BCC金属中の水素と空孔濃度の熱力学計算

九大応力研、富山大学水素研^A、JAEA^B

大澤一人、波多野雄治A、山口正剛B

2012年7月25日 九大応力研

核融合材料として重要なタングステン空孔に捕獲される水素の個数を第一原理で 計算した。T=0K

タングステン以外のBCC金属も同じような計算をすることで全体像が却って分かるようになった。鉄(純鉄)についても計算した。

有限温度T>0KにおけるBCC金属中の水素の挙動について示す。



(1) 研究の背景

核融合反応 D + T → ⁴He (3.52MeV)+ ¹n(14.06MeV)

フランスで建設中の国際熱核融合実験炉(ITER)ではダイバーターに最も激しくプラズマ 照射を受けるように設計されている。

環境への影響から放射性元素トリチウムの隔壁への吸蔵量を700g以下に制限している。 融点が高く、水素溶解度が著しく低いタングステンがダイバーターに使われる。 では、ダイバーター(タングステン)に貯留される水素の量を見積もる研究が始まった。



ITER

divertor

tungsten annealed @1273K

BCC金属の水素溶解熱(溶解度)

金属	水素の溶解熱 (eV	/atom)	
W	+1.1	吸熱	タングステンは特別に水素を溶解しない
Мо	+0.54		だから、核融合材料に選ばれた
Cr	+0.60		終わり、といくのか?
Fe	+0.25		
V	-0.28	発熱	この低い水素溶解度のせいで水素とタン グステンは特別な現象が見られる。
Nb	-0.35		
Та	-0.39		
	実験値		

	イオン結合性水素化物													0				
1	Ι	II	<u>水</u>	水素を固溶する金属 											VII	Не		
2	Li	Be	小 人 人	水素を回溶しない金属 共有結合性水素化物										С	N	0	F	Ne
3	Na	Mg	<i>III</i>	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	AI	Si	P	S	CI	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	I	Хе
6	Cs	Ва	La	Hf	Та	w	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	ті	Pb	Bi	Ро	At	Rn
7	Fr	Ra	<u>Ac</u>															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Tb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk						

(2) 第一原理計算による見積り

仮に単空孔にだけ水素が貯留されることを仮定する

BCC金属全部を調べるとタングステンの特徴がよりはっきり分かる

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

格子緩和とセル緩和を行う。

Important parameter Cut-off energy = 350 eV, K-point = $5 \times 5 \times 5$, cell size ($3 \times 3 \times 3 \times 2=54$) convergence condition < 0.002eV/Å for each atoms T=0K

総結合エネルギーの定義 $E_{tot} = E[\mathbf{M}_{n-1} \operatorname{Vac}] - E[\mathbf{M}_{n-1} \operatorname{VacH}_{m}] + m(E[\mathbf{M}_{n} \mathbf{H}^{\mathrm{T}}] - E[\mathbf{M}_{n}])$

Total energy gain by H trapping

M: metals Vac: vacancy *n* : number of metals *m*: number of hydrogen





(3) BCC金属中の水素に関する通常の説



Tサイトは広いので結晶中では水素はこちらが安定 H prefers T-site in bulk. But H prefers O-site in vacancy



repulsive interaction between H atoms



A maximum of 6 H atoms are accommodated. Regular octahedral structure of H atoms.

最大で6個程度の水素が捕獲される。

Oサイトは6つあるから水素は正八面体の頂点が安定だろう。

(4) タングステン空孔中の水素の安定構造の特異性

乱数を使って水素の初期配置を多く作り、本当に正しい 基底状態を探索する





[12 H atom in W monovacancy]



(5) 空孔中の水素の個数と空孔水素結合エネルギーの関係



Energy level of H atom in BCC metals



タングステンやモリブデンに水素は固溶し難い。溶解熱(吸熱反応)が1.0eV、0.6eV だから、一旦格子間に入った水素は空孔やボイドに集まる。 TDSのスペクトルで高温700℃くらいにあるピークは深い準位の水素

(6) 熱平衡におけるBCC金属中の空孔濃度



タングステンの場合

空孔生成 *m*=0 +3.14eV

空孔水素複合体=空孔生成-空孔水素の結合

空孔濃度の熱力学計算

F = U - TS $S = k \ln W$ 配置のエントロピーを考慮して T>0K

$$n_{k} = \exp\left(-\frac{e_{V} + \varepsilon_{k}}{kT}\right) \frac{\left(6 - 18N - \xi + M\right)^{18-k} \left(\xi - M\right)^{k}}{\left(6 - 18N\right)^{18} \left(1 + N\right)} \Omega_{k}$$

- n_k 空孔(水素をk個捕獲した)の密度 k=0,1,2,・・・14 (空孔個数/金属個数)
- e_V 空孔(空の)生成エネルギー
- \mathcal{E}_k 空孔と水素の結合生成エネルギー
- ξ 水素密度 (水素個数/金属個数)
- N 全空孔の密度 $N = \sum_{k=0,14} n_k$

M 空孔に捕獲された全水素の割合 $M = \sum_{k=0,14} kn_k$

 Ω_k 空孔内部での水素の配置多重度

15個の連立非線型 方程式を解く



鉄空孔濃度



水素濃度が低い:熱平衡空孔濃度と一致 水素濃度が高いと温度によって様子が違う

まとめ

- (1) 第一原理計算によって、BCC金属の空孔生成エネルギー、空孔と水素の結合エネルギーを計算した。
- (2) WとMoは空孔中に12個程度(T=0K)も水素を捕獲する、他のBCC金属は6個。 (3) 空孔濃度の温度・水素濃度に対する依存性の計算をした。
- (4) Wでは水素の濃度によっては大量の空孔水素複合体の生成が見られる。
 - 一方で、鉄空孔と水素濃度は関連はあるが、それ程大きくはない。

(a) Stable configurations of multiple H atoms in W monovacancy

[single H atom in W monovacancy]



A single H atom is located close to O-site on inner surface of a monovacancy. But



-0.3 -0.2 -0.1 0.0 0.1 0.2 0.3

<100> direction (*d*) stable positions of H projected onto the {001} plane

[4 H atom in W monovacancy]

4.126eV



Binding energy between H and vacancy in Fe (by DFT)



In fact, a maximum of 6 H atoms are accommodated in Fe vacancy.

