

УДК 621.785.53

И. Л. Нагорных, аспирант, Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

И. Н. Бурнышев, кандидат технических наук, Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

В. В. Бесогонов, кандидат технических наук, Ижевский государственный технический университет

О ВЫБОРЕ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ Fe – H В ПРИБЛИЖЕНИИ МЕТОДА ПОГРУЖЕННОГО АТОМА*

Представлены функции межатомного взаимодействия для системы Fe – H в приближении метода погруженного атома. Потенциальные функции для чистого железа воспроизводят свойства низкотемпературной α - и высокотемпературной γ -фазы железа, что является существенным при моделировании процессов деформирования систем Fe – H. Полуэмпирический потенциал взаимодействия Fe – H удовлетворительно воспроизводит ряд свойств идеальной системы α -Fe с примесью H.

Ключевые слова: межатомное взаимодействие, метод погруженного атома, метод молекулярной динамики, водородное охрупчивание, полиморфное превращение.

Моделирование системы «железо – водород» является важной задачей, особенно при рассмотрении известной проблемы водородного охрупчивания материалов. Имеются данные, что водородное охрупчивание сопровождается индуцированным полиморфным превращением $\alpha \rightarrow \gamma$ [1], и при комнатной температуре могут одновременно наблюдаться две фазы – α -Fe и γ -Fe. При этом экспериментально состояния системы Fe – H при температурах $\approx T_{\text{комн}}$ слабо изучены из-за низкой растворимости водорода. Из анализа равновесной диаграммы системы Fe – H можно сделать вывод, что при концентрациях $\approx 0,5$ ат. % водород снижает температуру полиморфного превращения железа $\alpha \rightarrow \gamma$ до $T \approx 500$ К [2]. Вследствие этого возникает необходимость в моделировании систем, в которых возможно одновременное существование двух фаз – α -Fe, γ -Fe. Моделирование таких систем ограничено отсутствием необходимых потенциалов межатомного взаимодействия. Зачастую, будучи подогнанными к свойствам одной из фаз, потенциалы межатомного взаимодействия недостаточно адекватно воспроизводят свойства другой фазы. Получены потенциальные функции [3, 4], которые удовлетворительно воспроизводят как свойства низкотемпературной α -, так и свойства высокотемпературной γ -фаз железа.

В литературе ЕАМ потенциалы для системы Fe – H представлены в работах [5–7]. Потенциалы [5] активно применяются в настоящее время. Следует заметить, что функции взаимодействия Fe – Fe [5] по совокупности воспроизводимых параметров уступают применяемым в настоящей работе [3, 4]. Использование потенциалов [6] не представляется возможным, так как, вероятно, в публикации имеются опечатки в значениях коэффициентов.

В настоящее время для описания межатомного взаимодействия при моделировании металлических систем чаще всего применяются метод погруженного атома (ЕАМ – Embedded-Atom Method) [8–10] и метод Финнис – Синклера [11]. Выбор между двумя данными подходами обусловлен не точностью или другими преимуществами, а лишь традициями, су-

ществующими в исследовательской группе [12]. Ограничения и возможности данных методов одинаковы [12]. В настоящей работе рассматривается ЕАМ-подход.

Полная энергия системы в ЕАМ-формализме определяется следующим образом:

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

где первое слагаемое – энергия парного взаимодействия; второе слагаемое представляет собой сумму

энергий погружения $F_i \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \right]$, зависящих от суммарной электронной плотности в области расположения i -го атома; $\rho_j^a(R_{ij})$ – вклад электронной плотности j -го атома в общую электронную плотность в области расположения i -го атома.

Для определения взаимодействия в бинарной системе Fe – H необходимо знание потенциалов парного взаимодействия Fe – Fe, H – H, Fe – H, функций электронной плотности для Fe, H, функций погружения для Fe, H. В задачах расчета набора потенциальных функций для систем из двух и более компонентов важным является тот факт, что функции атомной электронной плотности могут быть определены с точностью до постоянного множителя $\beta \times \rho_j^a(R_{ij})$ при условии, что функции погружения соответствующим образом модифицированы

$F \left[\frac{1}{\beta} \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \right]$. Такой прием часто используют

для нормирования электронной плотности в узлах кристаллической решетки [например, 3]. При составлении набора потенциальных функций для бинарной системы множитель β должен быть учтен соответствующим образом.

