

Zr-H相互作用计算模拟研究与应用

陈嘉威, 张智鑫, 马 雁*

华北电力大学, 北京

收稿日期: 2021年11月8日; 录用日期: 2021年11月26日; 发布日期: 2022年1月7日

摘 要

压水堆中锆包壳的氢化破损会严重影响反应堆的安全运行, 吸氢、氢扩散、氢化物沉淀等过程都有可能引发锆包壳的氢脆断裂。本文主要研究了运用密度泛函理论、第一性原理、分子动力学及相场法模拟Zr-H相互作用的方法, 并通过Zr-H₂O体系建模及分子动力学方法模拟了界面处的Zr-H相互作用过程。

关键词

压水堆, 锆包壳, Zr-H相互作用, Zr-H₂O体系, 分子动力学模拟

Research and Application of Zr-H Interaction Simulation

Jiawei Chen, Zhixin Zhang, Yan Ma*

North China Electric Power University, Beijing

Received: Nov. 8th, 2021; accepted: Nov. 26th, 2021; published: Jan. 7th, 2022

Abstract

The hydrogen damage of the zirconium cladding in PWR will seriously affect the safe operation of the reactor. The processes of hydrogen absorption, hydrogen diffusion and hydride precipitation may cause hydrogen embrittlement fracture of the zirconium cladding. This paper mainly studies the methods of using the density functional theory, first principles, molecular dynamics and phase field methods to simulate the Zr-H interaction, and through Zr-H₂O system modeling and molecular dynamics simulation, the Zr-H interaction process at the interface was simulated.

Keywords

PWR, Zirconium Cladding, Zr-H Interaction, Zr-H₂O System, Molecular Dynamics Simulation

*通讯作者。

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

作为燃料包壳材料，Zr 合金要在严苛工况中服役[1] [2]，一回路中的 Zr-H₂O 反应将导致 H 的溶解和渗透[3] [4] [5]，而 Zr 合金中过量的 H 会形成脆性氢化物[6] [7]并影响包壳管的机械性能。计算模拟方法能在微观尺度对 Zr 中 H 的原子间相互作用和微观结构演变进行模拟，因此本文研究了运用密度泛函理论、第一性原理、分子动力学及相场法模拟 Zr-H 间相互作用的方法，并应用分子动力学(MD)方法自主建模并模拟了 Zr-H₂O 体系反应过程，模拟界面处的 Zr-O 化学键形成过程及 H 扩散过程，为探究 Zr-H₂O 界面处的 Zr-H 相互作用机理提供新的研究思路。

2. Zr-H 相互作用计算模拟

2.1. H 的吸收和扩散

已有的计算模拟结果显示，H 原子优先占据四面体(TE)位[8]，且 H 与空位之间存在很强的相互吸引作用[9]。hcp 结构的 Zr 间隙位置如图 1 所示。

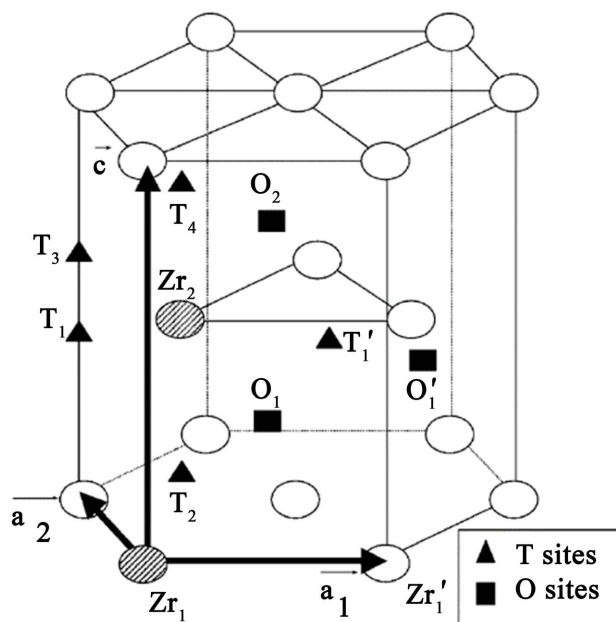


Figure 1. Labelling of interstitial sites in hcp Zr [8]

图 1. hcp 结构的 Zr 中的间隙位置[8]

