

УДК 538.91:538.97

**ДИФФУЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

С.О. Огнев, Л.А. Святкин

Научный руководитель: к.т.н., Р.С. Лаптев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: sool@tpu.ru

**DIFFUSION BARRIERS FOR A HYDROGEN ATOM NEAR THE SECTION BETWEEN Zr/Nb
METAL LAYERS: FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS**

S.O. Ognev, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: Ph.D., R.S. Laptev

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

E-mail: sool@tpu.ru

Abstract. *We present the results of ab initio study of hydrogen migration paths in Zr layers of a layered Zr / Nb structure using the electron density functional theory. It was found that the height of the diffusion barriers near the interface decrease for the considered diffusion jumps. The length of the diffusion jumps varies ambiguously depending on the shifts of zirconium atoms from the ideal lattice sites as a result of its distortion near the interface.*

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 [1]. 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, которые интересны способностью к саморегенерации, проявляющейся в миграции дефектов в область границы раздела. Атом водорода, диффундирующий в кристаллической решетке металла, взаимодействует с дефектами решетки, подразделяющимися на равновесные (вакансии, атомы в междоузлиях) и неравновесные (границы зерен, дислокации, включения инородных фаз и т.п.). Наличие границы раздела следует считать комплексом равновесных дефектов, который приводит к изменению энергетических характеристик диффузионных барьеров даже при использовании простейшей теории диффузии. Целью данной работы является выявление влияния границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb на профили диффузионных барьеров атома водорода в слое цирконии.

Метод и детали расчета. Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [2]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Берка и Эрнцехофа [3]. Работы

выполнялась в пакете программ ABINIT [4]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы цирконий-ниобий-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек $3 \times 3 \times 1$ всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ. Для расчета профиля диффузионного барьера использовался метод упругой ленты.

Результаты и обсуждения. В работе рассматривались пути диффузии атома водорода в цирконии, изображенные на рис. 1. Профили диффузионных барьеров были рассчитаны в цирконии, так как согласно нашим расчетам энергии связи водорода в слоях циркония заметно выше, чем в слоях ниобия. Высота диффузионного барьера определяется как разность между энергиями системы при различных положениях атома водорода. Формулы для расчета профилей диффузионных барьеров в цирконии и слоистой структуре:

$$E = E_i(\text{Zr}_{36}\text{H}) - E_0(\text{Zr}_{36}\text{H}), \quad (1)$$

$$E = E_i(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H}) - E_0(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H}), \quad (2)$$

где $E_0(\text{Zr}_{36}\text{H})$ и $E_0(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H})$ – энергии систем цирконий–водород и цирконий–ниобий–водород, соответственно, когда атом водорода находится в исходном междоузлии перед диффузионным скачком, $E_i(\text{Zr}_{36}\text{H})$ и $E_i(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H})$ – энергии систем цирконий–водород и цирконий–ниобий–водород, соответственно, когда атом водорода находится в i -ом положении диффузионного скачка. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

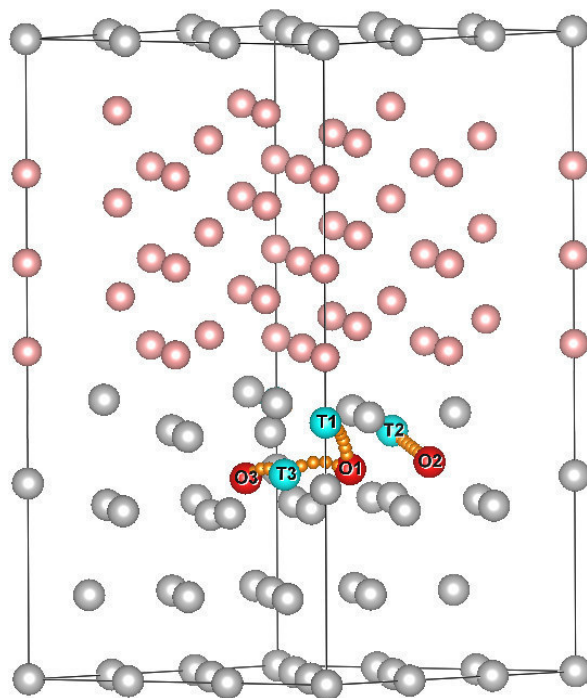


Рис. 1. Пути диффузии водорода в многослойной структуре $\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H}$.

