

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ВАКАНСИЕЙ В АЛЬФА-ЦИРКОНИИ И  
АЛЬФА-ТИТАНЕ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Ли ХэньЮй

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: lihengyu.jlu@gmail.com

**THE FEATURES OF THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH VACANCY IN ALPHA-  
ZIRCONIUM AND ALPHA-TITANIUM: A FIRST PRINCIPLES STUDY**

Hengyu-Li

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: lihengyu.jlu@gmail.com

***Abstract.** Hydrogen embrittlement in alloys is one of current challenges and can lead to a rapid decrease in mechanical properties of materials. In our research we calculate the vacancy formation energy and hydrogen binding energy in zirconium and titanium by using ABINIT software package. For different hydrogen concentrations ~ 6,5 at.% и 3,2 at.%, we obtained that the vacancy formation energy decreases after hydrogen dissolution in the metals and the binding energy of hydrogen atom and metal atoms increased significantly near a vacancy. We compared the energy changes of zirconium and titanium at different hydrogen concentration, respectively. It was shown that interaction of hydrogen with vacancy in zirconium is more sensitive to the change of hydrogen concentration than in titanium.*

**Введение.** Исследования последних десятилетий показали, что переходные металлы обладают способностью поглощать водород в больших количествах. Однако накопление водорода в металлах приводит к охрупчиванию материалов. Цирконий и титан представляют собой типичные переходные металлы с сильным сродством к водороду. Сплавы на основе циркония используются для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов. Сплавы на основе титана широко используются в аэрокосмической промышленности. И те, и другие сплавы в процессе эксплуатации подвергается интенсивному воздействию высоких концентраций водорода. Атомы водорода и вакансии в решетке образуют различные водород-вакансионные комплексы, которые могут являться одним из факторов водородного охрупчивания материалов. В настоящей работе из первых принципов исследованы атомная и электронная структуры циркония и титана с водород-вакансионными комплексами в них при концентрациях водорода и вакансий ~ 6,5 ат.% и 3,2 ат.%.

**Метод и детали расчета.** Все расчеты в работе выполнены в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных волн [1], реализованным в пакете программ ABINIT. Обмено-корреляционные эффекты рассматривались в рамках обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Берка-Эрнцерхофа (PBE). Процесс самосогласования электронного поля считался

завершенным, когда разность энергий составляла меньше  $10^{-7}$  Хартри. Релаксация считалась завершённой, когда силы, действующие на каждый атом, становились ниже  $5 \cdot 10^{-4}$  Хартри/Бор.

Расчетная ячейка системы Zr-H-вакансия (Ti-H-вакансия) с концентрацией водорода  $\sim 6$  ат.% представляла собой блок элементарных ячеек чистого циркония (чистого титана)  $2 \times 2 \times 2$  с одним атомом водорода и вакансией (рис. 1а). Для изучения влияния концентрации водорода на его взаимодействие с вакансией в решетке циркония (титана) мы использовали расчетную ячейку в виде блока элементарных ячеек  $3 \times 3 \times 2$  с одной вакансией и одним атомом водорода (рис. 1б).

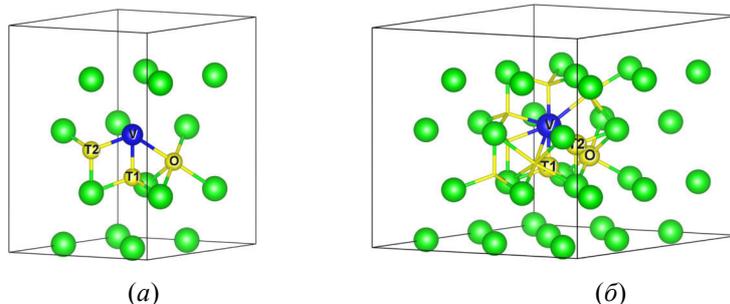


Рис. 1. Расчетные ячейки  $2 \times 2 \times 2$  (а) и  $3 \times 3 \times 2$  (б) системы Zr-H-вакансия. Зеленый атом - цирконий, синий атом - вакансия, желтый атом - водород. Литерами O и T обозначены октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно

**Результаты.** Энергия образования вакансий и энергия связи водорода в Zr и Ti представлены в Таблице 1. Из таблицы видно, что растворение водорода в металле уменьшает энергию образования вакансий на величину  $\sim 0,2-0,3$  эВ. При этом для обоих металлов наименьшая энергия образования вакансии наблюдается при формировании конфигурации  $H^{T2}$ -vac. В случае циркония уменьшение концентрации водорода в тетраэдрических междоузлиях приводит к уменьшению энергии образования вакансии, в случае титана аналогичная ситуация наблюдается для октаэдрической координации водорода.

