

核反应堆压力容器模拟钢中富 Cu 原子团簇的析出与嵌入原子势计算^{*}

林民东[†] 朱娟娟 王 伟 周邦新 刘文庆 徐 刚

(上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2009 年 5 月 26 日收到; 2009 年 6 月 4 日收到修改稿)

利用原子探针层析技术 (APT) 和热处理时效方法, 研究了合金元素 Ni 对核反应堆压力容器模拟钢中富 Cu 原子团簇析出的影响. 实验结果表明, 添加合金元素 Ni (0.84 wt%) 的样品中析出富 Cu 原子团簇的数量密度高于不添加 Ni 的样品, 富 Cu 原子团簇内以及团簇和基体界面处都有 Ni 元素的富集现象, 这说明合金元素 Ni 会促使富 Cu 原子团簇的析出. 从多体势的角度出发, 利用嵌入原子势理论, 基于纯金属元素 Fe, Cu, Ni 的多体势参数, 建立了 Fe-Cu 二元和 Fe-Cu-Ni 三元体系的嵌入原子多体势. 计算结果表明, 当模拟合金中存在 1 at% Ni 时有利于富 Cu 原子团簇的析出, 这与实验结果相符.

关键词: 核反应堆压力容器钢, 原子探针层析技术, 富 Cu 原子团簇, 嵌入原子势

PACC: 6116F, 3420

1. 引 言

压水堆核电站的压力容器中装载着核燃料组件 (堆芯活性区) 及堆内构件, 维持着一回路中高温高压冷却水的压力, 并对放射性极强的堆芯具有辐射屏蔽作用. 它与核燃料包壳以及反应堆安全壳一起构成了核电站的三道安全屏障. 由于压力容器是不可更换的部件, 因而它的寿命决定了整个核电站的寿命^[1]. 压力容器采用 Mn-Ni-Mo 低合金铁素体钢制成 (A508-III 钢), 目前的设计寿命是 40 年, 在中子辐照以及高温长时间服役时, 压力容器钢的韧性降低, 韧—脆转变温度升高, 是非常大的安全隐患. 研究表明, 压力容器钢出现这种辐照脆化的原因是中子辐照产生的晶体缺陷, 以及中子辐照和长时间高温时效析出了含有 Mn, Ni, P, Si 等元素的富 Cu 原子团簇^[2,3].

利用三维原子探针 (3DAP)、小角度中子散射仪 (SANS) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 等实验仪器, 研究了压力容器钢中子辐照监督试样和堆外热模拟实验样品^[4-7], Auger 等^[4] 对中子注量为 $12 \times$

$10^{19} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 辐照监督试样进行分析, 发现了 2—6 nm 大小的富 Cu 原子团簇, 并在富 Cu 原子团簇内以及团簇和基体的界面处出现了多种元素聚集的现象. Cerezo 等^[8] 利用 Cu 含量为 0.5 at%, Ni 含量为 0.3 at% 和 1.5 at% 的不同合金进行堆外热时效模拟实验, 也发现 Ni 出现在富 Cu 原子团簇内以及团簇和基体的界面处, 还发现 Ni 含量高的模拟合金中, 析出富 Cu 原子团簇的数量密度也较大, 说明 Ni 会促使富 Cu 原子团簇的析出. 用计算模拟和物理实验相结合的方法来研究压力容器钢中富 Cu 原子团簇的析出, 有利于对问题的深入理解. 这方面的研究主要集中在蒙特卡罗模拟和第一性原理计算上^[9-12], 而利用嵌入原子势研究富 Cu 原子团簇析出的文章并不多见.

自密度泛函理论建立以来, 提出了多种形式的多体势, 适用于金属材料的多体势可以分为三类, 即嵌入原子势 (embedded atom method, 简称 EAM)^[13,14]、F-S 势 (Finnis-Sinclair model)^[15] 和紧束缚 TB 势 (tight binding formalism)^[16]. Daw 和 Baskes^[13,14] 提出了嵌入原子势模型, 但是没有给出具体的基本函数, 而且参数要进行复杂的数值拟合

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB605003) 和上海市重点学科建设计划 (批准号: S30107) 资助的课题.