Серым и розовым показаны атомы циркония и ниобия, соответственно, красным и голубым показаны, соответственно, окта- и тетраэдрические междоузлия, оранжевым показаны промежуточные позиции атома водорода

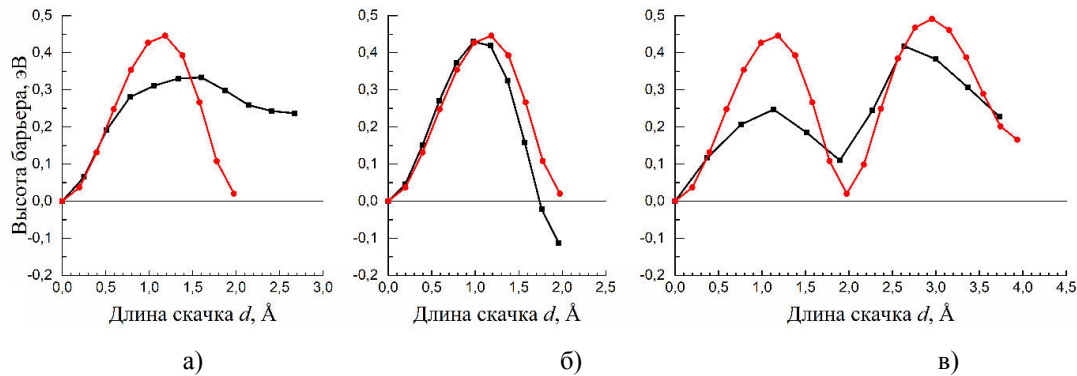


Рис. 2. Профили диффузионных барьеров в слое циркония слоистой структуры Zr/Nb, показаны черным, и в чистом цирконии, показаны красным: а) диффузия из O1 в T1 междуузлия; б) Диффузия из O2 в T2 междуузлия; в) диффузия из O1 в O3 междуузлия через промежуточное T3 междуузлие

В работе установлено, что длина диффузионных скачков для большинства рассмотренных случаев в слое циркония слоистой структуры Zr/Nb меньше на величину не более 6%, чем в чистом цирконии. Исключением являются диффузионный скачок между O1 и T1 междуузлиями, длина скачка которого в слое циркония слоистой структуры Zr/Nb на 35% больше, чем в чистом цирконии. Это обусловлено сильным искажением решётки циркония в результате релаксации вблизи границы раздела, что приводит к ситуации, когда тетраэдрическое междуузлие перестает быть таковым и становится одним из энергетически выгодных положений для атома водорода на границе раздела между цирконием и ниобием. Выявлено уменьшение высоты диффузионных барьеров на 25% для диффузионного скачка O1-T1, 4% для O2-T2, 44 % для O1-T3 и 34% для T3-O3. Это обусловлено значительным смещением атомов циркония к границе раздела в слоистой структуре Zr/Nb.

Заключение. В работе выполнены первопринципные расчеты профилей диффузионных барьеров для атома водорода в слое циркония многослойной структуры Zr/Nb. Установлено, что вблизи границы раздела высота диффузионных барьеров уменьшается вплоть до 44% для рассмотренных диффузионных скачков. Длина диффузионных скачков изменяется неоднозначно в зависимости от смещения атомов циркония из узлов идеальной решетки в результате ее искажения вблизи границы раздела.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McRae G.A., Coleman C.E., Leitch B.W. The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys / G.A. McRae // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – P. 130–143.
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 25.02.2021)