

**БАРЬЕРЫ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ (0001)  
АЛЬФА-ЦИРКОНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Л.А. Святкин, И.П. Чернов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: svyatkin@tpu.ru

**BARRIERS OF HYDROGEN DIFFUSION ON ALPHA-ZIRCONIUM (0001)  
SURFACE: A FIRST-PRINCIPLE STUDY**

L.A. Svyatkin, I.P. Chernov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: svyatkin@tpu.ru

***Annotation.** The theoretical study of hydrogen adsorption and diffusion on the Zr surface allows predicting the formation and accumulation of hydrides in zirconium alloys. The results of studying from the first principles the binding energy of the hydrogen atom and the diffusion barrier profiles for the hydrogen atom on the zirconium (0001) surface are presented. It has been found that hydrogen atoms occupy hcp and fcc sites on the zirconium surface. The diffusion barriers for the hydrogen atom on the zirconium (0001) surface are 0,29 – 0,35 eV.*

Сплавы циркония используются в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов водо-водяных ядерных реакторов на тепловых нейтронах и подвергаются в процессе эксплуатации воздействию со стороны водорода, образующегося в системе охлаждения и в активной зоне ядерных реакторов. Растворение и накопление водорода в сплавах циркония приводит к заметному снижению пластических и других эксплуатационных свойств материала в результате водородного охрупчивания [1]. Теоретическое исследование из первых принципов процессов адсорбции и диффузии водорода на поверхности *Zr* позволяет выявить механизмы гидрирования конструкционных материалов и, следовательно, прогнозировать образование и накопление гидридов в сплавах циркония. Целью настоящей работы является изучение из первых принципов особенностей процесса диффузии водорода на поверхности (0001) циркония.

Самосогласование полной энергии кристалла выполнялось в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [2], реализованным в пакете программ AVINIT [3]. Энергия обрезания при разложении по базису плоских волн составляла 810 эВ. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью–Бурке–Ернцерхофа [4]. В работе самосогласование электронной плотности считалось достигнутым, когда сходимость полной энергии кристалла составляла ~ 0,03 мэВ. Поверхность (0001) циркония моделировалась повторением пленок, состоящих из шести атомных слоев, разделенных вакуумной областью толщиной 26 Å, которая проверена на достаточную сходимость. Концентрация водорода на поверхности металла составляла 1 атом Н на 4 атома *Zr*, для этого использовалась суперячейка пленки размером 2×2×3 элементарных ячеек ГПУ *Zr*. Положения атомов *Zr* в верхних трех слоях были отрелаксированы (силы, действующие на атомы *Zr* в этих слоях, составляли менее 3 мэВ/Å). При расчете профилей диффузионных барьеров для атома водорода на поверхности циркония использовался метод упругой ленты.

В работе рассчитаны и проанализированы энергии связи водорода во всех возможных междоузлиях на поверхности (0001) циркония [5]. Установлено, что

энергетически выгодными междоузлиями для атома водорода являются ГПУ и ГЦК пустоты. В связи с этим в работе рассмотрены только диффузионные скачки атома водорода между ГЦК в ГПУ пустотами как напрямую, так и через промежуточное междоузлие (М), находящееся между этими пустотами. Результаты расчета энергии активации диффузионных скачков (высоты диффузионных барьеров) представлены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что энергия активации диффузии водорода на поверхности (0001) циркония варьируется в диапазоне 0,29 – 0,35 эВ. Из анализа результатов следует, что высота диффузионного барьера при переходе атома водорода из ГЦК в ГПУ пустоту ниже на 60 мэВ, чем обратно. Отметим, что, если атомы водорода движутся через промежуточное междоузлие М, то высота диффузионного барьера ниже. Это связано с тем, что при движении атома водорода через междоузлие М находящиеся на поверхности атомы циркония, ближайšie к атому водорода, смещаются сильнее, что, в свою очередь, приводит к незначительному уменьшению высоты диффузионных барьеров.

*Таблица 1 – Энергия активации (высота диффузионных барьеров) диффузионных скачков атома водорода на поверхности (0001) циркония*

Диффузионный скачок	Энергия активации, эВ
ГПУ→ГЦК	0,354
ГПУ→М→ГЦК	0,332
ГЦК→ГПУ	0,294
ГЦК→М→ГПУ	0,290

В работе из первых принципов рассчитаны энергии связи атома водорода на поверхности (0001) циркония. Установлено, что атомы водорода на поверхности циркония занимают ГПУ и ГЦК пустоты. Изучены профили диффузионных барьеров для атома водорода между ГПУ и ГЦК пустотами. Величина диффузионных барьеров составляет 0,29 – 0,35 эВ.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – vol. 36. – Pp.8619–8629.
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – vol. 88. – no. 8. – Pp. 085117(1-10).
3. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> (дата обращения: 25.12.2019)
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – vol. 77. – no. 18. – Pp. 3865–3868.
5. Zhang P., Wang S., Zhao J., He C., Zhang P. First-principles study of H<sub>2</sub> adsorption and dissociation on Zr(0001) // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – vol. 418. – Pp. 159–164.