

01,07

## Взаимное влияние водорода и вакансий в $\alpha$ -цирконии на энергетику их взаимодействия с металлом

© Л.А. Святкин<sup>1</sup>, Ю.М. Коротеев<sup>1,2</sup>, И.П. Чернов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

E-mail: svyatkin@tpu.ru

(Поступила 30 января 2017 г.)

В окончательной редакции 27 июня 2017 г.)

Представлены результаты исследования из первых принципов энергетики взаимодействия водорода и вакансий с  $\alpha$ -цирконием. Установлено, что наличие вакансий в цирконии увеличивает энергию связи водород–металл, а присутствие водорода в решетке циркония уменьшает энергию образования вакансий. Показано, что водород и вакансии в цирконии образуют комплексы, значительно искажающие решетку металла. Вблизи этих комплексов наблюдается повышение степени ковалентности связей металл–металл и водород–металл.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45282.020

### 1. Введение

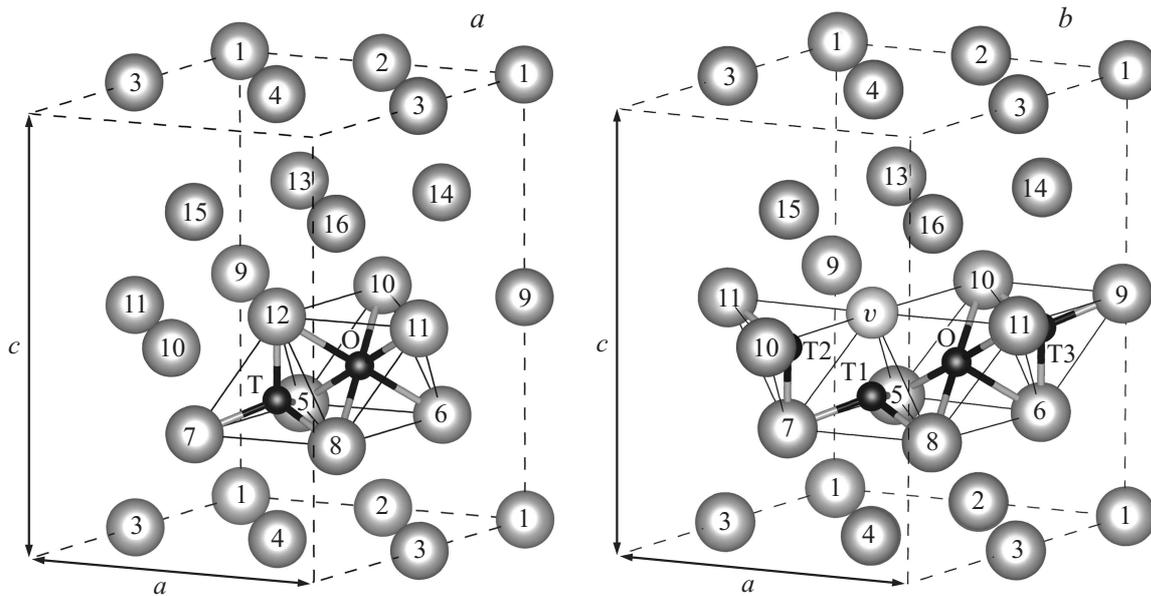
Деградация механических свойств конструкционных материалов, обусловленная водородным охрупчиванием [1], стимулирует интенсивные исследования влияния водорода на атомную и электронную структуру металлов и сплавов [2–9]. Исследования твердого раствора ниобий–водород методами электронно-позитронной аннигиляции, дифракции рентгеновского излучения и просвечивающей электронной микроскопии [3,4] показали, что растворение водорода способствует образованию вакансий с последующим формированием сложных комплексов водород–вакансия, структура которых зависит как от концентрации водорода в металле, так и от способа его введения. Теоретические исследования металлов с кубической структурой [5–7], а также ГПУ металлов Ti [8] и Zr [9] выявили, что наличие водорода и вакансий в решетке металлов приводит к формированию различных комплексов водород–вакансия. Очевидно, что накопление этих комплексов может явиться дополнительным фактором водородного охрупчивания материалов.

Сплавы на основе циркония широко используются для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов. В процессе эксплуатации эти элементы конструкции реакторов подвергаются интенсивному воздействию водорода [10] и высоких температур, способствующих образованию равновесных вакансий. Однако к настоящему времени нам известна лишь одна работа, посвященная исследованию комплексов водород–вакансия в цирконии [9]. Поэтому целью настоящего исследования явилось изучение из первых принципов атомной и электронной структуры системы цирконий–водород–вакансия (Zr–H– $\nu$ ) при концентрациях водорода и вакансий  $\sim 6.5$  ат.%.

### 2. Метод и детали расчета

В рамках теории функционала электронной плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [11], реализованном в пакете программ FLEUR [12], проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке систем цирконий–водород (Zr–H), цирконий–вакансия (Zr– $\nu$ ) и цирконий–водород–вакансия (Zr–H– $\nu$ ). Обменно-корреляционные эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю–Бурке–Эрнцерахофа (PBE) [13]. Радиусы МТ-сфер атомов Zr и H были выбраны равными 1.058 и 0.529 Å соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в междоузлиях кристаллической решетки  $\alpha$ -Zr. Самосогласование электронной плотности считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовыми плотностями валентных электронов становилось меньше  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствовало сходимости полной энергии не хуже 0.02 meV. Релаксация считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 50 meV/Å.

Расчетные ячейки всех рассмотренных систем представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ решетки циркония  $2 \times 2 \times 2$  (рис. 1). Для удобства обсуждения результатов атомы циркония на рисунках пронумерованы. Расчетная ячейка твердого раствора Zr–H содержала 16 атомов Zr и один атом H в тетраэдрическом T- или октаэдрическом O-междоузлии (рис. 1, a). В случае циркония с вакансиями (Zr– $\nu$ ) (рис. 1, b) один из узлов (12) решетки  $\nu$  был вакантным, так что расчетная ячейка содержала 15 атомов Zr. Для твердого раствора с вакансиями (Zr–H– $\nu$ ) было рассмотрено



**Рис. 1.** Расчетные ячейки систем Zr–H (a) и Zr–H–v (b), где атомы водорода занимают тетраэдрические (Т, Т1, Т2 и Т3) или октаэдрические (О) междоузлия;  $a$  и  $c$  — параметры расчетной ячейки.