C. Domain 等人[8]使用密度泛函理论研究了 Zr-H 系统的性质，通过模拟得知 H 原子在低温下优先占据四面体(T)位置，且 H 在扩散时优先沿八面体(O)位置进行，并且在基面中交替进入 T 位置和 O 位置。P.A.T. Olsson 等人[9]通过密度泛函理论研究了氢的吸收对 Zr 力学性能的影响，发现氢填充的空位有助于降低表面能以及增加不稳定的堆垛层错能，使锆合金的延展性降低，且由于存在氢填充空位，断裂功和峰值应力降低。

Christopher I 等人[10]运用 LAMMPS 代码进行分子动力学计算, Zr-H 作用势由 Christensen 等人[11] 基于 EAM 电位功能形式在这项工作中开发的原子间电位表示的, 势函数具有以下形式:

$$V = -D[1 + \beta(r - r_0)]e^{-\beta(r-r_0)} \left[e^{\gamma(r-r_c)} + 1 \right]^{-1} \quad (1)$$

其中, D , r_0 和 β 是参数, γ 的值设定为 5.0。通过计算得出了 H 在 Zr 中的扩散率, 并与实验的测定值高度吻合, 并且发现 H 与 Zr 中的空位相互作用会促进空位聚集, 而 H 也会大大降低 Zr 中空位的迁移率。

2.2. Zr_xH_y 的形成

Xueyan Zhu 等人[12]运用第一性原理系统研究了 ZrH_x ($x = 0.5, 1, 1.5, 2$) 的结构以及它们的热力学性质, 发现了 Pn $\bar{3}m$ 结构的 ZrH_{0.5} 的新稳定结构, 讨论了氢化锆在不同温度下的稳定性, 并提出了 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \varepsilon$ 的相变反应路径。计算过程中, Zr_{1-x}H_x 的形成焓算式为:

$$E^f(\text{Zr}_{1-x}\text{H}_x) = E_{\text{Zr}_{1-x}\text{H}_x} - (1-x)E_{\text{Zr}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2} \quad (2)$$

其中, $E_{\text{Zr}_{1-x}\text{H}_x}$ 、 E_{Zr} 和 E_{H_2} 分别为各物质对应的总能量。

Yongfeng Zhang 等人[13]使用 LAMMPS 软件模拟了 γ 氢化物的形成机理。由于描述 Zr-H 系统原子间相互作用的势函数中 COMB 势是最合适的[14], 因此 Yongfeng Zhang 等人使用 COMB 势[15]描述原子间相互作用。使用分子动力学计算了 H/Zr 比在 1.0 到 2.0 之间变化的各种氢化物的形成能(如图 2), 若所有四面体点位都被占据, 则会生成 ε 氢化物, 通过随机除去 H 原子, 可以分别以 1.6 和 1.0 的 H/Zr 比获得 δ 和 γ 氢化物, 由于具有 COMB 电位, 氢化物的 fcc 结构都被认为是最稳定结构, 因此生成的氢化物可被视为具有各种 H/Zr 比的 δ 氢化物。

