

合金元素 Sn, Nb 对锆合金腐蚀氧化膜相稳定性影响的第一性原理研究*

陈瞰¹⁾ 崔节超¹⁾ 李敏¹⁾ 陈文¹⁾ 孙志鹏²⁾ 付宝勤^{1)†} 侯氢^{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, 核反应堆系统设计技术重点实验室, 成都 610200)

(2024 年 4 月 30 日收到; 2024 年 6 月 16 日收到修改稿)

锆合金的水侧腐蚀是核燃料棒包壳材料设计的关键问题之一. 包壳材料的耐腐蚀性能与锆合金氧化膜中 $t\text{-ZrO}_2$ 含量和 t - m 相变密切相关. 目前, Zr-Sn-Nb 系合金是新型锆合金发展的主流方向. 合金元素 Sn, Nb 在氧化膜中可呈现多种价态, 显著影响 ZrO_2 稳定性, 然而 Sn, Nb 对 $t\text{-ZrO}_2$ 含量和 t - m 相变的影响机制尚不明确. 本文基于第一性原理计算了不同价态 Sn, Nb 掺杂 ZrO_2 的晶体结构性质、形成焓和氧空位形成能, 从原子尺度揭示了 Sn, Nb 对 ZrO_2 稳定性的影响机理. 研究表明 Sn^{2+} , Nb^{3+} 引起显著晶格膨胀; Sn^{4+} 则造成轻微晶格膨胀, 而 Nb^{5+} 引起晶格收缩, 可见高氧化态下 Nb 比 Sn 更利于减小氧化膜的内应力. 低价合金元素降低 ZrO_2 稳定性, 且会增大 t , m 相形成能差距; 高价的 Nb^{5+} , Sn^{4+} 均可提高 $t\text{-ZrO}_2$ 相对稳定性从而抑制 t - m 相变, 其中 Nb^{5+} 效果显著, Sn^{4+} 则作用微弱. 0—3.5 GPa 范围内, $t\text{-ZrO}_2$ 相对稳定性随压力增大而增强. 合金元素的低价态比高价态更利于在 $t\text{-ZrO}_2$ 中形成氧空位, 因而在氧化膜/金属界面附近低氧化态区域, 低价元素和压应力是稳定 $t\text{-ZrO}_2$ 的主要因素. 通过电子结构分析, 发现氧空位形成能与合金元素离子和氧空位间的电荷转移幅度 (或电子局域化程度) 呈正相关. 这些结果有助于针对锆合金耐腐蚀性的成分优化和结构设计.

关键词: 第一性原理, Zr-Sn-Nb 合金, 氧化膜, 相稳定性

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Ps, 61.72.U-

DOI: 10.7498/aps.73.20240602

1 引言

核燃料组件是裂变堆的关键核心部件, 其中包壳是核燃料的包覆材料, 是保证核反应堆正常运行的第一道安全屏障^[1,2]. 锆合金凭借热中子吸收截面小 ($0.18 \times 10^{-28} \text{ m}^2$)、热导率高、机械性能好、耐腐蚀性强、与核燃料相容性好等优点成为首选的核燃料包壳材料, 被广泛应用于压水堆 (PWR)^[3-5]. Zr-4 为代表的 Zr-Sn 系合金逐渐不能满足高燃耗燃料元件的发展需求, Zr-Sn-Nb 系合金^[6] 是目前各国发展的主流, 如俄罗斯的 E635^[7]、美国的 ZIRLO^[8]

以及我国自主研发的 N18 和 N36 合金^[9]. 锆合金包壳的水侧腐蚀及其导致的性能失效被认为是影响燃料棒使用寿命的主要因素之一^[10]. 锆合金的长期腐蚀模型可归纳为 5 个阶段^[11-13]: 初始阶段 (次抛物线阶段)^[14]、腐蚀转折^[15]、转折阶段 (准线性阶段)^[16]、二次转折阶段^[13,17]、线性腐蚀阶段^[18]. 转折阶段的行为决定了耐腐蚀性, 较长的转折时间对包壳耐腐蚀性更有利^[11]. 在转折阶段, 锆包壳金属基体外始终包裹着一层氧化膜. Takagi 等^[19]、Couet 等^[20] 的实验表明, 锆合金上的氧化膜由两部分组成: 氧化物/金属界面 (O/M 界面) 附近的保护性致密内层 (阻挡层, barrier layer) 和多孔

* 四川省自然科学基金 (批准号: 2023NSFSC0044) 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

‡ 通信作者. E-mail: qhou@scu.edu.cn

隙、含裂纹的非保护性外层^[10]. 内层的性能在很大程度上决定了 Zr 合金的耐腐蚀性. 实验^[21,22]发现, 内层由薄亚氧化层 (*h*-ZrO) 、等轴晶粒层和柱状晶粒层组成. 内层的主相由单斜相 (*m*-ZrO₂) 组成, 但也存在亚稳四方相 (*t*-ZrO₂). 亚稳相 *t*-ZrO₂ 通常被认为由氧化膜内高压应力稳定^[23], 是内层的一个重要特征, 与耐腐蚀性能密切相关^[12]. 因此, *t*-ZrO₂ 在不同组分 Zr 合金的氧化膜中的性能受到广泛关注^[24-26]. *t*-ZrO₂ 向 *m*-ZrO₂ 的转变 (*t*-*m* 相变) 被认为是一种重要的腐蚀转折机制^[27]. *t*-*m* 相变后会有 3%—5% 的体积膨胀和氧化物中的应力松弛^[11], 界面 *t*-ZrO₂ 的演化会对氧化膜造成较大的损伤与破坏^[28], 因而 *t*-*m* 相变被认为是造成腐蚀转折发生的主要原因^[29], 控制 *t* 相向 *m* 相的转变是提升耐腐蚀性能的关键因素.

合金元素 Sn, Nb 对 *t*-ZrO₂ 含量和 *t*-*m* 相变有重要影响. Wei 等^[30] 和 Garner 等^[31] 的实验证实, 随着 Sn 含量增大, *t*-ZrO₂ 含量和 *t*-*m* 相变水平提高, 导致氧化膜微裂纹产生的可能性增加, 包壳耐腐蚀性降低. 他们提出, 在低 Sn 合金中, *t*-ZrO₂ 相主要由晶界稳定, 而在高 Sn 合金中, *t*-ZrO₂ 相主要由 Sn 稳定. 晶界附近的 *t*-ZrO₂ 在氧化过程中几乎不发生相变, 而 Sn 稳定的 *t*-ZrO₂ 在后期氧化过程中发生相变, 导致微裂纹产生^[30,31]. Jeong 等^[32,33] 的实验结果表明, 当 Nb 含量低于固溶极限时, Nb 含量越高, 具有保护作用的致密 *t*-ZrO₂ 在氧化膜中的比例越大, Zr 合金的耐腐蚀性越好. 许多研究表明 Sn, Nb 在氧化膜中具有多种价态. 例如, Sakamoto 等^[34] 在 Zr-2.5Nb 的腐蚀实验中发现, Nb 的 +2—+4 价态在氧化膜内层和 O/M 界面占主导地位, +5 则在外层占据主导地位. 界面附近的低价合金元素和氧空位被认为对 *t* 相稳定有重要作用^[35]. Liao 等^[35] 发现, 去除金属基体后, *t*-ZrO₂ 在氧化膜中应力完全释放的情况下仍稳定存在, 他们认为 *t*-ZrO₂ 可由空位等缺陷导致的晶格收缩畸变稳定. Sn, Nb, Fe 等合金元素在内层氧化膜可呈现较低的正 2 或 3 价, 引入较多本征氧空位^[36,37], 从而稳定内层氧化物中的 *t*-ZrO₂ 相^[34]. Hulme 等^[37] 的实验发现 Sn²⁺ 被氧化成 Sn⁴⁺ 后, 会失去其对 *t*-ZrO₂ 的稳定作用. 不同价态的同种合金元素可能表现出截然不同的作用.

