

含 Nb 或 Ge 的锆合金表面氧吸附行为的第一性原理研究

张海辉 李晓娣 谢耀平 胡丽娟 姚美意

First-principle study of the oxygen adsorption on Zr surface with Nb or Ge

Zhang Hai-Hui Li Xiao-Di Xie Yao-Ping Hu Li-Juan Yao Mei-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 096802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.096802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Li 掺杂对 $\text{MgH}_2(001)$ 表面 H_2 分子扩散释放影响的第一性原理研究

First principles study on the H_2 diffusion and desorption at the Li-doped $\text{MgH}_2(001)$ surface

物理学报.2016, 65(5): 056801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056801>

表面氢化双层硅烯的结构和电子性质

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene

物理学报.2015, 64(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076801>

表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride

物理学报.2014, 63(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.016801>

沸石类咪唑骨架材料吸附分离天然气的分子模拟

Molecular simulations of adsorption and separation of natural gas on zeolitic imidazolate frameworks

物理学报.2013, 62(17): 176802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176802>

含Nb或Ge的锆合金表面氧吸附行为的第一性原理研究*

张海辉 李晓娣 谢耀平[†] 胡丽娟 姚美意

(上海大学材料科学与工程学院材料研究所, 微结构重点实验室, 上海 200072)

(2015年12月15日收到; 2016年1月28日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了纯锆表面和含Nb或Ge锆合金表面上氧的吸附性质. 结果表明, Nb和Ge对Zr(0001), (11 $\bar{2}$ 0)和(10 $\bar{1}$ 0)表面吸附性质的影响各不相同. 根据计算得到的偏聚能结果, Nb和Ge迁移到Zr(0001)表面比迁移到其他两个表面更容易, 而Nb和Ge都可以降低Zr(0001)表面对氧原子的吸附能力, 因此这两种元素都能抑制锆合金的初始氧化. 进一步的电子结构分析发现, Nb和Ge改变表面对氧原子的吸附能力是通过改变表面d能带的分布来实现的.

关键词: 吸附性质, 锆合金, 耐腐蚀性能, 密度泛函理论

PACS: 68.43.Bc, 68.43.-h, 73.20.-r, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.65.096802

1 引言

金属锆的热中子吸收截面小, 添加合金元素后的锆合金有良好的力学性能以及高温耐腐蚀性能, 因此锆合金一直被用作水冷核反应堆中核燃料元件的包壳材料^[1]. 核燃料元件在反应堆中工作时, 受到中子辐照、高温高压水的腐蚀和冲刷, 导致锆合金包壳失效从而影响燃料元件的使用寿命^[1]. 为了提高核燃料燃耗, 需要延长燃料元件换料周期, 这对燃料元件包壳用锆合金的性能, 尤其是耐腐蚀性能提出了更高的要求^[2-4]. 因此, 提高锆合金的耐腐蚀性能是核材料研究领域的重要课题, 锆合金腐蚀机理的研究具有重要意义.

实验上, 在合金成分、热处理工艺、显微组织等因素影响锆合金耐腐蚀性能方面已开展了大量的研究^[5-9]. 此外, 锆合金的耐腐蚀性能与氧化锆形貌、晶体结构以及晶粒尺寸等密切相关^[10-16]. 由于在材料中添加合金元素通常可以获得性能更加优良的合金, 因此添加合金元素对锆合金耐腐蚀

性能的影响受到了关注. 锆合金中常见添加的合金元素主要有Sn, Nb, Fe和Cr等^[17-19]. 目前, 在第一代包壳材料Zr-4(Zr-1.5 Sn-0.2 Fe-0.1 Cr, 质量分数%, 下同)合金的基础上添加合金元素发展出了多种性能更为优异的新合金. 例如, 添加Nb发展了ZIRLO(Zr-1 Sn-1 Nb-0.1Fe)^[20], E635(Zr-1.2Sn-1 Nb-0.4Fe)^[17], N18(Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr)^[21]和N36(Zr-1Sn-1Nb-0.3Fe)^[22]. 在Zr-1Nb的成分基础上又添加少量的Cu发展了HANA-60(Zr-1Nb-0.05Cu)合金^[23]. 为了深入了解各种合金元素对锆合金耐腐蚀性能的影响, 研究者们做了大量的工作, 发现Nb或Ge对提高锆合金的耐腐蚀性能有显著作用. 相关研究表明, 添加Nb或Ge能有效提高锆合金的耐腐蚀性能. 在Zr-4合金中添加0.1%—0.3% Nb合金, 可以完全抑制其在500 °C/10.3 MPa过热蒸汽中点状腐蚀的产生^[24], 同时发现, 锆合金的耐腐蚀性能与Nb在 α -Zr中的固溶含量有关^[25]. 由于Ge的原子半径与锆的原子半径相差较大, 以前通常不作为锆合金的添加元素^[1]. 2012年, 谢兴飞等^[26]报道添加

* 国家自然科学基金(批准号: 513011102)和上海市自然科学基金(批准号: 15ZR1416000)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ypxie@shu.edu.cn

Ge可以显著改善Zr-0.7 Sn-0.35 Nb-0.3 Fe合金在360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH水溶液中的耐腐蚀性能. 此外, 张金龙等^[27,28]的后续研究表明, 添加Ge能提高多种锆合金的耐腐蚀性能, 如提高Zr-4合金在360 °C/18.6 MPa /0.01 mol/L LiOH水溶液中的耐腐蚀性能^[27], 提高Zr-1 Nb合金在360 °C/18.6 MPa去离子水中的耐腐蚀性能.

