

Fe 基体中包含 Cu 团簇的 Fe-Cu 二元体系在升温过程中结构变化的原子尺度计算

郑治秀 张林

Atomic-scale simulation study of structural changes of Fe-Cu binary system containing Cu clusters embedded in the Fe matrix during heating

Zheng Zhi-Xiu Zhang Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 086301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.086301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.086301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

熔融 TiAl 合金纳米粒子在 TiAl(001) 基底表面凝结过程中微观结构演变的原子尺度模拟

Atomical simulations of structural changes of a melted TiAl alloy particle on TiAl (001) substrate

物理学报.2015, 64(24): 243103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243103>

不同取向角下 CO₂ 分子波长依赖的垂直谐波效率

Wavelength-dependent perpendicular-harmonics efficiency from oriented CO₂ molecule

物理学报.2015, 64(18): 183102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183102>

硅功能化石墨烯负极材料的粗粒模型

Coarse-grain model of silicon functionalized graphene as anode material for lithium ion batteries

物理学报.2015, 64(14): 143101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143101>

H+Li₂: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

H + Li₂: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

物理学报.2015, 64(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063101>

U_{1-x}Pu_xO₂ 热膨胀性质分子动力学模拟研究

Molecular dynamic study on thermal expansion of U_{1-x}Pu_xO₂

物理学报.2014, 63(8): 083103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083103>

Fe基体中包含Cu团簇的Fe-Cu二元体系 在升温过程中结构变化的原子尺度计算*

郑治秀¹⁾ 张林^{1)2)†}

1)(东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

2)(东北大学, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

(2016年11月29日收到; 2017年1月17日收到修改稿)

采用基于嵌入原子方法的分子动力学方法模拟了具有体心立方晶格结构的Fe基体中包含小尺寸Cu纳米粒子的Fe-Cu二元体系在升温过程中的原子堆积结构变化. 进行了Cu原子均方位移、Cu原子对分布函数和原子的径向密度分布函数的计算, 并对纯Cu原子区、Fe-Cu界面区和纯Fe基体区的分区域原子堆积结构进行了分析. 结果表明, Fe基体内Cu团簇的尺寸及其在Fe基体内所能占据区域的大小, 对不同温度下的Cu团簇内原子堆积结构及Fe基体的原子堆积结构具有影响. 升温过程中不同尺寸受基体约束Cu团簇对Fe基体结构改变的影响表现出很大差异. 对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系, 基体的应变临近Fe-Cu界面区, 同时在团簇中间的基体区域出现大量空位缺陷和应变集中区; 对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系, 随温度升高, 基体中出现的应变区域表现为小尺寸、数量多向大尺寸、小数量的变化.

关键词: 团簇, 分子动力学, 合金, 界面

PACS: 63.22.Kn, 31.15.xv, 61.66.Dk, 67.30.hp

DOI: 10.7498/aps.66.086301

1 引言

核能是一种可以大规模使用的工业能源, 核能发电具有发电成本低、发电小时数长、电网接入稳定以及零碳排放等比较优势^[1]. 随着核能系统经济性和安全性的提高, 对核电站用结构材料提出了苛刻的要求. 核反应堆压力容器是核电站最关键部件之一^[2-5], 作为反应堆中最大且不可拆换的部件, 它装载着核燃料组件并包容了冷却燃料元件的高温高压水, 当核反应堆出现异常时, 压力容器是防止放射性物质泄漏的最主要屏障^[6], 这样, 压力容器用材料使用寿命是核电站使用年限的决定性因素. 为了保证反应堆的安全、提高核电的经济性、延长核电站的寿命以及降低核电成本, 要求核反应堆压力容器用低合金铁素体钢有很高的抗辐照损伤

和腐蚀破坏等性能.

钢中添加少量铜元素能显著提高钢的耐腐蚀性能, 同时铜作为强化元素还能够增加钢的强度, 改善焊接性、成型性和机加工性, 以及提高钢的疲劳抗力等^[7]. 但是压力容器用钢在服役过程中要长时间暴露在较强的中子辐照场中, 这使得它的脆性转变温度上升. 在对于核反应堆压力容器用钢因辐照发生脆化的研究中^[8-12]发现, 压力容器用钢因中子辐照导致钢中的铜元素以纳米富铜相析出, 这些析出的高数量密度纳米富铜相是引起压力容器用钢辐照脆化的主要原因^[13-16]. 这些以纳米团簇形态存在的析出相尺寸分布范围宽, 且它们随温度不同表现出结构变化的巨大差异, 使得应用实验方法研究这些团簇及附近基体内原子堆积结构的变化困难很大, 基于经典牛顿力学基础的分子动力