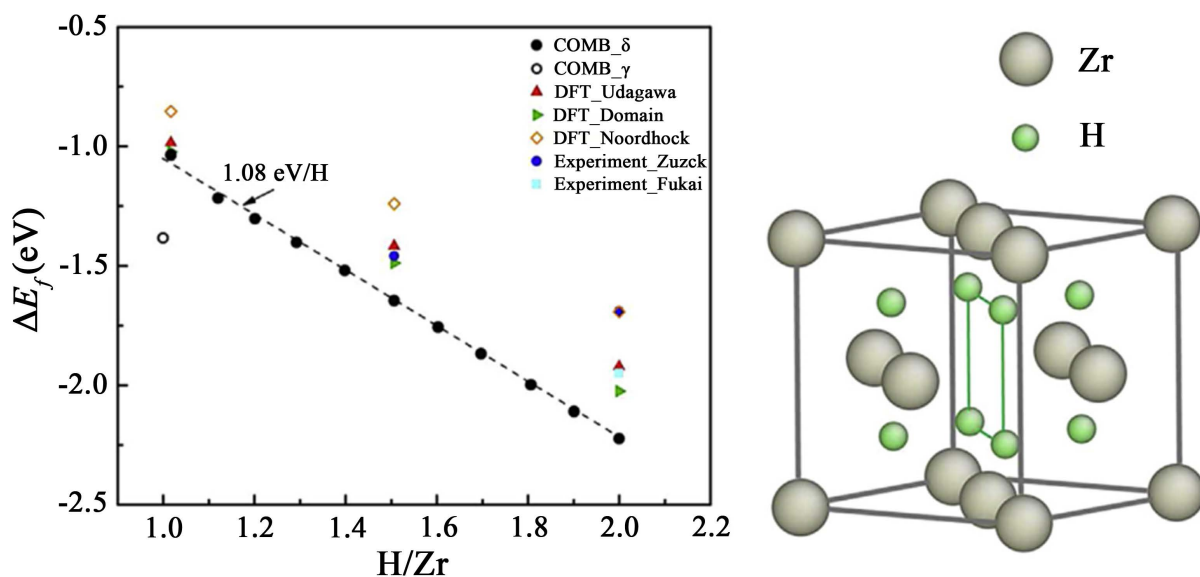


Figure 2. Hydride formation energy per ZrH_x molecule as a function of the H/Zr ratio (left) and the crystal structure of hydrides used in the calculations (right) [13]

图 2. ZrH_x 分子形成能随 H/Zr 比的变化趋势(左)和计算所用氢化物的结构(右) [13]

Ludovic Thuinet 等人[16]通过密度泛函理论原理的 VASP 软件对 Zr 合金中的氢化物进行了原子级的研究, 发现 γ -氢化物的形成可以从 γ -hcp 或 ζ 氢化物开始, 具体形成途径取决于 H 含量。而 Yongfeng Zhang 等人通过计算模拟进一步提出了 γ 氢化物的两种可能形成的途径: 1) α -Zr $\rightarrow \zeta \rightarrow \zeta$ -fct $\rightarrow \gamma$; 2)

$\alpha\text{-Zr} \rightarrow \zeta \rightarrow \gamma\text{-hcp} \rightarrow \gamma$ 。两条路径都涉及 hcp-fcc 的相变，且最终产物都是 γ 氢化物。

原子尺度的计算可以很好地模拟氢扩散和氢化物析出，而中尺度氢化物组织则可以通过微结构尺度的相场模拟来实现[17]。相场模型已用于研究几种氢化物相的微观结构演变：Thuinet 研究了 ζ 氢化物的微观结构的演变[18]；L. Thuinet 等人[19]和 X.Q. Ma 等人[20]模拟了晶粒结构；外加应力情况下的 γ 氢化物形态也由相场模拟实现[21] [22] [23]，例如 X.Q. Ma 等人[21]利用相场动力学模型研究了 γ -氢化物在锆中的沉淀和生长，通过数值求解结构变量的时间相关 Ginzburg-Landau 方程和浓度变量的 Cahn-Hilliard 扩散方程，从而确定空间相关场变量的时间演化，研究应力对氢化锆体系成核，生长和粗化过程的影响；Tae WookHeo 等人[24]在近期的研究中开发了一个综合相场模型，他们所开发的模型可用于模拟包含多个晶粒 α -Zr 中氢化物的形成，并研究了 α -Zr 中的 δ 氢化物在金属晶体中的体积膨胀现象。由下图 3 对比可以明显看到，相场模拟可很大程度上仿真模拟出真实情况。

