

УДК 538.91:54-165.3

**Взаимодействие водорода с поверхностью Cr
и границей раздела Cr/Zr: первопринципные расчёты**

Д.Б. Врублевский

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dbv2@tpu.ru

**Hydrogen interaction with the Cr surface
and the Cr/Zr interface: first-principles studies**

D.B. Vrublevskii

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D, L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dbv2@tpu.ru

Abstract. We performed an *ab initio* study of the interaction of hydrogen atoms with the Cr surface and the Cr/Zr interface. Hydrogen binding energy and lattice parameters were calculated by the pseudopotential method performed in ABINIT package. The presence of strong hydrogen-metal bonding was shown based on the positive value of binding energy. The hydrogen barrier properties of Cr layers were proved through the comparison of hydrogen binding energy values in the bulk and at the surface/interface.

Key words: zirconium, chromium, hydrogen, first-principles calculation

Введение

Сплавы на основе циркония являются одними из основных конструкционных материалов, применяемых для построения функциональных частей активной зоны реакторов с водяным охлаждением, благодаря уникальному сочетанию подходящих эксплуатационных параметров циркония с низким сечением захвата тепловых нейтронов. Коррозия материалов вследствие окисления в воде активной зоны и наводороживание приводят к деградации циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов – влияние этих факторов настолько значительно, что именно оно приводит к фатальным последствиям в ходе аварии ядерного реактора с потерей теплоносителя или аварии вследствие внезапного увеличения реактивности. Перспективное решение в области защиты изделий из циркония от окисления и наводороживания – хромовые покрытия, следовательно, требуется всестороннее исследование взаимодействия водорода с хромом и цирконием [1]. Целью настоящей работы является первопринципное изучение особенностей взаимодействия атомов водорода с поверхностью Cr и границей раздела фаз Cr/Zr.

Экспериментальная часть

Для выполнения расчётов был применён аппарат теории функционала электронной плотности, реализованный в пакете программ ABINIT [2]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [3]. Расчетная суперячейка состояла из шестислойной плёнки Zr(002) из 42 атомов и двенадцатислойной плёнки Cr(111) из 48 атомов, а также слоя вакуума размером ~ 10 Å для предотвращения взаимодействия атомов соседних расчётных ячеек, её параметры a_{cell} и c_{cell} составляют 8,205 Å и 34,197 Å соответственно. Релаксация атомов металлов проводилась в трех атомных слоях на поверхности Cr и в ближайших к границе раздела трех атомных слоях Zr и Cr; атом H занимал либо октаэдрическое (O), либо

тетраэдрическое (Т) междоузлие. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 5 мэВ/Å.

Энергия связи водорода на поверхности Cr и на границе раздела Cr/Zr в системе $Zr_{42}Cr_{48}$ рассчитывалась по формуле:

$$E_b = E_{Me_nH} - \frac{1}{2} \cdot E_{H_2} - E_{Me_n},$$

где E_{Me_nH} – полная энергия пленки $Zr_{42}Cr_{48}H$, твердого раствора Zr_nH или Cr_nH ; E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода; E_{Me_n} – полная энергии пленки $Zr_{42}Cr_{48}$, чистого Zr или Cr.

Результаты

Для изучения взаимодействия адсорбированного атома водорода с поверхностью Cr было рассмотрено четыре неэквивалентных положения адсорбции атома водорода на поверхности Cr (Рисунок 1а): положение Над(Cr) над поверхностным атомом хрома; положение Мост между атомами поверхности; ГПУ и ГЦК междоузлия. Для исследования взаимодействия водорода с металлами на границе раздела Cr/Zr было рассмотрено шесть неэквивалентных положений атома водорода на границе раздела Cr/Zr (Рисунок 1б), которые соответствуют либо октаэдрическим (О), либо тетраэдрическим (Т) междоузлиям решеток Zr или Cr.