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171044, 51671051)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 2015020207) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: N140504001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

学计算则为研究这类体系内原子堆积结构的转变提供了一个非常重要的工具^[17-23]. Marian等^[24]采用分子动力学方法模拟了在高温、高空位浓度下Fe基体中Cu的扩散过程,并对Cu的扩散机制以及空位、Cu团簇对Cu原子迁移的影响进行了较为深入的讨论. Othen等^[25,26]研究发现Fe基体中Cu析出相粒子随着其尺寸长大会发生结构变化,当析出相的尺寸大于4 nm时,Cu粒子结构会由体心立方(BCC)转变到9R结构;尺寸长大到18 nm时,析出相结构会由9R结构转变到3R结构;随着时效时间的进一步延长,析出相粒子内的晶体点阵过渡到FCT或者FCC结构. 在对Fe基体内Cu析出相粒子的尺寸等因素影响材料力学性能方面,国内Hu等^[27]和You等^[28]进行了模拟计算,并对Fe-Cu-Ni三元体系中,Cu原子和Ni原子在高温下的扩散行为及对析出相粒子形成的影响进行了较为深入的讨论^[29]. 上述计算研究所讨论的Cu粒子尺寸均超过4 nm,对于尺寸小于4 nm的Fe基体中析出相Cu团簇内原子堆积结构的变化、较低温度下Cu原子和基体Fe原子的运动行为以及这些Cu团簇对Fe基体结构的影响研究尚不多见.

本文采用基于嵌入原子法(embedded atom method, EAM)的正则系综(NVT)分子动力学(MD)方法研究嵌入BCC晶格结构Fe基体中纳米尺寸Cu团簇在连续升温过程中堆积结构的演变情况. 通过计算团簇原子的均方位移、团簇原子的对分布函数、从体系中心沿径向的原子密度分布函数以及原子堆积结构的变化,在原子尺度上对受基体约束的Cu团簇在升温过程中的结构变化以及在此过程中Fe基体结构演变进行了分析.

2 模拟过程

原子间的相互作用势采用Bonny等^[30]提出的EAM形式,体系的总能量写成

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_j f(r_{ij}), \quad (2)$$

式中, $F_i(\rho_i)$ 是原子*i*的嵌入能, ρ_i 是原子*i*的近邻原子在原子*i*处的电子密度叠加, $\phi_{ij}(r_{ij})$ 是相距为*r*的原子*i*与原子*j*之间的两体势, $f(r_{ij})$ 是原子*j*在相距为*r*的原子*i*处的电子浓度. $F(r_{ij})$ 和

$\phi_{ij}(r_{ij}), F_i(\rho_i)$ 分别具有如下形式:

$$f(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_e) - 1], \quad (3)$$

$$\phi(r) = \phi_e \exp[-\gamma(r/r_e) - 1], \quad (4)$$

$$\phi^{\text{Fe-Cu}}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^{\text{Fe}}(r)}{f^{\text{Cu}}(r)} \phi^{\text{Cu-Cu}}(r) + \frac{f^{\text{Cu}}(r)}{f^{\text{Fe}}(r)} \phi^{\text{Fe-Fe}}(r) \right], \quad (5)$$

$$F(\rho) = -E_c(1 - \ln x)x - 6\phi_e y, \quad (6)$$

对应的, $\phi(r)$ 是Fe-Fe或Cu-Cu原子间的两体势, $\phi^{\text{Fe-Cu}}(r)$ 是Fe-Cu原子间的两体势, r_e 是理想晶体最近邻原子间的平衡距离, ρ_e 是理想晶体平衡时的电子浓度, Ω 是原子体积, E_c 是结合能, B 是体积模量, f_e, ϕ_e, β 和 γ 是模型参数.

