

**ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА  
С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb**

С.О. Огнев

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [sool@tpu.ru](mailto:sool@tpu.ru)

**INFLUENCE OF THE SECTION BORDER ON THE INTERACTION OF HYDROGEN  
WITH METAL LAYERS Zr / Nb**

S.O. Ognev

Scientific Supervisor: PhD, L.A. Svyatkin

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

E-mail: [sool@tpu.ru](mailto:sool@tpu.ru)

***Abstract.** We present the results of a first-principle study of the position and binding energy of hydrogen atoms in the atomic layers of a Zr/Nb layered structure using the electron density functional theory. They are located near the interface between the layers of various metals of the structure. An increase in the hydrogen binding energy in zirconium and niobium of the layered structure is established compared with the hydrogen binding energy in zirconium and niobium metals. An increase in the number of Zr/Nb layers from 4 to 7 for zirconium and from 9 to 10 for niobium leads to an increase in the hydrogen binding energy.*

**Введение.** Сплавы на основе циркония широко используют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в водо-водяных ядерных реакторах на тепловых нейтронах. В процессе эксплуатации эти сплавы подвергаются интенсивному воздействию со стороны водорода, накопление которого в материалах приводит к их водородному охрупчиванию и, как следствие, снижению срока службы изделий. Для увеличения срока эксплуатации материалов на поверхность изделий наносят различные защитные покрытия. Одними из перспективных среди таких покрытий являются многослойные структуры из чередующихся слоев циркония и ниобия. Такая структура, в первую очередь, интересна способностью к саморегенерации, проявляющейся в миграции дефектов в область границы раздела между слоями. Целью данной работы является выявление влияния границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb на энергию связи водорода в ниобии и цирконии.

**Метод и детали расчета.** В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [1] с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [2], выполненные в пакете программ ABINIT [3]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы цирконий-ниобий-водород. Релаксация считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек 3×3×1 всей зоны

Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 410 эВ.

**Результаты и выводы.** На рис. 1. представлены две расчетные ячейки с различным количеством слоев Nb и Zr. В работе были рассчитаны энергии связи водорода в междуузлиях решеток циркония и ниобия (рис. 2), близких к границе раздела по формулам

$$E_{\text{связи}} = 36E(\text{Zr}) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Zr}_{36}\text{H}) \quad (1)$$

$$E_{\text{связи}} = 36E(\text{Nb}) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Nb}_{36}\text{H}) \quad (2)$$

$$E_{\text{связи}} = E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H}) \quad (3)$$

где  $E(\text{Zr})$  и  $E(\text{Nb})$  – полная энергия, приходящаяся на один атом чистого циркония и ниобия, соответственно;  $E(\text{H}_2)$  – полная энергия молекулы водорода;  $E(\text{Zr}_{36}\text{H})$  – полная энергия решетки циркония при нахождении в ней атома водорода;  $E(\text{Nb}_{36}\text{H})$  – полная энергия решетки ниобия при нахождении в ней атома водорода;  $E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y)$  – полная энергия многослойной структуры;  $E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H})$  – полная энергия многослойной структуры при нахождении в ней атома водорода;  $x$  – количество атомов циркония;  $y$  – количество атомов ниобия.

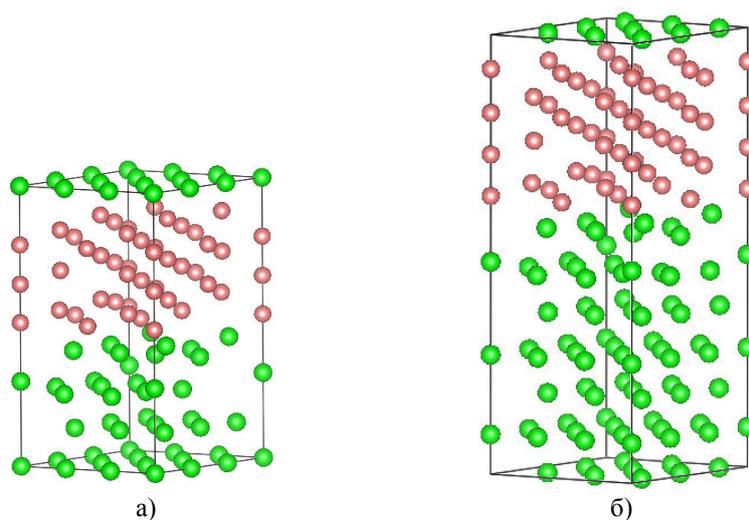


Рис. 1. Расчетные ячейки слоистых структур  $\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}$  (а) и  $\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}$  (б).

