

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОДОРОДА В ЧИСТОМ АЛЮМИНИИ

Член-корреспондент РАН Д. А. Индейцев*, Е. В. Осипова

Представлено академиком РАН В.А. Садовничим 14.05.2018 г.

Поступило 27.07.2018 г.

Методами квантовой химии описано поведение водорода в чистом алюминии и вычислены основные энергетические характеристики системы, состоящей из атомов водорода в периодическом кристалле алюминия.

Ключевые слова: диффузия, водородное охрупчивание, квантовая химия, метод упругих лент.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652484156-60>

Как известно, водородное охрупчивание алюминия и алюминиевых сплавов является одной из актуальных научных задач, востребованных промышленностью, особенно авиационной [1]. Водород H переходит в твёрдый Al из жидкого Al при его затвердевании. Растворимость H в жидком Al довольно высока, а именно, порядка 1 мл/100 г при температуре $T \sim 700$ °С, что соответствует соотношению количества атомов H и $Al \sim 10^{-2}$. В жидкий Al водород попадает из многих источников, включая атмосферу печи, шихтовые материалы, флюсы, плавильные инструменты, а также в результате взаимодействия между расплавленным Al и литейной формой. В частности, если в процессе заполнения литейной формы жидкий Al течёт чрезмерно турбулентно, то он может захватывать воздух вместе с влагой в её внутренний объём. При этом происходит реакция с образованием водорода $3H_2O + 2Al = Al_2O_3 + 3H_2$ [2]. При затвердевании Al (растворимость H в твёрдом Al равна 0,034 мл/100 г при температуре плавления), как правило, оказывается, что концентрация атомов H превышает критическую концентрацию H зарождения пузырей водорода (и, соответственно, пор в Al) 0,2–0,3 мл/100 г. Следовательно, в твёрдом Al и алюминиевых сплавах начинается процесс образования пор [2], приводящий впоследствии к охрупчиванию и образованию трещин [3–7]. Именно поэтому детальное микроскопическое описание поведения атомов H в Al является актуальной задачей.

В настоящей работе наиболее точными методами квантовой химии [8] моделируется поведение водорода в чистом алюминии и вычисляются основные энергетические характеристики системы, состоящей из одного или нескольких атомов H в периодическом кристалле Al . В частности, вычисляется разность энергий между различными положениями H в Al . Показано, что наиболее выгодным положением атомов H в Al является атомарный H на поверхности Al . Например разница энергий между положением атомарного H в октаэдрической пустоте Al (это наиболее выгодное расположение атома H в объёме Al) и на поверхности $Al(110)$ составляет 0,71 эВ. Именно эта разница энергий является движущей силой процесса образования пор в Al . Данная сила выталкивает H на поверхность Al , в результате чего поверхность становится источником зарождения трещин [3] (большие поры играют такую же роль, как и поверхность [9]). Вычислены активационные барьеры процессов диффузии атомов H как вдали от поверхности, терминированной H , так и вблизи неё. Показано, что вблизи поверхности, занятой H , активационный барьер уменьшается с 0,21 до 0,12 эВ, что приводит к увеличению коэффициента диффузии атомов H примерно в 50 раз при комнатной температуре. Вычислена энергия поверхностного натяжения Al . Для чистой поверхности $Al(110)$ эта энергия равна 1,1 Дж/м², а для поверхности $Al(110)$, покрытой H , энергия поверхностного натяжения ещё меньше, а именно, 0,5 Дж/м².

Алюминий представляет собой кристалл с кубической гранцентрированной решёткой (группа симметрии $Fm\bar{3}M$) с периодом 4,05 Å. Для того чтобы изучить поведение H в чистом Al , используется модельная система, представляющая собой

Институт проблем машиноведения
Российской Академии наук, Санкт-Петербург
E-mail: dmitry.indeitsev@gmail.com

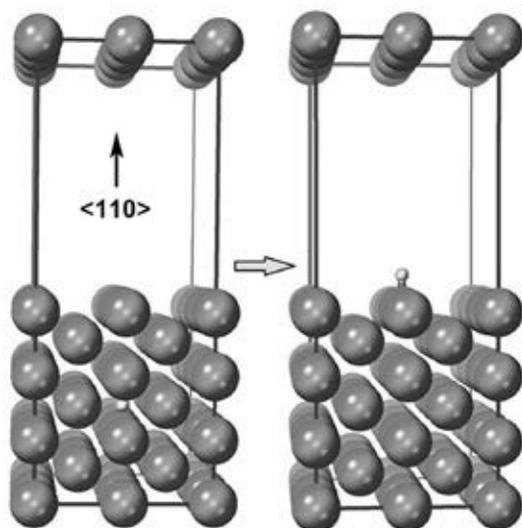


Рис. 1. Исследуемая система Al(110) с одним атомом Н. Слева — атом Н в октаэдрической пустоте, что соответствует метастабильному состоянию, справа — атом Н вышел на поверхность (110), что соответствует глобальному минимуму. Выигрыш энергии составляет 0,71 эВ.

