ДИФФУЗИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ВАКАНСИЯ—ВОДОРОД В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

А.Б. Сивак, П.А. Сивак

НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Методом молекулярной динамики для ОЦК-металла Fe рассчитаны температурные зависимости времени жизни до диссоциации комплексов вакансия—водород (VH-комплексы) и их диффузионных характеристик в диапазоне температуры 800—1200 K, а также диффузионных характеристик, не содержащих водорода вакансий в диапазоне температуры 900—1800 K. Атом H внутри вакансии снижает её диффузионную подвижность, с понижением температуры этот эффект становится сильнее. Изотопный эффект отсутствует для диффузионных характеристик VH-комплексов, для времени жизни присутствует. Диссоциация VH-комплексов осуществляется двумя механизмами: атом H, приобретая за счёт тепловых колебаний достаточную кинетическую энергию для преодоления соответствующего энергетического барьера, выскакивает из вакансии и затем мигрирует по решётке, удаляясь от вакансии; один из соседних с вакансией матричных атомов прыгает в вакантный узел и выталкивает атом H из вакансии. На основе представления о двух механизмах диссоциации VH-комплексов получена аналитическая зависимость для времени жизни VH-комплексов от температуры и массы изотопа H, хорошо описывающая весь массив расчётных значений. Оценка влияния водорода в железе на рекомбинацию радиационных дефектов (пар Френкеля) в кристалле железа под нейтронными нагрузками, характерными для гибридной установки ДЕМО-ТИН, показала, что максимальный эффект наблюдается при 300 K, а при температуре выше 400 K такое влияние отсутствует.

Ключевые слова: железо, вакансии, изотопы водорода, молекулярная динамика, энергия диссоциации, время жизни до диссоциации, коэффициенты диффузии, изотопный эффект, рекомбинация.

DIFFUSION AND THERMAL DISSOCIATION OF VACANCY—HYDROGEN COMPLEXES IN BCC IRON

A.B. Sivak, P.A. Sivak

NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

For BCC Fe, temperature dependences of the dissociation lifetimes of vacancy—hydrogen complexes (VH-complexes) and their diffusion characteristics have been calculated by molecular dynamics method in the temperature range 800—1200 K, as well as the diffusion characteristics of hydrogen-free vacancies in the temperature range 900—1800 K. The H atom inside the vacancy reduces its diffusion mobility, this effect increases with decreasing temperature. The isotope effect is absent for the diffusion characteristics of VH-complexes; for the lifetimes, it is present. The dissociation of VH-complexes can occur by two mechanisms: an H atom, picking up sufficient kinetic energy to overcome the corresponding energy barrier during thermal vibrations, jumps out of the vacant site and then migrates away from the vacancy; one of matrix atoms adjacent to the vacancy site jumps into the vacant site pushing the H atom out of the vacancy. Based on the idea of two dissociation mechanisms of VH-complexes, an analytical dependence for the dissociation lifetime of VH-complexes on temperature and mass of the H isotope has been proposed, which well describes the entire array of calculated data. Evaluation of the effect of hydrogen in iron on the recombination of radiation defects (Frenkel pairs), in the iron crystal under neutron loads characteristic to the DEMO-FNS hybrid facility has shown that the maximal effect is observed at 300 K; this effect is absent at the temperatures higher than 400 K.

Key words: iron, vacancy, hydrogen isotopes, molecular dynamics, dissociation energy, dissociation lifetime, diffusivity, isotopic effect, recombination.

DOI: 10.21517/0202-3822-2019-42-3-74-84

ВВЕДЕНИЕ

Накопление изотопов водорода в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов может оказывать значительное влияние на их физико-механические свойства [1], ограничивая температурное окно и временной ресурс эксплуатации изделий из них. Микроскопические механизмы влияния водорода на макросвойства материалов ещё недостаточно хорошо изучены из-за нехватки экспериментальных наблюдений и расчётно-теоретических результатов. Обзор современного достигнутого уровня понимания о механизмах влияния водорода на свойства металлов с фокусом на сталях представлен в [2]. Многие из этих механизмов связаны со скоростью диффузии водорода и его взаимодействием с ловушками, образованными дефектами решётки.

Коэффициенты диффузии водорода (Н) в ОЦК-железе больше, чем в любом другом металле [1]. Дефекты кристалла оказывают сильное влияние на перенос водорода в ОЦК-железе [3, 4]. Ранее проведённые расчёты с использованием теории функционала электронной плотности [5] и потенциального подхода [6—8] показали, что атом Н обладает высокой энергией связи с вакансиями. В связи с этим для построения математических моделей переноса и накопления водорода в реальном кристалле представляет интерес определить время жизни комплексов вакансия—водород и подвижность таких комплексов.