Взаимодействие Fe – Fe

Функции взаимодействия для чистого железа взяты из [3, 4]. Функция парной части выражения (1)

выбирается в виде суперпозиции двух функций Морзе и имеет следующий вид:

$$V(r) = [E_1 M(r, r_0^{(1)}, \alpha_1) + E_2 M(r, r_0^{(2)}) + \delta] \psi \left(\frac{r - r_c}{h} \right),$$

где $M(r, r_0, \alpha) = \exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2 \exp(-\alpha(r - r_0))$ и $\psi(x)$ – функция, обрезающая потенциал так, что

$$\psi(x) = 0, \text{ если } x \geq 0,$$

и
$$\psi(x) = \frac{x^4}{1 + x^4}, \text{ если } x < 0.$$

Электронная плотность представлена в виде

$$\rho(r) = \left[A \exp(-\beta_1 (r - r_0^{(3)})^2) + \exp(-\beta_2 (r - r_0^{(4)})^2) \right] \psi \left(\frac{r - r_c}{h} \right).$$

Функция погружения:

$$F_p(\bar{\rho}) = F^{(0)} + \frac{1}{2} F^{(2)} (\bar{\rho} - 1)^2 + \sum_{n=1}^4 q_n (\bar{\rho} - 1)^{n+2},$$

если $\bar{\rho} < \bar{\rho}_1$;

$$F(\bar{\rho}) = F_p(\bar{\rho}_1) + F_p'(\bar{\rho}_1) (\bar{\rho} - \bar{\rho}_1) + \frac{1}{2} F_p''(\bar{\rho}_1) (\bar{\rho} - \bar{\rho}_1)^2 + \frac{1}{6} F_p'''(\bar{\rho}_1) (\bar{\rho} - \bar{\rho}_1)^3 + \sum_{k=1}^5 S_k H(\bar{\rho} - \bar{\rho}_k) (\bar{\rho} - \bar{\rho}_k)^4,$$

если $\bar{\rho} \geq \bar{\rho}_1$.

В табл.1 представлены коэффициенты для функций, приведенных в настоящем разделе.

Таблица 1. Коэффициенты функций взаимодействия Fe – Fe

Коэффициент	Значение	Коэффициент	Значение
r_c	5,67337	q_3	-0,93056
h	0,59906	q_4	0,577085
E_2	$0,45482 \times 10^{-2}$	ρ_1	1,1
$r_0^{(1)}$	1,16319	ρ_2	1,2
$r_0^{(2)}$	4,70161	ρ_3	1,6
α_1	4,50082	ρ_4	2,0
α_2	2,23721	ρ_5	2,5
δ	-0,02924	S_1	0,5
$r_0^{(3)}$	$-1,80420 \times 10^2$	S_2	-1,5
$r_0^{(4)}$	$-6,48409 \times 10^2$	S_3	0,5
β_1	$0,572000 \times 10^{-2}$	S_4	5,0
β_2	$8,58106 \times 10^2$	S_5	-10
E_1	17493,179	$F^{(2)}$	0,67502
A	$1,1234 \times 10^{82}$	q_1	-0,46019
$F^{(0)}$	-2,19597	q_2	-0,10937

^{*} в табл. 1 коэффициенты $\rho_1 - \rho_5$ соответствуют $\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_5$ в вышеприведенных выражениях

К недостаткам потенциалов взаимодействия Fe – Fe можно отнести аномально низкие значения энергии связи ОЦК железа при электронных плотностях $\bar{\rho} > 4,5$. Как следствие, при расчетах рекомендуется отслеживать ситуации, приводящие к высо-

ким значениям суммарной электронной плотности в узлах решетки, например при интенсивной деформации сжатием.