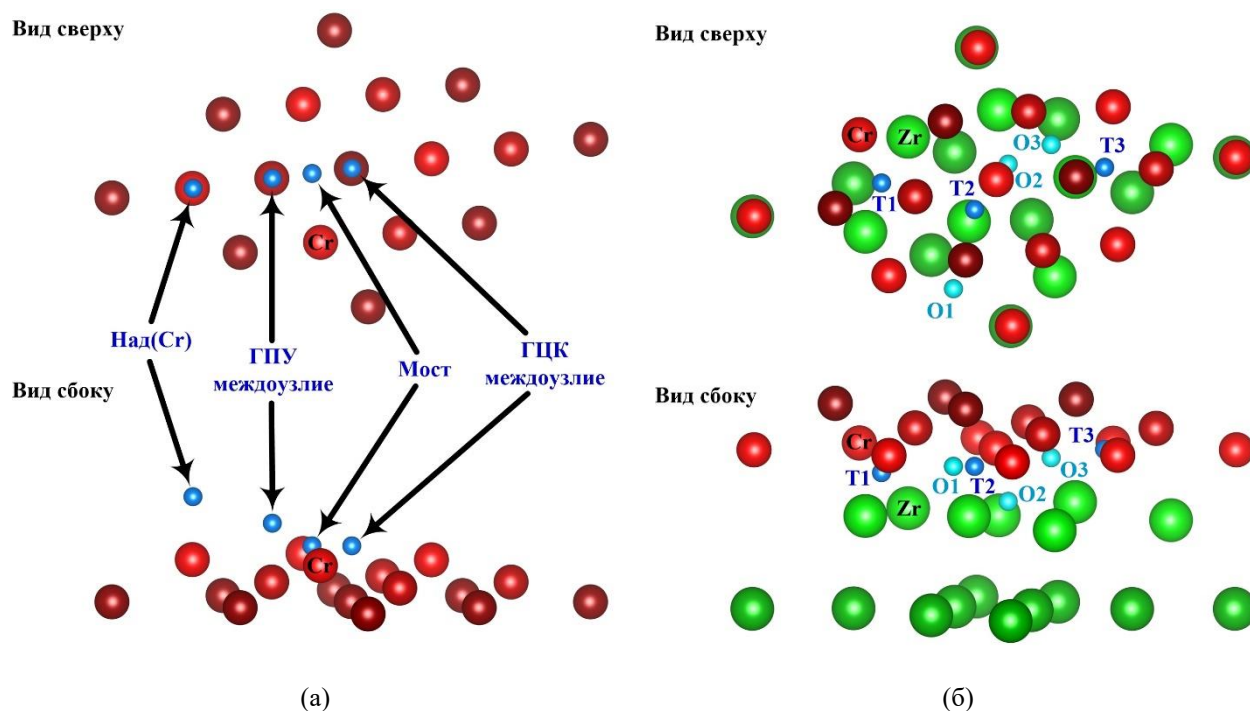


Рис. 1. (а) Неэквивалентные положения адсорбции атома водорода на поверхности Cr (вид сверху и сбоку) и (б) рассмотренные в работе неэквивалентные положения атома водорода на границе раздела Cr/Zr (вид сверху и сбоку). Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; голубые и синие шарики – атомы H. Для наглядности атомы Cr и Zr в разных атомных слоях обозначены разными оттенками красного и зеленого цвета соответственно

На рисунке 1б положения водорода, кроме Т2 и О3, показаны после релаксации решетки, так как положения Т2 и О3 неустойчивы: в результате релаксации водород смещается в ближайшие к ним положения Т1 и Т3 соответственно; установлено, что положение адсорбции Над(Cr) также неустойчиво: атом водорода смещается в результате релаксации в положение Мост. Для каждого из рассмотренных положений водорода была вычислена его энергия связи с металлами (Таблица 1).

Таблица 1

Энергия связи водорода на поверхности Cr и на границе раздела фаз Cr/Zr

Поверхность Cr		Граница раздела Cr/Zr	
Положение атома H	Энергия связи, эВ	Положение атома H	Энергия связи, эВ
Мост	0,705	T1	0,867
ГПУ междоузлие	0,417	T3	0,012
ГЦК междоузлие	0,294	O1	0,280
		O2	0,206

Энергия связи водорода положительна как на поверхности Cr, так и на границе раздела Cr/Zr, это указывает на формирование прочных связей водород-металл. Кроме того, энергия связи водорода в положениях Мост значительно превышает энергию его связи в твердом растворе Zr_nH , как показано нами ранее, составляющую 0,395–0,442 эВ [4]. Энергия связи водорода на границе раздела для рассмотренных междоузлий варьируется в широком диапазоне (от 0,012 до 0,867 эВ) – несмотря на то, что на границе раздела Cr/Zr есть междоузлия T1 с энергией связи водорода с металлами значительно большей, чем в твердых растворах Zr_nH , в большинстве рассмотренных случаев связь водорода на границе раздела слабее, чем в твердых растворах. Поскольку ранее нами было получено, что водород в объеме Cr имеет отрицательную энергию связи [4], то можно сделать вывод, что водород будет скапливаться на поверхности хромового покрытия, а объем хрома будет служить барьером, препятствующим проникновению водорода к границе раздела Cr/Zr.

Заключение

Проведено первопринципное исследование взаимодействия атомов водорода с поверхностью Cr и границей раздела фаз Cr/Zr. Выявлено, что энергия связи водорода положительна как на поверхности, так и на границе раздела, что свидетельствует об образовании связей водород-металл. Сравнение полученных значений с энергией связи водорода в объемах Cr и Zr позволяет заключить, что водород будет скапливаться на поверхности покрытия, а объем Cr выступает барьером, препятствующим проникновению водорода к границе раздела Cr/Zr.

Список литературы

1. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – № 501. – P. 13–30.
2. Gonze X. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments / X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius et al. // Comput. Phys. Commun. – 2020. – Vol. 248. – P. 107042(1–25).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865–3868.
4. Врублевский Д.Б., Терентьева Д.В. Влияние концентрации водорода на связь водород-металл в твёрдых растворах Zr-H и Cr-H // Сборник научных трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25–28 апреля 2023 года. Том 1. – Томск : Изд-во ТПУ, 2023. – С. 117–119.