

# 金属铁中空位团簇演化行为的相场研究\*

梁林云 吕广宏<sup>†</sup>

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

(2013年1月5日收到; 2013年6月4日收到修改稿)

构建了一个量化的相场模型, 用于研究金属铁 (Fe) 中空位团簇的演化行为. 基于理想气体自由能函数构造了体系的总能量, 并给出了将相场模型中的计算参数与实验数据相结合的方法. 此相场模型能够定量描述空位团簇在金属 Fe 中生长和粗化的过程以及晶界对于空位团簇演化过程的影响. 这些结果为进一步研究金属 Fe 中氢/氦等杂质原子与空位之间的相互作用及其演化行为提供了途径.

**关键词:** 铁, 空位团簇, 演化, 相场方法**PACS:** 28.52.Av, 81.05.Bx, 82.20.Wt**DOI:** 10.7498/aps.62.182801

## 1 引言

材料问题是核能研究开发中的关键问题, 也是核聚变能否获得早期应用的瓶颈问题之一. 在聚变反应操作过程中, 聚变堆材料包括面向等离子体材料如钨 (W) 和结构材料如铁 (Fe) 等暴露在高能中子辐射环境下. 14.2 MeV 高能中子轰击到材料表面将导致大量基体原子发生移位, 进而产生空位和间隙原子. 这些被轰击的基体原子拥有一定的动能并将进一步撞击周围的原子, 从而产生更多空位和间隙原子, 即所谓的级联效应. 大量空位聚集形成空位团簇, 使得材料微结构改变而导致其宏观性能发生变化, 从而显著降低了聚变堆材料的力学性能, 严重影响了聚变堆材料的服役寿命. 因此, 根据实验和模拟手段充分理解空位在聚变堆材料中的演化行为对于发展核聚变辐射环境下的材料显得尤为重要<sup>[1,2]</sup>.

发展聚变堆材料的基本问题是理解由于空位或气体原子聚集而产生的材料微结构变化与宏观效应之间的关系. 我们已经知道辐照损伤对于聚变堆材料的微结构和性能的影响是一个典型的多尺度现象, 其空间尺度范围可由原子核尺寸到材料结构长度的量级, 而时间尺度范围可跨越 22 个量

级. 通常研究的主要内容包括原子尺度的特性如空位和气体原子在基体中的构型和能量、空位团簇形成的宏观机制、空位的扩散机制、气泡形成的动力学过程、空位团簇成核和生长及其与宏观力学性能之间的关系. 常用的计算方法如第一性原理<sup>[3-5]</sup>、分子动力学<sup>[6]</sup>和蒙特卡罗等在原子尺度研究上得到广泛应用. 然而, 对于更大尺度的空间和时间尺寸, 这些原子尺度的方法忽略或者很难考虑空位团簇的形貌和尺寸分布、缺陷及其结构等性质, 例如空位团簇、位错和晶界以及空位团簇或气泡之间的弹性相互作用等影响. 然而这些因素对于决定新相成核、微结构的演化动力学及材料的宏观性能有很大影响.

相场方法作为一种很重要的介观尺度上的计算方法近年来得到广泛应用. 相场方法采用热力学和动力学基本信息作为输入参数, 可模拟材料在介观尺寸上的微观形貌及其动力学演化过程<sup>[7]</sup>. 在相场模型中, 体系微结构的信息可以通过一系列保守和非保守场变量来描述, 场变量的空间和时间演化行为由含时 Ginzburg-Landau 方程 (非保守常变量) 和 Cahn-Hilliard 方程 (保守常变量) 来控制. 微结构演化的热力学驱动力主要有体化学自由能、界面能、弹性能、电场能和磁场能等. 演化方程得到的解将给出材料微结构的信息, 相场模型可以不通过

\* 国家自然科学基金国际合作与交流项目 (批准号: 51061130558) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: lgh@buaa.edu.cn

事先假定任何微结构的形貌或成分分布等信息而给出材料复杂的微结构形貌. 然而, 相场方法的一个缺点是动力学演化方程需要大量材料的热力学和动力学输入参数, 且这些参数通常在实际体系中较难测量得到. 这些参数通常包括在基体中空位或气体原子的平衡浓度, 界面的性质如界面能和界面宽度, 原子或空位的扩散系数等等, 所有的这些参数应通过实验测量或是原子尺度的计算方法计算得到. 鉴于一些参数在实验上较难测量得到, 因此, 参数的评估并不直接.

最近, Hu 等<sup>[8]</sup>发展了一个定性的相场模型用于研究氦泡在核裂变材料中的演化行为, 这是首次采用相场方法研究氦泡在核材料中的工作. 这个模型考虑了气体原子和空位团簇的产生, 氦泡与缺陷、位错和晶界之间的弹性相互作用, 计算结果展示了相场方法可以用于定性研究和预测在辐照环境下核材料中的相稳定性、微结构演化等性能. 在接下来的模型中, 考虑了在辐射条件下空位的结合以及自间隙原子的迁移<sup>[9]</sup>. 当自间隙原子的扩散系数大于 4 倍的空位扩散系数时, 可以形成稳定的空位团簇. 然而, 所有的计算结果均为定性的计算, 计算采用的参数没有具体到实际的体系.

Rokkam 等<sup>[10]</sup>提出一个新的相场模型用于模拟核材料中超饱和空位浓度的演化行为, 基体的自由能根据空位团簇的熵和焓的贡献表示, 并采用一个 Landau 型的表达式来保证基体相和空位团簇相具有两个平衡态势阱. 这个模型能够展示空位团簇在超饱和态和非饱和态下的与基体之间相互作用的行为. 同时, 作者研究了空位-空位相互作用以及自发成核和空位团簇的演化行为. 基于同样的模型, Millett 等<sup>[11]</sup>提出了在多晶材料中空位团簇的演化行为包括空位团簇的在晶界上成核、湮灭的行为. 然而, 计算均没有具体到实际的体系, 且 Landau 型自由能函数的展开系数较难与实际体系的性质相联系.

本文提出一个量化的相场模型, 以研究辐照条件下空位团簇在结构材料铁中的演化行为. 我们将主要的计算参数与 Fe 的物理性质相联系起来, 基于热力学统计理论构造了空位团簇相和基体相的自由能函数, 具体可以写为焓和熵的贡献. 梯度能系数和双势阱函数的势垒与空位团簇在 Fe 中的界面能相关, 空位的迁移率与其在基体中的扩散系数相关, 空位在基体和空位团簇中的平衡浓度根据形成能和升华能确定. 我们模拟并预测了空位团簇

在 Fe 中的成核、生长和合并的过程, 且在多晶材料中其与晶界相互作用以及演化行为. 我们提出的相场模型可适用于研究与空位团簇演化行为相似的金属材料体系.

