

裂变碎片Xe对Zr弹性模量影响的多尺度模拟研究

孙志鹏¹, 彭丹珉¹, 张自康², 刘桂森², 江林丰², 李垣明¹, 唐传宝¹, 沈 耀²

(1. 中国核动力研究设计院 先进核能技术全国重点实验室, 四川 成都 610213)

(2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 基于第一性原理和相场方法, 结合弹性自洽理论, 开展了裂变碎片Xe对Zr弹性模量影响的多尺度模拟研究工作, 揭示了裂变碎片元素和辐照空洞对Zr弹性模量的影响规律, 发现固溶在Zr基体中的裂变碎片Xe会降低弹性模量, 而辐照空洞对弹性模量降幅的影响较小。同时, 建立了弹性模量(E)随辐照损伤剂量(D)和温度变化(T)的定量关系模型, 即 $E = (105.28 - 0.0131D)(1 - 4.2096 \times 10^{-4}T)$ 。本工作为辐照后锆合金力学性能精细化分析奠定了技术基础。

关键词: 锆合金; 弹性模量; 裂变碎片; 辐照空洞; 第一性原理; 相场; 弹性自洽

中图分类号: TG146.4⁺14; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)07-1810-07

1 引言

锆(Zr)合金具有优异的中子经济性和耐腐蚀性能, 以及良好的力学性能, 是当前核电反应堆最常用的包壳材料^[1]。在实际服役过程中, 锆合金受到长期堆内辐照, 内部产生大量的辐照缺陷, 导致锆合金力学性能的恶化^[2]。因此, 多年来锆合金辐照后的力学性能演化一直是核材料领域内关注的重点问题^[3]。

弹性模量是锆合金的关键力学性能之一, 它不但决定着锆合金的弹性变形性质, 同时也是塑性变形计算中的关键参数。已有研究表明, 中子辐照对锆合金弹性模量的影响较小, 在工程应用中可忽略^[4-5]。这是因为弹性模量是微观组织不敏感量^[6], 中子辐照产生的点缺陷和位错环对弹性模量影响有限。然而, 核燃料裂变产生的高能碎片(如Xe、Kr、I等)进入锆合金包壳后对弹性模量的影响目前尚缺乏充分的论证。

裂变碎片对锆合金弹性模量的影响主要来源于两方面: 第一, 裂变碎片作为锆合金的杂质元素, 可能改变锆合金的局部成键状态, 进而影响弹性模量; 第二, 高能裂变碎片的轰击可能使锆合金基体产生少量空洞, 它对弹性模量的影响远比其他辐照缺陷的影响显著。因此, 评估裂变碎片对锆合金弹性模量的影响需要充分考虑以上两方面的因素。

裂变碎片元素对弹性模量的影响可采用第一性原理(DFT)方法研究。第一性原理方法常被用来计算研究合金元素对材料服役行为和性能的影响^[7]。郭连权等人^[8]

借助第一性原理计算的方法, 运用2种赝势计算了ZnO晶体的弹性模量, 并对比分析了局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)的区别。张美娟^[9]开发了一款高通量第一性原理计算软件包, 采用能量-应变法计算弹性模量。通过施加不同的变形矩阵, 计算不同变形量对应的晶胞能量, 得到能量-应变曲线, 根据胡克定律得到相应的独立弹性常数。最后根据Voigt-Reuss-Hill关系, 计算多晶各项同性弹性模量。王俊等人^[10]分别讨论了能量-应变法和应力-应变法计算 β 钛合金弹性常数的可靠性, 2种方法的误差在10%以内。李明曼等人^[11]基于第一原理的Muffin-Tin轨道(EMTO)与相干势近似(CPAE)相结合的方法, 系统研究了合金化对 β 钛合金各相弹性模量的影响规律及物理机制。信天缘等人^[12]基于DFT, 计算含不同点缺陷的 α -Zr三维杨氏模量, 发现点缺陷引入和Nb掺杂均会使 α -Zr结构的各向异性减弱, 从而可以在一定程度上缓解因各向异性导致的锆合金辐照效应。因此, 第一性原理计算可以从电子尺度研究材料化学成分对弹性模量的影响规律, 是后续更高尺度的弹性模量计算分析的基础。

空洞对弹性模量的影响研究则需采用介宏观尺度的方法开展, 如相场或有限元方法。空洞影响弹性体内应力应变的分布, 空洞的尺寸越大产生的影响越大, 从而对弹性模量产生的影响越大^[13]。相场方法能在介观尺度模拟微观组织与应力状态的内在关联, 研究外力作用下材料微观结构的演变规律^[14]。同时, 相场方法可以比有限元更方便地计算空洞对非均质材料应力应变分布的影

收稿日期: 2024-07-17

基金项目: 国家科技部重点研发计划(2022YFB1902402)

