

УДК 539.2:548.4

**Особенности взаимодействия кислорода с вакансиями в решетках хрома
и альфа-циркония: расчет из первых принципов**

А.А. Полищук, Д.Б. Врублевский

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 63450

E-mail: aap175@tpu.ru

**Features of oxygen interaction with vacancies in chromium and alpha-zirconium lattices:
calculation based on first principles**

A.A. Polishchuk, D.B. Vrublevsky

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. L.A. Svyatkin

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

E-mail: aap175@tpu.ru

Abstract. *In this work was study solid solutions of oxygen in chromium and zirconium, the effect of oxygen on the energy of vacancy formation in these lattices. The binding energy of oxygen, vacancy formation, and energy of formation of oxygen-vacancy complexes, crystal lattice parameters, and electron density distribution were calculated by the pseudopotential method performed in the ABINIT package. The change in the energy of the system during the introduction of defects was studied in order to identify patterns that make it possible to prove the protective properties of the chromium coating on zirconium. The protective properties of the chromium coating were shown based on the negative value of formation energy of the oxygen-vacancy complexes.*

Key words: *oxygen, vacancy, metal, first-principles calculation, electron density distribution.*

Введение

В современных легководяных ядерных реакторах оболочка тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) играет ключевую роль, обеспечивая безопасность и надежность работы активной зоны. Её основная функция – создание герметичного барьера между ядерным топливом и теплоносителем, предотвращая распространение радиоактивных продуктов деления. Для этого конструкция оболочки должна обладать высокой термической, механической и радиационной стойкостью, сохраняя целостность в условиях экстремальных температур, высокого давления, коррозионной среды и нейтронного облучения. На сегодняшний день широко используемым материалом для оболочки ТВЭЛа является цирконий, который совмещает в себе хорошую механическую прочность и низкое поглощение тепловых нейтронов. Несмотря на хорошее сопротивление окислению при стандартных рабочих температурах в легководяных ядерных реакторах при увеличении температуры скорость окисления увеличивается. Во время аварийных ситуаций скорость окисления становится настолько большой, что цирконий начинает постепенно разрушаться [1]. Перспективным решением в области защиты изделий из циркония от окисления являются хромовые покрытия, что говорит о необходимости исследования взаимодействия водорода с хромом и цирконием [2, 3].

Экспериментальная часть

Все расчеты полных энергий изучаемых систем проводились в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, реализованных в пакете программ ABINIT. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение (GGA) в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [2].

Расчетные ячейки были построены из блоков $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек ГПУ для циркония и ОЦК для хрома, в центре каждого блока располагалась вакансия. Расчет проводился для двух положений атома кислорода для каждого из металлов – в октаэдрическом (О) и в тетраэдрическом (Т). Для каждого из рассмотренных случаев была проведена оптимизация параметров решетки, релаксация положений всех атомов, вычисление энергии основного состояния и распределение электронной плотности. Релаксация считалась завершённой, если значение равнодействующей силы, действующей на атом решетки, становилось меньше 50 мЭВ/Å .

Энергия связи кислорода в твердом растворе Me_xO рассчитывалась по формуле:

$$\delta E_{\text{O}} = \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} + x E_{\text{Me}} - E_{\text{Me}_x\text{O}},$$

$$\delta E_{\text{O}} = \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} + E_{\text{Me}_{x-1}} - E_{\text{Me}_{x-1}\text{O}}.$$

Энергия образования вакансии в решетке металла:

$$\delta E_{\text{vac}} = E_{\text{Me}_{x-1}} - (x-1) E_{\text{Me}},$$

$$\delta E_{\text{vac}} = E_{\text{Me}_{x-1}\text{O}} - (x-y-1) E_{\text{Me}} - E_{\text{Me}_y\text{O}}.$$

Энергия образования кислород-вакансионного комплекса $E_{\text{vac-O}}$:

$$\delta E_{\text{vac-O}} = y E_{\text{Me}} + E_{\text{Me}_{x-1}\text{O}} - E_{\text{Me}_{x-1}} - E_{\text{Me}_y\text{O}}.$$

Здесь $E_{\text{Me}_{x-1}}$ – полная энергия решетки металла с вакансией, E_{O_2} – полная энергия молекулы кислорода, $E_{\text{Me}_{x-1}\text{O}}$ и $E_{\text{Me}_{x-1}\text{O}}$ – полная энергия твердого раствора Me_xO с вакансией и без нее, E_{Me} – полная энергия решетки чистого металла в расчете на один атом, x и y – количество атомов металла в расчетной ячейке.

Результаты

Рассчитанные значения энергий, а также параметров решеток представлены в табл. 1. Анализ результатов в таблице 1 показал, что кислород активно связывается с цирконием (все значения энергий связи δE_{O} положительны и превышают $5,3 \text{ эВ}$). Концентрация кислорода в твердом растворе Zr_xO слабо влияет на его энергию связи с металлом. В твердом растворе Cr_{36}O энергия связи кислорода отрицательна, что говорит о том, что кислороду энергетически выгоднее находиться в молекулярном виде, чем формировать связи с решеткой чистого хрома. Однако при более высокой концентрации кислорода в хrome его энергия связи становится положительной.

