

# Nb 对锆合金 LOCA 淬火相变及力学性能影响的分子动力学研究

胡丽娟, 张鸿林, 王子璇, 强媛媛, 姚美意, 谢耀平

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

**摘要:** 失水事故(loss of coolant accident, LOCA)下锆合金中原  $\beta$ -Zr 层的力学性能对核安全具有重大意义, Nb 作为锆合金中重要的合金元素对其有重要影响。运用分子动力学方法研究了 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5, 质量分数, %)合金在淬火过程中的相变行为和淬火后的拉伸行为, 分析了 Nb 对其力学性能的作用机制。结果表明, Nb 淬火相变模拟过程产生了类似原  $\beta$ -Zr 组织的层片状多晶, 这种层片状多晶主要由 fcc 和 hcp 结构原子组成; 多晶的 bcc $\rightarrow$ fcc 相变路径遵从 Brain 位相关系, bcc $\rightarrow$ hcp 相变路径遵从 P-S 位相关系; 在降温过程中, 添加的 Nb 会通过增大锆合金 hcp 与 bcc 结构的自由能之差来增加  $\beta\rightarrow\alpha$  的相变阻力, 从而稳定锆合金的  $\beta$  相; Zr、Zr-0.5Nb 和 Zr-1Nb 合金模型中 Nb 促进了晶界处 bcc 相的生成, 使得变形集中于晶界, 导致晶界易发生断裂; 而 Zr-2.5Nb 中, 晶粒内部的 Nb 含量较高, 易形成 bcc 相, 从而协调变形, 提高其塑性; 此外 Zr-2.5Nb 中团簇呈弥散分布, 这使得其整体强度得到提高。

**关键词:** 锆合金; 分子动力学; 原  $\beta$ -Zr; 淬火相变; 力学性能

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14; TG151.2; TL341

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)06-1654-12

失水事故(loss of coolant accident, LOCA)<sup>[1-2]</sup>是核电站设计基准事故, 锆合金包壳在 LOCA 中的行为一再引起人们的关注。在 LOCA 事故中, 冷却剂丧失使得堆芯温度快速升高, 燃料元件表面会发生泡核沸腾和膜态沸腾, 由于冷却不及时, 包壳的温度达到了第 1 个峰值。之后, 由于局部过热以及核燃料的持续产热, 包壳的温度继续增加, 最终达到了美国核管会针对 LOCA 制定的安全标准<sup>[3]</sup>中失水事故的最高温度(peak cladding temperature, PCT)。达到 PCT 后, 大量冷却水的注入使得包壳温度开始下降。由于冷却剂多为水, 因此 LOCA 末期包壳的降温行为类似于水淬<sup>[4-5]</sup>。

锆合金经过 LOCA 会形成特殊的微观组织形貌, 出现分层结构, 即最外层为 ZrO<sub>2</sub> 层, 次外层为  $\alpha$ -Zr(O) 层和最内层的合金基体组织; 最内层基体组织在室温下为  $\alpha$ -Zr, 但由于经历 LOCA 淬火而呈现出板条形貌, 称为原  $\beta$ -Zr 层<sup>[6-7]</sup>。最外层的 ZrO<sub>2</sub> 和次外层的  $\alpha$ -Zr(O) 均为脆性层, 仅原  $\beta$ -Zr 层保留了部分塑性。LOCA 事故后, 燃料的卸料、更换、运输等工作都会对燃料包壳施加相应载荷而可能导致脆化的包壳破裂, 放射性产物泄露<sup>[8]</sup>, 因此对事故过程中燃料包壳力学性能的研究十分重要, 而

LOCA 事故后锆合金包壳只有原  $\beta$ -Zr 层存在残余塑性<sup>[9]</sup>, 因此原  $\beta$ -Zr 层将决定锆合金 LOCA 后的力学性能。目前对锆合金模拟 LOCA 后原  $\beta$ -Zr 层性能提升的研究主要集中在两点: (1) 通过涂层的方法如在锆合金表面镀 Cr 提高锆合金包壳的抗高温氧化性能, 保留尽可能多的原  $\beta$ -Zr 层<sup>[10-12]</sup>; (2) 研究合金元素及杂质元素对其抗高温氧化性能和力学性能的影响, 从而改善原  $\beta$ -Zr 的力学性能<sup>[13-15]</sup>。由于通过优化锆合金包壳合金成分来提高其抗高温氧化性能和力学性能不改变现有合金的制备工艺, 并且 Nb 作为锆合金中重要的合金元素, 具有较小的热中子吸收截面, 可以消除锆中 C、Al、Ti 等有害杂质的不利影响, 减少锆合金的吸氢量, 还对锆有较好的强化作用<sup>[16]</sup>, 因此 Nb 对锆合金性能影响的研究极为重要。在 LOCA 极端工况下, Nb 对锆合金抗高温氧化性能和力学性能的影响较为复杂, 部分学者开展了 Nb 对锆合金相关性能影响的研究, 如 Arima 等<sup>[17]</sup>研究了 Zr-xNb(x=0, 1, 2.5, 4, 6, 质量分数, %下同)合金在高温空气下的氧化增重, 发现 Zr-2.5Nb 合金在 1173 和 1273 K 的高温空气中耐腐蚀性能最好; Malgin 等<sup>[18]</sup>研究了 Zr-xNb(x=1, 1.7, 2.5, 质量分数, %)合金在 1000、1100

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(51871141); 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室、上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室自主课题(SKCLASS2021-Z0\*\*); 上海市科学技术委员会基金(19DZ2270200, 20511107700); 上海智能计算系统工程技术研究中心基金(19DZ2252600)

作者简介: 胡丽娟, 女, 1979 年生, 博士, 助理研究员, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56335353, E-mail: lijuanhu@shu.edu.cn

和 1200 °C 蒸汽中的抗高温氧化性能和残余塑性,发现合金抗高温氧化性能差别不大,但 Zr-1Nb 的残余塑性最好;Kondo 等<sup>[19]</sup>研究了 Zr-xNb(x=0, 3, 6, 9, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 质量分数, %, 下同)在常温下的力学性能,发现 Nb 含量小于 9%时, Nb 含量越高抗拉强度和硬度越高,塑性越差;Yang 等<sup>[20]</sup>研究了各种元素对锆合金力学性能的影响,发现 Nb 可以细化晶粒提高强度,但会降低锆合金的塑性。综上所述,适量的 Nb 可以提高锆合金的强度、硬度及耐高温氧化性能,但 Nb 含量变化对锆合金在 LOCA 后残余塑性的影响机制尚不明确。

Nb 是锆合金中重要的合金元素,适量添加可以提高耐腐蚀性能<sup>[21]</sup>。然而,在 LOCA 事故中,锆合金会发生  $\beta$  相 $\rightarrow$  $\alpha$  相的转变,此过程中合金元素 Nb 会发生再分布,这会对锆合金基体的残余塑性产生不利影响,而通过实验方法对其影响机制进行动态研究较为困难,因此本工作以合金基体即原  $\beta$ -Zr 层为研究对象,通过分子动力学方法探究合金元素 Nb 对淬火过程中锆合金相变和力学性能的影响。

## 1 实验

本研究建立 bcc 结构的单晶和多晶模型来表示 1473 K 下的 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5, 质量分数, %, 下同)合金,单晶模型使用 LAMMPS 建模,多晶模型采用 AtomsK 软件建模,可视化软件为 OVITO,结构分析采用 OVITO 的共近邻分析(common neighbor analysis, CNA)。单晶模型尺寸为 14.36 nm $\times$ 14.36 nm $\times$ 14.36 nm,共 128000 个原子,如图 1a 所示;多晶模型尺寸为 23 nm $\times$ 23 nm $\times$ 23 nm,包含 12 个晶粒,共 519475 个原子,如图 1b 所示;模型的 X、Y、Z 方向均采用周期性边界条件。本文采用 Smirnova 和 Starikov 开发的角相关原子势(angular dependent potential, ADP)描述 Zr-Zr、Nb-Nb、Zr-Nb 原子之间的相互作用<sup>[22]</sup>,此作用势已用于多篇有关 Zr-Nb 合金中缺陷和辐照对其力学性能影响的研究<sup>[23-26]</sup>。