作者简介: 孙志鹏, 男, 1992年生, 博士, 高级工程师, 中国核动力研究设计院 先进核能技术全国重点实验室, 四川 成都 610213, 电话: 028-85902901, E-mail: superszp@163.com

响,从而也更方便地计算对材料整体弹性模量的影响^[15]。

本工作相场模型应用于计算空洞对材料整体弹性模量的影响时,基体材料是假定为各向同性的,虽然相场方法本身可以计算任意分布的各向异性弹性介质的力学响应。考虑到实际锆合金为多晶材料,需要在考虑晶粒之间的弹性变形协调的基础上,将其等效为各向同性均匀弹性介质,这可以通过弹性自恰 (elastic self-consistent, ESC) 理论来实现^[16]。自洽 (self-consistent, SC) 理论最早由 Hershey^[16]和 Kröner^[17]用于多晶材料。该方法假定每个晶粒都是无限均匀介质中的椭球夹杂,其性质与多晶材料的平均性质一致。该模型是无限大的弹性性质待定的均匀有效介质中包含单个夹杂的模型,可预测多晶体的宏观有效性质^[18]。Budiansky^[19]将这一思想用于多相复合材料的有效弹性性质的预测,其组分材料是各向同性且随机分布的,并不要求统一的形状和大小。Wu 与 Budiansky^[20]以及 Kröner^[21]根据经典的椭球夹杂解法,提出了弹性自洽理论。弹性自洽作为一种重要的均匀化方法,其考虑了夹杂物和基体的相互作用,其求解结果更加准确,广泛应用于计算分析材料的力学性能^[22]。因此,弹性自洽理论广泛应用于材料力学性能模拟研究的领域,能较精确地计算多晶材料的弹性模量。

本工作拟基于第一性原理^[23]、相场^[24-25]以及弹性自洽理论^[20-21]等方法研究裂变碎片 Xe 和辐照空洞对 Zr 弹性模量的影响,建立一套裂变碎片和空洞对 Zr 基体弹性性能影响的计算和评估方法,研究辐照对锆合金力学性能演化影响的机制,为锆合金辐照后的力学性能评估提供理论和技术支撑。

2 计算方法

在锆合金的辐照损伤层,影响弹性模量的因素主要为裂变碎片成分固溶和空洞等。所以研究裂变碎片固溶 (Xe 元素) 以及辐照空洞对弹性模量的影响。研究裂变碎片固溶的影响时,采用第一性原理计算弹性模量随 Xe 含量的变化规律。研究空洞影响时,先使用第一性计算的弹性模量并结合弹性自洽方法 (ESC) 计算多晶 Zr 的弹性模量;继而以其为输入,使用相场微弹性方法计算分析辐照空洞对弹性模量的影响规律。在上述研究基础上,进一步分析了辐照剂量和温度对弹性模量的影响。

2.1 单晶 Zr 弹性模量计算

采用第一性原理方法计算 Xe 元素固溶对 Zr 基体弹性模量的影响。使用的赝势为 PAW-GGA,能量截断半径为 520 eV。首先计算密排六方结构纯 Zr 基体的弹性模量,然后在 Zr 基体中替换 6.25at% 的原子为 Xe 原子,计算 Xe 固溶对 Zr 基体弹性模量的影响。

计算弹性模量的具体步骤如下:

(1) 根据 Zr 基体的晶格点阵常数,建立纯 Zr 基体或

Zr-Xe 的几何模型,并对固溶 Xe 的模型进行结构弛豫,确保几何模型为初始平衡低能构型。计算纯 Zr 基体的弹性模量,应用优化后的 Zr 晶格常数 ($a=0.324\text{ nm}$, $c=0.517\text{ nm}$) 建立初始晶胞模型,其中 x 轴沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向, y 轴沿 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向, z 轴沿 $[0001]$ 方向,晶胞尺寸为 $a\times a\times c$,因此一个晶胞模型中含有 2 个 Zr 原子。对于固溶 6.25at% Xe 的模型,需将纯 Zr 模型扩胞为 $2a\times 2a\times 2c$,并将其中的一个 Zr 原子替换为 Xe 原子,因此几何模型中含有 15 个 Zr 原子和 1 个 Xe 原子。随后对含 Xe 的几何模型通过能量最小化进行结构弛豫,计算 Zr-6.25at% Xe 的平衡晶格常数。结果发现,固溶 6.25at% Xe 的晶胞弛豫后沿 c 轴稍有膨胀,为 $c=0.526\text{ nm}$,而 a 轴变化可忽略。

(2) 对步骤 (1) 建立的经过结构优化后的几何模型施加 5 种不同组合的应变 ε_{ij} ,如表 1 所示。应变 ε 在 -1.6% ~ 1.6% 的范围内取值。