理论上, 密度泛函理论是从原子层次研究分子原子与表面相互作用机理的重要手段, 目前已有大量研究工作集中在采用密度泛函理论研究原子或小分子与表面的相互作用^[29–35]. 例如O在Ni, Nb, Ag, Au和Pt表面^[36–40], H₂S, HS, S在Fe表面^[41,42]的吸附和扩散等性质的密度泛函理论研究. 特别地, 由于锆表面腐蚀的初始氧化行为对整个氧化过程有着重要意义, 学者们利用密度泛函理论研究了纯锆表面的氧原子吸附行为^[36–43]. 但是, 对于含有合金元素的锆合金表面的研究, 尤其是对含Nb或Ge元素的锆合金表面的研究尚未见报道. 为了深入了解在添加Nb或Ge元素后锆合金表面的初始氧化行为, 本文采用第一性原理方法, 系统研究了含Nb或Ge元素的锆合金表面的氧原子吸附行为. 结果表明, Nb不易在锆表面偏聚, 而Ge易在锆表面偏聚; 综合各种影响来看Nb或Ge元素会导致锆表面氧原子吸附能力的减弱, 因此这两种合金元素在锆表面氧化初始阶段起到了抑制氧化的作用.

2 计算方法和模型

本文采用VASP^[44–46](Vienna *ab-initio* simulation package)实现所有基于密度泛函理论^[47,48]的第一性原理计算. 交换关联泛函采用的是广义梯度近似^[49]下的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函. 采用投影缀加平面波^[50,51]方法来描述电子-离子相互作用势. 采用Gamma centered方法来进行布里渊区 k 点网格采样. 赝势中将Zr-4d²5s², Nb-4d⁴5s¹, Ge-4s²4p²和O-2s²2p⁴作为价态来处理.

计算中, 自洽求解Kohn-Sham方程和能量泛函, 电子波函数用平面波基组展开, 截断能为310 eV. 采用密排六方结构Zr的原胞计算其晶格常数, 相应的 k 点取 $10 \times 10 \times 6$, 计算得到晶格常数值为: $a = 3.236 \text{ \AA}$, $c = 5.161 \text{ \AA}$, 这与实验结果($a = 3.23 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$)^[52]符合较好. 本文

对表面的计算通过周期性薄膜(slab)模型实现, 即在周期性的原子层结构中间插入真空层(15 Å)用于模拟表面结构. 为避免氧原子与其镜像原子的相互作用, 构建了Zr(0001)- 2×2 , Zr(11 $\bar{2}$ 0)- 1×1 , Zr(10 $\bar{1}$ 0)- 2×1 体系进行计算, 所有表面结构超级原胞对应的 k 点均取 $4 \times 4 \times 1$.

采用表面吸附能来描述表面对氧原子的吸附能力, 表面吸附能是金属表面吸附小分子后整个体系由于化学键重组而引起的总能变化. 其具体计算方法, 如(1)式:

$$E_b = E_{\text{total}}^{\text{slab}} - E_{\text{total}}^{\text{Zr slab}} - E_{\text{total}}^{\text{oxygen atom}}, \quad (1)$$

式中, $E_{\text{total}}^{\text{slab}}$ 是吸附后构建的超胞总能, $E_{\text{total}}^{\text{Zr slab}}$ 是吸附前结构的总能, $E_{\text{total}}^{\text{oxygen atom}}$ 是单个自旋极化态的氧原子在超胞中的总能. 通过表面吸附能可以判断表面对氧原子的吸附能力的强弱: 氧原子的吸附能低, 即吸附能绝对值大, 说明表面对氧原子的吸附能力强; 反之, 则说明该表面对氧原子的吸附能力弱.

采用偏聚能来判定合金元素是否能在表面偏聚(E_s), 偏聚能是合金元素在金属表面和金属内部时体系的总能差. 计算公式为

$$E_s = E_{\text{surface}}^{\text{total}} - E_{\text{bulk}}^{\text{total}}, \quad (2)$$

式中, $E_{\text{surface}}^{\text{total}}$ 是表面Zr替换一个合金元素原子的体系总能, $E_{\text{bulk}}^{\text{total}}$ 是合金元素原子替换Zr内部一个原子的体系总能.

3 结果与讨论

3.1 氧在含Nb或Ge锆合金表面的吸附

图1(a)–(c)为Zr(0001), Zr(11 $\bar{2}$ 0)和Zr(10 $\bar{1}$ 0)表面的原子结构. 由图1可知, Zr(0001)表面表层原子都在同一平面, 其表面平整, 各表层原子配位数都相同; 然而, Zr(11 $\bar{2}$ 0)和Zr(10 $\bar{1}$ 0)表面的表层原子则分别处于两个不同平面, 表面凹凸不平, 各个表层原子配位数差异明显. 同时, 图1中还标注了各个表面中具有较高对称性的吸附位, 它们分别为顶位(top), 面心立方空芯位(fcc), 密排六方空芯位(hcp), 桥位(bri), 三重空芯位(T). 据(1)式, 可计算不同吸附位置的吸附能. 首先, 对纯锆表面各个典型吸附位上氧原子的吸附行为进行了研究, 如表1所列. 根据表1, 对于Zr(0001)表面, fcc位上

氧原子吸附能最低, 表明氧原子吸附在 fcc 位最为稳定, 这些结果与前人的研究结果符合良好 [39,40]. 此外, 以前对锆表面的氧吸附研究大部分集中在研究 Zr(0001) 体系 [36–42], 对于 Zr(11 $\bar{2}$ 0) 和 Zr(10 $\bar{1}$ 0) 表面的研究国内外报道较少. 基于已有研究表明锆合金的腐蚀具有各向异性 [53–57], 因此本文还研究了 Zr(11 $\bar{2}$ 0) 和 Zr(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的氧吸附性质. 对于 Zr(11 $\bar{2}$ 0) 表面, bri 位上氧原子吸附能最低, 表明氧原子吸附在 bri 位最为稳定. 对于 Zr(10 $\bar{1}$ 0) 表面, T2 位上氧原子吸附能最低, 表明氧原子吸附在 T2 位最为稳定. 综合来看, 氧原子在 Zr(0001) 表面上最容易被吸附, 由此可以推断, 在多晶体的锆表面, 氧原子将更易在 Zr(0001) 表面上被吸附.