суперъячейку [10] из $3 \times 2 \times 2$ примитивных ячеек Al, спроецированных на плоскость (110) (эта плоскость очень часто встречается на практике). Эта примитивная ячейка состоит из четырех атомов Al и имеет размеры $2,86 \times 4,05 \times 5,73 \text{ \AA}$. Таким образом, всего в системе 48 атомов Al. Для того чтобы получить поверхность (110), суперъячейка увеличивается по оси z на 12 \AA за счёт добавления слоя вакуума, имитирующего пространство над поверхностью [10] (рис. 1). Окончательно исследуемая система имеет размеры $8,59 \times 8,10 \times 22,02 \text{ \AA}$. Для моделирования объёмных и поверхностных свойств кристалла на суперъячейку накладываются периодические граничные условия по всем трём измерениям (рис. 1), т.е. данный параллелепипед повторяется в пространстве вместе с вакуумным промежутком [10]. Для изучения поведения атомов Н в Al в данную модельную систему добавлялись либо один атом Н, либо молекула H_2 , после чего осуществлялась оптимизация геометрии системы, соответствующая минимуму энергии [8, 10]. Вычисление энергии и оптимизацию геометрии проводили методом функционала плотности в базе плоских волн с использованием приближения псевдопотенциалов. Для этого использовался код Quantum Espresso [11]. Обменно-корреляционные эффекты вычисляли в рамках градиентного функционала PBEsol [8, 11]. Для расчётов использовались нормосохраняющие псевдопотенциалы, приводящие к погрешности порядка $0,5 \text{ мэВ}$ на атом. Энергия обрезания плоских волн составляла 1000 эВ . В обратном пространстве использовалась сетка по схеме Монхорста—Пака

[8, 10] из $9 \times 6 \times 1$ точек, отвечающая расстоянию между точками $0,04 \text{ 1/\AA}$.

Расчёты показали, что молекула H_2 , находящаяся в объёме кристалла Al, практически сразу же распадается на два отдельных атома Н с выделением энергии больше 1 эВ . Это связано с тем, что молекула H_2 слишком большая, чтобы поместиться в пустотах кристалла Al. Кристалл Al, содержащий H_2 , слишком сильно расширяется, увеличивая упругую энергию, что очень невыгодно. Поэтому молекула H_2 быстро распадается, причём отдельные атомы Н быстро перемещаются либо в октаэдрические пустоты, либо в тетраэдрические [12]. В гранецентрированных кубических кристаллах, каковым является Al, октаэдрические пустоты имеют характерный размер $0,41 R$, где R — модельный радиус атома Al, а тетраэдрические пустоты имеют меньший размер $0,22 R$, зато их в два раза больше. Молекула H_2 , адсорбированная на поверхности Al, распадается ещё быстрее с выделением энергии больше $1,5 \text{ эВ}$, поскольку ближайшие атомы Al просто разрывают молекулу H_2 в разные стороны. Отдельный атом Н, находящийся в октаэдрической пустоте (рис. 1, левая часть), соответствует промежуточному минимуму, т.е. метастабильному состоянию. Абсолютный минимум энергии данной системы соответствует ситуации, когда атом Н выходит на поверхность Al (рис. 1, правая часть). Разница энергий между этими состояниями равна $\Delta E_1 = 0,71 \text{ эВ}$. Если бы атом Н находился в менее выгодной тетраэдрической пустоте, то разница энергий была бы ещё больше $\Delta E_2 = 0,87 \text{ эВ}$. Таким образом, размера пустот в кристалле Al не хватает даже для отдельных атомов Н. Эта разница энергий является движущей силой процесса диффузии атомов водорода либо к свободной поверхности кристалла, либо к большой поре в объёме кристалла, чья поверхность по своему действию на водород аналогична свободной поверхности кристалла [9]. Атом Н, попав в пору или на свободную поверхность кристалла, перестает деформировать кристалл Al.

Молекула H_2 , находящаяся в газовой фазе далеко от поверхности Al, притягивается к ней силами Ван-дер-Ваальса, после чего атомы Al разрывают молекулу в разные стороны и вновь образуется система, как показано на рис. 1, правая часть, но с двумя атомами водорода. При этом процессе суммарно выделяется энергия $0,07 \text{ эВ}$.

