

Ar⁺辐照 Hastelloy C276 显微结构演化 多尺度模拟研究及实验验证

贺新福¹, 郭立平², 吴石¹, 杨鹏¹, 杨文¹

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 武汉大学 物理系, 湖北 武汉 430072)

摘要:采用分子动力学结合团簇动力学研究了 Hastelloy C276 Ni 基合金在 Ar⁺ 辐照(室温, 约 10 dpa)下的显微结构演化机理, 开发了多尺度模拟程序 Radieff, 利用 Radieff 模拟了在 Ar⁺ 辐照下 C276 中间位错环和孔洞的形核、长大过程。在武汉大学串列加速器-离子注入机-透射电镜一体化联机装置上开展了 115 keV Ar⁺ 辐照 C276 验证实验, 采用一体化联机透射电镜观察了辐照缺陷尺寸及形貌。不同辐照剂量下位错环尺寸模拟结果与实验结果吻合很好。

关键词:多尺度模拟; 串列加速器-离子注入机-透射电镜一体化联机装置; 显微结构

中图分类号: TL341; O469; TG142.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6931(2012)02-0129-04

Multiscale Modeling and Experiment Validation of Microstructure Evolution Induced by Ar⁺ Irradiation in Hastelloy C276

HE Xin-fu¹, GUO Li-ping², WU Shi¹, YANG Peng¹, YANG Wen¹

(1. *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;*

2. Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The microstructure evolution induced by Ar⁺ irradiation (room temperature, about 10 dpa) in nickel based alloy Hastelloy C276 was studied using molecular dynamics and cluster dynamics, and a multiscale modeling code Radieff was constructed based on rate theory. The nucleation and growth of interstitial dislocation loops and void were studied by Radieff code. C276 was irradiated by 115 keV Ar⁺ at room temperature as validation experiment using transmission electron microscope (TEM)-implanter/accelerator interface facility at Wuhan University, and the microstructure evolution was observed by TEM. The size of dislocation loops simulated by Radieff is in good agreement with experiment.

Key words: multiscale modeling; TEM-implanter/accelerator interface facility; microstructure

超临界水冷堆(SCWR)系统技术是第四代反应堆国际论坛选定的6种候选堆型之一。由

于 SCWR 具有效率高、功率大、经济性好、燃料利用率高、技术继承性好等突出优点, 已越来越

受到国际上的关注与重视。SCWR 的运行温度约 500 °C,热堆的辐照剂量为 15 dpa,远高于目前广泛使用的堆型^[1]。由于 SCWR 严酷的运行工况,SCWR 对堆内构件的辐照性能提出了更高的要求。镍基合金在目前运行的压水堆(PWR)中有重要的应用,它也被认为是 SCWR 堆内高温构件最有希望被采用的结构材料之一。相对于奥氏体钢和铁素体/马氏体钢,在高辐照剂量下 Ni 基合金的辐照性能研究报道很少。因此,针对 Ni 基合金在高辐照剂量下的辐照性能研究是 SCWR 研究的一项重要内容。本文将采用辐照损伤多尺度模拟方法结合武汉大学串行加速器-离子注入机-透射电镜一体化联机装置^[2] 研究室温下 Ar⁺ 辐照 Ni 基合金 C276 显微结构演化过程,研究结果将为 Ni 基合金辐照性能评估提供参考依据。

1 显微结构演化计算模型

1.1 计算模型

辐照过程中入射粒子与材料中的晶格原子发生碰撞,导致原子离位,在温度的作用下,大部分离位原子通过热振动与空位复合。存活的间隙原子和空位在温度的作用下发生扩散、聚集;同时,存活的间隙原子和空位也会与材料基体中的固有缺陷如位错网、晶界、相界和自由表面发生相互作用。随辐照剂量的增加,存活的缺陷通过长时间的相互作用聚集成团形成位错环和孔洞。

对辐照过程中产生的点缺陷(空位及自间隙原子),其浓度随时间演化可表示为:

$$\begin{aligned} dC_i(t)/dt = & P(1 - \epsilon_r)(1 - \epsilon_{icl}) - \\ & Z_{i,v}(D_i + D_v)C_iC_v - Z_{i,\rho}^d D_i C_i - Z_{i,i} D_i C_i^2 - \\ & Z_{i,ic} D_i C_i S_i - Z_{i,vc} D_i C_i S_v \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} dC_v(t)/dt = & P(1 - \epsilon_r)(1 - \epsilon_{vcl}) - \\ & Z_{i,v}(D_i + D_v)C_iC_v - Z_{i,\rho}^d D_v C_v - Z_{v,v} D_v C_v^2 - \\ & Z_{v,ic} D_v C_v S_i - Z_{v,vc} D_v C_v S_v \end{aligned} \quad (2)$$