新型锆合金的成分优化要求厘清锆合金中合金元素对其抗腐蚀性能的影响规律, 然而 Sn 和

Nb 对 Zr 合金氧化膜中 *t*-ZrO₂ 含量和 Zr 合金耐腐蚀性的影响机理目前仍不明确^[38]. 基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理 (FP) 计算是研究合金元素对相稳定性影响的有效方法^[38]. 例如, Zhao 等^[39] 预测了单斜、四方、立方相 ZrO₂ 的弹性常数和弹性模量; 赵毅等^[40] 预测了温度对锆氧化物稳定性的影响; Wu 等^[38] 利用随机表面行走方法和 DFT 计算预测了 *t*-*m* 相变路径, 研究了 Nb⁵⁺ 和 Sn⁴⁺ 对 *t*-*m* 相变的影响. 本工作通过 DFT 计算锆氧化物晶体结构性质、形成焓和氧空位形成能, 研究了氧化膜中不同价态合金元素和压力对锆氧化物稳定性的影响机理.

2 计算方法

本文 DFT 计算采用基于周期边界条件和平面波基组的维也纳从头算模拟软件 (VASP 5.4.4)^[41-43] 进行. 离子实和价电子之间的相互作用由 Blöchl 投影缀加平面波 (PAW)^[44] 赝势描述. 基于 Zr-4s²4p⁶4d²5s², Sn-4d¹⁰5s²5p², Nb-4s²4p⁶4d⁴5s¹ 和 O-2s²2p⁴ 的价层电子排布生成平面波基组, 同时利用广义梯度近似 (GGA) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[45] 描述交换关联泛函. 平面波截断能被设置为 600 eV, 以保证能量收敛小于 10⁻⁴ eV/atom. 采用 Monkhorst-Pack 方法^[46] 对布里渊区的 *K* 点采样, 经过收敛性测试, 设置 *K* 点间距为 0.12 Å⁻¹. 所有几何结构均使用共轭梯度法驰豫优化, 直到作用于每个原子上的力都小于 0.01 eV/Å, 同时电子迭代的自洽收敛标准设置为 10⁻⁶ eV/atom. 采用 Methfessel-Paxton 函数^[47] 对特征值进行积分, 函数展宽设置为 0.1 eV. 对于合金元素 *M*^{*x*+}, 本文不局限于完全氧化的 Sn⁴⁺, Nb⁵⁺, 还考虑了未完全氧化的低价态: Sn²⁺, Nb³⁺, Nb⁴⁺. 在 VASP 计算中, 对于不同电荷态的 *M*^{*x*+}, 通过改变超胞中的电子数量来模拟^[48,49]. 本计算考虑了 25%, 6.25% 和 3.125% (% 表示原子百分比) 浓度的 *M*^{*x*+}, 分别在含 12, 48, 96 个原子的盒子中将一个 Zr 替换为一个 *M*^{*x*+} 离子来模拟.

3 结果与讨论

3.1 合金元素对晶体结构的影响

Zr 合金氧化膜中的典型锆氧化物有 *m*-ZrO₂,

t -ZrO₂, h -ZrO(六方亚氧化锆), 晶体结构原胞如图 1 所示, 晶格弛豫优化后的晶格常数列于表 1. 如表 1 所列, 锆氧化物的晶格常数与文献中计算值和实验值 [22,39,40,50–56] 吻合良好, 同时与基体 hcp-Zr 的晶格常数 [57] ($a = 3.23 \text{ \AA}$, $c/a = 1.593$, $\beta = 120^\circ$) 差异显著, 这种晶格不匹配导致了 O/M 界面附近较大的应力. 3 种 (亚) 氧化锆的晶格常数间也存在较大差距, 加剧了氧化膜中内应力的增大. 形成焓 (H_f) 是反映氧化物稳定性的一种物理量, 计算公式 [40] 如下:

$$H_f = \frac{1}{n_{\text{tot}}} [E_{\text{tot}} - (n_{\text{Zr}}E_{\text{Zr}} + n_{\text{O}}E_{\text{O}})], \quad (1)$$

式中, E_{tot} 表示超胞的总能量; E_{Zr} 和 E_{O} 分别是 Zr, O 元素在其平衡晶体结构中的平均原子能, Zr 为 HCP 结构, O 为氧分子结构; n_{Zr} 和 n_{O} 分别为超胞中 Zr, O 原子的数量; n_{tot} 是超胞总原子数.

根据 (1) 式, DFT 计算所得氧化 (亚) 锆的形成焓如表 1 所列. 其中, t -ZrO₂ 与 m -ZrO₂ 的形成焓差值较小, 不足 0.05 eV. h -ZrO 的形成焓比 m 相的高约 0.885 eV, 差距较大, 可见 h -ZrO 有被继续氧化为 t -ZrO₂, m -ZrO₂ 的趋势. 实验中, h -ZrO 是位于 O/M 界面附近的一层亚氧化物, 其厚度在腐蚀转折前的氧化过程中逐渐变厚. 对于耐腐蚀性较好的 Zr 合金, 在腐蚀转折后, t -ZrO₂ 仍存在于 O/M 界面附近 [58], 且能继续起到保护作用. 然而 h -ZrO 层在腐蚀转折后几乎消失 [22], 且由于其中存在大量连通的孔洞, h -ZrO 被认为不宜作为保护性氧化层. 因此, 本工作不继续将 h -ZrO 作为研究对象.

为了探究 M^{x+} 对 ZrO₂ 稳定性的影响机制, 本文分析了掺杂前后 t -ZrO₂ 和 m -ZrO₂ 的晶体结构性质 (表 2). 如表 2 所列, 纯 t , m 相 ZrO₂ 单元平

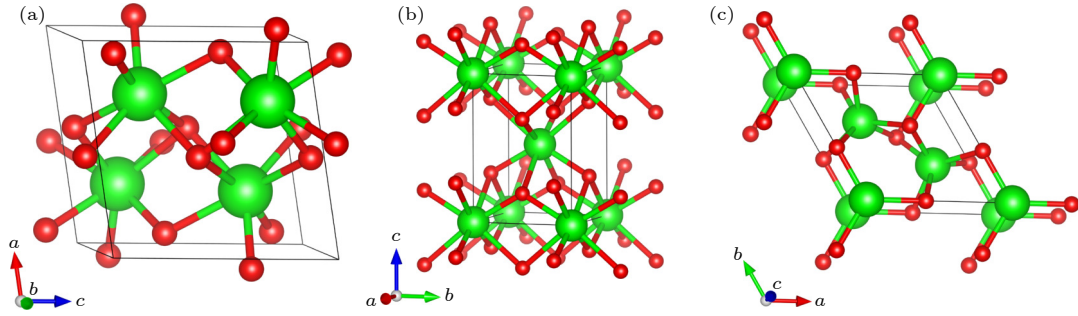


图 1 锆 (亚) 氧化物的原胞 (绿色小球代表 Zr 原子, 红色小球代表 O 原子) (a) m -ZrO₂; (b) t -ZrO₂; (c) h -ZrO

Fig. 1. Unit cells of Zr (sub)oxides (green balls represented Zr atoms and red balls represented O atoms): (a) m -ZrO₂; (b) t -ZrO₂; (c) h -ZrO.

