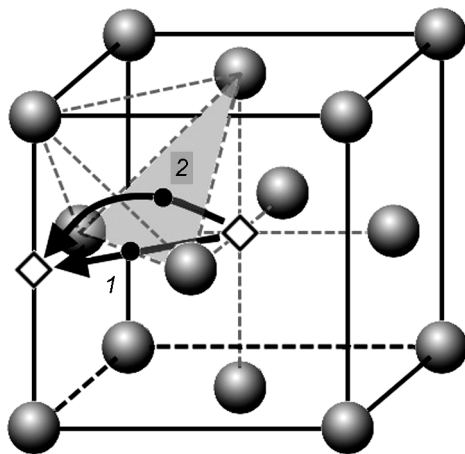


Рис. 1. Две возможные траектории миграции атома водорода из одной октаэдрической поры в соседнюю: 1 – по прямой вдоль направления $\langle 110 \rangle$, 2 – через тетраэдрическую пору. Положение октаэдрических пор показано ромбами. Точки на траекториях – позиции атома водорода, в которых он имеет максимальную потенциальную энергию в процессе миграции

На рис. 1 изображены возможные пути миграции атома водорода из одной октаэдрической поры в другую. При переходе между октаэдрическими порами по прямой траектории (траектория 1), как можно заметить по рисунку, имеется относительно высокий энергетический барьер – в точке на траектории между двумя атомами металла вдоль направления типа $\langle 110 \rangle$. Меньший энергетический барьер, очевидно, характерен для траектории 2 – миграции атома водорода через центр треугольника, образованного тремя атомами металла в плоскости типа (111). Но тогда длина траектории выше, чем в первом случае, – водород мигрирует из одной октаэдрической поры в другую через тетраэдрическую пору.

Для траекторий 1 и 2 статическим методом были рассчитаны энергии миграции. При этом траектория 2 была разбита на два этапа: миграцию водорода из октаэдрической поры в тетраэдрическую и из тетраэдрической в октаэдрическую. Энергия активации миграции рассчитывалась как разность энергий расчетного блока кристалла, содержащего атом водорода в первоначальном положении (в той или иной поре) и в позиции «перевальной» точки (между атомами вдоль направления $\langle 110 \rangle$ или в центре треугольника в плоскости (111)). Во всех случаях перед расчетом энергии расчетного блока проводилась динамическая релаксация структуры с последующим охлаждением до 0 К.

Таблица 1

Энергия миграции водорода в Pd, Ag, Al по различным траекториям, рассчитанная статическим методом, эВ

Металл	окт. → окт.	окт. → тет.	тет. → окт.
Pd	0,29	0,18	0,01
Ag	0,09	0,05	0
Al	0,16	0,12	0,02

Из табл. 1 видно, что переход из тетраэдрической поры в октаэдрическую почти не требует энергетических затрат. В целом, энергия активации перехода водорода по траектории 2 меньше, чем по траектории 1. Можно предположить, что водород преимущественно диффундирует в рассматриваемых металлах по второму пути, то есть последовательно пересекает поры октаэдрического и тетраэдрического типов.

При расчете энергии миграции водорода динамическим методом в расчетный блок вводился один атом водорода. Для различных значений температуры расчетного блока определялся коэффициент диффузии водорода в кристаллической решетке металла. При определении коэффициента диффузии компьютерные эксперименты имели продолжительность не менее 200 пс. Коэффициент диффузии рассчитывался по формуле

$$D = \frac{1}{6tN} \sum_{i=1}^N \left((x_{0i} - x_i)^2 + (y_{0i} - y_i)^2 + (z_{0i} - z_i)^2 \right), \quad (5)$$

где x_{0i}, y_{0i}, z_{0i} – координаты начального положения атома водорода; x_i, y_i, z_i – координаты атома водорода в момент времени t . Для исключения при расчете коэффициента диффузии по формуле (5) атомных смещений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов, расчетный блок в конце компьютерного эксперимента охлаждался до температуры близкой к 0 К.

