

УДК 539.2:548.4

Особенности взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и ниобииД.А. Картавый

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dak110@tpu.ru

Features of the interaction of hydrogen with vacancies in alpha zirconium and niobiumD.A. Kartavyu

Scientific Supervisor: PhD, L.A. Svyatkin

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

E-mail: dak110@tpu.ru

Abstract. *The results of a first-principles study of the position and binding energy of hydrogen atoms near vacancies in Zr/Nb metals using the density functional theory are presented. The hydrogen atoms occupy tetrahedral and octahedral interstitial sites near the vacancy in metal lattice. It was revealed that the tetrahedral sites for hydrogen near the vacancy in niobium are unstable. In a zirconium lattice near a vacancy, it is energetically more preferable for a hydrogen atom to occupy an interstitial site in the basal plane.*

Key words: *hydrogen, vacancy, metal, first-principles calculation*

Введение

Водородное охрупчивание и радиационные повреждения являются одними из наиболее значимых факторов, ограничивающих срок службы материалов в системах водородной и ядерной энергетики. В связи с этим разработка материалов с повышенной стойкостью к воздействию водорода и радиационным повреждениям остается актуальной задачей. Одним из перспективных подходов является разработка функционально-градиентных материалов. Это однофазные или композитные материалы, состав или структура которых изменяется непрерывно или поэтапно, что приводит к локальным изменениям свойств в одном или нескольких направлениях. Изменяя свою микроструктуру, они могут достигать определенных физических и механических свойств, включая повышенную эффективность поглощения дефектов и улучшенную динамику диффузии. Разработка таких материалов на основе наноструктурированных металлических слоев Zr/Nb на подложке из циркониевого сплава Zr1%Nb открывает новые возможности для создания материалов, способных функционировать в экстремальных условиях. Целью данной работы является определение особенностей взаимодействия водорода с вакансиями в решетках Zr и Nb.

Экспериментальная часть

В работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных волн с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE [1], выполненные в пакете программ ABINIT [2]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке систем цирконий-водород вакансия и ниобий-водород вакансия. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мЭВ/Å. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ. Расчетные суперячейки представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ и ОЦК решеток 3×3×2 для циркония и ниобия соответственно. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k -точек 6×6×6 и 6×6×9 неприводимой части зоны Бриллюэна для циркония и ниобия соответственно.

Результаты

На рис. 1 представлены расчетные ячейки циркония и ниобия. Для исследования взаимного влияния водорода и вакансий на энергетику их взаимодействия с цирконием и ниобием были рассчитаны энергия связи водорода E_H с Zr и Nb, системами Zr-vac и Nb-vac:

$$E_H = E(Me_{N-x}) + \frac{1}{2}E(H_2) - (Me_{N-x}H), \quad (1)$$

энергия образования вакансий E_{vac} в Zr и Nb, в системах Zr-H и Nb-H:

$$E_{vac} = E(Me_{N-x}) - \frac{N-x}{N}E(Me_N) \quad (2)$$

$$E_{vac} = E(Me_{N-x}H) + \frac{x}{N}E(Me_N) - E(Me_NH) \quad (3)$$

и энергия связи водорода с вакансиями E_{H-vac} в цирконии и ниобии:

$$E_{H-vac} = E(Me_NH) + E(Me_{N-x}) - E(Me_N) - E(Me_{N-x}H), \quad (4)$$

где $E(Me_N)$, $E(Me_NH)$, $E(Me_{N-x})$ и $E(Me_{N-x}H)$ – полные энергии, соответственно, чистых металлов и систем Me-H, Me-vac и Me-H-vac с концентрацией вакансий x/N (x и N – количество вакансий и узлов решетки в расчетных ячейках, соответственно), $E(H_2)$ – энергия молекулы водорода.

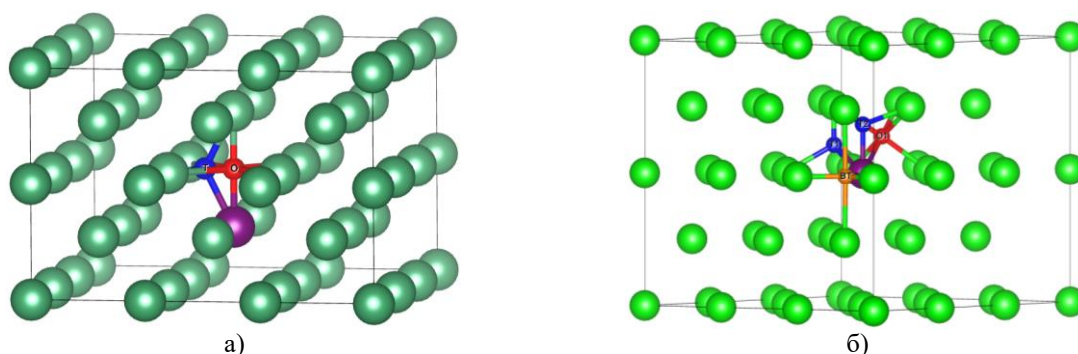


Рис. 1. Расчетные ячейки систем ниобия (а) и циркония (б). Синим цветом показаны тетраэдрические междоузлия идеальных решеток, красным – октаэдрические, оранжевым – положение в базальной плоскости. Фиолетовым цветом обозначено место образования вакансии

Результаты расчетов приведены в табл. 1. В таблице отсутствуют данные о системах Nb-vac-H^{T1} и Zr-vac-H^{T1}, так как они являются неустойчивыми. При релаксации решетки ниобия с вакансией атом водорода из тетраэдрического междоузлия смещается в октаэдрическое. В решетке циркония с вакансией атом водорода в результате релаксации уходит из междоузлия Т1 в ближайшее положение ВТ в базальной плоскости.