图 1(d)–(f) 表示含有合金元素 X ($X = \text{Nb}, \text{Ge}$) 的锆合金表面的原子结构, 高对称吸附位的选取与对应的纯锆表面一致. 同样根据 (1) 式, 计算含 Nb 或 Ge 元素的锆合金表面在不同吸附位氧原子的吸附能. 通过比较含合金元素锆合金表面和纯锆表面氧原子的吸附能, 可以判断合金元素对锆合金表面初始氧化的影响. 如果含合金元素锆合金表面氧原子的吸附能变低, 即吸附能绝对值变大, 则

含合金元素锆合金表面吸附氧后能放出更多的能量, 该氧化过程将有更大的能量驱动力, 因此该元素在表面的出现将促进表面初始氧化, 反之亦然. 首先, 我们分别讨论 Nb 和 Ge 对各个表面初始氧化的影响. 对于 Zr(0001) 表面, 含 Nb 表面上氧原子在 fcc 位上吸附能最低, 而含 Ge 表面上氧原子在 hcp 位上吸附能最低; 但是, 对于含 Nb 或 Ge 的表面, 表面氧原子最低吸附能都比纯锆表面高. 这表明, Nb 或 Ge 的出现能抑制 Zr(0001) 表面的初始氧化. 对于 Zr(11 $\bar{2}$ 0) 表面, 含 Nb 或 Ge 表面氧原子最稳定吸附位都为 bri 位; 含 Nb 表面氧原子最低吸附能比纯锆表面低, 而含 Ge 表面氧原子最低吸附能比纯锆表面高. 这表明 Nb 增强了该表面对氧的吸附能力, 促进了初始氧化; Ge 则减弱了该表面对氧的吸附能力, 抑制了初始氧化. 对于 Zr(10 $\bar{1}$ 0) 表面, 纯锆表面最稳定的吸附位是 T2 位, 含 Nb 或 Ge 锆合金表面氧原子吸附能最低的表面吸附位都是 T1 位; 对于含 Nb 或 Ge 的表面, 表面氧原子最低吸附能都比纯锆表面高. 这表明 Nb 或 Ge 的出现能抑制 Zr(10 $\bar{1}$ 0) 表面的初始氧化.

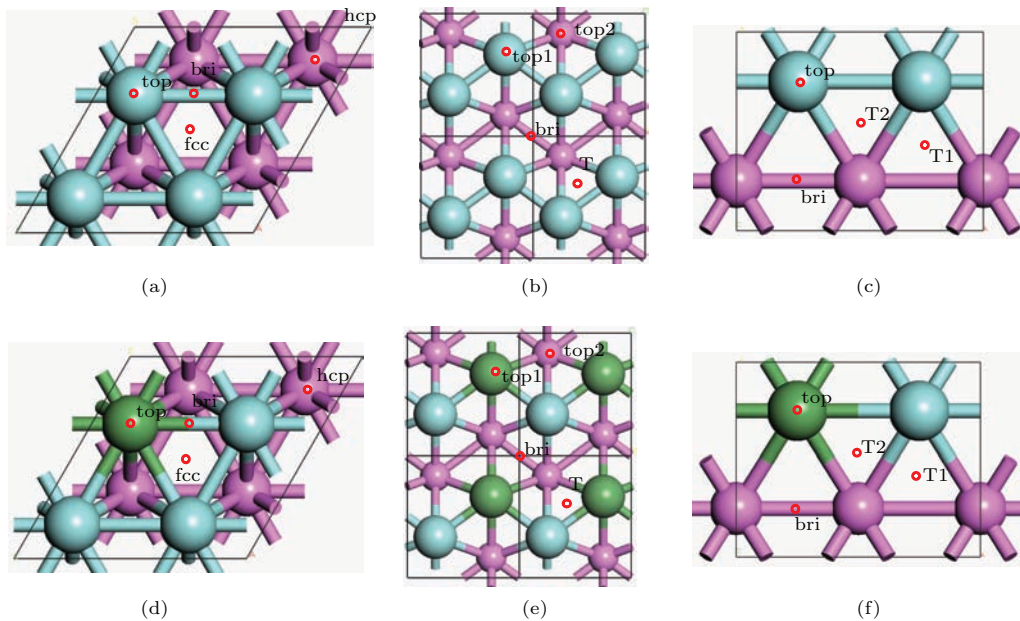


图 1 (网刊彩色) 锆表面原子结构俯视图 (a) Zr(0001)-2 $\times$ 2; (b) Zr(11 $\bar{2}$ 0)-1 $\times$ 1; (c) Zr(10 $\bar{1}$ 0)-2 $\times$ 1; (d) Zr(0001)-2 $\times$ 2- X ; (e) Zr(11 $\bar{2}$ 0)-1 $\times$ 1- X ; (f) Zr(10 $\bar{1}$ 0)-2 $\times$ 1- X ; 蓝色球表示第一层 Zr 原子, 紫色球表示第二层 Zr 原子, 绿色球表示 X ($X = \text{Nb}, \text{Ge}$) 原子; 黑线为超级原胞边界, 圆棍为原子间化学键

Fig. 1. (color online) Top views of atomic structures of Zr surfaces: (a) Zr(0001)-2 $\times$ 2; (b) Zr(11 $\bar{2}$ 0)-1 $\times$ 1; (c) Zr(10 $\bar{1}$ 0)-2 $\times$ 1; (d) Zr(0001)-2 $\times$ 2- X ; (e) Zr(11 $\bar{2}$ 0)-1 $\times$ 1- X ; (f) Zr(10 $\bar{1}$ 0)-2 $\times$ 1- X . The blue and purple spheres represent Zr atoms in the first layer and the second layer, respectively. Green spheres represent the X ($X = \text{Nb}, \text{Ge}$) atoms in the first layer. The black line is the boundary of supercell; the sticks indicate the bonds between atoms.