пять вариантов размещения водорода в решетке металла: в вакансии  $v$  и вблизи вакансии в тетраэдрических Т1, Т2 и Т3 и октаэдрическом О-междоузлиях (рис. 1, b). Рассмотренные тетраэдрические междоузлия, как видно из рис. 1, b, отличаются друг от друга своим положением относительно вакансии. Для каждой системы было рассчитано распределение валентной зарядовой плотности.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптимизация и релаксация атомной структуры. Параметры решетки всех рассмотренных систем приведены в табл. 1 и 2. Значения, полученные нами для чистого Zr и системы Zr–H (табл. 1), хорошо согласуются как с результатами экспериментов [14,17], так и расчетов других авторов [15,16]. При тетраэдрической координации водорода параметры решетки циркония  $a$  и  $c$  увеличиваются соответственно на 0.19 и 0.80% по сравнению с чистым металлом, а при октаэдрической — увеличивается на 0.40% лишь параметр  $c$ . Образование вакансии вызывает сокращение объема кристалла, уменьшая параметры  $a$  и  $c$  соответственно на 0.50 и 1.70%.

Растворение водорода в системе Zr–v может приводить как к увеличению, так и к уменьшению параметров решетки в зависимости от занимаемого им междоузлия (табл. 2). Так при размещении водорода в тетраэдрических междоузлиях Т1 и Т2, ближайших к вакансии, наблюдается увеличение параметра  $a$  на 0.50 и 0.22% и уменьшение параметра  $c$  на 0.26 и 0.16% соответственно. Размещение водорода в ближайшем к

вакансии октаэдрическом междоузлии и удаленном от нее на расстояние  $\sim a$  тетраэдрическом междоузлии Т3 приводит к увеличению параметров решетки практически на ту же величину, как и в бездефектном металле. В случае, когда атом водорода находится в центре вакансии, параметр  $a$  практически не изменяется, а параметр  $c$  уменьшается на 0.75%.

Важность учета в нашем исследовании релаксации атомной структуры демонстрирует система Zr–H. Так в идеальной ГПУ-решетке циркония (т. е. без учета релаксации) энергетически наиболее выгодным (на 30 meV) положением водорода является октаэдрическое междоузлие. В результате релаксации происходят небольшие смещения ближайших к водороду атомов металла

**Таблица 1.** Параметры решетки чистого Zr и систем Zr–v, Zr–H

Система	Параметры решетки, Å		
	Настоящая работа	Другие расчеты	Эксперимент
Zr	$a = 3.235$ $c = 5.157$	$a = 3.213$ [15] $c = 5.157$ [15] $a = 3.23$ [16] $c = 5.18$ [16]	$a = 3.230$ [14] $c = 5.145$ [14]
Zr–H <sup>T</sup>	$a = 3.241$ $c = 5.198$	$a = 3.246$ [15] $c = 5.233$ [15]	$a = 3.242$ [17]
Zr–H <sup>O</sup>	$a = 3.235$ $c = 5.178$	$a = 3.244$ [15] $c = 5.203$ [15]	$c = 5.174$ [17]
Zr–v	$a = 3.219$ $c = 5.067$	–	–

**Таблица 2.** Параметры решетки системы  $Zr-H-v$

Система	$Zr-H^v$	$Zr-H^{T1}-v$	$Zr-H^{T2}-v$	$Zr-H^{T3}-v$	$Zr-H^O-v$
Параметры решетки, Å	$a = 3.22$ $c = 5.029$	$a = 3.235$ $c = 5.054$	$a = 3.226$ $c = 5.059$	$a = 3.227$ $c = 5.115$	$a = 3.218$ $c = 5.091$

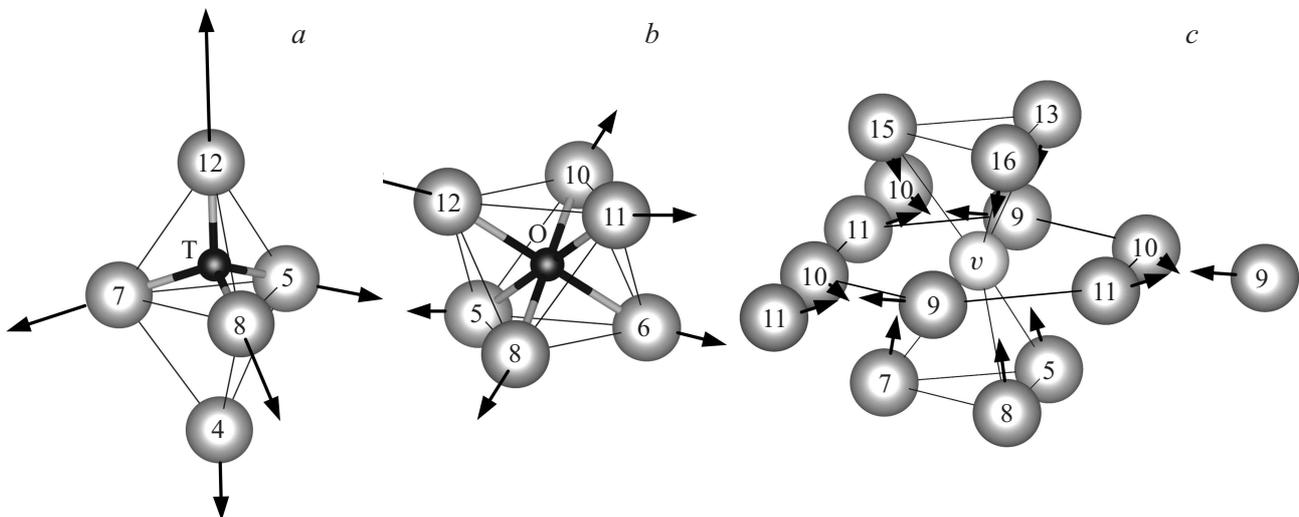
( $\sim 0.04-0.09$  Å) и энергетически наиболее выгодным (на 34 meV) положением водорода становится тетраэдрическое междоузлие. Это хорошо согласуется с результатами эксперимента [18] и других теоретических работ [15,16]. Как показали наши расчеты, атом водорода в обоих междоузлиях при релаксации практически не смещается из центра соответствующего полиэдра. В случае тетраэдрической координации заметное смещение испытывают ближайшие к водороду атомы циркония в вершинах тетраэдра (рис. 2, *a*): атом 12 сдвигается на 0.085 Å, а атомы 5, 7 и 8 в основании тетраэдра — на 0.044 Å. Вместе с этим наблюдается смещение на 0.034 Å атома 4 в вершине соседнего тетраэдра с тем же основанием. При октаэдрической координации водорода атомы циркония испытывают меньшие смещения, но количество смещающихся атомов больше (рис. 2, *b*). Атомы 5, 6, 8 и 10, 11, 12 в вершинах октаэдра сдвигаются преимущественно в базальной плоскости на 0.038 Å, удаляясь от атома водорода в направлении ближайшей ГПУ-пустоты.

