



锆铌合金的特殊准随机结构模型的分子动力学研究

周明锦 侯氢 潘荣剑 吴璐 付宝勤

Molecular dynamics study of special quasirandom structure of Zr–Nb alloys

Zhou Ming-Jin Hou Qing Pan Rong-Jian Wu Lu Fu Bao-Qin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 033103 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201407

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201407>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超临界Lennard–Jones流体结构特性分子动力学研究

Molecular dynamics study on structural characteristics of Lennard–Jones supercritical fluids

物理学报. 2020, 69(7): 070201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191591>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene–carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

钨空位捕获氢及其解离过程的分子动力学

Molecular dynamics study of trapping and detrapping process of hydrogen in tungsten vacancy

物理学报. 2019, 68(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190701>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

纳米尺度下Si/Ge界面应力释放机制的分子动力学研究

Molecular dynamics study of release mechanism of stress at Si/Ge interface on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181530>

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

锆铌合金的特殊准随机结构模型的 分子动力学研究*

周明锦¹⁾ 侯氢¹⁾ 潘荣剑²⁾ 吴璐²⁾ 付宝勤^{1)†}

1) (四川大学, 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

2) (中国核动力研究设计院第一研究所, 成都 610005)

(2020年8月26日收到; 2020年9月24日收到修改稿)

锆合金(如: 锆铌(Zr-Nb)合金)的辐照损伤问题是裂变堆结构材料和燃料棒包壳材料设计的关键, 而深入理解辐照损伤的物理机制, 往往需借助于原子尺度的计算模拟, 如: 分子动力学和第一性原理等. 针对随机置换固溶体合金的模拟, 首先需构建能反映合金元素随机分布特征的大尺寸超胞, 然而第一性原理计算量大, 不宜使用过大(如 ≥ 200 原子)超胞. 通常第一性原理计算使用的是特殊准随机(SQS)超胞, SQS超胞可部分反映合金元素的随机分布特性, 但对于特定组分只对应一种构型, 这种模型是否能反映真实随机置换固溶体中多种局域构型的统计平均还有待进一步研究验证. 分子动力学可在更大的尺度上进行计算模拟, 能够通过随机取代(RSS)模型研究更多的合金构型, 因此, 本文基于RSS超胞模型及SQS扩展超胞模型, 运用分子动力学方法对Zr-Nb合金进行了研究. 首先通过构型误差分析确定了能真实反映固溶体合金性能统计性的RSS超胞的临界尺寸; 然后计算比较了Zr-Nb合金SQS扩展超胞和一系列RSS超胞的晶格常数、形成能和能量-体积关系. 研究表明, 利用SQS超胞模拟得到的固溶体的晶格常数、形成能和能量体积曲线与一系列RSS超胞的对应统计值接近, 因而SQS超胞可用于研究随机置换固溶体合金.

关键词: 锆铌合金, 分子动力学, SQS模型, 临界超胞

PACS: 31.15.xv, 61.25.Mv, 61.66.-f

DOI: 10.7498/aps.70.20201407

1 引言

锆(Zr)合金因其热中子吸收截面低, 较好的力学性能、加工性能和抗腐蚀性能, 常被用作核反应堆的结构材料和燃料包壳材料^[1]. 在常温常压下, Zr的稳定结构是密排六方(hcp)结构(α -Zr); 温度升到1135 K, α -Zr转变为 β -Zr(体心立方, bcc); β -Zr熔点为2128 K^[2]. 当在Zr中加入少量合金元素Nb时, 能够显著提高合金材料的耐腐蚀性能, 同时减弱Zr的氢化作用^[3], 因而一系列含Nb元素的Zr合金被开发出来, 如: 用于压水堆燃料包

壳的M5(Zr-1%Nb-O)合金^[4]和ZIRLO(Zr-1%Nb-1%Sn-0.1%Fe)合金^[5], 用于水冷堆VVER和RMBK核心的E110(Zr-1%Nb)合金和E635(Zr-1.3%Sn-1%Nb-0.4%Fe)合金^[6]. 为了获得Zr-Nb合金的基本性质, 可以利用分子模拟技术中的第一性原理(first principles, FP)^[7]和分子动力学(molecular dynamics, MD)^[8]对其展开研究. FP基于密度泛函理论, 可获得材料的热力学参数及动力学过程的能垒等信息; 而MD相对于FP来说计算量要小得多, 因而能够采用更大的计算体系, 模拟材料内部微观结构的产生和演化过程.