Малая масса атома Н приводит к заметным квантовым эффектам в процессах диффузии Н по кристаллической решётке и его захвата вакансиями [9—11]. Однако энергетический барьер для диссоциации комплексов вакансия—водород слишком большой для того, чтобы квантовые эффекты стали заметны, как показано в [10]. Поэтому использование классической молекулярной динамики оправдано для решения задач, ставящихся в настоящей работе.

В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) для ОЦК-железа исследуются:

- температурные зависимости коэффициентов диффузии и времени жизни до диссоциации комплексов вакансия—водород (VN-комплексы, $N = {}^1\text{H}, {}^2\text{H}, {}^3\text{H}$) в диапазоне температуры 800—1200 К;
- температурная зависимость коэффициента диффузии «чистых» вакансий в диапазоне температуры 900—1800 К;
- механизмы диссоциации VN-комплексов.

На основе полученных МД-методом данных оценивается влияние водорода на рекомбинацию радиационных дефектов (пар Френкеля) под нейтронными нагрузками, характерными для гибридной установки ДЕМО-ТИН [12].

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА РАСЧЁТОВ

Потенциалы межатомного взаимодействия. Определяющую роль в вычислении методами компьютерного моделирования характеристик дефектов металлических кристаллических решёток играет потенциал межатомного взаимодействия. Поэтому особое внимание должно быть обращено на его физическую обоснованность и адекватность описания им известных из эксперимента или теоретических расчётов свойств кристалла и его дефектов. В качестве матричного потенциала, описывающего взаимодействие Fe—Fe, использовался потенциал M07 из [13], хорошо описывающий экспериментальные и расчётно-теоретические данные в отношении объёмных свойств кристаллической решётки и её дефектов. Поведение водорода в железной матрице определялось с помощью потенциала Fe—H, разработанного в [6] и затем модифицированного в [7] для совместного использования с потенциалом M07. В [8] с указанными потенциалами были рассчитаны энергетические, кристаллографические и диффузионные характеристики межузельных атомов Н, а также энергии связи атомов Н с различными собственными дефектами — вакансиями, собственными межузельными атомами, краевые дислокации. Было показано, что наблюдается хорошее согласие между МД и экспериментальными данными [4] для протия в рекристаллизованном высокочистом железе в диапазоне температуры $290\text{ К} < T < 350\text{ К}$, энергии связи атомов Н с вакансиями (0,54 эВ) и с краевыми дислокациями с вектором Бюргерса $\langle 100 \rangle$ в системах скольжения $\{100\}$ и $\{110\}$ (0,45 и 0,54 эВ соответственно) согласуются с экспериментально измеренной величиной для глубоких ловушек (0,58 эВ [4]), полученной для высокочистых образцов железа, подвергнутых 60%-ной холодной деформации.

Молекулярно-динамическая модель. Модельный кристаллит, использованный для МД-расчётов, представлял собой куб с периодическими граничными условиями, содержащий 2000 атомов (до образования точечных дефектов). Такой размер модельного кристаллита обеспечивал отсутствие влияния граничных условий на рассчитываемые характеристики. Система частиц представляла собой микроканонический ансамбль (постоянные число частиц, объём и энергия системы). Уравнения движения интегрировались методом Верле [14]. Временной шаг интегрирования выбирался так, чтобы перемещение самого лёгкого, значит, в среднем самого быстрого атома в ансамбле при движении с наиболее вероятной скоростью, следующей из распределения Максвелла, было равным $0,005a$:

$$\Delta\tau = 0,005a\sqrt{\frac{m}{2k_B T}}, \quad (1)$$

где a — параметр решётки; m — масса самого лёгкого атома в ансамбле; k_B — постоянная Больцмана. Такой способ выбора величины Δt обеспечил достаточную малость вычислительных ошибок, чтобы отсутствовал заметный дрейф полной энергии системы на моделируемых временах ($\leq \sim 10$ пс). Значение a для каждой рассматриваемой температуры T выбиралось так, чтобы усреднённое по времени значение давления в кристаллите было как можно ближе к нулю. На практике удалось реализовать это условие с точностью до 1,5 МПа.

В качестве начальных положений атомов использовались их положения после релаксации методом молекулярной статики (МС) модельного кристаллита, содержащего VH-комплекс или вакансию. Начальные скорости атомов задавались случайным образом в соответствии с распределением Максвелла для температуры $2T$. Поскольку начальные положения атомов соответствовали минимуму потенциальной энергии, то в процессе термализации ансамбль атомов стремился к температуре, примерно равной T (если бы кристаллит представлял собой набор гармонических осцилляторов, равенство было бы строгим). Расчёты показали, что термическое равновесие в модельном кристаллите достигается за время меньше 1 пс (рис. 1, *a*), но ансамбль атомов выдерживался в течение гораздо длительного интервала времени (5 пс), чтобы определить с достаточно высокой точностью среднюю температуру кристаллита за этот промежуток времени, T_5 . После этого, чтобы привести температуру кристаллита к целевому значению T , производилось переопределение скоростей атомов (модули скоростей всех атомов умножаются на одну и ту же константу, равную $(T/T_5)^{1/2}$).