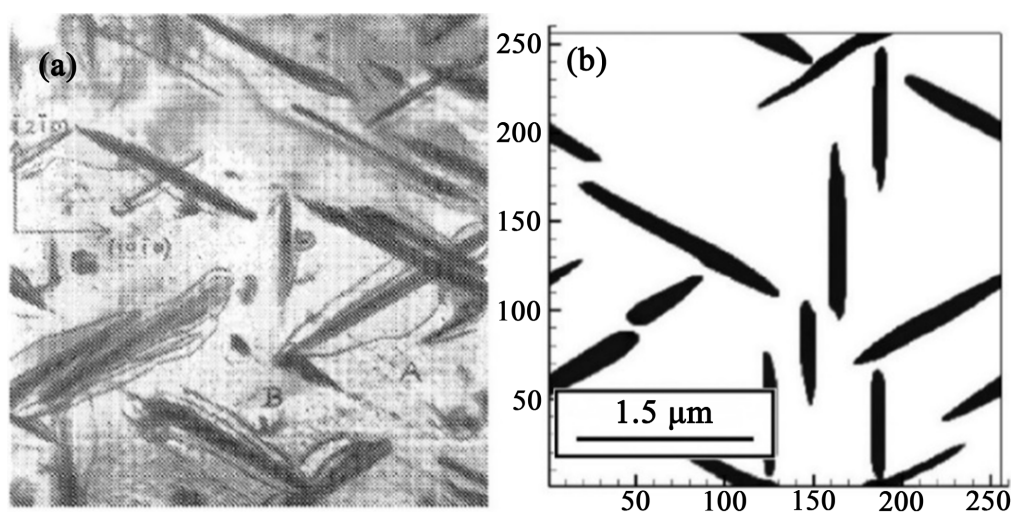


Figure 3. Comparison of (a) TEM observation by Bailey [25] (b) Phase field simulation from Shi and Xiao [22]
图 3. 比较(a) Bailey [25]的 TEM 观察结果与(b) Shi 和 Xiao [22]的模拟结果

2.3. Zr-H 相互作用计算模拟方法对比

密度泛函理论仅能模拟几百个原子和短时间尺度，分子动力学模拟能模拟更大体系，并能温度和压强的共同影响；第一性原理能够通过计算实现对 ZrH_x 的结构及其稳定性、热力学性质、氢化物相变反应路径的研究，而分子动力学能给出不同温度下的扩散系数，得到化学键断裂、结合等化学过程；相场法适用于中尺度微观模拟，可对微米量级的氢化物沉淀、生长与体膨胀现象进行计算，可与相同微观尺度的实验结果进行对比分析，模拟尺度及计算重点与分子动力学不同。应用分子动力学方法可在微观尺度下更好地模拟出一定压力、温度下 $\text{Zr-H}_2\text{O}$ 界面处的 Zr-H 相互作用，并能模拟 Zr-O 键的形成及 H 扩散过程。

3. MD 模拟 Zr-H₂O 界面处的 Zr-H 相互作用

Zr-H-O 原子间的相互作用力决定 Zr-H₂O 体系的微观结构与物理、化学性质，因此选用合适的原子间相互作用势是该分子动力学模拟的关键。最初认为模拟 Zr-H 原子间相互作用最合适的势函数是 Christensen 等人[11]基于 EAM 电位功能改进的 EAM 电势，然而 EAM 势并不能形成原子间化学键，因此该势函数不具备模拟 Zr-H 体系化学反应的能力。经过进一步调研[13] [14] [15]与计算模拟，确定 COMB 势可以完全描述 Zr-H-O 系统，且支持各原子间化学键的形成与断裂，适用于 Zr-H₂O 体系的分子动力学模拟。其势函数形式为：

$$U^{tot}(q, r) = U^{es}(q, r) + U^{short}(q, r) + U^{vdW}(r) + U^{corr}(r) \quad (3)$$

因此 Zr-H₂O 体系的分子动力学模拟选用 COMB3 势展开。

在 Zr-H₂O 体系模型 box 中, hcp 结构的 Zr 位于 box 下方, H₂O 分子位于 box 上方, box 尺寸为 44.79 Å × 45.26 Å × 74.18 Å, H、O、Zr 原子总数量设置为 3884 个, 盒子底部是 $c = 5.147$, $a = 3.233$, $c/a = 1.592$ 的 hcp 结构 Zr 基体, 上部真空中随机分布 100 个水分子如图 4 所示。

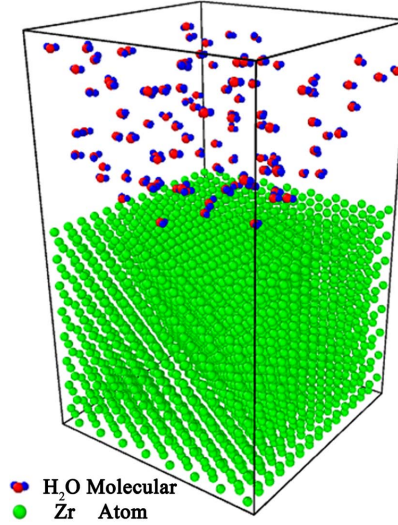


Figure 4. Zr-H₂O calculation model box

图 4. Zr-H₂O 计算模型 box

运用旋转矩阵 R 使模拟 box 中的 H₂O 分子满足位置随机分布。x、y、z 方向上的旋转矩阵与欧拉角旋转矩阵 R 如下式(4)~(7)所示:

$$R_x(\psi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \psi & -\sin \psi \\ 0 & \sin \psi & \cos \psi \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$R_y(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$R_z(\phi) = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$R = R_z(\phi)R_y(\theta)R_x(\psi) = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \phi & \sin \psi \sin \theta \cos \phi - \cos \psi \sin \phi & \cos \psi \sin \theta \cos \phi + \sin \psi \sin \phi \\ \cos \theta \sin \phi & \sin \psi \sin \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi & \cos \psi \sin \theta \sin \phi - \sin \psi \cos \phi \\ -\sin \theta & \sin \psi \cos \theta & \cos \psi \cos \theta \end{bmatrix} \quad (7)$$