实际合金中合金元素浓度在局部区域存在起

* 国家自然科学基金(批准号: 51501119)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bqfu@scu.edu.cn

伏从而引起合金局部性质的涨落, 然而对于合金块体, 由于存在大量的随机局域构型, 因而从整体上来看, 合金的物理性能是大量局域构型物理性能的统计平均. 因此针对随机置换固溶体合金的计算模拟思路可包括, 研究大量的随机构型的小尺寸超胞, 然后进行统计平均, 或者构建尺寸较大的超胞进行研究. 分子动力学模拟用超胞中原子数目可以达到上百万个, 因而可以通过用溶质原子随机取代溶剂原子的方式来模拟真实随机置换固溶体中的原子分布, 按这种方式得到的结构叫做随机取代结构 (random substitution structure, RSS); 而 FP 计算量大, 使用的体系大小有限, 因此 Wei 等^[9] 提出了 SQS (special quasirandom structure) 模型. 在 SQS 模型中, 通过调整一定成分的小超胞中各原子的排列方式, 以使得一定距离范围内 (比如前四近邻) 的对关联函数与实际晶体尽可能接近, 从而实现小超胞模拟随机固溶体合金体系. 前期 FP 计算^[10,11] 表明小尺寸 SQS 超胞能够获得部分与实验结果接近的物理性能, 因此 Hu 等^[12] 将 SQS 模型用于高熵合金的研究. 但含有特定成分的 SQS 超胞往往仅对应一种构型, 其模拟结果与分子动力学通过随机取代结构模型得到的多构型统计平均值的相似性还有待进一步深入研究. 因此, 本文针对 Zr-Nb 合金, 运用分子动力学方法对小尺寸 SQS 超胞模拟随机置换固溶体合金的可行性进行了研究. 首先, 确定了能真实反映固溶体合金物理性能统计性的 RSS 模型超胞的临界尺寸; 然后比较了两种模型获得的 Zr-Nb 合金的晶格常数、形成能和能量-体积关系. 研究表明, 利用 SQS 超胞得到的合金的物理性能与利用一系列 RSS 超胞得到的对应统计值接近, 因而 SQS 超胞可用于研究随机置换固溶体合金.

本文的第 2 部分给出了分子动力学模拟所使用的势函数和具体的模拟细节. 第 3 部分是结果与讨论, 包括 RSS 模型超胞临界尺寸的确定、Zr-Nb 合金晶格常数、形成能和能量-体积关系的研究, 以

及 SQS 模型与 RSS 模型结果差异的分析讨论. 最后是全文的结论.

2 模型与方法

2.1 Zr-Nb 势函数

势函数是 MD 计算的关键. 金属中常用嵌入原子法 (EAM)^[13] 来描述原子间的相互作用. 在 EAM 势函数中, N 个原子构成的系统总能量 (E_{total}) 可以表示为

$$E_{\text{total}} = \sum_i^N F(\rho_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}), \quad (2)$$

其中 r_{ij} 是原子 i 和原子 j 的距离, ρ_i 是体系中原子 i 以外的原子在原子 i 处产生的电子密度, $F(\rho_i)$ 是原子 i 的嵌入能, $\varphi(r_{ij})$ 是原子 i 的电子密度; $V(r_{ij})$ 原子 i 和原子 j 的对势.

针对 Zr-Zr 和 Nb-Nb 的势函数, 采用 Wadley 的 EAM 势^[14,15], 对势 $V(r_{ij})$ 和电子密度 $\varphi(r_{ij})$ 为

$$V(r_{ij}) = \frac{A \exp \left[-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \kappa \right)^m} - \frac{B \exp \left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \lambda \right)^n}, \quad (3)$$

$$\varphi(r_{ij}) = \frac{E_c \exp \left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1 \right) \right]}{V^{1/3} \left[1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \lambda \right)^n \right]}, \quad (4)$$

其中 $A, B, \alpha, \beta, m, n, \kappa, \lambda, r_e$ 是势参数; E_c 是结合能; V 是原子体积.

嵌入能为

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{n_i} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, & \rho < \rho_n = 0.85\rho_e, & (5) \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, & \rho_n \leq \rho < \rho_0 = 1.15\rho_e, & (6) \\ F_c \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right]^\eta \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, & \rho \geq \rho_0, & (7) \end{cases}$$

其中 ρ_e 是平衡电子密度; F_{n_i} , F_i , F_e 和 η 是嵌入函数的参数.

关于 Zr-Nb 对势 V_{ZrNb} , Johnson^[16] 提出了一种根据各元素的 EAM 势构建合金中异种原子相互作用势的方法, 我们采用该方法构造了 Zr-Nb 对势, 但在模拟时发现超胞中出现了空洞等非物理现象, 这表明 Johnson 的方法不适用于 Zr-Nb 合金. 因此, 本文采用文献 [17] 给出的 Zr-Nb 势函数. 该势函数采用三次多项式的形式, 并利用第一性原理计算获得的 Zr-Nb 固溶体的基本性质来拟合得到势参数, 其具体表达式如下:

$$V_{ZrNb}(r) = \sum_{k=1}^{10} A_k(x_k - r)^3 H(x_k - r), \quad (8)$$

其中 $H(x)$ 是 Heaviside 阶跃函数; A_k 和 x_k 是势参数. 以上各公式的势参数采用文献 [17] 的拟合结果.

