

УДК 539.2

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В ОЦК РЕШЕТКЕ ЖЕЛЕЗА**Бесогонов В. В., Бурнышев И. Н., Нагорных И. Л.***Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск,
inbum@udman.ru*

Рассматривается один из аспектов моделирования систем железо-водород методом классической молекулярной динамики: проблема выбора потенциалов межатомного взаимодействия. В работе получены функции расчета потенциальной энергии в рамках метода погруженного атома для системы $\text{Fe}^{\text{ОЦК}}-\text{H}$.

Введение

Метод молекулярной динамики в настоящее время имеет большое распространение в различных областях науки, а особенно, в материаловедении, поскольку позволяет исследовать системы материалов на атомарном уровне и кардинально отличается от традиционных натуральных экспериментов. Однако сложный характер взаимодействия атомов, а также различные упрощения, применяемые для ускорения расчётов, часто вызывают дискуссии в кругу исследователей.

Классические методы молекулярной динамики, основанные на решении классических уравнений движения атомов, требуют знания потенциалов межатомного взаимодействия. Потенциалы, учитывающие только парное взаимодействие между атомами, активно использовались в 60-е годы и оказались успешными при описании, например, упругих свойств кристаллов и поведения примесей инертных газов в металле, но оказались непригодными к моделированию систем металл-химически активная примесь, в частности, железо-водород. Исследования, посвящённые поведению водорода в матрице железа, актуальны по нескольким причинам. Во-первых, флокенное охрупчивание сталей является известной проблемой материаловедения, поскольку разрушения сталей, вызванные малой растворимостью водорода в железе, непредсказуемы. Во-вторых, развитие водородной энергетики требует разработки новых материалов, пригодных для хранения водорода, что является большой проблемой из-за низкой температуры сжижения и высокой летучести молекул H_2 при нормальных условиях.

Исследование поведения систем металл-водород методом молекулярной динамики началось после появления таких подходов к описанию взаимодействия атомов химически активных элементов с атомами металлической матрицы, как теория эффективного среднего [1], теория квазиатома [2], метод погруженного атома [3], метод Финнис-Синклера [4] и т.д., использующих в выражениях энергии, помимо парных частей, многочастичные слагаемые. Особенность (отличие) взаимодействия атомов водорода с атомами металла, в отличие от взаимодействий типа инертная примесь-металл, заключается в значительной доле энергии ковалентной связи в общей энергии. Для учёта этого в выражение для энергии вводят многочастичную часть, зависящую от электронной плотности.

Одним из наиболее популярных подходов (приближений) для описания взаимодействий химической примеси с металлической матрицей в настоящее время является метод погруженного атома (embedded-atom method - EAM).

Теория

Вывод ЕАМ из теории функционала электронной плотности приведён в [5]. Суть формализма состоит в том, что каждый атом системы представляется как примесь, погруженная в ансамбль, состоящий из всех оставшихся атомов. Энергия, необходимая для погружения, определяется через электронную плотность. Полная энергия системы в этом случае запишется как:

$$E = \sum_i F_i \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}),$$

где $\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij})$ – парная часть – энергия электростатического взаимодействия; кинетическая, обменная и корреляционная энергии представлены в виде функции погружения:

$\sum_i F_i \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \right]$, зависящей от суммарной электронной плотности $\sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij})$ в точке погружения.

Одно из приближений ЕАМ-подхода состоит в представлении электронной плотности в точке как суперпозиции плотностей всех атомов в пределах радиуса обрезания. Такой подход считается оправданным в случае $3d$ переходных металлов [5]. В ЕАМ подходе взаимодействие является сферически симметричным, то есть функции парного потенциала и электронной плотности не зависят от выбора направления, а их аргументом является только расстояние. Однако существует МЕАМ-подход (modified ЕАМ) [6], в котором учитывается несимметричность атомной электронной плотности.