设定 box 为周期性边界条件, 运用 NPT 系综, 在 300~600 K 的温度梯度下, 运用共轭梯度法 cg 进行能量最小化的弛豫过程中, 热力学参数时间步长 2e-3ps, 归一化热力学输出值。使得到温度、电荷、

压力、体积、原子位置均方位移及动势能,从微观角度研究不同工况下对锆水反应中 H 原子扩散的影响。

Zr-H₂O 体系在 15 MPa、600 K 的初始环境下,水分子全部分布在 Zr 基体(绿色)上方(图 5(a)),随着模拟的进行,水分子中的 H-O 键(H 原子为蓝色, O 原子为红色)发生断裂(图 5(b)),O 吸附到 Zr 表面会形成 Zr-O 键, H 继续向基体内扩散(图 5(c))。采用共邻分析(CNA)方法,结果显示使 $c/a = 1.592$ 的 hcp 结构数量从 3136 下降到 2439。

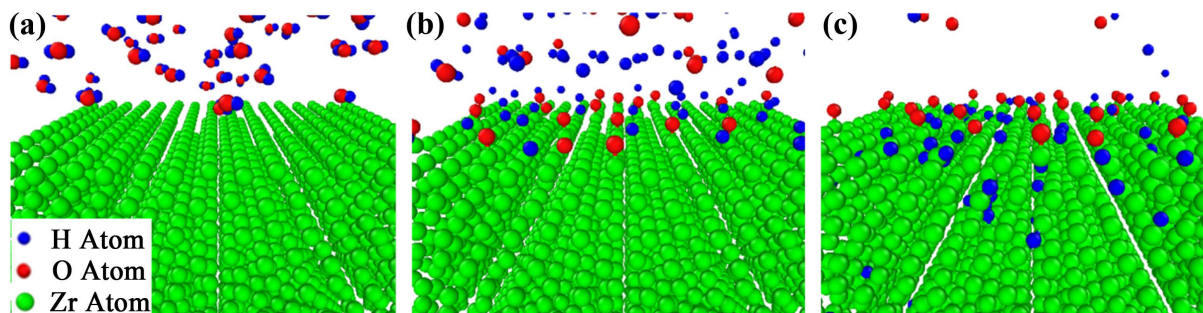


Figure 5. Zr-H₂O system (a) No reaction, (b) H-O bond fracture, (c) H atom diffusion into Zr matrix

图 5. Zr-H₂O 体系(a) 未反应, (b) H-O 键断裂, (c) H 原子扩散进 Zr 基体间隙

在运行压力 15 MPa、运行温度 300~600 K 的工况下,随着 Zr-H₂O 反应的持续进行, H 的扩散系数 D 及扩散现象如图 6 所示,结果显示随着温度升高 H 扩散系数 D 逐渐提高。结合图 6(a)~(d),可观察到温度的提高会加速 H 原子扩散到 Zr 基体,说明温度提高使锆水反应向正反应方向移动,使 Zr 基体体系在 NPT 系综下体积膨胀。