2.2 模拟细节

本文分别针对 hcp 结构超胞和 bcc 结构超胞进行了模拟. bcc 结构超胞的 x , y 和 z 轴分别为 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 晶向; hcp 结构超胞的 x , y 和 z 轴分别为 $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $[10\bar{1}0]$ 和 $[0001]$; 晶胞参数 c/a 取 Zr 的实验值 1.5929^[18]. 超胞 3 个轴均采用周期性边界条件. 采用的软件为 GPU 并行加速分子动力学程序包 (MDPSCU)^[19]. 势函数截断距离取 $2.2a$, 时间步长选用 0.5 fs, 模拟过程为, 在初始 2.5 ps 内将超胞热化到 400 K, 热化时采用不同的随机数依据 Maxwell 分布随机抽样获得各原子速度, 然后采用最陡下降法淬火到 0 K.

以 bcc 结构为例说明确定 RSS 超胞临界尺寸的方法: 首先构建了 $6 \times 6 \times 6$, $8 \times 8 \times 8$, $10 \times 10 \times 10$ 和 $20 \times 20 \times 20$ 四种尺寸的超胞, 分别含有 432, 1024, 2000 和 16000 个原子; 为了研究的系统性, 对每一种尺寸下的每一种浓度 (10%—90%, 以 10% 为间隔, 共 9 种浓度), 分别构造 50 组不同的 RSS 超胞进行模拟, 不同浓度合金的初始晶格常数通过 Vegard 定律估算获得. 该定律指出, 当组成相的键合性质相似时, 连续置换固溶体的晶体学参数在恒温条件下随浓度线性变化^[20].

对于 hcp 结构超胞的临界尺寸研究, 除了所用的超胞尺寸 (分别为 $5 \times 5 \times 5$, $10 \times 5 \times 5$, $10 \times 10 \times 10$ 和 $20 \times 20 \times 20$) 与 bcc 结构略有不同外, 其构型误差的研究过程与 bcc 结构相同, 此处不再

赘述.

本文所用的 SQS 超胞是将初始 SQS 超胞沿 3 个晶格矢量方向扩展后得到的. SQS 超胞中原子的排列方式受到晶体结构、合金元素成分以及超胞尺寸的影响. 对于 A_xB_{1-x} 型随机置换固溶体的初始 SQS 超胞, bcc 结构超胞采用 Jiang 等^[10] 开发的 SQS-16 模型, hcp 结构超胞采用 Shin 等^[11] 的 SQS-16 模型 ($x = 0.25$ 或 0.75) 和 SQS-8 模型 ($x = 0.5$), 四种超胞结构如图 1 所示, 原子显示使用了 OVITO 软件^[21].

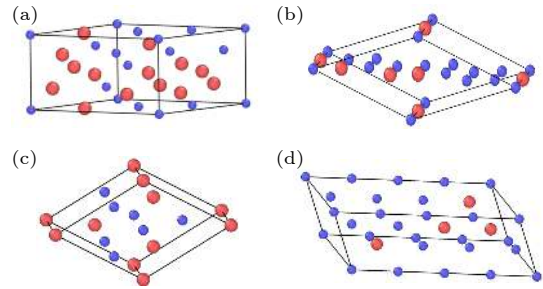


图 1 A_xB_{1-x} 随机置换固溶体 SQS 模型超胞 (a) $x = 0.5$, SQS-16, bcc 晶格; (b) $x = 0.25$ 或 $x = 0.75$, SQS-16, bcc 晶格; (c) $x = 0.5$, SQS-8, hcp 晶格; (d) $x = 0.25$ 或 $x = 0.75$, SQS-16, hcp 晶格

Fig. 1. Supercells of the A_xB_{1-x} random solid solution: (a) $x = 0.5$, SQS-16, bcc lattice; (b) $x = 0.25$ or $x = 0.75$, SQS-16, bcc lattice; (c) $x = 0.5$, SQS-8, hcp lattice; (d) $x = 0.25$ or $x = 0.75$, SQS-16, hcp lattice.

3 模拟结果

3.1 RSS 超胞临界尺寸

如前文所述, 在随机置换固溶体合金中, 每一个原子附近其他原子的排布方式 (配位情况) 是随机的, 真实合金中包含大量的这种排布方式, 因而固溶体合金性质是大量的这种微观排布的统计平均. 如果要反映固溶体物理性能的这种统计性, 模拟用的超胞就需要足够大的尺寸, 但为了保证计算的效率与速度, 又不宜采用太大的超胞. 因此, 必须确定能兼顾这两个因素的 RSS 超胞的临界尺寸.