(3) 在不改变初始施加应变后元胞的形状和体积的情况下放松几何模型以减小总的能量,并计算总能量 $E(\varepsilon)$ 。在每一种加载情况下得到不同大小应变下的总能量后,通过公式 (1) 拟合总能量与应变的关系曲线。

$$\frac{\Delta E(\varepsilon)}{V(\varepsilon=0)}=\frac{E(\varepsilon)-E(\varepsilon=0)}{V(\varepsilon=0)}=a_i\varepsilon^2+b_i\varepsilon+c_i\tag{1}$$

其中, $E(\varepsilon=0)$ 和 $V(\varepsilon=0)$ 分别为无应变加载下的元胞总能量和体积; a_i, b_i, c_i 分别为二次拟合系数。

(4) 利用各向异性弹性模量与拟合系数 a_i 的关系 (表 1) 计算 5 个独立的弹性模量。

2.2 多晶 Zr 弹性模量计算

2.2.1 弹性自洽方法

弹性自洽方法^[16,26]假设多晶为无限大均匀介质,其弹性常数设为 C_{ij}^0 ,本构关系为:

表 1 施加的应变张量和弹性模量与拟合系数的关系表达式
Table 1 Expressions of relationship of strain tensor and elastic modulus with fitting coefficient

Applied strain tensor	$\frac{\Delta E(\varepsilon)}{V(\varepsilon=0)}=a_i\varepsilon^2+b_i\varepsilon+c_i$
I. $\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$(C_{11}+C_{12}-P)\varepsilon^2=a_1\varepsilon^2$
II. $\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon/2 & 0 \\ \varepsilon/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}(C_{66}-\frac{1}{2}P)\varepsilon^2=\frac{1}{4}(C_{11}+C_{12}-P)\varepsilon^2=a_2\varepsilon^2$
III. $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}(C_{33}-\frac{1}{2}P)\varepsilon^2=a_3\varepsilon^2$
IV. $\begin{bmatrix} 0 & 0 & \varepsilon/2 \\ 0 & 0 & \varepsilon/2 \\ \varepsilon/2 & \varepsilon/2 & 0 \end{bmatrix}$	$(C_{44}-\frac{1}{2}P)\varepsilon^2=a_4\varepsilon^2$
V. $\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix}$	$(C_{11}+C_{12}+2C_{13}+\frac{1}{2}C_{33}-\frac{3}{2}P)\varepsilon^2=a_5\varepsilon^2$

$$\sigma_i^0 = C_{ij}^0 \varepsilon_j^0 \quad (2)$$

基体中存在 n 个晶粒,任意一个晶粒 m 弹性常数 C_{ij}^m 已知,本构关系为:

$$C_{ij}^m = R_{ijkl} C_{kl}^{\text{single}} \quad (3)$$

式中, R_{ijkl} 为旋转张量,和晶粒取向相关; C_{kl}^{single} 为 Zr 单晶各向异性弹性常数,晶粒 m 的本构关系为:

$$\sigma_i^m = C_{ij}^m \varepsilon_j^m \quad (4)$$

根据弹性非均匀夹杂问题,每个晶粒还满足关系:

$$\sigma_i^m = C_{ij}^0 (\varepsilon_j^m - \varepsilon_j^*) \quad (5)$$

$$\varepsilon_i^m - \varepsilon_i^0 = S_{ij} \varepsilon_j^* \quad (6)$$

联立公式(2)、(5)、(6)可得:

$$\sigma_i^m - \sigma_i^0 = \tilde{C}_{ij} (\varepsilon_j^m - \varepsilon_j^0) \quad (7)$$

其中 $\tilde{C}_{ij} = C_{ij}^0 (I - S_{ij}^{-1})$ 。将公式(2)、(4)代入公式(7),求得:

$$\varepsilon_j^m = (C_{ij}^m - \tilde{C}_{ij})^{-1} (C_{ij}^0 - \tilde{C}_{ij}) \varepsilon_j^0 \quad (8)$$

两侧同乘 C_{ij}^m ,得:

$$\sigma_i^m = C_{ij}^m \varepsilon_j^m = C_{ij}^m (C_{ij}^m - \tilde{C}_{ij})^{-1} (C_{ij}^0 - \tilde{C}_{ij}) \varepsilon_j^0 \quad (9)$$

对所有晶粒的应力按体积加权平均,获得总应力:

$$\sigma_i^0 = C_{ij}^0 \varepsilon_j^0 = \langle C_{ij}^m (C_{ij}^m - \tilde{C}_{ij})^{-1} (C_{ij}^0 - \tilde{C}_{ij}) \rangle \varepsilon_j^0 \quad (10)$$

最终获得方程:

$$C_{ij}^0 = \langle C_{ij}^m (C_{ij}^m - \tilde{C}_{ij})^{-1} (C_{ij}^0 - \tilde{C}_{ij}) \rangle \quad (11)$$