Для создания модели сплава или какой-либо другой бинарной системы необходимо определить для всех составляющих функции электронных плотностей, в качестве которых могут быть взяты функции для чистых компонентов. При этом часто возникает проблема, связанная с нормированием. (Считается, что электронная плотность может быть нормирована на любое значение, если при этом функция погружения соответствующим образом модифицирована). Используют нормировку для чистых компонентов таким образом, чтобы электронная плотность в узлах кристаллической решётки равнялась 1 (в некоторых случаях 0,34). В моделях, состоящих из нескольких компонентов, необходимо избавляться от нормировочных множителей функций плотности.

Функции погружения могут быть также выбраны для соответствующих чистых компонентов. Парное электростатическое взаимодействие должно быть определено для каждого типа пар сортов атомов, составляющих систему.

В ЕАМ подходе часто используют так называемое эффективное парное преобразование:

$$F^{eff}(\rho) = F(\rho) - \rho F'(\rho_0)$$

$$V^{eff}(r) = V(r) + 2\rho(r)F'(r)(\rho_0),$$

которое выполняется для удобства в дальнейшей работе, поскольку приводит к тому, что первая производная функции погружения при правильном распределении электронной плотности становится равной нулю, что упрощает некоторые аналитические расчёты. Правомочность такого подхода показана, например в [7]. Считается, для определённости, что в случае, если один из компонентов составной системы представлен в эффективном парном приближении, то для остальных также должно быть выполнено соответствующее преобразование.

Практическая часть

Ниже сказанное относится к низкотемпературной модификации железа – α -Fe. Потенциалы для системы Fe–H приведены в [8]. Однако, как выяснилось в ходе проведенных исследований, функции [8] не пригодны для моделирования вообще. Вероятная причина – опечатки в указанной работе.

Для определения функций потенциальной энергии, необходимых для моделирования системы железо-водород, за основу взята методика, представленная в [8], с некоторыми изменениями. В качестве подгоночных характеристик взяты следующие: теплота растворения и характерное изменение объема при растворении одного атома водорода. Потенциальные ЕАМ функции для чистого железа взяты из [9]. Функция атомной

$$\text{электронной плотности: } \Phi(x) = \begin{cases} \frac{\exp(-\beta x)}{x}, & x \leq x_1, \\ (x - x_2)^3 (h_0 + h_1 x + h_2 x^2), & x_1 < x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2. \end{cases}$$

$$\text{дующим образом: } \Phi(x) = \begin{cases} 14,26047 * \frac{\exp(-\beta x)}{x}, & x \leq x_1, \\ (x - x_2)^3 (h_0 + h_1 x + h_2 x^2), & x_1 < x \leq x_2, \\ 0, & x > x_2. \end{cases}$$

сшивания при $x = x_1$ и нормировка не были выполнены. Далее проводилась дополнительная нормировка таким образом, чтобы электронная плотность в узлах кристаллической решетки в равновесии при температуре, равной абсолютному нулю, равнялась 0,03. Именно при этом значении наблюдалось наилучшее совпадение воспроизводимых потенциалами и наблюдаемых экспериментально свойств при растворении водорода. Потенциалы [9] представлены в схеме эффективного парного преобразования.

Функции взаимодействия H–H взяты из [3]. Эффективного парного преобразования не проводилось, поскольку, как показали дополнительные численные эксперименты по моделированию ГЦК решетки водорода методом молекулярной статистики, электронная плотность в узлах при условии механического равновесия совпадает с значением плотности, при котором наблюдается минимум функции погружения.

Парное взаимодействие Fe–H выбрано в виде потенциала Леннарда–Джонса. В ходе расчетов использован следующий его вид:

$$V_{\text{Fe-H}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Значения коэффициентов ϵ и σ , при которых наблюдается лучшее совпадение расчетных величин, а также расчетные величины в сравнении с экспериментально наблюдаемыми значениями приведены в таблице.