表 1 锆 (亚) 氧化物的晶格常数 (a, b, c)、晶胞矢量夹角 (α, β, γ) 及形成焓 (H_f)

Table 1. Lattice constants (a, b, c), unit cell vector angles (α, β, γ) and formation enthalpy (H_f) of Zr (sub)oxides.

Phase	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	H_f/eV	Ref.
m -ZrO ₂	5.1901	5.2441	5.3760	90.00	99.63	90.00	-3.860	This work
	5.1850	5.2780	5.2860	90.00	99.65	90.00	-3.778	DFT-GGA [40]
	5.0791	5.1785	5.2340	90.00	99.49	90.00	—	DFT-LDA [50]
	5.0930	5.1760	5.2440	90.00	99.10	90.00	—	DFT-LDA [51]
	5.0790	5.2080	5.3110	90.00	99.23	90.00	—	Exp. [52]
	5.1473	5.2088	5.3166	90.00	99.21	90.00	—	Exp. [50]
t -ZrO ₂	3.6220	3.6220	5.2733	90.00	90.00	90.00	-3.823	This work
	3.6370	3.6370	5.2820	90.00	90.00	90.00	-3.743	DFT-GGA [40]
	3.5780	3.5780	5.1630	90.00	90.00	90.00	—	DFT-LDA [39]
	3.5948	3.5948	5.1824	90.00	90.00	90.00	—	Exp. [53]
	3.5916	3.5916	5.1790	90.00	90.00	90.00	—	Exp. [54]
	3.5961	3.5961	5.1770	90.00	90.00	90.00	—	Exp. [55]
h -ZrO	5.3110	5.3110	3.2005	90.00	90.00	120.00	-2.975	This work
	5.2850	5.2850	3.1790	90.00	90.00	120.00	—	DFT-GGA [56]
	5.3100	5.3100	3.2000	90.00	90.00	120.00	—	Exp. [22]

表 2 12 原子超胞的晶格常数 (a, b, c)、基矢夹角 (α, β, γ)、 ZrO_2 单元平均体积 (V)、 M^{x+} 掺杂超胞体积的变化 (ΔV)
 Table 2. Lattice constants (a, b, c), basis vector angles (α, β, γ), average volume of ZrO_2 unit (V) of the 12-atom supercell, and the volume change (ΔV) of supercell with M^{x+} doping.

	Phase	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$\Delta V/\text{\AA}^3$	$\Delta V/V_0/\%$
pure phases	t	3.62	3.62	5.28	90.00	90.00	90.00	34.62	—	—
	m	5.19	5.24	5.38	90.00	99.63	90.00	36.07	—	—
Nb^{5+} doping	t	3.52	3.51	5.07	90.00	90.00	90.00	31.27	-3.34	-10.69
	m	4.94	5.18	5.00	90.10	96.75	89.69	31.76	-4.31	-13.56
Nb^{4+} doping	t	3.61	3.61	5.24	90.00	90.00	90.00	34.07	-0.55	-1.61
	m	5.14	5.20	5.36	89.90	100.48	89.23	35.28	-0.79	-2.23
Nb^{3+} doping	t	3.33	4.23	7.02	90.00	90.00	90.00	49.49	14.88	30.06
	m	5.32	5.30	5.52	90.14	102.46	89.71	38.02	1.95	5.14
Sn^{4+} doping	t	3.65	3.59	5.35	90.00	90.00	90.00	35.08	0.46	1.31
	m	5.20	5.16	5.47	89.62	97.14	88.22	36.41	0.34	0.93
Sn^{2+} doping	t	4.14	3.41	7.00	90.00	90.00	90.00	49.34	14.73	29.84
	m	5.80	5.90	6.18	90.26	115.55	89.93	47.77	11.70	24.48

均体积分别为 34.62, 36.07 \AA^3 , t 相到 m 相的体积膨胀率约为 4.2%, 与 Bouvier 等 [28] 认为 t - m 相变导致 3%—5% 体积膨胀的结论相符. 低价元素 Sn^{2+} , Nb^{3+} 均会引起附近晶格大程度畸变, 造成明显的晶格体积膨胀. Sn^{2+} 造成的 t, m 相晶格体积膨胀分别可达 29.84%, 24.48%, Nb^{3+} 造成的 t, m 相晶格体积膨胀分别可达 30.06%, 5.14%. 因此 Sn^{2+} , Nb^{3+} 在 ZrO_2 晶格中难以长久稳定存在, 易被氧化为高价态, O/ M 界面附近较低的氧浓度是 Sn^{2+} , Nb^{3+} 存在的原因之一, 这种晶格膨胀反映了界面附近 O 侧剧烈的体积膨胀. Nb^{4+} 造成了 t, m 相晶格的轻微收缩, 有助于延缓 Zr 氧化层体积膨胀.

当合金元素被完全氧化时, Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 掺杂引起的晶格长度变化较为明显, 但超胞的形状 (由超胞向量夹角反映) 变化很小. 在 ZrO_2 中掺杂 Nb^{5+} 对晶格体积的影响远大于 Sn^{4+} . Nb^{5+} 掺杂导致 t, m 相晶格体积分别收缩 10.69%, 13.56%, 而 Sn^{4+} 掺杂引起晶格体积的变化较小, t, m 相的晶格体积分别膨胀 1.31%, 0.93%. Nb^{5+} 引起的明显的晶格收缩有助于缓解氧化过程中氧化层体积的膨胀和膜中内应力的增大, 进而延缓微裂纹的产生, 有利于提高锆合金抗腐蚀性能. Sn^{4+} 引起的锆氧化物晶格膨胀会加剧氧化层膨胀和内应力增大, 促进微裂纹的产生, 不利于 Zr 氧化层的保护作用.

3.2 合金元素与压力对 t - ZrO_2 , m - ZrO_2 稳定性的影响

合金元素和压力均被认为是影响锆氧化物稳

定性的重要因素 [23,35]. 掺杂合金元素 M^{x+} 和压力 P 条件下, 锆氧化物稳定性由形成能 $E_f(\text{Ox}, P)$ 反映, 其计算公式 [38] 为

$$E_f(\text{Ox}, P) = \frac{1}{n_{\text{tot}}} [E_{\text{tot}}(\text{Ox}, P) - (n_{\text{Zr}}E_{\text{Zr}} + n_{\text{O}}E_{\text{O}} + n_{\text{M}}E_{\text{M}})], \quad (2)$$

式中, Ox 表示纯的或合金元素 M^{x+} (Nb^{3+} , Nb^{4+} , Nb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) 掺杂的 ZrO_2 ; P 为压力; E_{M} 是合金元素 Nb 或 Sn 在平衡晶体结构中的平均原子能, Nb 为 BCC 结构, Sn 为 FCC 结构; n_{M} 是超胞中掺杂合金元素的原子数量. 在计算不同价态合金元素掺杂下 ZrO_2 的形成能时, 考虑电荷的能量尤为重要. 对于 M^{x+} 掺杂的 ZrO_2 的形成能, 电荷修正的计算公式 [38] 如下:

$$\Delta E(M_{\text{Zr}}^q) = E(M_{\text{Zr}}^q) - E_{\text{ZrO}_2} + \mu_{\text{Zr}} - \mu_{\text{M}} + q(E_{\text{VBM}} + \mu_{\text{F}}), \quad (3)$$

式中, q 为 M 所带电荷数; $E(M_{\text{Zr}}^q)$ 和 E_{ZrO_2} 分别为含 M 和不含 M 的超胞的总能量; μ_{Zr} , μ_{M} 分别是 Zr、合金元素 M 的化学势; E_{VBM} 是价带顶 (VBM) 能级的能量; μ_{F} 是在 ZrO_2 的费米能级上的电荷的能量. 为了反映相同组分 (掺杂 M^{x+} 的种类、浓度均相同)、相同压力下的 t 相和 m 相 ZrO_2 的相对稳定性, 本文根据下式 [38] 计算 m 相和 t 相的形成能之差:

$$\Delta E(\text{Ox}, P) = E_f(\text{Ox}, P)^m - E_f(\text{Ox}, P)^t, \quad (4)$$

式中, $E_f(\text{Ox}, P)^m$ 和 $E_f(\text{Ox}, P)^t$ 分别为在压力 P 下 m 相和 t 相的 Ox 的形成能. $\Delta E(\text{Ox}, P)$ 越大, t 相

的相对稳定性越强,合金元素抑制 t - m 相变的作用效果越好.