На рис. 2 приведены полученные в работе графики зависимостей $\ln D(T^{-1})$ при введении в расчетный блок одного атома водорода, а в табл. 2 – найденные с помощью этих зависимостей энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

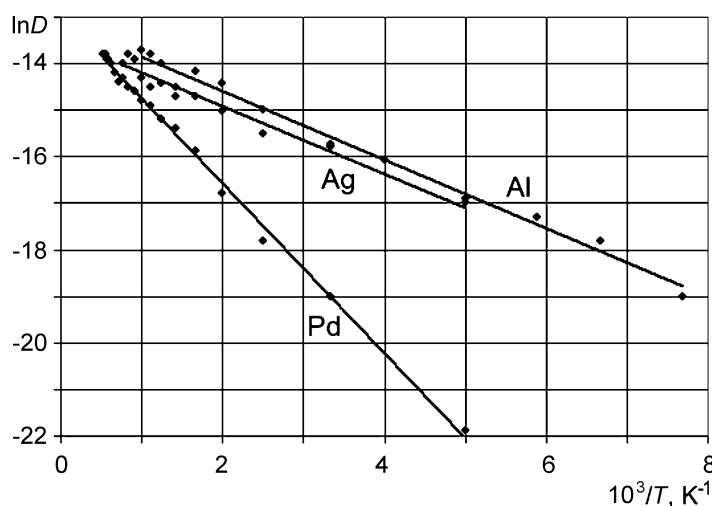


Рис. 2. Зависимости $\ln D$ от T^{-1} для Pd, Ag, Al при введении в расчетный блок одного атома водорода

Концентрация водорода в металле, естественно, может быть разной, но чтобы имелась возможность сравнить полученные данные с данными экспериментальных работ, при расчете предэкспоненциального множителя по формуле (4) концентрация водорода бралась, как в работах [10–13]: для Pd – 0,5 % [10–12], для Ag – 0,07 % [12], для Al – 0,6 % [11–13].

Таблица 2
Энергия миграции и предэкспоненциальный множитель для диффузии водорода в Pd, Ag, Al, найденные с помощью динамического метода

Металлы	E_H^m , эВ	$D_0 \cdot 10^{-7}$, м ² /с
Pd	0,19	4,6
Ag	0,06	4,1
Al	0,08	8,1

Больше всего в литературе сведений о системе Pd–H. Энергия активации диффузии водорода в Pd при концентрации порядка 0,5 %, согласно экспериментальным работам [10–12], лежит в диапазоне 0,22–0,39 эВ; предэкспоненциальный множитель – в диапазоне $2 \cdot 10^{-7}$ – $8 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Полу-

ченные в настоящей работе значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Небольшое превышение энергии активации в реальном эксперименте, по сравнению с данными компьютерной модели, видимо, связано с тем, что в модели рассматривается идеальный кристалл, тогда как реальные металлы содержат сложный комплекс дефектов, одни из которых могут способствовать более интенсивной диффузии, а другие, напротив, выступать в роли ловушек.

Для Al, согласно [13], предэкспоненциальный множитель лежит в диапазоне $6 \cdot 10^{-7}$ – $12 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Найденное в настоящей работе значение $8,1 \cdot 10^{-7}$ м²/с лежит в этом диапазоне. В работе [11] для температуры 300 К приведен коэффициент диффузии водорода в алюминии – $D = 1,1 \cdot 10^{-15}$ м²/с. Это значение хорошо сходится с полученным в настоящей работе $D = 1,4 \cdot 10^{-15}$ м²/с.

Для выяснения ведущего механизма диффузии водорода в рассматриваемых металлах использовался визуализатор траектории миграции. Наиболее информативными являются проекции траектории атома водорода на плоскости (110) и (100): в этом случае позиции водорода в октаэдрической и тетраэдрической порах легко различимы. На рис. 3 приведены примеры траекторий миграции водорода в Pd (рис. 3, а, б) и Ag (рис. 3, в, г).

