

反应堆压力容器材料中 Ni 界面偏析对富 Cu 溶质团簇演化影响的模拟研究

冯帅帅¹, 万柳铭^{1a}, 吕沙沙², 陈良³, 李正操^{1a}

(1.清华大学 a.材料学院先进材料教育部重点实验室 b.工程物理系技术物理研究所, 北京 100084;
2.北京师范大学 核科学与技术学院射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875;
3.上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: **目的** 定量研究镍原子的界面偏析对降低团簇与基体间表面能及促进团簇形核、提升团簇数密度的贡献,以深化对反应堆压力容器溶质团簇演化过程和辐照脆化中溶质团簇机理的认识。**方法** 通过考虑Fe-Cu-Ni三元合金溶质团簇中镍原子的界面偏析,利用团簇动力学方法研究了团簇中镍原子分布对富铜溶质团簇演化的影响。**结果** 相比铜团簇,加入镍原子后的铜镍团簇自由能显著降低,团簇数密度显著提高;随团簇中镍原子界面偏析加剧,团簇自由能与团簇尺寸逐渐下降,团簇数密度先小幅上升,后下降。**结论** 镍可以促进富铜溶质团簇的形核,提升团簇的数密度,而其中镍原子的界面偏析对促进团簇形核的贡献可能有限;在团簇生长过程中,镍原子的界面偏析可能会抑制其生长,减小团簇的尺寸。

关键词: 反应堆压力容器; 辐照脆化; 溶质团簇; 团簇组分分布; 界面偏析; 团簇动力学方法

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)01-0056-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.01.009

Simulation Study on the Influence of Ni Interface Segregation on the Evolution of Cu-rich Solute Clusters in Reactor Pressure Vessel Materials

FENG Shuai-shuai¹, WAN Liu-ming^{1a}, LYU Sha-sha², CHEN Liang³, LI Zheng-cao^{1a}

(1.a. Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, b. Institute of Technical Physics, Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing

收稿日期: 2021-07-02; 修订日期: 2021-07-08

Received: 2021-07-02; Revised: 2021-07-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0702200); 国家自然科学基金(11975135)

Fund: Supported by the National Key Technologies R&D Program of China (2017YFB0702200) and the National Natural Science Foundation of China (11975135)

作者简介: 冯帅帅(1997—), 男, 硕士生, 主要研究方向为辐照缺陷演化的团簇动力学模拟。

Biography: FENG Shuai-shuai (1997—), Male, Master, Research focus: cluster dynamics simulation of irradiation defect evolution.

通讯作者: 李正操(1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为核材料多尺度模拟, 材料辐照损伤。

吕沙沙(1991—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面改性与核材料辐照损伤。

Corresponding author: LI Zheng-cao (1975—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: multi-scale computational simulation, materials radiation effect.

LYU Sha-sha (1991—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface modification of materials, nuclear materials radiation effect.

引文格式: 冯帅帅, 万柳铭, 吕沙沙, 等. 反应堆压力容器材料中 Ni 界面偏析对富 Cu 溶质团簇演化影响的模拟研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(1): 056-064.

FENG Shuai-shuai, WAN Liu-ming, LYU Sha-sha, et al. Simulation Study on the Influence of Ni Interface Segregation on the Evolution of Cu-rich Solute Clusters in Reactor Pressure Vessel Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(1): 056-064.

100875, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: This paper aims to quantitatively study the contribution of the interface segregation of nickel atoms to the reduction of the surface energy between the clusters and the matrix, the promotion of cluster nucleation, and the increase of cluster number density, in order to deepen the understanding of the evolution of solute clusters in the reactor pressure vessel and the solute clusters mechanism in the irradiation embrittlement. By considering the interface segregation of nickel atoms in solute clusters of Fe-Cu-Ni ternary alloy, cluster dynamics method was used to study the influence of the distribution of nickel atoms in the clusters on the evolution of copper-rich solute clusters. Compared with copper clusters, the free energy of copper-nickel clusters after adding nickel atoms significantly reduced, and cluster number density significantly increased; as the interface segregation of nickel atoms in the clusters intensifies, the free energy of cluster and the cluster size gradually decreased, and cluster number density first rose slightly and then dropped. Nickel can promote the nucleation of copper-rich solute clusters and increase cluster number density. Among them, the interface segregation of nickel atoms may have limited contribution to promoting cluster nucleation; during the cluster growth process, the interface segregation of nickel atoms may be inhibit its growth and reduce the cluster size.

KEY WORDS: reactor pressure vessel; irradiation embrittlement; solute cluster; cluster composition profile; interface segregation; cluster dynamics method

出于经济效益和技术可行性的综合考虑,不少国家和企业致力于延长核电机组的服役寿命。反应堆压力容器用于装载支撑堆芯和堆内构件,是防止堆内放射性物质泄漏的第三道屏障^[1-2]。中子辐照会在压力容器钢中引起一系列的微结构变化,导致其韧脆转变温度 DBTT (Ductile-Brittle Transition Temperature) 升高,产生辐照脆化效应^[3]。由于压力容器在反应堆服役期间不可更换,其安全工作的年限是影响反应堆寿命的关键^[4],因此辐照脆化成为制约反应堆在延寿过程中安全运行的关键因素之一。

引起反应堆压力容器辐照脆化的主要微观机制包括:溶质团簇、基体损伤(包括点缺陷团簇和位错环)及杂质元素在位错和晶界处的偏聚(如磷等脆性元素)^[5-7]。压力容器钢中析出的溶质团簇可以阻滞位错的运动,使得压力容器钢发生显著的硬化和脆化^[6]。这些溶质团簇主要包括富铜溶质团簇和富锰镍溶质团簇。铜在基体 α -铁中的溶解度极低,而传统压力容器钢的含铜量较高,在中子辐照下会因辐照增强扩散,形成大量的富铜溶质团簇。除铜元素外,富铜溶质团簇中还包含镍、锰、硅等合金元素^[8],具有复杂的组成成分和微观结构。

目前世界上正在运行的核电机组中,使用了许多 20 世纪七、八十年代生产的含铜量在 0.15% 以上的传统压力容器^[4,9],使得富铜溶质团簇在反应堆压力容器钢的辐照脆化中占据主导地位。因此,现代压力容器更多地采用低铜钢制造,以降低铜元素对其辐照脆化的影响。但由于在典型服役温度下,铜在基体 α -铁中的溶解度极低,这种影响仍不能完全消除。而且,由于铜的含量降低,此时镍、锰等溶质元素在辐照下的集聚行为对压力容器钢硬化和脆化的影响凸显出