首先考虑了 0 GPa 下 25%, 6.25% 和 3.125% 浓度的合金元素 M^{x+} 掺杂对 t -ZrO₂ 和 m -ZrO₂ 相对稳定性的影响,根据 (2)—(4) 式得到的 0 GPa 下的 $E_f(Ox, P)$, $\Delta E(Ox, P)$ 列于表 3. 如表 3 所列,无掺杂元素 M^{x+} 时,纯 m -ZrO₂ 与 t -ZrO₂ 的形成能之差 $\Delta E(Ox, P)$ 为负值 (-36.92 meV/atom),说明 ZrO₂ 的 m 相比 t 相更稳定. 这很好地解释了相图中 ZrO₂ 在低于 1470 K 的温度下表现为 m 相的结果 [59,60]. Zr 包壳在压水堆中的服役温度为 573—773 K, 因此氧化膜中观察到 m -ZrO₂ 为主相 [21,22].

表 3 $E_f(Ox, P)$, $\Delta E(Ox, P)$ 的计算值, 其中浓度 $C = n_M/(n_{Zr} + n_M)$
Table 3. Values of $E_f(Ox, P)$ and $\Delta E(Ox, P)$. $C = n_M/(n_{Zr} + n_M)$.

	M^{x+}	Phases	$C/\%$			
			25	6.25	3.125	
$E_f(Ox, 0)$ (eV·atom ⁻¹)	Pure	t	-3.82			
		m	-3.86			
	Sn ⁴⁺	t	-3.47	-3.74	-3.78	
		m	-3.51	-3.77	-3.82	
	Sn ²⁺	t	-2.72	-3.54	-3.68	
		m	-2.83	-3.59	-3.72	
	Nb ⁵⁺	t	-4.38	-3.96	-3.89	
		m	-4.39	-3.98	-3.92	
	Nb ⁴⁺	t	-3.44	-3.75	-3.79	
		m	-3.49	-3.79	-3.82	
	Nb ³⁺	t	-2.72	-3.54	-3.68	
		m	-2.68	-3.60	-3.73	
	$\Delta E(Ox, 0)$ (meV·atom ⁻¹)	Pure		-36.92		
		Sn ⁴⁺		-38.14	-33.90	-35.47
		Sn ²⁺		-115.96	-49.31	-42.26
		Nb ⁵⁺		-7.99	-20.81	-29.65
		Nb ⁴⁺		-51.89	-38.89	-38.11
		Nb ³⁺		38.71	-60.04	-48.30

对于低价元素, 25%, 6.25% 和 3.125% 浓度的 Nb³⁺, Nb⁴⁺, Sn²⁺ 掺杂均会导致 t 相和 m 相形成能的升高, 使 ZrO₂ 稳定性变差, 因此 ZrO₂ 中低价元素有被氧化为高价态的趋势. 除了 25% 浓度的 Nb³⁺ 掺杂逆转了 t , m 相的相对稳定性, 使得 t 相更稳定, 6.25%, 3.125% 浓度的 Nb³⁺ 掺杂和 3 种浓度的 Nb⁴⁺, Sn²⁺ 均未逆转 t -ZrO₂, m -ZrO₂ 的相对稳定性且会增大 t , m 相形成能间差距.

对于完全氧化的高价元素, 25%, 6.25% 和 3.125%

浓度的 Nb⁵⁺ 掺杂均降低了 t -ZrO₂ 和 m -ZrO₂ 的形成能, 有利于提高两种 ZrO₂ 的稳定性. 3 种浓度的 Sn⁴⁺ 掺杂均造成了 m -ZrO₂ 和 t -ZrO₂ 形成能的升高, 不利于两种 ZrO₂ 的稳定性. 6.25%, 3.125% 浓度的 Nb⁵⁺, Sn⁴⁺ 掺杂均未能逆转 t , m 相的相对稳定性, 但缩小了 m , t 相形成能之差的绝对值, 有利于促进 t 相的相对稳定性, 其中 Nb⁵⁺ 抑制 t - m 相变的效果较为显著, Sn⁴⁺ 则效果微弱. Nb⁵⁺, Sn⁴⁺ 对 ZrO₂ 稳定性和 t - m 相对稳定性影响的计算结果与实验结论较为吻合. 实验上认为 Nb 能够稳定致密 t -ZrO₂ [32,33], Sn 在前期氧化过程中对 t -ZrO₂ 有一定稳定作用, 后期氧化过程中由 Sn 稳定的 t -ZrO₂ 容易发生相变, 导致微裂纹的产生 [30,31].

Zr 合金在服役过程中, 其氧化膜承受 0—1 GPa 的压应力 [38], 许多学者认为压力对 t 相的稳定性起着重要作用 [23]. 为了揭示 t -ZrO₂ 和 m -ZrO₂ 在压缩应力作用下的热力学稳定性, 本文计算了在 0—3.5 GPa 的静水压力下的 $E_f(Ox, P)$. 此外, 为了探究合金元素与压力的共同作用对 t -ZrO₂, m -ZrO₂ 相对稳定性的影响, 本文根据 (4) 式计算了 25%, 6.25% 浓度的 Nb⁵⁺, Sn⁴⁺ 掺杂的 ZrO₂ 在 0—3.5 GPa 下的 $\Delta E(Ox, P)$, 结果如图 2 所示.

如图 2 所示, 压力没有改变不同合金元素 M^{x+} 掺杂下 $\Delta E(Ox, P)$ 的符号, 说明在 0—3.5 GPa 范围内, 压力没有逆转 t -ZrO₂ 和 m -ZrO₂ 的相对稳定性, m 相仍比 t 相更稳定. 同时发现, 压力对 t - m 相对稳定性的影响远小于合金元素 M^{x+} 掺杂的影响, 在 0—3.5 GPa 范围内的压力引起的 $\Delta E(Ox, P)$ 值的变化量甚至小于 6.25% 的 M^{x+} 掺杂的影响: 0—3.5 GPa 范围内压力引起的 $\Delta E(Ox, P)$ 值的变化量最高仅为 0.30 meV; 25% 的 M^{x+} 掺杂诱导的 $\Delta E(Ox, P)$ 值的变化在 1.23—28.93 meV 范围内; 6.25% 的 M^{x+} 掺杂诱导的 $\Delta E(Ox, P)$ 的变化量约为 2.92—16.11 meV. 所有的 $\Delta E(Ox, P)$ 值均随压力的增大而增大, 也即 m -ZrO₂ 与 t -ZrO₂ 的形成能之差的绝对值随压力的增大而减小, 说明 t 相的相对稳定性随压力的增大而增强.