模型建立之前先计算了 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金 1473 K 下势能最低的晶格常数,据此建立本文的单晶和多晶模型。同时据锆合金 LOCA 条件下达到的最高温度约为 1473 K,将模型先在 1473 K 的 NVT 系综下进行平衡弛豫,再在 NPT 系综下进行淬火降温到 300 K 的相变模拟,降温速率为 5.865 $\times$ 10<sup>11</sup> K/s;将降温相变后的模型在 NVE 系综下进行三向拉伸模拟,拉伸应变速率参照相关文献[27-28]及算力定为 2 $\times$ 10<sup>9</sup>/s。为了研究 Nb 对相变自由能的影响,对降温相变过程 hcp 和 bcc 结构的自由能进行了计算,自由能计算方法参照文献[29],其基本思想为:选取自由能已知的 Einstein 晶体作为与待研究体系对应的参考体系,寻找连接 2 个体系的非平衡路径,计算其系综平均,使用数值积分算法计算这 2 个体

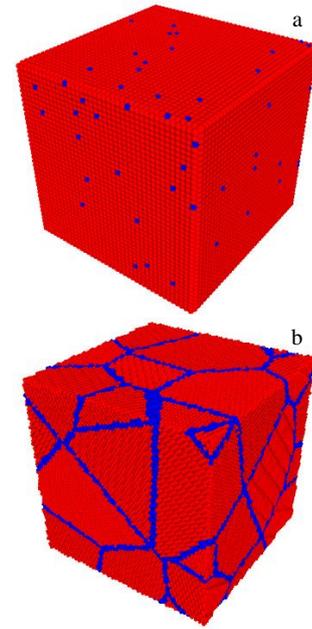


图 1 Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5) MD 模型

Fig.1 Models of Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5) MD: (a) single crystal and (b) polycrystal

系间的自由能差值,最终计算出待研究体系的自由能。

## 2 实验结果

### 2.1 相变模拟

在模拟过程中,随着温度的降低,单位原子体积减小,在某个温度单位原子体积会突然降低,此温度对应的即为模型中锆合金  $\beta$  相 $\rightarrow$  $\alpha$ + $\beta$  相的相变温度。图 2 所示为 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金单晶模型降温相变过程单位原子体积变化。由图 2 可知,Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金单晶模型的相变温度分别为 887、881、860 和 840 K,与文献[30]中随着 Nb 含量的增加锆合金相变温度降低趋势一致。与单晶模型计算结果相比,多晶模型体积较大,相变驱动力较大,计算的相变温度有所提高(图 3),合金多晶模型的相变温度分别为 1025、1005、1000 和 980 K,同样随着 Nb 含量的增加相变温度降低。多晶的相变温度和单晶相变温度相较于 Zr-Nb 相图<sup>[30]</sup>的相变温度均较低,这可能是模型大小和势函数误差导致的。

降温相变后 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金单晶与多晶模型均变为层片状多晶(图 4),晶界近乎平行,晶粒与实验中 LOCA 淬火后的原  $\beta$ -Zr 层板条状晶<sup>[31]</sup>类似;晶界多为无序原子和少量 bcc 结构原子,晶粒内多为 hcp 结构和 fcc 结构原子。图 5 和图 6 分别为单晶模型和多晶模型相变后各相在模型中的占比和 Nb 含量在各相中的占比。相变前模型为 bcc 结构,相变后模型主要为 hcp 结构和 fcc 结构,并且相变后晶界的 Nb 含量比 hcp 相和

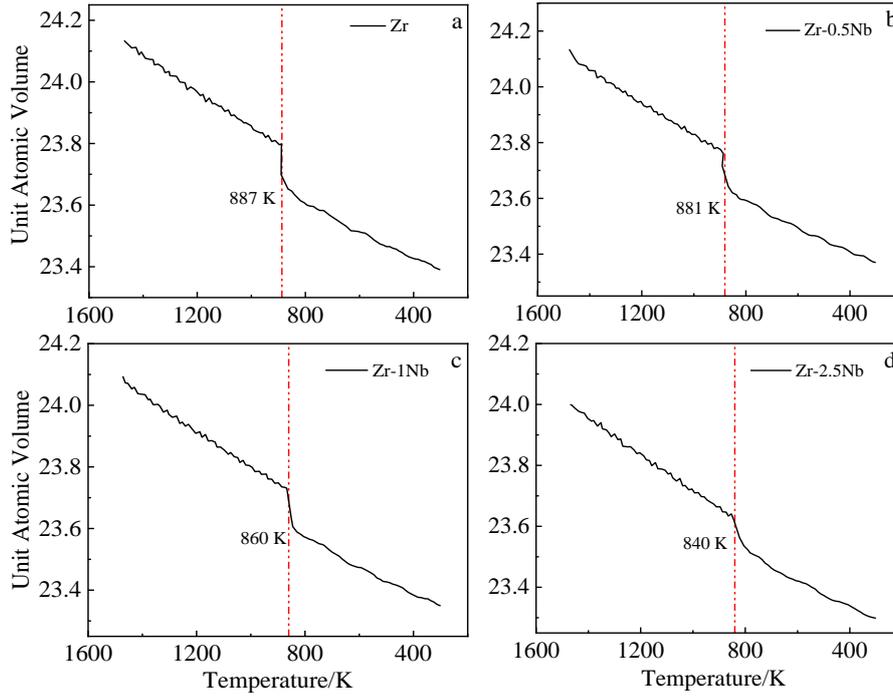


图 2 Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5)合金单晶模型降温相变过程原子体积变化

Fig.2 Unit atomic volume changes of Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5) alloy single crystal models during cooling phase transformation: (a) Zr, (b) Zr-0.5Nb, (c) Zr-1Nb, and (d) Zr-2.5Nb

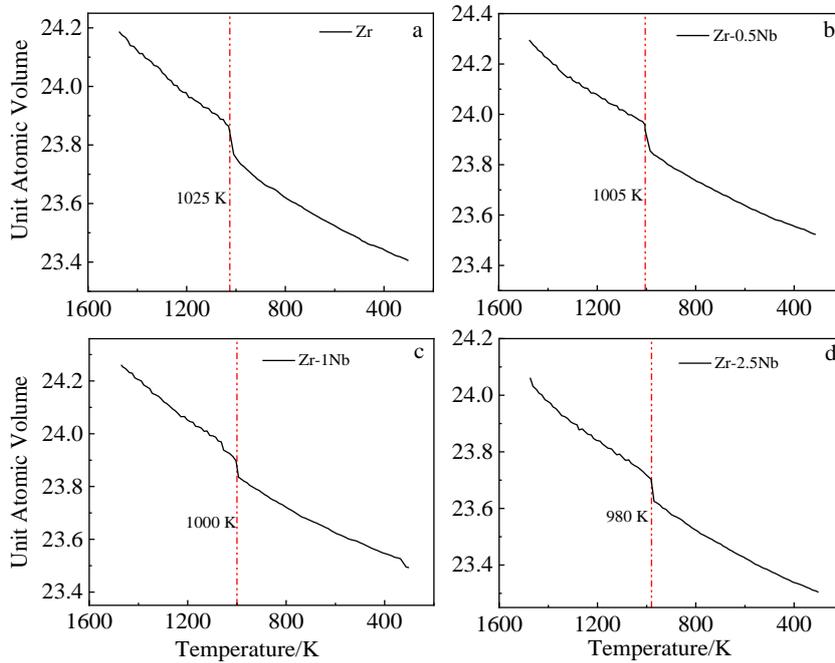


图 3 Zr-xNb 多晶降温相变过程原子体积变化

Fig.3 Unit atomic volume changes of Zr-xNb polycrystal during cooling phase transformation: (a) Zr, (b) Zr-0.5Nb, (c) Zr-1Nb, and (d) Zr-2.5Nb

fcc 相的 Nb 含量高。在锆合金的铸造冷却和冷轧过程中也发现有 fcc 相因应力存在<sup>[32-33]</sup>；第一性原理计算表明 fcc-Zr 是介于 hcp-Zr 和 bcc-Zr 之间的亚稳相<sup>[34]</sup>；本研究淬火相变模拟后出现较多 fcc 结构原子进一步说明发生