在确定 RSS 超胞临界尺寸时, 本文的判断依据是不同构型合金形成能相对误差, 即构型误差. 模拟时出现构型误差是因为 RSS 模型在随机取代溶剂原子时, 会得到不同的原子构型 (原子的不同配位和这些局域构型不同排列方式), 在小尺寸超胞模拟中, 固溶体性质可能存在较大的涨落. 本文中构型误差定义如下:

$$\eta = \frac{\Delta E^{A_x B_{1-x}}}{H_f(A_x B_{1-x})} \times 100\%, \quad (9)$$

式中, $\Delta E^{A_x B_{1-x}}$ 表示由构型引起的随机固溶体的能量标准差; $H_f(A_x B_{1-x})$ 为平均合金形成能, 其计算公式为

$$H_f(A_x B_{1-x}) = E_0^{A_x B_{1-x}} - xE_0^A - (1-x)E_0^B, \quad (10)$$

其中 E_0^A , E_0^B , $E_0^{A_x B_{1-x}}$ 分别为纯元素 A , B 和它们按特定组分形成的固溶体 $A_x B_{1-x}$ 的基态能量. 计算形成能时, 以 Vegard 定律预测的晶格常数作为输入参数, 得到固溶体基态能量.

不同尺寸超胞中的形成能误差如图 2 所示, 这里应该指出的是, 图中的构型误差是 9 种浓度下分别计算的构型误差的算术平均值 ($\bar{\eta}$). 从图 2 可以看出, 当 bcc 超胞内包含 432 个原子时, 随机取代原子的位置不同, 对形成能有很大影响, 误差在 8% 左右; 当原子个数增加到 2000 个和 16000 个时, 构型误差分别约为 0.8% 和 0.3%, 均在 1% 以下, 表明当原子个数超过 2000 时, bcc 超胞中 RSS 模型可以很好地体现置换固溶体物理性能的统计性. 对于 hcp 超胞, 将尺寸从 500 个原子增大到 32000 个原子后, 构型误差也从 2.4% 降到了 0.4%. 因此, 在后文 MD 模拟中, 对于 SQS 超胞和 RSS 超胞, bcc 晶格的原子数设置为 16000, hcp 晶格的原子数设置为 32000.

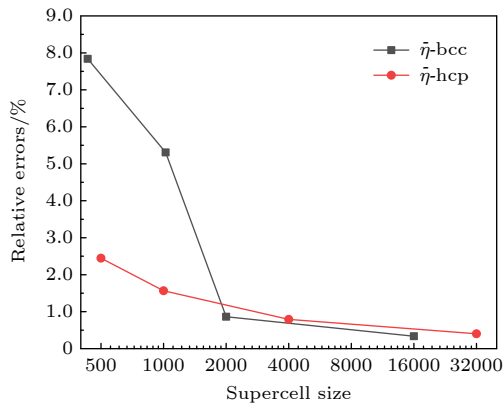


图 2 不同超胞尺寸的 bcc 和 hcp 结构 Zr-Nb 合金的构型误差 (形成能的相对误差)

Fig. 2. Configuration Errors of Zr-Nb alloy with bcc and hcp structure in different supercell sizes (relative errors of formation energy).

3.2 SQS 超胞的分子动力学模拟

类似于 RSS 模型的超胞, 我们将 SQS 模型小尺寸超胞扩展成大于临界尺寸的超胞, 然后对这些

超胞进行了分子动力学模拟, 得到了固溶体合金的晶格常数、形成能以及能量-体积曲线, 并与 50 种不同构型的 RSS 超胞的统计平均值进行比较分析.

3.2.1 晶格常数

晶格常数是晶体物质的基本结构参数, 晶格常数的变化通常反映了晶体内部的成分、受力状态等的变化. 平衡晶格常数对应于体系能量最小时的晶格常数, 本节通过调整晶格常数找到合金的最低能量, 从而确定对应浓度合金的平衡晶格常数. bcc 结构的 Zr-60%Nb 合金的体系能量与晶格常数变化如图 3 所示, 可以看到晶格产生在 3.41 Å 时, 能量最低, 因而确定该合金的晶格常数为 3.41 Å. 采用该方法确定了 SQS 超胞和 RSS 超胞在各个浓度下的平衡晶格常数, 结果如图 4 所示, 图中还比较了 Smirnova 和 Starikov^[2] 采用 ADP (angular-dependent potential) 势计算得到的合金晶格常数.

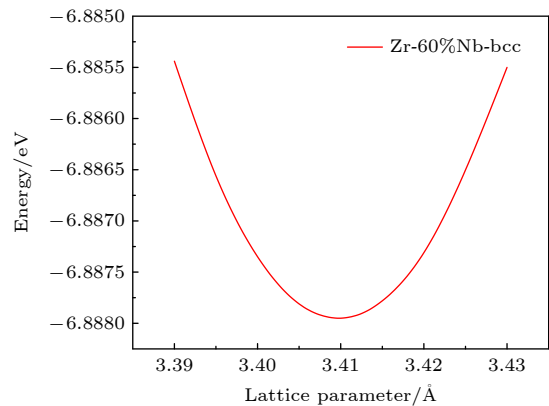


图 3 bcc 结构 Zr-60%Nb 合金能量与晶格常数的关系
Fig. 3. Relationship between solid solution energy and lattice constant of Zr-60%Nb alloy in bcc lattice.