ϵ	σ	ΔH_{∞} , расчет	ΔH_{∞} , эксп	ΔV , расчет	ΔV , эксп
0,0001	1,5	0,30 eV	0,20 eV	2,9A ³	2,9A ³

ΔH_{∞} – теплота растворения и ΔV – характерное изменение объема при растворении одного атома водорода.

Заключение

Полученные потенциалы для системы Fe^{ОЦК}-H не достаточно точно воспроизводят теплоту растворения, однако полученные значения ε и σ позволяют получить качественные и некоторые полуколичественные данные по поведению системы железо-водород. Как показало моделирование с применением полученных потенциалов, предпочтительно располагаются атомы водорода в матрице ОЦК-Fe в октаэдрических позициях, что согласуется с последними результатами, касающимися рассматриваемой системы, рассчитанными методами *ab initio* [10].

Список литературы

1. J.K. Norskov // Phys. Rev. B26, p. 2875, 1982.
2. M.J. Stott, E. Zaremba // Phys. Rev. B 22, 1564 (1980)
3. M.S. Daw, M.I. Baskes // Phys. Rev. B 29, p. 6443 (1984)
4. M.W. Finnis, J.E. Sinclair // Philos. Mag. A., 50, 45-55 (1984)
5. M.S. Daw // Phys. Rev. B 39, p. 7441 (1989)
6. M.I. Baskes // Mater. Chemist. and Phys., 50, 152 (1997)
7. R.A. Johnson // Phys. Rev. B 39, p. 12554 (1989)
8. M. Ruda, D. Farkas, R. Abriata // Phys. Rev. B 54, p. 9765 (1996)
9. G. Simonelli, R. Pasianot, E.J. Savino // Phys. Rev. B 50, p. 727 (1994)
10. М.С. Ракитин. Компьютерное моделирование атома водорода в ОЦК-железе // Материалы конференции ВНКСФ-13. Ростов-на-Дону – Таганрог, 2007. С.138-139.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ МАЛОЛЕГИРОВАННОЙ ШТРИПСОВОЙ СТАЛИ НА ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ПРИ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ОБРАЗЦОВ ПОЛНОЙ ТОЛЩИНЫ

Алексеева Т. Н., Моговилина Г. Д., Орлов В. В., Хлусова Е. И.

Выполнен анализ влияния структуры листовой штрипсовой стали на формирование поверхности разрушения образцов натурной толщины при статическом и динамическом изгибе. Цель работы – установление связи морфологии структурных составляющих с образованием на поверхности изломов протяженных расслоев. Для исследования были выбраны образцы низкоуглеродистой малолегированной стали с ферритно-перлитной и ферритно-бейнитной структурой, а также образцы низкоуглеродистой стали $\text{C}-\text{Ni}-\text{Mo}$ композиции. Толщина образцов варьировалась от 18,7 до 60 мм. Испытания проводились при температурах, ниже комнатной.

Установлено, что появление расслоев в изломах образцов натурной толщины, а также в изломах стандартных образцов связано с наличием в структуре листового проката протяженных межфазных границ. В ферритно-перлитных сталях такими границами являются границы между ферритом и протяженными перлитными колониями, вытянутыми в направлении прокатки. В бейнитных сталях – границы между ферритными областями и вытянутыми кристаллами бейнита. Зарождаясь на межфазных границах, трещины расслоя могут распространяться как по границам, так и по телу зерен феррита, примыкающих к межфазным границам. В сталях с бейнитно-мартенситной структурой расслоения отсутствуют даже при наличии полосчатости, связанной с образованием мартенсита и бейнита различной фрагментации.

Изменение режима термомеханической обработки стали с ферритно-перлитной и ферритно-бейнитной структурой с учетом обязательного прохождения процессов динамической рекристаллизации в γ -области позволяет повысить работу удара и получить вязкий однородный излом при испытаниях образцов натурной толщины.