相转变时锆合金会存在 fcc 相，若降温速率足够快且锆合金内产生应力足够大，则会保留较多的 fcc 相。

### 2.2 自由能计算

Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金 bcc 和 hcp 结构的自由能

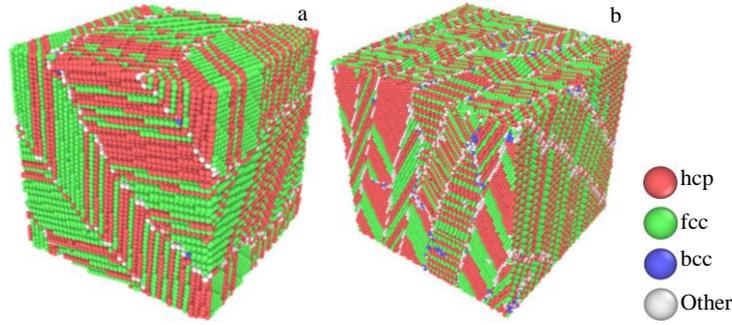


图 4 相变模拟后的 Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5)合金模型

Fig.4 Models of Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5) alloy after phase transition simulation: (a) single crystal and (b) polycrystal

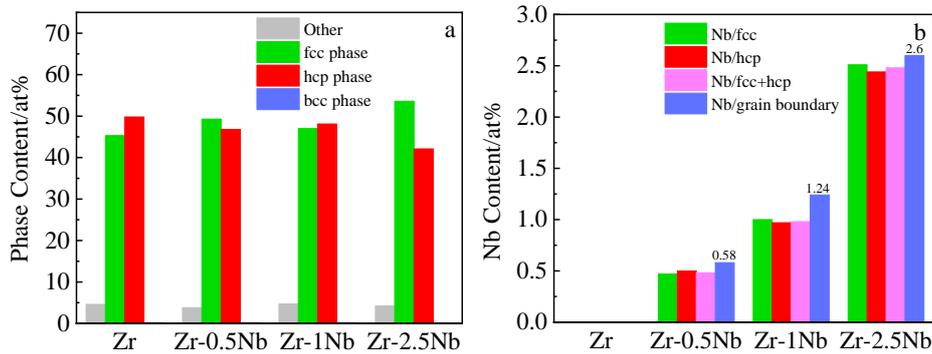


图 5 单晶模型相变后各相在模型中的占比及 Nb 含量在各相中的占比

Fig.5 Proportion of each phase (a) and the proportion of Nb content in each phase (b) of single crystal models after phase transition

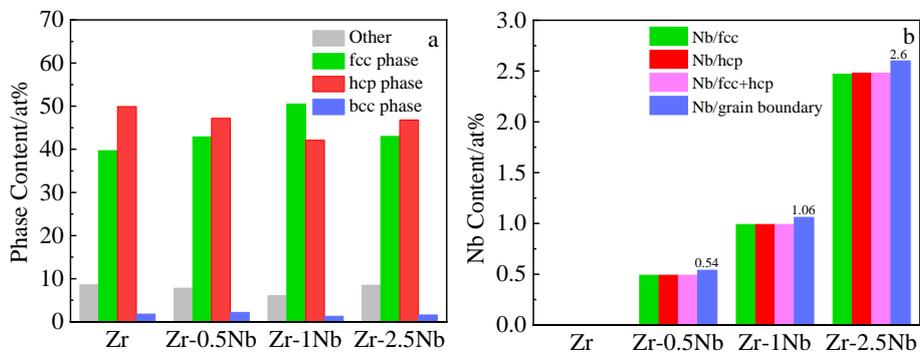


图 6 多晶模型相变后各相在模型中的占比及 Nb 含量在各相中的占比

Fig.6 Proportion of each phase (a) and the proportion of Nb content in each phase (b) of polycrystal models after phase transition

随温度变化结果 (图 7) 显示, 随着温度的降低合金自由能升高, 但 bcc 结构自由能的上升速率高于 hcp 结构, 约为 21.55%。温度较高时 bcc 结构自由能较低, 结构更稳定, 当温度低于某个临界温度时 hcp 结构自由能更低, 结构更稳定, 而这个临界温度即为合金  $\beta$  相 $\rightarrow$  $\alpha$  相的热力学理论相变温度。不同 Nb 含量锆合金  $\beta$  $\rightarrow$  $\alpha$  的相变温度分别为 1220、1212、1189 和 1135 K, 此相变温度也随 Nb 含量的升高而降低。与根据多晶模型原子体积变化计算获得的相变点相比, 相变温度高约 19.02%, 并且

高于 Zr-Nb 相图中的相变温度, 发生此现象的原因是由相变滞后现象<sup>[35-36]</sup>所导致; 即当温度降低时合金由  $\beta$  相向  $\alpha$  相转变, 某个温度下  $\alpha$  相自由能更低, 即更稳定时, 由于相表面能的增加并不会立马发生相转变现象 (如体积突然减小), 而是需要更大的驱动力来跨过一定的能垒, 这就导致自由能计算出的相变温度较高。

### 2.3 拉伸模拟

图 8 为相变淬火后 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金单晶模型拉伸变形过程中随应变变量增加的结构演化。由图 8

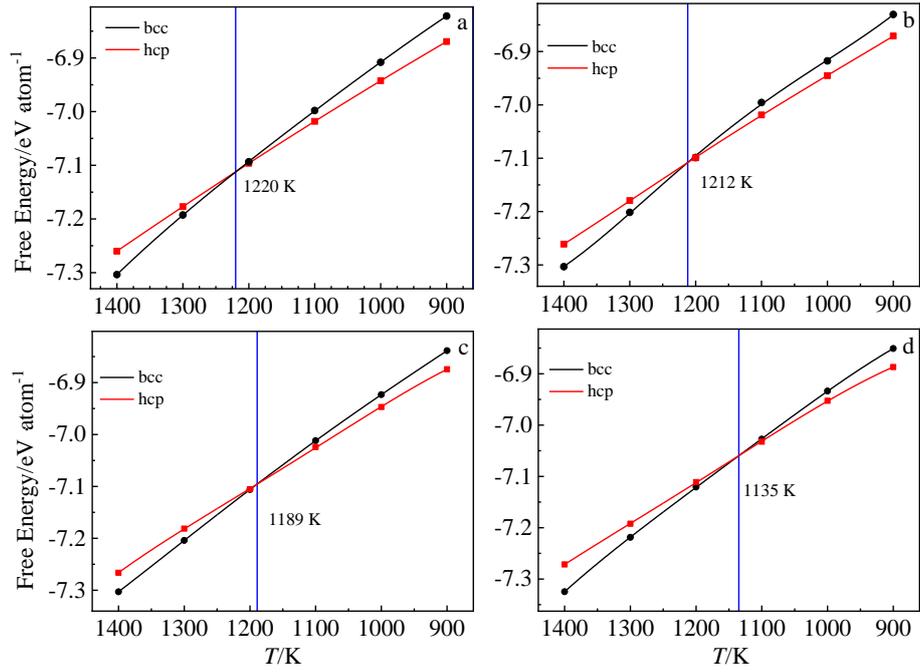


图 7 Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金 bcc 和 hcp 结构的自由能随温度的变化

Fig.7 Variations of free energies of bcc and hcp structures in Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ ) alloys with temperature: (a) Zr, (b) Zr-0.5Nb, (c) Zr-1Nb, and (d) Zr-2.5Nb