图 4(a) 展示的是 bcc 结构 Zr-Nb 合金的晶格常数, 可以看到, SQS 超胞和 RSS 超胞得到的平衡晶格常数接近, 差异较小; 而且从图 4(a) 还可以看到, 随着 Nb 原子浓度的增加, 合金平衡晶格常数线性减小, 与实验值^[22,23] 和 Vegard 定律预测值接近, 但 Smirnova 和 Starikov^[2] 拟合的 ADP 势函数计算获得的晶格常数偏大. 图 4(b) 展示的是 hcp 结构 Zr-Nb 合金的晶格常数, 同样可以看到, SQS 超胞和 RSS 超胞得到的平衡晶格常数接近, 但相对于 bcc 结构, hcp 结构中两种模型的差异偏大. 应该指出的是, 在计算过程发现当 Nb 原子浓度超过 40% 时, 合金能量与晶格常数不是单调递增或递减关系, 而是出现了能量起伏, 因而不能使用上

述方法来确定平衡晶胞参数. 另外, 由于核材料领域中 hcp 晶格 Zr-Nb 合金的 Nb 原子比例通常都低于 10%^[22,24], 因而图 4(b) 仅展示了 Nb 原子比例 0—50% 的结果.

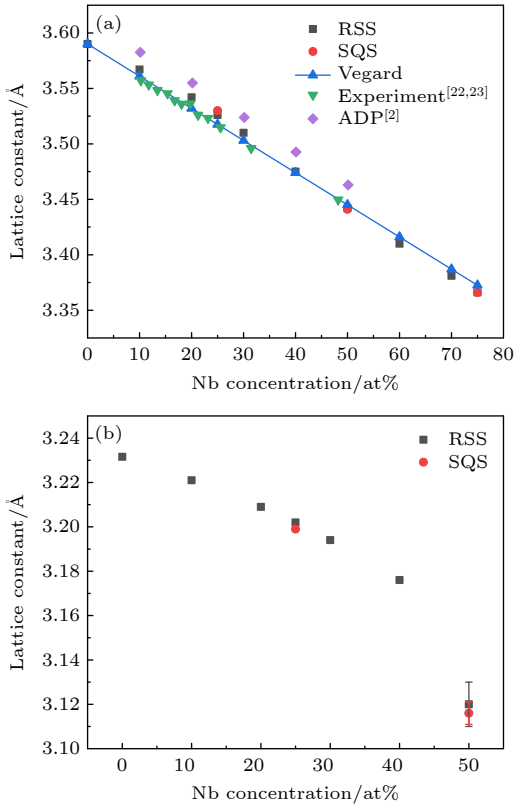


图 4 由 SQS 和 RSS 模型得到的合金晶格常数与 Nb 浓度的关系 (a) bcc 晶格; (b) hcp 晶格; (a) 中实验值取自文献^[22, 23], ADP 势函数计算的晶格常数取自 Smirnova 和 Starikov^[2]

Fig. 4. Relationships between the alloy lattice constant and Nb concentration obtained from SQS and RSS models: (a) The bcc lattice; (b) the hcp lattice. In Fig. 4(a), the experimental values were obtained from literatures^[22,23], and the lattice constant calculated from the ADP potential function was taken from Smirnova and Starikov^[2].

3.2.2 随机固溶体形成能

形成能是表征合金原子合金化 ($H_f < 0$) 或偏析 ($H_f > 0$) 的重要参数. 图 5(a) 和图 5(b) 分别给出了 0 K 时 bcc 晶格和 hcp 晶格随机置换固溶体的总形成能. 此处总形成能的计算公式与方程 (10) 类似, 方程右边纯 A 和纯 B 的能量取最稳定结构的能量^[25].

从图 5(a) 可以看到 bcc 结构的 Zr-Nb 随机置换固溶体的形成能都是正值, 表明易产生偏析现象, 这与 Zr-Nb 相图^[26] 中在 10%—90%Nb 原子浓

度范围内, 温度低于 400 °C 时, 合金均为 α -Zr 与 β -Nb 两相共存的现象相一致. 我们还发现, 随着 Nb 原子浓度的增加, 固溶体形成能先增大后减小, 说明在富 Zr 和富 Nb 的固溶体中, 合金偏析能力有所下降. 另外可以看到 SQS 模型与 RSS 模型的总形成能在 25%, 50%, 75% 三个浓度处接近, 且两者样条插值曲线也基本重合, 表明两者对 bcc 晶格 Zr-Nb 固溶体的形成能描述是基本一致的. 但是两个模型给出的形成能仍存在细微差异, 比如在 25% 和 75% 浓度处, SQS 超胞和 RSS 超胞的形成能差值在 0.3 kJ/mol 左右, 大于 RSS 模型的统计误差 (图 5(a) 中已标出了 RSS 模型的误差棒, $\sim 10^{-2}$ kJ/mol).