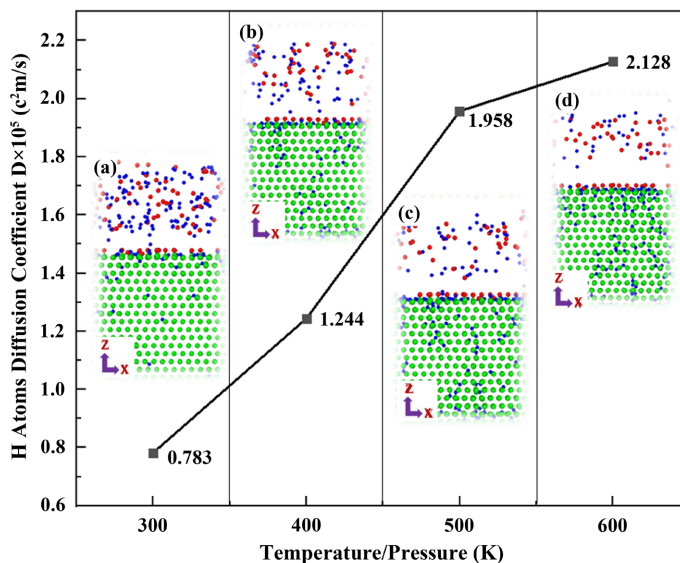


Figure 6. The H atomic diffusion coefficient of NPT at 15 MPa and different temperatures (a) 300 K, (b) 400 K, (c) 500 K, (d) 600 K

图 6. NPT 系综 15 MPa 下各温度的 H 原子扩散系数(a) 300 K, (b) 400 K, (c) 500 K, (d) 600 K

4. 结论

本文研究了微观尺度下 Zr-H 体系的计算模拟方法,得出以下结论:

1) 密度泛函理论在研究 Zr 中 H 的间隙位填充方式时具有明显优势,具备计算 H 在 Zr 中间隙固溶规

律的能力。

2) 第一性原理能够通过计算实现对 ZrH_x 的结构及其稳定性、热力学性质、氢化物相变反应路径的研究。

3) 分子动力学能够在原子尺度模拟 H 在 Zr 中的聚集与迁移行为,并能模拟 Zr-H-O 体系间的化学反应。

4) 相场法适用于中尺度微观模拟,可对微米量级的氢化物沉淀、生长与体积膨胀现象进行计算,可与相同微观尺度的实验结果进行对比分析。

5) 建立 Zr-H₂O 体系反应模型,使用分子动力学方法成功模拟了界面处的锆水反应,形成 Zr-O 键,并模拟了 H 在 Zr 中的扩散行为,为原子尺度 Zr-H₂O 界面处的 Zr-H 相互作用模拟提供了一种可行的技术手段。

基金项目

大型压水堆破损燃料检测及性状分析技术研究(KZ19011083)。

参考文献

- [1] 史丽生. 锆及锆合金的吸氢[C]//中国核学会. 中国核科学技术进展报告(第二卷)——中国核学会 2011 年学术年会论文集第 4 册(核材料分卷、同位素分离分卷、核化学与放射化学分卷). 北京: 中国核学会, 2011: 8.
- [2] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京: 原子能出版社, 2000.
- [3] Suman, S., Kaleem Khan, M., Pathak, M., Singh, R.N. and Chakravartty, J.K. (2015) Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and Its Impacts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 5976-5994. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.049>
- [4] Lewis, M.B. (1984) Deuterium-Defect Trapping in Ion-Irradiated Zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, **125**, 152-159. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90542-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90542-7)
- [5] Vizcaino, P., Banchik, A.D. and Abriata, J.P. (2002) Solubility of Hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery. *Journal of Nuclear Materials*, **304**, 96-106. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00883-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00883-8)
- [6] Wang, Z.Q., Li, Y.H., Li, Z.Z., Zhou, H.B. and Lu, G.H. (2019) Investigating Behavior of Hydrogen in Zirconium by First-Principles: From Dissolution, Diffusion to the Interaction with Vacancy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **458**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.07.036>
- [7] Motta, A.T., Capolungo, L., Chen, L.Q., Cinbiz, M.N., Daymond, M.R., Koss, D.A., Lacroix, E., Pastore, G., Simon, P.C.A., Tonks, M.R., Wirth, B.D. and Zikry, M.A. (2019) Hydrogen in Zirconium Alloys: A Review. *Journal of Nuclear Materials*, **518**, 440-460. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.042>
- [8] Domain, C., Besson, R. and Legris, A. (2002) Atomic-Scale *Ab-Initio* Study of the Zr-H System: I. Bulk Properties. *Acta Materialia*, **50**, 3513-3526. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00173-8)
- [9] Olsson, P.A.T., Kese, K. and Alvarez Holston, A.M. (2015) On the Role of Hydrogen Filled Vacancies on the Embrittlement of Zirconium: An *ab initio* Investigation. *Journal of Nuclear Materials*, **467**, 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.056>
- [10] Maxwell, C.I., Torres, E. and Pencer, J. (2018) Molecular Dynamics Study of Hydrogen-Vacancy Interactions in α -Zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, **511**, 341-352. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.012>
- [11] Christensen, M., Wolf, W., Freeman, C., *et al.* (2015) Diffusion of Point Defects, Nucleation of Dislocation Loops, and Effect of Hydrogen in hcp-Zr: *Ab Initio* and Classical Simulations. *Journal of Nuclear Materials*, **460**, 82-96. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.013>
- [12] Zhu, X.Y., Lin, D.Y., Fang, J., Gao, X.Y., Zhao, Y.F. and Song, H.F. (2018) Structure and Thermodynamic Properties of Zirconium Hydrides by Structure Search Method and First Principles Calculations. *Computational Materials Science*, **150**, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.066>
- [13] Zhang, Y.F., Bai, X.M., Yu, J.G., Tonks, M.R., Noordhoek, M.J. and Phillpot, S.R. (2016) Homogeneous Hydride Formation Path in α -Zr: Molecular Dynamics Simulations with the Charge-Optimized Many-Body Potential. *Acta Materialia*, **111**, 357-365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.079>
- [14] Liu, S.J., Shi, S.Q., Huang, H. and Woo, C.H. (2002) Interatomic Potentials and Atomistic Calculations of Some Metal