## 2 相场模型

我们研究的体系中主要包含两相, 分别为基体相和空位团簇相. 选取  $\eta(x, t)$  作为相场变量以区分基体相和空位团簇相, 当  $\eta = 1$  时为空位团簇相, 当  $\eta = 0$  为基体相, 当  $0 < \eta < 1$  时处于两相共存区. 然后采用浓度场  $c_v(x, t)$  表示 Fe 基体中在位置  $x$  和时间  $t$  的浓度值, 即为相场模型中的成分场. 根据所选取的相场变量, 体系的自由能函数  $F(c_v, \eta)$  可写为<sup>[12]</sup>

$$F(c_v, \eta) = \int_V \left[ f_{\text{chem}}(c_v, \eta) + \frac{\kappa_\eta^2}{2} |\nabla \eta|^2 \right] dV, \quad (1)$$

其中  $f_{\text{chem}}(c_v, \eta)$  为体系的体化学自由能密度函数, 用于描述平衡相的成分和体积百分比,  $\kappa_\eta$  是相场变量的界面梯度系数. 方程 (1) 中的第一项积分贡献为短程化学相互作用产生的局域自由能的贡献, 第二项积分为相场变量界面梯度的贡献.

在相场模型中, 体化学自由能函数描述体系在无外场下的热力学性质, 其可写为如下的形式:

$$f_{\text{chem}}(\eta, c_v, T) = h(\eta)f_v + (1-h(\eta))f_m + g(\eta), \quad (2)$$

其中  $f_v$  和  $f_m$  分别表示空位团簇相和基体相的自由能密度函数, 函数  $h(\eta) = \eta^2(3-2\eta)$  用于区别两相自由能, 且有性质  $h(1) = 1$  和  $h(0) = 0$ , 双势阱函数  $g(\eta) = \omega\eta^2(1-\eta)^2$  描述相变势垒,  $\omega$  为势垒高度. 通常情况下金属基体中拥有很低的空位浓度, 而空位团簇具有很高的空位浓度和较少的基体原子. 根据热力学理论, 由熵和焓对自由能的贡献分别写出基体和空位团簇的自由能函数为

$$f_m = \frac{1}{\Omega} (c_v E_{\text{formation}}^v + c_{\text{Fe}} G_{\text{Fe}} + c_v k_B T \ln c_v + c_{\text{Fe}} k_B T \ln c_{\text{Fe}}), \quad (3)$$

$$f_v = \frac{1}{\Omega} (c_{\text{Fe}} E_{\text{sublimation}}^{\text{Fe}} + c_v G_v + c_v k_B T \ln c_v + c_{\text{Fe}} k_B T \ln c_{\text{Fe}}), \quad (4)$$

其中  $G_{\text{Fe}}$  和  $G_v$  分别表示基体中不存在空位和空位团簇中全部为空位的 Gibbs 自由能密度函数,  $E_{\text{formation}}^v$  和  $E_{\text{sublimation}}^{\text{Fe}}$  分别为空位形成能和 Fe 原子升华能,  $\Omega$  为原子体积. 我们选取  $G_{\text{Fe}}$  作为体系参

考能. 我们知道基体中空位浓度很低而空位团簇中空位的浓度接近于 1, 因此, 基体和空位团簇的能量可重新写为

$$f_m = \frac{c_v E_{\text{formation}}^v + c_v k_B T \ln c_v}{\Omega}, \quad (5)$$

$$f_v = \frac{1}{\Omega} \left[ (1 - c_v) E_{\text{Sublimation}}^{\text{Fe}} + (1 - c_v) k_B T \ln(1 - c_v) \right]. \quad (6)$$

因此, 空位在基体和空位团簇中的平衡浓度可根据下面的表达式  $c_v^{\text{eq}1} \approx \exp(-E_{\text{formation}}^v/k_B T)$  和  $c_v^{\text{eq}2} \approx \exp(-E_{\text{sublimation}}^{\text{Fe}}/k_B T)$  计算. 空位的形成能和升华能均可由第一性原理计算得出.

空位的浓度场和相场变量随时间和空间的演化由 Allen-Cahn 方程和 Cahn-Hilliard 方程控制:

$$\frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta(x, t)}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial c_v(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot M_V \nabla \frac{\delta F}{\delta c_v(x, t)} + \xi(x, t), \quad (8)$$

其中  $\delta F/\delta c_v(x, t)$  和  $\delta F/\delta \eta(x, t)$  为热力学驱动力,  $L$  和  $M$  为相场变量和空位在基体中动力学迁移率.  $\xi(x, t)$  为白噪声且满足:

$$\langle \xi(x, t) \rangle = 0. \quad (9)$$

计算用到的参数包括: 空位的形成能  $E_{\text{formation}}^v = 1.6$  eV, Fe 原子的升华能  $E_{\text{sublimation}}^{\text{Fe}} = 3.5$  kJ/mol, 空位在基体中的表面能  $\sigma = 2.0$  J·m<sup>-2</sup>, 环境温度  $T = 1000$  K, 体弹性模量  $C_B = 10$  GPa, 空位扩散系数为  $D_V = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ , 其中  $E_a = 1.4$  eV,  $D_0 = 8 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>[13]. 原子体积为  $\Omega = 1.18 \times 10^{-29}$  m<sup>3</sup>, 界面宽度假定为  $\lambda = 3\Delta x$ , 其中  $\Delta x = 1$  nm. 当体系达到平衡时, 根据界面宽度、界面能、梯度系数和势垒高度之间的关系,  $\sigma = \kappa_\eta \sqrt{\omega}/3\sqrt{2}$  和  $2\lambda = 2.2 \times \sqrt{2}\kappa_\eta \sqrt{\omega}$ , 可以计算出势垒高度  $\omega = 4.4 \times 10^9$  J·m<sup>-3</sup> 和梯度系数  $\kappa_\eta = 1.13 \times 10^{-2}$  J<sup>-1/2</sup>·m<sup>-1/2</sup>. 相场变量的迁移率则通过与特定环境下实验测量的空位团簇生长速率 [14] 比较来确定. 空位的迁移率与扩散系数之间的关系为  $M_V = D_V \Omega/k_B T$ .