表1 锆表面和含Nb或Ge的锆合金表面上氧原子吸附能 (E_b /eV)
Table 1. Adsorption energies of oxygen on the Zr surface and Zr surface with Nb or Ge (E_b /eV).

Zr(0001)-2 × 2-O				Zr(11 $\bar{2}$ 0)-1 × 1-O				Zr(10 $\bar{1}$ 0)-2 × 1-O			
Site	Pure-Zr	Nb	Ge	Site	Pure-Zr	Nb	Ge	Site	Pure-Zr	Nb	Ge
top	-5.135	-7.146	-4.557	top1	-6.849	-7.311	-7.741	top	-6.919	-7.419	-4.701
fcc	-9.343	-9.286	-9.026	top2	-8.772	-8.174	-7.629	bri	-8.901	-8.965	-8.869
hcp	-9.028	-8.972	-9.214	bri	-8.93	-8.971	-8.729	T1	-9.025	-9.107	-8.903
bri	-8.55	-8.594	-6.776	T	-8.874	-8.561	-7.432	T2	-9.108	-9.02	-8.004

注: “-”表示吸附过程为放热过程.

对于多晶体的锆表面, 应综合比较三个表面的吸附性质. 对于纯锆表面, 氧原子更易在 Zr(0001) 表面吸附; 对于含 Nb 或 Ge 的锆合金表面, 氧原子仍然最易被吸附在 Zr(0001) 表面. 虽然含 Nb 的 Zr(11 $\bar{2}$ 0) 表面氧原子的吸附能较纯锆表面的低, 但其还是高于同等条件下 Zr(0001) 表面. 因此, Zr(0001) 表面氧的吸附, 在锆的初始氧化过程中占主要作用. 由于 Nb 和 Ge 对 Zr(0001) 面的初始氧化起抑制作用, 且在加工成材的片状和管状样品表面主要是 Zr(0001) 晶面, 因此其对整个多晶的初始氧化起抑制作用.

3.2 Nb 和 Ge 对锆表面氧的吸附影响机理

为了探究 Nb 和 Ge 对锆合金表面吸附性质的影响, 进一步深入分析了纯锆表面和含 Nb 或 Ge 元素锆合金表面氧原子吸附能不同的原因. 众所周知, 金属表面对小分子的吸附不仅与金属的本征性质有关, 与金属的表面结构和形貌也有很大的关系. 对所有吸附能的大小进行比较, 发现 fcc, T, bri 等位置上氧原子吸附能较低, 这是因为在这些位置上氧原子与多个金属原子结合, 形成的化学键多, 导致整个吸附过程能量驱动力大. 这类吸附不仅与金属表面原子的电子结构特征有关, 还与表面原子相对位置和结构有很大关系, 因此较复杂. 而吸附能力最弱的吸附位是氧原子只与一个金属原子结合的 top 位, 对于金属的 top 位, 氧原子吸附只产生一个化学键, 因此其吸附只与表面原子的电子结构特征有关. 通过对表面电子态密度分析, 可以对表面原子的电子结构性质进行深入了解.

电子态密度表示出电子态在能量空间的分

布, 可以反映不同电子态的电子轨道的特征. 为了探究 Nb 和 Ge 可以通过改变表面电子结构从而对表面吸附性质产生影响, 我们计算了纯锆和含 Nb 或 Ge 的锆合金表面的态密度, 结果如图 2 所示. 由态密度图可知, 纯锆和含 Nb 或 Ge 的锆合金表面的费米面上电子态密度均不为 0, 表现出了典型的金属特征. 费米能级附近有着较大的态密度峰, 表示该锆的化学性质活泼, 容易与小分子发生反应. 根据 Hammer-Nørskov d 能带中心理论^[58], 可以通过观察金属表面 d 能带中心的位置来判断该表面的化学活性. 图 2 中所有的态密度峰都是金属的 d 电子态, 因为电子的 s 和 p 能级非局域化程度高. 为了简单起见, 我们对 d 能带中心与 top 位吸附能大小的对应关系进行了分析. 如图 2(a) 所示, 含 Nb 的 Zr(0001) 表面 d 能带相对纯锆表面上移, 离费米面更近, 与氧原子的电子发生更强的耦合, 因此该表面氧原子吸附能最低; 含 Ge 的 Zr(0001) 表面 d 能带相对纯锆表面下移, 因此对小分子吸附能力将变弱. 由表 1 可知, 氧原子在含 Nb 的 Zr(0001) 表面 top 位上的吸附能低于纯 Zr(0001), 在含 Ge 的 Zr(0001) 表面 top 位上的吸附能则高于纯 Zr(0001), 这与电子结构分析完全符合. 结合图 2(b) 和图 2(c) 和表 1, Zr(11 $\bar{2}$ 0) 和 Zr(10 $\bar{1}$ 0) 体系有着同样的对应关系. 可以断定, 添加合金元素后 d 能带的重新分布对 fcc, hcp, T, bri 等最优吸附位置的吸附有影响, 但表面结构的不同对其也有影响, 这些吸附位上氧吸附能与原子的电子结构性质对应关系不明显. 综上所述, 表面出现 Nb 或 Ge 原子后, 表面的 d 能带得到了改变, 导致了表面吸附能力的变化.