Образование вакансии вызывает заметное искажение кристаллической решетки металла (рис. 2, *c*), как в слое, где она находится, так и в соседних слоях. Атомы 9, 10 и 11 в вершинах шестиугольника, в центре которого находится вакансия, сдвигаются в направлении ближайшей ГПУ-пустоты на 0.078 Å. Атомы 5, 7 и 8, а также 13, 15 и 16, находящиеся в соседних слоях, приближаются к вакансии на 0.052 Å, смещаясь преимущественно вдоль гексагональной оси.

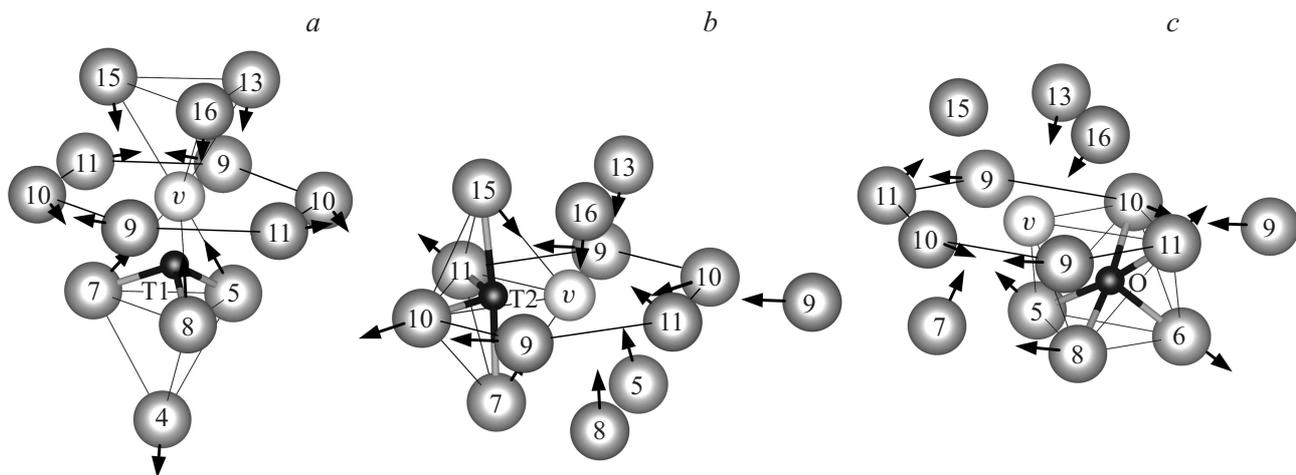
Важность учета релаксационных эффектов демонстрирует также и система  $Zr-H-v$ . Расчеты ее полной энергии без учета релаксации решетки металла показали, что наиболее энергетически выгодным положением водорода является ближайшее к вакансии октаэдрическое междоузлие, которое на 28 meV выгоднее тетраэдрического междоузлия T2 и более чем на 115 meV — междоузлий T1 и T3. В результате релаксации наиболее предпочтительным положением водорода становится междоузлие T2, где полная энергия системы  $Zr-H-v$  на 70 meV меньше, чем при октаэдрической координации.

Наличие в системе  $Zr-H-v$  обоих типов дефектов (растворенного водорода и вакансий) приводит к увеличению степени релаксации решетки металла. В системе  $Zr-H^{T1}-v$  (рис. 3, *a*) большая часть атомов циркония, участвующих в релаксации, смещается подобно тому, как это происходит в системе  $Zr-v$ . Присутствие водорода проявляется в изменении направления и величины смещения ближайших к нему атомов металла 5, 7 и 8, отклоняя его в сторону вакансии и увеличивая на 70%. Кроме того, водород вызывает сдвиг атома 4, как и в системе  $Zr-H^T$  (рис. 2, *a*), однако этот сдвиг почти в 2 раза больше (0.083 Å). В свою очередь, влияние вакансии на положение атома водорода выражается в его заметном сдвиге (на 0.264 Å) из центра тетраэдра в направлении вакансии.

Наибольшее влияние вакансий и водорода на релаксацию решетки металла наблюдается в системе  $Zr-H^{T2}-v$  (рис. 3, *b*). В этом случае атом водорода в результате



**Рис. 2.** Схема релаксации решетки циркония вблизи атома водорода в тетраэдрическом (*a*) и октаэдрическом (*b*) междоузлиях системы  $Zr-H$  и вблизи вакансии в системе  $Zr-v$ .



**Рис. 3.** Схема релаксации решетки циркония вблизи комплекса водород–вакансия при тетраэдрической T1 (a), T2 (b) и октаэдрической O (c) координациях атома H.

релаксации смещается из центра тетраэдра на  $0.632 \text{ \AA}$  вдоль гексагональной оси и попадает в базальную плоскость, в которой сдвигается в направлении вакансии на  $0.159 \text{ \AA}$ . При этом в базальной плоскости ближайшие к водороду атомы циркония 10 и 11 смещаются от него на  $0.088 \text{ \AA}$ , но не в ГПУ-пустоту, как в случае  $\text{Zr-v}$ , а в ГЦК-пустоту, как в системе  $\text{Zr-H}^T$ . Это приводит к увеличению смещения атома 9, лежащего в этой же плоскости, в 2 раза и уменьшению сдвигов атомов 5, 8 и 13, 16 в соседних слоях в сторону вакансии почти в 1.5 раза по сравнению с системой  $\text{Zr-v}$ . Значительное влияние водорода испытывают атомы 15 и 7, лежащие над и под ним в соседних слоях: в отличие от системы  $\text{Zr-v}$ , где эти атомы смещаются преимущественно вдоль гексагональной оси, их сдвиг происходит в направлении вакансии и увеличивается в 2.25 раза. Это, в свою очередь, приводит к смещению атомов 2, 3 и 4 (см. рис. 1, b, т.к. на рис. 3, b они не показаны) в направлении ближайшей ГЦК-пустоты до  $0.06 \text{ \AA}$ .