3.3 合金元素对氧空位形成能的影响

近年来一些学者 [35] 认为, Sn, Nb 等合金元素在内层氧化膜 (O/ M 界面附近) 可表现出 +2, +3 的低价态, 并可通过电荷效应在 t -ZrO₂ 中引入许多本征氧空位 [36,37]. 这些氧空位进入 t -ZrO₂ 晶格后导

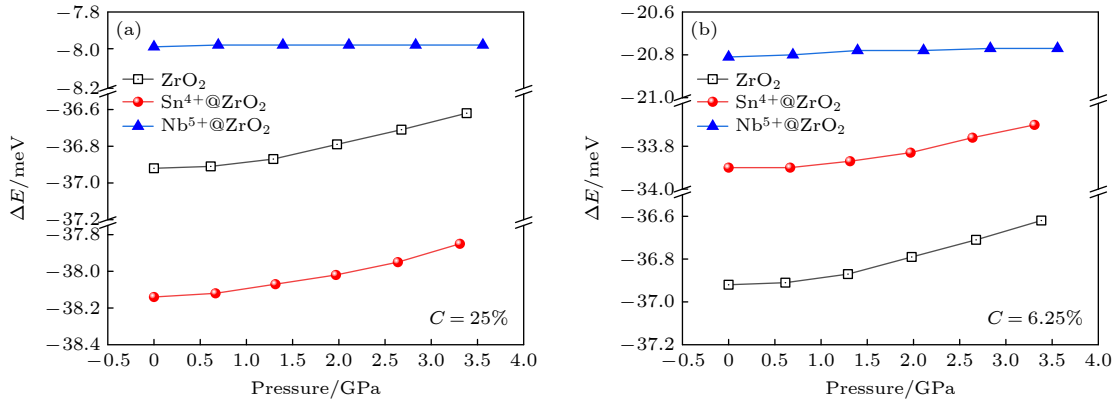

 图 2 纯 ZrO_2 或 25%, 6.25% 浓度的 Nb^{5+} , Sn^{4+} 掺杂后 ZrO_2 的 $\Delta E(Ox, P)$ 随压力的变化

 Fig. 2. Dependence of $\Delta E(Ox, P)$ on pressure for pure ZrO_2 or ZrO_2 with 25% and 6.25% Nb^{5+} or Sn^{4+} doping.

 表 4 $t-ZrO_2$ 中氧空位形成能. Ox 表示纯 ZrO_2 或 3.125% 浓度 M^{x+} 掺杂的 ZrO_2 ; M^{x+} 包括 Nb^{3+} , Nb^{4+} , Nb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} ; $E_f^{1NN-O_{vac}}$, $E_f^{2NN-O_{vac}}$ 分别表示 M^{x+} 的 1NN, 2NN 氧空位形成能

 Table 4. Oxygen vacancy formation energy in $t-ZrO_2$. Ox represent pure ZrO_2 or ZrO_2 with 3.125% M^{x+} doping, and $M^{x+} = Nb^{3+}, Nb^{4+}, Nb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$. $E_f^{1NN-O_{vac}}$ and $E_f^{2NN-O_{vac}}$ represent the 1NN and 2NN oxygen vacancy formation energies of M^{x+} , respectively.

	Ox					
	Pure	Nb^{5+}	Nb^{4+}	Nb^{3+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}
$E_f^{1NN-O_{vac}}/eV$	6.353	5.771	5.691	5.252	4.474	3.905
$E_f^{2NN-O_{vac}}/eV$		5.938	5.919	5.362	5.257	5.029

致的晶格收缩畸变能够有效稳定界面 $t-ZrO_2$ ^[10,35,61], 有助于提高包壳的耐腐蚀性能. 氧空位形成能是用来衡量体系中引入或形成氧空位难易程度的物理量. 本工作通过计算分析 M^{x+} 掺杂条件下的氧空位形成能来探究不同价态合金元素对氧空位性质和界面 $t-ZrO_2$ 稳定性影响. 氧化物 Ox 中单个氧空位形成能的计算公式如下:

$$E_f^{O_{vac}}(Ox) = E_{tot}^{O_{vac}}(Ox) - E_{tot}(Ox) + E_O, \quad (5)$$

式中, $E_{tot}^{O_{vac}}(Ox)$ 和 $E_{tot}(Ox)$ 分别为含有氧空位和不含氧空位的 Ox 超胞的总能量.

根据 (5) 式计算得到纯 $t-ZrO_2$ 中氧空位形成能和掺杂 $t-ZrO_2$ 中 M^{x+} 近邻氧空位形成能, 列于表 4. 本工作考虑了第一近邻 (1NN- O_{vac})、第二近邻 (2NN- O_{vac}) 两种 M^{x+} 与氧空位的相对位置. 如表 4 所列, 与纯 $t-ZrO_2$ 相比, 几种 M^{x+} 掺杂后的氧空位形成能均有明显降低, 说明 Sn, Nb 元素的掺杂均可使 $t-ZrO_2$ 中更容易形成氧空位. 掺杂情况下, 1NN- O_{vac} 的形成能总是小于 2NN- O_{vac} 的, 说明 Sn, Nb 降低氧空位形成能的作用效果与距离有关, 距离越近影响越大. 所有价态的 Sn 均比 Nb 降低氧空位形成能的效果更明显, 说明 Sn 掺杂能

够更有效地在界面 $t-ZrO_2$ 中引入氧空位. 对比不同价态元素掺杂的结果 (Nb^{3+} 与 Nb^{5+} 、 Sn^{2+} 与 Sn^{4+}), 低价元素使 $t-ZrO_2$ 中氧空位形成能降低的幅度更大, 更有利于引入氧空位, 这与 Liao 等^[35] 的实验结论十分吻合. 被低价元素引入 $t-ZrO_2$ 中的氧空位所导致的晶格收缩畸变^[10,35,61] 能够有效稳定 $t-ZrO_2$, 同时有助于缓解低价 Sn, Nb 引起的晶格膨胀, 稳定界面附近低价元素.

缺陷形成能的大小通常取决于缺陷与原子的相互作用. 为了进一步分析 M^{x+} 与氧空位间的相互作用, 本工作计算了 M^{x+} 的三维差分电荷密度及其沿 (100) 面的二维分布, 分别如图 3 和图 4 所示. 图 3 直接反映了置换位 M^{x+} 离子与其 1NN 氧空位之间的电荷转移行为. 图 3 中蓝色区域表示电荷的缺失、减少, 黄色区域表示电荷的聚集、增加. 如图 3 所示, M^{x+} 附近电子电荷浓度均减小, 1NN- O_{vac} 方向电子电荷密度均增大, 这说明几种 M^{x+} 与 1NN 氧空位在相互作用过程中分别失去、得到电子. 图 4 则更直观地显示了电荷转移的幅度和剧烈程度. 图 4 中蓝色区域表示电荷的耗尽, 红色区域表示电荷的积累. 如图 4 所示, 对比同种元素的不同价态 (Nb^{3+} 与 Nb^{5+} 、 Sn^{2+} 与 Sn^{4+}), 不难

发现高价元素 (Nb^{5+} , Sn^{4+}) 的 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ 方向的红色区域面积更大、差分电荷值更高, 即高价元素与 1NN 氧空位间电荷转移的幅度更大. 对比 Nb, Sn 结果, 所有价态 Nb 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ 间的电荷转移行为均比 Sn 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ 间更剧烈. 结合前面 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ 形成能的计算结果发现, 合金元素 M^{x+} 与氧空位之间电荷转移的幅度越大, 氧空位方向积

累的电荷越多, 氧空位的形成能越高. 4 种 M^{x+} 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ 间电荷转移幅度 (或 1NN 氧空位形成能) 由大到小的排序依次为: Nb^{5+} , Nb^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} .