Взаимодействие Н – Н

Функции взаимодействия Н – Н взяты из [13], которые также приведены в [5]. Функция атомной электронной плотности представлена в виде

$$\rho_H(r) = C_3 r^6 \left[\exp(-C_4 r) + 2^9 \exp(-2C_4 r) \right] f_C(r),$$

$$f_C(r) = \exp \left[\frac{1}{r - r_C} \right].$$

Функция погружения в зависимости от суммарной электронной плотности ρ_i в точке погружения определена как

$$F_H(\rho_i) = C_5 \rho_i^2 + C_6 \rho_i + C_7 \rho_i^{5/3} / (C_8 + \rho_i).$$

Функция парного взаимодействия представлена в виде

$$\Phi_{H-H} = s(r) \{ E_{mol}(r) - 2F_H[\rho_H(r)] \} + [1 - s(r)] \Phi_{HH}^*(r),$$

где

$$\Phi_{HH}^*(r) = C_1 f_C(r) + C_2 \rho_H(r),$$

$$s(r) = 0,5 \left\{ 1 - \tanh \left[15(r - 0,9) \right] \right\},$$

$$E_{mol}(r) = -2E_b(1 + a^+) \exp(-a^+), \quad a^+ = (r - r_0)/(r_0 \lambda).$$

Необходимые коэффициенты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты функций взаимодействия Н – Н [13, 5]

Коэффициент	Значение	Коэффициент	Значение
C_1	0,120278	C_7	22,59208
C_2	-1,239	C_8	1,129233
C_3	75,99889	r_c	2,8
C_4	5,585432	E_b	2,37
C_5	0,5341921	r_0	0,74
C_6	-12,9063	λ	0,4899

Взаимодействие Fe – Н

Для расчета взаимодействия Fe – Н авторами данной статьи разработано программное обеспечение, позволяющее с высокой точностью подбирать коэффициенты функций взаимодействия, которые наилучшим образом обеспечивают воспроизведение изучаемых параметров моделируемых систем. Программное обеспечение может быть использовано для подгонки потенциалов различных систем и обеспечить подгонку функций парного взаимодействия и функций, учитывающих многочастичное взаимодействие.

В качестве подгоночных параметров применялись теплота бесконечного растворения водорода в железе, изменение объема железной матрицы при растворении одного атома водорода, смещения первых двух ближайших атомов железа, соседних к атому водорода. Теплота бесконечного растворения атома водорода ΔH_∞ в железе определяется как разница между энергией, поглощающейся при растворении одного атома

Н, и энергией связи молекулы Н₂. Энергия связи молекулы Н₂ и изменение энергии системы при растворении одного атома Н составляют -2,37 эВ [14] и -2,20 эВ [15] соответственно. Таким образом, теплота бесконечного растворения водорода в железе составляет ΔH_∞ = 0,17 эВ. Изменение объема железной матрицы при растворении одного атома Н составляет 2,9 А³ [16]. Смещения ближайших атомов определяют релаксацию решетки и поля напряжений основного металла вокруг примеси, поэтому являются важными показателями корректного воспроизведения свойств бинарной системы. Значения атомных смещений, использованных для подгонки, взяты из [17] и равны 5,8 % и минус 0,5 % для первых двух соседних атомов Fe соответственно. Все перечисленные параметры рассчитаны при температуре ≈ 0 К. Это позволяет более точно провести подгонку наблюдаемых параметров к требуемым значениям, не учитывая тепловые колебания атомов.

Для нахождения парного взаимодействия применялась параметризованная функция

$$V_{\text{Fe-H}}(r) = \xi \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{P1} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{P2} \right] \quad (2)$$

с подгоночными коэффициентами ξ, σ, P1, P2. Радиус обрезания потенциала определен как r_c^{Fe-H} = (r_c^{Fe-Fe} + r_c^{H-H})/2. Еще одним подгоночным параметром является коэффициент нормирования атомной электронной плотности водорода β. Важно, что при нормировании функции атомной электронной плотности водорода β × ρ_H(r) функция погружения для водорода должна быть преобразована как F_H (1/β ρ_t).