Максимальное количество водорода, которое может поглотить поверхность Al, соответствует ситуации, когда каждый атом Al на поверхности терминирован Н (рис. 2). Это соответствует поверхностной плотности Н $1,73 \cdot 10^{19} \text{ ат./м}^2$, что эквивалентно на рис. 2 двум атомам Н на площади примитивной ячейки $2,86 \times 4,05 \text{ \AA}$. Длина связи Al—Н

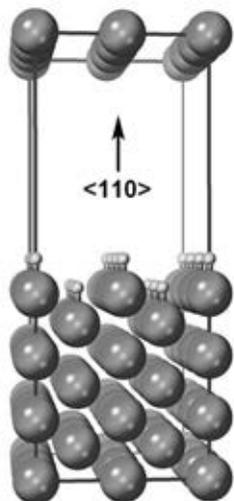


Рис. 2. Поверхность Al(100), терминированная водородом. Поверхностная плотность водорода является максимальной и составляет $1,73 \cdot 10^{19}$ ат./м².

для первого (верхнего) слоя атомов равна $1,60 \text{ \AA}$, для второго (нижнего) слоя атомов $1,71 \text{ \AA}$, т.е. атомы Н во втором слое связаны с атомами Al менее сильно. При концентрации водорода $0,06 \text{ мл/100 г}$ данную поверхностную плотность можно собрать с толщины 1 мкм . В этих же приближениях рассчитана поверхностная энергия данной поверхности Al(110), которая определяется как разность энергий двух одинаковых систем после оптимизации геометрии, с поверхностью и без поверхности. Оказалось, что для чистой поверхности Al(110) энергия равна $1,1 \text{ Дж/м}^2$, а для такой же поверхности, терминированной Н (рис. 2), энергия равна $0,5 \text{ Дж/м}^2$.

Процесс диффузии атомов Н из объёма кристалла Al к поверхности поры или свободной поверхности происходит посредством прыжков из одной октаэдрической пустоты в другую. Для того чтобы выяснить, как это происходит, необходимо рассчитать так называемый путь с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway, MEP) [13]. Это такой путь атома водорода из одной пустоты в другую, что любое локальное изменение этого пути приводит к увеличению энергии системы в окрестности данной точки пути. Иными словами, это путь наискорейшего спуска из исходной конфигурации атомов в конечную конфигурацию атомов, т.е. наиболее вероятный путь прыжка атома Н. Этот путь проходит из одной октаэдрической пустоты в другую через одну или несколько седловых точек энергетической поверхности атома Н в кристалле Al, которые соответствуют промежуточным состояниям [13]. Наиболее точно путь с минимальным перепадом энергии ищется методом упругих лент (Nurged Elastic Bands, NEB) [13].

Идея метода заключается в том, что, зная начальное и конечное положение, можно заморозить систему и ввести в неё дополнительные силы, которые направят частицы от начального состояния к конечному. Если выполнить определённые условия, то система пойдёт по пути с минимальным перепадом энергии [13]. Применение метода упругих лент к системе с чистым Al даёт следующие результаты, изображённые на рис. 3. Если бы прыжок атома Н осуществлялся бы из одной октаэдрической пустоты в другую “напрямую”, т.е. прямо по оси $\langle 110 \rangle$, то при этом пришлось бы преодолевать барьер высотой $0,27 \text{ эВ}$ (кривая 3 на рис. 3). Этот барьер находится ровно посередине и связан с тем, что атому Н приходится сдвигать вверх и вниз два мешающих движению атома Al, которые, в свою очередь, сдвигают целую цепочку атомов (которые, впрочем, сдвигаются легко). Поэтому наиболее вероятный путь протекает не напрямую, а через ближайшую тетраэдрическую пустоту, которая лежит в одной плоскости (110) с исходной и конечной пустотами (кривая 2 на рис. 3). В этом случае высота барьера, которую нужно преодолеть, равна $0,21 \text{ эВ}$. При этом атом Н совершает путь в обход мешающих ему атомов Al. Именно это значение энергии отвечает высоте активационного барьера диффузии атомов Н в чистом Al $E_d = 0,21 \text{ эВ}$.