该公式左右两侧均包含宏观弹性常数,通过不动点迭代法计算宏观弹性常数 C_{ij}^0 。

2.2.2 多晶弹性模量计算过程

已知单晶的各向异性弹性常数,求解多晶弹性常数。假设多晶无织构,选取 500 个随机取向的晶粒,输入单晶各向异性弹性常数,进行弹性自洽迭代计算,即可输出晶粒的弹性常数,计算流程图见图 1。

使用弹性自洽程序模拟计算含有 500 个随机取向晶粒的多晶 Zr 弹性模量,得到这 500 个晶粒的宏观弹性刚度矩阵,结果如公式(12)所示。结果显示由于多晶的协同变形效应,500 个随机取向晶粒的宏观弹性模量近似为各向同性。

$$E = \begin{bmatrix} 148.5 & 68.7 & 68.6 & & & \\ 68.6 & 148.1 & 68.8 & & & 0 \\ 68.6 & 68.8 & 148.4 & & & \\ & & & 40.2 & & \\ & 0 & & & 39.5 & \\ & & & & & 40.0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

2.3 夹杂有空洞多晶 Zr 弹性模量计算

空洞在相场模型中看作弹性模量为零的特殊介质,所以材料整体看成一种连续体,其上应力应变场连续分布^[14,27]。先将非均匀弹性体系的弹性常数写成与坐标相关的量,并表示成系统平均值和局部差值的

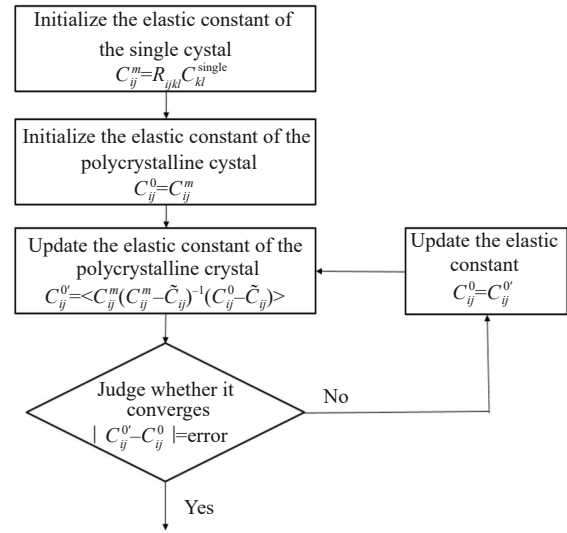


图 1 ESC 法弹性常数计算流程图

Fig.1 Calculation flowchart of elastic constants by ESC method

形式:

$$C_{ijkl}(\vec{r}) = C_{ijkl}^0 - \Delta C_{ijkl}(\vec{r}) \quad (13)$$

从 2 个角度观察应变场,一个角度是将应变看做外部应力引起的均匀应变和内部的局部应变之和;另一个角度是将应变看成弹性应变和无应力应变之和:

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij} + \Delta \varepsilon_{ij}(\vec{r}) \quad (14)$$

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \varepsilon_{ij}^e(\vec{r}) + \varepsilon_{ij}^s(\vec{r}) \quad (15)$$

其中, $\varepsilon_{ij}^e(\vec{r})$ 表示局部弹性应变。根据弹性力学理论,可以列出模型的位移方程、应力-应变关系以及平衡方程:

$$\Delta \varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i) \quad (16)$$

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = C_{ijkl}(\vec{r}) \varepsilon_{kl}(\vec{r}) \quad (17)$$

$$\partial_j \sigma_{ij}(\vec{r}) = 0 \quad (18)$$

其中, $\vec{u}$ 是位移矢量, ∂_i 表示沿坐标轴 i 的偏导。由此得到:

$$C_{ijkl}^0 \partial_j \varepsilon_{kl}(\vec{r}) = \partial_j \{ C_{ijkl}^0(\vec{r}) \varepsilon_{kl}^s(\vec{r}) + \Delta C_{ijkl}(\vec{r}) [\varepsilon_{kl}(\vec{r}) - \varepsilon_{kl}^s(\vec{r})] \} \quad (19)$$

设整个系统的外表面被一层极薄的弹性模量为 C_{ijkl}^0 的材料所包裹。这一层极薄外壳的引入并不会影响系统的弹性平衡,但是却使弹性模量的边界条件设定为 $\Delta C_{ijkl}(\vec{r}) = 0$ 。同时他假设系统表面的结构是均匀的,这样就得到了无应力应变的边界条件 $\varepsilon_{kl}^s(\vec{r}) = 0$,上标 s 表示系统外表面。注意到 $\vec{u}(\vec{r}^s) = \vec{0}$,在明确了所有变量的边界条件以后,可以对式(19)进行傅里叶变换,求出系统位移的表达式:

$$u_i(\vec{r}) = \int_{\vec{k}=0} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ -i \frac{1}{k} \Omega_{ij}(\vec{n}) \left\{ C_{jklm}^0(\vec{r}) \varepsilon_{lm}^*(\vec{r}) + \Delta C_{jklm}(\vec{r}) [\varepsilon_{lm}(\vec{r}) - \varepsilon_{lm}^*(\vec{r})] \right\} n_k \right\} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (20)$$