Таблица 1

Энергии связи водорода, энергии образования вакансии и водород-вакансионного комплекса в ниобии и цирконии

Система	E_H , эВ	E_{vac} , эВ	E_{H-vac} , эВ
Nb-vac	–	2,851	–
Zr-vac	–	2,046	–
Nb-H ^O	0,020	–	–
Nb-H ^{T1}	0,398	–	–
Zr-H ^O	0,392	–	–
Zr-H ^{BT}	0,332	–	–
Zr-H ^{T2}	0,462	–	–
Nb-vac-H ^O	0,675	2,196	0,655
Zr-vac-H ^O	0,639	1,798	0,248
Zr-vac-H ^{BT}	0,661	1,717	0,329
Zr-vac-H ^{T2}	0,572	1,936	0,110

Из табл. 1 видно, что наличие вакансии в решетке увеличивает энергию связи водорода с металлами. Благодаря вакансии октаэдрическое междоузлие для водорода в ниобии перестает быть метастабильным. Растворение водорода в решетке металла уменьшает энергию образования вакансии в ней. Водороду энергетически выгодно формировать комплексы с вакансией, энергия связи водорода с вакансией варьируется от 0,110 до 0,329 эВ в цирконии и составляет 0,655 эВ в ниобии.

На рис. 2 представлено распределение валентной электронной плотности в системах Nb-vac-H и Zr-vac-H. Из рис. 2 видно, что водород уменьшает объем вакансии. Также водород уменьшает электронную валентную плотность в вакансии.

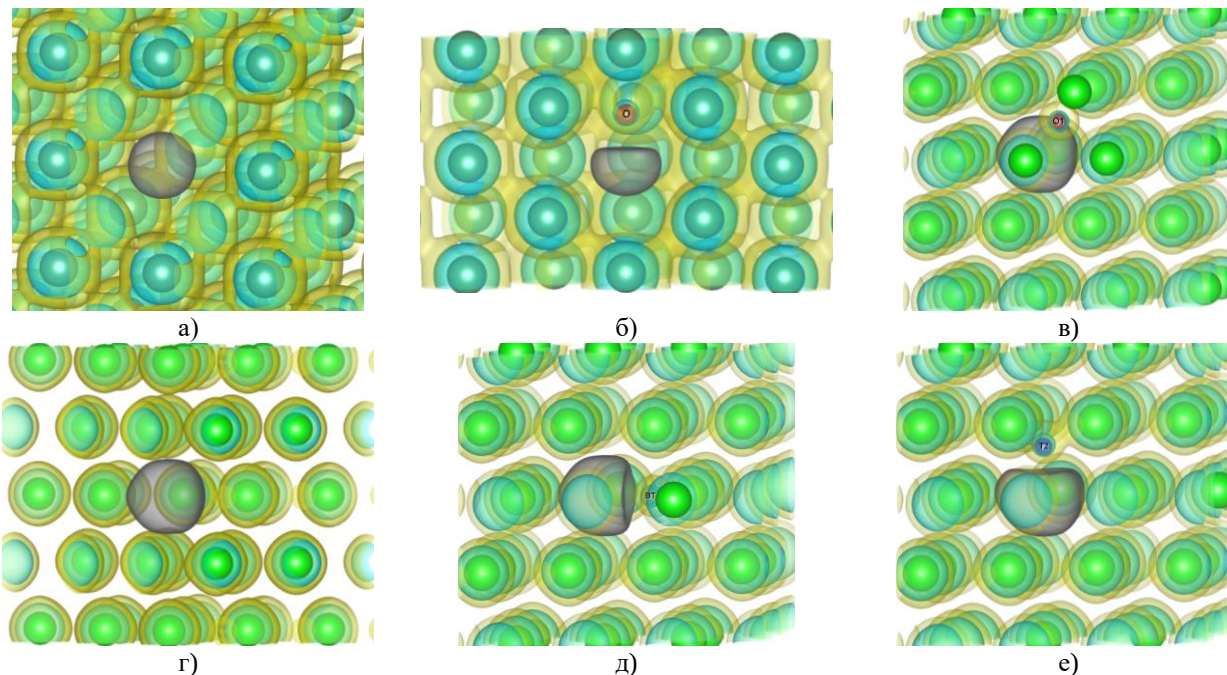


Рис. 2. Распределение электронной валентной плотности в системах с вакансией и водородом: Nb-vac (а), Nb-vac-H⁰ (б), Zr-vac-H^{0.1} (в), Zr-vac (г), Zr-vac-H^{0.4} (д), Zr-vac-H¹ (е). Значениям электронной плотности 0,01, 0,04 и 0,1 эл/Å³ соответствуют изоповерхности серого, желтого и голубого цветов

Заключение

В работе проведено первопринципное исследование особенностей взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и ниобии. Вблизи вакансии в ниобии тетраэдрические междоузлия для водорода являются неустойчивыми. В решетке циркония вблизи вакансии атому водорода энергетически наиболее выгодно занимать междоузлие в базальной плоскости. Показано, что наличие вакансии в решетках ниобия и циркония увеличивает энергию связи водорода с металлами. Растворение водорода в ниобии и цирконии уменьшает энергию образования вакансии в них. В работе исследовано распределение валентной электронной плотности вблизи водород-вакансионных комплексов. Показано, что водород уменьшает объем вакансии. Также водород уменьшает электронную валентную плотность в вакансии.

Список литературы

1. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
2. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 27.01.20.