- Hydride Systems. *Journal of Alloys and Compounds*, **330-332**, 64-69. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01451-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01451-7)
- [15] Noordhoek, M.J., Liang, T., Chiang, T.W., Sinnott, S.B. and Phillpot, S.R. (2014) Mechanisms of Zr Surface Corrosion Determined via Molecular Dynamics Simulations with Charge-Optimized Many-Body (COMB) Potentials. *Journal of Nuclear Materials*, **452**, 285-295. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.023>
- [16] Thuinet, L. and Besson, R. (2011) *Ab Initio* Study of Competitive Hydride Formation in Zirconium Alloys. *Intermetallics*, **20**, 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.005>
- [17] Moelans, N., Blanpain, B. and Wollants, P. (2007) An Introduction to Phase-Field Modeling of Microstructure Evolution. *Calphad*, **32**, 268-294. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.11.003>
- [18] Thuinet, L., Legris, A., Zhang, L.F. and Ambard, A. (2013) Mesoscale Modeling of Coherent Zirconium Hydride Precipitation under an Applied Stress. *Journal of Nuclear Materials*, **438**, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.034>
- [19] Thuinet, L., De Backer, A. and Legris, A. (2012) Phase-Field Modeling of Precipitate Evolution Dynamics in Elastically Inhomogeneous Low-Symmetry Systems: Application to Hydride Precipitation in Zr. *Acta Materialia*, **60**, 5311-5321. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.041>
- [20] Ma, X.Q., Shi, S.Q., Woo, C.H. and Chen, L.Q. (2002) Simulation of γ -Hydride Precipitation in bi-Crystalline Zirconium under Uniformly Applied Load. *Materials Science and Engineering: A*, **334**, 6-10. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01770-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01770-1)
- [21] Ma, X.Q., Shi, S.Q., Woo, C.H. and Chen, L.Q. (2002) Effect of Applied Load on Nucleation and Growth of γ -Hydrides in Zirconium. *Computational Materials Science*, **23**, 283-290. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(01\)00226-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(01)00226-9)
- [22] Shi, S.Q. and Xiao, Z.H. (2015) A Quantitative Phase Field Model for Hydride Precipitation in Zirconium Alloys: Part I. Development of Quantitative Free Energy Functional. *Journal of Nuclear Materials*, **459**, 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.013>
- [23] Xiao, Z.H., Hao, M.J., Guo, X.H., Tang, G.Y. and Shi, S.Q. (2015) A Quantitative Phase Field Model for Hydride Precipitation in Zirconium Alloys: Part II. Modeling of Temperature Dependent Hydride Precipitation. *Journal of Nuclear Materials*, **459**, 330-338. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.110>
- [24] Heo, T.W., Colas, K.B., Motta, A.T., *et al.* (2019) A Phase-Field Model for Hydride Formation in Polycrystalline Metals: Application to δ -Hydride in Zirconium Alloys. *Acta Materialia*, **181**, 262-277. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.047>
- [25] Bailey, J.E. (1963) Electron Microscope Observations on the Precipitation of Zirconium Hydride in Zirconium. *Acta Metallurgica*, **11**, 267-280. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90182-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90182-2)