Рис. 1. Примеры временных зависимостей мгновенных значений кинетической температуры модельного кристаллита на начальном этапе МД-моделирования (*a*) и ее средних значений на интервалах длительностью 5 пс в течение первых 55 пс МД-моделирования (*б*): —●— 800; —●— 1000; —●— 1200 К

После переопределения скоростей ансамблю атомов вновь давалось время 5 пс на приход к термическому равновесию, вновь определялась средняя температура за этот промежуток времени и вновь производилось переопределение скоростей. Такая процедура повторялась 10 раз, что обеспечивало точность достижения целевой температуры T на уровне 0,1% (рис. 1, *б*). Таким образом, весь процесс приведения модельного кристаллита к желаемым термодинамическим условиям занимал 55 пс. События, происходящие во время этой переходной стадии моделирования, не учитывались при расчёте свойств дефектов, чтобы не вносить в них систематическую погрешность. Так, время жизни VH-комплекса отсчитывалось от конца переходной стадии. Если же во время переходной стадии происходила диссоциация VH-комплекса, расчёт обрывался и не учитывался в последующей обработке результатов.

Методика моделирования VH-комплексов. Для каждой температуры и изотопа Н проводилось по 210—280 независимых расчётов эволюции модельного кристаллита, содержащего VH-комплекс. В ходе каждого расчёта записывались координаты вакансии V (X^V , Y^V , Z^V) и атома Н (X^H , Y^H , Z^H). В работе повсюду используется кристаллографическая система координат, оси которой направлены вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Координаты V определялись путём анализа заселённости атомами Fe ячеек Вигнера—Зейтца (ЯВЗ). Координаты

атома Н определялись с точностью до положения ближайшей тетрапоры ОЦК-решётки к текущему положению атома Н. При таком способе определения координат атома Н расстояние между вакансией и водородом R^{VH} большую часть времени расчёта остаётся постоянным и имеет минимальное возможное значение $5^{1/2}/4a$, которое изменяется, только когда атом Н покидает вакансию. Расчёт останавливался, как только происходила диссоциация VH-комплекса. В качестве критерия диссоциации VH-комплекса полагалось выполнение условия $R^{VH} > 3a$, так как энергия их взаимодействия на таких расстояниях становится мала (меньше 10^{-2} эВ по данным [7, 8]). На рис. 2 для примера показаны временные зависимости координат вакансии и протия, составляющих VH-комплекс, и расстояния R^{VH} в процессе одного из МД-расчётов при $T = 1200$ К. Пунктирными линиями отмечены моменты времени, когда происходили скачки вакансии VH-комплекса в соседний узел решётки (линии 1—7) и диссоциация VH-комплекса (линия 8). Часто наблюдалась ситуация, когда вакансия, совершив скачок в ближайший узел, спустя очень короткий интервал времени (менее 2 пс) возвращалась в своё исходное положение, из которого совершался первый скачок (на рис. 2 присутствует пара коррелированных скачков в моменты времени, отмеченные линиями 3 и 4). Такие скачки считались коррелированными и не вносящими вклада в подвижность VH-комплекса.

Для каждого расчёта определялись:

- время жизни VH-комплекса;
- число некоррелированных скачков вакансии за время жизни VH-комплекса;
- полное число скачков, совершённых вакансией за время жизни VH-комплекса.

Средние по серии для заданной T и изотопа Н значения указанных величин обозначаются далее τ , N_u и N соответственно. В качестве погрешностей указанных величин брались стандартные ошибки, рассчитываемые по выборке значений данной серии.

Коэффициент диффузии VH-комплексов рассчитывался в приближении случайных блужданий

$$D^{VH} = \frac{N_u}{\tau} \frac{a^2}{8}. \quad (2)$$

Корреляционный множитель для коэффициента диффузии VH-комплексов определялся как

$$f^{VH} = \frac{N_u}{N}. \quad (3)$$

Погрешности D^{VH} и f^{VH} определялись по правилам для косвенных измерений.

Для более чёткого определения наличия или отсутствия изотопного эффекта для рассчитываемых характеристик VH-комплексов, помимо МД-расчётов для изотопов ^1H , ^2H и ^3H , проводились дополнительные расчёты для изотопа ^9H , полагая его стабильным.