Таблица 1

Энергии связи кислорода, образования вакансии и кислород-вакансионного комплекса
в различных системах хрома и циркония

Система	δE_{O} , эВ	δE_{vac} , эВ	$\delta E_{\text{vac-O}}$, эВ	a , Å	b , Å	c , Å
Cr_{54}	–	2,68	–	2,835	–	–
$\text{Cr}_{16}\text{O}^{\text{O}}$	1,16	–	–	2,836	–	2,971
$\text{Cr}_{16}\text{O}^{\text{T}}$	0,89	–	–	2,903	2,854	2,903
$\text{LCr}_{36}\text{O}^{\text{O}}$	-9,49	–	–	2,930	–	–
$\text{Cr}_{36}\text{O}^{\text{T}}$	-2,03	–	–	2,940	–	–
$\text{Cr}_{53}\text{O}^{\text{O1}}$	3,43	0,42	-2,27	2,832	–	2,841
$\text{Cr}_{53}\text{O}^{\text{O2}}$	1,96	1,89	-0,80	2,870	2,828	2,828
Zr_{54}	–	2,02	–	3,230	–	5,170
$\text{Zr}_{16}\text{O}^{\text{O}}$	6,39	–	–	3,244	–	5,174
$\text{Zr}_{16}\text{O}^{\text{T}}$	5,39	–	–	3,277	–	5,198
$\text{Zr}_{36}\text{O}^{\text{O}}$	6,26	–	–	3,233	–	5,184
$\text{Zr}_{36}\text{O}^{\text{T}}$	5,41	–	–	3,247	–	5,174
$\text{Zr}_{53}\text{O}^{\text{O}}$	6,03	2,38	0,36	3,226	–	5,135
$\text{Zr}_{53}\text{O}^{\text{T}}$	5,47	2,93	0,92	3,240	3,216	5,135

Как видно из данных, представленных в табл. 1, образование вакансий в цирконии энергетически более выгодно чем в хроме. При наличии в хроме вакансии кислороду энергетически выгоднее формировать связи с хромом, чем находиться в молекулярном виде. Наличие вакансий в решетке циркония слабо влияет на энергию связи кислорода с металлом. Энергия образования вакансии в твердом растворе Cr_{54}O заметно ниже чем в решетке чистого хрома. При этом энергия образования кислород-вакансионного комплекса отрицательная, что указывает на энергетическую стабильность этого комплекса. Растворение кислорода в цирконии повышает энергию образования вакансии в решетке металла. Энергия образования кислород-вакансионного комплекса в цирконии имеет положительные значения, что говорит о неустойчивости данного комплекса.

Распределение электронной плотности в твёрдых растворах Cr_{53}O и Zr_{53}O представлено на рис. 1. Из рисунка видно, что внесение примеси кислорода в решетку Zr вблизи вакансии слабо влияет на распределение электронной плотности в окрестности вакансии, в тоже время размещение атома кислорода в энергетически наиболее выгодном октаэдрическом междоузлии O1 вблизи вакансии в Cr заметно уменьшает объем области низкой электронной плотности (менее $0,01 \text{ эл./\AA}^3$) в вакансии.

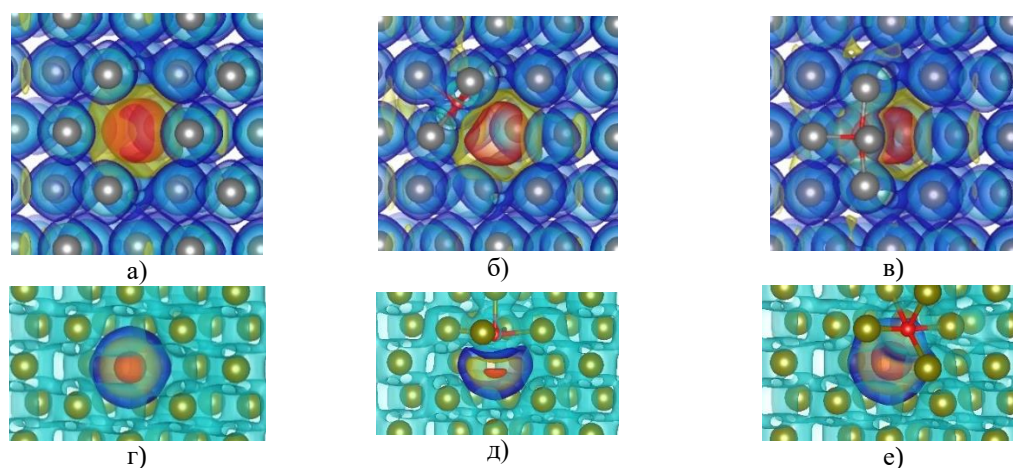


Рис. 1. Распределение валентных электронов в системах с вакансиями Zr_{53} (а), Cr_{53} (г) и в твердых растворах Zr_{53}O^0 (б), Zr_{53}O^1 (в), $\text{Cr}_{53}\text{O}^{01}$ (д), $\text{Cr}_{53}\text{O}^{02}$ (е). Атомы хрома – желтые, циркония – серые, кислорода – красные. Изоповерхности электронной плотности $0,01 \text{ эл./\AA}^3$, $0,02 \text{ эл./\AA}^3$, $0,03 \text{ эл./\AA}^3$, $0,05 \text{ эл./\AA}^3$ выделены красным, желтым, синим и бирюзовым цветом соответственно

Заключение

Проведено первопринципное исследование атомной и электронной структур твёрдых растворов Cr_xO и Zr_xO в присутствии вакансий. В ходе исследования было выяснено, что энергия образования кислород-вакансионного комплекса в хроме отрицательная, то есть вакансии захватывают кислород, в следствии чего вероятность его проникновения в цирконий с последующим окислением понижается, что доказывает целесообразность использования хрома в качестве защитного покрытия для ТВЭЛов, изготовленных из циркония.

Список литературы

1. Zinkle S. J. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 448. – P. 374-379.
2. Jianqiao Yang, Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 895. – P. 162450.
3. Dong Wang, Isothermal experiments on steam oxidation of magnetron-sputtered chromium-coated zirconium alloy cladding at 1200 °C // Corrosion Science. – 2022. – Vol. 206. – P. 110544.