При расположении водорода в тетраэдрическом междоузлии T3 смещение атомов металла вокруг вакансии уменьшается в 1.5–2 раза по сравнению с тем, что наблюдается в системе  $\text{Zr-v}$  (рис. 2, c). Влияние вакансии на релаксацию решетки металла вблизи водорода проявляется в усилении смещений атомов циркония 14 (на 30%) и 6 (на 60%), находящихся над и под атомом водорода (рис. 1, b) и соответствующих атомам 4 и 12 в системе  $\text{Zr-H}^T$  (рис. 2, a). Наблюдается также смещение атома водорода вдоль гексагональной оси из центра тетраэдра к его вершине (атому 6, рис. 1, b) на  $0.034 \text{ \AA}$ .

Совместное влияние вакансий и водорода на релаксацию решетки металла в системе  $\text{Zr-H}^O-v$  (рис. 3, c) проявляется в уменьшении по сравнению с системой  $\text{Zr-v}$  почти на треть смещений атомов 10 и 11 в базальной плоскости и их сдвиге на  $0.02 \text{ \AA}$  вдоль гексагональной оси. При этом на четверть увеличивается

смещение атома 9. Присутствие водорода усиливает также смещения атомов 7 (почти в 2 раза), а также 13 и 16 (в 1.3 раз) и значительно уменьшает смещения атомов 5, 8 и 15. Наличие вакансии в вершине октаэдра, в котором располагается водород, увеличивает смещение атома 6 на 10%, дополнительно сдвигая его вдоль гексагональной оси на  $0.03 \text{ \AA}$ . Это вызывает смещение атома 1 на  $0.062 \text{ \AA}$  от атома 6 (см. рис. 1, b, так как на рис. 3, c этот атом не показан), которое более чем в 2 раза превышает смещения этого атома в системах  $\text{Zr-H}^O$  и  $\text{Zr-v}$ . Влияние вакансии проявляется также в значительном смещении ( $0.134 \text{ \AA}$ ) атома водорода из центра октаэдра вдоль его оси симметрии, проходящей через вакантный узел, в направлении атома 6 (рис. 3, c). Заметим, что при тетраэдрической координации T1 и T2 атом водорода в результате релаксации сдвигается в направлении вакансии.

В случае, когда атом водорода размещался в вакансии (система  $\text{Zr-H}^v$ ), даже небольшие его смещения из центра вакансии приводили к возникновению сил, сдвигающих атом H в ближайшее междоузлие, что свидетельствует о неустойчивости этой конфигурации комплекса водород–вакансия в цирконии.

3.2. Энергетика системы  $\text{Zr-H-v}$ . Для исследования взаимного влияния водорода и вакансий на энергетику их взаимодействия с цирконием были рассчитаны энергия связи водорода  $E_H$  с Zr и системой  $\text{Zr-v}$

$$E_H = E(\text{Zr}_{N-x}) + \frac{1}{2} E(\text{H}_2) - E(\text{Zr}_{N-x}\text{H}), \quad (1)$$

энергия образования вакансии  $E_v$  в Zr и системе  $\text{Zr-H}$

$$E_v = E(\text{Zr}_{N-x}) - \frac{N-x}{N} E(\text{Zr}_N), \quad (2)$$

$$E_v = E(\text{Zr}_{N-x}\text{H}) + \frac{x}{N} E(\text{Zr}_N) - E(\text{Zr}_N\text{H}) \quad (3)$$

**Таблица 3.** Энергия связи водорода в цирконии  $E_H$  [eV]

Система	Zr-H <sup>T</sup>	Zr-H <sup>O</sup>	Zr-H <sup>v</sup>	Zr-H <sup>T1-v</sup>	Zr-H <sup>T2-v</sup>	Zr-H <sup>T3-v</sup>	Zr-H <sup>O-v</sup>
Настоящая работа	0.426	0.392	-0.603	0.522	0.671	0.512	0.601
Другие расчеты	0.609 [9] 0.45 [15]	0.549 [9] 0.35 [15]	-	-	-	-	-
Эксперимент	0.3 [18] 0.66 [19]	-	-	-	-	-	-

**Таблица 4.** Энергия образования вакансии  $E_v$  [eV] в Zr и в системе Zr-H

Система	Zr-v	Zr-H <sup>T1-v</sup>	Zr-H <sup>T2-v</sup>	Zr-H <sup>T3-v</sup>	Zr-H <sup>O-v</sup>
Настоящая работа	2.096	1.960	1.811	2.010	1.887
Другие расчеты	2.04 [20]	-	-	-	-
Эксперимент	≥ 1.5 [21,22]	-	-	-	-

**Таблица 5.** Энергия связи водорода с вакансией  $E_{H-v}$  [eV] в цирконии

Система	Zr-H <sup>v</sup>	Zr-H <sup>T1-v</sup>	Zr-H <sup>T2-v</sup>	Zr-H <sup>T3-v</sup>	Zr-H <sup>O-v</sup>
Настоящая работа	-1.029	0.096	0.244	0.086	0.205
Другие расчеты	-1.16 [9]	0.08 [9]	0.22 [9]	-	0.18 [9]