[†] E-mail: mdgz2007@163.com

才能得出. 针对这个缺点,Johnson^[17]提出了分析型嵌入原子势模型,并根据单原子模型中的不变性导出了合金势. 基于 Johnson 提出的分析型嵌入原子势,Cai 等^[18]对其考虑了原子间长程作用后,提出了改进的 Cai-Ye 势.

压力容器钢中添加合金元素 Ni 可以提高淬透性并降低服役前的韧—脆转变温度,但是却增加了中子辐照脆化的敏感性^[19],其原因至今并不十分清楚. 本文利用原子探针层析技术研究了压力容器模拟钢经过淬火和 400 ℃ 等温时效后, Ni 对富 Cu 原子团簇析出的影响,并基于纯金属元素 Fe, Cu, Ni 的嵌入原子势参数,建立了 Fe-Cu 二元和 Fe-Cu-Ni 三元体系模型合金的分析型嵌入原子多体势,讨论了模拟钢中合金元素 Ni 对富 Cu 原子团簇析出的影响.

2. 实验方法和结果

2.1. 实验方法

目前,制造核反应堆压力容器采用 Mn-Ni-Mo

低合金铁素体钢(A508-Ⅲ),化学成分如表 1 所示,Cu,P 是其中的杂质元素.

为了能够用热时效处理的方法研究压力容器钢中富 Cu 原子团簇的析出过程以及合金元素 Ni 的影响,用工业纯铁、电解镍和电解铜配制了 Ni 含量不同的两种合金,并提高了合金中 Cu 的含量,称为压力容器模拟钢. 合金的成分如表 1 所示,其中样品 1 为 Fe-Cu 模拟合金,样品 2 为 Fe-Cu-Ni 模拟合金. 实验材料由真空感应炉冶炼,铸锭为 40 kg,将钢锭经热锻和热轧制成 4 mm 厚的板材,然后切成 40 mm × 30 mm 大小的样品,在 880 ℃, 30 min 加热后水淬,然后在 400 ℃ 等温时效处理 20, 100, 150, 300, 1000 和 2000 h. 热时效后的样品,根据硬度测试结果,选取时效时间为 100, 150 和 300 h 的样品利用电火花线切割的方法,切成截面边长为 0.5 mm, 长为 20 mm 的方形细棒,再经过电解抛光后制成曲率半径小于 100 nm 的针尖样品,利用 Oxford nanoScience 公司生产的三维原子探针对于样品进行分析,数据采集时样品冷却至 -203 ℃,直流脉冲电压频率为 5 kHz,脉冲分数为 20%,所得数据用 PoSAP 软件进行分析.

表 1 A508-Ⅲ 和压力容器模拟钢的成分 (单位:wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cu
A508-Ⅲ	≤0.26	0.15/0.40	1.20/1.50	<0.025	<0.025	0.45/0.55	0.40/1.00	<0.10
样品 1	0.21	0.05	0.15	0.011	0.006	0.01	0.03	0.44
样品 2	0.24	0.01	0.10	0.013	0.006	0.01	0.84	0.48

目前普遍使用 maximum separation envelope method(MSEM)^[20]来界定纳米团簇,其基本原理是纳米团簇由一定数量的溶质原子组成,并且溶质原子的聚集程度要比其在基体中更紧密. 一般用最小的原子数目 $N_{\min}$ 来表征纳米团簇中某溶质原子的数量,用原子之间的最大距离 $d_{\max}$ 来表征纳米团簇中某溶质原子的聚集程度,在这里取 $N_{\min} = 10, d_{\max} = 0.5 \text{ nm}$. 团簇数量的密度用公式 $N_v = N_p \times \zeta / (N \times \Omega)$ 计算,其中 N_v 为团簇数量密度, N_p 为分析体积内所检测到的团簇数量, ζ 为检测效率参数取 0.6, N 为所搜集的原子总数, Ω 为原子的平均体积,对于体心立方结构的铁原子,平均体积 Ω 为 $1.178 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$,由于所搜集的所有原子中主要为铁原子,所以这里以铁原子的体积来计算.