Методика моделирования вакансий. МД-расчёты для «чистой» вакансии, не содержащей атома Н, проводились для интервала температуры от 900 до 1800 К. Для всех температур выше 1000 К рассчитывались траектории движения вакансии, состоящие из $4 \cdot 10^4$ скачков, что обеспечивало значение стандартной ошибки для коэффициента диффузии около 1%. Для $T \leq 1000$ К моделируемые траектории были короче в несколько раз (в 8 раз для 900 К и в 4 раза для 1000 К), так как время моделирования стремительно увеличивается с понижением температуры. Соответственно стандартные ошибки для этих температур принимали значения 2—3%. Коэффициент диффузии вакансии D^V и соответствующий корреляционный множитель f^V рассчитывались по методике, изложенной в [15].

Рис. 2. Пример временной зависимости координат вакансии V (X^V , Y^V , Z^V), атома Н (X^H , Y^H , Z^H) и расстояния между ними R^{VH} в процессе МД-моделирования ОЦК-кристалла Fe, содержащего VH-комплекс, при 1200 К: пунктирные линии 1—7 отмечают моменты времени, в которые вакансия совершала скачок, 8 — момент диссоциации VH-комплекса

РЕЗУЛЬТАТЫ

Диффузионные характеристики VH-комплексов и вакансий. Результаты МД-расчётов диффузионных характеристик VH-комплексов в Fe, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что изотопный эффект для величин D^{VH} и f^{VH} ($\text{H} = {}^1\text{H}, {}^2\text{H}, {}^3\text{H}, {}^9\text{H}$) отсутствует. Поэтому для дальнейшего анализа температурных зависимостей этих величин все МД-данные по разным изотопам H для одинаковых температур были объединены путём усреднения. Температурные зависимости D^{VH} и f^{VH} (рис. 4) имеют линейный вид в аррениусовских координатах. Подгонка расчётных данных аррениусовской зависимостью дала

$$D^{\text{VH}} [\text{см}^2/\text{с}] = 7,84 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,770 \text{ эВ}}{k_{\text{B}}T}\right); \quad (4)$$

Рис. 3. Изотопный эффект для коэффициента диффузии D^{VH} (а) и корреляционного множителя f^{VH} (б) VH-комплексов в Fe для температур 800 (●), 1000 (●) и 1200 К (●): $m_{\text{H}}/m_{{}^1\text{H}}$ — отношение массы рассматриваемого изотопа атома Н к массе протия

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента диффузии D^{VH} (а) и корреляционного множителя f^{VH} (б) VH-комплексов в Fe: — — подгоночные зависимости (4) и (5) для D^{VH} и f^{VH} соответственно

$$f^{VH} = 1,05 \exp\left(-\frac{0,106 \text{ эВ}}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Результаты МД-расчётов температурных зависимостей коэффициента диффузии вместе с её аррениусовской аппроксимацией

$$D^V [\text{см}^2/\text{с}] = 6,14 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,639 \text{ эВ}}{k_B T}\right) \quad (6)$$

и корреляционного множителя «чистой» вакансии в Fe представлены на рис. 5. Величина f^V оказалась не зависящей от температуры, подгонка дала

$$f^V = 0,64. \quad (7)$$

Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента диффузии D^V (а) и корреляционного множителя f^V (б) вакансий в Fe: — — подгоночные зависимости (6) и (7) для D^V и f^V соответственно; - - - — представленные для сравнения зависимости (4) и (5) для D^{VH} и f^{VH} соответственно

Время жизни VH-комплексов. Результаты МД-расчётов величин τ для VH-комплексов в ОЦК Fe для $T = 800, 1000, 1200$ K сведены в таблице. Анализ выборок значений времени жизни, получаемых в сериях расчётов для заданных значений T и выбранного изотопа H, показал, что они имеют экспоненциальное распределение. Пример такого распределения представлен в виде гистограммы на рис. 6. Экспоненциальное распределение случайных величин, как известно, характеризуется параметром ν (интенсивность процесса), который связан следующими соотношениями с математическим ожиданием μ , стандартным отклонением σ и стандартной ошибкой среднего S : $\mu = \nu^{-1}$, $\sigma = \nu^{-1}$, $S = \nu^{-1} n^{-1/2}$, где n — размер выборки [16]. Таким образом, среднее время жизни τ является оценкой величины μ , относительную погрешность определения μ можно оценить как $n^{-1/2}$. Величина n в настоящей работе изменялась от 210 до 280, что даёт для оценки относительной погрешности величины τ (или μ) значения от 7 до 6% соответственно, что согласуется с результатами непосредственной обработ-

Рис. 6. Гистограмма распределения частоты наблюдений значений времени жизни VH-комплекса ($H = {}^1\text{H}$) по интервалам значений времени жизни в Fe при 1000 K: — — подгонка расчётных данных экспоненциальным распределением

ки МД-данных, представленными в таблице. Из приведённых в ней данных для VH-комплексов ($H = {}^1H, {}^2H, {}^3H$) видно, что для τ наблюдается изотопный эффект, однако он сопоставим по величине с погрешностью расчётов. Однако сравнение τ для изотопов 1H и 9H однозначно подтверждает наличие изотопного эффекта.