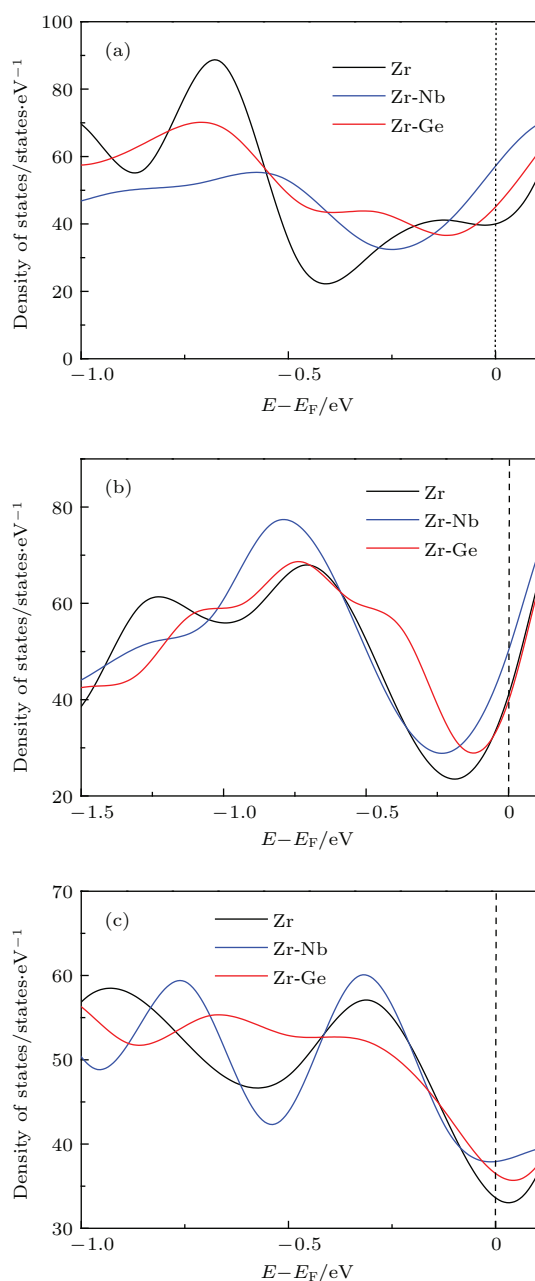


图2 (网刊彩色) 锆表面和含Nb或Ge表面态密度 (a) Zr(0001); (b) Zr(11 $\bar{2}$ 0); (c) Zr(10 $\bar{1}$ 0)

Fig. 2. (color online) The density of states of Zr surface and Zr surface with Nb or Ge: (a) Zr(0001); (b) Zr(11 $\bar{2}$ 0); (c) Zr(10 $\bar{1}$ 0).

3.3 Nb和Ge在锆表面的偏聚行为及其对吸附的影响

为了计算Nb和Ge在锆表面的偏聚能, 我们用Nb或Ge原子分别替换表面超级原胞不同位置的Zr原子, 如图3所示. 根据(2)式, 计算出Zr(0001), Zr(11 $\bar{2}$ 0)和Zr(10 $\bar{1}$ 0)表面Nb和Ge的偏聚能, 其结果见表2. 由表2可知, Nb在三个表面的偏聚能都大于0, 表明Nb原子由金属内部迁移到表面是吸热

过程, 不易发生. 因此, Nb不会在锆表面偏聚, 更倾向于分布在锆合金内部. 相反, Ge在锆表面的偏聚能都小于0, 表明Ge原子由金属内部迁移到表面是放热过程, 更易发生. 因此, Ge更倾向于偏聚在锆合金的表面.

另外, 添加Nb或Ge在不同取向的表面, 偏聚能均不相同. 由表2可知, Nb最易迁移到Zr(0001)表面, 其次是Zr(10 $\bar{1}$ 0)表面, 迁移到Zr(11 $\bar{2}$ 0)表面较难; 而Ge最易在Zr(0001)面上偏聚, 其次是Zr(10 $\bar{1}$ 0)表面, 在Zr(11 $\bar{2}$ 0)面上偏聚较难. 总体上, 无论是Nb或Ge都较易偏聚在Zr(0001)表面. 综合比较纯锆表面和Nb或Ge在锆表面的吸附性质, 可以全面分析两种元素对锆表面初始氧化的影响. 首先, Nb和Ge元素均较易在Zr(0001)表面偏聚, 因此对该表面的影响最大; 同时, Zr(0001)表面也是最易吸附氧的表面, 因此这两种元素对锆表面初始氧化都能起到较显著抑制作用.

表2 Nb和Ge在锆表面的偏聚能 (E_s /eV)

Table 2. Segregation energies of Nb and Ge on Zr surfaces (E_s /eV).

	Zr(0001)-2 $\times$ 2	Zr(11 $\bar{2}$ 0)-1 $\times$ 1	Zr(10 $\bar{1}$ 0)-2 $\times$ 1
Nb	0.009	0.171	0.025
Ge	-0.499	-0.242	-0.319