Наилучшее согласие расчетных и требуемых значений параметров наблюдалось при использовании значений коэффициентов, приведенных в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты функции парного взаимодействия (2)

Коэффициент	Значение	Коэффициент	Значение
Z	5,9576	P2	7,0
δ	1,4286	β	0,616
P1	10,0	r _c ^{Fe-H}	4,24

Параметры системы, измеренные для ОЦК кристаллов, состоящих из 4000 и 250 атомов Fe в присутствии 1 атома Н, совпадают и приводятся в табл. 4, где ΔH_∞ – теплота бесконечного растворения; ΔV – изменение объема матрицы Fe при растворении одного атома водорода; Смещ. 1 и Смещ. 2 – смещения 1-го и 2-го ближайших к Н атомов Fe; Пора – преимущественное расположение Н в матрице Fe. Параметры системы, измеренные для ГЦК кристаллов железа, состоящих из 500 и 4000 атомов Fe и 1 атома Н, совпадают и приводятся в табл. 5. Отсутствие необходимых данных не позволяет провести сравнение параметров для системы Fe^{ГЦК} – Н.

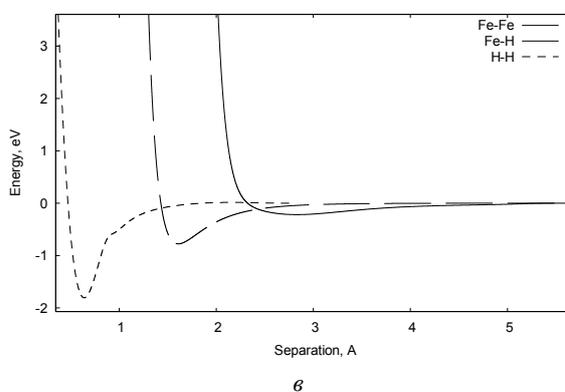
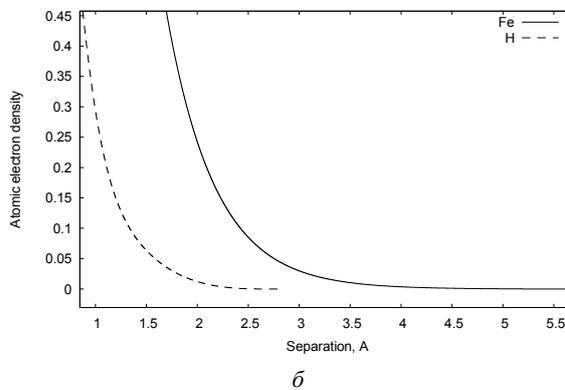
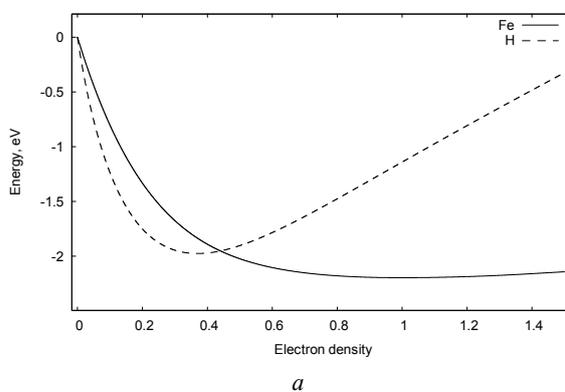
Таблица 4. Характеристики системы Fe^{ОЦК} – Н для системы из 4000 атомов железа и 1 атома водорода, рассчитанные при температуре ≈ 1 К

Параметр	ΔH _∞ , эВ	ΔV, А ³	Смещ. 1, %	Смещ. 2, %	Пора
Расчет	0,17	2,9	5,8	-0,3	Тетрапора
Эксп, ab initio	0,17 ^[14] , [15]	2,9 ^[16]	5,8 ^[17]	-0,5 ^[17]	Тетрапора ^[17]

Таблица 5. Характеристики системы Fe^{ГЦК} – Н для системы из 4000 атомов железа и 1 атома водорода, рассчитанные при температуре ≈ 1 К

Параметр	ΔH _∞ , эВ	ΔV, А ³	Смещ. 1, %	Смещ. 2, %	Пора
Расчет	0,23	5,1	8,0	0,4	Октапора

Графическое отображение рассчитанных функций взаимодействия представлено на рисунке.