Среднее время жизни, пс, VH-комплексов ($H = {}^1H, {}^2H, {}^3H, {}^9H$) в Fe при различных температурах T

T, K	1H	2H	3H	9H
800	627 ± 47	750 ± 52	860 ± 58	1047 ± 74
1000	113 ± 7	119 ± 7	136 ± 9	173 ± 11
1200	34 ± 3	39 ± 3	43 ± 3	45 ± 3

Аппроксимация температурных зависимостей времени жизни VH-комплексов аррениусовскими зависимостями показала, что энергия активации диссоциации растёт с увеличением массы изотопа H: 0,60, 0,61, 0,62, 0,65 эВ для изотопов ${}^1H, {}^2H, {}^3H, {}^9H$ соответственно. Энергия активации для самого лёгкого изотопа 1H лучше всего согласуется с полученной из МС-данных [7, 8] энергией диссоциации (0,573 эВ), равной сумме энергии связи VH-комплекса (0,536 эВ) и энергии миграции межузельной конфигурации атома H в объёме материала (0,037 эВ). Однако по мере увеличения массы изотопа H согласие постепенно ухудшается. Кроме того, как видно из таблицы, изотопный эффект заметно слабее пропорциональности корню из массы атома H. Эти наблюдения в совокупности указывают на возможность существования дополнительного механизма диссоциации VH-комплексов, который обладает более высокой энергией активации и не зависит от массы изотопа H.

ОБСУЖДЕНИЕ

Подвижность VH-комплексов. Отсутствие заметного изотопного эффекта на подвижность VH-комплексов объясняется тем, что его миграция осуществляется путём скачка одного из соседних матричных атомов Fe в вакантный узел, а потенциальный рельеф, в котором движется атом Fe, не зависит от массы атома H в используемом классическом приближении.

Сравнение (4) и (6) показывает, что наличие атома H в вакансии заметно влияет на энергию активации диффузии. Полная частота скачков вакансии VH-комплекса, учитывающая как некоррелированные, так и коррелированные скачки, которая пропорциональна отношению D^{VH}/f^{VH} , обладает примерно такой же энергией активации (0,664 эВ), как и частота скачков «чистой» вакансии (0,639 эВ), а их предэкспоненциальные множители различаются несильно. Таким образом, атом H в вакансии значительно увеличивает долю коррелированных скачков, снижая тем самым её подвижность. Причём чем ниже температура, тем выше доля коррелированных скачков (см. рис. 4, б) и сильнее различие между D^{VH} и D^V . Так, при уменьшении T от 1200 до 800 К отношение D^V и D^{VH} вырастает от 3 до 5. Качественно этот результат можно объяснить следующим образом. При скачках вакансии матричные атомы Fe преодолевают седловую конфигурацию, обладая некоторым средним импульсом. С понижением температуры величина этого импульса понижается в соответствии с распределением Максвелла—Больцмана, а значит, растёт вероятность того, что атом H, находящийся внутри вакансии, при столкновении с атомом Fe развернёт его обратно. Если атом Fe успел при этом пересечь границу ЯВЗ, то алгоритм, отслеживающий скачки вакансии, зарегистрирует два скачка вакансии, разделённых коротким промежутком времени, причём после совершения этих двух скачков вакансия не изменяет своего положения. Таким образом, с понижением T растёт доля коррелированных скачков вакансии.

Механизмы диссоциации VH-комплексов. В случае, если диссоциация реализуется двумя разными механизмами (как это было ранее предположено), интенсивности которых различаются (v_1 для основного механизма диссоциации и v_2 для дополнительного), то в целом диссоциации происходят по пуассоновскому закону с интенсивностью [17]

$$v = v_1 + v_2. \quad (8)$$

Предположим, что температурные зависимости v_1 и v_2 подчиняются закону Аррениуса; интенсивность основного механизма обратно пропорциональна корню из массы атома H, так как в соответствии со статистикой Максвелла—Больцмана средняя скорость атома H, совершающего ограниченное в полости вакансии движение, обратно пропорциональна квадратному корню из его массы. Тогда

$$v_1 = a_1 \sqrt{\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{H}}}} \exp\left(-\frac{E_1^D}{k_B T}\right); v_2 = a_2 \exp\left(-\frac{E_2^D}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где a_1 и a_2 — некоторые константы. Для среднего времени жизни справедливо

$$\tau = (v_1 + v_2)^{-1} = \left(a_1 \sqrt{\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{H}}}} \exp\left(-\frac{E_1^D}{k_B T}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{E_2^D}{k_B T}\right) \right)^{-1}. \quad (10)$$