计算时,首先构造一个 $30a_0 \times 30a_0 \times 30a_0$ 的BCC晶格Fe晶体(a_0 是Fe的晶格常数= 2.855 \AA),其*x, y, z*轴分别平行于 $[100], [010], [001]$ 晶向,在*x, y*和*z*方向取周期性边界条件. 再构造一个 $30a_1 \times 30a_1 \times 30a_1$ 的FCC晶格Cu晶体(a_1 是Cu的晶格常数= 3.615 \AA),以中心原子为球心,以1.08和1.26 nm为半径分别截取出Cu原子数为135和141的两个纳米小尺寸团簇,图1显示了所构造的Cu₁₃₅团簇沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的二维投影图. 然后在Fe晶体中以中心为球心,以1.08和1.26 nm为半径确定球体,将这两个球体内部的Fe原子全部移除. 然后将Cu₁₃₅和Cu₁₄₁团簇分别放入内部空心的Fe基体内,得到Fe_{bulk}-Cu团簇二元体系. 图2显示了Fe_{bulk}-Cu₁₃₅二元体系的三维投影图. 图中蓝色原子表示Fe原子,红色原子表示Cu原子.

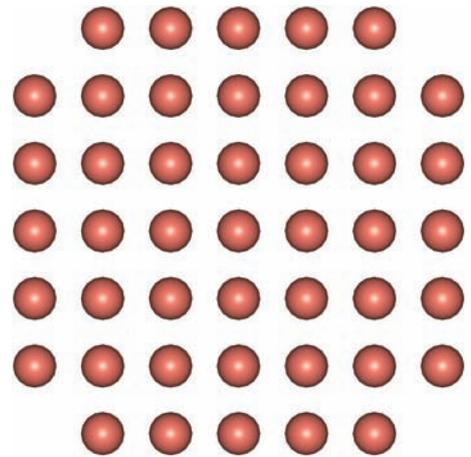


图1 团簇Cu₁₃₅沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的二维投影图
Fig. 1. Two-dimensional projection along $\langle 001 \rangle$ direction of the Cu₁₃₅ cluster.

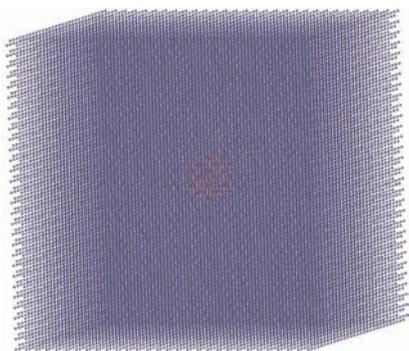


图2 (网刊彩色) $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 二元体系的三维投影图
Fig. 2. (color online) The initial configuration of the $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ binary system.

模拟采用 NVT 正则系综分子动力学方法, 计算中的时间步长取为 1.6×10^{-15} s. 每个温度弛豫 10^5 步, 模拟过程中, 后 5000 个时间步记录的原子轨迹用来取热力学平均值. 在低温下, 原子的运动能力很弱, 这样模拟开始首先让 Fe-Cu 二元体系在 100 K 等温弛豫, 再将得到的 100 K 合金体系在 200 K 条件下再次进行弛豫, 然后将各温度下弛豫的最后一步结构作为后一个温度下的初始结构进行模拟.

计算中涉及的函数有:

$$\rho_{L1}(R) = \langle N_{L1} \rangle, \quad (7)$$

$$g_L(r) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i \in L} \sum_{j \neq i \in L} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (8)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (9)$$

式中, ρ_{L1} 为将团簇沿半径 R 方向分层后第 $L1$ 层的原子密度分布函数; N_{L1} 为分布在第 $L1$ 层的原子数; $\langle \dots \rangle$ 表示对于统计时间步的平均; $g(r)$ 表示在相同原子密度下, 相对于原子完全随机分布的情况, 找到一对相距为 r 的原子对的概率; N 是模拟团簇的原子数; $\langle r^2(t) \rangle$ 是均方位移函数, 其中, $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 是第 i 个原子分别在时刻 t 和 0 时的位移.

3 模拟结果与分析

图 3 和图 4 分别显示了在 300, 600, 700 和 900 K 温度下, $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 和 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系中 Cu 原子的均方位移随计算时间的变化. 对均方位移的计算中, 只有当某个原子的位移超过设定的阈值时, 这个位移值才计入均方位移和, 即只有当原子位置出现明显变化的情况下, 均方位移值才出现