缺陷通常会改变周围原子电荷的空间分布, 为了进一步分析合金元素 M^{x+} 影响近邻氧空位形成能的物理机制, 本文计算了电子局域函数 (ELF), 结果如图 5 所示. ELF 清楚地显示了电子空间分

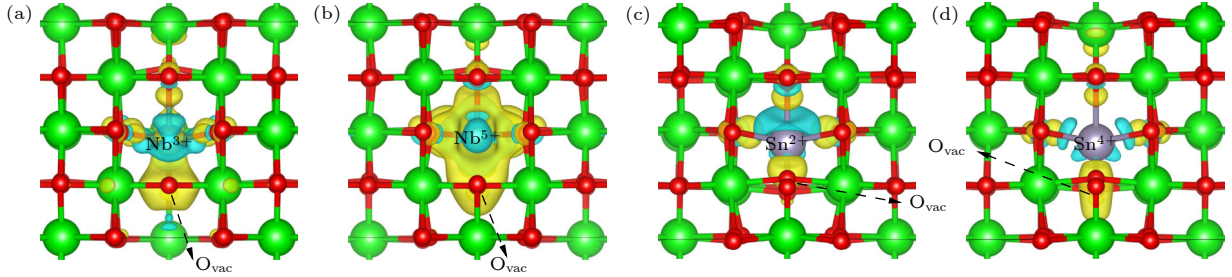


图 3 三维差分电荷密度 (e/Bohr^3) ([001] 方向观察得到, 蓝色等值面值为 $-0.008 e/\text{Bohr}^3$, 黄色等值面值为 $0.008 e/\text{Bohr}^3$) (a) $t\text{-ZrO}_2$ 中 Nb^{3+} 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$; (b) $t\text{-ZrO}_2$ 中 Nb^{5+} 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$; (c) $t\text{-ZrO}_2$ 中 Sn^{2+} 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$; (d) $t\text{-ZrO}_2$ 中 Sn^{4+} 与 $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$

Fig. 3. Three-dimensional differential charge density (e/Bohr^3), observed in the [001] direction: (a) Nb^{3+} with $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ in $t\text{-ZrO}_2$; (b) Nb^{5+} with $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ in $t\text{-ZrO}_2$; (c) Sn^{2+} with $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ in $t\text{-ZrO}_2$; (d) Sn^{4+} with $1\text{NN}-\text{O}_{\text{vac}}$ in $t\text{-ZrO}_2$. The value of the blue isosurface is $-0.008 e/\text{Bohr}^3$, yellow isosurface is $0.008 e/\text{Bohr}^3$.

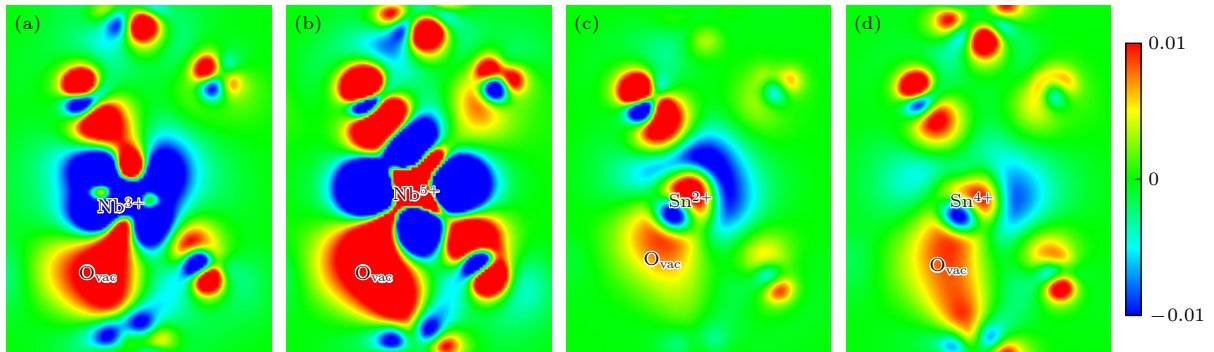


图 4 二维差分电荷密度 (e/Bohr^3), 取自 $M^{x+}-\text{O}_{\text{vac}}$ 对所在的 (100) 面 (a) $\text{Nb}^{3+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (b) $\text{Nb}^{5+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (c) $\text{Sn}^{2+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (d) $\text{Sn}^{4+}-\text{O}_{\text{vac}}$

Fig. 4. Two-dimensional differential charge density (e/Bohr^3), taken from the (100) plane in which $M^{x+}-\text{O}_{\text{vac}}$ is located: (a) $\text{Nb}^{3+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (b) $\text{Nb}^{5+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (c) $\text{Sn}^{2+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (d) $\text{Sn}^{4+}-\text{O}_{\text{vac}}$.

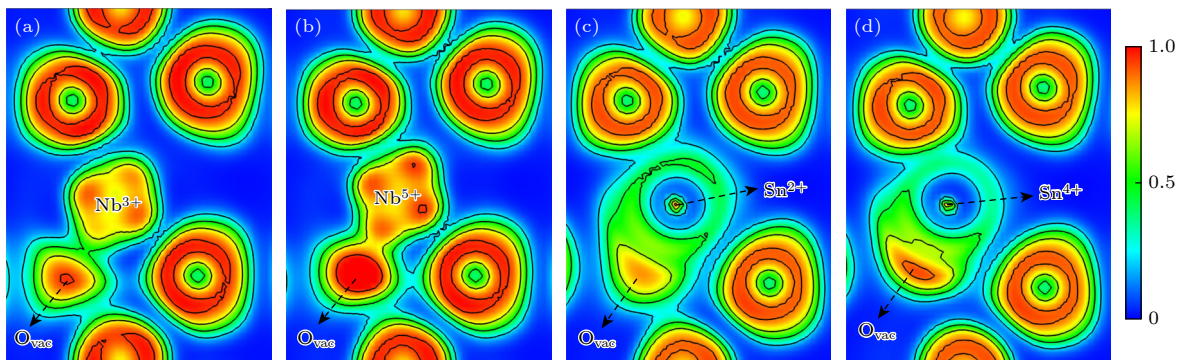


图 5 电子局域函数, 取自 $M^{x+}-\text{O}_{\text{vac}}$ 所在的 (100) 面 (a) $\text{Nb}^{3+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (b) $\text{Nb}^{5+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (c) $\text{Sn}^{2+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (d) $\text{Sn}^{4+}-\text{O}_{\text{vac}}$

Fig. 5. Electron localization function, taken from the (100) plane in which $M^{x+}-\text{O}_{\text{vac}}$ is located: (a) $\text{Nb}^{3+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (b) $\text{Nb}^{5+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (c) $\text{Sn}^{2+}-\text{O}_{\text{vac}}$; (d) $\text{Sn}^{4+}-\text{O}_{\text{vac}}$.

布情况^[62]. ELF 的值在 0—1 之间, 取下限 0 时表示电子完全离域化, 取上限 1 时表示电子完全局域化^[62]. 从图 5 可以看出, 对比不同元素或同种元素的不同价态, 不难发现 Nb 比 Sn、高价元素比低价元素掺杂时合金元素离子与氧空位间的电子局域化程度更高. M^{x+} 与 1NN- O_{vac} 间电子局域化程度与电荷转移幅度 (或氧空位形成能大小) 呈现正相关关系.