Подгонка выражением (10) всей совокупности МД-данных, сведённых в таблице, показала, что они хорошо описываются им при значениях параметров $E_1^D = 0,570$ эВ, $E_2^D = 0,662$ эВ, $a_1 = 3,80$ ТГц, $a_2 = 9,28$ ТГц (рис. 7). Значение E_1^D прекрасно согласуется с МС-значением энергии диссоциации VN-комплекса (0,573 эВ [7, 8]), значение E_2^D — с значением энергии активации для полной частоты скачков, пропорциональной величине $D^{\text{VN}}/f^{\text{VN}}$ (0,664 эВ). Таким образом, можно сделать вывод, что дополнительный механизм диссоциации связан с попытками одного из соседних с вакансией матричных атомов совершить скачок в вакантный узел, выталкивая при этом атом Н из вакансии.

Влияние водорода на рекомбинацию радиационных дефектов. При значительных концентрациях водорода в объёме материала, которые могут возникнуть вследствие ядерных реакций (особенно в нейтронном спектре термоядерных установок [18]) и/или захвата водорода из плазмы, образующиеся под нейтронным облучением вакансии быстро образуют VN-комплексы. Как следует из результатов работы в отношении подвижности VN-комплексов, их подвижность значительно ниже подвижности вакансий, не содержащих водород. Снижение подвижности вакансий при неизменной скорости их образования приведёт к увеличению их концентрации и, как следствие, к росту рекомбинации с собственными межузельными атомами (СМА). Оценим влияние водорода на рекомбинацию радиационных дефектов (пар Френкеля) и, как следствие, на скорость протекания таких радиационных явлений, как радиационное распухание и радиационная ползучесть.

В качестве примера рассмотрим нейтронные нагрузки на материал, соответствующие гибридной установке ДЕМО-ТИН [12]. Нейтронное облучение создаёт в конструкционном материале первой стенки (ферритно-мартенситная сталь) повреждения со скоростью, равной 3 сна, за год непрерывной работы установки, или 10^{-7} сна/с [19]. Анализ МД-данных по первичной радиационной повреждаемости [20] в Fe показал, что каскадная эффективность равна 0,25, поэтому значение для скорости генерации пар Френкеля (ПФ) K можно положить равным $2,5 \cdot 10^{-8}$ ПФ на атом в секунду. Плотность дислокаций ρ_d в радиационно-стойкой малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181, являющейся одним из возможных кандидатов на роль конструкционного материала первой стенки, составляет $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$, причём анализ показал, что подавляющая часть дислокаций является винтовой [21]. При таких условиях концентрации тепловых СМА и вакансий в Fe на порядки меньше радиационных до 1000 и 800 К соответственно [22]. Поэтому в дальнейших выкладках будем пренебрегать вкладом тепловых вакансий и СМА в общие концентрации дефектов. Также предположим, что концентрация водорода в материале достаточная для того, чтобы все вакансии образовывали VN-комплексы. Положим радиус рекомбинации $R_c = 2a$ [23]. Отношение числа СМА и вакансий, поглощённых стоками, к полному числу образовавшихся дефектов (в предположении, что все радиационные дефекты — точечные, не образующие кластеры) в стационарном режиме записывается как [24]

Рис. 7. Температурная зависимость среднего времени жизни VN-комплексов ($\text{H} = {}^1\text{H}, {}^2\text{H}, {}^3\text{H}, {}^9\text{H}$): точки — МД-данные; линии — аппроксимирующая зависимость (10); ● — 800; ● — 1000; ● — 1200 К

$$F = \frac{2}{\eta} \left[(1 + \eta)^{1/2} - 1 \right]; \quad \eta = 4K \frac{4\pi R_c (D^I + D^V)}{\xi^I \xi^V \rho_d^2 D^I D^V \Omega}, \quad (11)$$

где D^I и D^V — коэффициенты диффузии СМА и вакансий. Учитывая, что коэффициент диффузии СМА $D^I \gg D^V$, $R_c = 2a$, $\Omega = a^3/2$, получим

$$\eta = \frac{64\pi K}{\xi^I \xi^V \rho_d^2 D^V a^2}. \quad (12)$$

Здесь ξ^I и ξ^V — эффективности дислокационных стоков, чьи температурные зависимости получены в [25] на основе расчётов методом кинетического Монте-Карло с учётом взаимодействия между упругими полями дислокаций и точечных дефектов (упругих диполей) в рамках анизотропной теории упругости; D^V — коэффициент диффузии вакансий, определяемый соотношением (4) или (6) в зависимости от наличия или отсутствия водорода в материале соответственно.