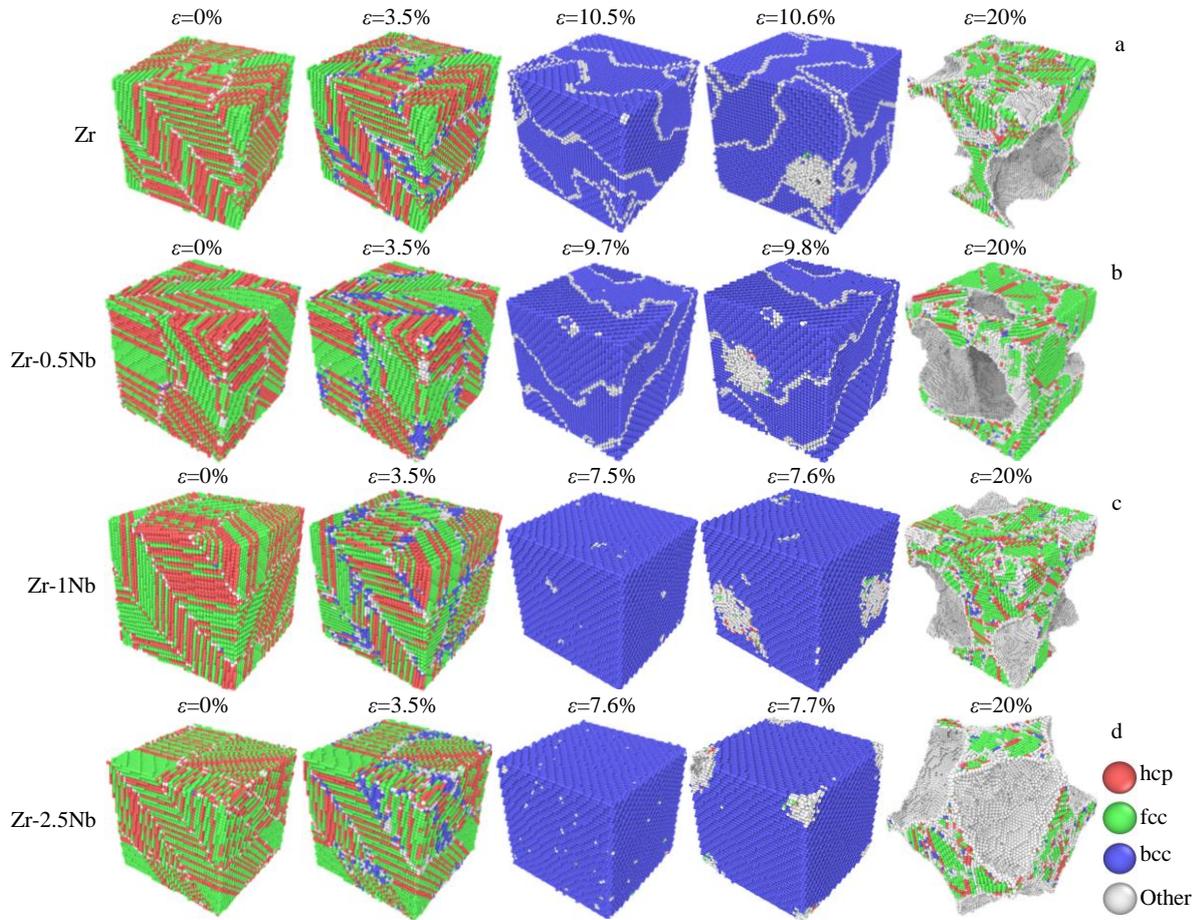


图 8 Zr-xNb 合金单晶模型在拉伸变形过程的结构演化

Fig.8 Structural evolutions of single crystal models of Zr-xNb alloy during tensile deformation

可知, 拉伸前模型组织由 hcp 和 fcc 结构原子组成, 拉伸开始后模型由 hcp/fcc 结构逐渐转变为 bcc 结构, 在应变量为 3.5% 时 bcc 结构原子最先在晶界处形成。随着应变进一步增加, 模型几乎全变为 bcc 结构, 随后在应力作用下部分 bcc 结构原子开始晶格失稳向无序态转变, 在这些晶格失稳处发生优先断裂, 且在出现断裂现象后 bcc 结构迅速变为 hcp 和 fcc 结构。Zr-xNb( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金单晶模型发生晶格失稳前达到的最大应变分别为 10.5%、9.7%、7.5% 和 7.6%。断裂前模型主要由 bcc 结构原子和无序原子组成, Zr 和 Zr-0.5Nb 模型的无序原子如晶界一般接连成线, 而 Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 的无序原子零星分布。在 Zr-4 合金的热压缩实验<sup>[37]</sup>中发现了合金的  $\alpha \rightarrow \beta$  相转变; 在锆铌合金的常温分子动力学拉伸模拟<sup>[27]</sup>中, 也发现较多 bcc 结构原子的产生; 因此本文的拉伸模拟中锆合金 bcc 结构的形成进一步说明, 应变会导致锆合金向 bcc 结构转变, 且因 Nb 含量不同结构转变行为不同。

图 9 为 Zr-xNb( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金多晶模型拉伸变形过程。与单晶模型类似, 拉伸前模型由 hcp 和 fcc 结构原子组成, 拉伸开始后模型由 hcp/fcc 结构逐渐转变为

bcc 结构, 并且 bcc 结构原子在应变量为 3% 时最先在晶界处形成。随着应变进一步增大, 晶界处发生优先断裂。发生断裂后, bcc 结构迅速变为 hcp 和 fcc 结构。Zr-xNb( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金多晶模型发生断裂前达到的最大应变分别为 4.8%、4.3%、3.4% 和 4.6%。相较于其他多晶模型, Zr-1Nb 模型相变后的层片状晶粒较大, 晶界占比较小, 拉伸过程中仅在晶界处形成少量的 bcc 结构原子。

图 10 为 Zr-xNb( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金单晶模型在拉伸变形过程各结构的占比情况。拉伸开始时, 模型主要由 hcp 和 bcc 结构原子组成, 当应变增大到 3% 左右时, hcp 和 fcc 结构含量减少, bcc 结构含量迅速增加, 此时发生了 hcp/fcc 向 bcc 的结构转变。当应变进一步增加至 8% 左右时, bcc 结构含量达到最大; 当应变增大到模型发生局部区域断裂时, 该区域模型原子结构趋于无序化, bcc 结构含量迅速降低, hcp 结构、fcc 结构和无序原子含量升高, 此时发生 bcc 向 hcp/fcc 的结构转变。模型局部断裂后, 应变超过 12% 时, fcc 结构含量缓慢增加, 其他结构含量缓慢降低。图 11 为 Zr-xNb( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金多晶模型拉伸变形过程的结构变化; 拉伸过程其结

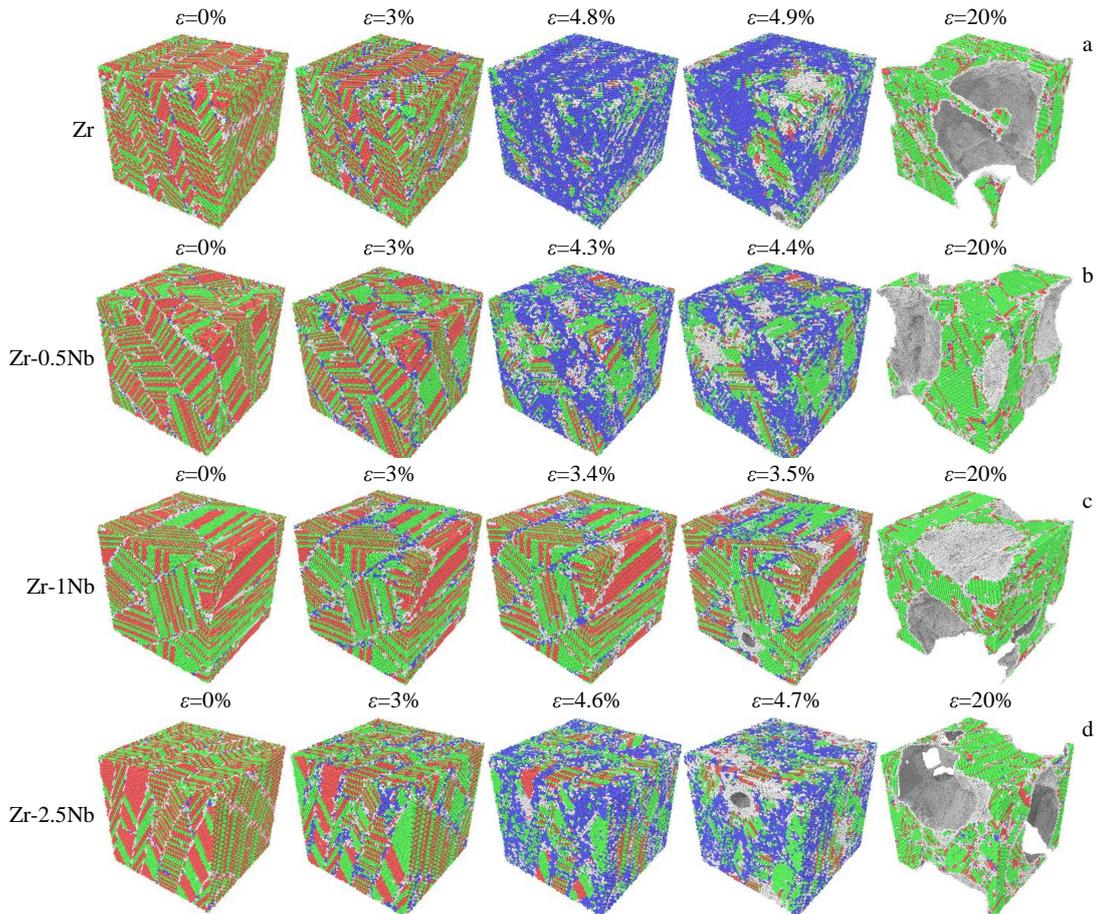


图 9 Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金多晶模型在拉伸变形过程的结构演化

Fig.9 Structural evolutions of polycrystal models of Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ ) alloy during tensile deformation

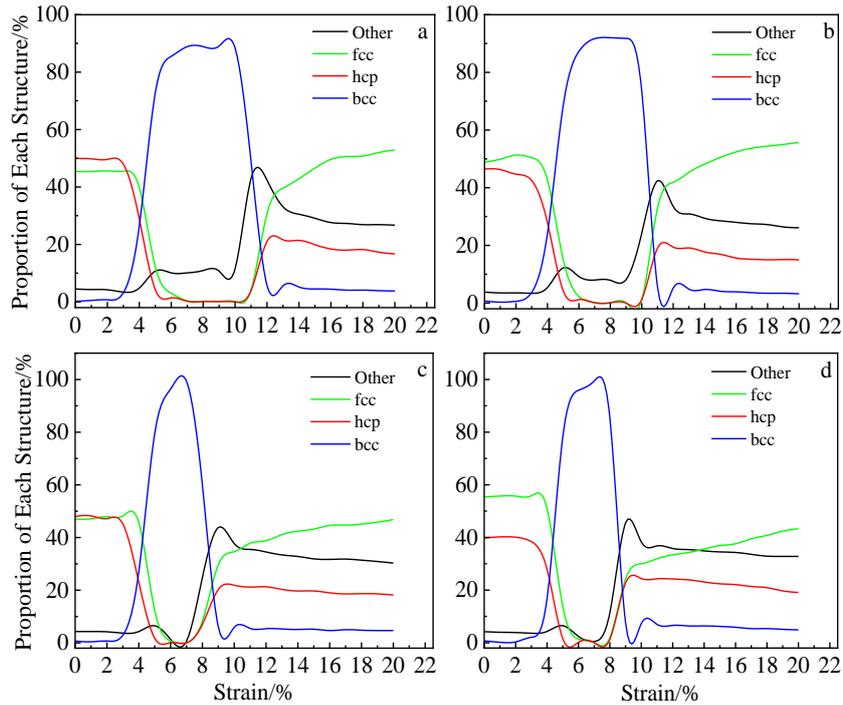


图 10 Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金单晶模型在拉伸变形过程各结构的占比情况

Fig.10 Proportions of each structure in single crystal models of Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ ) alloy during tensile deformation: (a) Zr, (b) Zr-0.5Nb, (c) Zr-1Nb, and (d) Zr-2.5Nb

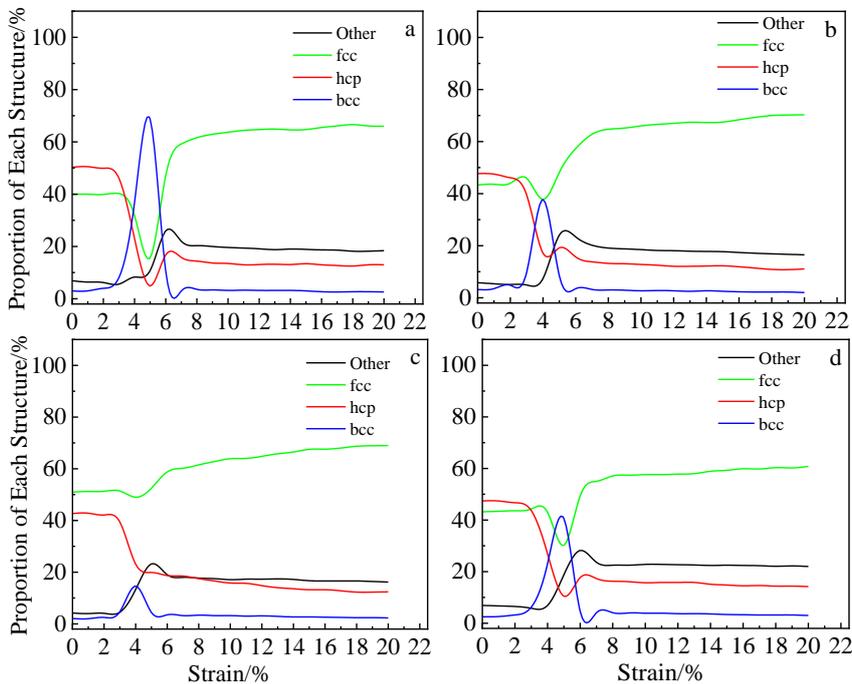


图 11 Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )合金多晶模型在拉伸变形过程各结构的占比情况

Fig.11 Proportions of each structure in polycrystal models of Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ ) alloy during tensile deformation: (a) Zr, (b) Zr-0.5Nb, (c) Zr-1Nb, and (d) Zr-2.5Nb

构变化与单晶模型类似，但其 bcc 结构含量所能达到的峰值远小于单晶模型，并且 Zr-1Nb 模型拉伸过程中 bcc 结构含量的峰值最低，仅 14.6%；断裂后 fcc 结构含量

较单晶模型高。

图 12 为 Zr-xNb( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ )单晶模型与多晶模型拉伸过程的应力-应变曲线。由图 12a 可知，单晶纯锆的

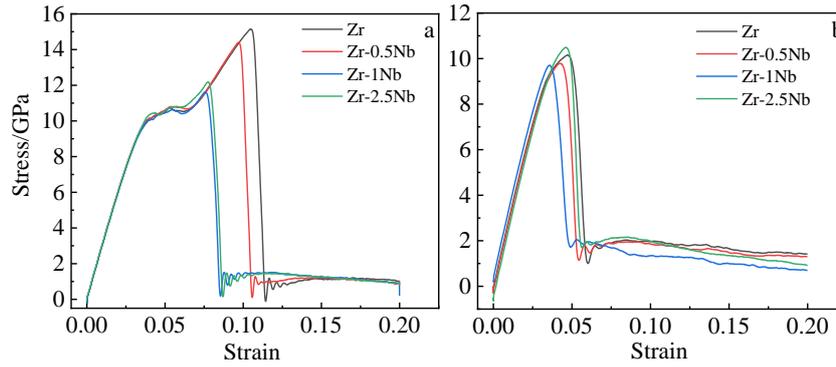


图 12 Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5)模型拉伸过程的应力-应变曲线

Fig.12 Stress-strain curves of the tensile process of Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5) models: (a) single crystal and (b) polycrystal

塑性及强度最高, 其次是 Zr-0.5Nb, 再次是 Zr-2.5Nb, 最后是 Zr-1Nb。由图 12b 可知, 多晶模型的 Zr、Zr-0.5Nb 和 Zr-1Nb 3 种合金中, 随着 Nb 含量的增加, 合金的强度和塑性依次降低; 而 Zr-2.5Nb 的强度最优, 塑性仅次于纯锆。虽然分子动力学拉伸模拟中合金的抗拉强度高于拉伸试验结果, 但根据 Hall-Petch 效应<sup>[38]</sup>, 由于模拟中模型的晶粒尺寸为纳米级而实际拉伸试验中锆合金的晶粒尺寸为微米级, 因此模拟中合金的强度会高达十几 GPa。

### 3 分析与讨论

LOCA 淬火降温过程中, 原子产生位移, 晶体产生应变, 当接近相变温度时, 晶体中的位错不断增殖(图 13b), 当存在几种伯氏矢量的位错时会通过位错反应形成三维的位错网络(图 13c)<sup>[39]</sup>, 随着温度的进一步降低, 位错网络形成层状结构(图 13d), 同时在层状结构上形成晶界, 最终形成类似原  $\beta$ -Zr 组织的层片状多晶。LOCA 淬火降温相变完成后, 模型均呈现为层片状多晶, 这与实验观测到的板条状原  $\beta$ -Zr 组织<sup>[31]</sup>类似, 说明相变模拟形成了

原  $\beta$ -Zr 组织。模型中的层片状多晶以 fcc 和 hcp 结构为主(图 14), bcc $\rightarrow$ fcc 相变路径遵从 Brain 位相关系<sup>[40]</sup>, 即  $(011)_{bcc} \parallel (111)_{fcc}$ ,  $[11\bar{1}]_{bcc} \parallel [10\bar{1}]_{fcc}$ ; bcc $\rightarrow$ hcp 相变路径遵从 P-S 位相关系<sup>[41]</sup>, 即  $(110)_{bcc} \parallel (0001)_{hcp}$ ,  $[001]_{bcc} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]_{hcp}$ 。另外本研究的模拟结果表明, 在核用锆合金中, 随着 Nb 含量的升高, 合金  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  相变温度降低; 相关研究<sup>[16,42]</sup>也表明 Nb 是锆的  $\beta$  相稳定元素, 添加 Nb 可以降低其相变温度。此外, 分析 Zr-xNb(x=0, 0.5, 1, 2.5)合金 hcp 与 bcc 结构的自由能之差 ( $\Delta E_{hcp-bcc}$ ) 随温度下降的变化趋势(图 15)可知, 1400 K 时  $\Delta E_{hcp-bcc}$  为正, 且 Nb 含量越高  $\Delta E_{hcp-bcc}$  越大; 温度降低时,  $\Delta E_{hcp-bcc}$  减小, 但随 Nb 含量增加,  $\Delta E_{hcp-bcc}$  为 0 的对应温度降低。900~1400 K, 相同温度下, Nb 含量越高, 合金体系  $\Delta E_{hcp-bcc}$  越大, bcc 越难变为 hcp 结构。由于  $\Delta E_{hcp-bcc}$  为正时表示 bcc 结构更稳定,  $\Delta E_{hcp-bcc}$  为负时表示 hcp 结构更稳定,  $\Delta E_{hcp-bcc}$  可以表示温度降低时合金  $\beta \rightarrow \alpha$  的相变阻力。因此在降温过程中, Nb 的添加会提高  $\Delta E_{hcp-bcc}$ , 即提高了  $\beta \rightarrow \alpha$  的相变阻力, 从而稳定了锆合金的  $\beta$  相。

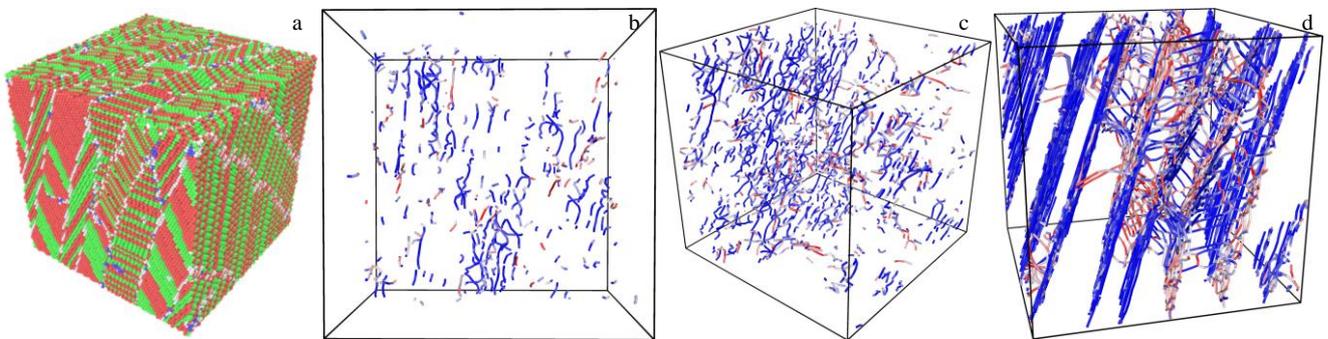


图 13 相变完成后的模型及相变过程的位错变化

Fig.13 Model after the phase transition (a) and the dislocation changes during the phase transition (b-d): (b) dislocation formation, (c) dislocation network, and (d) laminar structure

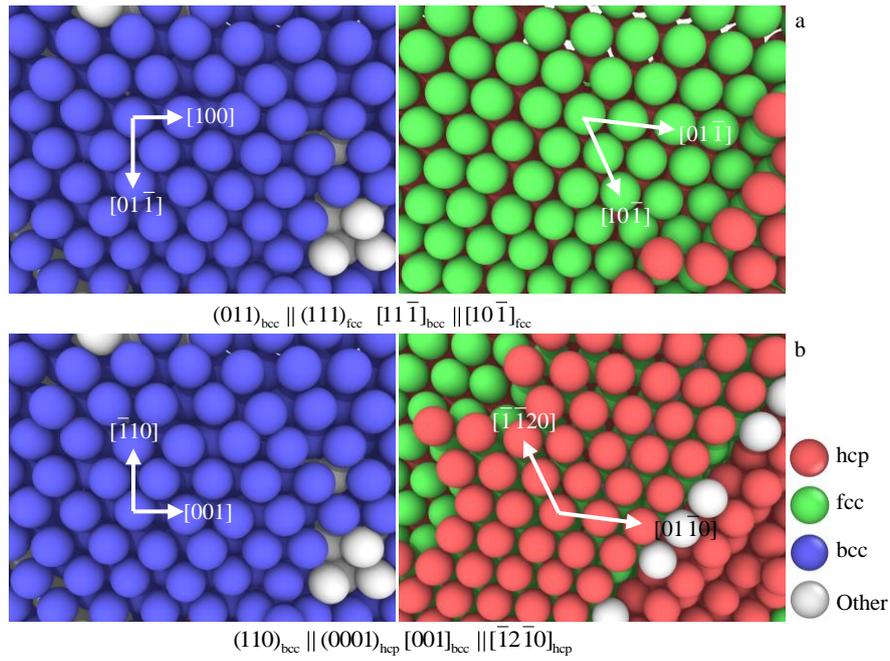


图 14 降温相变过程的相变路径

Fig.14 Phase transition paths of the cooling process: (a) bcc→fcc Bain transition path and (b) bcc→hcp P-S transition path

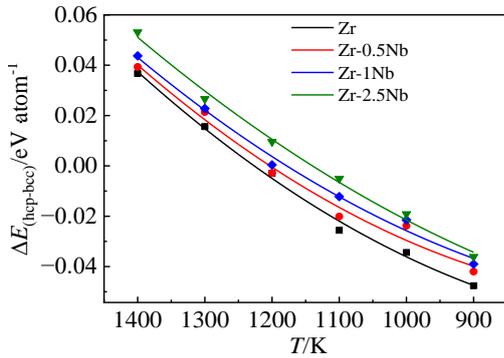


图 15 Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5)合金  $\Delta E_{\text{hcp-bcc}}$  随温度的变化

Fig.15 Variations of  $\Delta E_{\text{hcp-bcc}}$  of Zr-xNb (x=0, 0.5, 1, 2.5) alloys with temperatures

本研究的拉伸模拟结果表明,Zr、Zr-0.5Nb 和 Zr-1Nb 合金的原  $\beta$ -Zr 组织随着 Nb 含量的上升其塑性和强度降低,但 Zr-2.5Nb 的力学性能较 Zr-1Nb 却有提高。如图 16 所示,单晶模型拉伸过程中多数原子会变为 bcc 结构,此时其断裂主要由无序原子处的晶格失稳引致。Zr 和 Zr-0.5Nb 模型的 Nb 含量较低,拉伸过程中产生的部分无序原子未能被稳定为 bcc 结构,这些无序原子沿晶界形成并连接成线后使得变形更加均匀,增加了彼此的稳定性,延迟了晶格失稳的发生,因此塑性更优。而 Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 模型的 Nb 含量较高,未被稳定为 bcc 结构的无序原子较少,聚成团簇,因此零星分布的无序

原子团簇易发生晶格失稳,导致塑性降低。

多晶模型的断裂主要发生在晶界处。图 17 为 Zr-1Nb 多晶模型断裂前的原子分布及断裂起始位置的快照。由图 17 可知,知晶界处的 Nb 原子附近易产生 bcc 结构,且此时晶界处原子间距较大,原子排列松散(图 17a),晶界成为拉伸过程中优先开裂的位置(图 17b)。由于晶界处 Nb 含量较高, bcc 结构原子易在晶界处产生,同时锆合金中 bcc 相强度较低<sup>[19-20]</sup>,在应力作用下,变形易集中于晶界处,进而导致晶界优先开裂。因此模型中 Nb 含量越高,晶界处的 Nb 含量就越高,晶界的强度则越低,导致其更快开裂从而降低多晶的塑性。如图 9 所示,当断裂前应变量达到最大时,Zr、Zr-0.5Nb 和 Zr-1Nb 模型的 Nb 含量越高,晶界处 bcc 结构原子集中的程度越明显;而在 Zr-2.5Nb 模型中,虽然晶界处的 Nb 含量依然最高,但晶体内部的 Nb 含量也相对较高,晶体内部也易生成 bcc 相,因此在图 9d 中, bcc 相较为分散,这使得变形不会过于集中在晶界上,从而提高其塑性。Zr-2.5Nb 抗拉强度的提高则与团簇分布相关,相关研究<sup>[43]</sup>表明团簇能够提高材料的强度。图 18 为 Zr-xNb(x=0.5, 1, 2.5)合金多晶模型相变结束后拉伸前的团簇分布,Zr-0.5Nb 的团簇多沿两条带状分布,Zr-1Nb 的多数团簇分布于中间的某个晶粒中,团簇的集中分布使材料的局部得到强化,但其他未被强化的区域更易发生断裂。而 Zr-2.5Nb 的团簇呈弥散分布,这种弥散分布使得材料的整体强度得到提升。

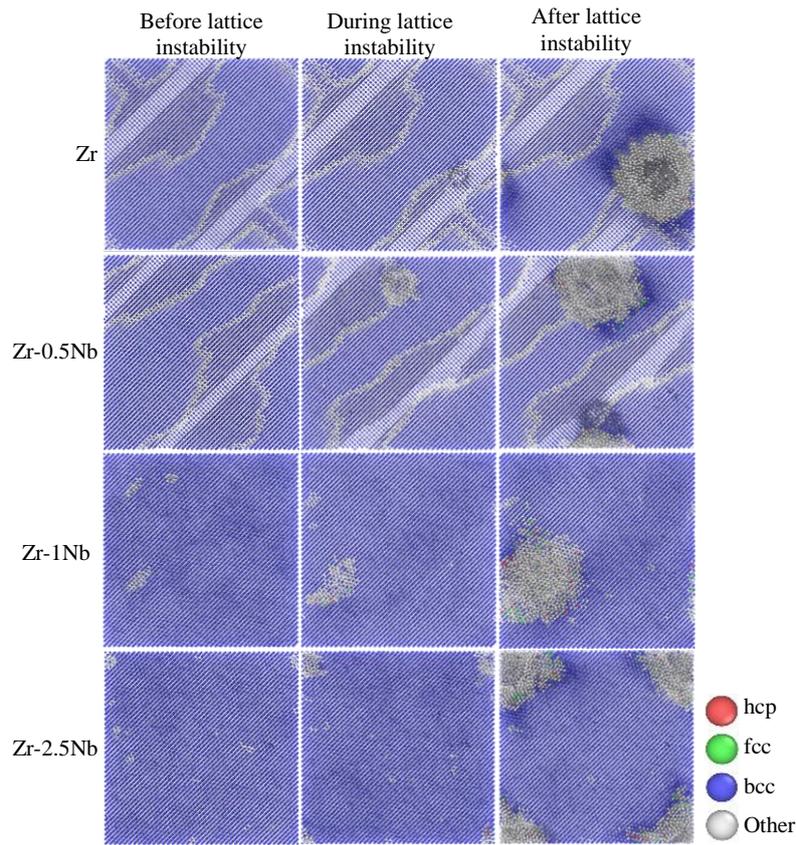


图 16 Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ ) 单晶模型晶格失稳前、中和后的快照

Fig.16 Snapshot of Zr-xNb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ ) before, during and after lattice instability of single crystal models

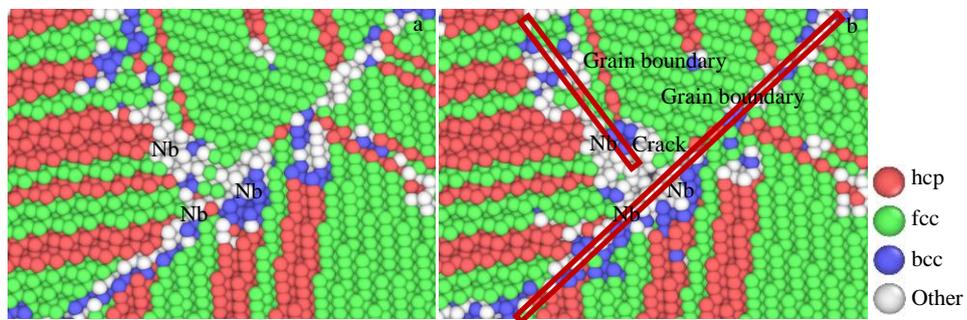


图 17 Zr-1Nb 多晶模型断裂前的原子分布及断裂起始位置

Fig.17 Atomic distribution before fracture (a) and fracture starting position (b) of the Zr-1Nb polycrystalline model

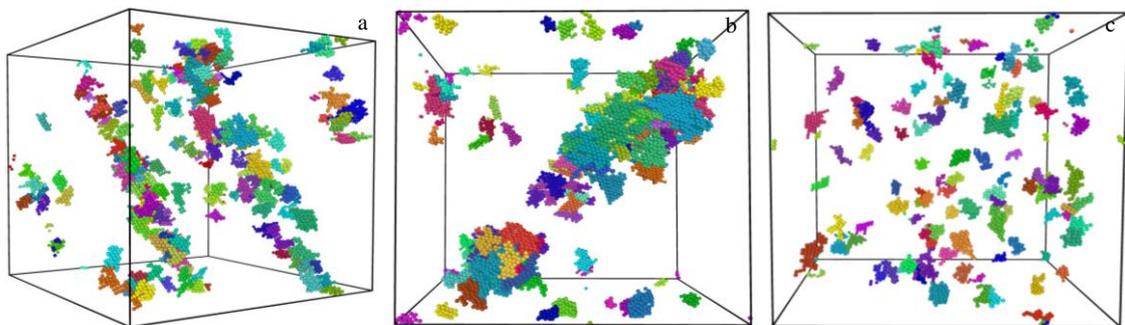


图 18 Zr-xNb ( $x=0.5, 1, 2.5$ ) 合金中团簇的分布情况

Fig.18 Distribution of clusters in Zr-xNb ( $x=0.5, 1, 2.5$ ) alloy: (a) Zr-0.5 Nb, (b) Zr-1Nb, and (c) Zr-2.5 Nb

## 4 结 论

1) 淬火相变模拟过程产生了类似原  $\beta$ -Zr 组织的层片状多晶, 这种层片状多晶主要由 fcc 和 hcp 结构原子组成; bcc $\rightarrow$ fcc 相变路径遵从 Brain 位相关系, 即  $(011)_{\text{bcc}} \parallel (111)_{\text{fcc}}$ ,  $[11\bar{1}]_{\text{bcc}} \parallel [10\bar{1}]_{\text{fcc}}$ ; bcc $\rightarrow$ hcp 相变路径遵从 P-S 位相关系, 即  $(110)_{\text{bcc}} \parallel (0001)_{\text{hcp}}$ ,  $[001]_{\text{bcc}} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 。

2) 在降温过程中, Nb 作为锆的  $\beta$  相稳定元素, 会通过增大锆合金 hcp 与 bcc 结构的自由能之差来增加  $\beta\rightarrow\alpha$  的相变阻力, 从而稳定锆合金的  $\beta$  相。

3) 拉伸模拟中, 原子模型的结构发生变化, 各结构占比变化不同, bcc 结构原子占比先升高后降低; fcc 结构原子占比先降低再升高; hcp 结构原子先降低再升高, 断裂后再降低。

4) Zr、Zr-0.5Nb 和 Zr-1Nb 合金模型中晶界处的 Nb 含量最高, 促进了晶界处 bcc 相的生成, 拉伸过程中变形集中于晶界, 导致晶界易发生断裂; Zr-2.5Nb 中, 晶界处 Nb 含量最高, 但其晶粒内部的 Nb 含量也较高, 晶粒内部也易生成 bcc 相, 从而分摊变形, 提高其塑性; 此外 Zr-2.5Nb 的团簇呈弥散分布, 这使得 Zr-2.5Nb 的整体强度得到提高。

### 参考文献 References

- [1] Brachet J C, Idarraga-Trujillo I, Flem M L *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 517: 268
- [2] Radaidehl M I, Kozlowski T, Farawila Y M. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2019, 51(6): 1532
- [3] Lu Junqiang(卢俊强), Lu Hui(陆 辉), Zeng Qifeng(曾奇锋). *Nuclear Science and Engineering(核科学与工程)*[J], 2021, 41(2): 334
- [4] Brachet J C, Vandenberghe-Mailliot V, Portier L *et al.* *15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. West-conshohocken: Amer Society Testing and Materials, 2007: 1597
- [5] Wu H, Udagawa Y, Narukawa T *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2016, 303: 25
- [6] Nikulin S A, Rozhnov A B, Belov V A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 418(1): 1
- [7] Yook H, Lee Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 567: 153829
- [8] Gao Yang(高 阳), Yang Mingxin(杨明馨), Hu Yong(胡 勇) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*[J], 2019, 53(7): 1310
- [9] Alam T, Khan M K, Pathak M *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2011, 241(9): 3658
- [10] Yook H, Shirvan K, Phillips B *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 558: 153354
- [11] Brachet J C, Rouesne E, Ribis J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108537
- [12] Park J H, Kim H G, Park J Y *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [13] Baek J H, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 361(1): 30
- [14] Chuto T, Nagase F, Fuketa T. *Nuclear Science and Technology*[J], 2009, 41(2): 163
- [15] Honga T L, Brachet J C, Crépín J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 554: 153069
- [16] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Material(核结构材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 33
- [17] Arima T, Miyata K, Idemitsu K *et al.* *Progress in Nuclear Energy*[J], 2009, 51(2): 307
- [18] Malgin A, Markelov V A, Gusev A *et al.* *18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. West-conshohocken: Amer Society Testing and Materials, 2016: 983
- [19] Kondo R, Nomura N, Suyalatu W *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7(12): 4278
- [20] Yang H L, Shen J J, Matsukawa Y *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2015, 52(9): 1162
- [21] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 323(1): 72
- [22] Smirnova D E, Starikov S V. *Computational Materials Science*[J], 2017, 129: 259
- [23] Lin Bo, Li Junjie, Wang Zhijun *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2020, 135: 102830
- [24] Daghbouj N, Sen H S, Callisti M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2022, 229: 117807
- [25] Popov V V, Stupak M E, Urazaliev M G. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2022, 43(4): 401
- [26] Zhou Mingjin, Fu Baoqin, Hou Qing *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 566: 153772
- [27] An Keying(安克滢), Ou Xiaoqin(欧小琴), Song Min(宋 旻). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2022, 32(10): 2989
- [28] Ye Tianzhou(叶天舟), Yao Huan(姚 欢), Wu Yingwei(巫英伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(2): 777
- [29] Freitas R, Asta M, Koning M D. *Computational Materials Science*[J], 2016, 112: 333
- [30] Mooreheada M, Yub Z, Borrel L *et al.* *Corrosion Science*[J],

- 2019, 155: 173
- [31] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [32] Liu Chengze, Li Geping, Gu Hengfei *et al. Materials Letters*[J], 2020, 267: 127551
- [33] Zhao Henlv, Hu Xinyi, Song Min *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 132: 63
- [34] Aguayo A, Murrieta G, De C R. *Physical Review B*[J], 2002, 65: 092106
- [35] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xu(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Material Science(材料科学基础)*[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 392
- [36] Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation-From Algorithms to Applications*[M]. London: Academic Press, 1996: 143
- [37] Guo Baoqi, Mao Wenqi, Chong Yan *et al. Acta Materialia*[J], 2023, 242: 118427
- [38] Cordero Z C, Knight B E, Schuh C A. *International Materials Reviews*[J], 2016, 61(8): 495
- [39] Zhang Xiumu(张修睦), Lin Baojun(林保军), Guo Kexin(郭可信). *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 1965(2): 476
- [40] Sandoval L, Urbassek H M, Entel P. *New Journal of Physics*[J], 2009, 11: 103027
- [41] Matsukawa Y, Okuma I, Muta H *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 126: 86
- [42] Li Fei, Lin Cheng, Shi Yanhua *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(3): 866
- [43] Liu Gang(刘 刚), Zhang Peng(张 鹏), Yang Chong(杨 冲) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2021, 57(11): 1484

## Effect of Nb on Mechanical Properties of Zirconium LOCA After Quenching: Molecular Dynamics Study

Hu Lijuan, Zhang Honglin, Wang Zixuan, Qiang Yuanyuan, Yao Meiyi, Xie Yaoping

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** The mechanical properties of the prior- $\beta$  Zr layer in zirconium alloys in loss of coolant accident (LOCA) are of great significance to nuclear safety. Nb as an important alloying element in zirconium alloy, has an important influence on its mechanical properties. In this paper, the phase transformation behavior of Zr- $x$ Nb ( $x=0, 0.5, 1, 2.5$ , wt%) alloy during LOCA quenching and tensile behavior after quenching were investigated by molecular dynamics method, and the effect of Nb on mechanical properties of Zr- $x$ Nb was analyzed. The results show that the simulated phase transformation process of quenching leads to lamellar polycrystals similar to the structure of prior- $\beta$  Zr, which are mainly composed of fcc and hcp structural atoms. The bcc $\rightarrow$ fcc phase transformation path follows the Bain phase relationship, while the bcc $\rightarrow$ hcp phase transformation path follows the P-S phase relationship. During the cooling process, the addition of Nb reduces the difference between the free energy of the bcc and hcp phases, thus decreasing the resistance of  $\beta$  to  $\alpha+\beta$  phase transition. In the Zr, Zr-0.5Nb and Zr-1Nb alloy models, Nb promotes the generation of bcc phase at the grain boundaries, which makes the deformation concentrated at the grain boundaries, and thus the grain boundaries fracture easily. In Zr-2.5Nb, the content of Nb in the grain is also higher for the formation of bcc phase, which makes the deformation homogeneous, and as a result its plasticity is improved. In addition, the clusters of Zr-2.5Nb alloy models are diffusely distributed, which improves the tensile strength of Zr-2.5Nb.

**Key words:** zirconium alloy; molecular dynamics; prior- $\beta$  Zr; quenching transformation; mechanical properties

---

Corresponding author: Hu Lijuan, Ph. D., Assistant Researcher, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56335353, E-mail: lijuanhu@shu.edu.cn