其中, $\vec{k}$ 是计算格点在倒空间的位置矢量, $\vec{n}$ 是 $\vec{k}$ 的倒空间标准化矢量, $\vec{n} = \vec{k}/k$ 。公式中的 $\Omega_{ij}(\vec{n}) = [C_{ijkl}^0 n_k n_l]^{-1}$ 。 $\{f\}_k$ 是 f 的傅里叶变换项。根据位移表达式计算弹性应变场:

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij} + \int_{\vec{k}=0} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[n_i \Omega_{jk}(\vec{n}) + n_j \Omega_{ik}(\vec{n}) \right] \times \left\{ C_{klmn}^0(\vec{r}) \varepsilon_{mn}^*(\vec{r}) + \Delta C_{klmn}(\vec{r}) [\varepsilon_{mn}(\vec{r}) - \varepsilon_{mn}^*(\vec{r})] \right\} n_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (21)$$

其中, 平均应变 $\bar{\varepsilon}_{ij}$ 在应力边界条件下, 体现了将外加宏观应力对系统均匀形变的影响:

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = S_{ijkl}^0 \left[\sigma_{kl}^{\text{appl}} + \frac{1}{V} \int_V C_{klmn}(\vec{r}) \varepsilon_{mn}^*(\vec{r}) - \frac{1}{V} \int_V C_{klmn}(\vec{r}) \Delta \varepsilon_{mn}(\vec{r}) \right] \quad (22)$$

其中, S_{ijkl}^0 是 C_{ijkl}^0 的逆, $\sigma_{kl}^{\text{appl}}$ 是外加应力张量, V 是计算系统的总体积。这样就将局部应力写成了宏观应变场的函数。杨辉^[13]通过迭代求解的方法直接得到系统的平衡应变场, 所采用的不是通常的直接迭代法, 而是一种称为弛豫迭代的算法:

$$\varepsilon_{(N+1)\text{Step_in}} = a \varepsilon_{(N)\text{Step_out}} + (1-a) \varepsilon_{(N)\text{Step_in}} \quad (23)$$

$$\varepsilon_{(N+1)\text{Step_out } ij}(\vec{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij} + \int_{\vec{k}=0} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[n_i \Omega_{jk}(\vec{n}) + n_j \Omega_{ik}(\vec{n}) \right] \times \left\{ C_{klmn}^0(\vec{r}) \varepsilon_{mn}^*(\vec{r}) + \Delta C_{klmn}(\vec{r}) \left[\varepsilon_{mn}(\vec{r}) - \varepsilon_{mn}^*(\vec{r}) \right] \right\} n_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (24)$$

其中, 下标 $(N)\text{Step_in}$ 和 $(N)\text{Step_out}$ 表示第 N 步的 2 个预测值。通过式(23)和式(24)可以迭代出第 $(N+1)$ 步的预测值。 a 是弛豫迭代步长, 可以发现 a 值越大, 每次迭代应变场的修正程度就越大, 计算结果的收敛速度越快, 但是过大的步长有可能导致结果无法满足收敛的精度要求, 甚至无法收敛。这就要求收敛步长取得适当。通过这种方法计算的应力应变场的结果与实际的解析解符合得很好。

3 结果与讨论

3.1 裂变碎片 Xe 对 Zr 基体弹性模量的影响

采用第一性原理方法计算 Xe 元素固溶对 Zr 基体弹性模量的影响。分别计算了单晶纯 Zr、单晶 Zr 中加入适量 (6.25at%) Xe 元素后的弹性模量。计算结果发现: 纯 Zr 的弹性模量与文献[28]中结果接近; 引入 Xe 夹杂后会降低 Zr 基体的弹性模量。图 2 是 5 组加载应变对应的能量变化, 以及采用公式(1)拟合的曲线。根据表 1 的转换关系, 可以计算出纯 Zr、掺杂 6.25at% Xe 后的弹性模量, 其结果如表 2 所示。作为对比, 表 2 也列出了文献[24]中 hcp-Zr 的参考弹性模量。可以看出计算结果与文献调研比较接近, 说明计算方法可靠, 引入 Xe 夹杂会降低 Zr 基体的弹性模量 5%~30%。