为方便计算, 将演化方程 (7) 和 (8) 中的系数无量纲化. 对 Allen-Cahn 方程:  $t^* = \frac{D_0 t}{l^2}$ ,  $\nabla^* = \nabla l$ ,  $L^* = \frac{LC_B l^2}{D_0}$ ,  $f_b^* = \frac{f_b}{C_B}$ ,  $f_m^* = \frac{f_m}{C_B}$ ,  $\omega^* = \frac{\omega}{C_B}$ ,  $\kappa_\eta^{*2} = \frac{\kappa_\eta^2}{C_B l^2}$ ; 对 Cahn-Hilliard 方程:  $t^* = \frac{D_0 t}{l^2}$ ,  $\nabla^* = \nabla l$ ,

$f_b^* = \frac{f_b}{k_B T/\Omega}$ ,  $f_m^* = \frac{f_m}{k_B T/\Omega}$ ,  $M_V^* = \frac{D_V^b \Omega}{k_B T}$ . 相应无量纲的计算参数为:  $\Delta x^* = \Delta y^* = \Delta z^* = 0.25$ ,  $\omega^* = 0.44$ ,  $\kappa_\eta^{*2} = 1.64$ ,  $L^* = 0.1$ ,  $M_V^* = 0.007$ ,  $\Delta t^* = 10^{10} \Delta t$ , 迭代时间步长为  $\Delta t^* = 0.08$ , 计算体系的尺寸为  $256\Delta x^* \times 256\Delta y^* \times 1\Delta z^*$  nm, 其中  $\Delta$  为空间和时间格子. 我们采用半隐式 Fourier 谱方法求解演化方程 (7) 和 (8), 方程的边界条件均为周期性边界条件 [15].

图 1 给出了体系总自由能作为相场变量和浓度场的函数, 横坐标为相场变量, 纵坐标为浓度场, 其能量分别在基体相和空位团簇相中存在极小值, 且空位在基体中的平衡浓度约为 0, 在空位团簇中的平衡浓度约为 1.0.

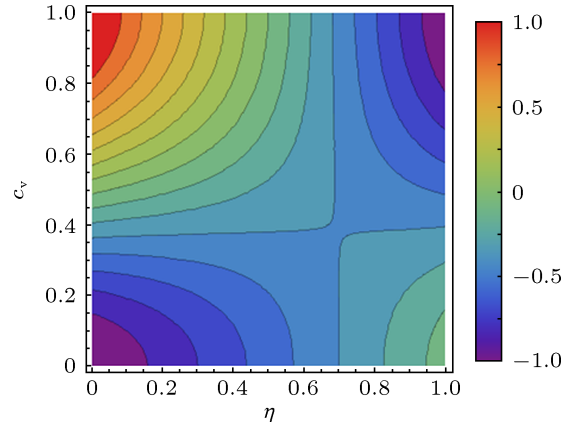


图 1 体系的总自由能作为空位浓度场和相场的函数

## 3 结果与讨论

### 3.1 单个空位团簇演化行为

为检验所建立的相场模型能否正确给出空位和基体 Fe 原子之间的相互作用, 我们首先研究了单个空位团簇在基体中的演化行为. 我们将一个半径约为  $R = 12$  nm 的空位团簇放入到 Fe 单晶基体的中央, 起始空位团簇中空位浓度设为平衡浓度即  $c_v = 1.0$ , 而其在基体中的初始浓度设为  $c_v = 0.1$ . 需要指出的是, 在实际的辐照过程中, 起始的空位浓度小于  $c_v = 0.1$ , 在计算中选取的起始浓度较高的原因是增加动力学演化过程的驱动力, 这样可大大缩短计算时间特别是空位团簇的成核时间. 但是空位团簇演化的物理机制并不依赖于初始浓度的大小, 因此本文的计算中均采用较高的初始空位浓度. 当基体中存在大量超过其热平衡浓度值的空

位浓度时, 体系处于不稳定的状态而随时间发生改变. 图 2 给出了空位团簇在基体中随时间的演化过程. 很明显, 随着时间的增加, 处于基体中央的空位团簇尺寸逐渐增大, 而基体中的空位浓度逐渐减小, 特别是空位团簇表面处的空位浓度达到最小. 这是由于起始状态下基体中的空位浓度远大于其在基体中的溶解度 ( $c_v = 0$ ), 使得空位更容易扩散到空位团簇中以降低体系的总能量. 这样便导致空位团

簇的尺寸随时间逐渐增大, 而基体中的空位浓度逐渐减小<sup>[16]</sup>. 由体系的总能量函数可知, 当体系达到平衡时, 基体中的空位浓度和空位团簇中的空位浓度应分别约为  $c_v = 0$  和  $c_v = 1.0$ . 我们假定界面能为各向同性, 所以空位团簇表面趋于圆形. 实际上, 空位团簇的生长是界面能与体系化学自由能之间相互作用的结果.

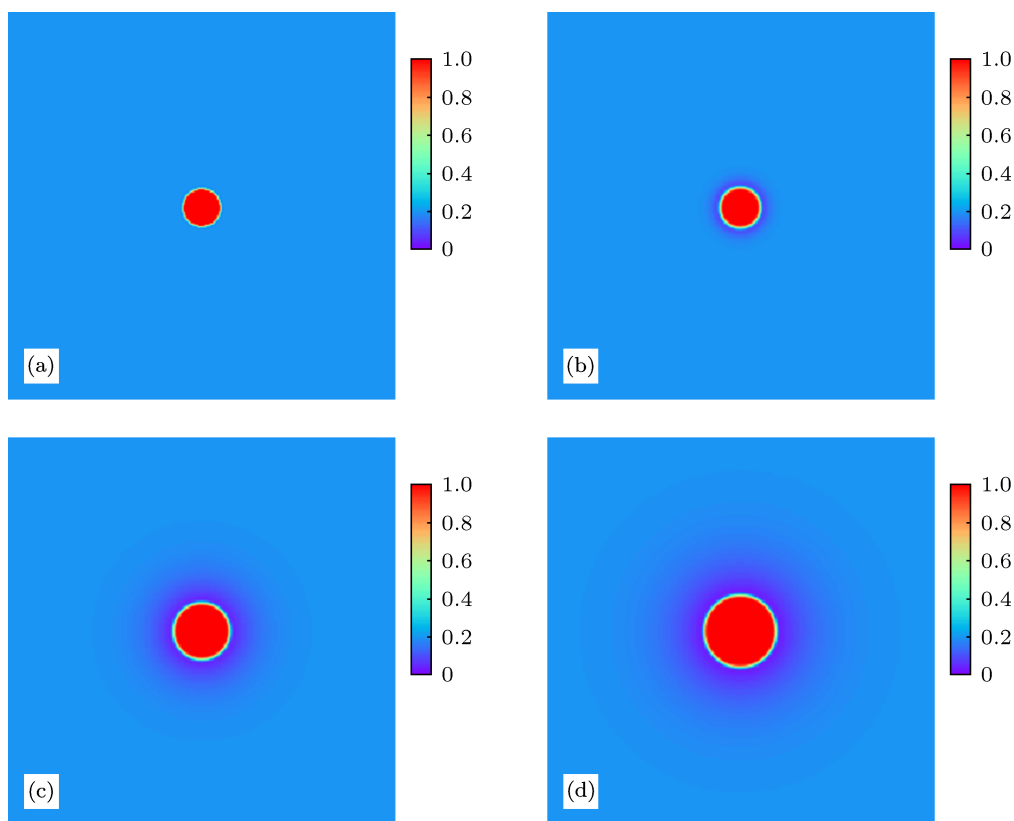


图 2 空位团簇 Fe 单晶中的演化过程 (a)  $t = 0$  s; (b)  $t = 0.0003$  s; (c)  $t = 0.007$  s; (d)  $t = 0.017$  s

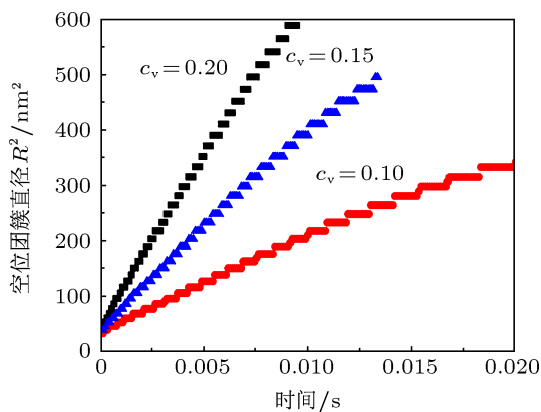


图 3 空位团簇生长 ( $\Delta R^2$ ) 尺寸与时间的关系

我们进一步研究了不同初始空位浓度对于空

位团簇生长动力学行为的影响, 图 3 给出了基体中存在不同初始空位浓度  $c_v = 0.1, 0.15, 0.2$  时空位团簇尺寸随时间的演化行为, 起始的空位团簇尺寸假定为  $R = 12$  nm. 我们知道, 对于扩散控制的守恒体系, 空位团簇的生长尺寸与生长时间呈指数关系,  $\Delta R \propto t^{1/2}$ , 其中  $\Delta R$  为空位团簇尺寸的增加值. 我们采用此式分别拟合了三种不同初始空位浓度计算得到的空位团簇尺寸表明, 时间的指数值均为 0.5.

### 3.2 随机空位团簇的演化行为

将空位团簇随机放入 Fe 基体中以研究空位团簇之间的相互作用, 图 4 给出了空位团簇随时间的具体演化过程, Fe 基体中的起始空位浓度设为

$c_v = 0.04$ . 随着时间的增加, 空位团簇密度减少, 而空位团簇的尺寸逐渐增大. 尺寸较小的空位团簇较容易扩散并与较大尺寸的空位团簇合并, 形成更大尺寸的空位团簇, 即所谓的“Ostwald” 催熟效应. 空位的起始浓度对空位团簇的演化有较大的影响. 较高空位起始浓度将导致空位团簇的密度和尺寸更大, 若假定起始空位浓度成两倍的关系, 则最终演

化的结果为空位团簇的平均密度和尺寸同样接近于两倍的关系, 这种由不同初始空位浓度导致的空位团簇最终的演化行为与实验结果基本一致<sup>[17]</sup>. 对于守恒的体系, 总的空位浓度为恒定的. Zhao 等<sup>[18]</sup> 实验观察到的辐照条件下空位团簇在马氏体钢中的微结构, 最大的空位团簇尺寸约为 20 nm. 计算得到的空位团簇微结构与实验结果基本相符.

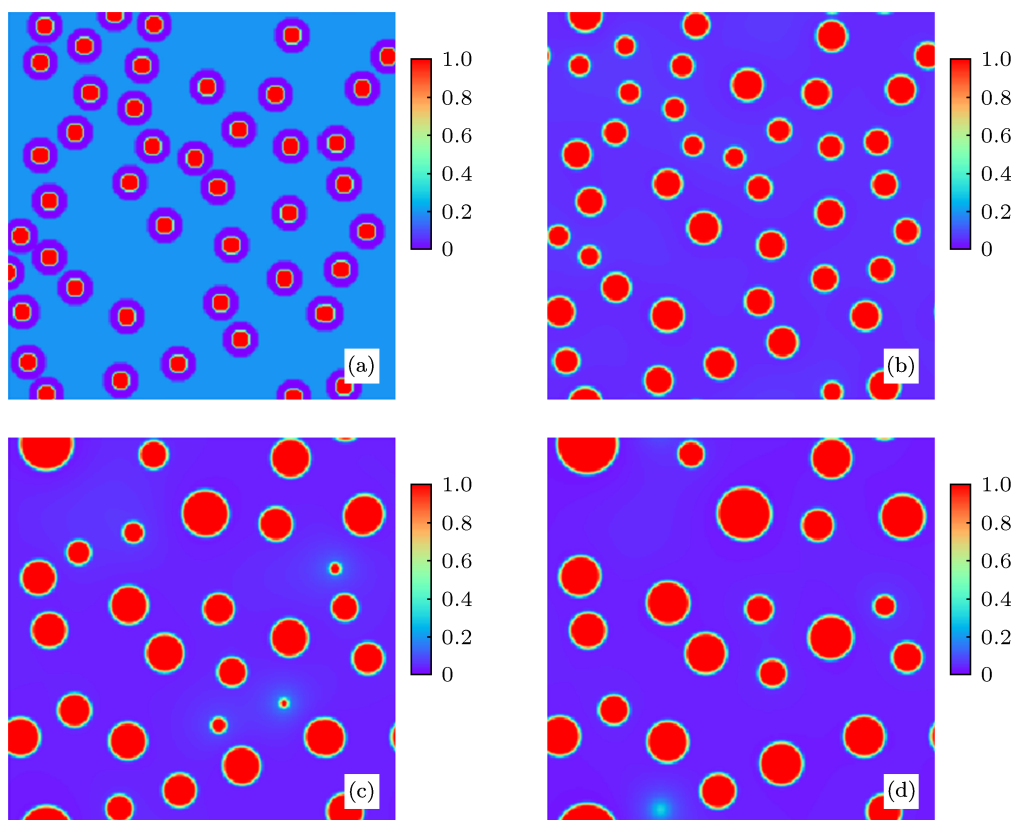


图4 空位团簇在 Fe 单晶中的演化行为 (a)  $t = 0$  s; (b)  $t = 0.017$  s; (c)  $t = 0.067$  s; (d)  $t = 1.0$  s

