

# HYDROGEN INTERACTION WITH DISSOLVED ATOMS IN HCP METALS

Blanter M.S.

Moscow State Academy of Instrumental Engineering and Information Science,  
Stromynka 20, Moscow 107846 Russia; e-mail: mike@hmnngg.com

## Introduction

The interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in metals has been the subject of numerous experimental studies because its understanding is indispensable for explaining many basic physical processes such as short-range order, segregation, ordering, diffusion, etc. The interaction energies are necessary for calculating the phase equilibria and phase diagrams, as well as the mechanical and physical properties of solid solutions. For many interstitial and substitutional solid solutions in metals, the elastic interaction is essential [1,2]. The pair interaction strain-induced (elastic) energies of interstitials and substitutionals have been evaluated for many bcc and fcc metals. In the case of hcp metals, the calculations were performed only for the H-H strain-induced interaction in some rare-earth metals,  $\alpha$ -Ti and Tc. Systematic analysis of such interaction and comparison with the interaction in bcc and fcc metals are absent. The present report focuses on the calculation of corresponding energies of strain-induced long-range interaction of H and D atoms to one another and with "heavy" interstitials. It was also of interest to compare the elastic interaction in solid solutions based on two groups of hcp metals, IVA group and rare-earth, that differ significantly in many properties.

The energies of strain-induced H-H, D-D interactions are calculated for the hcp IVA group metals ( $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf) and for the hcp rare-earth metals (Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu) as well as H(D)-O(N,C) interactions for the hcp IVA group metals. The results were partially published in [3-4]. For calculations made in the discrete crystal lattice model approach, elastic constants of the metal-solvent were used to describe the elastic behavior of the crystal lattice. The concentration coefficients of crystal lattice expansion due to dissolved atoms were also used to describe the distortions created by dissolved atoms in metals. Pair-wise interaction energies in 14 coordination shells for H-H (D-D) interaction and in 11 shells for H(D)-O(N,C) interaction are represented in a way allowing for their refinement without the need to repeatedly run complex software with updated

values for concentration coefficients of crystal lattice expansion. The energies calculated are compared with those for solid solutions having different types of crystal lattice – bcc and fcc. As an illustration of using of the energies the unusual structure of the ordered solid solution Lu-D was analyzed. Other types of interaction are also discussed.

## Results and Discussion

*H-H(D-D) interaction.* One type of distance dependence of interaction energy is characteristic for all hcp metals. Attraction occurs in the first two coordination shells and weaker repulsion and attraction occur in the rest of them. For most rare-earth metals D-D interaction is slightly stronger than H-H interaction. The metals differ significantly in the energy values. The H-H interaction is stronger in Ti, than it is in Zr and Hf, because both latter metals have larger values of the lattice constants, and H and D atoms both create smaller distortions in these metals. In general, the H-H interaction is much stronger in the group IVA metals than in the hcp rare-earth metals. This is due to larger values of crystal lattice constants and smaller values of elastic constants of rare-earth metals. When the H-H and D-D interactions are compared for the metals with different type of crystal lattice - bcc, fcc, and hcp, it may be concluded that the distance dependence of interaction energy is determined mostly by the crystal lattice type and not by individual properties of the solvent metal. In general, the analysis of interaction energies reveals that the H-H interaction in the hcp rare-earth metals is weaker than in those bcc metals for which this information is available. This interaction is of approximately the same order as in the fcc metals. The interaction in hcp Ti, Zr, and Hf is as strong as in bcc metals and much stronger than in fcc ones.

*H(D) - O(N,C) interaction.* In the first two coordination shells there is a significant attraction, while significant repulsion exists in the 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>, and 5<sup>th</sup> shells, and there is again attraction in the 7<sup>th</sup> shell. The interaction increases in the sequence O  $\rightarrow$  N  $\rightarrow$  C due to the increase in distortions

produced by these atoms in the crystal lattice of the metal. As in the case of H-H interaction, it is stronger in  $\alpha$ -Ti than in  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf due to the large lattice distortion created by H, O and N atoms.

It is an interesting fact that for the IVA group metals the interaction of H(D) atoms with the O(N) atoms is weaker than with the other H(D) atoms. This is due to the lower distortions created by O and N interstitial atoms in octahedral interstices as compared to the distortions created by the H(D) atoms in tetrahedral interstices. This is the main difference between the investigated strain-induced interaction in hcp metals and the interaction in the bcc metals where the “heavy” interstitials – O and N atoms – create much bigger crystal lattice distortion than the “light” H and D atoms.

The use of the D-D interaction energies for simulation of the unique structure of partly ordered solid solution of D in the hcp Lu showed that the interaction of the D-chains with each other can be

explained by the elastic interaction of the atoms that make up the chains and the chains “in-antiphase” are more stable than chains “in-phase”.

### References

1. Khachaturyan A.G. Theory of Structural Transformations in Solids. NY: Willey, 1983.
2. Bugaev V.N. and Tatarenko V.A. Interaction and Arrangement of Atoms in Interstitial Solid Solutions Based on Closed-Packed Metals. Kiev: Naukova Dumka Publishers, 1989 (in Russian).
3. Blanter M.S. and Granovskiy E.B. Strain-induced interaction of hydrogen atoms in hcp rare earth metals. *J. Alloys Compounds* 2002;335:1-8.
4. Blanter M.S., Golovin I.S., Granovskiy E.B. and Sinning H.-R. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals. *J. Alloys Compounds* 2002;345:1-9.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С РАСТВОРЕННЫМИ АТОМАМИ В ГПУ МЕТАЛЛАХ

Блантер М.С.