锆的氧化最初是氧原子的吸附, 随着时间推移在锆表面将形成锆-氧固溶体, 当氧达到一定浓度后表面开始发生相变形成氧化锆, 最终锆表面上会形成一层致密的、主要由ZrO₂组成的氧化膜. 合金元素对锆合金的耐腐蚀性能有重要影响, 而锆合金的最初氧化行为会影响其最终的耐腐蚀性能. 合金元素在表面的偏聚情况及其合金表面氧的吸附性质不同都将影响到锆合金的最初氧化. 本文的研究结果有助于理解合金元素Nb和Ge对锆氧化进程最初阶段的影响. 结果表明, 这两种元素减弱了氧在锆合金表面的吸附能力, 在一定程度上会延缓锆合金的腐蚀. 另外, 锆合金的继续氧化是O²⁻通过氧化膜到达氧化膜/金属界面或阴离子空位沿反方向运动而不断进行的, 因此氧化膜的显微组织及其在腐蚀过程中的演化会影响锆合金的最终耐腐蚀性能. 氧化膜显微组织观察结果已表明合金元素确实影响锆合金腐蚀过程中氧化膜显微组织的演化和氧化膜的特性(如氧化膜的致密程度, 氧化锆结构、晶粒尺寸和形貌等)^[2,13,16,26-28]. 这可能与含

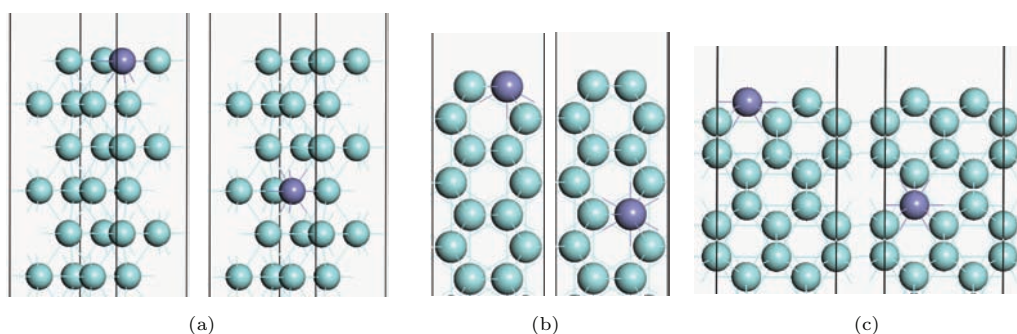


图3 (网刊彩色) 锆表面原子结构侧视图 (a) $\text{Zr}(0001)\text{-}2 \times 2$; (b) $\text{Zr}(11\bar{2}0)\text{-}1 \times 1$; (c) $\text{Zr}(10\bar{1}0)\text{-}2 \times 1$; 蓝色球表示 Zr 原子, 灰色球表示 X ($X = \text{Nb}, \text{Ge}$) 原子; 黑线为超级原胞边界, 细线为原子间化学键

Fig. 3. (color online) Side views of atomic structures of Zr surfaces: (a) $\text{Zr}(0001)\text{-}2 \times 2$; (b) $\text{Zr}(11\bar{2}0)\text{-}1 \times 1$; (c) $\text{Zr}(10\bar{1}0)\text{-}2 \times 1$. The blue spheres represent Zr atoms; gray spheres represent the X ($X = \text{Nb}, \text{Ge}$) atoms; the black line is the boundary of supercell; thin lines indicate the bonds between atoms.

不同合金元素的锆合金表面对氧吸附能力的差别会引起最初进入锆基体中氧浓度的差别, 进而导致最初形成的氧化膜显微组织差别有关, 这将在以后进行深入研究.

4 结 论

本文采用密度泛函理论研究了 $\text{Zr}(0001)$, $(11\bar{2}0)$ 和 $(10\bar{1}0)$ 表面的吸附性质以及 Nb 或 Ge 对这些表面吸附性质的影响. 研究表明, 含 Nb 或 Ge 的 $\text{Zr}(0001)$ 对氧原子的吸附能力比纯 $\text{Zr}(0001)$ 弱, 这说明 Nb 和 Ge 都能抑制该表面的初始氧化. 含 Nb 的 $\text{Zr}(11\bar{2}0)$ 表面对氧原子的吸附能力比纯 $\text{Zr}(11\bar{2}0)$ 强, 表明 Nb 能促进该表面的初始氧化; 含 Ge 的 $\text{Zr}(11\bar{2}0)$ 表面对氧原子的吸附能力比纯 $\text{Zr}(11\bar{2}0)$ 弱, 表明 Ge 能抑制该表面的初始氧化. 含 Nb 或 Ge 的 $\text{Zr}(10\bar{1}0)$ 表面对氧原子的吸附能力比纯 $\text{Zr}(10\bar{1}0)$ 弱, 表明 Nb 和 Ge 都能抑制该表面的初始氧化. 进一步对各表面的电子结构分析发现, 在 Zr 表面添加 Nb 或 Ge 元素能改变其 d 能带的分布状况, 导致其吸附能力的变化. 研究结果还表明, 同一合金元素对不同取向表面上 d 能带的影响可能相反, 导致不同取向表面对氧原子的吸附能力有不同的变化趋势. 最后通过计算偏聚能发现, Nb 或 Ge 从合金内部迁移到 $\text{Zr}(0001)$ 表面比迁移到 $\text{Zr}(11\bar{2}0)$ 和 $(10\bar{1}0)$ 表面更为容易. 综合两种合金元素对各表面吸附能力及其在表面的偏聚情况, Nb 和 Ge 能抑制锆表面的初始氧化, 这与实验上 Nb 和 Ge 能提高锆合金的耐腐蚀能力相吻合.

感谢上海大学高性能计算中心提供的计算支持; 感谢上海大学材料研究所博士生邹喆义的有益讨论.