и энергия связи водорода с вакансией  $E_{H-v}$  в цирконии

$$E_{H-v} = E(Zr_NH) + E(Zr_{N-x}) - E(Zr_N) - E(Zr_{N-x}H), \quad (4)$$

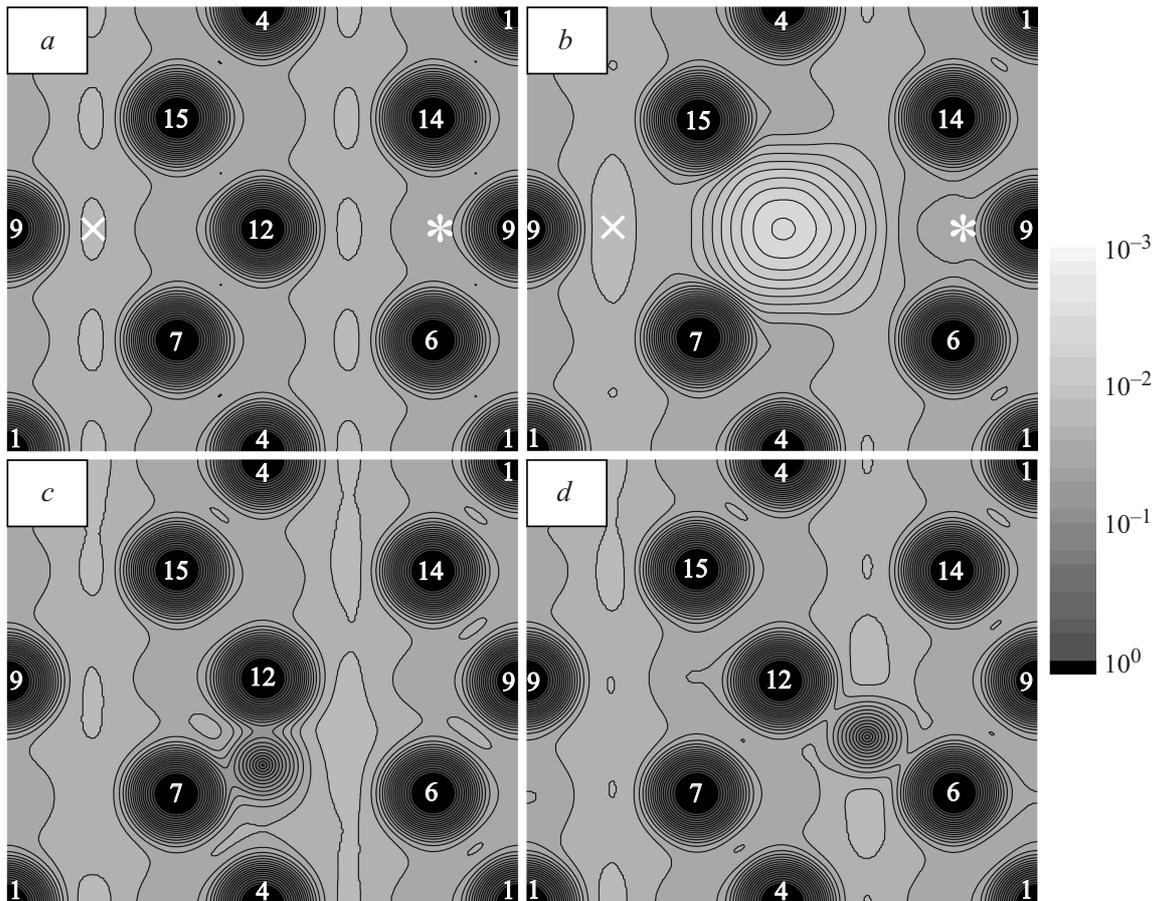
где  $E(Zr_N)$ ,  $E(Zr_NH)$ ,  $E(Zr_{N-x})$  и  $E(Zr_{N-x}H)$  — полные энергии соответственно чистого  $\alpha$ -Zr и систем Zr-H, Zr-v и Zr-H-v с концентрацией вакансий  $x/N$  ( $x$  и  $N$  — количество вакансий и узлов решетки в расчетной ячейке соответственно),  $E(H_2)$  — энергия связи молекулы водорода.

Результаты расчета энергии связи водорода с Zr и системой Zr-v представлены в табл. 3. Видно, что энергия связи водорода в бездефектном цирконии имеет положительные значения, что свидетельствует о формировании связи между атомами водорода и циркония. Наибольшая энергия связи соответствует тетраэдрической координации атома водорода. Это подтверждается результатами эксперимента по дифракции нейтронов в системе Zr-H [18], показавшего, что при комнатной температуре водород в цирконии занимает тетраэдрические междоузлия. Следует отметить, что небольшое различие вычисленных нами энергий связи водорода в октаэдрическом и тетраэдрическом междоузлиях ( $\Delta E_H \sim 34$  meV) позволяет ожидать, что уже при температуре выше 120°C, а тем более при температурах работы ядерного реактора (350–400°C), атомы водорода почти с равной вероятностью будут занимать оба междоузлия. Рассчитанные в настоящей работе значения количества достаточно хорошо согласуются с результатами псевдопотенциальных расчетов [15] и качественно — с результатами расчетов [9], превышающих наши значения на величину  $\sim 40\%$ .

Экспериментальные значения энергии связи  $E_H$  по разным источникам составляют 0.3 eV [18] и 0.66 eV [19], так что полученные нами результаты находятся между этими значениями.

Из табл. 3 также видно, что наличие вакансий в металле увеличивает энергию связи водорода с цирконием на 23, 58 и 20% в тетраэдрических T1, T2 и T3 соответственно и на 53% в октаэдрическом междоузлии по сравнению с бездефектным кристаллом. Энергия связи циркония с водородом вблизи вакансии (междоузлия T1, T2 и O) больше, чем вдали от нее (междоузлие T3). При этом наибольшее значение  $E_H$  соответствует размещению атома водорода в тетраэдрическом междоузлии T2. Энергия связи циркония с водородом, находящимся в вакансии, отрицательна (-0.603 eV), то есть для размещения атома водорода в вакансии необходимо затратить энергию.

Энергия образования вакансии в Zr и системе Zr-H представлена в табл. 4. Рассчитанное нами значение  $E_v$  в Zr хорошо согласуется с результатами теоретических исследований [20], и вполне разумно — с данными экспериментов [21,22]. Присутствие водорода в цирконии понижает эту энергию для ближайших к нему атомов металла на величину порядка 0.14–0.29 eV. Для более удаленных атомов Zr это изменение не столь велико (0.086 eV). Это свидетельствует о том, что водород заметно ослабляет связь между ближайшими к нему атомами циркония. Аналогичные результаты были получены в псевдопотенциальных расчетах [23] для ГЦК металлов, где образование гидридов понижает энергию образования вакансий на 0.8–4.2 eV.