增加, 这样就避免计入因原子热运动引起的位移量增加. 对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系, 如图 3 所示, 当温度为 300 K 时, Cu 原子没有出现明显的位置变化, 当把这些 Cu 原子视为一个整体时, 这个 Cu_{135} 团簇内的原子堆积结构没有发生变化. 但当温度升高到 600 K 时, 出现了均方位移的明显增加. 由图 3 可见, 均方位移值增加的不大, 且在一定时间后, 均方位移值不再出现变化. 这说明在这个温度下, 与 300 K 时相比仅有少量原子的位置出现变化. 在更高的温度 700 K 下, Cu 原子均方位移的变化呈现出与 600 K 时相似的行为, 但它的稳定值要低于 600 K 时, 这是由于该 Cu 团簇要与 Fe 基体原子发生相互作用, 当 Cu 原子出现位置变化时, Fe 基体

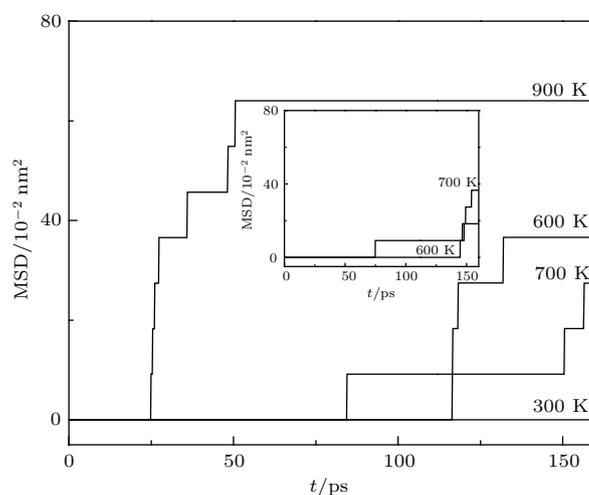


图3 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系 Cu 原子的均方位移曲线
Fig. 3. Mean square displacements of Cu atoms in the $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ system.

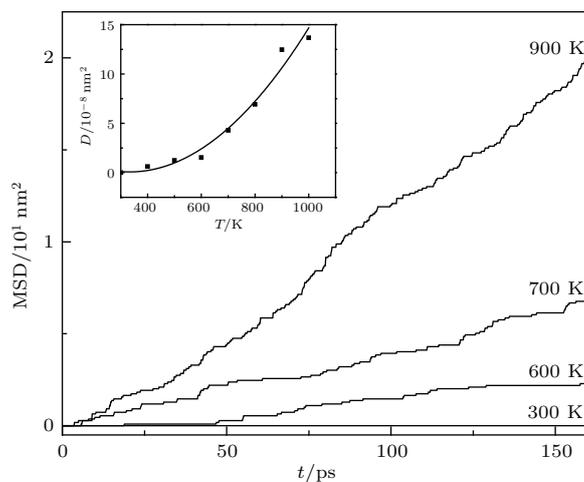


图4 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系 Cu 原子的均方位移曲线
Fig. 4. Mean square displacements of Cu atoms in the $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ system.

中的部分原子也会出现位置变化. 这样在温度增加不大时, Cu 原子的位置变化值略低于温度稍低时的值. Fe 基体原子的均方位移变化由图 3 中的插图给出. 如该插图所示, 在 600 和 700 K 温度下, Fe 基体内的少量原子出现了位置变化, 这时 700 K 时的均方位移值略高于 600 K 时的值. 但当温度增加到 900 K 时, Cu 原子的均方位移值出现了很大增加. 这说明该温度下, 更多的 Cu 原子出现了位置变化.

当放置入 Fe 基体中 Cu 原子数目增加到 141 个后, 如图 4 所示, 当温度为 300 K 时, Cu 原子的均方位移值没有发生变化. 但当温度高于 300 K 时, 均方位移以近似线性增加的方式呈现出明显上升趋势, 且均方位移值明显高于 Cu_{135} 内原子的均方位移值. 随温度的升高, 均方位移增加的斜率也增大. 这说明团簇内的部分原子出现了明显的位置连续变化, 即这些原子表现出扩散行为, 这种变化随温度的升高变得剧烈. 通过计算均方位移随时间变化的斜率, 我们可以得到在不同温度下的扩散系数, 这里取最后 5000 步的均方位移值计算每个温度点的斜率值. 这样在每个温度下原子堆积结构已经经过弛豫, 尽量避免在计算升温过程中因温度突变导致结构突然改变所引起的计算数据失真. 图 4 内插图为 300—1000 K $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系扩散系数及拟合的扩散系数-温度图, 图中的黑色方块代表计算得到的各温度点扩散系数, 连续线表示由这些数据拟合得到的随温度变化的扩散系数. 从拟合图可以看出 Cu 原子在 Fe 基体中的扩散系数随温度的变化近似为抛物线, 随着温度升高, 扩散系数迅速变大. 这种随温度升高扩散系数值变大的现象, 与 Marian 等^[24]得到的高温且存在空位条件下 Fe-Cu 合金中 Cu 扩散系数随温度升高而变大的计算结果是一致的. 这是由于在较高温度下, Cu 原子会表现出较温度较低时更为剧烈的运动. Zhu 和 Zhao^[29]对 Fe-3%Cu 体系的计算也对此作了相似的讨论. 图 3 和图 4 中团簇内原子的均方位移差别很大, 其原因在于: $30a_0 \times 30a_0 \times 30a_0$ 的 Fe 基体中有 54000 个 Fe 原子, 这些 Fe 原子均位于 BCC 晶格的格点位置上, 在 300—1000 K 的模拟温度范围内, 这些 Fe 原子围绕其格点位置发生热运动, 温度升高使原子的热运动加剧, 但整个晶格没有发生变化. 当在 Fe 基体内放入 Cu 原子后, 由于容纳 Cu 原子的 Fe 基体空间区域的不同, 放置 Cu 原子后的 Fe-Cu 体系内的原子数目也发生了变