3.2 辐照空洞对锆基体弹性模量的影响

研究空洞对弹性模量的影响分两步进行, 首先基于弹性自洽理论模拟, 并结合单晶 Zr 弹性模量计算多晶 Zr 的弹性模量, 然后基于得到的多晶模量, 应用相场微弹性理论模拟计算空洞存在时 Zr 多晶的弹性模量, 分析空洞含量对其的影响规律。

基于相场微弹性理论模拟计算空洞对损伤层弹性模量的影响。模拟在二维模型中进行, 空洞体积分数为 1.3%, 并假设含空洞时基体弹性性质与不含空洞时基体弹性性质相同。采用单轴压缩 (50 MPa 加载应力) 的方式进行变形, 以获得系统的应力-应变分布, 如图 3 所示。

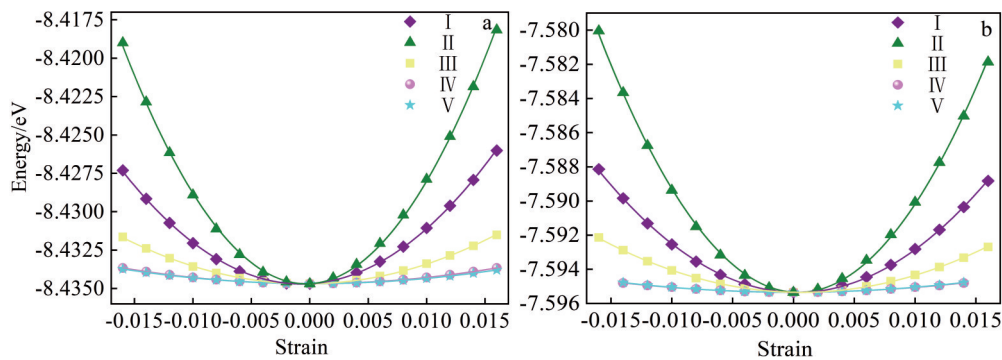


图2 能量随加载应变的变化

Fig.2 Variations of energy with loading strain (the symbols represent the results of first-principles calculations, and the solid lines represent the fitting results of Eq.(1)): (a) pure Zr and (b) Zr-Xe (6.25at%)

表 2 Zr 和 Zr-Xe (6.25at%) 的弹性模量 (C_{ij})Table 2 Elastic modulus C_{ij} (GPa) of Zr and Zr-Xe (6.25at%)

C_{ij}	Zr (this work)	Zr(Ref.[28])	Zr-Xe (6.25at%)
C_{11}	155.9	155.4	128.8
C_{12}	57.7	67.2	50.9
C_{13}	66.1	64.6	60.1
C_{33}	165.7	172.5	153.5
C_{44}	27.2	36.3	18.6
C_{66}	49.1	44.1	39.0

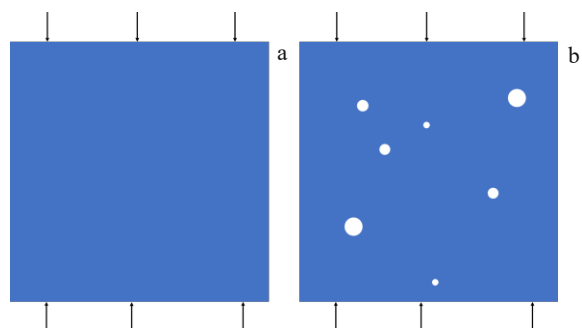


图 3 不含空洞和含 1.3% 空洞基体弹性模量示意图

Fig.3 Schematic diagrams of elastic modulus of substrate without voids (a) and with 1.3% voids (b)

结果显示,无空洞时基体的弹性模量为 105.0 GPa。含有 1.3% 的空洞(图 4)时,由于空洞体积小,因而不会引发各向异性变形,应力、应变在基体和空洞内分布均匀。此时的弹性模量为 101.4 GPa,降幅约 3.43%。结合实体动力学蒙特卡洛(OKMC)^[29]方法计算辐照缺陷长时间演化后的模拟结果:在辐照剂量约 1 dpa 时,Zr 基体中空洞体积分数不超过 1%。因此,辐照空洞对 Zr 基体弹性模量的影响可以忽略不计。

3.3 弹性模量与辐照剂量、温度关系分析

综合以上研究结果可知,研究裂变损伤对弹性模量影响时只需考虑裂变碎片固溶的效应,而固溶含量随辐照剂量改变,据此可以推导弹性模量随辐照剂量的变化规律。此外,即使辐照剂量相同,温度也可能显著改变弹性模量。以下将进一步分析辐照剂量和温度对弹性模量的影响。

