

氦对钛的体胀及稳定性影响的分子动力学模拟^{*}

陈 敏 汪 俊 侯 氢[†]

(四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2008 年 7 月 10 日收到, 2008 年 7 月 30 日收到修改稿)

采用分子动力学(molecular dynamics, MD)方法研究了不同压力下氦-空位复合物的大小、氦含量对材料肿胀、稳定性的影响. 分析了影响材料体积改变及稳定性因素: 随着氦含量的增加, 体系内聚能减小, 系统体积膨胀, 稳定性降低; 当氦-空位复合物较小时, 随着氦-空位复合物的增大, 体系内聚能增加, 系统体胀减小, 体系趋于稳定. 当氦泡中氦原子达到一定数量时氦泡不再继续长大.

关键词: 体胀, 氦-空位复合物, 钛, 分子动力学

PACC: 6170, 6200, 6185

1. 引 言

贮氚材料中氚衰变会产生氦. 聚变堆第一壁、裂变堆(尤其是快中子增殖堆)的结构材料则由于中子辐照引发的(n, α)核反应也会使得这些材料产生并累积氦. 氦在材料中的聚集会影响材料的力学性能, 导致材料的屈服强度提高, 延伸率下降, 而且氦的致脆作用比氢及同位素的作用更加严重^[1]. 惰性元素氦难以与其他元素结合且其原子半径小, 因而氦容易在材料中迁移、聚集并形成稳定的氦原子团簇. 然后通过与金属中因中子辐照而产生的大量过饱和空位相互作用而均匀地形成氦泡核^[1-3]. 从能量上看, 间隙位氦原子的形成能很高, 说明氦在金属中难以溶解, 而氦原子经间隙位的迁移能较低, 表明氦原子容易经间隙位迁移; 氦-空位的结合能高, 且氦原子与位错、晶界以及氦原子之间具有正的结合能, 因此氦原子容易被空位、位错、晶界等缺陷捕获, 同时也容易聚集而形成氦-空位复合物, 它们最终长大形成氦泡^[2]. 即使在没有缺陷的完美晶格中, 氦原子仍能通过热运动而迁移、合并、长大^[4]. 氦泡的存在会加速空洞肿胀的发生, 使材料宏观性能下降, 影响材料使用寿命, 尤其是当氦泡半径较大、浓度较高时^[5-9].

目前氦在材料中的行为研究主要集中在宏观和

微观两个尺度上. 在宏观尺度上主要是通过实验手段研究氦对材料宏观性能的影响特别是对于力学性能的影响, 如氦与材料辐照损伤的联合作用, 加剧和减轻材料的肿胀, 导致尺寸及形状不稳定, 氦累积导致氦脆问题. 微观尺度研究上, 则主要采用分子动力学(molecular dynamics, MD)和动力学蒙特卡罗(kinetic Monte Carlo, KMC)方法, 模拟氦在材料中的行为以揭示其在材料中聚集形核机理以及迁移扩散机制. 实验研究的主要方法是借助透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)手段观察氦泡的聚集状态和大小.

目前, 对于氦在金属中行为的理论研究主要集中在对体心立方(bcc)的 Fe 和面心立方(fcc)的 Cu, Al, Pu, Ni, Pd 等金属的研究^[10-14]. 而金属钛(Ti)的 α 相是典型的六角密排(hcp)结构. Ti 是核反应堆的重要防护材料, 它的辐照损伤机制长期受到核能和其他核技术应用领域的关注. 对于具有 hcp 结构的金属, 由于它具有空间结构不对称性, 使点缺陷的扩散也呈现出各向异性, 即使在没有外应力的情况下这种结构的各向异性也会产生扩散的空间各向异性, 使点缺陷的行为呈现更为复杂的特点. 因此, 对于 hcp 金属的研究报道较少, 而且主要集中在对于 Zr 和 Ti 的空位和自间隙扩散的研究^[15, 16]. 而关于 He 在 hcp 金属中扩散, 汪俊等^[17, 18]模拟了在 300 K 下氦原子在钛晶格中的迁移聚集行为, 研究发现: 当

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10775101)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20070610054)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qzhou@scu.edu.cn

氦团簇的尺寸达到 62 个氦原子时,其周围的由金属自间隙原子组成的缺陷集体沿着晶轴方向漂移,而氦团簇周围的晶体结构恢复到完备晶体状态.