与晶格常数部分类似, 图 5(b) 仅显示了 Nb 原子浓度在 0—50% 范围内 hcp 结构 Zr-Nb 合金的总形成能, 可以看到 SQS 模型与 RSS 模型的总形成能基本接近, 随着 Nb 浓度的升高, 形成能也随之增大, 且均为正值, 这与 bcc 晶格趋势类似. 同样两种模型仍存在差异, 对于 25%Nb, 形成能

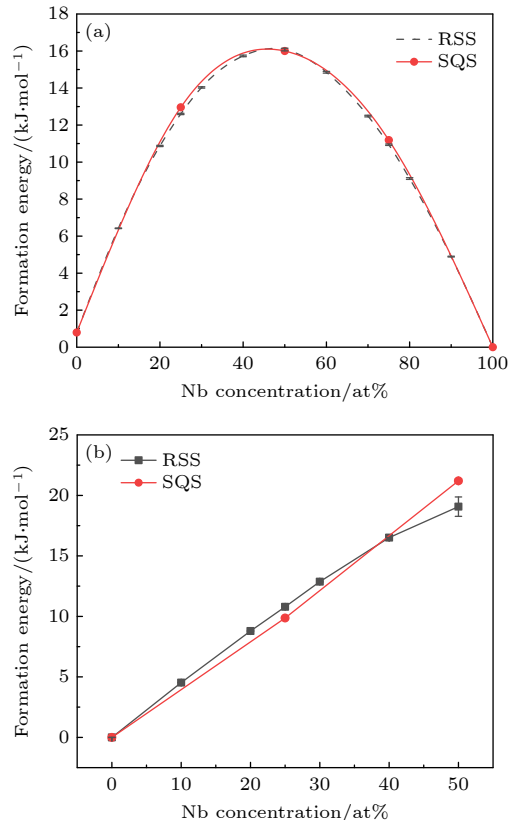


图 5 SQS 模型与 RSS 模型计算的 Zr-Nb 合金的总形成能 (a) bcc 晶格; (b) hcp 晶格

Fig. 5. Total formation energies of Zr-Nb alloy calculated from the RSS and SQS structures: (a) The bcc lattice; (b) the hcp lattice.

差异约为 1 kJ/mol (大于 RSS 模型统计误差 ~ 0.01 kJ/mol); 对于 50%Nb, 形成能差异约为 2 kJ/mol (大于 RSS 超胞误差 0.3 kJ/mol). 对比图 5(a) 可知, hcp 结构的两种模型的形成能差异要大于 bcc 晶格的形成能差异, 其原因可能是, 本文使用的 hcp 晶格 SQS 超胞, 构造时仅拟合前四 ($x = 0.5$) 和前三 ($x = 0.25$ 或 0.75) 近邻的原子对关联函数, 而 bcc 晶格 SQS 超胞在构造时, 拟合了前四 ($x = 0.25$ 或 0.75) 和前五 ($x = 0.5$) 近邻的原子对关联函数.

3.2.3 能量-体积曲线

晶格常数和总形成能是固溶体合金的平衡态性质, 而能量-体积 ($E-V$) 关系可以给出体系在远离平衡态 (如: 压缩或膨胀) 时的性质. $E-V$ 关系可用 Rose 等^[27] 提出的状态方程 (EOS) 来描述:

$$E(V) = -E_c (1 + a^* + 0.05a^{*3}) e^{-a^*}, \quad (11)$$

$$a^* = \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_c}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right], \quad (12)$$

其中 V 是原子体积; E 是单个原子总能量; E_c , B_0 和 V_0 分别是平衡状态下结合能、体积弹性模量和原子体积.

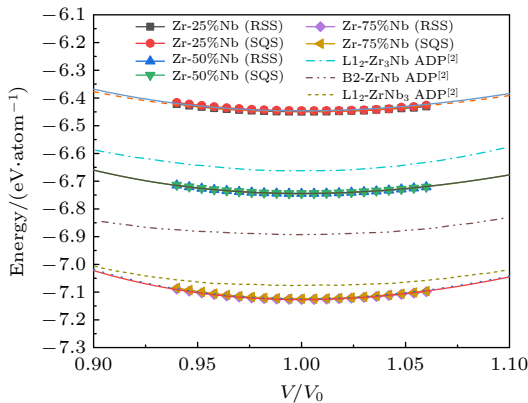


图 6 bcc 晶格 RSS 超胞和 SQS 超胞的 $E-V$ 曲线, 以及 ADP 势的计算结果, 其中, 多边形和圆形图标为对应的 SQS 和 RSS 模型的能量计算值, 对应的曲线是用 EOS 方程^[27] 拟合得到的 $E-V$ 曲线; 单点划线、双点划线和短划线是 Smirnova 和 Starikov^[2] 得到的 ADP 势模拟结果

Fig. 6. Energy-volume curves of RSS and SQS supercells in bcc lattice, and the calculation results of ADP potential. The polygon and circular icons are the energy calculation values of the corresponding SQS and RSS structure, and the corresponding curves are the $E-V$ curves obtained by fitting EOS equation^[27]. Single dotted line, double dotted line and short dotted line are the calculated results of ADP potential obtained by Smirnova and Starikov^[2].