参考文献

- [1] Liu J Z 2007 *Structure Nuclear Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) pp19–22 (in Chinese) [刘建章 2007 核结构材料 (北京: 化学工业出版社) 第 19—22 页]
- [2] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Xia S, Liu W Q, Zhu Y L 2007 *Rare Met. Mater. Eng.* **36** 1129 (in Chinese) [周邦新, 李强, 姚美意, 夏爽, 刘文庆, 褚于良 2007 稀有金属材料与工程 **36** 1129]
- [3] Li S L, Yao M Y, Zhang X, Geng J Q, Peng J C, Zhou B X 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 163 (in Chinese) [李士炉, 姚美意, 张欣, 耿建桥, 彭剑超, 周邦新 2011 金属学报 **47** 163]
- [4] Zhao W J, Zhou B X, Miao Z, Peng Q, Jiang Y R, Jiang H M, Pang H 2005 *Atom. Energ. Sci. Technol. (suppl.)* **39** 1 (in Chinese) [赵文金, 周邦新, 苗志, 彭倩, 蒋有荣, 蒋宏曼, 庞华 2005 原子能科学技术 (增刊) **39** 1]
- [5] Kruger R M, Adamson R B, Brenner S S 1992 *J. Nucl. Mater.* **189** 193
- [6] Zhou B X 1993 *Chin. J. Nucl. Sci. Eng.* **13** 51 (in Chinese) [周邦新 1993 核科学与工程 **13** 51]
- [7] Liu W Q, Geng X, Liu Q D, Li Q, Yao M Y, Zhou B X 2008 *Rare Met. Mater. Eng.* **37** 509 (in Chinese) [刘文庆, 耿迅, 刘庆冬, 李强, 姚美意, 周邦新 2008 稀有金属材料与工程 **37** 509]
- [8] Gong W J, Zhang H L, Wu C F, Tian H, Wang X T 2013 *Corros. Sci.* **77** 391
- [9] Huang J, Yao M Y, Gao C Y, Liang X, Peng J C, Zhang J L, Zhou B X 2015 *Corros. Sci.* **99** 172
- [10] Park J Y, Kim H G, Jeong Y H, Jung Y H 2004 *J. Nucl. Mater.* **335** 433
- [11] Qin W, Nam C, Li H L, Szpunar J A 2007 *Acta Mater.* **55** 1695
- [12] Tewari R, Srivastava D, Dey G K, Chakravarty J K, Banerjee S 2008 *J. Nucl. Mater.* **383** 153
- [13] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Liu W Q, Chu Y L 2009 *Corros. Prot.* **30** 589 (in Chinese) [周邦新, 李强, 姚美意, 刘文庆, 褚于良 2009 腐蚀与防护 **30** 589]
- [14] Garner A, Gholinia A, Frankel P, Gass M, MacLaren I, Preuss M 2014 *Acta Mater.* **80** 159

- [15] Gabory B D, Motta A T, Wang K 2015 *J. Nucl. Mater.* **456** 272
- [16] Yao M Y, Gao C Y, Huang J, Peng J C, Liang X, Zhang J L, Zhou B X, Li Q 2015 *Corros. Sci.* **100** 169
- [17] Nikulina A V, Markelov V A 1996 *Proceedings of the 11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry* Garmisch Partenkirchen, Germany, September 11–14, 1995 p785
- [18] Jung Y I, Lee M H, Kim H G, Park J Y, Jeong Y H 2009 *J. Alloys Compd.* **479** 423
- [19] Yao M Y, Zhou B X, Li Q, Xia S, Liu W Q 2008 *Shanghai Met.* **30** 1 (in Chinese) [姚美意, 周邦新, 李强, 夏爽, 刘文庆 2008 上海金属 **30** 1]
- [20] Sabol G P 2005 *Proceedings of the 14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry* Stockholm, Sweden, June 13–17, 2004 p3
- [21] Zhou B X, Zhao W J, Mao Z 1997 *New Zirconium Alloy Research* (Beijing: Chemical Industry Press) p183 (in Chinese) [周邦新, 赵文金, 苗志 1997 新锆合金的研究 (北京: 化学工业出版社) 第183页]
- [22] Zhao W J 2004 *Rare Met. Lett.* **23** 15 (in Chinese) [赵文金 2004 稀有金属快报 **23** 15]
- [23] Park J Y, Choi B K, Yoo S J, Jeong Y H 2006 *J. Nucl. Mater.* **359** 59
- [24] Yao M Y, Li S L, Zhang X, Zhou B X 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 865 (in Chinese) [姚美意, 李士炉, 张欣, 周邦新 2011 金属学报 **47** 865]
- [25] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J, Choi B K, Kim J H 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 72
- [26] Xie X F, Zhang J L, Zhu L, Yao M Y, Zhou B X, Peng J C 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 1487 (in Chinese) [谢兴飞, 张金龙, 朱莉, 姚美意, 周邦新, 彭剑超 2012 金属学报 **48** 1487]
- [27] Zhang J L, Xie X F, Yao M Y, Zhou B X, Peng J C, Li Q 2013 *Chin. J. Nonferrous Met.* **23** 1542 (in Chinese) [张金龙, 谢兴飞, 姚美意, 周邦新, 彭剑超, 李强 2013 中国有色金属学报 **23** 1542]
- [28] Zhang J L, Hu Y, Tu L M, Sun F T, Yao M Y, Zhou B X 2016 *Corros. Sci.* **102** 161
- [29] Sun J P, Zhou K L, Liang X D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 18201 (in Chinese) [孙建平, 周科良, 梁晓东 2016 物理学报 **65** 018201]
- [30] Ma D W, Wang Z, Cui H T, Zeng J, He C Z, Lu Z S 2016 *Sens. Actuators B: Chem.* **224** 372
- [31] Yan J, Xu W Y, Guo H, Gong Y, Mi Y M, Zhao X X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 016802 (in Chinese) [闫静, 徐位云, 郭辉, 龚毓, 宓一鸣, 赵新新 2015 物理学报 **64** 016802]
- [32] Luo H J, Cai J Q, Tao X M, Tan M Q 2015 *Comput. Mater. Sci.* **101** 47
- [33] Zeng W, Liu T M, Li T M, Xie B J 2015 *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **67** 59
- [34] Wang G J, Huang F, Chen X B, Gong C L, Liu H, Wen S, Cheng F, Zheng X, Zheng G W, Pan M 2015 *Catal. Commun.* **69** 16
- [35] Zhang P, Wang S X, Zhao J, He C H, Zhang P 2011 *J. Nucl. Mater.* **418** 159
- [36] Yamamoto M, Chan C T, Ho K M, Naito S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 14111
- [37] Jomard G, Petit T, Magaud L, Pasturel A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15624
- [38] Jomard G, Petit T, Magaud L, Pasturel A, Kresse G, Hafner J 2000 *Mol. Simulat.* **24** 111
- [39] Jomard G, Pasturel A 2001 *Appl. Surf. Sci.* **177** 230
- [40] Wang F H, Liu S Y, Shang J X, Zhou Y S, Li Z Y, Yang J L 2008 *Surf. Sci.* **602** 2212
- [41] Yao R, Wang F H, Zhou Y S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 177 (in Chinese) [姚蕊, 王福合, 周云松 2009 物理学报 **58** 177]
- [42] Glazoff M V, Tokuhiko A, Rashkeev S N, Sabharwall P 2014 *J. Nucl. Mater.* **444** 65
- [43] Chiang T W, Chernatynskiy A, Noordhoek M J, Sinnott S B, Phillpot S R 2015 *Comp. Mater. Sci.* **98** 112
- [44] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [45] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [46] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [47] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136B** 864
- [48] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140A** 1133
- [49] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [50] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [51] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [52] Kittel C (translated by Xiang J Z, Wu X H) 2012 *Introduction to Solid State Physics* (Eighth Ed.) (Beijing: Chemical Industry Press) p15 (in Chinese) [基泰尔 C 著 (项金钟, 吴兴惠 译) 2012 固体物理导论 (第八版) (北京: 化学工业出版社) 第15页]
- [53] Zhang C S, Flinn B J, Mitchell I V, Norton P R 1991 *Surf. Sci.* **245** 373
- [54] Zhang C S, Li B, Norton P R 1994 *Surf. Sci.* **313** 308
- [55] Kim H G, Kim T H, Jeong Y H 2002 *J. Nucl. Mater.* **306** 44
- [56] Bakradze G, Jeurgens L P H, Mittemeijer E J 2010 *Surf. Interface Anal.* **42** 588
- [57] Bakradze G, Jeurgens L P H, Mittemeijer E J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 024904
- [58] Hammer B, Nørskov J K 2000 *Adv. Catal.* **45** 71