如前所述,氦在钛中迁移、聚集最终形成氦泡.氦泡的存在又会引起材料肿胀,导致材料尺寸形状不稳定,引起力学性能变化.为了深入探讨氦泡对 HCP 金属力学性能的影响,本文采用 MD 方法模拟了不同压力下氦泡对金属钛体胀及稳定性的影响,探究引起材料尺寸改变及形状不稳定的原因,为第一壁材料的设计及预测材料使用寿命提供一定的理论依据.

2. 研究方法

2.1. 模拟方法

氦泡的真实密度前人在实验上已观察到,一般约为两个氦原子占据一个空位. Wolfer 等^[19,20]对金属镍中位错环发射的理论研究也得到了类似的结论.汪俊等^[17,18]在数值模拟中发现,在金属钛中当氦泡周围缺陷发射后的氦-空位比约为 2:1.为了接近真实的情况,本文的模型中采用氦-空位比为 2:1.

氦的半衰期很短,只有 12.5 a,氦衰变的产氦率高达 $100 \times 10^{-6}/d$,粗略计算 1 年后氦衰变为氦约 5.5%,而 5 年后就会超过 20%.有鉴于此,本文模拟的氦含量分别为 1%、2%、5%、10% 和 20%.在实验上观察到的氦泡大小各异,分布也不均匀.但是如果按照真实情况在同一个基底中按一定的分布加入不同大小的氦泡,这样模拟的基底就非常大,在目前的计算机上计算量将非常大,即使世界排名第一的美国蓝色基因超级计算机(BlueGene)也仅完成 330 万个钚原子和氦原子体系的模拟.为了能在 PC 工作站上完成模拟不同尺寸的氦泡,我们假设氦泡在材料中大小一样且分布均匀,本文选取了几种不同大小的氦-空位复合物包括 He_{10}V_5 , $\text{He}_{26}\text{V}_{13}$, $\text{He}_{48}\text{V}_{24}$, $\text{He}_{74}\text{V}_{37}$ 和 $\text{He}_{96}\text{V}_{48}$,在每个基底中只放入一个氦泡.

通过改变盒子大小得到不同氦含量及含有不同大小的氦-空位复合物的基底.本文采用的模型由 240—10000 个原子组成的大小不同的基底,来模拟氦含量及氦泡尺寸的不同对材料体胀及稳定性的影响.采用先逐步加压压缩再缓慢减压膨胀的方法研究压力对体系弹性性能的影响.为了使氦原子充分

弛豫,得到能量最小组态,每个模型在演化前先将系统热化至 1000 K,热化时间 100 ps,然后缓慢退火降至 0 K.

由于氦-空位复合物的引入打破了局部的热力学平衡,而所模拟的材料基底尺寸有限,导致系统温度上升,为了使基底的温度保持恒定,本文采用声-电耦合模型实现原子-电子气间的能量交换^[21].采用三维周期边界条件以克服表面效应,模拟的时间积分步长为 1 fs.

2.2. 势函数

原子间的相互作用势对计算的结果有重要影响,需要仔细选取. Lennard-Jones 势已成功地应用于描述稀有气体原子之间的相互作用^[22,23],因此本研究中采用 Lennard-Jones 作用势描述 He 与 He 之间的作用^[24],采用 Tight-Binding 作用势描述 Ti 与 Ti 之间的作用^[25];Ti 和 He 的相互作用势对钛中氦的迁移和聚集非常重要,本文采用 Melius 等^[26]的拟合势函数的方法,利用 Gaussian03 软件包采用 Hatree-Fock 方法,在 6-31G * * 基组^[27]水平下计算了不同距离下 He-Ti 之间的相互作用势.然后运用遗传算法将势函数拟合合成 Lennard-Jones 形式.

3. 结果与讨论

3.1. 氦泡对材料性能的影响

3.1.1. 氦含量对材料弹性性能的影响

本文研究了不同氦含量时压力和内聚能的关系,图 1 为 He_{10}V_5 簇压力和内聚能的关系图,图中实心符号表示加压压缩过程,空心符号表示减压膨胀过程.当氦含量很低时,加压压缩和减压膨胀过程中压力和内聚能的曲线完全符合,说明此时系统的形变是弹性形变,如图 1(a)所示,曲线较光滑.而当氦含量达到 10% 时,压力和内聚能的减压膨胀曲线与加压压缩曲线有些不一致(如图 1(b)所示),说明系统此时为轻微的塑性形变.由此可见,随着氦含量的增加,材料弹性降低.

3.1.2. 氦含量对材料稳定性的影响

为了研究氦含量对材料稳定性的影响,模拟了几种不同的氦-空位复合物(包括 He_{10}V_5 , $\text{He}_{26}\text{V}_{13}$, $\text{He}_{48}\text{V}_{24}$, $\text{He}_{74}\text{V}_{37}$ 和 $\text{He}_{96}\text{V}_{48}$)在不同氦含量和不同压力下体系的内聚能.通过改变盒子的大小得到不同

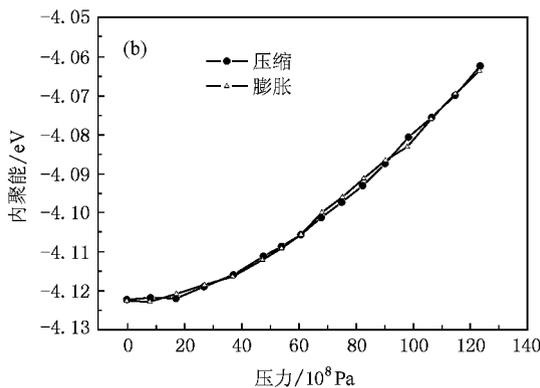
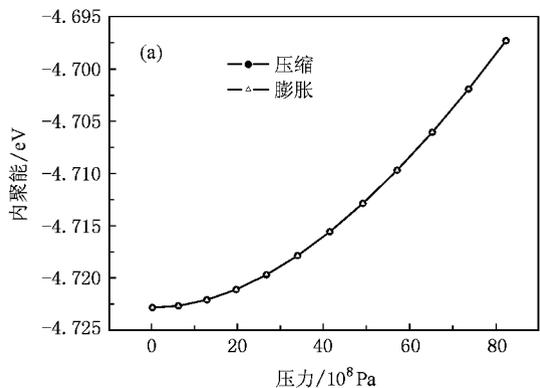


图 1 He₁₀V₅ 簇压力和内聚能关系图 (a) 氦含量 2% , (b) 氦含量 10%

氦含量的体系. 图 2 描述了 He₁₀V₅ 簇在不同氦含量下压力和内聚能的关系. 从图 2 中可以看出, 当压力相同时, 随着氦含量的增加体系内聚能减小, 稳定性降低. 然而, 当氦含量一定时, 随着系统压力的增加, 内聚能变化不明显. 也就是说, 压力对系统稳定性影响不大, 氦含量是影响系统稳定性的主要原因. 从 He₂₆V₁₃, He₄₈V₂₄, He₇₄V₃₇ 和 He₉₆V₄₈ 也得到了相同的结论, 因为篇幅关系文中没有提供相关的图.

3.1.3. 氦-空位复合物大小对材料稳定性的影响

我们模拟了氦-空位复合物大小不同时压力和内聚能的关系, 模拟的氦含量分别为 1% , 2% , 5% 和 10% , 图 3 中的氦含量为 2% . 由图 3 可以看出, 在氦含量相同的条件下, 氦-空位复合物的大小对材料稳定性有很大影响. 当氦-空位复合物较小时(氦泡中氦的个数小于或等于 74), 随着空位簇的增大, 体系内聚能增加, 体系趋于稳定; 当氦泡中氦原子的数量继续增加, 达到 96 时, 体系内聚能减小, 体系稳定性降低. 这就说明了为什么氦泡在较小的时候容易聚集长大, 等氦泡长到一定的尺寸后就不容易再继续再长大. 另外, 当氦泡大小相同时, 随着压力的增

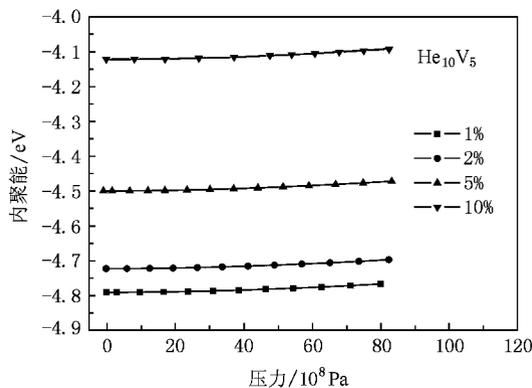


图 2 He₁₀V₅ 簇在不同氦含量下压力和内聚能关系图

加, 体系内聚能减小, 体系稳定性降低. 这也解释了当体系压力增大时体系会膨胀, 以便减小压力, 使系统处于一个较稳定的状态. 当氦含量为 1% , 5% , 10% 和 20% 时, 可以得到上述相同的结论.