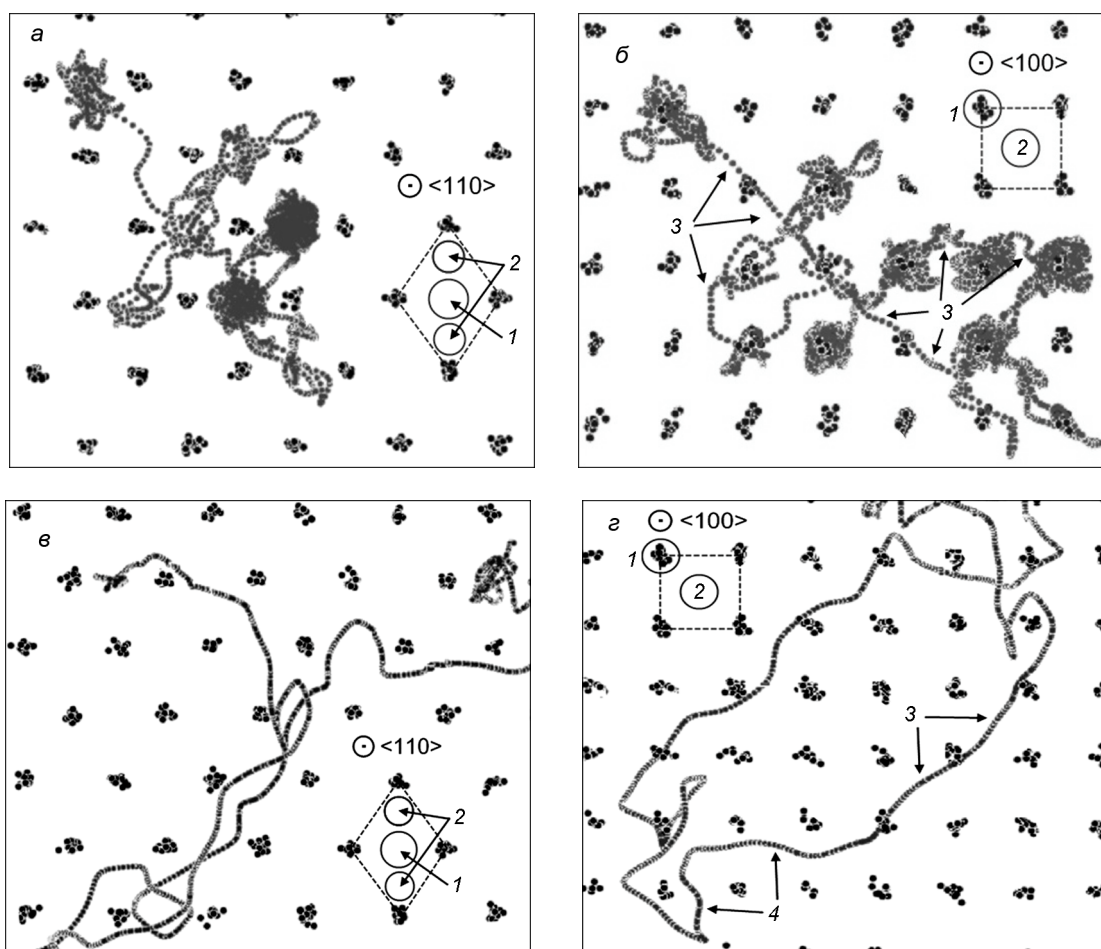


Рис. 3. Траектории миграции атома водорода в Pd (а, б) и Ag (в, г) в проекциях на плоскость (110) (а, в) и (100) (б, г): 1 – позиция октаэдрической поры; 2 – позиция тетраэдрической поры; 3 – миграция водорода с попеременным пересечением октаэдрических и тетраэдрических пор; 4 – миграция водорода только через тетраэдрические поры. Траектории получены при температуре 350 К