Московская государственная академия приборостроения и информатики,  
ул.Стромынка 20, Москва, 113846 Россия; e-mail: mike@hmnngg.com

## Введение

Взаимодействие атомов водорода с растворенными атомами исследовалось во многих экспериментальных работах, поскольку его понимание важно для объяснения многих фундаментальных физических явлений, таких, как ближний и дальний порядок, сегрегации, диффузия и т.п. Энергии взаимодействия необходимы для расчета фазовых равновесий и диаграмм состояния, механических и физических свойств твердых растворов. Во многих твердых растворах внедрения и замещения существенным является упругое взаимодействие [1,2]. Энергии парного деформационного (упругого) взаимодействия рассчитаны для многих металлов с ОЦК и ГЦК решетками. Для ГПУ металлов такие энергии были ранее рассчитаны только для взаимодействия атомов водорода друг с другом в некоторых редкоземельных металлах,  $\alpha$ -Ti и Tc. Систематический анализ такого взаимодействия, так же как сравнение его с взаимодействием в ОЦК и ГЦК металлах, отсутствует. В представляемом докладе приведены результаты расчетов энергий деформационного взаимодействия атомов H и D друг с другом и “тяжелыми” внедренными атомами. Проведен также сравнительный анализ такого взаимодействия в двух группах ГПУ растворов--на основе редкоземельных металлов и металлов IVA группы, свойства которых существенно различаются.

Энергии деформационного взаимодействия атомов водорода (дейтерия) друг с другом рассчитаны для металлов IVA группы ( $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf) и для редкоземельных металлов с ГПУ решеткой (Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu). Для металлов IVA группы также рассчитаны энергии взаимодействия H(D) с O(N,C). Часть результатов опубликована ранее [3,4]. Расчеты выполнены в рамках модели дискретной кристаллической решетки. Для описания упругих свойств кристаллической решетки использовали упругие константы металла-растворителя, а искажений,

создаваемых в этой решетке растворенным атомом,--концентрационные коэффициенты расширения решетки. Энергии взаимодействия пар H-H (D-D) в 14 координационных сферах и пар H(D)-O(N,C) в 11 сферах представлены в форме коэффициентов, позволяющих легко уточнять эти энергии при уточнении концентрационных коэффициентов. Полученные энергии сравниваются с энергиями взаимодействия в твердых растворах на основе ОЦК и ГЦК кристаллических решеток. Для иллюстрации применимости использованной модели взаимодействия была промоделирована необычная структура упорядоченного твердого раствора Lu-D. Обсуждаются также другие виды взаимодействия.

## Результаты и обсуждение

*Взаимодействие H-H(D-D).* Во всех металлах наблюдается однотипная зависимость энергии взаимодействия от расстояния: притяжение в первых двух координационных сферах и более слабое притяжение или отталкивание в остальных. В большинстве редкоземельных металлов взаимодействие пар D-D несколько сильнее, чем H-H. Взаимодействие сильнее в Ti, чем в Zr и Hf, поскольку два последних металла имеют большие периоды решетки и внедренные атомы в них создают меньшие искажения. В целом, взаимодействие H-H намного сильнее в металлах IVA группы, чем в редкоземельных металлах из-за больших периодов решетки и меньших упругих констант редкоземельных металлов. Сравнение взаимодействия в кристаллических решетках трех типов – ОЦК, ГЦК и ГПУ- показывает, что зависимость энергии взаимодействия от расстояния в основном определяется типом кристаллической решетки и в меньшей степени – индивидуальными свойствами металла. В общем, взаимодействие в редкоземельных ГПУ металлах слабее, чем в ОЦК металлах, и того же порядка величины, как и в ГЦК металлах. В то же время в металлах IVA группы оно того порядка величины, как в ОЦК металлах.

*Взаимодействие H(D)-O(N,C).* Значительное притяжение существует в первых двух координационных сферах, значительное отталкивание – в 3-й, 4-й и 5-й сферах и снова притяжение в 7-й сфере. Взаимодействие усиливается в ряду O→N→C из-за возрастания искажений, создаваемых внедренным атомом. Как и в случае пар H-H взаимодействие сильнее в  $\alpha$ -Ti, чем в  $\alpha$ -Zr и  $\alpha$ -Hf, из-за больших искажений решетки внедренным атомом.

Интересно, что в металлах IVA группы взаимодействие атомов H(D) с атомами O(N) слабее, чем с другими атомами H(D), что происходит потому, что атомы O(N), находящиеся в октаэдрических междуузлиях, искажают кристаллическую решетку слабее, чем атомы H(D) в тетраэдрических междуузлиях. Это же является главным отличием между деформационным взаимодействием в ГПУ и ОЦК металлах, где “тяжелые” внедренные атомы – O и N – создают намного более сильные искажения решетки, чем “легкие” атомы – H и D.

Использование энергий взаимодействия пар атомов дейтерия для моделирования уникальной структуры частично упорядоченного твердого раствора Lu-D показало, что взаимодействие цепочек атомов дейтерия может быть описано в рамках модели упругого взаимодействия составляющих цепочки атомов дейтерия и что устойчивыми являются пары “антифазных” цепочек.

#### **Литература**

1. Khachaturyan A.G. Theory of Structural Transformations in Solids. NY: Wiley, 1983.
2. Бугаев В.Н. и Татаренко В.А. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотно-упакованных металлов. Киев: Наукова думка, 1989.
3. Blanter M.S. and Granovskiy E.B. Strain-induced interaction of hydrogen atoms in hpc rare earth metals. J. Alloys Compounds 2002; 335: 1-8.
4. Blanter M.S., Golovin I.S., Granovskiy E.B. and Sinning H.-R. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals. J. Alloys Compounds 2002; 345: 1-9.