来^[9],需要进一步地深入研究。

已有研究者通过三维原子探针技术 (Atom Probe Tomography, APT)、小角中子散射技术 (Small Angle Neutron Scattering, SANS) 等微结构表征手段,发现在热时效或中子辐照过程中形成的富铜溶质团簇中,镍、锰、硅等原子的分布范围比铜原子的分布范围更广,表明这些溶质元素原子很可能在团簇和基体之间的异相界面处产生了偏析^[10-14]。理论^[15]和模拟^[16]两方面的研究均支持了此观点。在机制方面,上述研究进一步认为,由于镍锰之间强烈的键合作用及镍、锰与基体铁之间较低的表面能,这些溶质元素原子的界面偏析降低了富铜溶质团簇与基体之间的表面能,从而提升了铜的形核速率与最终的团簇数密度,这正与实验中观察到的现象一致。由于 APT 等实验表征手段无法观察到团簇形核和生长的动态过程,其表征结果具有一定的不确定性,尤其是在溶质团簇尺寸较小的早期形核阶段。到目前为止,富铜溶质团簇中镍、锰、硅等元素的组分分布及相应的团簇结构对团簇形核、生长、粗化等演化过程的影响机制尚未完全明确。

对镍而言,此前实验^[17]和计算^[18]两方面的研究均表明加入团簇的镍原子易在团簇与基体之间的异相界面处发生偏析,从而降低团簇与基体之间的表面能,促进富铜溶质团簇的形核,且团簇数密度的增长超过一个数量级。然而,并非所有实验都观察到了镍原子的界面偏析,尤其是在团簇形核的早期阶段。因此,为定量研究镍原子的界面偏析对降低团簇与基体间表面能及促进团簇形核、提升团簇数密度的贡献,本研究利用团簇动力学方法,模拟了反应堆压力容器 Fe-Cu-Ni 三元合金在热时效过程中,具有不同 Cu-Ni 组分分布的富铜溶质团簇随时间的演化情况。

1 研究方法

从考虑原子间相互作用的原子尺度出发到包含缺陷长时演化的介观体系再到关注材料宏观性能的宏观体系,相应的模拟方法组成了多尺度模拟方法框架^[19],其中包括第一性原理(First Principle)、分子动力学(Molecular Dynamics, MD)、速率理论(Rate Theory)、动力学蒙特卡罗(Kinetic Monte Carlo, KMC)、位错动力学(Dislocation Dynamics, DD)、有限元(Finite Element, FE)等方法。

团簇动力学方法(Cluster Dynamics, CD)在多尺度模拟方法框架中属介观模拟方法,可以横跨四个数量级的尺度大小^[20],非常适用于模拟材料中原子或点缺陷及其团簇的集聚行为和演化过程。由于假设团簇均匀分布且所有反应过程在时间和空间上均连续,忽略了团簇之间的空间关联性,所以与KMC等方法相比,团簇动力学方法具有较低的计算机CPU和内存消耗,计算效率高,是目前几乎唯一可行的模拟材料中原子团簇长时演化的方法^[9,21]。

在团簇动力学中,团簇的演化被视为一系列连续的化学反应过程^[21-22]:通过吸收和释放可移动的单体,固溶体中的团簇实现尺寸和数密度的演化。并用一系列化学动力学微分方程(即主方程, Master Equation^[22])描述团簇随时间的形核、生长和粗化等演化过程。求解主方程即可得到团簇浓度随时间的演化情况,再通过对团簇浓度的一系列矩运算可进一步得到团簇尺寸和团簇数密度等特征物理量随时间的演化情况。

1.1 团簇动力学模型

团簇动力学方法在应用于 α -铁基固溶体材料中溶质原子团簇析出的研究时,通常需要包含以下基本假设^[9,21,23-24]:1)在整个固溶体体系中,只有铜、镍等溶质原子单体可以移动并参与反应,溶质团簇不具有移动性;2)可移动的铜、镍等溶质原子单体通过空位机制扩散,且扩散速率保持恒定;3)忽略溶质元素与基体元素在原子体积上的差异,一律取为 α -铁的原子体积;4)所形成的溶质团簇呈球形,以减小团簇和基体之间的晶格错配^[5],且团簇中不包含基体元素铁;5)溶质团簇的结构与基体 α -铁的结构相谐,均为体心立方(body-centered cubic, bcc)晶体结构,因此,溶质团簇的晶格常数与基体 α -铁的晶格常数一致。

本研究的研究对象是反应堆压力容器三元合金Fe-Cu-Ni,其中可移动并参与反应的溶质单体为铜、镍原子,根据前人工作^[9,21-24],其主方程式为:

$$\frac{dc_{(n,p)}}{dt} = (\beta_{(n-1,p)}^{(1,0)}c_{(n-1,p)} + \alpha_{(n+1,p)}^{(1,0)}c_{(n+1,p)}) - (\beta_{(n,p)}^{(1,0)} + \alpha_{(n,p)}^{(0,1)})c_{(n,p)} + (\beta_{(n,p-1)}^{(0,1)}c_{(n,p-1)} + \alpha_{(n,p+1)}^{(0,1)}c_{(n,p+1)}) - (\beta_{(n,p)}^{(0,1)} + \alpha_{(n,p)}^{(0,1)})c_{(n,p)},$$

$$0 \leq n \leq n_{\max}, 0 \leq p \leq p_{\max} \quad (1)$$

式中: $c_{(n,p)}$ 为团簇 (n,p) 的浓度; n, p 分别是团簇中铜、镍原子的个数; $\beta_{(n,p)}^{(1,0)}$ 和 $\beta_{(n,p)}^{(0,1)}$ 是团簇 (n,p) 分别对铜、镍原子的单体吸收系数; $\alpha_{(n,p)}^{(1,0)}$ 和 $\alpha_{(n,p)}^{(0,1)}$ 是团簇 (n,p) 分别对铜、镍原子的单体释放系数; (n_{\max}, p_{\max}) 为团簇在演化过程中的最大尺寸,由经验规则或与实验结果对比确定。

