

**МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В АЛЬФА-ФАЗЕ ЦИРКОНИЯ:
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Цзя Ци, Син Синхао, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 306076088@qq.com

**MECHANISMS OF HYDROGEN DIFFUSION IN ALPHA PHASE OF ZIRCONIUM:
FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS**

Jia Qi, Xing Xinghao, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: 306076088@qq.com

The results of first-principle calculations of diffusion barriers for hydrogen atoms in the α -phase of zirconium have been presented. It has been obtained that the transition «tetrahedral – octahedral – tetrahedral interstitial sites» can be considered as main in the mechanism of hydrogen diffusion. It has been shown that lattice relaxation induced by hydrogen saturation influences weakly on the form and height of diffusion barriers.

Использование циркониевые сплавов в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов в значительной степени ограничено проблемами, связанными с их водородным охрупчиванием [1]. Для решения этих проблем необходимо понимание процессов, происходящих в системе цирконий-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем цирконий-водород является исследование процессов диффузии водорода в цирконии и сплавах на его основе. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов механизмов диффузии водорода в α -фазе твердого раствора $Zr_{16}H$.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [2], реализованном в пакете программ FLEUR [3], проводились самосогласованные расчеты полной энергии элементарных ячеек твердого раствора $Zr_{16}H$. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [4]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических и октаэдрических междуузлиях кристаллической решетки α -Zr и между ними.

На рис. 1 показана использованная в расчетах элементарная ячейка, содержащая 16 атомов Zr и один атом H, что соответствовало концентрации водорода $X = H/Zr = 0,0625$. Жирными стрелками показаны направления, вдоль которых производилось смещение атома водорода из одного междуузлия в другое.

В работе также исследовано влияние релаксации решетки циркония, обусловленной внедрением водорода, на высоту и форму диффузионных барьеров. Для этого диффузионные барьеры рассчитывались

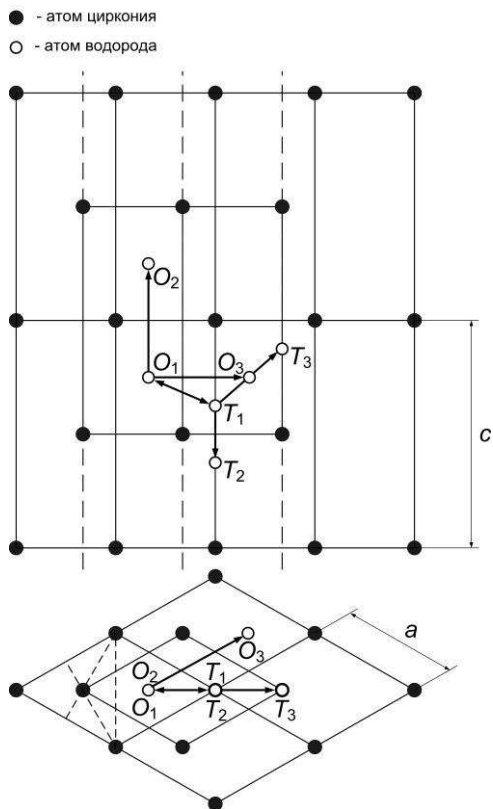


Рис. 1. Расчетная ячейка $Zr_{16}H$.
Литерами *O* и *T* отмечены
октаэдрические и тетраэдрические
координации атома водорода,
соответственно

по двум следующим схемам. В первой – атомы циркония размещались в узлах идеальной ГПУ решетки. Перемещение атома водорода происходило по сетке точек на отрезке, соединяющем два соседних междоузлия. В каждой рассматриваемой точке рассчитывалась полная энергия системы. Во второй - атомы циркония в расчетной ячейке были сдвинуты из узлов идеальной ГПУ решетки согласно действующим на них силам. Релаксация решетки считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом, становились меньше 25 мэВ/Å . Затем на отрезке, соединяющем два соседних междоузлия, определялась положение атома водорода, соответствующее наибольшей полной энергии системы. Далее водород смещался из этого положения согласно действующим на него силам до тех пор, пока их величина не уменьшалась до 25 мэВ/Å . Это положение принималось за седловую точку барьера. В итоге для определения рельефа барьера атом водорода смещался по сетке точек сначала на отрезке, соединяющем исходное междоузлие с седловой точкой, а затем на отрезке, проведенном от седловой точки до конечного междоузлия. В обеих схемах при диффузионном перемещении водорода атомы циркония фиксировались в своих положениях, т.е.

считалось, что диффузионный скачок происходит так быстро, что решетка не успевает отреагировать на смещение водорода. Данное приближение соответствует диффузии водорода при средних и высоких температурах.

В таблице 1 приведены параметры идеальной и релаксированной решеток α -фазы твердого раствора $Zr_{16}H$ при различной координации атома водорода. Анализ результатов показал, что релаксация решетки приводит к изменению ее параметров на величину не превышающую 0,2 %.