### 3.3 空位团簇的成核行为

为研究空位团簇的成核行为, 假定金属基体中初始空位浓度均匀分布且为  $c_v = 0.2$ , 即在 Fe 基体中空位浓度超过热平衡浓度. 然后加入随机的热扰动, 热扰动可以通过加入白噪声来考虑. 图 5 给出了 Fe 单晶基体中空位团簇的成核、生长和合并的整个演化过程. 由于起始状态时基体中空位的浓度超过其热平衡值, 空位在热扰动下随机扩散, 当空位在某一区域越聚越多时, 逐渐形成空位团簇并越长越大, 使得基体中的空位浓度越来越小. 当形成空位团簇后, 同样可以观察到“Ostwald” 催熟效应(如图 5(b)—(d) 中虚线标出的区域). 需要指出的是, 这里仅定量模拟空位团簇的生长过程, 而对于空位的成核过程只做定性的研究, 定量的模拟空位团簇

成核过程需要能够精确描述空位的产生速率等.

图 6 给出了采用不同强度白噪声计算得到的空位团簇体积百分比与时间的关系, 可以看出图 6 可以明显分为两个阶段: 第一阶段为空位浓度迅速增加的阶段, 即空位团簇的成核阶段, 随着演化时间的增加, Fe 基体中一定区域内空位团簇浓度逐渐增加而使得体系更加不稳定, 形成的空位团簇晶核吸收基体中的空位逐渐长大形成尺寸较大的空位团簇, 可以看到一旦晶核开始产生, 将在较短时间内形成大量空位团簇晶核; 第二阶段为空位团簇生长阶段, 生成的空位团簇不断吸收基体中的空位原子或是与周围较小的空位团簇合并而长大, 尺寸较小的空位团簇将空位原子发射到基体中, 这样使得成核阶段的空位团簇体积百分比变化较小. 较大强

度的白噪声将大大缩短空位团簇的成核过程, 随着时间的增加空位团簇的百分比将基本趋于一致, 也即接近于起始的空位浓度  $c_v = 0.3$ . 因此, 相应于聚

变实验过程中较强的热扰动会加快空位团簇成核的过程, 使得材料过早产生大量的空位团簇, 从而可能缩短材料的服役寿命.

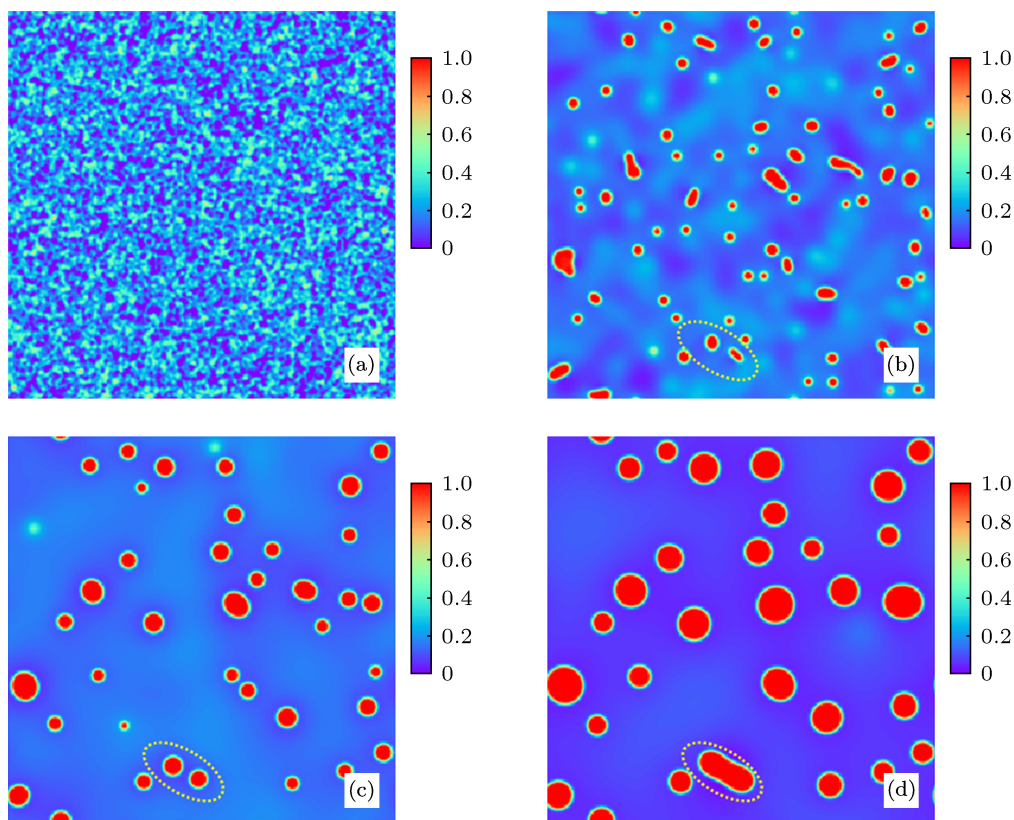


图5 空位团簇在 Fe 中的成核、生长和粗化过程 (a)  $t = 0$  s; (b)  $t = 0.001$  s; (c)  $t = 0.003$  s; (d)  $t = 0.013$  s

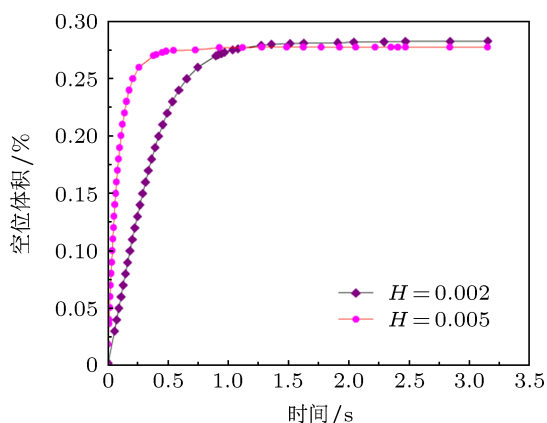


图6 空位团簇体积百分比随时间的变化关系 ( $H$  为白噪声的强度)

### 3.4 辐照条件下空位团簇的演化行为

我们研究了空位团簇在单晶 Fe 中成核、生长的行为, 起始 Fe 基体中空位的浓度设为零, 在辐照条件下空位的产生以及级联效应可通过  $g(x, t) = g_0 \times \text{rand}(x, t)$  来描述, 其中  $g_0$  为空位浓度

在聚变堆材料中的注入速率, 与单个的级联事件相关, 而  $\text{rand}(x, t)$  为 0 到 1 之间的随机数用以决定在不同位置和时间的辐射强度. 需要指出的是, 相应于实验上材料表面在辐照条件下的强度分布, 也可以选用有效的函数分布如高斯分布等来替代简单的随机强度分布函数  $\text{rand}(x, t)$ . 这里仅展示模型的正确性, 采用更加符合实验的函数分布不是本文的研究重点. 图 7 给出了在辐照条件下单晶 Fe 中空位团簇成核、生长、粗化的演化过程. 初始阶段时, Fe 单晶中的空位浓度为零, 随着级联事件的产生, Fe 单晶基体中产生大量的空位, 这些空位通过热扩散逐渐聚集形成空位团簇, 也即形成空位团簇晶核, 随着辐射时间的增加, 小的晶核吸收基体中的空位逐渐长大形成较大空位团簇. 对于尺寸较大的空位团簇, 既可吸收基体中的空位亦可与周围尺寸更小的空位团簇合并形成尺寸更大的空位团簇, 即“Ostwald”效应, 而尺寸较小的空位团簇则通过发射空位而逐渐湮灭.

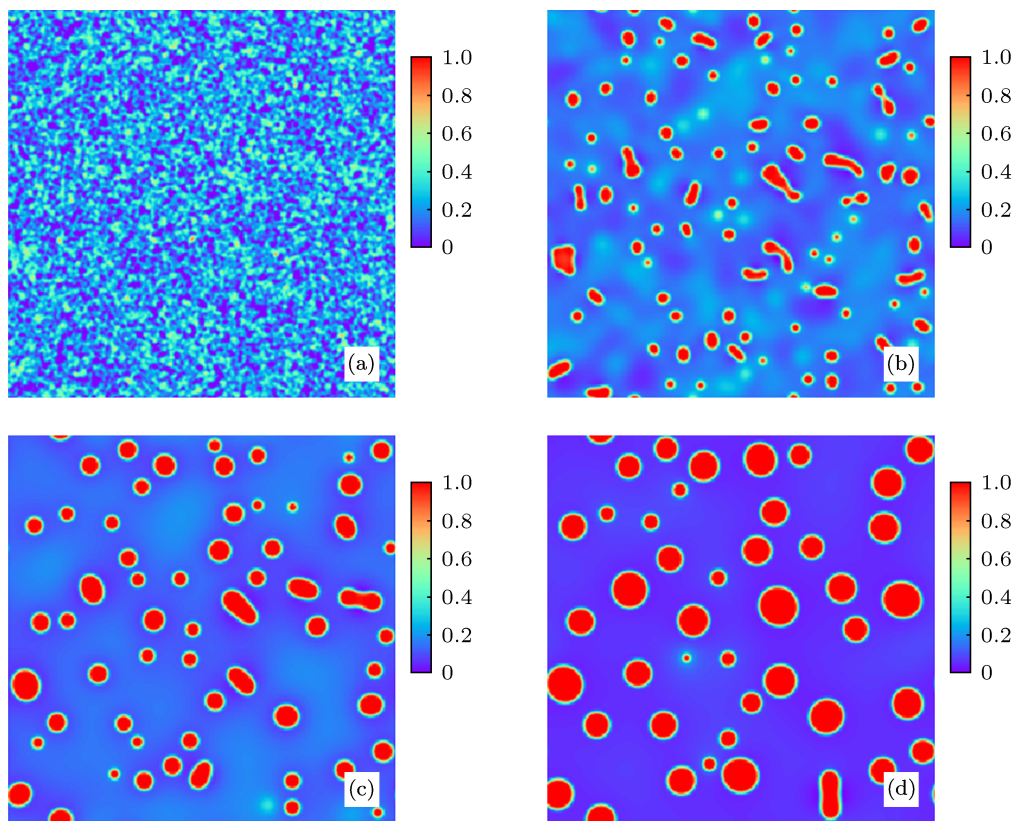


图7 辐照条件下空位团簇在 Fe 单晶中的成核、生长和粗化过程 (a)  $t = 0$  s; (b)  $t = 0.001$  s; (c)  $t = 0.003$  s; (d)  $t = 0.013$  s

### 3.5 多晶 Fe 材料中空位团簇演化行为

为研究辐照条件下晶界对于空位团簇演化过程的影响, 我们研究了多晶 Fe 材料中的空位团簇成核、生长行为. 首先采用模拟晶粒生长方法的相场模型构造了一个多晶结构的 Fe 晶体<sup>[19]</sup>, 假定晶界不随时间演化, 晶界与空位之间的相互作用采用  $S(1 - \xi)(c_v - C_{eq})$  来描述, 其中  $S$  表示空位在晶界处的成核或湮灭的速率 (成核或湮灭由  $S$  的值决定),  $\xi$  为描述多晶结构的序参量,  $C_{eq}$  为空位在基体中的平衡浓度. 首先考虑体系中存在两个晶粒的简单情况, 如图 8 所示. 垂直的晶界将晶粒平均分为两部分, 其中代表两个晶粒的序参量分别为  $\xi_1 = \{1, 0\}$  和  $\xi_2 = \{0, 1\}$ , 晶界处的序参量则从 0 到 1 连续变化. 然后模拟在辐照条件下单个晶界对于空位团簇演化行为的影响, 模拟的辐照条件与 Fe 单晶辐照下的条件一致. 图 8 给出了辐照条件下空位团簇在双晶粒中的成核、生长和粗化的过程. 在辐照初始阶段, 由于双晶粒材料中空位浓度较少, 空位在热扰动下不断扩散. 在一定区域内, 空位逐渐增多将形成尺寸较小的空位团簇晶核 (图 8(a)). 随着辐照时间的增加, 空位浓度增大, 较小的

空位团簇晶核逐渐成核形成较大的空位团簇. 空位团簇不断吸收基体中的空位或者与周围的空位团簇合并而形成更大的空位团簇. 同时, 由于晶界的存在, 空位团簇与晶界发生相互作用, 空位更容易扩散到晶界处并发生湮灭, 如图 8(d). 值得注意的是, 在靠近晶界处的区域空位团簇的密度更低, 这是由于晶界和空位团簇之间的相互作用, 使得空位团簇扩散到晶界中发生湮灭或者留在晶粒内部的区域.

图 9 给出了不同初始空位浓度  $c_v = 0.1, 0.15, 0.2$  下, 单个 Fe 晶粒中空位团簇的平均直径与晶界距离的分布. 可以看出空位团簇在晶界附近的密度较低, 而在晶粒内部密度较高, 模拟结果与实验观察基本一致<sup>[20]</sup>.

图 10 给出了辐照条件下多晶 Fe 材料中晶界对于空位团簇成核、生长和粗化过程的影响. 多晶结构的构造方法可参见文献 [19]. 同样我们假定多晶结构不随时间演化, 辐照条件与单晶情况一致. 随着辐照时间的增长, 多晶 Fe 材料中空位浓度逐渐增加, 空位不断聚集长大并形成空位团簇. 同时, 晶界附近的空位容易扩散到晶界中发生湮灭, 在晶界附近的区域观察到较少的空位团簇晶核. 同样由

于晶界和空位之间的相互作用,使得空位团簇在晶粒内部的区域密度较高. Vaidya<sup>[21]</sup> 由透射电镜观察得到空位团簇在晶界处的微结构及其分布,大量的

空位团簇分布在晶界附近的区域. 相场计算得到空位团簇的微结构行为与实验观察基本一致.

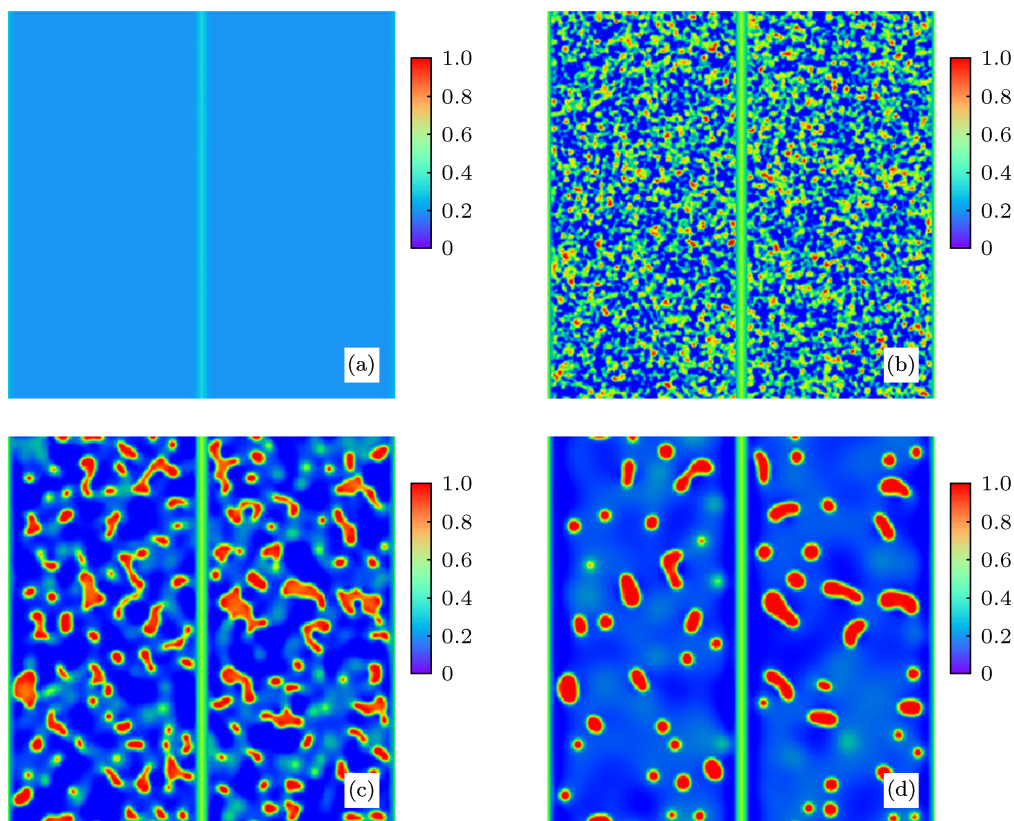


图8 辐照条件下晶界对空位团簇演化行为的影响 (a)  $t = 0$  s; (b)  $t = 0.0003$  s; (c)  $t = 0.0017$  s; (d)  $t = 0.0033$  s

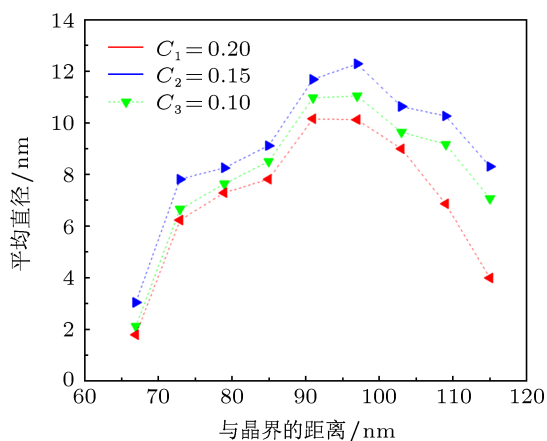


图9 空位团簇距离晶界的平均直径分布

## 4 结论

本文提出了一个相场模型用以定量模拟金属铁 (Fe) 单晶和多晶体系中空位团簇的演化行为. 基

于热力学统计理论构造了空位团簇相和基体相的自由能函数, 具体可写为焓和熵的贡献, 并将相场模型中的参数与实际体系中材料的性质相联系起来, 定量地研究了空位团簇在 Fe 中的演化行为. 通过计算得到的单个空位团簇生长速率符合扩散控制体系中的生长速率, 验证了模型的正确性; 从空位团簇之间的相互作用过程中可观察到“Oswald”催熟效应; 并考察了晶界存在和辐照条件下空位团簇的成核、生长和合并的主要物理过程. 计算表明: 较强的热扰动将导致空位团簇成核过程缩短, 空位团簇在较短时间聚集; 在多晶材料中, 由于空位团簇更容易扩散到晶界处发生湮灭, 因此在靠近晶界处的区域观察到空位团簇密度较低, 而晶粒内部空位团簇密度较高. 这些模拟结果为研究 Fe 材料辐照后空位团簇演化行为与材料力学性能之间的关系, 以及进一步研究 Fe 中氢/氦等气体原子的演化及与空位的相互作用奠定了基础.