式中: C_i 和 C_v 分别为间隙原子和空位浓度; ϵ_r 为级联冷却过程中 Frenkel 缺陷对复合的概率; ϵ_{vcl} 为级联团簇内空位百分比; ϵ_{icl} 为级联团簇内间隙原子百分比; Z_i 为复合或俘获反应常数,下角 i、v、ic、vc 分别表示间隙原子、空位、位错环、空洞,上角 d 表示基体内; P 为损伤速率,dpa/s; D_i 、 D_v 分别为间隙原子和空位扩散系数; S_i 、 S_v 分别为位错环和空洞对缺陷的偏置因子。

式(1)等号右边第 1 项为由入射粒子导致的缺陷的存活数;第 2 项为间隙原子与空位的复合项;第 3 项为基体内位错对间隙原子的俘获项;第 4 项为间隙原子之间的相互作用,亦即间隙原子团簇的形核项;第 5 项为位错环对间隙原子的俘获项;第 6 项为空洞对间隙原子的俘获项。

点缺陷演化所产生的间隙位错环浓度 C_{loop} 及孔洞的浓度 C_{void} 随时间的演化为:

$$\frac{dC_{loop}(t)}{dt} = Z_{i,i} D_i C_i^2 + Z_{i,ic} D_i C_i S_i + C_{ic} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{void}(t)}{dt} = Z_{v,v} D_v C_v^2 + Z_{v,vc} D_v C_v S_v + C_{vc} \quad (4)$$

其中, C_{ic} 和 C_{vc} 分别为级联碰撞过程中直接形成的间隙原子团簇和空位团簇的浓度。

间隙位错环及孔洞尺寸 R 随时间的演化为:

$$dR_{loop}(t)/dt = Z_{i,ic} D_i C_i^2 - Z_{v,ic} D_v C_v S_i + N_i C_{ic} \quad (5)$$

$$dR_{void}(t)/dt = Z_{v,vc} D_v C_v S_v - Z_{i,vc} D_i C_i S_v + N_v C_{vc} \quad (6)$$

式(5)、(6)所得到的为 n 个原子空间的位错环及孔洞尺寸,其与实空间的转换关系为:

$$f_{icl}(R_{loop}) = f_{icl}(n)(4\pi b/\Omega)^{1/2} n^{1/2} \quad (7)$$

$$f_{vcl}(R_{void}) = f_{vcl}(n)(36\pi/\Omega)^{1/3} n^{2/3} \quad (8)$$

式(1)~(6)中含有大量的未知配位参数 Z ,以位错环对间隙原子的吸收项为例,位错环对间隙原子的吸收系数 $\beta_{i,ic}$ 为:

$$\beta_{i,ic} = Z_{i,ic} D_i S_i = 2\pi R_{loop} D_i \exp(-E_{ni}^B/kT) \quad (9)$$

其中, E_{ni}^B 为尺寸为 R_{loop} 的位错环对间隙原子的结合能。

同理,位错环和空洞对间隙原子和空位的吸收系数均可由类似式(9)的方式获得。其中,缺陷团对点缺陷的结合能是求解式(1)~(6)的基础,而结合能难以由实验测量获得,本研究将采用分子动力学方法来计算结合能。

式(1)~(6)为 6 维病态刚性微分方程,若考虑各缺陷的尺寸分布,则方程数将达约 10^6 。本研究暂不考虑缺陷的尺寸分布,只计算缺陷的平均尺寸,采用的算法为 GEAR 算法。

1.2 微观参数的计算方法

上述模型中需大量微观参数,如缺陷的形成能、缺陷的结合能、缺陷的迁移能等。本研究采用分子动力学方法结合 Voter 等^[3]建立的 Ni 原子

间相互作用势函数计算空位及其团簇的形成能与结合能、间隙原子及其团簇的形成能与结合能、空位迁移能等微观参数。计算过程中采用周期边界条件以及足够大的超包,弛豫过程的截断条件为作用在每个原子上的作用力小于 0.001 eV/nm。