Таблица 1. Параметры идеальной и релаксированной решеток α -фазы твердого раствора $Zr_{16}H$

Решетка твердого раствора $Zr_{16}H$	Параметры решетки			
	Тетраэдрическая координация		Октаэдрическая координация	
	Текущий расчет	Работа [5]	Текущий расчет	Работа [5]
Идеальная	$a = 3,234 \text{ Å}$ $c = 5,205 \text{ Å}$		$a = 3,228 \text{ Å}$ $c = 5,192 \text{ Å}$	
Релаксированная	$a = 3,239 \text{ Å}$ $c = 5,204 \text{ Å}$	$a = 3,246 \text{ Å}$ $c = 5,232 \text{ Å}$	$a = 3,227 \text{ Å}$ $c = 5,181 \text{ Å}$	$a = 3,244 \text{ Å}$ $c = 5,203 \text{ Å}$

На рис. 2 представлены рельефы диффузионных барьеров, вычисленные как разность полных энергий систем с атомом водорода, смещенным в направлении диффузионного скачка и находящемся в исходном междоузлии. Из рис. 2 можно видеть, что минимальный барьер имеет диффузионный скачок T_1 - T_2 (высота барьера составляет $0,263 \text{ эВ}$). Однако, анализ рис. 1 показывает, что этот тип скачка не может быть рассмотрен в качестве основного в механизме миграции водорода в цирконии, поскольку он не позволяет водороду перемещаться по всему объему кристалла. В качестве основного способа миграции

может считаться скачок T_1-O_1 (O_1-T_1), высота барьера которого составляет 0,491 эВ (0,503 эВ). В твердом растворе $Zr_{16}H$ существует также диффузионный скачок, несколько превышающий по высоте барьер T_1-O_1 (высота барьера O_1-O_2 составляет 0,549 эВ). Высоты диффузионных барьеров T_1-T_3 и O_1-O_3 превышают 1,4 эВ. Расчет показал, что система $Zr_{16}H$ с тетраэдрической координацией атома водорода имеет наименьшую полную энергию, поэтому наиболее вероятным механизмом диффузии атома водорода в этой фазе циркония являются скачки «тетрапора – октапора – тетрапора», однако вполне возможны и скачки «тетрапора – тетрапора – октапора – октапора – тетрапора», осуществляемые вдоль гексагональной оси. Из рис. 2 также видно, что локальное искажение решетки, вызванное растворением водорода, по-разному влияет на величину и форму барьера и не изменяет длину диффузионного прыжка. Релаксация решетки приводит к изменению высоты барьера на величину не более 14%.

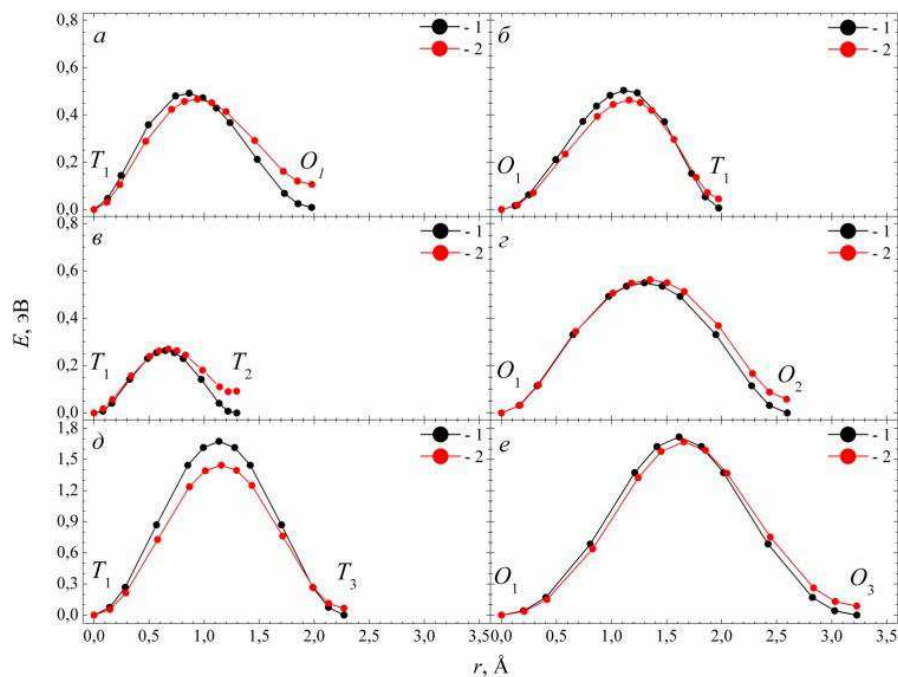


Рис. 2. Рельефы $E(r)$ диффузионных барьеров в идеальной (1) и релаксированной (2) решетке в направлениях: а) T_1-O_1 ; б) O_1-T_1 ; в) T_1-T_2 ; г) O_1-O_2 ; д) T_1-T_3 ; е) O_1-O_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P. 8619–8629.
2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 10.02.13.
4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.
5. Wang F., Gong H.R. First principles study of various Zr-H phases with low H concentrations // International journal of hydrogen energy. – 2012. – V. 37. – P. 12393–12401.