Таблица 1

Энергия образования вакансий и энергия связи водорода с металлом [эВ]

Металл	Энергия образования вакансий				Энергия связи водорода				
	vac	$H^O$ -vac	$H^{T1}$ -vac	$H^{T2}$ -vac	$H^O$	$H^{T1}$	$H^O$ -vac	$H^{T1}$ -vac	$H^{T2}$ -vac
Zr									
$\sim 6$ ат.% Настоящая работа	2,228	2,018	2,094	1,935	0,488	0,505	0,676	0,639	0,797
Другие расчеты	2,096 [2]	1,887 [2]	1,960 [2]	1,811 [2]	0,549 [2]	0,609 [2]	0,601[2]	0,522 [2]	0,671 [2]
Эксперимент	$\geq 1,5$ [3]	-	-	-	-	0,66 [3]	-	-	-
$\sim 3$ ат.% Настоящая работа	2,239	2,048	1,964	1,916	0,526	0,545	0,717	0,657	0,853
Ti									
$\sim 6$ ат.% Настоящая работа	2,151	1,995	1,987	1,796	0,514	0,413	0,669	0,577	0,798
Другие расчеты	2,04[4]	1,712[4]	1,673[4]	-	-	-	-	-	-
Эксперимент	1,27[5]	1,824[5]	1,811[5]	-	-	-	-	-	-
$\sim 3$ ат.% Настоящая работа	2,179	1,948	2,021	1,866	0,484	0,414	0,715	0,572	0,726
Другие расчеты	2,04[4]	-	-	-	-	-	-	-	-

Согласно данным, представленным в таблице 1, образование вакансий в решетке металла приводит к усилению связи металл-водород. Кроме того, наибольшее увеличение энергии связи водорода наблюдается при его размещении в Т2 междоузлии. Уменьшение концентрации водорода и вакансий в металле приводит к увеличению энергии связи водорода в случае циркония, и как к уменьшению, так и к увеличению энергии связи водорода (в зависимости от его расположения) в случае титана.

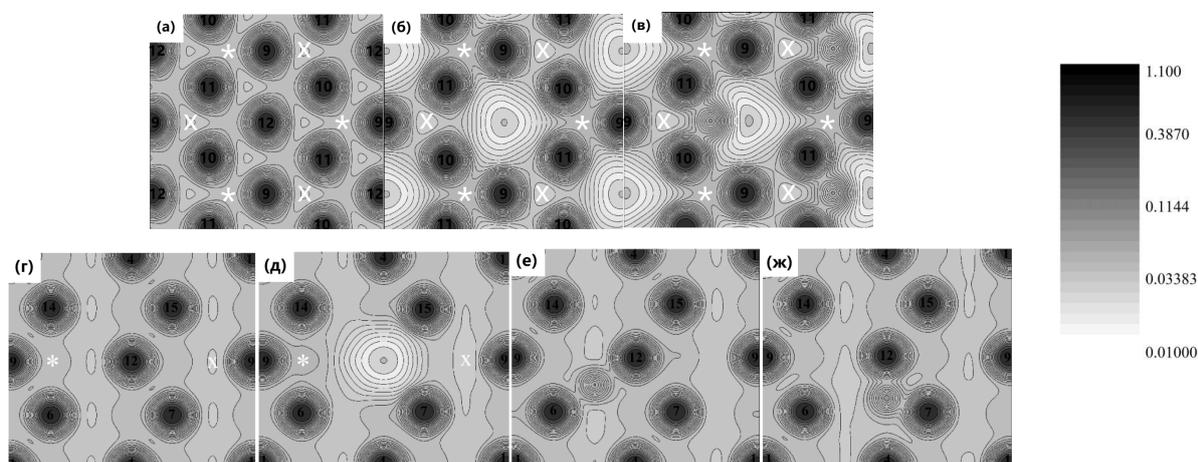


Рис. 2. Распределение электронной плотности для чистых Zr (а) и для систем Zr-вакансия (б) и Zr-H<sup>T2</sup>-вакансия (в) в плоскости (0001), и для чистого Zr (z) и систем Zr-вакансия (д), Zr-H<sup>O</sup> (е) и Zr-H<sup>T</sup> (ж) в плоскости (1120), проходящей через вакансии и атомы циркония и водорода, при концентрации дефектов ~ 6 ат.%. Шкала градации цвета задается в электрон/Бор<sup>3</sup>

В работе рассчитано распределение электронной плотности в чистом цирконии и системах Zr–vac и Zr–H–vac (рис. 2). На рис. 2 ясно видно, что водород вызывает значительное перераспределение электронной плотности металла. Вблизи этих комплексов наблюдается увеличение степени ковалентности связей в металле, что свидетельствует о формировании металл-водородной связи, значительная часть которой является с ковалентная составляющая. В случае системы Ti–H–vac картины распределения электронной плотности имеют схожий вид.

**Закключение.** Таким образом, растворение водорода в титане и цирконии ослабляет взаимодействие между атомами металла, способствуя образованию вакансий, и приводит к формированию устойчивых водород-вакансионных комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burke K., Wagner L.O. DFT in a nutshell // International Journal of Quantum Chemistry. – 2013. – V. 113., № 2. – pp. 96–108.
2. Svyatkin L.A., Koroteev Yu.M., Chernov I.P. Mutual influence of hydrogen and vacancies in  $\alpha$ -zirconium on the energy of their interaction with metal // Physics of the Solid State – 2017. – V. 60., № 1. – P. 10–19.
3. Rogers B.A., Atkins D.F. Zirconium-Columbium Diagram // Phys. Rev. – 1955. – V. 7. – pp. 1034–1048.
4. Connétable D., Huez J., First-principles study of diffusion and interactions of vacancies and hydrogen in hcp-titanium // J. Phys. Condens. Matter. – 2011. – V. 23. – № 18.
5. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu. Phase transformations in titanium hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. – 1996. – V. 21., №11. – pp. 1121-1124.