Всё сказанное выше относится к случаю, когда диффузионный прыжок происходит далеко от поверхности. Если же этот процесс протекает непосредственно под слоем атомов Al, терминированных Н, то ситуация кардинально меняется. Теперь

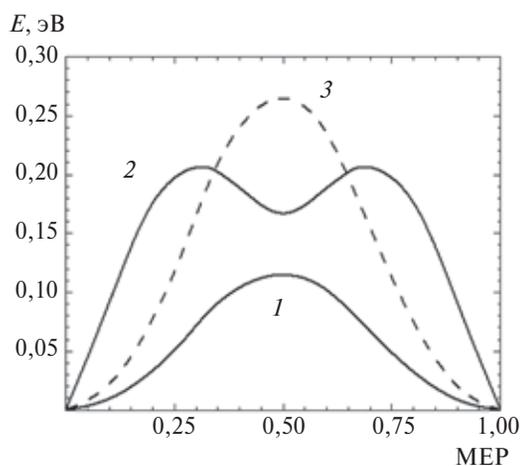


Рис. 3. Зависимость энергии от пути диффузионного прыжка атома Н: 1 — напрямую из октаэдрической пустоты в октаэдрическую непосредственно под слоем атомов Al, терминированных водородом, 2 — из октаэдрической пустоты в октаэдрическую через тетраэдрическую пустоту далеко от поверхности, 3 — напрямую из октаэдрической пустоты в октаэдрическую далеко от поверхности.

“прямой” прыжок атома Н совершается гораздо проще, так как атом Al, терминированный Н, сдвигается вверх гораздо легче. Это приводит к понижению активационного барьера до величины 0,12 эВ (кривая 1 на рис. 3). Прыжок через тетраэдрическую пустоту вблизи поверхности осуществляется почти без изменений, т.е. наиболее вероятный путь протекает теперь напрямую.

Сделаем теперь некоторые оценки. Зная активационный барьер диффузии E_d , значение коэффициента диффузии в кубическом кристалле можно вычислить по формуле [12]

$$D = \frac{l^2}{6} \nu \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $l = 2,86 \text{ \AA}$ – размер примитивной ячейки Al (которая включает только один атом), ν – частота тепловых колебаний атома Н в октаэдрической пустоте. Частота ν рассчитывается с помощью плотности состояний фононов [12], которая, в свою очередь, рассчитывается методами квантовой химии. Используя те же методы и те же приближения, что и ранее, а именно функционал PBESOL, плоские волны с энергией обрезания 1000 эВ и нормосохраняющие псевдопотенциалы, для исследуемой системы Al(110) (рис. 1, левая сторона), можно получить $\nu = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$. Следовательно, при комнатной температуре $D = 1,5 \cdot 10^{-8} \exp(-8,35) \text{ м}^2/\text{с} = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Подчеркнём, что как энергия активации, так и предэкспоненциальный множитель хорошо совпадают с экспериментальными данными [14]. Вблизи поверхности, покрытой Н, коэффициент диффузии резко увеличивается из-за уменьшения энергии активации, в частности при комнатной температуре $D = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Как отмечалось в работе [14], в реальном образце алюминия, содержащем большое количество вакансий и других ловушек для атомов Н, энергия активации диффузии может быть больше, так как необходимо затратить дополнительную энергию на преодоление действия ловушки. Найденное значение коэффициента диффузии $D = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ означает, что с расстояния $x_0 = 1 \text{ мкм}$ при комнатной температуре поверхность поры соберёт водород за время $t_0 = x_0^2/D = 0,3 \text{ с}$, а с расстояния 1 см — за 1 год. Поэтому максимально возможная поверхностная плотность Н достигается за время порядка 1 с, после чего весь водород поступает из объёма Al в поры или выходит наружу, где превращается в H_2 . За один год в поре может собраться 1 мм^3 молекулярного водорода при давлении 100 атм.

Для того чтобы оценить влияние упругих напряжений на поведение Н в Al, методами квантовой химии была рассчитана энергия атома Н

в октаэдрической и тетраэдрической пустотах в зависимости от внешнего изотропного напряжения (рис. 4). Оказалось, что минимум энергии всегда достигается при отсутствии напряжения, а разница между энергиями атома Н в октаэдрической и тетраэдрической пустотах почти не зависит от напряжения и примерно равна 0,16 эВ. Следовательно, коэффициент диффузии Н в Al далеко от поверхности практически не зависит от напряжения, а разница химических потенциалов атома Н в объёме Al и в поре увеличивается с ростом упругих напряжений, причём растягивающее напряжение является более эффективным, чем сжимающее (рис. 4).