通过分子动力学模拟得到的 SQS 模型和 RSS 模型的 $E-V$ 关系曲线如图 6(bcc 晶格) 和图 7 (hcp 晶格) 所示. 从图 6 和图 7 可以看到, EOS 方程能较好地描述 Zr-Nb 随机置换固溶体的 $E-V$ 关系. SQS 模型和 RSS 模型的 $E-V$ 关系曲线几乎完全重合, 固溶体能量随着 Nb 浓度的增大而降低. 由于势函数的不同, Smirnova 和 Starikov^[2] 的 $E-V$ 曲线与相应随机置换固溶体合金的 $E-V$ 关系明显偏离. 需要指出的是, 图中 Smirnova 和 Starikov 的 $E-V$ 曲线 (由 ADP 势函数计算获得) 对应的是金属化合物 $L1_2$ 和 $B2$, 而非随机置换固溶体.

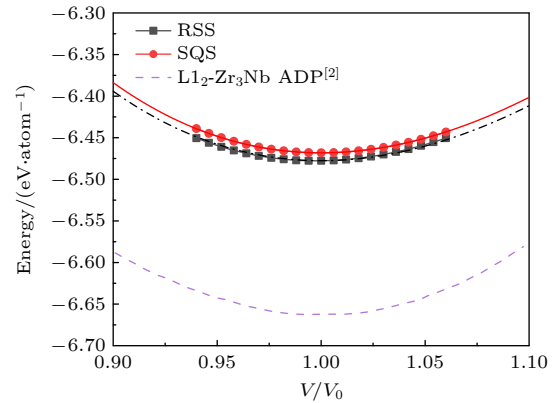


图 7 hcp 晶格 SQS 超胞和 RSS 超胞的 Zr-25%Nb 合金 $E-V$ 曲线, 以及 ADP 势的计算结果^[2]

Fig. 7. $E-V$ curves of Zr-25%Nb alloy obtained by SQS supercells and RSS supercells in hcp lattice, and the calculation results of ADP potential^[2].

表 1 由 EOS 方程拟合得到的 Zr-Nb 合金性质 (带“*”的为文献^[17]的拟合结果; 第一行对应 RSS 超胞, 第二行对应 SQS 超胞)

Table 1. Properties of Zr-Nb alloy obtained by fitting EOS equation, and the “*” is the fitting result of literature^[17]. The first line corresponds RSS structure, and the second line corresponds SQS structure.

Alloy	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$E_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	B_0/GPa
Zr _{0.75} Nb _{0.25} (bcc)	3.527		6.450	96
	3.531		6.447	100
Zr _{0.75} Nb _{0.25} (hcp)	3.200	5.097	6.468	144
	3.202	5.100	6.477	142
*L1 ₂ -Zr ₃ Nb	4.49		6.45	107
Zr _{0.5} Nb _{0.5} (bcc)	3.442		6.745	118
	3.441		6.744	117
*B2-ZrNb	3.48		6.69	116
Zr _{0.25} Nb _{0.75} (bcc)	3.366		7.127	153
	3.367		7.124	156
*L1 ₂ -ZrNb ₃	4.34		6.96	100

通过拟合 Rose 状态方程, 可获得材料的平衡性质, 包括晶胞参数、结合能和体弹性模量, 拟合结果如表 1 所列. 另外表 1 中还列出文献 [17] 中拟合数据. 可以看到, SQS 超胞和 RSS 超胞得到的结合能差异均小于 0.01 eV (远小于不同势函数之间的能量差), 体弹模量的差异也都在 4 GPa 以下, 证明两种超胞的模拟结果是十分一致的. 因此可以认为, 两种模型对固溶体非平衡态 E - V 关系的模拟是一致的.

4 结 论

为了验证 SQS 模型在物理性能上的广延性, 本文利用 SQS 模型对 Zr-Nb 随机置换固溶体进行了分子动力学模拟, 并将 SQS 模拟结果与一系列 RSS 超胞的统计平均值进行比较.

为了使 RSS 模型既能准确体现固溶体物理性质统计性的同时又能保证计算速度, 首先确定了 RSS 超胞的临界尺寸, 然后分别将 SQS 模型超胞和 RSS 模型超胞用于分子动力学模拟, 并给出了两种模型在不同 Nb 原子浓度下的晶格常数、合金形成能以及能量-体积曲线. 模拟结果表明, 无论是平衡态的晶格常数、形成能, 还是非平衡态的能量-体积曲线, SQS 模型的模拟结果与 RSS 模型的统计平均值相比, 虽然有细微的差别, 但在数值上都十分接近, 表明利用小尺寸 SQS 超胞模拟随机置换固溶体的方法是可靠的. 因此, 对于二元随机置换固溶体的模拟, 在分子动力学势函数开发难度很大的情况下, 可以利用 SQS 模型进行第一性原理计算, 并为 MD 势函数开发提供重要的物理性质.