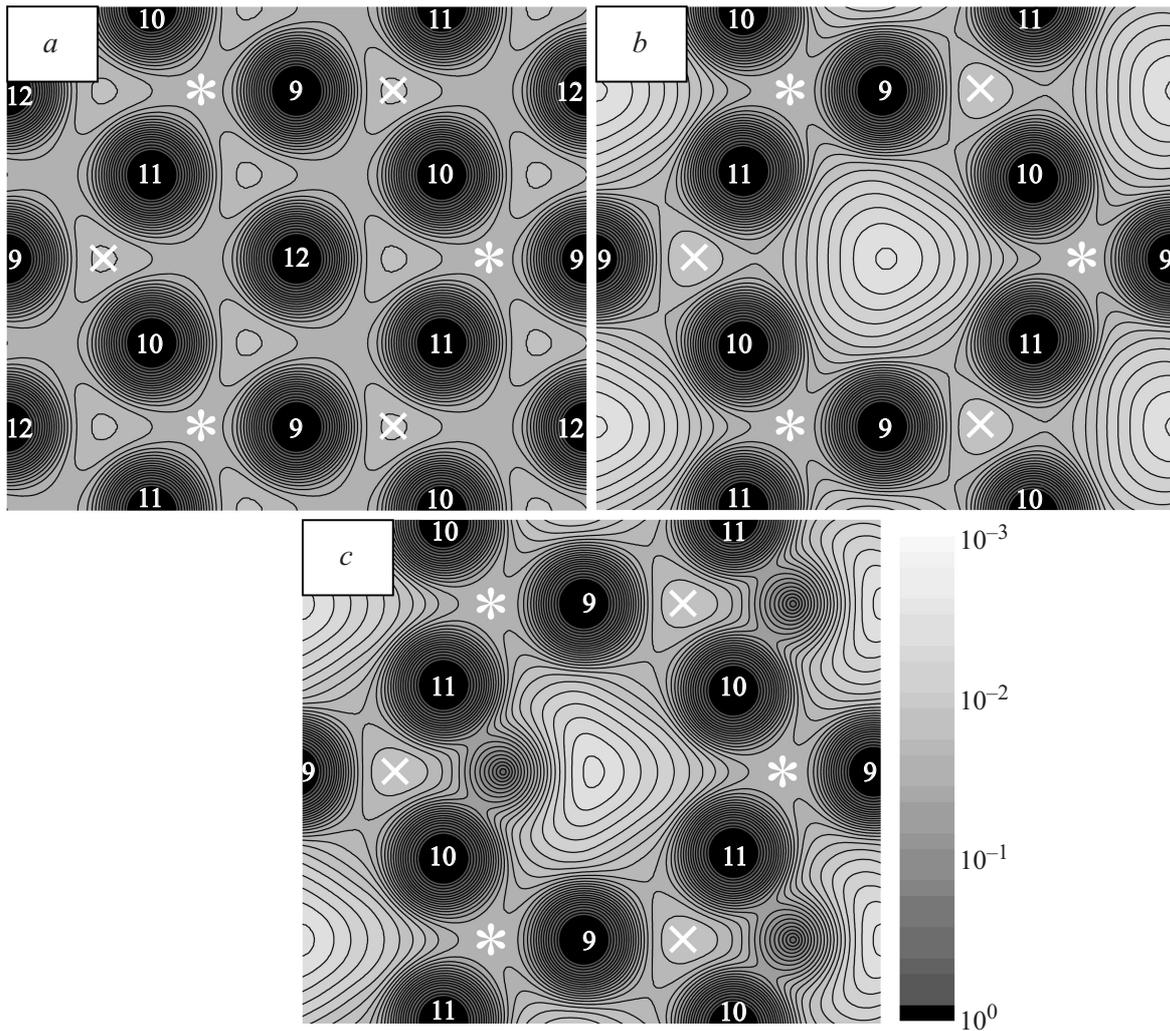


**Рис. 4.** Распределение электронной плотности чистого Zr (*a*) и систем Zr–*v* (*b*), Zr–H<sup>I</sup> (*c*) и Zr–H<sup>O</sup> (*d*) в плоскости (11 $\bar{2}$ 0), проходящей через вакансии, атомы циркония и водорода. Шкала градаций цвета приведена в единицах electron/Bohr<sup>3</sup>.

В табл. 5 представлены результаты расчетов энергии связи водорода с вакансией в цирконии. Отрицательное значение этой величины в системе Zr–H<sup>v</sup> свидетельствует о неустойчивом положении водорода в вакансии, что уже отмечалось при обсуждении эффектов релаксации, и согласуется с результатами расчетов для Ti [8] и Zr [9]. В случае расположения водорода в междоузлиях величина  $E_{H-v}$  варьируется от 0.086 до 0.244 eV. Наибольшее значение энергии связи достигается при размещении атома H в тетраэдрическом междоузлии T2. Как следует из табл. 5, полученные нами значения хорошо согласуются с результатами псевдопотенциальных расчетов [9].

**3.3. Распределение электронной плотности.** С целью выявления влияния вакансий и атомов водорода на взаимодействие между атомами циркония был проведен сравнительный анализ распределений электронной плотности чистого металла, металла с вакансиями, а также систем Zr–H и Zr–H–*v*, представленных на рис. 4–6. Видно, что образование вакансий приводит к значительному перераспределению электронной плотности металла (рис. 4, *a–b* и 5, *a–b*), обусловленному уменьшением числа валентных электронов в системе

за счет удаления атома циркония из узла решетки и связанной с этим разгибридизацией части валентных состояний металла. Валентный заряд в МТ-сферах циркония возрастает по сравнению с бездефектным металлом на величину, не превышающую  $0.020e$ . Максимальное увеличение заряда ( $0.020e$ ) наблюдается в МТ-сферах атомов циркония 9, 10 и 11, окружающих вакансию в базальной плоскости (рис. 5, *b*). В этой плоскости также происходит значительный перенос заряда из области ГЦК-пустот (×) решетки циркония в область ГПУ-пустот (\*), что наиболее отчетливо видно при сравнении рис. 4, *a* и 4, *b*. Это вызывает ослабление взаимодействия между указанными выше атомами Zr в области ГЦК-пустот и усиление их взаимодействия в области ГПУ-пустот, проявляющегося в появлении дополнительной изолинии, охватывающей эти атомы (рис. 5, *b*). Валентный заряд в МТ-сферах атомов 14 и 6, находящихся в соседних базальных плоскостях над и под этими ГПУ-пустотами (рис. 4, *a* и *b*), увеличивается меньше (на  $0.011e$ ). В МТ-сферах атомов, максимально удаленных от вакансии (атомы 1, 2 и 3, рис. 1, *b*), увеличение валентного заряда составляет  $\sim 0.008e$  и