研究辐照剂量对弹性模量影响首先考虑裂变碎片含量与损伤剂量的关系,以及裂变碎片含量与弹性模量的关系,然后建立损伤剂量与模量的关系。碎片含量随损伤量的变化规律可以从微结构演化的模拟中获得,当辐照损伤剂量为 75 dpa 时,Xe 元素所占原子分数为 0.27%。碎片 Xe 浓度与入射剂量 D 关系为:

$$c_{\text{Xe}} = 3.64 \times 10^{-5} D \quad (25)$$

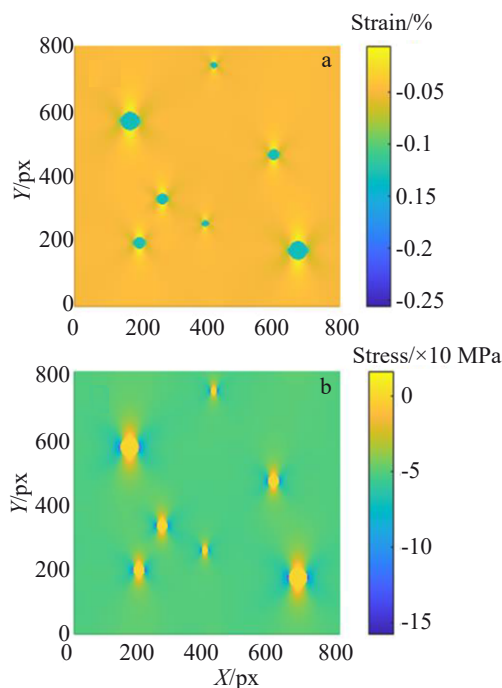


图 4 含 1.3% 的空洞的晶体压缩后的应变和应力分布情况

Fig.4 Distribution of strain (a) and stress (b) of the crystal with 1.3% voids after compression

其中, D 的单位为 dpa。

计算固溶含量对弹性模量影响是通过计算弹性模量随 Xe 含量的变化规律实现的。首先,以纯 Zr 各向异性弹性常数为输入,通过弹性自洽程序计算多晶 Zr 的弹性模量为 105.28 GPa,泊松比为 0.316。将掺入 6.25 at% 的 Xe 原子后的各向异性弹性模量作为输入,通过弹性自洽程序,得到多晶 Zr 固溶 Xe 后的弹性模量和泊松比分别为 82.77 GPa 和 0.335。本研究将弹性模量与 Xe 浓度比近似处理为线性组合,那么掺入浓度为 c 的单一 Xe 元素后弹性模量可表示为:

$$E(c_{\text{Xe}}) = E_0 + c_{\text{Xe}} \frac{E_{\text{Xe}-6.25\%} - E_0}{6.25\%} = 105.28 - 360c_{\text{Xe}} \quad (26)$$

将 c_{Xe} 与辐照剂量 D 的对应关系带入,可得弹性模量与剂量率关系为:

$$E = 105.28 - 0.0131D \quad (27)$$

在获得的弹性模量与辐照剂量关系的基础上进一步推导模量与温度的关系。由于 E 与剪切模量 μ 的关系为:

$$E = 2\mu(1 + \nu) \quad (28)$$

其中, ν 为泊松比,数值不随温度变化。通过计算 Zr 的剪切模量 μ 随温度的变化关系可得, μ 随温度增加而线性下降,拟合直线方程为: $\mu = -0.0143T + 33.97$ 。因此 E 也随温度线性下降,据此可得:

$$E = (105.28 - 0.0131D)(1 - 4.2096 \times 10^{-4}T) \quad (29)$$

其中, T 为温度,单位为 K。

4 结 论

1) 固溶在纯 Zr 基体中的 Xe 会引起 Zr 弹性模量各个分量下降。

2) 含 1.3% (体积分数) 空洞 Zr 的弹性模量下降约 3.43%, 降幅相对很小, 故暂时不考虑空洞的影响。

3) 根据裂变碎片 Xe 的浓度随辐照剂量的变化, 以及剪切模量随温度的变化, 建立了裂变损伤后的弹性模量随损伤剂量和温度变化的定量关系模型。

4) Zr 基体中弹性模量的影响因素除了上述两点外, 还包括第二相颗粒析出可能导致弹性模量的升高。可在未来工作中可结合实验表征第二项颗粒的信息, 通过相场微弹性理论计算评估其对弹性模量的影响规律。