参考文献

[1] Silva C, Leonard K, Trammel M, Bryan C 2018 *Mater. Sci. Eng., A* **716** 296

- [2] Smirnova D E, Starikov S V 2017 *Comput. Mater. Sci.* **129** 259
- [3] Kharchenko V O, Kharchenko D O 2013 *Condens. Matter Phys.* **16** 13801
- [4] Sabol G P, Moan G D 2000 *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium* (West Conshohocken, PA: ASTM) p505
- [5] Bradley E R, Sabol G P 1996 *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium* (West Conshohocken, PA: ASTM) p710
- [6] Novikov V V, Markelov V A, Tselishchev A V, Konkov V F, Sinelnikov L P, Panchenko V L 2006 *J. Nucl. Sci. Technol.* **43** 991
- [7] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [8] Alder B J, Wainwright T E 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 1208
- [9] Wei S H, Ferreira L G, Bernard J E, Zunger A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9622
- [10] Jiang C, Wolverton C, Sofo J, Chen L Q, Liu Z K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214202
- [11] Shin D, Arróyave R, Liu Z K, van de Walle A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 024204
- [12] Hu Y L, Bai L H, Tong Y G, Deng D Y, Liang X B, Zhang J, Li Y J, Chen Y X 2020 *J. Alloys Compd.* **827** 153963
- [13] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [14] Wadley H N G, Zhou X, Johnson R A, Neurock M 2001 *Prog. Mater. Sci.* **46** 329
- [15] Zhou X W, Wadley H N G, Fillhol J S, Neurock M N 2004 *Phys. Rev. B* **69** 14413
- [16] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [17] Lin D Y, Wang S S, Peng D L, Li M, Hui X D 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 209501
- [18] Lide D R 2009 *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data* (Boca Raton, FL: CRC Press) p1
- [19] Hou Q, Li M, Zhou Y, Cui J, Cui Z, Wang J 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 2091
- [20] Jacob K T, Raj S, Rannesh L 2007 *J. Mater. Res.* **98** 776
- [21] Stukowski A 2010 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
- [22] Benites G M, Fernández Guillermet A, Cuello G J, Campo J 2000 *J. Alloys Compd.* **299** 183
- [23] Grad G B, Pieres J J, Guillermet A F, Cuello G J, Granada J R, Mayer R E 1995 *Physica B* **213-214** 433
- [24] Lichter B D 1960 *Trans. Met. Soc. AIME* **218** 1015
- [25] Barannikova S A, Zharmukhambetova A M, Nikonov A Y, Dmitriev A V, Ponomareva A V, Abrikosov I A 2015 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **71** 012078
- [26] Okamoto H 1992 *J. Phase Equilib.* **13** 577
- [27] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963

Molecular dynamics study of special quasirandom structure of Zr-Nb alloys*

Zhou Ming-Jin¹⁾ Hou Qing¹⁾ Pan Rong-Jian²⁾ Wu Lu²⁾ Fu Bao-Qin^{1)†}

1) (*Key Laboratory for Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

2) (*The First Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China*)

(Received 26 August 2020; revised manuscript received 24 September 2020)

Abstract

Irradiation damage to zirconium alloys (e.g., zirconium niobium (Zr-Nb) alloy) is the key to the design of fission-reactor structural materials and fuel rod cladding materials. Atomic scale computational simulations such as molecular dynamics and first principles are often needed to understand the physical mechanism of irradiation damage. For the simulation of randomly substitutional solid solution, it is necessary to construct large-sized supercells that can reflect the random distribution characteristics of alloy elements. However, it is not suitable to use large-size supercells (such as ≥ 200 atoms) for first principle calculation, due to the large computational cost. Special quasirandom supercells (SQS) are usually used for first principles calculation. The SQS can partly reflect the random distribution characteristics of alloy elements, but it only corresponds to one configuration for specific components, hence whether this model can reflect the statistical average of multiple local configurations in a real randomly substitutional solid solution is still an open question, and needs further studying and verifying. Molecular dynamics (MD) simulation can be carried out on the randomly substitutional solid solution with a larger scale based on random substitution (RSS) method, these supercells include more local configurations. Therefore, the MD studies of Zr-Nb alloy are carried out for the RSS and SQS-extended supercells. The critical size of RSS supercell which can truly reflect the statistical properties of solid solution alloy is determined. Then the lattice constant, formation energy and energy-volume relationship of SQS-extended supercell of Zr-Nb alloy and a series of RSS supercells are calculated and compared. The results show that the lattice constants, the formation energy and energy volume curves of the solid solution obtained by SQS supercell simulation are close to a series of corresponding statistical values of the physical properties of RSS supercells, so the SQS supercells can be used to study the random substitution of solid solution alloys.

Keywords: Zr-Nb alloy, molecular dynamics, special quasirandom supercells model, critical supercell

PACS: 31.15.xv, 61.25.Mv, 61.66.-f

DOI: 10.7498/aps.70.20201407

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501119) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities .

† Corresponding author. E-mail: bqfu@scu.edu.cn