在上述模型的基础上采用 Fortran90 开发了显微结构长时演化模拟程序 Radieff。

2 计算结果及实验验证

2.1 微观参数

N 个原子的系统中原子个数为 n 的缺陷团簇形成能 $E_{\text{form}}(n)$ 的定义为:

$$E_{\text{form}}^i(n) = (N \pm n)(E_2 - E_1) \quad (10)$$

其中: i 为空位团簇或间隙原子团簇; E_2 为含缺陷系统的内聚能; E_1 为初始系统的内聚能。

缺陷团簇对单个缺陷的结合能 $E_{\text{bind}}(n, 1)$ 定义为:

$$E_{\text{bind}}(n, 1) = E_{\text{form}}(n-1) + E_{\text{form}}(1) - E_{\text{form}}(n) \quad (11)$$

采用分子动力学计算了 C276 中缺陷(空位、间隙原子以及它们的团簇)的形成能(图 1)。计算过程中以超包中心为球心,通过挖出或加入不同数量的原子来构建孔洞和间隙原子团簇,然后将系统充分弛豫。

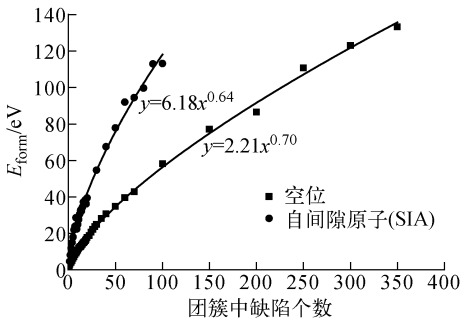


图 1 缺陷团簇的形成能

Fig. 1 E_{form} of interstitials and vacancies clusters

此外,采用文献[4]的方法计算空位的第 1 近邻迁移能,为 0.98 eV,与文献[5]中的 1.1 eV 吻合很好。本研究所用微观参数列于表 1。

2.2 实验验证

在武汉大学串列加速器-离子注入机-透射电镜一体化联机装置^[2]上开展了室温下 Ar⁺辐照 C276 实验,具体辐照参数为:Ar⁺ 能量,

表 1 本研究所涉及到的微观参数

Table 1 Parameters of this study

参数	数值
损伤速率, dpa/s	10^{-4}
空位形成能, eV	$2.21n^{0.70}$
空位迁移能, eV	0.98
空位结合能, eV	$2.21[(n-1)^{0.70} - n^{0.70}] + 1.56$
SIA 形成能, eV	$6.18n^{0.64}$
SIA 结合能, eV	$6.18[(n-1)^{0.64} - n^{0.64}] + 4.64$
SIA 迁移能, eV	0.15
扩散系数前因子 D_0 , cm ² /s	6×10^{-6}
SIA 与空位配位数 $Z_{i,v}$	84
SIA 间配位数 $Z_{i,i}$	1
空位间配位数 $Z_{v,v}$	1

115 keV; Ar⁺ 注量, $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; 束流, $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在辐照过程中采用联机的透射电镜对辐照样品的显微结构进行实时观察,实验过程参见文献[6],辐照实验得出:Ar⁺ 辐照 C276 至 0.83 dpa 时出现黑斑,且黑斑密度随辐照剂量的增加而增大,到 2.75 dpa 时黑斑密度达最大。当辐照达 8.25 dpa 时观测到了位错环,位错环平均尺寸约 5~10 nm,密度 $5.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。当辐照剂量达 13.75 dpa 时位错环尺寸增大到 10~20 nm,密度增大到 $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

2.3 模拟结果与实验结果的对比

采用 Radieff 程序模拟了 115 keV Ar⁺ 室温辐照 C276 过程中的显微结构演化过程,计算了不同辐照剂量下位错环和孔洞的尺寸。图 2 为不同辐照温度下 C276 辐照到 10 dpa 所产生的位错环和孔洞尺寸,由图可知,随辐照温度的升高,辐照所导致的位错环和孔洞尺寸均增大,但位错环尺寸增大速率大于孔洞尺寸增大速率,这主要是因为间隙原子的扩散系数远大于空位的扩散系数,且随孔洞尺寸的增大,其扩散越困难。当辐照温度较低(400 K 以下)时,缺陷尺寸增大较慢,而当温度较高时,缺陷尺寸增大明显加快,这主要也是由于低温下点缺陷扩散较慢而随着温度的升高其扩散加快所导致的。图 3 为不同辐照温度下,辐照剂量与位错环尺寸之间的关系,由图可知,随辐照剂量的加大,位错环尺寸增大,且辐照温度越高位错环尺寸增大越迅速。