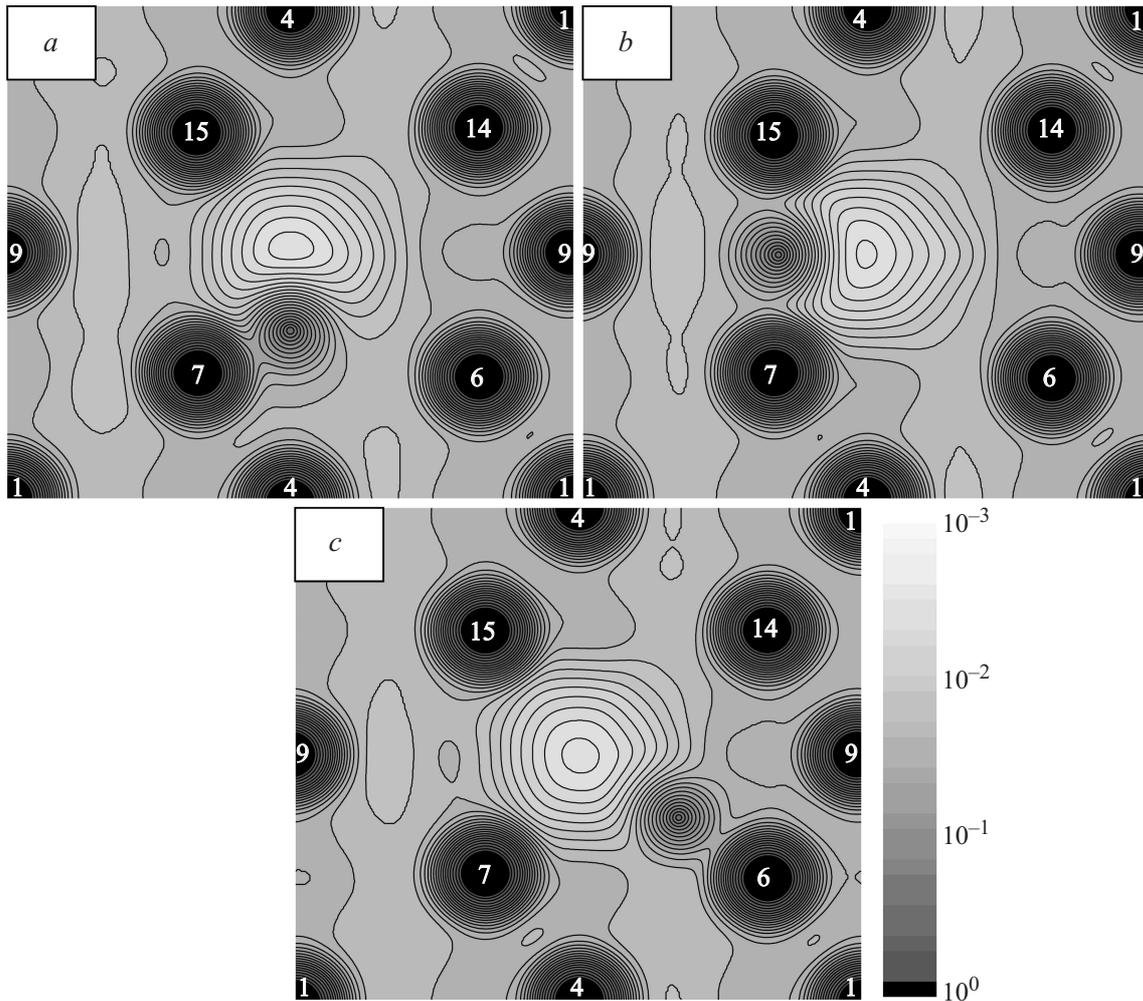
**Рис. 5.** Распределение электронной плотности чистого Zr (*a*) и систем Zr–*v* (*b*) и Zr–H<sup>T2</sup>–*v* (*c*) в плоскости (0001), проходящей через вакансии и атомы циркония. Шкала градаций цвета приведена в единицах electron/Bohr<sup>3</sup>.

обусловлено, как показал анализ, уменьшением объема кристалла за счет образования вакансий.

Незначительное увеличение заряда  $\sim 0.003e$  имеет место в МТ-сферах атомов 13, 15, 16 и 5, 7, 8, находящихся соответственно над и под вакансией в соседних базальных плоскостях (рис. 1, *b*, 4, *a* и *b*). Вместе с тем, в ГПУ, и ГЦК-пустотах вблизи этих атомов электронная плотность заметно повышается (на  $\sim 2$  и 10% соответственно), что указывает на усиление взаимодействия между ними за счет регибридизации части валентных состояний металла. Кроме того, образование вакансий приводит к ослаблению связи между парой атомов 7–15 и однотипными парами 5–13 и 8–16 (рис. 1, *b*), о чем свидетельствует разрыв общего контура изолиний распределения электронной плотности (рис. 4, *b*), охватывающего эти атомы в чистом металле (рис. 4, *a*). В МТ-сфере атома 4 и ближайших к нему междоузлиях заметных изменений валентной электронной плотности не наблюдается.

Растворяясь в решетке циркония, водород вызывает заметное перераспределение электронной плотности металла, что отчетливо видно на рис. 4, *a*, *c* и *d*. В частности рис. 4, *c* и *d* демонстрируют, что между атомами Н и ближайшими к нему атомами Zr наблюдается повышенный уровень электронной плотности: эти атомы охвачены общими изолиниями электронной плотности. Это свидетельствует о формировании связи металл–водород, заметная доля которой приходится на ковалентную составляющую. При этом в тетраэдрическом междоузлии атом водорода сильнее связывается с атомами циркония, чем в октаэдрическом, так как охватываются большим количеством изолиний. Это коррелирует с результатами расчета энергии связи водорода в цирконии:  $E_H(T) > E_H(O)$  (табл. 3).

Распределение электронной плотности системы Zr–H–*v* показано на рис. 5, *c* и 6, *a–c*. Видно, что присутствие вакансий усиливает ковалентную составляющую связи между атомами водорода и циркония, о чем



**Рис. 6.** Распределение электронной плотности систем  $Zr-H^{T1-v}$  (a),  $Zr-H^{T2-v}$  (b) и  $Zr-H^O-v$  (c) в плоскости  $(11\bar{2}0)$ , проходящей через вакансии, атомы циркония и водорода. Шкала градаций цвета приведена в единицах  $\text{electron/Bohr}^3$ .

