

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С АЛЬФА-ЦИРКОНИЕМ С ПРИМЕСЬЮ
НИОБИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Цзя Хаоцзюнь

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: haojunjia.phy@gmail.com

THE FEATURES OF THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH ALPHA-ZIRCONIUM WITH
NIUBIUM IMPURITY: FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS

Hao-Jun Jia

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: haojunjia.phy@gmail.com

***Abstract.** Understanding of the interaction of Nb with Zr-H at the microscopic level is very important for investigating and predicting the properties of the Zr-Nb-H system and hydrogen diffusion. This work presents the first-principle investigation of the atomic structure and energy of the Zr-Nb-H and Zr-H systems. It was found that adding Nb atoms to Zr-H systems increase the hydrogen binding energy in zirconium.*

Введение. Сплав Zr-1%Nb используются для изготовления оболочек топливных элементов ядерного реактора из-за их механических и защитных устойчивых свойств и низкого поперечного сечения рассеяния нейтронов [1, 2]. В процессе эксплуатации реактора в оболочках топливных элементов будет накапливаться водород, возникающий преимущественно в результате диссоциации воды в системе охлаждения реактора. Накопление водорода будет приводить к осаждению гидридов и вызывать охрупчивание материалов, их вздутие и другие нежелательные эффекты. При этом наличие различных примесей в цирконии может как ускорять, так и замедлять этот процесс. Целью данной работы является первопринципное исследование влияния примеси ниобия на взаимодействие водорода с цирконием.

Метод и детали расчета. Все расчеты в работе проводились в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных волн, реализованным в пакете программ VASP. Обменные и корреляционные эффекты рассматривались в рамках обобщенного градиентного приближения в форме Пердью-Берка-Эрнцера (PBE) [3]. Процесс самосогласования поля считался завершенным, когда разность энергий составляла меньше 10^{-4} эВ. Релаксация положений атомов в кристаллической решетке считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом, становились ниже 10^{-2} эВ/Å.

Результаты. На рис. 1 представлены расчётные ячейки системы Zr_{15} -Nb с указанием положений, занимаемых атомами Nb в ГПУ решетке Zr. Светло-зеленый и темно-зеленый шарики соответствуют атомам Zr и Nb, соответственно. В рассмотренных случаях концентрация атомов Nb в решетке Zr составляет $X = Nb/Zr \sim 7\%$. На рис. 2 представлены расчётные ячейки системы Zr_{36} Nb с указанием положений, занимаемых атомами Nb в ГПУ решетке Zr. Светло-зеленый и темно-зеленый шарики

соответствуют атомам Zr и Nb, соответственно. В рассмотренных случаях концентрация атомов Nb в решетке Zr составляет $X = \text{Nb}/\text{Zr} \sim 2,9\%$.

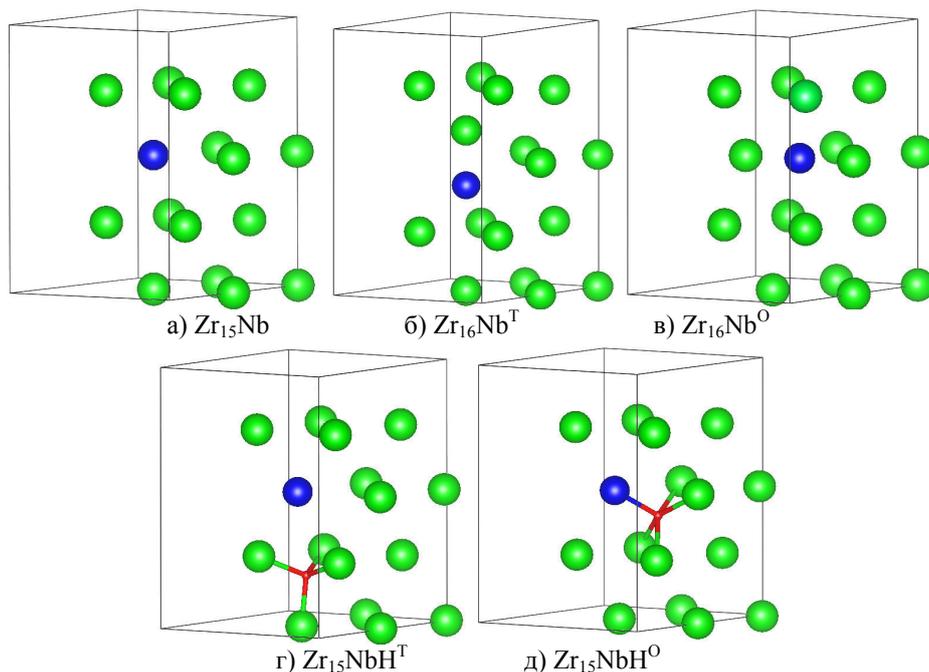


Рис. 1. Расчетные ячейки твердых растворов Zr_{15}Nb , $\text{Zr}_{16}\text{Nb}^T$, $\text{Zr}_{16}\text{Nb}^O$, $\text{Zr}_{15}\text{NbH}^T$, $\text{Zr}_{15}\text{NbH}^O$ с ГПУ структурой. Литерами O и T обозначены октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно

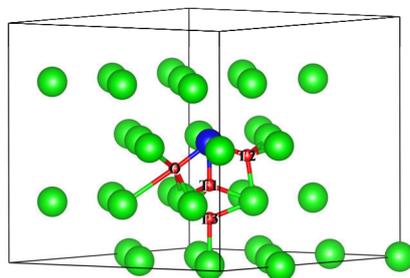


Рис. 2. Расчетная ячейка твердого раствора Zr_{35}Nb с указанием рассмотренных в настоящей работе междоузлий, занимаемых атомом водорода вблизи ниобия. Литерами O и T обозначены октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно

Чтобы выяснить влияние примеси Nb и H на атомный объем Zr, были вычислены постоянные решеток с различными координациями атомов H и Nb. Результаты расчетов приведены в таблице 1. В работе также рассчитаны энергии связи ниобия и водорода в решетке циркония:

$$\Delta E_{\text{Nb}} = \frac{x}{16} E(\text{Zr}_x) + \frac{y}{2} E(\text{Nb}_2) - E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y), \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{H}} = E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y) + \frac{z}{2} E(\text{H}_2) - E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H}_z), \quad (2)$$

где $E(\text{Zr}_x)$, $E(\text{Nb}_2)$, $E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y)$, $E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H}_z)$ – полные энергии чистых Zr и Nb и твердых растворов Zr_xNb_y и $\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H}_z$.

Согласно данным в таблице, энергия связи ниобия в цирконии имеет отрицательные значения, то есть необходимо сообщить энергию, чтобы внедрить атом ниобия в цирконий. При это ниобию

энергетически наиболее выгодно замещать атомы циркония, чем размещаться в междоузлиях его решетки. Из таблицы видно, что замещение атома циркония ниобием незначительно уменьшает параметры решетки (на величину $\sim 0,03 \text{ \AA}$). Однако растворение водорода приводит преимущественно к увеличению параметров решетки. Отметим, что наличие примеси ниобия усиливает связь водорода с цирконием. Уменьшение концентрации атомов водорода и ниобия в решетке циркония приводит к увеличению энергии связи водорода.

Таблица 1

Параметры решетки чистых Zr, Nb и систем Zr-Nb и Zr-Nb-H

Система	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\Delta E_{\text{Nb}}, \text{ эВ}$	$\Delta E_{\text{H}}, \text{ эВ}$
Nb ₂	3,251	3,281	-	-
Zr ₁₆	3,236	5,171	-	-
Zr ₁₅ Nb	3,211	5,171	-0,709	-
Zr ₁₆ Nb ^T	3,211	5,141	-3,215	-
Zr ₁₆ Nb ^O	3,189	5,650	-3,164	-
Zr ₁₅ NbH ^T	3,248	5,196	-	2,117
Zr ₁₅ NbH ^O	3,247	5,178	-	2,168
Zr ₃₆	3,243	5,196	-	-
Zr ₃₆ H ^T	3,236	5,337	-	2,347
Zr ₃₆ H ^O	3,241	5,340	-	2,247
Zr ₃₅ Nb	3,244	5,166	-0,913	-
Zr ₃₅ NbH ^O	3,241	5,341	-	2,733
Zr ₃₅ NbH ^{T1}	3,230	5,393	-	2,781
Zr ₃₅ NbH ^{T2}	3,243	5,186	-	2,774
Zr ₃₅ NbH ^{T3}	3,226	5,186	-	2,797

В работе рассчитано распределение валентного заряда в чистом цирконии и твердых растворах Zr₃₆H и Zr₃₅NbH. Установлено, что уровень электронной плотности между атомами H и Nb выше, чем между атомами H и Zr. Так плотность заряда между Nb и H на 36% выше, чем между Zr и H. Это свидетельствует о том, что ковалентная составляющая связи металл-водород в случае Nb и H больше, чем в случае атомов Zr и H. Отметим, что атом водорода в тетраэдрическом междоузлии сильнее связан с атомом ниобия, чем атом водорода в октаэдрическом междоузлии.

Заключение. Таким образом в настоящей работе было изучено из первых принципов влияние примеси ниобия на энергетику взаимодействия водорода с цирконием. Установлено, внедрение ниобия в решетку циркония приводит к усилению связи металл-водород за счет увеличения доли ковалентной составляющей связи металл-водород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang F., Gong H.R. First principles study of various Zr-H phases with low H concentrations // Int. Jour. Hydr. Ener. – 2012. – V. 37. – pp. 12393-12401.
2. Ponzoni L.M.E., Mieza J.I., Heras E.D.L., Domizzi G. Comparison of delayed hydride cracking behavior of two zirconium alloys // Int. Nucl. Mater. – 2013. – V. 439. – pp. 238-242.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77., №18. – pp. 3865-3868.