Pd и Ag сильно отличаются растворимостью водорода: Pd хорошо абсорбирует водород, Ag – плохо. Это отличие хорошо заметно на приведенных траекториях миграции водорода: в Pd водород часто задерживался в октаэдрических порах – на рис. 3, а, б это заметно по характерным «клубкам» на траекториях в позициях октаэдрических пор. Основным механизмом диффузии водорода в Pd являлся механизм, заключающийся в последовательном пересечении октаэдрических и тетраэдрических пор (т.е. траектория 2 на рис. 1), причем в тетраэдрических порах водород, как

правило, не задерживался, как в октаэдрических. С ростом температуры задержки в октаэдрических порах происходили реже, все больше наблюдались прямолинейные участки траекторий.

В Ag энергия абсорбции существенно выше, чем в Pd, причем разность энергий абсорбции в октаэдрической и тетраэдрической порах невелика – 0,06 эВ, тогда как в Pd эта разность составляет 0,16 эВ [14]. В связи с этим траектории водорода в Ag (рис. 3, в, г) имеют существенно меньше задержек водорода в октаэдрических порах и имеют участки, свидетельствующие о миграции водорода только по тетраэдрическим порам без пересечения октаэдрических.

Заключение

Таким образом, ведущий механизм надбарьерной диффузии водорода в ГЦК-металлах, согласно результатам, полученным методом молекулярной динамики, заключается в последовательном пересечении октаэдрических и тетраэдрических пор. При этом чем выше температура, тем реже атом водорода в процессе миграции задерживается в октаэдрических порах. В тетраэдрических порах он не задерживается почти никогда. В металлах, для которых энергии водорода в октаэдрической и тетраэдрической порах отличаются несильно (например, Ag), помимо указанного механизма, миграция водорода может осуществляться по тетраэдрическим порам без пересечения октаэдрических: энергия активации такого механизма ниже, чем при последовательном пересечении пор обоих типов.

С помощью молекулярной динамики в настоящей работе получены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя надбарьерной диффузии водорода в металлах Pd, Ag, Al. Полученные данные хорошо согласуются с данными экспериментальных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Никитенков Н.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физич. – 2008. – Т. 72. – № 7. – С. 1018–1020.
2. Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
3. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. // УФН. – 2003. – Т. 173. – № 10. – С. 1107–1129.
4. Кашлев Ю.А. // ТМФ. – 2005. – Т. 145. – № 2. – С. 256–271.
5. Kurokawa H., Nakayama T., Kobayashi Y., et al. // Catalysis Today. – 2003. – V. 82. – P. 233–240.
6. Cleri F. and Rosato V. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – No. 1. – P. 22–33.
7. Zhou G., Zhou F., Zhao X., et al. // Sci. China. Ser. E. – 1998. – V. 41. – No. 2. – P. 176–181.
8. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – № 6. – С. 1075–1082.
9. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т. 7. – № 4. – С. 104–107.
10. Kamakoti P. and Sholl D.S. // Fuel Chemistry Division Preprints. – 2002. – V. 47. – No. 2. – P. 818–819.
11. Спивак Л.В., Скрыбина Н.Е., Кац М.Я. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. – Пермь: Изд-во ПГУ, 1993. – 344 с.
12. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. – Киев: Наукова думка, 1987. – 511 с.
13. Полянский А.М., Полянский В.А., Попов-Дюмин Д.Б. // Int. Scientif. J. Alternat. Energ. Ecol. – 2005. – V. 21. – No. 1. – P. 42–46.
14. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Голубь П.Д. // Известия АлтГУ. Сер. Математика и механика. Управление, вычислительная техника и информатика. Физика. – 2011. – Т. 69. – № 1 – С. 160–165.

*Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул, Россия

Поступила в редакцию 25.05.11.

**Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Национального исследовательского Томского государственного университета,

г. Томск, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru

Кулабухова Наталья Александровна, аспирантка;

Полетаев Геннадий Михайлович, д.ф.-м.н., доцент, профессор каф. физики;

Старостенков Михаил Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой;

Кулагина Валентина Васильевна, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр.;

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор.