

УДК 538.91:54-165.3

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА СВЯЗЬ ВОДОРОД-МЕТАЛЛ
В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ Zr-H И Cr-H**

Д.Б. Врублевский, Д.В. Терентьева

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

**EFFECT OF HYDROGEN CONCENTRATION ON HYDROGEN-METAL BONDING
IN Zr-H AND Cr-H SOLID SOLUTIONS**

D.B. Vrublevsky, D.V. Terenteva

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. L.A. Svyatkin

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

E-mail: dbv2@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we performed an ab initio study of the Zr-H and Cr-H solid solutions to reveal the effects of hydrogen concentration on hydrogen-metal bonding. Hydrogen binding energy, lattice parameters and electron density distribution were calculated by the pseudopotential method performed in ABINIT package. The instability of Cr₁₆H and Cr₃₂H solid solutions was shown based on negative value of hydrogen binding energy. The decrease of hydrogen solution energy with increase of it's concentration in chromium was also pointed out. The presence of H-Zr chemical bonding is also shown.*

Введение. Одними из основных конструкционных материалов, используемых для изготовления функциональных частей активной зоны реакторов с водяным охлаждением, являются сплавы на основе циркония из-за уникального сочетания приемлемых эксплуатационных свойств циркония с низким сечением захвата тепловых нейтронов. Значимую роль в разрушении циркониевых ТВЭЛ играют коррозия вследствие окисления в воде и наводораживание – их влияние столь радикально, что в ходе аварии ядерного реактора с потерей теплоносителя или аварии вследствие внезапного увеличения реактивности именно они приводят к фатальным последствиям. Перспективным решением в области защиты изделий из циркония от окисления и наводораживания являются хромовые покрытия, что говорит о необходимости исследования взаимодействия водорода с хромом и цирконием [1].

Экспериментальная часть. Для выполнения расчётов был применён аппарат теории функционала электронной плотности, реализованный в открытом пакете программ ABINIT. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение (GGA) в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [2].

Расчётные ячейки были построены из блоков 2×2×2 и 3×3×2 элементарных ячеек ГПУ решетки для циркония, и ОЦК решетки для хрома, что соответствует атомным концентрациям водорода: ~ 6 ат. % (Zr₁₆H, Cr₁₆H) и ~ 3 ат.% (Zr₃₆H, Cr₃₆H). Расчёт проводился для двух положений атома водорода в каждой из рассмотренных структур – в октаэдрическом (O) и тетраэдрическом (T) междоузлиях. Для каждой из

рассмотренных случаев была проведена оптимизация параметров решётки, релаксация положений всех атомов, вычисление энергии основного состояния и распределения электронной плотности. Релаксация считалась завершённой при значении равнодействующей силы, действующей на атом решётки, меньшем 50 мэВ/Å.

Энергия связи водорода в твердом растворе Me_nH была вычислена следующим образом:

$$E_b = E_{Me_nH} + \frac{1}{2} \cdot E_{H_2} - nE_{Me}, \quad (1)$$

где E_{Me} – полная энергия на один атом чистого металла Me (без водорода), E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода H_2 , E_{Me_nH} – полная энергия твердого раствора Me_nH .

Результаты. Рассчитанные значения энергии связи водорода и параметров решёток для рассмотренных систем представлены в Таблице 1. Рассчитанные значения энергии связи E_b качественно хорошо согласуются с результатами других расчетов [3, 4], количественные расхождения обусловлены различиями в методах исследования.

Таблица 1

Энергия связи водорода и параметры решётки твёрдых растворов водорода в цирконии и хrome

Система	Энергия связи E_b , эВ/атом		a , Å	c , Å	Система	Энергия связи E_b , эВ/атом		a , Å
	Текущие расчеты	Другие расчеты				Текущие расчеты	Другие расчеты	
Zr	-		3,222	5,159	Cr	-		2,836
Zr ₁₆ H ⁰	0,427	0,575 [3]	3,222	5,179	Cr ₁₆ H ⁰	-0,824	-0,927 [4]	2,830
Zr ₁₆ H ^T	0,434	0,598 [3]	3,226	5,198	Cr ₁₆ H ^T	-0,624	-0,718 [4]	2,852
Zr ₃₆ H ⁰	0,395	0,549 [3]	3,222	5,170	Cr ₃₆ H ⁰	-0,887	-	2,861
Zr ₃₆ H ^T	0,442	0,606 [3]	3,224	5,178	Cr ₃₆ H ^T	-0,631	-	2,840

Энергия связи водорода в цирконии положительна, что указывает на стабильность рассматриваемых структур циркония. При образовании твёрдых растворов водорода в цирконии будет занимать с большей вероятностью тетраэдрические междоузлия, так как в этих состояниях энергия связи выше. Энергия связи водорода в хrome отрицательна, что свидетельствует о нестабильности этих структур: водород в указанных концентрациях не связывается с хромом, поэтому для адсорбции водорода хромом необходимо приложить энергию извне. В случае образования таких твёрдых растворов водород будет занимать с большей вероятностью тетраэдрические междоузлия. Из анализа полученных результатов можно предположить, что водород в решетке хрома будет скапливаться локально: энергия, необходимая для растворения 3 ат.% водорода в хrome больше, чем 6 ат.%, то есть чем больше концентрация водорода, тем меньше нужно энергии для образования твёрдого раствора Cr–H. Значительные изменения в параметрах решёток свойственны всем рассмотренным твёрдым растворам, причём для твёрдого раствора водорода в цирконии характерно вытягивание ГПУ-решётки вдоль направления гексагональной оси (вектора трансляций c).

Распределение электронной плотности в твёрдых растворах Cr₁₆H^T и Zr₁₆H^T представлено на Рисунке 1. Минимальная электронная плотность в Zr₁₆H^T составляет 0,0186 эл./Å³, что ниже минимальной плотности в Cr₁₆H^T – 0,0362 эл./Å³. Заметно, что в Cr₁₆H^T области с низкой (менее 0,04 эл./Å³) электронной плотностью занимают больший объём по сравнению с областями с низкой (менее 0,02 эл./Å³) плотностью в Zr₁₆H^T, при этом более высокая электронная плотность в Cr₁₆H^T сконцентрирована вокруг атомов.

В структуре $Zr_{16}H^T$ атомы водорода и циркония охвачены изоповерхностью, соответствующей электронной плотности $0,03 \text{ эл./\AA}^3$, что свидетельствует о формировании ковалентных связей.

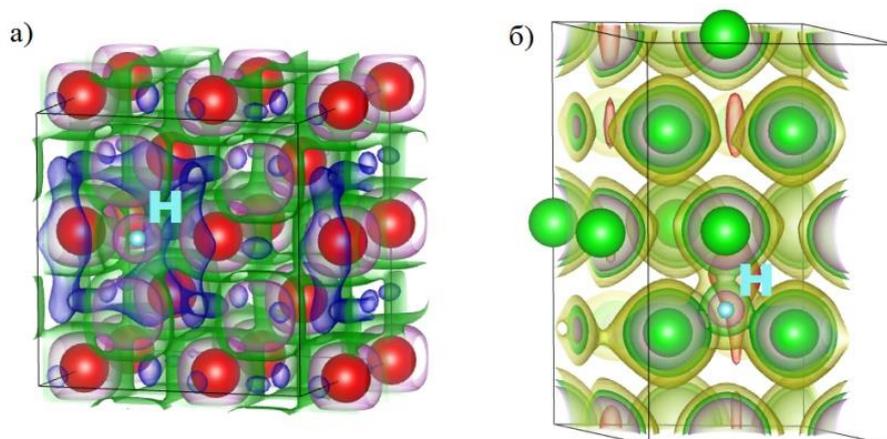


Рис. 1. Распределение валентных электронов в твёрдых растворах $Cr_{16}H^T$ (а) и $Zr_{16}H^T$ (б). Атомы хрома – красные, циркония – зелёные, водорода – бирюзовые (отмечены символом H). Изоповерхности соответствующие электронной плотности $0,02 \text{ эл./\AA}^3$ выделены красным цветом, $0,03 \text{ эл./\AA}^3$ – жёлтым, $0,04 \text{ эл./\AA}^3$ – синим, $0,05 \text{ эл./\AA}^3$ – зелёным, $0,09 \text{ эл./\AA}^3$ – фиолетовым

Заключение. Проведено первопринципное исследование атомной и электронной структур твёрдых растворов Zr-H и Cr-H с концентрациями водорода ~ 6 ат. % и ~ 3 ат. %. Выявлено, что энергия связи водорода в твёрдом растворе Cr-H принимает отрицательные значения, то есть для растворения водорода в хrome требуется энергия, причём повышение концентрации водорода в хrome приводит к понижению этой энергии. Наличие химической связи H-Zr показано из распределения валентной электронной плотности и подтверждается положительным значением энергии связи; при этом положение атома водорода в тетраэдрическом междоузлии является более энергетически выгодным.

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. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
3. Domain C., Besson R., Legris A. Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties // Acta Materialia. – 2002. – № 50. – P. 3513-3526.
4. Boda A., Bajania S., Musharaf Al Sk., Shenoy K.T., Sadhana M. Chemisorption, diffusion and permeation of hydrogen isotopes in bcc bulk cr and cr(100) surface: First-principles dft simulations // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 543. – P. 152538.