свидетельствует увеличение по сравнению с системой  $Zr-H$  (рис. 4, d) числа изолиний, охватывающие эти атомы (рис. 6, c). Детальный анализ распределения электронной плотности системы  $Zr-H-v$  показал, что при тетраэдрической координации водорода T1 и T2 вблизи вакансии уровень электронной плотности между этим атомом H и ближайшими к нему атомами Zr возрастает по сравнению с системой  $Zr-H$  на 5.0 и 2.4% соответственно, а при октаэдрической координации — на 28.7%. Как известно [24,25], повышение степени ковалентности связей в металле обычно приводит к увеличению хрупкости материала и усилению анизотропии его упругих свойств. Присутствие водорода вблизи вакансии уменьшает область пониженной электронной плотности в ее окрестности, что коррелирует с результатами экспериментов по электронно-позитронной аннигиляции в системах  $Ti-H-v$  [26] и  $Zr-H-v$  [27], где наблюдается уменьшение времени жизни позитрона в вакансии после растворения водорода.

Как уже было отмечено, образование вакансии приводит к разрыву общего контура изолиний, охватывающих пары атомов циркония 5–13, 7–15 и 8–16, находящихся над и под ней, что означает ослабление связи между этими атомами. Присутствие водорода в тетраэдрическом междоузлии T2 вблизи вакансии в результате релаксации решетки восстанавливает этот контур для пары атомов циркония 15 и 7, находящихся над и под атомом водорода (рис. 6, b), усиливая связь между этими атомами. В случае систем  $Zr-H^{T1-v}$  (рис. 6, a) и  $Zr-H^O-v$  (рис. 6, c) этот контур остается разорванным. По-видимому, это объясняет наибольшую энергию связи водорода с цирконием при его размещении в тетраэдрическом междоузлии T2.

#### 4. Заключение

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности полнопотенциальным *ab initio* методом линейаризованных присоединенных плоских

волн проведена полная релаксация атомной структуры и рассчитано распределение электронной плотности систем Zr–v, Zr–H и Zr–H–v. Показано, что для правильного описания энергетики систем Zr–H и Zr–H–v необходимо учитывать не только изменение параметров решетки металла, но и релаксацию положения всех атомов кристалла. Вычислены энергия связи водорода в чистом Zr и системе Zr–v, энергия образования вакансии в Zr и системе Zr–H, а также энергия связи водорода с вакансией в цирконии. Установлено, что наличие вакансий в решетке металла увеличивает энергию связи водорода в цирконии до 53%, а присутствие водорода уменьшает энергию образования вакансии в цирконии до 14%. Атому водорода и вакансии энергетически выгодно образовывать комплексы, в которых водород находится в ближайших к вакансии междоузлиях. Вблизи этих комплексов наблюдается повышение степени ковалентности связей в металле. Присутствие водорода вблизи вакансии уменьшает область пониженной электронной плотности в ее окрестности. Это можно наблюдать экспериментально методом электронно-позитронной аннигиляции в виде сокращения времени жизни позитрона в комплексе водород–вакансия.

- [18] P. Narang, G. Paul, K. Taylor. *J. Less Common Met.* **56**, 125 (1977).
- [19] H. Wenzl. *Int. Met. Rev.* **27**, 140 (1982).
- [20] C. Varvenne, O. Mackain, E. Clouet. *Acta Mater.* **78**, 65 (2014).
- [21] G.M. Hood, R.J. Schultz, J.A. Jackman. *J. Nucl. Mater.* **126**, 79 (1984).
- [22] G.M. Hood. *J. Nucl. Mater.* **139**, 179 (1986).
- [23] C. Zhang, A. Alavi. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9808 (2005).
- [24] П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. *Физические основы пластической деформации. Металлургия, М.* (1982). 584 с.
- [25] Л.Д. Соколов, В.А. Скуднов, В.М. Соленов. *Механические свойства редких металлов / Под ред. Л.Д. Соколова. Металлургия, М.* (1972). 287 с.
- [26] R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, G.V. Garanin. *J. Alloy Comp.* **645**, 193 (2015).
- [27] R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, D.V. Gvozdyakov. *Key Eng. Mater.* **683**, 256 (2016).

## Список литературы

- [1] S.P. Lynch. In: *Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice / Eds V.S. Raja, T. Shoji.* Woodhead Pub. Ltd., Cambridge. (2011). P. 90–130.
- [2] O. Lopatina, L. Svyatkin, Y. Koroteev, I. Chernov. *Adv. Mater. Res.* **1084**, 241 (2015).
- [3] J. Čížek, I. Procházka, F. Bečvář, R. Kužel, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. *Phys. Rev. B* **69**, 224106 (2004).
- [4] J. Cizek, I. Prochazka, S. Danis, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. *J. Alloy Comp.* **446–447**, 479 (2007).
- [5] O. Vekilova, D. Bazhanov, S. Simak, I. Abrikosov. *Phys. Rev. B* **80**, 024101 (2009).
- [6] M.P. Benediktsson, K.K.G. Mýrdal, P. Maurya, A. Pedersen. *J. Phys.: Condens. Matter.* **25**, 375401 (2013).
- [7] W. Xing, X.-Q. Chen, Q. Xie, G. Lu, D. Li, Y. Li. *Int. J. Hydrogen Energ.* **39**, 11321 (2014).
- [8] D. Connetable, J. Huez, E. Andrieu, C. Mijoule. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 405401 (2011).
- [9] C. Varvenne, O. Mackain, E. Clouet. *Acta Mater.* **102**, 56 (2016).
- [10] A. Zielinski, S. Sobieszczyk. *Int. J. Hydrogen Energ.* **36**, 8619 (2011).
- [11] S. Blügel, G. Bihlmayer. *Comp. Nanosci.* **31**, 85 (2006).
- [12] <http://www.flapw.de>
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, E. Matthias. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [14] E.S. Fisher, C.J. Renken. *Phys. Rev.* **135**, A482 (1964).
- [15] F.Wang, H.R. Gong. *Int. J. Hydrogen Energ.* **37**, 12393 (2012).
- [16] C. Domain, R. Besson, A. Legris. *Acta Mater.* **50**, 3513 (2002).
- [17] E. Smith. *J. Mater. Sci.* **30**, 5910 (1995).