化. 对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系, 原子数目增加到 54022 个, 其中 Fe 原子和 Cu 原子的数目分别为 53887 个和 135 个. 考虑到 Cu 原子的半径仅略大于 Fe 原子半径, 当这些 Cu 原子放置在 Fe 基体内时, Cu 原子受到周围 Fe 基体原子的较强约束, 它们处于“受挤”状态, 这使得 Cu 原子的移动能力受到极大的限制. 而对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系, Fe 原子和 Cu 原子数分别为 53863 个和 141 个, 尽管 Cu 团簇的尺寸略有增大, 但由于 Fe 基体内可容纳 Cu 团簇的空间增大, 使得 Cu 团簇内原子的可移动空间变大, 这就使得当温度较高时这些 Cu 原子的均方位移出现了较大的变化.

图 5 显示了 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系中 Cu 原子在 300, 600, 700 和 900 K 下的对分布函数曲线. 如图中所示, 当温度为 300 K 时, 在原子对间距离为 0.315, 0.360, 0.516, 0.609, 0.732, 0.804, 0.900 和 0.955 nm 处可以观察到明显的峰, 这说明在该温度下, 团簇内的大部分原子堆积有序. 随着温度升高到 600, 300 K 时第一个峰位置向内偏移 0.008 nm, 第 3, 4, 5, 6 峰各向外偏移 0.017, 0.008, 0.004, 0.013 nm, 同时, 第 2 峰消失. 这是由于随着温度的升高, 部分 Cu 原子在 Fe 基体内出现位置变化, 原子堆积结构出现了明显的改变. 700 K 时的对分布函数曲线较 600 K 时变化不大. 这种少量原子发生的位置变化导致了如图 3 所示的均方位移小幅度变化. 随着温度的进一步升高, 主峰的峰高逐渐降低, 峰宽相应变宽. 当温度升高到 900 K 以上时,

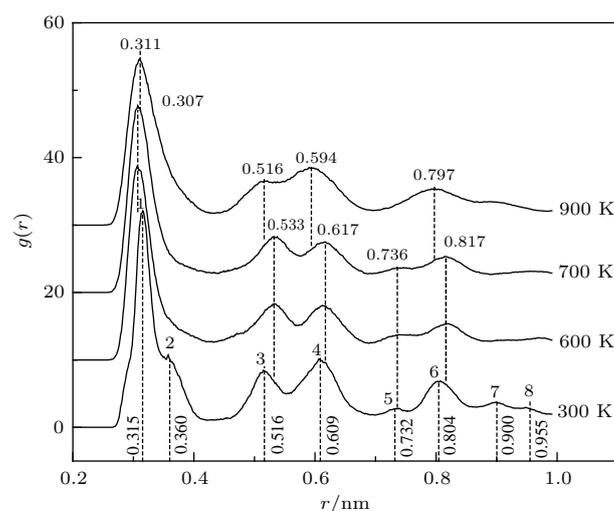


图 5 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系 Cu 原子的对分布函数曲线
Fig. 5. The pair distribution function curves of the Cu atoms in $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ system.

第3和第4个峰的位置出现向内的移动,同时这两个峰表现出一定的相连趋势,在0.72 nm外的峰被明显展宽.这说明在该温度下,相当数量Cu原子不能位于晶格格点上,这时原子位置移动量的累加较600和700 K温度下有了明显增加.