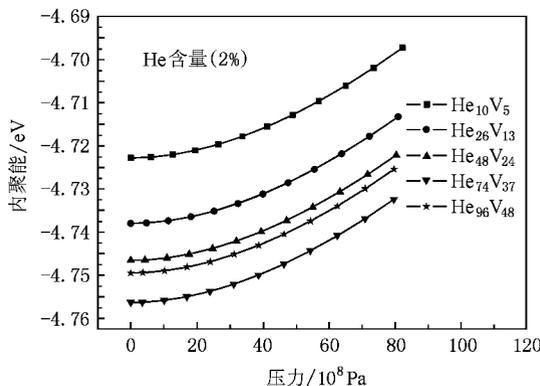


图 3 氦含量为 2% 时压力和内聚能关系图

3.2. 氦泡对材料体胀的影响

材料中的氦泡不但会引起材料的脆化, 而且还会导致材料发生体胀, 在材料中产生内应力, 从而影响材料寿命. 我们模拟了氦含量和氦-空位复合物大小对钛体胀的影响. 我们采用的体胀的定义是: $(V - V_0) / V_0$. 其中, V 是包含一个氦-空位复合物的体系经过弛豫后的体积, V_0 是最初不包含氦-空位复合物的体系的原始体积. 图 4 呈现了氦-空位复合物大小不同时氦含量和体胀 $\Delta V / V$ (%) 的关系, 从图 4 可以观察到, 当氦泡大小一定时, 随着氦含量的增加系统的体胀增大, 稳定性降低; 当氦泡较小时, 体系膨胀速度较快, 而当氦泡尺寸较大时, 体系随氦含量的增加膨胀较慢. 如氦含量为 10% 时, 当氦泡中氦的个数大于等于 26 时, 体系肿胀约为 2% ; 而

当氦泡中氦的个数为 10 时,体系肿胀接近 5%。图 4 的内插图是氦含量和体胀的对数关系图。由图中可以看出,在对数坐标下氦含量和体胀呈线性关系。这一结论与 Ao 等^[6]研究氦泡对 fcc 结构的 δ -Pu 的体胀的影响的结论一致。图 5 为氦含量不同时氦-空位复合物大小与体胀 $\Delta V/V$ (%) 的关系图。从图 5 可以看出,当氦含量一定时,随着氦泡中氦原子数的增加,系统体胀减小(氦含量较高时系统体胀减小较快,而当氦含量较低时,随着氦泡中氦原子数的增加体胀减小变缓(图 5)。如氦含量为 1% 和 2% 时,体系肿胀小于 1%,氦含量达到 20% 时,当氦泡中氦原子的个数从 10 增加到 96,体系体胀由 10% 降到 3%。再一次说明了随着氦泡的聚集长大,系统体胀减小,趋于稳定。

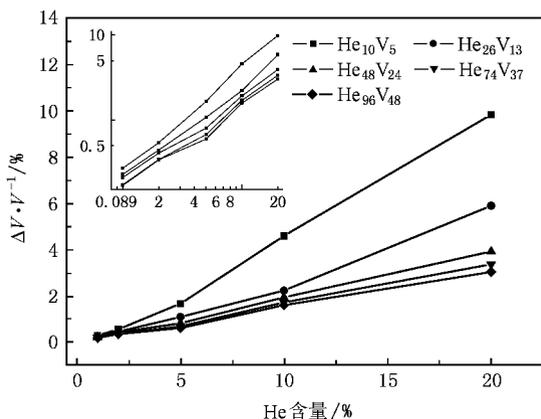


图 4 氦含量对体胀的影响

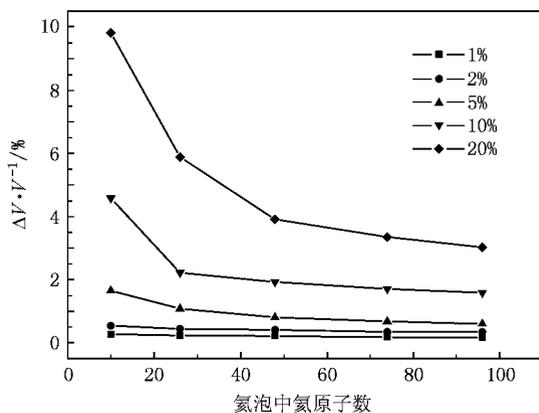


图 5 氦-空位复合物大小对体胀的影响

4. 结 论

本文用经典分子动力学模拟方法研究了氦泡对材料弹性性能、稳定性及材料体胀的影响,解释了引起材料体胀及系统不稳定的原因:当氦-空位复合物较小时,随着氦-空位复合物的增大,体系内聚能增加,系统体胀减小,体系趋于稳定。也就是说,为了降低体系内聚能以保持稳定,体系中的氦原子自动聚集、逐渐长大形成氦泡。当氦泡中氦原子的数量达到 96 时,体系内聚能减小,体系稳定性降低,说明氦泡达到一定尺寸后很难继续长大。随着氦含量的增加,体系内聚能减小,稳定性降低,系统体积膨胀。