综上所述, Nb 或高价态元素均会导致周围更多的电荷被重新分配. Nb 或高价元素与氧空位之间有更大幅度的电荷转移以及更局域化的电子空间分布, 这些都表明了 Nb 或高价元素与氧空位间有更强的相互作用, 因此 Nb 或高价元素的 1NN 氧空位形成能较高. 氧空位形成能随着合金元素与氧空位间的电荷转移幅度的减小或电子局域化程度的降低而降低, 低价元素 (Sn^{2+} , Nb^{3+}) 更有利于降低氧空位形成能, 进而在 $t\text{-ZrO}_2$ 中引入氧空位.

4 结 论

本文基于 DFT 方法计算了 ZrO_2 在不同掺杂条件下的晶体结构、形成焓和氧空位形成能, 研究了合金元素和压力对 ZrO_2 稳定性的影响机理, 结论如下. 低价元素 Sn^{2+} , Nb^{3+} 掺杂引起 ZrO_2 晶格膨胀, 且会升高 ZrO_2 形成能, 使其稳定性变差, 表明低价元素有被氧化到高价趋势, O/M 界面附近较低的氧浓度是 Sn^{2+} , Nb^{3+} 存在的原因之一. 然而低价元素显著降低 $t\text{-ZrO}_2$ 中氧空位形成能, 有利于引入氧空位, 其中 Sn^{2+} 比 Nb^{3+} 效果更显著. 被引入的氧空位缓解了低价元素引起的晶格膨胀, 同时能引起晶格收缩畸变来稳定 t 相^[10,35,61]. 通过电子结构分析发现, 氧空位形成能与 M^{x+} , O_{vac} 间电荷转移幅度、电子局域化程度呈正相关. 此外研究发现 $t\text{-ZrO}_2$ 相对稳定性随压力增大而增强, 因而在 O/M 界面附近低氧化态区域, 低价元素和压应力均是稳定 $t\text{-ZrO}_2$ 的重要因素. 氧化层中低价元素被氧化成高价后, Nb^{5+} 引起晶格收缩而减小膜内应力, 同时抑制 $t\text{-m}$ 相变作用显著, Sn^{4+} 导致晶格膨胀而加剧膜内应力增大, 且抑制 $t\text{-m}$ 相变效果微弱. 因此添加 Nb 有助于氧化膜中致密氧化层的稳定从而有助于耐腐蚀性提高, 添加适量 Sn 有助于稳定锆合金初始氧化形成的界面 $t\text{-ZrO}_2$, 增强抗腐蚀性, 过量 Sn 则有促进后期氧化过程中微裂

纹产生进而劣化耐腐蚀性的风险. 此研究为改良核用锆合金耐腐蚀性的工作提供一定参考价值.

参考文献

- [1] Yuan R, Xie Y P, Li T, Xu C H, Yao M Y, Xu J X, Guo H B, Zhou B X 2021 *Acta Mater.* **209** 116804
- [2] Kim T, Couet A, Kim S, Lee Y, Yoo S C, Kim J H 2020 *Corros. Sci.* **173** 108745
- [3] Liu S M, Beyerlein I J, Han W Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 5766
- [4] Wei K J, Chen L, Qu Y, Zhang Y F, Jin X Y, Xue W B, Zhang J L 2018 *Corros. Sci.* **143** 129
- [5] Zhou B F, Feng K Q 2018 *RSC Adv.* **8** 26251
- [6] Bell B D C, Murphy S T, Burr P A, Comstock R J, Partezana J M, Grimes R W, Wenman M R 2016 *Corros. Sci.* **105** 36
- [7] Nikulina A V 2004 *Met. Sci. Heat Treat.* **46** 458
- [8] Ruiz-Hervias J, Simbruner K, Cristobal-Beneyto M, Perez-Gallego D, Zencker U 2021 *J. Nucl. Mater.* **544** 152668
- [9] Zhang F L, Chai L J, Qi L, Wang Y Y, Wu L, Pan H C, Teng C Q, Murty K L 2023 *J. Nucl. Mater.* **577** 154284
- [10] Qin W, Nam C, Li H L, Szpunar J A 2007 *Acta Mater.* **55** 1695
- [11] Liao J J, Yang Z B, Qiu S Y, Peng Q, Li Z C, Zhang J S 2019 *J. Nucl. Mater.* **524** 101
- [12] Motta A T, Couet A, Comstock R J 2015 *Annu. Rev. Mater. Res.* **45** 311
- [13] Hillner E, Franklin D G, Smeed J D 2000 *J. Nucl. Mater.* **278** 334
- [14] Couet A, Motta A T, Ambard A 2015 *Corros. Sci.* **100** 73
- [15] Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J, Sabol G P, Lai B, Cai Z 2004 *J. Nucl. Mater.* **324** 6
- [16] Massih A R, Vesterlund G 1992 *Nucl. Eng. Des.* **137** 57
- [17] Motta A T 2011 *JOM* **63** 59
- [18] Bouineau V, Bénier G, Pêcheur D, Thomazet J, Ambard A, Blat M 2010 *Nucl. Technol.* **170** 444
- [19] Takagi I, Une K, Miyamura S, Kobayashi T 2011 *J. Nucl. Mater.* **419** 339
- [20] Couet A, Borrel L, Liu J L, Hu J, Grovenor C 2019 *Corros. Sci.* **159** 108134
- [21] Hu J, Garner A, Frankel P, Li M, Kirk M A, Lozano-Perez S, Preuss M, Grovenor C 2019 *Acta Mater.* **173** 313
- [22] Liu J L, Yu H B, Karamchah P, Hu J, He G Z, Goran D, Hughes G M, Wilkinson A J, Lozano-Perez S, Grovenor C R M 2019 *Acta Mater.* **179** 328
- [23] Kurpaska L, Favregeon J, Lahoche L, Moulin G, Marssi M El, Roelandt J M 2013 *Oxid. Met.* **79** 261
- [24] Xun G, Qingdong L, Wenqing L, Meiyi Y, Bangxin Z 2008 *Rare Met. Mater. Eng.* **37** 1415
- [25] Beie H, Mitwalsky A, Garzarolli F, Ruhmann H, Sell H 1994 *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium* (West Conshohocken, PA: ASTM International) pp615–643
- [26] Barberis P 1995 *J. Nucl. Mater.* **226** 34
- [27] Polatidis E, Frankel P, Wei J, Klaus M, Comstock R J, Ambard A, Lyon S, Cottis R A, Preuss M 2013 *J. Nucl. Mater.* **432** 102
- [28] Bouvier P, Godlewski J, Lucazeau G 2002 *J. Nucl. Mater.* **300** 118
- [29] Preuss M, Frankel P, Polatidis E, Wei J, Smith J W, Wang C, Cottis R A, Lyon S B, Lozano-Perez S, Hudson D, Ni N,