Рис. 8. Температурные зависимости F (отношение числа СМА и вакансий, поглощённых стоками, к полному числу образовавшихся дефектов в стационарном режиме) для чистого железа (—) и для железа, содержащего водород (---)

на ~50 К. Это является следствием экспоненциальной зависимости величины D^V в (12) от обратной температуры и относительно высокой энергии активации миграции вакансий (как «чистых», так и содержащих водород).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики для ОЦК-металла Fe рассчитаны температурные зависимости времени жизни до диссоциации комплексов вакансия—водород (VN-комплексы, N = ^1H , ^2H , ^3H , ^9H) и их диффузионных характеристик в диапазоне температуры 800—1200 К, а также диффузионных характеристик не содержащих водород вакансий в диапазоне температуры 900—1800 К.

Для коэффициента диффузии VN-комплексов и соответствующих корреляционных множителей изотопный эффект отсутствует. Энергии активации коэффициента диффузии и суммарной частоты некоррелированных и коррелированных скачков VN-комплексов равны 0,77 и 0,66 эВ соответственно. Для не содержащей водород вакансии значения этих энергий совпадают между собой и равны 0,64 эВ. Атом N внутри вакансии снижает её диффузионную подвижность, с понижением температуры этот эффект становится сильнее. При температуре 800 и 1200 К снижение подвижности составляет 5 и 3 раза соответственно.

Для времени жизни VN-комплексов наблюдается изотопный эффект, однако он слабее пропорциональности корню из массы изотопа N. Энергия активации диссоциации растёт с увеличением массы изотопа N: 0,60, 0,61, 0,62, 0,65 эВ для ^1H , ^2H , ^3H , ^9H соответственно.

Диссоциация VN-комплексов осуществляется двумя механизмами: атом Н, приобретая за счёт тепловых колебаний достаточную кинетическую энергию для преодоления соответствующего энергетического барьера, выскакивает из вакансии и затем мигрирует по решётке, удаляясь от вакансии; один из соседних с вакансией матричных атомов прыгает в вакантный узел и выталкивает атом Н из вакансии. Энергии активации первого и второго механизмов диссоциации составляют 0,57 и 0,66 эВ соответственно. Частота диссоциаций по первому механизму обратно пропорциональна корню из массы атома Н, частота диссоциаций по второму механизму не имеет зависимости от массы атома Н.

На основе представления о том, что диссоциация VN-комплексов осуществляется двумя разными механизмами, получена аналитическая зависимость для времени жизни VN-комплексов от температуры и массы изотопа Н, хорошо описывающая весь массив расчётных данных.

Оценка влияния водорода в железе на рекомбинацию радиационных дефектов (пар Френкеля) в кристалле железа под нейтронными нагрузками, характерными для гибридной установки ДЕМО-ТИН, показала, что максимальный эффект наблюдается при 300 К, а в области температуры выше 400 К такое влияние отсутствует.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (идентификатор RFMEFI61317X0084) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://ckp.nrcki.ru/>).

REFERENCES

1. **Vehoff H.** Hydrogen related material problems. — In: *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*. Ed. H. Wipf (Topics in Applied Physics, vol. 73). — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1997, pp. 215—278 (<http://dx.doi.org/10.1007/BFb0103404>).
2. **Barrera O., Bombac D., Chen Y., Daff T. D., Galindo-Nava E., Gong P., Haley D., Horton R., Katzarov I., Ker-mode J. R., Liverani C., Stopher M., Sweeney F.** Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. — *J. Mater. Sci.*, 2018, vol. 53, pp. 6251—6290 (<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2291-7>).
3. **Oriani R.A.** The diffusion and trapping of hydrogen in steel. — *Acta Metall.*, 1970, vol. 18, pp. 147—157 ([https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)).
4. **Grabke H.J., Riecke E.** Absorption and diffusion of hydrogen in steels. — *Mater. Technol.*, 2000, vol. 34(6), pp. 331—342 (<http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit006/grabke.pdf>).
5. **Tateyama Y., Ohno T.** Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: An ab initio study. — *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, 174105, pp. 1—10 (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174105>).
6. **Ramasubramaniam A., Itakura M., Carter E.A.** Interatomic potentials for hydrogen in α -iron based on density functional theory. — *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, 174101, pp. 1—13, (<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.174101>); Erratum: Interatomic potentials for hydrogen in α -iron based on density functional theory [*Phys. Rev. B* 79, 174101 (2009)]. — *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, 099902, p. 1 (<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.099902>).
7. **Sivak A.B., Sivak P.A.** Energetic and crystallographic characteristics of hydrogen atoms BCC. — *PAS&T/TF*, 2013, vol. 36(3), pp. 74—85 (<https://doi.org/10.21517/0202-3822-2013-36-3-74-85>).
8. **Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M.** Energetic, crystallographic and diffusion characteristics of hydrogen isotopes in iron. — *J. Nucl. Mater.*, 2015, vol. 461, pp. 308—313 (<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.031>).
9. **Kimizuka H., Mori H., Ogata S.** Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: A path-integral quantum dynamics approach. — *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, 094110, pp. 1—7 (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094110>).
10. **Paxton A.T., Katzarov I.H.** Quantum and isotope effects on hydrogen diffusion, trapping and escape in iron. — *Acta Mater.*, 2016, vol. 103, pp. 71—76 (<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.054>).
11. **Cheng B., Paxton A.T., Ceriotti M.** Hydrogen diffusion and trapping in α -iron: The role of quantum and anharmonic fluctuations. — *Phys. Rev. Lett.*, 2018, vol. 120, 225901, pp. 1—6 (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.225901>).
12. **Kuteev B.V., Shpanskiy Yu.S. and DEMO-FNS Team.** Status of DEMO-FNS development. — *Nucl. Fusion*, 2017, vol. 57, № 076039, pp. 1—8 (<https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa6dcb>).