[1] Wang P X , Song J S 2002 *Helium in Materials and the Permeation of Tritium* p6 (Beijing : National Defence Industry Press) p6 (in Chinese) [王佩璇、宋家树 2002 材料中的氦及氦渗透(北京:国防工业出版社)第 6 页]

[2] Ullmaier H 1983 *Radiat. Eff.* **78** 1

[3] Wiedersich H 1972 *Radiat. Eff.* **12** 111

[4] Wilson W D , Bisson C L , Baskes M I 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5616

[5] Pu J , Yang L , Zu X T , Gao F 2007 *Physica B : Condensed Matter* **398** 65

[6] Ao B Y , Wang X L , Hu W Y , Yang J Y , Xia J X 2007 *J. Alloy. Compod.* **444—445** 300

[7] Scaffidi-Argentina F , Dalle Donne M , Ferrero C , Ronchi C 1995 *Fusion Eng. Des.* **27** 275

[8] Wolfer W G , Soderlind P , Landa A 2006 *J. Nucl. Mater.* **355** 21

[9] Zhang C H , Chen K Q , Wang Y S , Sun J G 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1774 (in Chinese) [张崇宏、陈克勤、王引书、孙继光 1997 物理学报 **46** 1774]

[10] Morishita K 2007 *Nucl. Instrum. Meth. B* **255** 41

[11] Yang L , Zu X T , Xiao H Y , Gao F , Heinisch H L , Kurtz R J , Liu K Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 091915

[12] Ao B Y , Yang J Y , Wang X L , Hu W Y 2006 *J. Nucl. Mater.* **350** 83

[13] Zheng H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 389 (in chinese) [郑 晖 2007 物理学报 **56** 389]

[14] Wang L , Ning X J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1416

[15] Arevalo C , Caturla M J , Perlado J M 2007 *J. Nucl. Mater.* **362** 293

[16] Osetsyky Y N , Bacon D J , de Diego N 2002 *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.* **33** 777

[17] Wang J , Hou Q , Sun T , Long X , Wu X , Luo S 2007 *J. Appl. Phys.* 102 093510

[18] Wang J , Hou Q , Sun T Y , Wu Z C , Long X G , Wu X C , Luo S Z 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1666

[19] Wolfer W G 1988 *Philos. Mag. A* **58** 285

- [20] Adams J B , Wolfer W G , Foiles S M , Rohlfing C M , van Sielen C D 1991 *Fundamentals Aspects of Inert Gases in Solid* (New York : Plenum) p17
- [21] Allen M P , Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (New York : Oxford University)
- [22] Baskes M I , Stan M 2003 *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science* **34** A 435
- [23] Horstemeyer M F , Baskes M I 2000 *Strain Tensors at the Atomic Scale* (Boston , MA , USA : Materials Research Society) p15
- [24] Aziz R A , Nain V P S 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4330
- [25] Cleri F , Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [26] Melius C F , Bisson C L , Wilson W D 1978 *Phys. Rev. B* **18** 1647
- [27] Petersson G A , Bennett A , Tensfeldt T G , Al-Laham M A , Shirley W A , Mantzaris J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 2193

Influence of helium on volume change and stability of titanium structure : An atomistic simulation *

Chen Min Wang Jun Hou Qing[†]

(Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education , Institute of Nuclear Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)

(Received 10 July 2008 ; revised manuscript received 30 July 2008)

Abstract

Molecular dynamics was employed to study the effects of the size of helium cluster and the helium content on the elastic properties and the volume change of the material under different pressures. We tried to analyse the cause that induced volume change of titanium and the instability of the system. With the increasing of helium content , the cohesive energy reduces , the external volume of the material expands , and the materials becomes unstable. When the size of He cluster is small , with the helium bubble growing , the cohesive energy rises , a volume contraction of the material occurs , and the system tends to keep stable. When the number of helium atoms in helium bubble is over 74 , it is difficult for the helium bubble to grow.

Keywords : swelling , He-vacancy complex , titanium , molecular dynamics

PACC : 6170 , 6200 , 6185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10775101) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070610054).

[†] Corresponding author. E-mail : qhou@scu.edu.cn