图 4 为 300 K 辐照下位错环尺寸随辐照剂量变化的模拟曲线与实验结果的对比。由图 4 可知,当辐照剂量小于 1 dpa 时,缺陷尺寸较小但增大较快,随辐照剂量的增大,位错环尺寸长大速率降低,这主要是因为随着位错环尺寸的

增大,其形成能急剧增加(图1),当位错环尺寸增大到一定程度后其对间隙原子的结合能力趋于稳定(式(11)),这就导致当辐照剂量足够大时随着辐照剂量的增大位错环尺寸基本不变,但其密度增大较快。

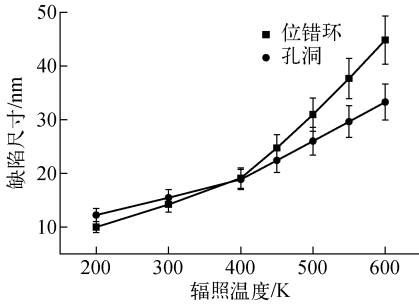


图2 不同辐照温度下位错环和孔洞尺寸模拟结果
Fig.2 Simulation sizes of dislocation loop and void at different temperatures

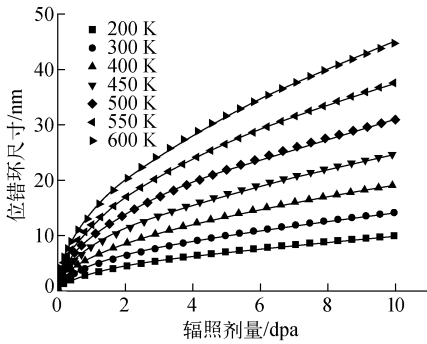


图3 辐照温度和辐照剂量
对位错环尺寸影响的模拟结果

Fig.3 Influences of irradiation temperature and dose on size of dislocation loop

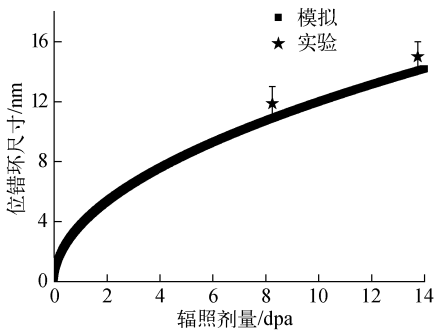


图4 C276在不同辐照剂量下位错环尺寸
模拟结果与实验结果的对比

Fig.4 Simulation and experiment sizes of dislocation loop at different doses in C276

此外,由图4可知,模拟结果与实验结果吻合很好,说明基于分子动力学和团簇动力学的显微结构多尺度模拟程序 Radieff 能很好地模拟 Ar^+ 辐照 C276 的显微结构演化过程。

3 结论

本研究基于分子动力学和团簇动力学开发了辐照过程中材料显微结构演化的多尺度模拟程序 Radieff。采用分子动力学计算了 C276 中缺陷的形成能、结合能、迁移能,在此基础上利用 Radieff 模拟了 115 keV Ar^+ 辐照 C276 的显微结构演化过程,计算了不同辐照剂量、不同辐照温度下位错环尺寸的演化过程。在武汉大学串列加速器-离子注入机-透射电镜一体化联机装置上开展了室温下 Ar^+ 辐照 C276 实验,利用一体化联机透射电镜实时观察了辐照过程中不同辐照剂量下位错环的尺寸及密度。模拟结果与实验结果吻合得很好。

参考文献:

- [1] Supercritical Water Reactor (SCWR): Survey of materials experience and R&D needs to assess viability[R]. US: INEEL, 2003.
- [2] GUO L P, LIU C S, LI M, et al. Establishment of in situ TEM-implanter/accelerator interface facility at Wuhan University[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 2008, 586(2): 143-147.
- [3] VOTER A F, CHEN S P. Accurate inter atomic potentials for Ni, Al and Ni_3Al [J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1987, 82: 175-180.
- [4] 贺新福,杨鹏,杨文. Fe-Cu 合金基体损伤分子动力学模拟研究[J]. 金属学报,2011,47(7):954-957. HE Xinfu, YANG Peng, YANG Wen. Molecular dynamics simulation of matrix radiation damage in Fe-Cu alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(7): 954-957(in Chinese).
- [5] OVCHARENKO A M, GOLUBOV S I, WOO C H, et al. Group method in C++: An efficient method to solve large number of master equations [J]. Comput Phys Commun, 2003, 152(2): 208-226.
- [6] JIN S X, GUO L P, YANG Z, et al. Microstructural evolution in nickel alloy C-276 after Ar^+ ion irradiation[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2011, 269(3): 209-215.