对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系,如图6所示,在 r 依次为0.316, 0.36, 0.518, 0.606, 0.72, 0.799, 0.886和0.94 nm的位置都可以观察到峰,随着温度的升高,各峰的峰高在逐渐变低,峰宽相应地变宽,但这些峰仍保持其峰形.只有当温度升高到700 K以上时,原子距离较大处的峰才消失.这说明对于该体系,Cu团簇内原子堆积结构的变化主要发生在较高温度.这两个体系中原子堆积结构随温度增加发生变化的细致信息通过下面的原子径向密度分布函数和分区域原子堆积结构给出.这里需要指出的是,在室温下 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 和 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系的对分布函数曲线中,第一个峰的右侧均出现一个小峰.这种峰形在Zhu和Zhao^[29]计算得到的瞬态Cu-Cu对分布函数曲线中也出现了.这个小峰的出现,表明由于受到Fe基体原子的约束,部分Cu原子要位于偏离晶格的位置.随着温度的升高,原子振动的幅值增大,使得在取该值的平均值时,这个小峰消失.

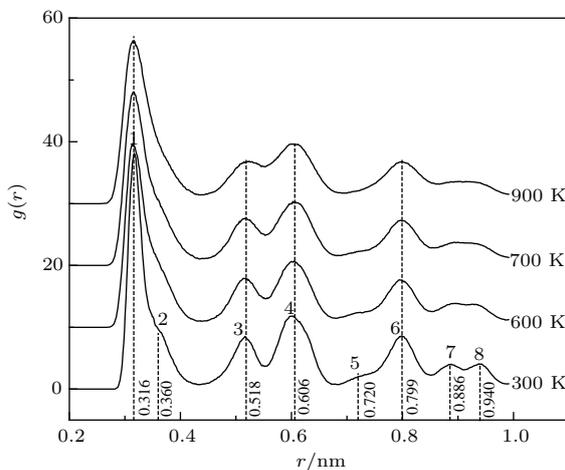


图6 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系Cu原子的对分布函数曲线
Fig. 6. The pair distribution function curves of the Cu atoms in $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ system.

图7显示了300, 600, 700和900 K时在 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系中从体系中心沿半径方向的原子径向密度分布函数.如图中所示,当温度为300 K时,在距离中心半径大于1.04 nm的球壳外,峰形表现为明

显的分立峰形式,这表明在这个球形范围外,原子有序堆积.在1.04 nm的球体内,存在着一些相连的峰,峰形不规整,这表明在这个球形空间里,相当数量的原子没有位于BCC晶格的格点位置上.对在1.46 nm范围内出现的峰,我们对它们进行了数字标识.当温度升高到600 K时,300 K时出现的一些小峰如第12, 16和20峰消失,一些分立峰出现了相连的现象,同时0.76 nm范围内一些峰的峰形也出现了明显的变化.原子密度分布函数峰的变化表明,随着温度的升高,1.04 nm特别是0.76 nm范围内的原子堆积结构出现了明显的变化,这种变化以及温度升高导致的原子热运动加剧使得这个范围外出现的一些小峰消失(这些在较低温度下出现的小峰反映有些原子所在晶格出现小的晶格畸变).依据这些峰的变化及分布,我们将原子密度分布函数沿径向分为I, II, III, IV, V和VI六个区域.根据图8显示的分区域原子堆积结构,这六个区域分别对应纯Cu原子区(区域I和II),Fe-Cu原子界面区(区域III, IV和V),和纯Fe原子基体区(区域VI及以外区域).在700 K温度下,在体系中心的原子移离其原位置,导致原位于中心的小峰消失;5, 6峰, 9, 10峰和13, 14峰分别合并为一个峰,同时区域I, II, III和IV内的峰形及峰的位置较室温时呈现出明显的不同.当温度升高到900 K,在纯Cu区和Fe-Cu界面区内的原子密度分布函数峰各峰的峰形出现了较大的变化,大多数峰的峰宽明显展宽,峰高明显降低.

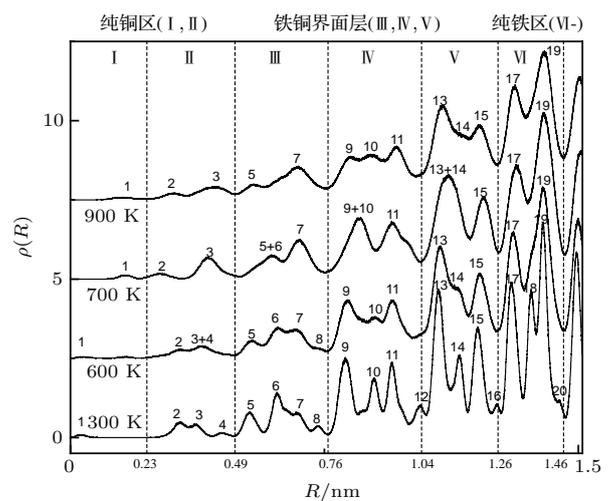


图7 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 原子径向密度分布函数曲线
Fig. 7. Atom density profiles of $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ system.

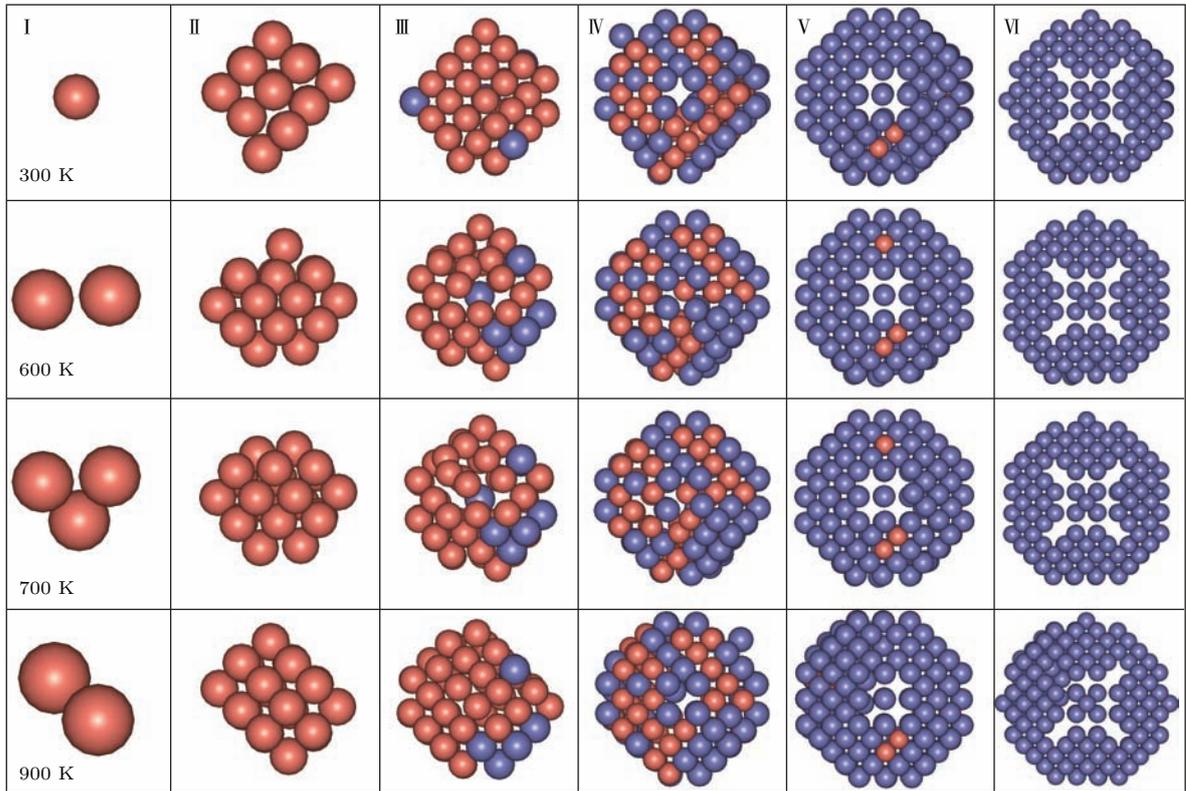


图8 (网刊彩色) $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 选定各壳层区域内原子堆积结构图

Fig. 8. (color online) Atomic packing structures in selected shell regions of the $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ system.