13. **Malerba L., Marinica M.C., Anento N., Björkas C., Nguyen H., Domain C., Djurabekova F., Olsson P., Nordlund K., Serra A., Terentyev D., Willaime F., Becquart C.S.** Comparison of empirical interatomic potentials for iron applied to radiation damage studies. — *J. Nucl. Mater.*, 2010, vol. 406, pp. 19—38 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.05.017>).
14. **Verlet L.** Computer «Experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard—Jones molecules. — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 159, pp. 98—103.
15. **Sivak A.B., Romanov V.A., Chernov V.M.** Diffusion characteristics of self-point defects in BCC iron. — *Perspektivnye materialy (Perspective materials)*, 2009, № 6, pp. 5—11 (<https://elibrary.ru/item.asp?id=12975968>) (in Russian).
16. **Sevast'yanov B.A.** Course of probability theory and mathematical statistics. — M.: Nauka (Science). Chief editorial board of phys.-math. lit., 1982. 256 p. (in Russian).
17. **Tikhonov V.I., Mironov M.A.** Markov processes. — M.: Sovetskoe radio (Soviet radio), 1977. 488 p. (in Russian).
18. **Blokhin D.A., Leontyeva-Smirnova M.V., Chernov V.M., Blokhin A.I., Demin N.A., Sipachev I.V.** Nuclear physical properties of ferritic-martensitic steel EK-181 under conditions of long-term neutron irradiation in fast breeder BN-600 and fusion DEMO-RF reactors. — *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2011, vol. 2, pp. 129—135 (<https://doi.org/10.1134/S2075113311020067>).
19. **Khripunov V.** First wall material damage induced by fusion—fission neutron environment. — *Fusion Eng. Des.*, 2016, vol. 109—111, pp. 7—12 (<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.03.066>).
20. **Shpanskiy Yu.S. and the DEMO-FNS project team.** Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility. — *Nucl. Fusion*, 2019, vol. 59, 076014, pp. 1—8 (<https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab14a8>).
21. **Vershinina T., Leont'eva-Smirnova M.** Dislocation density evolution in the process of high-temperature treatment and creep of EK-181 steel. — *Mater. Charact.*, 2017, vol. 125, pp. 23—28 (<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.01.018>).
22. **Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M.** Effect of external stresses on efficiency of dislocation sinks in bcc (Fe, V) and fcc (Cu) crystals. — *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2015, vol. 6, pp. 466—472 (<https://doi.org/10.1134/S2075113315050184>).
23. **Wolfer W.G., Si-Ahmed A.** On the coefficient for bulk recombination of vacancies and interstitials. — *J. Nucl. Mater.*, 1981, vol. 99, pp. 117—123 ([https://doi.org/10.1016/0022-3115\(81\)90145-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90145-8)).
24. **Was G.S.** Fundamentals of radiation materials science. Metals and alloys. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 827 p. (<https://www.springer.com/gp/book/9783540494720>).
25. **Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M.** Dislocation sinks efficiency for self-point defects in iron and vanadium crystals. — *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2015, vol. 6, pp. 105—113 (<https://doi.org/10.1134/S2075113315020161>).

AUTHORS

Sivak A.B. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sivak_AB@nrcki.ru

Sivak P.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sivak_PA@nrcki.ru

Received 19 April 2019

Revised 20 June 2019

Accepted 25 June 2019

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2019, vol. 42, issue 3, pp. 74—84