Зелёные шарики – атомы циркония, розовые шарики – атомы ниобия

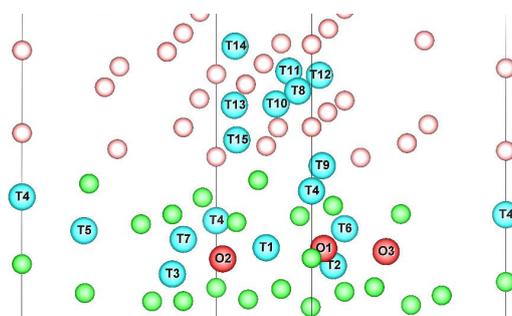


Рис. 2. Положения атома водорода в слоистой структуре  $\text{Zr}_x\text{Nb}_y$

Зелёные шарики – атомы циркония, розовые шарики – атомы ниобия, красные и голубые шарики – занимаемые атомом водорода октаэдрические и тетраэдрические междуузлия, соответственно

В работе вычислена энергия связи водорода в соединениях  $Zr_{36}H$  и  $Nb_{36}H$ : в тетраэдрическом междоузлии в цирконии ее величина составляет 0,459 эВ, в октаэдрическом – 0,409 эВ, в тетра- и отквэдрических междоузлиях решетки ниобия – 0,380 и 0,160 эВ, соответственно. Рассчитанные значения хорошо согласуются с результатами работ [4, 5]. Установлено, что октаэдрическая координация водорода в ниобии является метастабильной, то есть даже небольшие смещения из центра междоузлия приводят к возникновению сил, сдвигающих атом водорода в ближайшее тетраэдрическое междоузлие. В связи с этим октаэдрическая координация водорода в ниобии в дальнейшем не рассматривалась в рамках данной работы.

Таблица 1

Энергия связи водорода слоистых структурах  $Zr_xNb_yH$

Междоузлие в цирконии	Энергия связи в цирконии $Zr_{36}Nb_{36}$ , эВ	Энергия связи в цирконии $Zr_{63}Nb_{40}$ , эВ	Междоузлие в ниобии	Энергия связи в ниобии $Zr_{63}Nb_{40}$ , эВ
O1	0,661	0,970	T8	0,349
O2	0,483	0,758	T9	0,768
O3	0,563	0,800	T10	0,498
T1	0,770	1,007	T11	0,477
T2	0,550	0,822	T12	0,517
T3	0,355	0,656	T13	0,554
T4	0,530	0,816	T14	0,488
T5	0,463	0,788	T15	0,713
T6	0,803	1,035		
T7	0,306	0,653		

В таблице 1 представлены данные об энергии связи водорода с металлами в каждом из междоузлий, представленных на рис. 2. Максимальные значения энергии связи водорода составляют 1,035 эВ в T6 и 0,970 эВ в O1 междоузлиях циркония и 0,768 эВ в T9 междоузлии ниобия. Минимальные значения  $E_{связи}$  для циркония – 0,653 эВ в T7 и 0,758 эВ в O2 междоузлиях, для ниобия – 0,349 эВ в T8 междоузлии. Установлено, что вблизи границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb наблюдается повышение энергии связи водорода  $E_{связи}$  с металлами по сравнению с положениями вдали от нее. Так для октаэдрических междоузлий в цирконии оно составляет от 0,349 эВ до 0,561 эВ, для тетраэдрических – от 0,194 до 0,576 эВ; для тетраэдрических междоузлий в ниобии – от 0,097 эВ до 0,388 эВ. Уменьшение  $E_{связи}$  на 0,031 эВ наблюдается только в T8 междоузлии ниобия. Увеличении количества слоев с 4 до 7 для циркония и с 9 до 10 для ниобия приводит к увеличению  $E_{связи}$  на 0,233 – 0,347 эВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 085117(1-10).
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
3. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 27.01.20.
4. Domain C. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties / C. Domain, R. Besson, A. Legris. // Acta Materialia. – 2002. – V. 50 – P. 3513-3526.
5. Wang F. First principles study of various Zr-H phases with low H concentrations / F. Wang, H.R. Gong. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 12393-12401.