团簇 (n,p) 对单体 (i,j) 的单体吸收系数和单体释放系数的表达式如下:

$$\beta_{(n,p)}^{(i,j)} = \frac{4\pi}{\Omega} (R_{(n,p)} + R_{(i,j)}) D_{(i,j)} c_{(i,j)} \quad (2)$$

$$\alpha_{(n,p)}^{(i,j)} = \frac{4\pi}{\Omega} (R_{(n-i,p-j)} + R_{(i,j)}) D_{(i,j)} \exp\left(-\frac{F_{(n-i,p-j)} + F_{(i,j)} - F_{(n,p)}}{kT}\right) \quad (3)$$

式中: $R_{(n,p)}$ 为团簇 (n,p) 的球形半径; $D_{(i,j)}$ 为溶质原子单体在基体 α -铁中的扩散速率,同样可根据实验值或拟合结果确定; $F_{(n,p)}$ 为团簇 (n,p) 的自由能。

将单体释放系数 $\alpha_{(n,p)}^{(i,j)}$ 和单体吸收系数 $\beta_{(n,p)}^{(i,j)}$ 代入式(1),再补充边界约束及初值条件,即可对式(1)进行数值求解。而要得出单体释放系数的具体数值,还需要获得团簇自由能 $F_{(n,p)}$ 的具体表达式。团簇动力学方法对出现在指数项中的自由能大小十分敏感^[22],使得其成为团簇动力学模型中的关键物理参数。

1.2 团簇自由能模型

团簇自由能表征了给定微粒数目、体积及温度下系统的平衡能态,这个关键性的物理量在很大程度上决定了团簇动力学方法的准确度和可靠性^[25]。

基体 α -铁中的铜原子和镍原子在晶体结构、晶格常数及电负性等性质上具有一致性,且在本研究所设定的450℃的温度下二者完全互溶,因此可以将其视作某元素X的两种同位素^[9]。基于这一假定,再由统计热力学理论,二元团簇 Cu_nNi_p 的自由能 $F_{(n,p)}$ 与一元团簇 X_{n+p} 的自由能 F_{n+p}^{X} 之间的关系如下:

$$F_{(n,p)} = -kT \frac{(n+p)!}{n!p!} + F_{n+p}^{\text{X}} \quad (4)$$

F_{n+p}^{X} 的大小不仅与团簇 X_{n+p} 中所含铜镍原子的个数有关,而且还与铜镍组分原子的分布有关。以下从铜镍组分原子完全均匀分布的简单情形出发,推导出较为复杂的考虑到镍原子界面偏析的核壳分布下的 F_{n+p}^{X} 。

1.2.1 完全均匀分布情形

镍原子分布的平面如图1a所示,在一元团簇 X_{n+p}

中，铜、镍原子呈完全均匀分布状态。在此情形下，一元团簇 X_{n+p} 的表面是铜原子和镍原子的均匀组合。因此，其自由能可由两种同位素组分各自对应的单溶质一元团簇的自由能加权平均而得，如图 1b 所示，得表达式如下：

$$F_{n+p}^X = \frac{nF_{n+p}^{Cu} + pF_{n+p}^{Ni}}{n+p} \quad (5)$$

式中： F_{n+p}^{Cu} 和 F_{n+p}^{Ni} 分别指一元铜团簇和一元镍团簇在 $n+p$ 大小时的自由能。

一元团簇自由能模型表达式如下：

$$F_n = 4\pi R_n^2 \sigma \left(1 - \frac{R_s}{R_n} \right), n \geq 1 \quad (6)$$

式中： R_n 为团簇的球形半径； σ 为表面自由能。

$$\sigma = 1.08 \frac{k}{a^2} (T_c - T) \quad (7)$$

式中： a 为晶格常数，根据团簇动力学的假设取为基体 α -铁的晶格常数； T_c 为临界温度，其定义如下， c_1^{eq} 为溶质原子在基体 α -铁中的溶解度：

$$T_c = -\frac{T \ln c_1^{eq}}{2} \quad (8)$$

R_s 的定义为：

$$R_s = R_1 \left(1 - \frac{-kT \ln c_1^{eq}}{4\pi R_1^2 \sigma} \right) \quad (9)$$

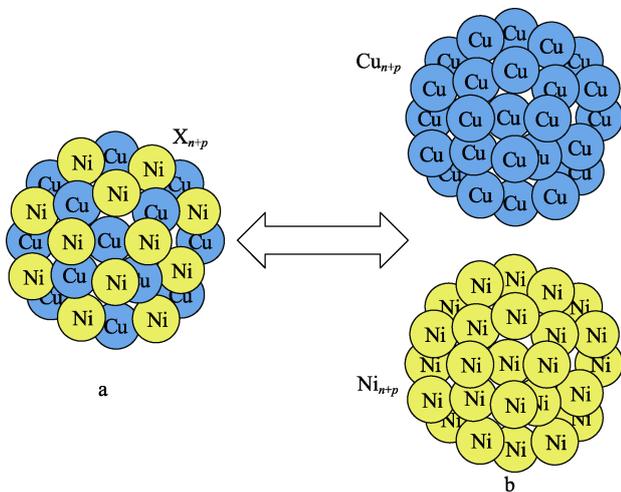


图 1 铜镍原子完全均匀分布时的原子分布及自由能等效求解

Fig.1 The distribution of atoms and equivalent solving of free energy while copper and nickel atoms are completely uniformly distributed

1.2.2 核壳分布情形

如前所述，在铜镍二元团簇 Cu_nNi_p 中，镍原子的平均分布范围比铜原子更广，这意味着其原子分布并非完全均匀分布，APT 实验中采用 Proxigram 方法测定的组分分布图可以很好地证明这一点^[26]。

参考其测定结果，出于简便性的考虑，可作出以

下假设：1)由于镍原子的界面偏析，铜镍二元团簇 Cu_nNi_p 在结构上呈核壳分布 (Core Shell Structure)，壳的厚度与整个团簇半径的比值为 ϕ_0 ；2)镍原子完全分布在球壳中，且与部分铜原子均匀混合；3)其余部分铜原子完全占据球核。基于以上假设，做出铜镍原子分布的平面示意图，如图 2 所示。根据 ϕ_0 的定义 ($\phi_0=r_1/r_2$)，不难得出： $\phi_0=1$ 时，团簇中所有铜镍原子均匀混合，整个团簇模型回到完全均匀分布的情形。因此，这一模型相比之前的模型更具有普遍性。

