

# 点缺陷和 Nb 掺杂对 $\alpha$ -Zr 弹性模量各向异性影响的第一性原理研究

信天缘<sup>1</sup>, 陈炫宇<sup>2</sup>, 张伟<sup>1</sup>, 张伟伟<sup>2</sup>, 覃检涛<sup>1</sup>, 吴璐<sup>1</sup>, 潘荣剑<sup>1</sup>

(1. 中国核动力研究设计院 第一研究所, 四川 成都 610005)

(2. 复旦大学 现代物理研究所 教育部核物理与离子束应用重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了点缺陷和 Nb 原子掺杂对  $\alpha$ -Zr 力学性质的影响。结果表明, 单空位引入使得  $\alpha$ -Zr 的剪切模量增大, Nb 原子掺杂使得  $\alpha$ -Zr 的剪切模量下降。通过计算含不同点缺陷的  $\alpha$ -Zr 三维杨氏模量, 得到点缺陷引入和 Nb 掺杂均会使  $\alpha$ -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。

**关键词:**  $\alpha$ -Zr; 点缺陷; 密度泛函理论; 各向异性

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)-08-3031-04

反应堆中结构材料的优化是当前提高反应堆事故容忍度的关键因素之一, 反应堆正常运行时, 结构材料需要忍受 300 °C 以上的高温、15 MPa 的压力与高通量的中子辐照, 这要求材料不仅要有良好的机械强度和韧性, 中子吸收截面还要足够小。锆合金因具有低的热中子吸收截面、高硬度、延展性和耐腐蚀性, 被广泛应用于反应堆包壳材料<sup>[1,2]</sup>。前苏联研究者发现, 在锆金属中掺入少量铌可以有效改善金属抗腐蚀性和力学性能。例如, Zr-2.5Nb<sup>[3,4]</sup>合金以自身具有的高强度、良好耐腐蚀性和抗蠕变性而被选用为核反应堆压力管及堆芯等结构材料, Zr-1Nb<sup>[5]</sup>合金因吸氢量低和含氧量增加导致其强度提高而被选用为压水堆燃料的包壳材料。

在反应堆运行过程中, 作为包壳材料的锆合金暴露在高通量的快中子辐照下, 使得被辐照的区域内产生大量的点缺陷, 如空位、间隙原子等, 这些缺陷扩散、聚集后, 第二相析出等问题, 使材料力学性能下降<sup>[6]</sup>。辐照后生成的缺陷阻碍了外力作用时位错的滑移, 会引起锆合金硬化<sup>[7]</sup>。近些年, 国内外研究人员开始运用密度泛函理论计算锆合金的各种性质。Xin<sup>[8]</sup>等人通过分析点缺陷形成能与结合能研究锆铌合金中铌原子沉积方式, Zhu<sup>[9]</sup>等人研究了不同空位浓度及空位类型对锆单质硬度、杨氏模量的影响。本工作基于上

述研究基础, 通过基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究不同点缺陷和 Nb 掺杂对  $\alpha$ -Zr 结构稳定性、力学性能的影响。

## 1 研究方法

首先通过 VESTA 软件构建 3×3×3 (54 个) 的 Zr 原子超胞, 运用 VASP 软件<sup>[10]</sup>开展第一性原理计算。计算中使用投影缀加平面波 (PAW) 赝势代替真实原子势能来描述离子实与价电子之间的相互作用, 电子间的交换关联能则由广义梯度近似 (GGA) 中的 PW91 形式获得。采用共轭梯度法 (conjugate gradient) 对晶格结构进行优化处理, 以原子间相互作用力低于 0.1 eV/nm 且自洽场循环中能量差值小于 10<sup>-5</sup> eV 为收敛标准, 平面波截断能定为 450 eV, 对于 hcp 构型使用 5×5×3 的 K 点网格。在结构优化的基础上, 建立了含空位、自间隙原子、替代位 Nb 原子、间隙位 Nb 原子 4 种单点缺陷的超胞。

随后对上述建立的超胞进行弛豫计算, 获得最稳结构、基态能量, 并计算出缺陷的形成能。通过对超胞结构施加不同程度的形变并计算出能量变化值, 便可以根据公式拟合出不同结构的弹性常数矩阵, 并计算出体模量、杨氏模量、泊松比等重要的力学参数, 并由此对比分析包含了不同缺陷结构的力学性质差异。

**收稿日期:** 2020-11-11

**基金项目:** 国家自然科学基金 (11775051, 51601185); 核动力创新中心项目 (HDLCXZX-2020-HD-032); 核燃料及材料重点实验室基金 (6142A06190510); 中国核工业集团有限公司领创科研项目 (JJXM-JTLC-2020-02)

**作者简介:** 信天缘, 女, 1994 年生, 硕士, 中国核动力研究设计院第一研究所, 四川 成都 610005, 电话: 028-85905002, E-mail: xintianyuan0827@126.com

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 含点缺陷和 Nb 掺杂的 $\alpha$ -Zr 缺陷形成能计算

首先对结构进行弛豫，得到  $\alpha$ -Zr 的晶格常数为 0.3234 与 0.5177 nm，与参考文献相匹配<sup>[8,11,12]</sup>。

对于含有点缺陷的体系，缺陷形成能是评判缺陷是否容易形成的重要标准。不同类型点缺陷的公式如下所示：

$$E_f^{\text{vac}} = E(A_{N-1}) - (N-1)E(A) \quad (1)$$

$$E_f^{\text{in}} = E(A_N + X) - NE(A) - E(X) \quad (2)$$

$$E_f^{\text{sub}} = E(A_{N-1} + X) - (N-1)E(A) - E(X) \quad (3)$$

其中， $E_f^{\text{vac}}$ 、 $E_f^{\text{in}}$ 、 $E_f^{\text{sub}}$  分别表示空位、间隙位原子、替代原子的形成能， $E(A)$  和  $E(X)$  表示单个原子在其平衡态结构中的能量。 $E(A_{N-1})$ 、 $E(A_N + X)$ 、 $E(A_{N-1} + X)$  分别表示包含 1 个空位、1 个间隙原子和 1 个替代 Nb 原子的超胞能量。

经初步计算，得到八面体间隙、四面体间隙构型的形成能分别为 3.061 和 3.173 eV，因此 Zr 在四面体间隙的溶解能高于八面体间隙，能量上不利于占据该间隙位置。因此，选择八面体间隙作为间隙原子的溶解位置开展研究工作。

根据公式计算得到的缺陷形成能如表 1 所示，可以看出计算结果同文献中的数值较为符合。

越高的缺陷形成能说明该类型缺陷越难形成，在上述几种点缺陷中，自间隙原子结构的缺陷形成能最大，而同样位于间隙位置的 Nb 原子形成能相比自间隙原子的形成能低 14%。在相同计算条件下，Nb 原子的半径为 0.1438 nm，而的 Zr 的原子半径为 0.1617 nm，由于 Zr 原子半径较大，引起的晶格畸变大，从而使结构的形成能相对较高。

### 2.2 含点缺陷和 Nb 掺杂的 $\alpha$ -Zr 力学性质计算

通过对结构施加微小应力并得到形变后的体系能

量，便可以根据表 2 中的公式拟合出弹性常数矩阵。

含不同类型点缺陷和 Nb 掺杂的  $\alpha$ -Zr 的弹性常数计算结果见表 3。

上述弹性常数是通过单晶材料施加不同程度应变，通过拟合能量与应变曲线计算出的。

通过弹性模量常数的计算，可以得到体模量 ( $B$ )、剪切模量 ( $G$ )、杨氏模量 ( $Y$ )、泊松比 ( $\nu$ ) 等<sup>[15]</sup>。为了与实验进行比较，在进行理论评估时，常用到 2 种近似方法：Voigt 近似与 Reuss 近似<sup>[16]</sup>，2 种近似方法均用于多晶材料。Voigt 理论假设结构中应变的分布是均匀的，即每个晶粒的应变都等于宏观应变。而 Reuss 理论假设结构中应力的分布是均匀的，即每个晶粒受到的应力都等于宏观应力。但由于 2 种近似都与实际情况相差较大，Hill 对两者进行改进<sup>[17]</sup>，Voigt 模型与 Reuss 模型得到的估计值可以看作真实值的上下限，使用两者的算术平均值能得到更加接近真实值的量。即：

$$B_H = \frac{B_R + B_V}{2} \quad (4)$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2}$$

在六方晶系中，不同近似下的体模量与剪切模量计算公式如式(5)、(6)、(7)、(8)<sup>[18]</sup>，杨氏模量、泊松比的

表 2 六方结构弹性常数计算公式

Table 2 Calculation formula of elastic constant of hexagonal structure

Strain	Energy change
$\varepsilon=(\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$	$\Delta E/V_0 = (C_{11} + C_{12})\delta^2$
$\varepsilon=(0, 0, 0, 0, 0, \delta)$	$\Delta E/V_0 = C_{66}\delta^2 / 2$
$\varepsilon=(0, 0, \delta, 0, 0, 0)$	$\Delta E/V_0 = C_{33}\delta^2 / 2$
$\varepsilon=(0, 0, 0, \delta, \delta, 0)$	$\Delta E/V_0 = C_{44}\delta^2$
$\varepsilon=(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$	$\Delta E/V_0 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33} / 2)\delta^2$

表 1 含点缺陷和 Nb 掺杂  $\alpha$ -Zr 的能量计算

Table 1 Energy calculation of  $\alpha$ -Zr with point defects and Nb doping

System	Total energy/eV	Energy per atom/eV	Formation energy/eV	Energy in Reference/eV
Zr54	-455.617	-8.437	-	-8.44 <sup>[11]</sup>
Zr53	-445.186	-	1.994	2.0 <sup>[13]</sup>
Zr55	-460.993	-	3.061	2.89 <sup>[13]</sup>
Zr53Nb	-456.596	-	0.648	0.632 <sup>[13]</sup>
Zr54Nb	-463.045	-	2.636	2.76 <sup>[14]</sup>

表 3 含点缺陷和 Nb 掺杂  $\alpha$ -Zr 的弹性常数

Table 3 Elastic constants of  $\alpha$ -Zr with point defects and Nb doping (GPa)

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
Zr54	150.7	60.0	68.5	168.2	25.7
Zr53	148.8	56.6	66.6	159.1	28.2
Zr55	130.9	72.8	69.9	157.4	24.5
Zr53Nb	138.3	72.6	69.7	168.6	22.6
Zr54Nb	132.2	70.5	71.3	159.7	23.6

计算公式如式(9)、(10)。

$$B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (5)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (6)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (7)$$

$$G_R = \frac{\frac{5}{2}[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \quad (8)$$

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (9)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (10)$$

从图 1 中可以看出上述点缺陷对  $\alpha$ -Zr 结构体模量的影响都比较小，而存在空位时，剪切模量明显增大，这与实验上空位存在阻碍晶体滑移的结果符合较好。同时，替代位或是间隙位的 Nb 原子都使得材料的剪切模量下降，晶格滑移更易启动。

图 2 展示了包含不同点缺陷结构的三维杨氏模量。对于完全各向同性的结构，三维杨氏模量将是一个完美的球形，当获得的图像与球形偏差越大时，材料的各向异性越强<sup>[19]</sup>。对晶体各向异性程度的评估还可以根据 Ranganathan 等人<sup>[20]</sup>引入的各向异性指标 A 来进行，具体形式如下所示：

$$A = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (11)$$

得到的不同结构的各向异性指标列于表 4 中。结合图 2 和表 4 可以看出，在  $\alpha$ -Zr 结构中，以上几种类型点

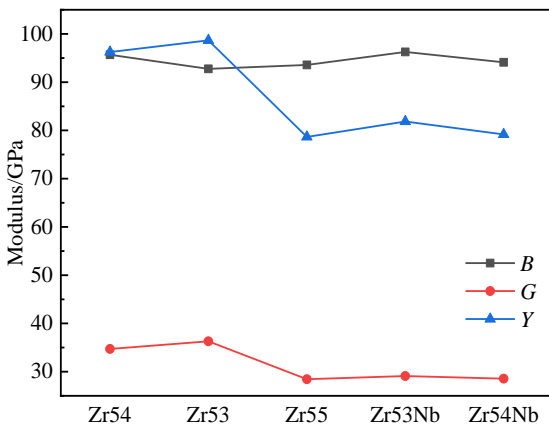


图 1 含不同点缺陷的  $\alpha$ -Zr 的模量值

Fig.1 Modulus of  $\alpha$ -Zr with different point defects

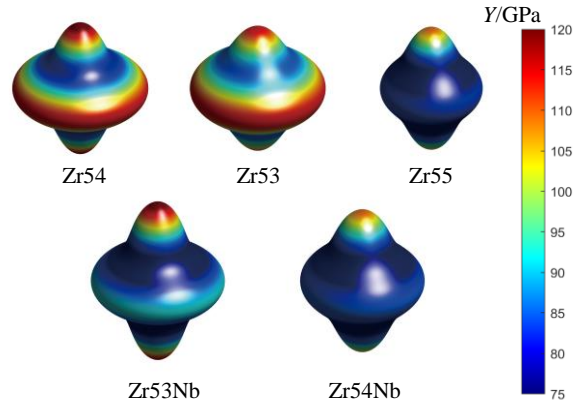


图 2 含不同点缺陷  $\alpha$ -Zr 的三维杨氏模量图

Fig.2 Three-dimensional Young's modulus of  $\alpha$ -Zr with different configurations of point defects

表 4 含点缺陷和 Nb 掺杂  $\alpha$ -Zr 的各向异性指标

Zr54	Zr53	Zr55	Zr53Nb	Zr54Nb
0.41	0.28	0.17	0.36	0.20

缺陷的存在均使得结构各向异性变弱，其中自间隙原子的影响最强。

### 3 结 论

1) 通过运用第一性原理方法计算不同类型点缺陷结构的弹性常数，得到点缺陷对  $\alpha$ -Zr 结构体模量的影响较小，而存在空位时，剪切模量明显增大，这与实验上空位存在阻碍晶体滑移的结果符合较好。同时，Nb 原子掺杂也使得  $\alpha$ -Zr 的剪切模量下降，晶格滑移更易启动。

2) 通过计算不同点缺陷结构的三维杨氏模量，得到在  $\alpha$ -Zr 结构中，各种点缺陷的存在均使得其各向异性变弱，其中自间隙原子的影响最强。

#### 参考文献 References

[1] Northwood D O. *At Energy Rev*[J], 1977, 15: 547  
 [2] Northwood D O. *Materials & Design*[J], 1985, 6(2): 58  
 [3] Aldridge S A, Cheadle B A. *J Nucl Mater*[J], 1972, 42: 32  
 [4] Liu Jianzhang(刘建章). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1990, 19(6): 32  
 [5] Mardon J P, Garner G, Beslu P et al. *Proceedings of the 1997 International Topic Meeting on LWR Fuel Performance*[C]. Avignon: ScienceDirect, 1997: 405  
 [6] Onimus F, B échade J L. *Comprehensive Nuclear Materials*[J], 2012, 4: 1

- [7] Long Fei, Balogh Levente, Brown Donald W. *Acta Materialia*[J], 2016, 102: 352
- [8] Xin X K , Lai W S , Liu B X. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 393(1): 197
- [9] Zhu X , Gao X , Song H *et al. Materials & Design*[J], 2017, 119: 30
- [10] Kresse G, Furthmuller J. *Phys Rev B*[J], 1996, 54: 11 169
- [11] Wang Y, Curtarolo S, Jiang C *et al. Calphad*[J], 2004, 28(1): 79
- [12] Roberge R. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1975, 40(1): 161
- [13] Clouet E , Cottura M. *Acta Materialia*[J], 2017, 144: 21
- [14] Domain C. *J Nucl Mater*[J], 2006, 351: 1
- [15] Zhang Fuen(张夫恩), Luan Baifeng(栾佰峰), Wang Xuan(王 轩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1819
- [16] Reuss A, *Angew Z. Math Mech*[J], 1929, 9(1): 49
- [17] Hill R J. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*[J], 1963, 11(5): 357
- [18] Al-Qaisi S, Abu-Jafar M S, Gopir G K *et al. Results in Physics*[J], 2017, 7: 709
- [19] Sen H S, Polcar T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 518: 11
- [20] Ranganathan S I, Ostojca-Starzewski M. *Physical Review Letters*[J], 2008, 101(5): 055 504

## Effect of Point Defects and Nb-doping on the Elastic Modulus Anisotropy of $\alpha$ -Zr: A First Principles Study

Xin Tianyuan<sup>1</sup>, Chen Xuanyu<sup>2</sup>, Zhang Wei<sup>1</sup>, Zhang Weiwei<sup>2</sup>, Qin Jiantao<sup>1</sup>, Wu Lu<sup>1</sup>, Pan Rongjian<sup>1</sup>

(1. The First Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China)

(2. Key Laboratory of Nuclear Physics and Ion-beam Application (MOE), Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Based on the density functional theory, the effects of point defects and Nb-doping on the mechanical properties of  $\alpha$ -Zr were studied using first principles method. The results show that vacancy increases the shear modulus while Nb-doping decreases the shear modulus of  $\alpha$ -Zr. It is found that the introduction of point defects and Nb-doping will weaken the anisotropy of  $\alpha$ -Zr structure by calculating the three-dimensional Young's modulus of  $\alpha$ -Zr with different configurations of point defects, so it can be predicted that single point defects are helpful to alleviate the degradation of irradiation properties of zirconium alloys.

**Key words:**  $\alpha$ -Zr; point defects; density functional theory; elastic modulus anisotropy

---

Corresponding author: Pan Rongjian, Ph. D., Associate Professor, The First Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, P. R. China, Tel: 0086-28-85903779, E-mail: yisuoreshi@npcic.ac.cn