- Grovenor C R M, Smith G D W, Sykes J, Cerezo A, Storer S, Fitzpatrick M E 2011 *16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry* Chengdu, China, May 9–13, 2010
- [30] Wei J, Frankel P, Polatidis E, Blat M, Ambard A, Comstock R J, Hallstadius L, Hudson D, Smith G D W, Grovenor C R M, Klaus M, Cottis R A, Lyon S, Preuss M 2013 *Acta Mater.* **61** 4200
- [31] Garner A, Hu J, Harte A, Frankel P, Grovenor C, Lozano-Perez S, Preuss M 2015 *Acta Mater.* **99** 259
- [32] Jeong Y H, Lee K O, Kim H G 2002 *J. Nucl. Mater.* **302** 9
- [33] Jeong Y H, Kim H G, Kim T H 2003 *J. Nucl. Mater.* **317** 1
- [34] Sakamoto K, Une K, Aomi M, Otsuka T, Hashizume K 2015 *J. Nucl. Sci. Technol.* **52** 1259
- [35] Liao J J, Xu F, Peng Q, Yang Z B, Li Z C, Qiu S Y 2020 *J. Nucl. Mater.* **528** 151846
- [36] Froideval A, Degueudre C, Segre C U, Pouchon M A, Grolimund D 2008 *Corros. Sci.* **50** 1313
- [37] Hulme H, Baxter F, Babu R P, Denecke M A, Gass M, Steuwer A, Norén K, Carlson S, Preuss M 2016 *Corros. Sci.* **105** 202
- [38] Wu J W, Xie Y P, Yao M Y, Guan S H, Zhao Y, Pan R J, Wu L, Liu Z P 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 8934
- [39] Zhao X S, Shang S L, Liu Z K, Shen J Y 2011 *J. Nucl. Mater.* **415** 13
- [40] Zhao Y, Wang D, Xu C H, Wu J W, Wang Y, Xie Y P 2021 *Shanghai Met.* **43** 112 (in Chinese) [赵毅, 王栋, 徐晨皓, 吴江桅, 王洋, 谢耀平 2021 *上海金属* **43** 112]
- [41] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [42] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [43] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [44] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [45] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [46] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [47] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [48] Barbour O, Crocombette J P, Schuler T, Tupin M 2020 *J. Nucl. Mater.* **539** 152333
- [49] Zhang P, Lu Y, He C H, Zhang P 2011 *J. Nucl. Mater.* **418** 143
- [50] Fukui H, Fujimoto M, Akahama Y, Sano-Furukawa A, Hattori T 2019 *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **75** 742
- [51] Delaforce P M, Yeomans J A, Filkin N C, Wright G J, Thomson R C 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 918
- [52] Torres F J, Amigó J M, Alarcón J 2003 *J. Solid State Chem.* **173** 40
- [53] Lutterotti L, Scardi P 1990 *J. Appl. Crystallogr.* **23** 246
- [54] Bouvier P, Djurado E, Lucazeau G, Le Bihan T 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8731
- [55] Bondars B, Heidemane G, Grabis J, Laschke K, Boysen H, Schneider J, Frey F 1995 *J. Mater. Sci.* **30** 1621
- [56] Puchala B, der Ven A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 94108
- [57] Fisher E S, Renken C J 1964 *Phys. Rev.* **135** A482
- [58] Anada H, Takeda K 1996 *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium* (West Conshohocken, PA: ASTM International) pp35–54
- [59] Wang C, Zinkevich M, Aldinger F 2004 *Calphad* **28** 281
- [60] Chevalier P Y, Fischer E, Cheynet B 2004 *Calphad* **28** 15
- [61] Schubert H, Frey F 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 1597
- [62] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397

First-principles study on effects of alloying elements Sn and Nb on phase stability of corrosion oxide films of zirconium alloys*

Chen Tun¹⁾ Cui Jie-Chao¹⁾ Li Min¹⁾ Chen Wen¹⁾
 Sun Zhi-Peng²⁾ Fu Bao-Qin^{1)†} Hou Qing^{1)‡}

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

2) (*Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610200, China*)

(Received 30 April 2024; revised manuscript received 16 June 2024)

Abstract

Water-side oxidative corrosion of zirconium alloy is a key problem in the design of nuclear fuel rods cladding materials in pressurised water reactors (PWRs), and its corrosion resistance is one of the main factors limiting service life. At present, Zr-Sn-Nb system alloys are still the main development direction of advanced zirconium alloys. Sn and Nb can exhibit a variety of valence states in the oxide film of the cladding and significantly affect the stability of ZrO₂. However, the influence mechanism of Sn and Nb on the fraction of *t*-ZrO₂ and the *t*-*m* phase transition is unclear. In this work, the lattice properties, formation enthalpies, and oxygen vacancy formation energy of ZrO₂ under the doping conditions of Sn and Nb with different valence states are calculated based on the first-principles, and the influence mechanism of Sn and Nb on the stability of ZrO₂ is revealed at an atomic scale. The results show that there is a significant difference between the effects of Sn and Nb, as well as between low-valent and high-valent elements. Sn²⁺ and Nb³⁺ cause lattice swelling to be significantly distorted, Nb⁵⁺ causes lattice to shrink, which contributes to reducing the stresses within the film, and Sn⁴⁺ leads the lattice to slightly swell. The low-valent elements all make ZrO₂ less stable and are unfavourable for the stability of *t*-ZrO₂ relative to *m*-ZrO₂. The high-valent Nb⁵⁺ and Sn⁴⁺ promote the relative stability of *t*-ZrO₂, thus inhibiting the *t*-*m* phase transition, with Nb⁵⁺ having a significant effect and Sn⁴⁺ having a weak effect. The relative stability of *t*-ZrO₂ increases with pressure rising in a range of 0–3.5 GPa. Compared with high-valent elements, the low-valent elements are favourable for introducing oxygen vacancies into *t*-ZrO₂, thus stabilising the interfacial *t*-ZrO₂ and enhancing the corrosion resistance of the cladding. By investigating the electronic structure, it is found that the oxygen vacancy formation energy is positively correlated with the magnitude of charge transfer (or degree of electron localisation) between the alloying element ion and the oxygen vacancy. These results contribute to optimizing the composition and designing the structure for corrosion resistance of zirconium alloys.

Keywords: first-principles, Zr-Sn-Nb alloys, oxide films, phase stability

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Ps, 61.72.U–

DOI: [10.7498/aps.73.20240602](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240602)

* Project supported by the Science and Technology Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2023NSFSC0044) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China.

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

‡ Corresponding author. E-mail: qhhou@scu.edu.cn

合金元素Sn, Nb对锆合金腐蚀氧化膜相稳定性影响的第一性原理研究

陈瞰 崔节超 李敏 陈文 孙志鹏 付宝勤 侯氢

First-principles study on effects of alloying elements Sn and Nb on phase stability of corrosion oxide films of zirconium alloys

Chen Tun Cui Jie-Chao Li Min Chen Wen Sun Zhi-Peng Fu Bao-Qin Hou Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 157101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240602

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240602>

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

Co和Ni过量影响Co₂NiGa合金晶体结构及相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of Co and Ni excess effects on crystal structure and phase stability of Co₂NiGa alloy

物理学报. 2023, 72(15): 156301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230626>

磁无序及合金化效应影响Co₂CrZ (Z = Ga, Si, Ge)合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of Co₂CrZ (Z = Ga, Si, Ge) alloys

物理学报. 2022, 71(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212254>

第一性原理研究合金元素对逆变奥氏体在Cu沉淀上异质形核的影响

First-principles study on effect of alloying elements on heterogeneous nucleation of reverse austenite on Cu precipitation

物理学报. 2022, 71(8): 086301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212144>

Si对Inconel 718合金中 γ 相影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of Si on γ phase in Inconel 718 alloy

物理学报. 2023, 72(18): 186301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230583>

二维Nb₂SiTe₄基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb₂SiTe₄-based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

Ta_{1-x}Hf_xC和Ta_{1-x}Zr_xC固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of Ta_{1-x}Hf_xC and Ta_{1-x}Zr_xC solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>