First-principle study of the oxygen adsorption on Zr surface with Nb or Ge*

Zhang Hai-Hui Li Xiao-Di Xie Yao-Ping[†] Hu Li-Juan Yao Mei-Yi

(Key Laboratory for Microstructures, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 15 December 2015; revised manuscript received 28 January 2016)

Abstract

It is observed that the addition of Nb or Ge to Zr alloy can improve its corrosion resistance. Because of the extreme importance of the mechanism of oxidation to corrosion properties of Zr alloy, we systematically investigate the O adsorption properties on pure Zr surface and Zr surface with Nb or Ge using first-principle calculations based on density functional theory. Firstly, we present the absorption energies to reveal the influences of Nb and Ge on the O absorption capacity of Zr surfaces, respectively. According to the calculated absorption energies, we find that Nb and Ge reduce the oxygen absorption capacities of most of surfaces, and the only exception is that Nb enhances the oxygen absorption capacity of Zr(11 $\bar{2}$ 0) surface. Moreover, the absorption energy of O at favorable site on Zr(0001) surface is much lower than on Zr(10 $\bar{1}$ 0) or (11 $\bar{2}$ 0) surface. Therefore, the initial oxidation of polycrystalline Zr should occur at Zr(0001) surface and the absorption capacity of this surface takes a predominant role in the initial oxidation of polycrystalline surface. Secondly, the segregation of Nb or Ge in Zr alloy is anisotropic. We find that the segregation of Ge to surface is exothermic, while the segregation of Nb to surface is endothermic. Nb and Ge migrate to Zr(0001) surface more easily than to Zr(11 $\bar{2}$ 0) and Zr(10 $\bar{1}$ 0) surfaces. Therefore, the influence of Nb or Ge on absorption property of Zr(0001) is much larger than that of Zr(10 $\bar{1}$ 0) or (11 $\bar{2}$ 0) surface. Based on the adsorption and segregation properties of Nb and Ge on Zr surfaces, both Nb and Ge can reduce the oxygen absorption capacity of Zr surface and inhibit the initial oxidation of Zr alloy surface, which can be used to understand the experimental observation that Nb and Ge can improve the corrosion resistance of Zr alloy. Finally, the electronic structure analysis shows that the influences of Nb and Ge on oxygen adsorption capacity of Zr surface are exerted by changing the d-band distribution. According to Hammer-Nørskov d-band center theory, the absorption energy of adsorbate on transition metal surface is mainly determined by d-band center. The addition of Nb or Ge to the Zr surface changes the location of d-band of the surface, which results in the variation of absorption energy of O atom on the Zr surface. For absorption at top site on each surface, it is found that the absorption energy of O only depends on the d-band center of the surface atom below the O atoms. However, for absorption at favorable sites on each surface, the absorption energy of O atom is influenced not only by the d-band center of surface atom, but also by atomic structural properties of the surface.

Keywords: adsorption property, zirconium alloy, corrosion resistance, density functional theory

PACS: 68.43.Bc, 68.43.-h, 73.20.-r, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.65.096802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51301102), and the Shanghai Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 15ZR1416000).

[†] Corresponding author. E-mail: ypxie@shu.edu.cn