

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В АЛЬФА-ЦИРКОНИИ

Л.А. Святкин, И.П. Чернов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: svyatkin@tpu.ru

TEMPERATURE DEPENDENCE OF HYDROGEN DIFFUSION COEFFICIENT IN ALPHA-ZIRCONIUM

L.A. Svyatkin, I.P. Chernov

National Research Tomsk Polytechnic University

Annotation. *A scheme is proposed for calculating the diffusion coefficient, taking into account the contribution of all possible migration paths. The temperature dependence of the diffusion coefficients of hydrogen along the hexagonal axis (D_z) and in the basal plane (D_{xy}) of the zirconium lattice is calculated. It has been found that an increase in temperature leads to a decrease in the D_z/D_{xy} ratio of the coefficients.*

Введение.

Сплавы циркония используются в качестве конструкционных материалов оболочек теплоделяющих элементов водо-водяных ядерных реакторов на тепловых нейтронах. В процессе эксплуатации они подвергаются воздействию со стороны водорода. Знания особенностей процессов диффузии водорода в цирконии при концентрациях водорода близких к его максимальному пределу растворимости (~ 6 ат.%) являются фундаментом для изучения формирования стабильных и метастабильных гидридных фаз. В ГПУ решетке α -Zr можно выделить несколько неэквивалентных друг другу направлений диффузионных скачков атомов водорода [1], и, хотя определяющую роль в скорости миграции водорода играют низкоэнергетические барьеры, с ростом температуры в процесс диффузии будут «включаться» и высокоэнергетические диффузионные скачки. Целью настоящей работы является разработка схемы расчета температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в ГПУ решетке циркония с учетом вклада всех диффузионных барьеров при концентрациях водорода ~ 6 ат.%.

Метод и детали расчета.

Самосогласование полной энергии кристалла выполнялось в рамках теории функционала электронной плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн, реализованном в пакете программ FLEUR [2]. Детали и параметры расчета представлены в работе [1]. Согласно теории переходного состояния, учитывая, что масса водорода много меньше массы циркония, и энергия нулевых колебаний атома водорода в междоузлиях решетки циркония сопоставима с энергией тепловых колебаний в диапазоне температур 300–800 К, коэффициент диффузии водорода в решетке циркония может быть выражен через температуру T как

$$D = \frac{n}{6} d^2 \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_a - \frac{h\nu}{2}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где E_a – высота диффузионного барьера; k_B – постоянная Больцмана; n – количество возможных однотипных переходов из рассматриваемого междоузлия; d – длина диффузионного скачка; ν – частота нулевых колебаний атома водорода в междоузлии. Параметры диффузионных скачков, используемые в настоящей работе для вычисления коэффициентов диффузии, представлены в работе [1].

В работе показано, что в случае, когда диффузионные скачки осуществляются из одного междоузлия в другое посредством двух диффузионных скачков, осуществляемых параллельно друг другу, то суммарный коэффициент диффузии определяется как сумма коэффициентов диффузии для каждого такого скачка. Если диффузионные скачки

осуществляются посредством двух последовательно идущих диффузионных скачков, то суммарный коэффициент диффузии обратен сумме величин обратных коэффициентам диффузии для каждого скачка. Для оценки суммарного коэффициента диффузии в качестве элементарного перемещения атома водорода в решетке циркония рассмотрено перемещение на величину постоянной решетки.

Результаты и обсуждение.

Результаты расчетов температурной зависимости коэффициента диффузии водорода в α -фазе циркония представлены на рис. 1а. Рассчитанные зависимости коэффициентов диффузии водорода вдоль гексагональной оси (D_z) и в базальной плоскости (D_{xy}) ГПУ решетки циркония хорошо согласуются с результатами экспериментов [3, 4] в диапазоне температур 530–670 К. Расхождения при высоких температурах объясняются тем, что в наших расчетах не учитывались тепловое расширение решетки и смещения атомов циркония в процессе диффузионного скачка атома водорода. На рис. 1б представлена зависимость отношения D_z/D_{xy} . Видно, что с ростом температуры это отношение уменьшается, что обусловлено ростом вклада в скорость диффузии водорода высокоэнергетических барьеров в базальной плоскости при повышении температуры.

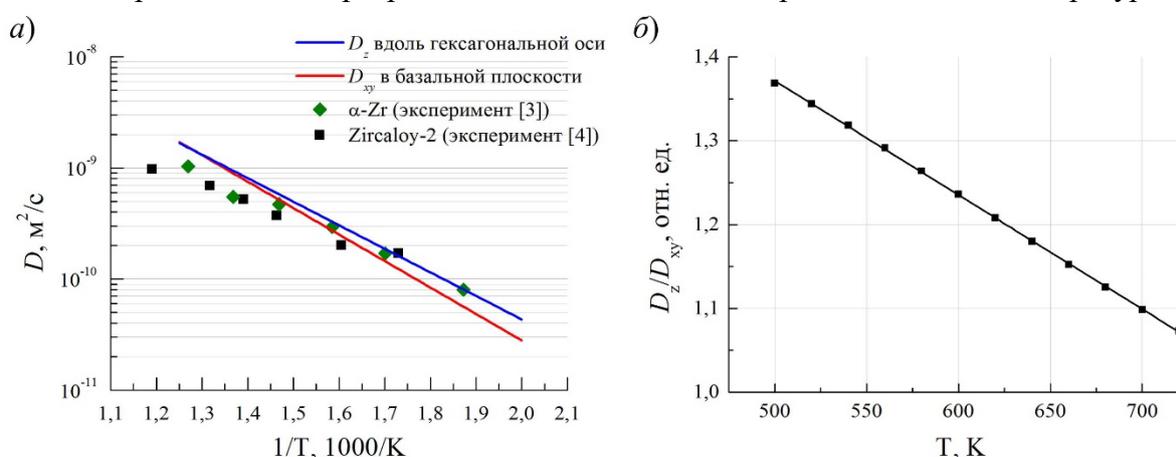


Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии (а) и отношения коэффициентов диффузии вдоль гексагональной оси и в базальной плоскости (б) от температуры

Заключение.

В работе предложена схема расчета коэффициентов диффузии водорода в ГПУ решетке циркония. По предложенной схеме рассчитана из первых принципов температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода вдоль гексагональной оси и в базальной плоскости ГПУ решетки циркония при концентрациях водорода ~ 6 ат.%. Результаты расчетов хорошо согласуются с результатами экспериментов в диапазоне температур 530–670 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svyatkin L.A., Koroteev Yu.M., Chernov I.P. First principle calculations of diffusion barriers for hydrogen in α -zirconium // Advanced Materials Research. – 2015. – vol. 1084. – P. 133–137.
2. Welcome – FLEUR [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.flapw.de/MaX-4.0/> (дата обращения 25.05.20).
3. Gulbransen E.A., Andrew J. Diffusion of hydrogen and deuterium in high purity zirconium // Journal of The Electrochemical Society. – 1954. – vol. 101. – P. 560–566.
4. Mallet M.W., Albrecht W.M. Low-pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium // Journal of the Electrochemical Society. – 1957. – vol. 104. – P. 142–146.