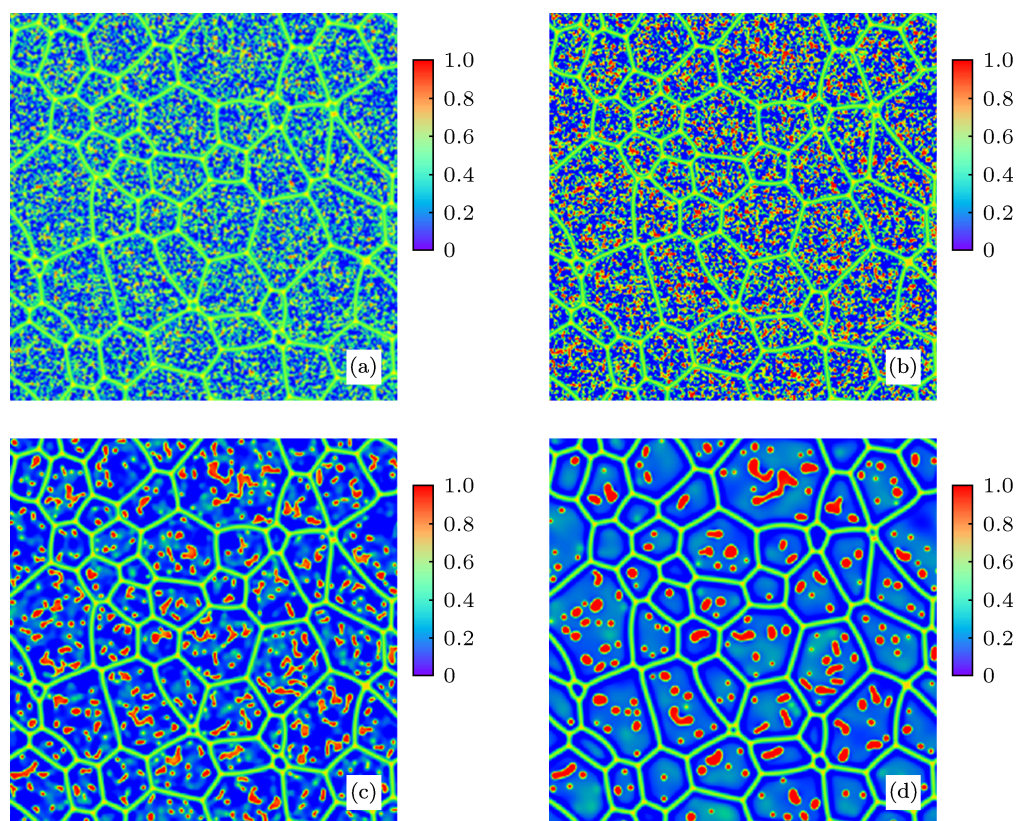


图 10 辐照条件下空位团簇在多晶 Fe 材料中的演化行为 (a)  $t = 0$  s; (b)  $t = 0.0066$  s; (c)  $t = 0.001$  s; (d)  $t = 0.0013$  s

- [1] Klueh R L, Alexander D J 1995 *J. Nucl. Mater.* **218** 151
- [2] Jung P, Henry J, Chen J, Brachet J C 2003 *J. Nucl. Mater.* **318** 241
- [3] Liu Y L, Zhang Y, Zhou H B, Lu G H, Liu F, Luo G N 2009 *Phys. Rev. B* **79** 172103
- [4] Zhou H B, Liu Y L, Jin S, Zhang Y, Luo G N, Lu G H 2010 *Nucl. Fusi.* **50** 115010
- [5] Alkhamees A, Liu Y L, Zhou H B, Zhang Y, Lu G H 2009 *J. Nucl. Mater.* **309** 508
- [6] Li X C, Shu X L, Liu Y N, Gao F, Lu G H 2011 *J. Nucl. Mater.* **48** 12
- [7] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [8] Hu S Y, Henager C H, Heinisch H L, Stan M, Baskes M I, Valone S M 2009 *J. Nucl. Mater.* **392** 292
- [9] Hu S Y, Henager C H 2009 *J. Nucl. Mater.* **394** 155
- [10] Rokkam S, El-Azab A, Millett P, Wolf D 2009 *Model Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 064002
- [11] Millett P C, Rokkam S, El-Azab A, Tonks M, Wolf D 2009 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 064003
- [12] Stan M, Ramirez J C, Cristea P, Hu S Y, Deo C, Uberuaga B P, Srivilliputhur S, Rudin S P, Wills J M 2007 *J. Allo. Comput.* **444-445** 415
- [13] Golubov S I, Stoller R E, Zinkle S J, Ovcharenko A M 2007 *J. Nucl. Mater.* **361** 149
- [14] Kmetyk L N, Sommer W F, Weertman J 1981 *J. Nucl. Mater.* **103-104** 1409
- [15] Chen L Q, Shen J 1998 *Comput. Phys. Commu.* **108** 147
- [16] Ono K, Arakawa K, Hojou K 2002 *J. Nucl. Mater.* **307** 1507
- [17] Brass A M, Chanfreau A, Chene J 1994 *Metall. Etallu. Mater. Trans. A* **25A** 2117
- [18] Zhao F, Qiao J S, Huang Y, Wan F R, Ohnuki S 2008 *Mater. Character.* **59** 344
- [19] Krill C E, Chen L Q 2002 *Acta Mater.* **50** 3957
- [20] Dudarev S L, Semenov A A, Woo C H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094103
- [21] Vaidya W V 1983 *J. Nucl. Mater.* **113** 219

# Phase-field modeling of vacancy cluster evolution in Fe<sup>\*</sup>

Liang Lin-Yun Lü Guang-Hong<sup>†</sup>

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 5 January 2013; revised manuscript received 4 June 2013)

## Abstract

A quantitative phase-field model is developed to study the evolution of vacancy cluster in Fe. Total energy of the system is constructed based on the assumption of ideal gas state equation, and an approach to linking the computational parameters in the phase-field model to the experimental properties of Fe is provided. Such a phase field model is employed to quantitatively investigate the nucleations, growths, and coalescences of voids in single and polycrystalline Fe. The effects of grain boundary on voids evolution are also investigated. These results provide a way of further studying the evolution behaviors of both H/He gas atoms and voids in Fe.

**Keywords:** Fe, voids, evolution, phase field

**PACS:** 28.52.Av, 81.05.Bx, 82.20.Wt

**DOI:** 10.7498/aps.62.182801

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51061130558), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China.

† Corresponding author. E-mail: lgh@buaa.edu.cn