Итак, состояние растворённого Н в Al соответствует метастабильному состоянию. Выход атома водорода либо на свободную поверхность, либо на поверхность поры, либо в объём поры приводит к выигрышу энергии примерно 0,7 эВ. При наличии упругих напряжений это значение только увеличивается. Диффузия атомов Н в Al далеко от поверхности осуществляется прыжками по октаэдрическим пустотам через тетраэдрические. Расчёты методами квантовой химии дают следующее значение коэффициента диффузии Н в Al:

$$D = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \exp\left(-\frac{0,21 \text{ эВ}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

При приближении к поверхности, терминированной Н, механизм диффузии меняется. Непосредственно под поверхностью наиболее выгодными становятся прямые прыжки из одной октаэдрической пустоты в другую с энергией активации 0,12 эВ, что соответствует увеличению коэффициента диффузии при

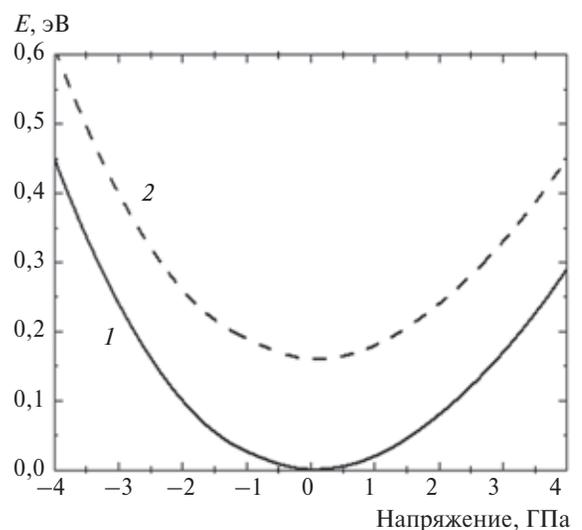


Рис. 4. Зависимость энергии атома Н в Al в зависимости от изотропного внешнего напряжения: 1 — атом Н в октаэдрической пустоте, 2 — атом Н в тетраэдрической пустоте.

комнатной температуре примерно в 50 раз с $3,5 \cdot 10^{-12}$ до $1,8 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Показано, что с течением времени Н сосредотачивается на поверхностях и в объёме пор, что приводит к тому, что именно там происходит первоначальное зарождение трещин [3, 4]. Зарождение пузырей Н₂ и пор, заполненных Н₂, напрямую связано с тем, что энергия образования поверхности в Al очень мала. Расчёты показали, что энергия чистой поверхности Al(110) равна 1,1 Дж/м², а для такой же поверхности, терминированной Н (рис. 2), энергия равна 0,5 Дж/м². Столь низкое значение энергии поверхности в сочетании с большой выгодой в энергии при переходе Н из объёма Al на поверхность или в объём поры (~0,7 эВ) обеспечивает эффективное зарождение пор в Al.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grushko O., Ovsyannikov B., Ovchinnikov V.* Aluminium-Lithium Alloys. Process Metallurgy, Physical Metallurgy, and Welding. Boca Raton: CRS Press. Taylor & Francis Group. 2017. 308 p.
2. *Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V.* Casting Aluminum Alloys. Amsterdam: Elsevier. 2007. 530 p.
3. *Verners O., Psogiannakis G., van Duin A.C.T.* // Corrosion Sci. 2015. V. 98. P. 40–49.
4. *Kukushkin S.A.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. 033503.
5. *Индейцев Д.А., Осипова Е.В.* // ДАН. 2011. Т. 440. № 4. С. 472–475.
6. *Индейцев Д.А., Осипова Е.В.* // ДАН. 2013. Т. 449. № 3. С. 286–289.
7. *Индейцев Д.А., Осипова Е.В., Полянский В.А.* // ДАН. 2014. Т. 459. № 3. С. 294–297.
8. *Tsuneda T.* Density Functional Theory in Quantum Chemistry. Tokyo: Springer, 2014. 200 p.
9. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат. 1990. 376 с.
10. *Lee J.G.* Computational Materials Science. An Introduction. Boca Raton: CRS Press. Taylor & Francis Group, 2017. 351 p.
11. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
12. *Wimmer E., Wolf W., Sticht J., Saxe P., Geller C.B., Najafabadi R., Young G.A.* // Phys. Rev. 2008. V. B77. 134305.
13. *Henkelman G., Jonsson H.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9901–9904.
14. *Young G.A.Jr., Scully J.R.* // Acta Mater. 1998. V. 46. 6337.

FORMATION OF SURFACE LAYER OF HYDROGEN IN PURE ALUMINUM

Corresponding Member of the RAS D. A. Indejtsev, E. V. Osipova

Received July 27, 2018

Hydrogen atom behavior in pure aluminum is described by ab initio modelling. All main energy characteristics of the system consisting of hydrogen atoms in a periodic aluminum crystal are found.

Keywords: diffusion, hydrogen embrittlement, quantum chemistry, nudged elastic band method.