参考文献 References

- [1] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structure Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 5
- [2] Bao Zhangfei(包张飞), Li Xinyi(李新意), Zhang Fuen(张夫恩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 426
- [3] Rudy J M K, Roger E S. *Comprehensive Nuclear Materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2020: 31
- [4] SCDAP/RELAP5-3D[®] Code Development Team. *MATPRO: a Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis*[M]. Idaho: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2003: 4
- [5] Jacoud J L. *Description and Qualification of the Copenic/Transuranus Fuel Rod qualification*[M]. Lyon: Framatome Nuclear Fuel, 2000: 10
- [6] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 169
- [7] Li Fei(李 飞), Lin Cheng(林 成), Shi Yanhua(史艳华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 866
- [8] Guo Lianquan(郭连权), Li Daye(李大业), Liu Jiahui(刘嘉慧) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2010, 39: 264
- [9] Zhang Meijuan(张美娟). *First-Principles Calculations of Elastic Modulus, Magnetism-Structural Transformation and Electronic Structure of Ni₂Mn-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys* (Ni₂Mn 基铁磁形状记忆合金弹性模量、磁-结构转变及电子结构的第一性原理计算研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018
- [10] Wang Jun(王 俊). *The Structure Stability and Elastic Properties of Low Elastic Modulus Ti Alloys from First-Principles*(低弹性模量钛合金相稳定性与弹性性质第一性原理研究)[D]. Nanjing: Southeast University, 2016
- [11] Li Mingman(李明曼). *Study in Equilibrium Phase Stability and Elastic Modulus of β -Titanium Alloy by First Principles Method* (第一性原理方法对 β -钛合金中非平衡相稳定性及弹性模量的研究)[D]. Yantai: Yantai University, 2014
- [12] Xin Tianyuan(信天缘), Chen Xuanyu(陈炫宇), Zhang Wei(张伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3031
- [13] Yang Hui(杨 辉). *Phase Field Method Simulation of the Evolution of Iron-Based Alloy Irradiated Void Structure and Its Stress Effect*(铁基合金辐照空洞组织演化及其应力效应的相场法模拟)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021
- [14] Shen Yao, Li Yang, Li Zhuliang *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 60: 901
- [15] Cui Shushan(崔书山), Zhang Lei(张 雷), Fa Tao(法 涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 452
- [16] Hershey A V. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the ASME*[J], 1954, 21(3): 236
- [17] Kröner E. *Zeitschrift Für Physik A*[J], 1958, 151(4): 504
- [18] Xu Mengting(许梦婷). *Numerical Simulation of Composite Material Properties and the Application of Self-Consistent Method*(复合材料性能数值仿真及自洽方法的应用研究)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017
- [19] Budiansky B. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1965, 13(4): 223
- [20] Budiansky B, Wu T T. *Proceedings of the 4th US National Congress on Applied Mechanics*[C]. New York: ASME, 1962: 1175
- [21] Kröner E. *Acta Metallurgica*[J], 1961, 9: 155
- [22] Sasaki T T, Ju J D, Hono K *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 61(1): 80
- [23] Sholl D S, Steckel J A. *Density Functional Theory*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009: 35
- [24] Millett P C, El-Azab A, Rokkam S *et al. Computational Materials Science*[J], 2011, 50(3): 949
- [25] Xiao Z H, Semenov A A, Woo C H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 439(1-3): 25
- [26] Toshi M. *Micromechanics of Defects in Solids*[M]. Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1987: 129
- [27] Gu Xiao(顾 骁). *Phase-Field Dislocation Model of Misfit Dislocations in STO/Si Semicohherent Interface and Dislocation Transmitting Across Al/Pd Coherent Interface*(STO/Si 半共格界面失配位错和位错穿越 Al/Pd 共格界面行为的相场位错模型)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015
- [28] Fast L, Wills J M, Johansson B *et al. Physical Review B*[J], 1995, 51(24): 17431
- [29] Christian P R, George C. *Monte Carlo Statistical Methods*[M]. Berlin: Springer, 2009: 1

Multi-scale Simulation of Influence of Fission Fragments on Zr Elastic Modulus

Sun Zhipeng¹, Peng Danmin¹, Zhang Zikang², Liu Guisen², Jiang Linfeng², Li Yuanming¹, Tang Chuanbao¹, Shen Yao²

(1. State Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Technology, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Based on first-principles, phase field method, and elastic self-consistent theory, the influence of fission fragments on the Zr elastic modulus was analyzed through the multi-scale simulation. This research revealed the influence of the fission fragment elements and irradiation voids on the Zr elastic modulus. Results show that the fission fragment Xe dissolves in Zr matrix can reduce the elastic modulus, while the effect of irradiation voids on the elastic modulus is relatively small. Meanwhile, the quantitative relationship model was established between the elastic modulus (E) and the changes in irradiation damage dose (D) and temperature (T), $E = (105.28 - 0.0131D)(1 - 4.2096 \times 10^{-4}T)$. This work lays a technical foundation for the refined analysis of the mechanical properties of Zr alloys after irradiation.

Key words: zirconium alloy; elastic modulus; fission fragment; irradiation void; first principle phase field; elastic self-consistent

Corresponding author: Tang Chuanbao, Ph.D., Professor, Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, P. R. China, Tel: 0086-28-85906728, E-mail: 383164381@qq.com; Shen Yao, Ph.D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-34203763, E-mail: yaoshen@sjtu.edu.cn