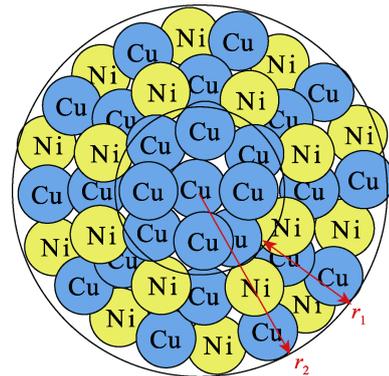


图 2 铜镍原子核壳分布时的一元团簇 X_{n+p} 中原子分布的平面示意

Fig.2 Schematic plan view of the distribution of atoms in unary cluster X_{n+p} where copper and nickel are distributed in core-shell structure

在这一原子分布下求解一元团簇 X_{n+p} 的自由能，需要考虑此时团簇中的两个表面：核壳之间的界面以及整个团簇与基体之间的界面。对前者而言，是 Cu-Cu 界面和 Cu-Ni 界面的均匀混合。由于铜、镍原子之间完全互溶，且与铜相比，450 °C 下，镍在基体 α -铁中的溶解度要高两个数量级^[9]，析出的镍含量较少，在整个团簇中所占比例也较低。因此，可以忽略 Cu-Cu 界面和 Cu-Ni 界面的表面能对整个团簇自由能的贡献，一元团簇 X_{n+p} 的自由能仅考虑铜镍原子均匀混合的球壳与基体之间的界面，如图 3a 所示。

为求解球壳部分的自由能，需要将球壳扩展为完整的球形。为保证团簇性质不发生变化，在球核中补充原子时，应补充适当数量的铜镍原子，使得铜镍原子的分布情形与球壳处相同，即球核处铜镍原子的数量比应与球壳处的相同。球壳拓展后，等效一元团簇的平面如图 3b 所示，等效团簇中铜镍原子各自的总数为：

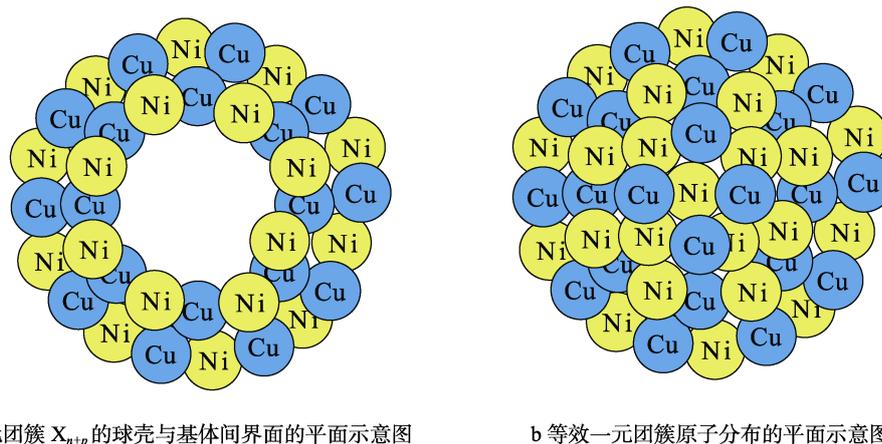
$$n' = (n+p) - \frac{p}{1-(1-\phi_0)^3} \quad (10)$$

$$p' = \frac{p}{1-(1-\phi_0)^3}$$

将 n' 、 p' 代入式 (4) 即可得 Cu_nNi_p 团簇在铜镍原子核壳分布下的自由能表达式。

1.3 模型有效性分析

本研究使用 Wolfram Mathematica 软件编译主方

a 一元团簇 X_{n+p} 的球壳与基体间界面的平面示意图

b 等效一元团簇原子分布的平面示意图

图3 一元团簇 X_{n+p} 的球壳与基体间界面及等效团簇原子分布

Fig.3 The interface between spherical shell of unary cluster X_{n+p} and the matrix and atom distribution in equivalent unary cluster: a) Schematic plan view of the interface between spherical shell of unary cluster X_{n+p} and the matrix; b) Schematic plan view of atom distribution in equivalent unary cluster

程微分方程组及其约束边界与初值条件,然后利用软件自带的微分方程求解工具对方程进行数值求解,最后对求解结果进行可视化处理及分析。团簇动力学模型、团簇自由能模型及程序中使用到的主要参数、变量及其相应说明见表1。

其中铜原子和镍原子在基体 α -铁中的单体扩散速率属拟合参数,需要根据理论或实验结果进行确定。Liu等^[27]通过APT技术对反应堆压力容器三元模

型合金 Fe-0.5%Cu-0.8%Ni 在 450 °C 热时效过程中富铜溶质团簇随时间的演化情况进行了定量分析,其测得的团簇尺寸和数密度等结果可用于与二维团簇动力学模型的模拟结果进行比较,以确定拟合参数并分析模型的有效性,比较结果如图4所示。其中,实线代表团簇动力学的模拟结果,离散点代表APT的实验数据。值得说明的是,确定拟合参数与分析模型有效性所采用的是不同的APT实验数据。

表1 模型与程序中的主要参数
Table 1 The main parameters in the model and program

参数	符号	取值	备注	
初始铜浓度(质量分数)	C_{initwt}	0.5%	条件参数	
初始镍浓度(质量分数)	N_{initwt}	0.8%		
绝对温度	T	723 K		
铜原子质量	m_{Cu}	63.546 g/mol	取自 Wikipedia	
镍原子质量	m_{Ni}	58.693 g/mol		
铁原子质量	m_{Fe}	55.845 g/mol		
玻尔兹曼常数	k	1.38×10^{-23} J/K		
气体常数	R_{cal}	1.987 Cal/(K·mol)		
bcc 铁原子体积	Ω	1.18×10^{-29} m ³		取自文献[28-29]
bcc 铁晶格常数	a	0.287 nm		
铜单体扩散系数	$D_{(1,0)}$	8.0×10^{-4} nm ² /s		与 APT 实验数据对比后的拟合参数
镍单体扩散系数	$D_{(0,1)}$	1.0×10^{-4} nm ² /s		
450 °C 时铜在铁中的溶解度极限	c_{Cu}^{eq}	0.026%		从文献[30]推导得出
450 °C 时镍在铁中的溶解度极限	c_{Ni}^{eq}	5.8%	取自 Fe-Ni 二元相图	
求解时间范围	m_{max}	225 h	参考 APT 实验与其他理论	
铜、镍平均团簇尺寸限值	NoC, NoN	1600, 200	参考 APT 实验	

富铜溶质团簇的尺寸、数密度分别反映了团簇的生长、形核情况。计算得出的平均团簇球形半径、团簇数密度与 APT 实验的对比结果如图 4a、4b 所示,实验数据来自文献[27]。

在团簇动力学模型中, ϕ_0 取为 1, 代表富铜溶质

团簇中引入的镍原子与铜原子均匀混合,此时不存在镍原子的界面析出。团簇动力学模拟结果基本处于实验数据的合理范围内,验证了本研究所构建的团簇动力学模型的有效性。进一步考虑镍原子的界面析出,根据不同组分原子分布(对应于不同的 ϕ_0 值)调整

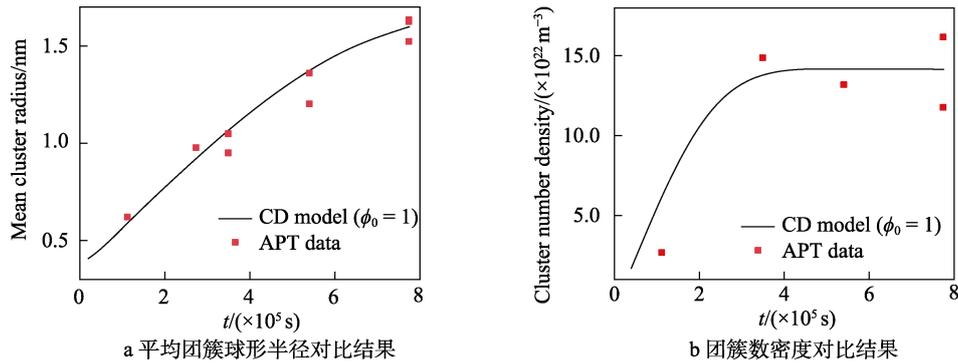


图 4 Fe-0.5%Cu-0.8%Ni 中富铜溶质团簇演化的团簇动力学模拟结果与三维原子探针实验数据对比

Fig.4 Cluster dynamics simulation results of evolution of copper-rich solute clusters in Fe-0.5%Cu-0.8%Ni compared with experimental data of three-dimensional atom probe: a) is the comparison result of the mean cluster spherical radius; b) is the comparison result of the cluster number density

团簇的自由能，然后利用团簇动力学模型研究镍原子的界面偏析对团簇数密度和尺寸的影响，以分析其对团簇形核、生长等演化过程的作用。

2 结果和讨论

2.1 团簇自由能随 ϕ_0 的演化

根据团簇自由能模型，计算典型尺寸下铜镍团簇及相对应的铜团簇的自由能随 ϕ_0 值的变化并进行对比，结果如图 5 所示。图中曲线为不同 ϕ_0 值下铜镍团簇的

自由能，直线为含有相同铜原子数的铜团簇的自由能。

从图 5 中可以看出，相对于铜团簇自由能，加入镍原子后的铜镍团簇自由能显著降低；随着 ϕ_0 的减小，镍原子的界面偏析加剧，团簇自由能进一步降低。根据团簇动力学模型中自由能与表面能的关系，团簇自由能的降低同时意味着团簇表面能的降低，这与理论计算^[15,31,32]及实验^[11,14]的结论一致，从而验证了本研究构建的团簇自由能模型的有效性。值得注意的是，团簇自由能在 $\phi_0=1$ 到 $\phi_0=0.6$ 之间的变化非常小，相差不超过 10%。

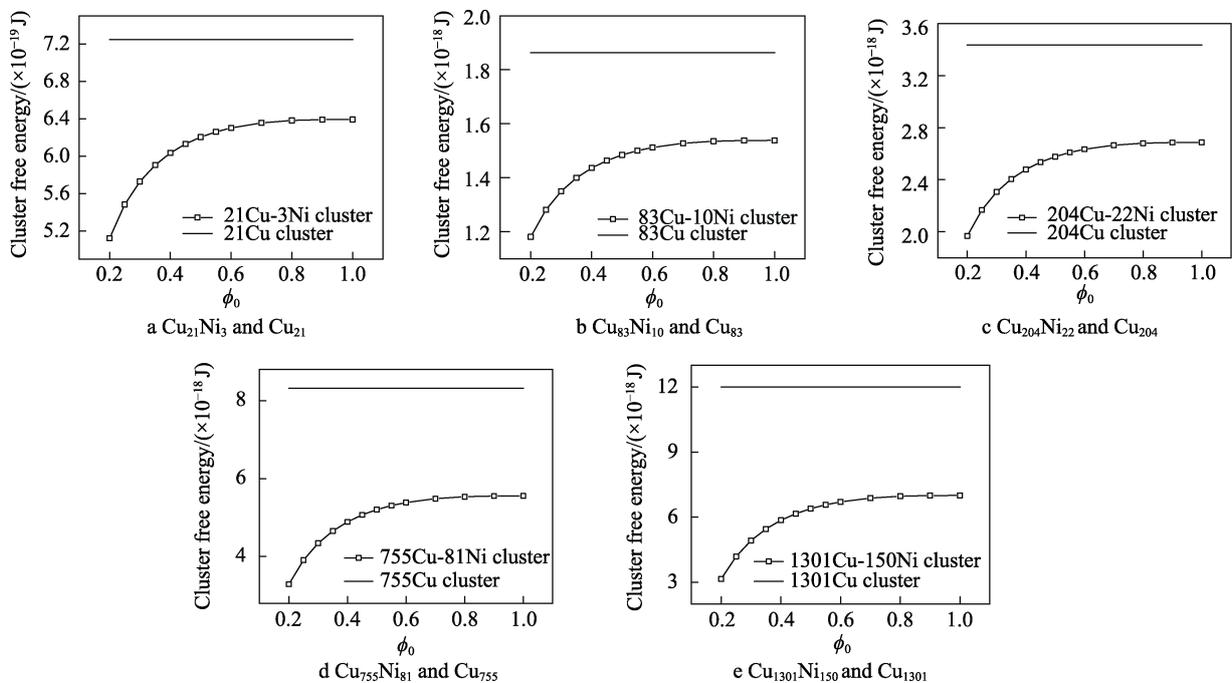


图 5 典型尺寸下铜镍团簇自由能与相对应的铜团簇自由能随 ϕ_0 的变化

Fig.5 Dependence of the free energy of copper-nickel clusters and corresponding copper clusters with ϕ_0 in typical sizes

进一步对比不同尺寸团簇的自由能降低程度，作出图 5 中五个典型尺寸下铜镍团簇自由能相对于铜团簇自由能降低的比例，如图 6a 所示。随着团簇的

生长，自由能降低比例逐渐上升，与 Styman 等人^[14]通过实验观察和计算得到的结论一致。以稳态时的 (1301,150)铜镍团簇为例，团簇自由能降低比例约为

42%。对更多典型尺寸下团簇自由能平均降低比例与团簇尺寸关系的拟合分析表明,团簇自由能平均降低

比例与团簇尺寸之间存在良好的线性关系,拟合优度 R^2 达到了 0.983, 拟合效果如图 6b 所示。

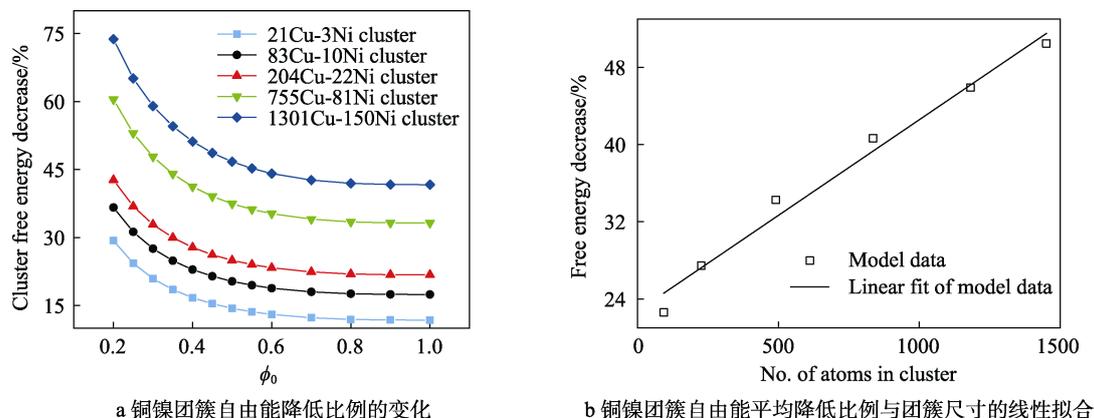


图 6 典型尺寸下铜镍团簇相对于铜团簇自由能降低的比例随 ϕ_0 的变化及其平均降低比例与团簇尺寸的线性拟合
Fig.6 Change of free energy reduction ratio of copper-nickel clusters relative to copper clusters in typical sizes with ϕ_0 and linear fitting between average reduction ratio of the free energy and cluster size: a) change of free energy reduction ratio of copper-nickel clusters; b) linear fitting between average reduction ratio of the free energy of copper-nickel clusters and cluster size

镍的引入降低了团簇自由能,从构建的团簇自由能模型来看,主要是因为镍在基体 α -铁中溶解度较高,自由能较低;从团簇结构来看,主要是因为镍原子的加入减小了团簇因晶格错配所引起的表面应力和表面能^[26]。镍原子的界面析出,进一步降低了团簇自由能,从模型来看,主要是因为界面析出后的组分分布中具有较低自由能的镍原子的比例增大,导致其对团簇自由能的降低作用进一步加强;从团簇原子与基体原子的键合来看,Cu-Fe 键合具有强烈的排斥作用,Cu-Ni 键合具有微弱的吸引作用^[26],因此镍原子界面偏析后,部分 Cu-Fe 键合被 Cu-Ni 键合取代,从而降低了团簇与基体间的表面能。

2.2 团簇数密度的演化

为定量确定镍原子的界面偏析在团簇演化过程中对团簇数密度的影响,模拟了不同 ϕ_0 值下团簇数密度随时间的演化情况,结果如图 7 所示。图 7a 中,黑色实线代表铜团簇的演化情况,在 $\phi_0=1$ 到 $\phi_0=0.45$ 之间,铜镍团簇的数密度始终高于铜团簇的数密度,说明在此范围内镍原子对团簇形核具有促进作用。其中,当 ϕ_0 从 $\phi_0=1$ (完全均匀分布) 逐渐下降,镍原子界面偏析程度逐渐上升,团簇数密度有小幅上升,并在 $\phi_0=0.6$ 时达到最大值。但相比 $\phi_0=1$ 时的团簇数密度, $\phi_0=0.6$ 时的团簇数密度仅提高了 4%,这与团簇自由能在这一区间下降不超过 10%的结果一致。

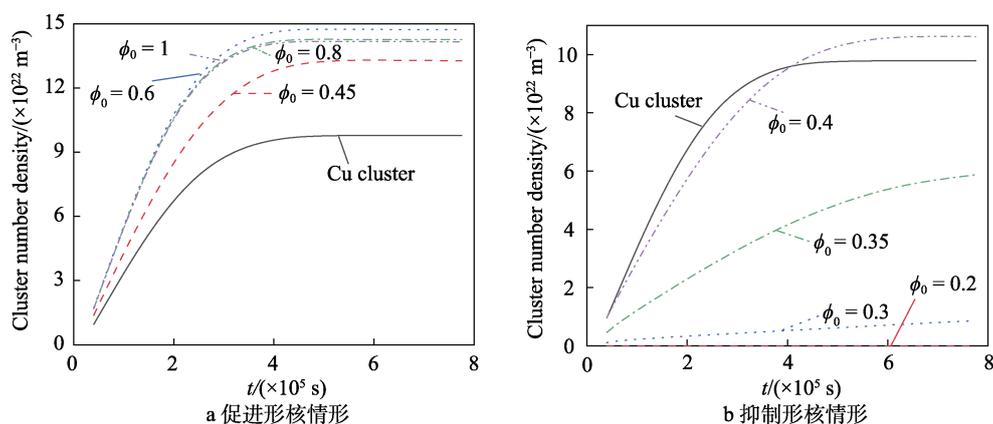


图 7 不同程度镍原子界面偏析情况下团簇数密度的演化

Fig.7 Evolution of cluster number density with different degrees of nickel atom interface segregation: a) is the case of promoting nucleation; b) is the case of inhibiting nucleation

从界面偏析后的组分分布考虑,随着 ϕ_0 的下降,在镍原子数相同的情况下,分布在更靠近表面的镍原子数增多,由于前述 Cu-Fe 键合与 Cu-Ni 键合的差异,团簇与基体间的表面能降低,从而促进了形核。但根

据模拟结果,在 $\phi_0=1$ 到 $\phi_0=0.6$ 之间,团簇自由能的下降和团簇数密度的提升程度都很小,说明尽管这一范围内的镍原子界面偏析通过影响团簇内的原子键合降低了团簇自由能、提高了团簇数密度,但其作用

均有限;与之相比,最开始镍原子的引入通过减小晶格错配降低团簇自由能发挥了更主要的作用,因而对促进形核也产生了更重要的影响。

当 ϕ_0 从 0.6 进一步下降,镍原子的界面偏析程度进一步增强时,团簇自由能继续下降,但团簇数密度也转而开始下降,镍原子对团簇形核的促进作用逐渐减弱。过渡到图 7b 时,铜镍团簇的数密度开始低于铜团簇的数密度,镍原子界面偏析程度较高,开始抑制团簇形核。从团簇自由能模型考虑,当 ϕ_0 值较小时,从球壳扩展为等效球形团簇时需要添加较多的镍原子,而镍原子在基体 α -铁中的溶解度较高,均匀形核的条件更高^[9],因此不容易形成团簇,加之铜镍间键合的吸引作用及铜镍完全互溶等因素,使得铜的形核被抑制。

故引入镍原子并产生镍原子的界面偏析后,一方面,团簇自由能下降,从而促进团簇形核;另一方面,随着偏析加剧,等效团簇中镍原子数相对增加,且在 ϕ_0 较小时增加更多,导致镍原子对形核的抑制作用也在增强。因而随着 ϕ_0 的下降,镍对富铜溶质团簇形核的两种作用此消彼长,在 ϕ_0 较大时表现为促进作用,在 ϕ_0 较小时则为抑制作用。相对镍原子的界面偏析,镍原子的引入在促进团簇形核方面发挥了更主要的作用。

2.3 团簇尺寸的演化

不同 ϕ_0 值下的平均团簇半径随时间的演化情况如图 8 所示。相对于铜团簇的平均团簇半径,引入镍原子后铜镍团簇的平均团簇半径略有减小;随着镍原子界面偏析程度的提高,平均团簇半径进一步减小,相对于 $\phi_0=1$ (完全均匀分布) 时的平均团簇半径, $\phi_0=0.35$ 时的平均团簇半径减小了 23%,而 $\phi_0=0.25$ 时,团簇生长已十分缓慢。

根据团簇数密度的演化情况,当 ϕ_0 较大时,铜镍团簇的数密度相对于铜团簇的数密度有所提升,根

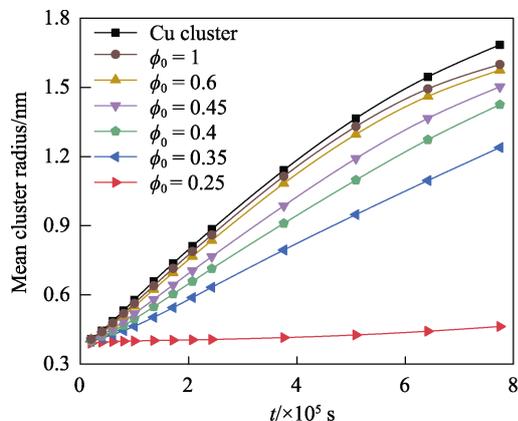


图 8 不同程度镍原子界面偏析情况下平均团簇半径的演化

Fig.8 Evolution of mean cluster radius with different degrees of nickel atom interface segregation

据溶质守恒定律,相应的平均团簇半径自然会减小。但当 ϕ_0 较小时,团簇数密度下降,平均团簇半径却仍然减小,说明镍原子的界面偏析对团簇的生长产生了抑制作用。

考察本研究中构造的团簇自由能模型,当 ϕ_0 取值逐渐减小时,等效球形团簇中镍原子数增多,镍原子不易形成团簇,因此团簇中的原子总数相对减少,平均团簇半径随之减小,即镍原子的界面偏析抑制了团簇生长。 ϕ_0 越小,增加的镍原子数越多,抑制作用越强,平均团簇半径自然减小得更多。故加入团簇的镍原子在富铜溶质团簇中均匀分布时,其对团簇生长的抑制作用最小,团簇尺寸略微下降;当镍原子逐渐产生界面偏析时,其对团簇生长的抑制作用逐渐增强。

3 结论

1) 文中所构建的团簇自由能模型再现了团簇自由能随团簇中镍原子界面偏析程度的增强而逐渐下降的行为,且团簇自由能降低的平均比例与平均团簇尺寸之间具有良好的线性关系。

2) 镍可以促进富铜溶质团簇的形核,体现为团簇数密度的提升,而团簇中镍原子的界面偏析对促进团簇形核的贡献可能有限。

3) 在团簇生长过程中,镍原子的界面偏析可能会抑制其生长,从而减小团簇的尺寸。

在未来的研究中,还需要考虑锰、硅、磷等溶质元素的析出,以及辐照条件下反应堆压力容器模型合金中空位和间隙原子点缺陷及其团簇的集聚和演化规律,从而获得更为准确的溶质原子扩散速率。在这两方面工作的基础上,通过二者的结合,实现对辐照条件下溶质团簇演化过程的模拟,从而更深入地认识辐照脆化中溶质团簇的机理,更好地服务于反应堆研发、维护与延寿等工作。

参考文献:

- [1] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. LIU Jian-zhang. Nuclear Structure Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 周明胜, 田民波, 戴兴建. 核材料与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2017. ZHOU Ming-sheng, TIAN Min-bo, DAI Xing-jian. Nuclear Material and Application[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2017.
- [3] EASON E D, ODETTE G R, NANSTAD R K, et al. A Physically Based Correlation of Irradiation-Induced Transition Temperature Shifts for RPV Steels[R]. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 2007.
- [4] 吕铮. 核反应堆压力容器的辐照脆化与延寿评估[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 777-783.

- LYU Zheng. Radiation-Induced Embrittlement and Life Evaluation of Reactor Pressure Vessels[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(7): 777-783.
- [5] 李正操, 陈良. 核能系统压力容器辐照脆化机制及其影响因素[J]. *金属学报*, 2014, 50(11): 1285-1293.
LI Zheng-cao, CHEN Liang. Irradiation Embrittlement Mechanisms and Relevant Influence Factors of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(11): 1285-1293.
- [6] FUKUYA K. Current Understanding of Radiation-Induced Degradation in Light Water Reactor Structural Materials[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2013, 50(3): 213-254.
- [7] ODETTE G R, LUCAS G E. Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessels[J]. *JOM*, 2001, 53(7): 18-22.
- [8] GLADE S C, WIRTH B D, ODETTE G R, et al. Positron Annihilation Spectroscopy and Small Angle Neutron Scattering Characterization of Nanostructural Features in High-Nickel Model Reactor Pressure Vessel Steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 351(1-3): 197-208.
- [9] 陈良. 反应堆压力容器材料中溶质析出的团簇动力学模型研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
CHEN Liang. Solute Clustering in Reactor Pressure Vessel Model Alloys: A Cluster Dynamics Modelling[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [10] ODETTE G R, LUCAS G E. Recent Progress in Understanding Reactor Pressure Vessel Steel Embrittlement[J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1998, 144(1-4): 189-231.
- [11] ISHEIM D, GAGLIANO M S, FINE M E, et al. Interfacial Segregation at Cu-Rich Precipitates in a High-Strength Low-Carbon Steel Studied on a Sub-Nanometer Scale[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(3): 841-849.
- [12] MILLER M K, RUSSELL K F. Embrittlement of RPV Steels: An Atom Probe Tomography Perspective[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 371(1-3): 145-160.
- [13] HYDE J M, SHA G, MARQUIS E A, et al. A Comparison of the Structure of Solute Clusters Formed during Thermal Ageing and Irradiation[J]. *Ultramicroscopy*, 2011, 111(6): 664-671.
- [14] STYMAN P D, HYDE J M, WILFORD K, et al. Characterisation of Interfacial Segregation to Cu-Enriched Precipitates in Two Thermally Aged Reactor Pressure Vessel Steel Welds[J]. *Ultramicroscopy*, 2015, 159: 292-298.
- [15] ZHANG C, ENOMOTO M. Study of the Influence of Alloying Elements on Cu Precipitation in Steel by Non-Classical Nucleation Theory[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(16): 4183-4191.
- [16] AL-MOTASEM A T, POSSELT M, BERGNER F. Nanoclusters in BCC-Fe Containing Vacancies, Copper and Nickel: Structure and Energetics[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 418(1-3): 215-222.
- [17] JIAO Z B, LUAN J H, ZHANG Z W, et al. Synergistic Effects of Cu and Ni on Nanoscale Precipitation and Mechanical Properties of High-Strength Steels[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(16): 5996-6005.
- [18] BONNY G, PASIANOT R C, CASTIN N, et al. Ternary Fe-Cu-Ni Many-Body Potential to Model Reactor Pressure Vessel Steels: First Validation by Simulated Thermal Annealing[J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89(34-36): 3531-3546.
- [19] WIRTH B D, ODETTE G R, MARIAN J, et al. Multiscale Modeling of Radiation Damage in Fe-Based Alloys in the Fusion Environment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 103-111.
- [20] 赵哲. 晶粒尺寸对材料辐照损伤影响的团簇动力学模拟[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
ZHAO Zhe. Cluster Dynamics Simulation of Effects of Grain Size on the Radiation Damage in Materials[D]. Hefei: Anhui University, 2017.
- [21] BARBU A, CLOUET E. Cluster Dynamics Modeling of Materials: Advantages and Limitations[J]. *Solid State Phenomena*, 2007, 129: 51-58.
- [22] CLOUET E. Modeling of Nucleation Processes[EB/OL]. [2010].
- [23] CHRISTIEN F, BARBU A. Modelling of Copper Precipitation in Iron during Thermal Ageing and Irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 324(2-3): 90-96.
- [24] GOLUBOV S I, OSETSKY Y N, SERRA A, et al. The Evolution of Copper Precipitates in Binary Fe-Cu Alloys during Ageing and Irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 226(1-2): 252-255.
- [25] LEPINOUX J. Modelling Precipitation in Binary Alloys by Cluster Dynamics[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(4): 1086-1094.
- [26] CHEN Liang, NISHIDA K, MURAKAMI K, et al. Effects of Solute Elements on Microstructural Evolution in Fe-Based Alloys during Neutron Irradiation Following Thermal Ageing[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 498: 259-268.
- [27] LIU Li. Effects of Solute Elements on Hardening and Microstructural Changes of Thermally-Aged RPV Model Alloys Using Three-Dimensional Atom Probe[D]. Tokyo: The University of Tokyo, 2011.
- [28] KOHLHAAS R, DUNNER P, SCHMITZP N. Über Die Temperaturabhängigkeit Der Gitterparameter Von Eisen Kobalt Und Nickel Im Bereich Hoher Temperaturen[J]. *Zeitschrift Fur Angewandte Physik*, 1967, 23(4): 245.
- [29] KE Hui-bin, WELLS P, EDMONDSON P D, et al. Thermodynamic and Kinetic Modeling of Mn-Ni-Si Precipitates in Low-Cu Reactor Pressure Vessel Steels[J]. *Acta Materialia*, 2017, 138: 10-26.
- [30] MATHON M H, BARBU A, DUNSTETTER F, et al. Experimental Study and Modelling of Copper Precipitation under Electron Irradiation in Dilute FeCu Binary Alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 245(2-3): 224-237.
- [31] SEKO A, ODAGAKI N, NISHITANI S R, et al. Free-Energy Calculation of Precipitate Nucleation in an Fe-Cu-Ni Alloy[J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(7): 1978-1981.
- [32] SEKO A, NISHITANI S R, TANAKA I, et al. First-Principles Calculation on Free Energy of Precipitate Nucleation[J]. *Calphad*, 2004, 28(2): 173-176.