Функции взаимодействия системы Fe – Н: а – функции погружения; б – функции атомной электронной плотности; в – функции энергии парного взаимодействия

Таким образом, проведены расчет и апробация функций межатомного взаимодействия для системы Fe – H. Основным преимуществом представленных потенциалов является возможность их применения при моделировании систем, в которых возможно одновременное сосуществование фаз α -Fe и γ -Fe, что может являться важным при моделировании процессов водородного охрупчивания железа.

Список литературы

1. Атомные механизмы развития микротрещины в чистых ГЦК и ОЦК металлах и с примесью водорода / М. А. Баранов [и др.] // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – № 4. – С. 46–51.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – Т. 2 ; под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997.
3. Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(100) / H. Chamati [et al.] // Surface Science. – 2006. – Vol. 600. – No. 9. – P. 1793–1803.
4. Нагорных И. Л., Бурнышев И. Н., Бесогонов В. В. О выборе потенциалов межатомного взаимодействия для Fe в ЕАМ-приближении.
5. Embedded-atom-method functions for the body-centered-cubic iron and hydrogen / M. Wen [et al.] // Journal of Materials Research. – 2001. – No. 16. – P. 3496–3502.
6. Ruda M., Farkas D., Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54. – No. 14. – P. 9765–9774.
7. Ramasubramaniam A., Itakura M., Carter E. A. Interatomic potentials for hydrogen in α -iron based on density functional theory // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – No. 17.
8. Daw M. S., Baskes M. I. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculations of Hydrogen Embrittlement in Metals // Physical Review Lett. – 1983. – No. 50. – P. 1285–1288.
9. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Physical Review B. – 1984. – Vol. 29. – No. 12. – P. 6443–6453.
10. Daw M. S. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39. – No. 11. – P. 7441–7452.
11. Finnis M. W., Sinclair J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals // Philosophical Magazine A. – 1984. – Vol. 50. – No. 1. – P. 45–55.
12. Mishin Y., Asta M., Li Ju. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58. – No. 148. – P. 1117–1151.
13. Baskes M.I., Sha X., Angelo J.E., Moody N.R. Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel // Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. – 1997. – № 5. – P. 651.
14. Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel / M. I. Baskes [et al.] // Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. – 1997. – No. 5. – P. 651.
15. Norskov J. K. Covalent effects in the effective-medium theory of chemical binding: hydrogen heats of solution in the 3d metals // Phys. Rev. – 1982. – Vol. B 26. – No. 7. – P. 2875.
16. Fukai Y. // in The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials Sciences – Vol. 21 ; edited by Gonser et al. – Berlin : Springer-Verlag, 1993.
29. Puska M. J., Nieminen R. M. Theory of hydrogen and helium impurities in metals // Phys. Rev. – 1984. – Vol. B 29. – No. 10. – P. 5382.
17. Тейс С. М. Влияние водорода на электронную структуру и модуль сдвига ГЦК железа // Современное материаловедение: материалы и технологии (СММТ-2008) : Всеукр. конф. молодых ученых.

I. L. Nagornykh, Postgraduate Student, Institute of Applied Mechanics of UB RAS, Izhevsk

I. N. Burnyshev, Candidate of Technical Sciences, Senior research Scientist, Institute of Applied Mechanics of UB RAS, Izhevsk

V. V. Besogonov, Candidate of Technical Sciences, Izhevsk State Technical University

On Selection of Interatomic Potentials for Fe-H System in the Embedded-Atom Method Approach

The functions of interatomic interactions for Fe-H system in the embedded-atom method approach have been shown. The potential functions for pure iron reveal the properties of low-temperature bcc- and high-temperature fcc-phases that are important when simulating processes of the Fe-H systems deformation. Semiempirical potential of Fe-H interaction was satisfactorily fitted to a number of properties of perfect α -Fe system with H impurity.

Key words: interatomic interaction, embedded atom method, molecular dynamic method, hydrogen embrittlement, polymorphous transformation.