2.2. 实验结果

图 1 为样品 1, 2 经过不同时间时效处理后的 Cu 原子空间分布图,图中每一个小点表示仪器检测到的一个 Cu 原子. 由于样品针尖的曲率半径不同,所以在数据采集时获得的空间截面大小不同;由于采集数据时会出现针尖断裂现象,所以获得的数据空间在长度方向也不一致.

从图 1 可以直观地看出,两种样品经过 400 ℃ 时效处理后,都会析出纳米大小的富 Cu 原子团簇,但样品 2 中析出的富 Cu 原子团簇的数量总体上多于样品 1,为了进行对比,采用 MSEM^[20]方法对团簇进行界定,得到被检测的空间中富 Cu 原子团簇的数量,同时根据团簇数量密度的计算方法,得到富 Cu 原子团簇的数量密度,结果列于表 2 中. 从表 2

中可以看出,样品 1 在 300 h 的时效过程中,富 Cu 原子团簇的数量密度一直在缓慢增加,而样品 2 在 100 和 150 h 时效后,不仅富 Cu 原子团簇的数量密度远远大于 1 号样品,而且在时效 150 h 时达到了

极大值,经过 300 h 时效后富 Cu 原子团簇的数量密度有所下降,说明这时团簇发生了聚集长大. 这一实验结果清楚表明了合金中添加 Ni(0.84 wt%) 会促使富 Cu 原子团簇的析出.

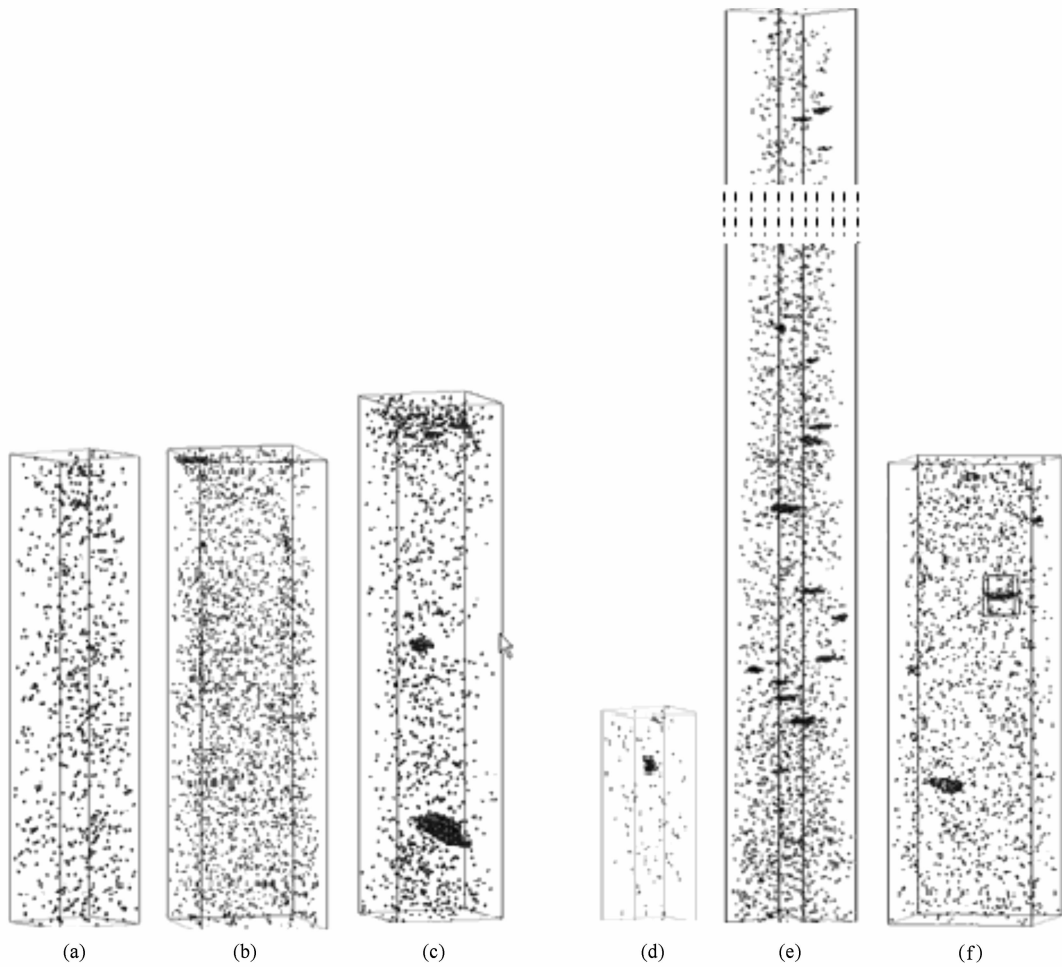


图 1 样品在 400 ℃ 时效不同时间 Cu 原子空间分布图 (a) 样品 1,100 h,体积 9.7 nm × 10.4 nm × 56 nm;(b) 样品 1,150 h,体积 15 nm × 15.7 nm × 56.7 nm;(c) 样品 1,300 h,空间体积为 13.3 nm × 13.7 nm × 64.2 nm;(d) 样品 2,100 h,体积 7.5 nm × 8.5 nm × 25.2 nm;(e) 样品 2,150 h,体积 11.2 nm × 11.5 nm × 165.7 nm;(f) 样品 2,300 h,体积 14.3 nm × 17 nm × 56.1 nm

表 2 样品经过不同时效时间富 Cu 原子团簇数量 N_p 以及团簇数量密度 N_v

时效时间/h	N_p		$N_v/10^{23} \text{ m}^{-3}$	
	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
100	1	1	0.6	2.3
150	2	17	0.7	6.1
300	4	5	1.5	1.5

为了了解富 Cu 原子团簇中 Cu, Ni 的分布情况,选取样品 2 中的一个团簇进行了分析,得到的结果如图 2 所示. 富 Cu 原子团簇中 Cu 的含量达到 15

at% 左右,而 Ni 的含量也能达到 4 at%, 高于合金基体中的平均含量,并且在富 Cu 原子团簇与基体的界面处 Ni 也有偏聚现象,这与文献中已经报道过的结果基本一致^[4,8,21]. 这一实验结果表明,添加了 0.84 wt% Ni 的样品 2 合金,虽然 Ni 可以固溶在 α -Fe 基体中,但可能会出现局域性的成分起伏现象,在这些高 Ni 区有可能成为富 Cu 原子团簇的形核区,降低了形核的能量,提高了形核率,从而添加合金元素 Ni 会促使富 Cu 原子团簇的析出.

为了进一步理解 Ni 对富 Cu 原子团簇析出的影响,利用嵌入原子势来计算 Fe-Cu 和 Fe-Cu-Ni 模型

合金中富 Cu 原子团簇形成前后能量的变化.

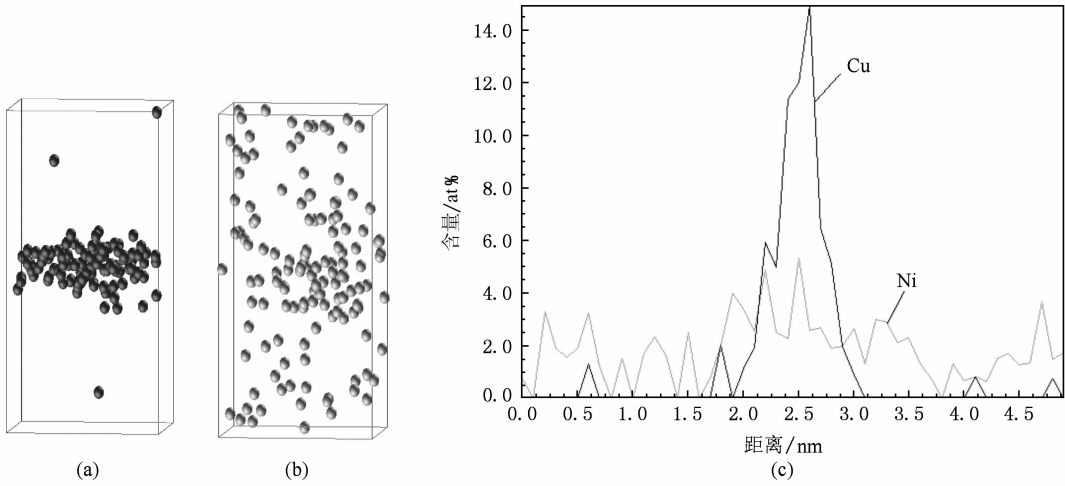


图2 团簇区域内原子分布图和径向含量分布图 体积 3 nm×3 nm×5 nm. (a) Cu, (b)Ni, (c) 径向含量分布图

3. 嵌入原子势计算

3.1. 嵌入原子势

嵌入原子势模型的基本思想是把系统中的每一个原子都看成是嵌入在由其他原子组成的基体中的杂质,将系统的能量表示为嵌入能和对势能之和,从而将多原子相互作用归结于嵌入能,所以体系的总能量为

E_{total} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}(r_{ij}), \tag{1}

其中 E_{total} 为系统总能量, F_i(\rho_i) 为嵌入能, \varphi_{ij} 是任意两个原子的对势, r_{ij} 是 i 和 j 原子的间距, \rho_i 是所有其他原子在原子 i 处所产生的电子密度, Daw 和 Baskes^[13,14] 认为是其他原子在 i 处所产生的电子密度的线性之和,即

\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \tag{2}

其中 f_j(r_{ij}) 是 j 原子在 i 处产生的电子密度.

文献[20]构建了 Fe,Cu 二元系统多体势的方法,嵌入能函数采用 Banerjea 和 Smith^[22] 提出的分析型表达形式

F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + F_1 \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right), \tag{3}

其中, F_0 = E_c - E_v, E_c 和 E_v 分别表示晶体的结合能和空位形成能, \rho 为的电子密度, \rho_e 为其平衡值, n 是常数, F_1 是需要拟合的势参数, 对于 bcc 结构的金属 F_1 = 0. 根据文献[20]的建议, 电子密度函

数^[22]均采用如下形式:

f(r) = f_e \exp[-\chi(r - r_e)], \tag{4}

式中 r_e 是平衡时原子间的最近邻距离, f_e 是控制因子, 应用于合金的计算时, 该参数不能被约化掉, 必须确定 f_e 的值, 在本文中 f_e = \left(\frac{E_c}{\Omega} \right)^\gamma, 其中 \Omega 为原子体积, \chi 是需拟合的参数.

考虑金属晶体结构的不同, 针对 bcc 金属的 Fe, 同类原子间的对势函数为如下形式^[23]:

\varphi(r) = k_3 \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)^3 + k_2 \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)^2 + k_1 \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)^1 + k_0, \tag{5}

针对 fcc 金属的 Cu, Ni 同类原子间的对势函数采用如下形式^[24]:

\varphi(r) = -\alpha [1 + \beta(r/r_a - 1)] \times \exp[-\beta(r/r_a - 1)], \tag{6}

其中 k_0, k_1, k_2, k_3, \alpha, \beta, r_a 是需要拟合的参数.

Fe,Cu 原子间的交叉势, 采用 Gong 等^[25]改进的如下线性函数形式:

\varphi^{Fe-Cu}(r) = A[\varphi^{Fe}(r+B) + \varphi^{Cu}(r+C)]. \tag{7}

Fe, Ni 和 Ni, Cu 原子之间的交叉势 \varphi^{ab}(r) 采取 Johnson 提出的合金势^[18], 其形式如下:

\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^a(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^b(r) \right]. \tag{8}

3.2. 势参数和计算结果

多体势构建的关键是确定多体势模型函数以

及确定有效的势参数. 对于 Fe, Cu, Ni 构成的二元和三元合金系统, 势参数则需要通过拟合系统的一些基本物理性质来得到. 金属单质的势参数比较容易得到, 因为拟合势参数所需要的物理量一般都能从各种手册中查到, 而且这些物理量一般都是比较可靠的实验值. 从文献[20]得到单质 Fe 的势参数 $\chi = 45.09144 \text{ nm}^{-1}$, $k_0 = -0.271183$, $k_1 = -0.931581$, $k_2 = 9.61503$, $k_3 = -13.477284$, $r_s = 0.29 \text{ nm}$, $r_c = 0.38 \text{ nm}$; 单质 Cu 的势参数 $F_1 = 0.676073$, $\chi = 111.34231 \text{ nm}^{-1}$, $\alpha = 0.725977$, $\beta = 3.457434$, $r_a = 0.1629356 \text{ nm}$, $r_s = 0.37 \text{ nm}$, $r_c = 0.44 \text{ nm}$. 从文献[26]得到单质 Ni 的势参数 $F_1 = 1.580$, $\chi = 28.21 \text{ nm}^{-1}$, $\alpha = 0.608$, $\beta = 6.460$, $r_a = 0.2197 \text{ nm}$, $r_c = 0.39 \text{ nm}$. 而异类原子之间的交叉势采用函数关系(7), (8)式的方法处理, 涉及 Fe, Cu 原子间的相互交叉作用势参数, 从文献[21]得到 $A = 0.453151$, $B = 0.0089827 \text{ nm}$, $C = -0.012155 \text{ nm}$.

结合文献[27]的思路, 构建了 bcc 结构 Fe 的理想晶体模型, 计算体系为 $10 \times 10 \times 10$ 个晶胞, 使 Fe 原子布满晶胞的中心和顶点, 采用周期性边界条件, 原子总数为 2000 个.

第一种方法是以 20 个 Cu 原子去置换晶胞中的 Fe 原子, 一是以平均分散的方式置换晶胞内 Fe 原子, 计算总能量为 E_{sca} , 二是在晶体模型的中心以一个类球形团簇的方式替换 Fe 原子, 计算总能量为 E_{clu} , 两种置换方法的能量差 $E_1 = E_{\text{clu}} - E_{\text{sca}}$, 计算结

果为 $E_1 = -0.234 \text{ eV}$. 第二种方法是先用 20 个 Ni 原子以平均分散的方式置换 Fe 原子, 表示含 1at% Ni 的 Fe-Ni 合金, 然后再按照第一种方法分别用 20 个 Cu 原子以平均分散和类球形团簇两种方式置换 Fe 原子, 两种方式置换前后的能量差 $E_2 = E_{\text{clu}} - E_{\text{sca}}$, 计算结果为 $E_2 = -0.517 \text{ eV}$.

嵌入原子势的计算结果显示 $E_1 < 0$, 这说明在 Fe-Cu 合金中形成 Cu 原子偏聚后的总能量会降低, Cu 原子有偏聚在一起的倾向. 计算结果显示 $E_1 > E_2$, 这表明含有 1at% Ni 的 Fe-Cu-Ni 合金, Cu 原子发生偏聚后系统的总能量会降低更多, 从能量的角度说明了 Ni 的存在会促使富 Cu 原子团簇析出.

4. 结 论

1) 压力容器模拟钢经过 880 °C 加热水淬和 400 °C 时效处理后, 会析出纳米大小的富 Cu 原子团簇, 添加合金元素 Ni (0.84 wt%) 的样品中析出富 Cu 原子团簇的数量密度高于未添加 Ni 的样品, 说明合金元素 Ni 会促使富 Cu 原子团簇的析出, 在富 Cu 原子团簇内以及团簇和基体界面处还有 Ni 元素富集的现象.

2) 嵌入原子势计算结果表明, 在 Fe-Cu 和 Fe-Cu-Ni 合金中发生 Cu 原子偏聚时, 由于 1 at% Ni 存在, 使能量降低得更多, 从能量变化的角度说明了合金元素 Ni 会促使富 Cu 原子团簇析出.

-
- [1] Yang W D 2006 *Reactor Materials Science* (Beijing: Atomic Energy Press) p160 (in Chinese) [杨文斗 2006 反应堆材料学 (北京:原子能出版社)第 160 页]
 - [2] Odette G R 1983 *Scripta Metallurgica* **17** 1183
 - [3] Williams T J 1996 *ASTM-STP* **1270** 191
 - [4] Auger P, Pareige P, Welzel S, van Duysen J C 2000 *J. Nucl. Mat.* **280** 331
 - [5] Miller M K, Pareige P, Burke M G 2000 *Mat. Characterization* **44** 235
 - [6] Ulbricht A, Bohmert J 2004 *Physica B* **350** e483
 - [7] Lozano-perez S, Sha G, Titchmarsh J M, Jenkins M L, Hirose S, Cerezo A, Smith G D W 2006 *J. Mat. Sci.* **41** 2559
 - [8] Cerezo A, Hirose S, Rozdilsky I, Smith G D W 2003 *Phil. Tras. R. Soc. Lond. A* **361** 463
 - [9] Liu C L, Odette G R, Wirth B D, Lucas G E 1997 *Mat. Sci. Eng. A* **238** 202
 - [10] Kuriplach J, Melikhova O, Domain C, Becquart C S, Kulikov D, Malerba L, Hou M, Morales A L 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 3303
 - [11] Khrushcheva O, Zhurkin E E, Malerba L, Becquart C S, Domain C, Hou M 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **202** 68
 - [12] Vincent E, Domain C, Becquart C S 2006 *J. Nucl. Mat.* **351** 88
 - [13] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
 - [14] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
 - [15] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Philos. Mag. A* **50** 45
 - [16] Tomanek S, Mukherjee S, Bennemann K H 1983 *Phys. Rev. B* **28** 665
 - [17] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
 - [18] Cai J, Ye Y Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398

- [19] International Atomic Energy Agency 2005 *Effects of Nickel on Irradiation Embrittlement of Light Water Reactor Pressure Vessel Steels* IAEA-TECDOC-1441, p1
- [20] Gong H R, Kong L T, Liu B X 2004 *Phys. Rev. B* **69** 054203
- [21] Miller M K 2000 *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level* (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers) p158
- [22] Banerjee A, Smith J R 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6632
- [23] Johnson R A, Oh D 1989 *J. Mater. Res.* **4** 1195
- [24] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [25] Gong H R, Kong L T, Lai W S, Liu B X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 104204
- [26] Zhang Q, Lai W S, Liu B X 2000 *J. Phys. : Condens. Mat.* **12** 6991
- [27] Yu S, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3212 (in Chinese) [于 松、王崇愚、于 涛 2007 物理学报 **56** 3212]

Precipitation of Cu-rich clusters in reactor pressure vessel model steels and embedded-atom method potentials^{*}

Lin Min-Dong[†] Zhu Juan-Juan Wang Wei Zhou Bang-Xin Liu Wen-Qing Xu Gang

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 26 May 2009; revised manuscript received 4 June 2009)

Abstract

Atom probe tomography characterization and thermal aging method have been employed to investigate the precipitation of Cu-rich clusters in reactor pressure vessel (RPV) model steels with and without the addition of Ni alloying element. It is observed that the number density of Cu-rich clusters in the RPV model steel with the addition of Ni (0.84 wt%) is higher than that without the addition of Ni. The segregation of nickel in the Cu-rich clusters and at the boundaries of clusters/matrix was also observed. It is found that the nickel alloying element can promote the precipitation of Cu-rich clusters in RPV model steel. An analytical embedded atom method model of Fe-Cu and Fe-Cu-Ni system is constructed on the basis of the physical properties of pure constituents Fe, Cu and Ni. The calculation results show that the nickel (1 at%) can promote the precipitation of Cu-rich clusters. The calculation results agree with the results of experiments.

Keywords: reactor pressure vessel steels, atom probe tomography, Cu-rich clusters, embedded-atom method potentials

PACC: 6116F, 3420

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB605003) and Shanghai Leading Academic Discipline Program, China (Grant No. S30107).

[†] E-mail: mdgzs2007@163.com