图8显示了在 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系中300, 600, 700和900 K时第I—VI六个区域中的分区域原子堆积结构图. 如图中所示, 在区域I和II内仅存在Cu原子, 在区域VI内仅存在Fe原子, 区域III, IV和V内则存在着Fe和Cu两种原子. 这样, 对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系, 纯Cu原子区位于半径为0.49 nm内的球形体内, Fe-Cu界面区域是厚度为0.77 nm的球壳区. 表1和表2分别给出了在这六个区域中的Cu原子数和Fe原子数. 当温度为300 K时, 在区域I和II内分别有1个和16个Cu原子, 在区域III, IV和V则分别有49, 62和7个Cu原子以及4, 53和155个Fe原子, 在区域VI有202个Fe原子. 如各区域内原子堆积结构图所示, 在区域VI中的Fe原子均位于BCC晶格位置上, 在区域V中的绝大部分Fe和Cu原子也都位于BCC晶格位置上, 但在区域IV中相当数目的Cu原子和Fe原子没有位于晶格位置上, 它们堆挤在一起. 在区域I, II和III中的大部分原子位于BCC晶格位置, 有少量的原子没有位于晶格位置上. 随着温度的升高, 出现了Fe-Cu界面区内的少量Cu原子向纯Cu原子区和向靠近Fe基体区的运动, Fe原子则出现了Fe原子向靠近纯Cu区的运动. 这些原子位置

的变化, 使得这些原子的均方位移值较室温时变大. 伴随着这些原子的位置变化, 各区域特别是纯Cu区和靠近纯Cu区的Fe-Cu界面区内的原子堆积结构出现了明显的变化. 这样如图5所示的600和700 K下对分布函数曲线中, 前两个峰的峰位较室温下发生了明显移动. 在较高温度范围, 在区域I—IV球体范围内的Cu原子出现区域间的移动, 在相同壳层区域内的Cu原子间也出现位置交换. 对于Fe原子, 当温度升高到900 K时, 区域III和IV内的Fe原子数变化到6和56个, 同时区域V中的原子数减少到150个. 在这个温度下, 靠近Fe-Cu界面区的Fe基体区壳层内的原子堆积结构图显示少量Fe原子已不在晶格格点位置.

表1 Fe-Cu_{135} 选定壳层区域内Cu原子数

Table 1. Number of Cu atoms in the selected shell regions of the Fe-Cu_{135} system.

温度/K	I壳层	II壳层	III壳层	IV壳层	V壳层	VI壳层
300	1	16	49	62	7	0
600	2	21	47	56	9	0
700	3	21	46	56	9	0
900	2	20	49	55	9	0

表2 Fe-Cu₁₃₅ 选定各壳层区域内 Fe 原子数
Table 2. Number of Fe atoms in the selected shell regions of the Fe-Cu₁₃₅ system.

温度/K	I壳层	II壳层	III壳层	IV壳层	V壳层	VI壳层
300	0	0	4	53	155	202
600	0	0	7	58	153	203
700	0	0	7	58	153	203
900	0	0	6	56	150	202

图9和图10分别显示了300, 600, 700和900 K温度时 Fe_{bulk}-Cu₁₃₅ 体系内纯Cu团簇和Fe-Cu体系沿<001>方向的二维投影图. 如图9所示, 在温度为300 K时, 大部分Cu原子位于BCC晶格的格点位置, 仅在右下角二排原子沿<110>方向出现位置偏移. Fe基体在Cu团簇右下位置的4排Fe原子沿<110>方向也出现位置的偏移, 同时在计算体系的Fe基体边界处出现较多空位, 四个顶角位置出现应变集中区域. 考虑到所计算的体系采用周期性边界条件, 图中的基体边界对应于位于Fe基体中两个相邻Cu团簇的中间区域, 每个顶角则对应八个彼此相邻Cu团簇的共同棱线附近区域. 这说明Fe基体晶格内的缺陷及应变集中区主要位于Cu团簇的中间位置. 当温度升高到600 K时, Cu团簇内的原子堆积结构出现了明显的变化, 团簇内部Cu原子堆积开始无序, 不再沿<110>方向发生位置变化. 在该温度下, Cu原子向各个方向的移动能力基本一致, 因此Fe基体在Cu团簇右下位置的偏移程度降低, 同时四个顶角位置的应变区域也明显消失. 随着温度升高到700 K, 除了靠近Fe基体区的Cu原子仍位于BCC晶格格点位置外, 团簇内部原子在较低温度下沿<110>方向的偏移完全消失, Cu原子的堆积杂乱程度增大. 在Cu团簇内原子堆积结构变化的同时, Fe基体靠近Cu团簇右下位置附近原子出现偏离BCC晶格格点位置的现象, 这时在基体边界处出现更多的空位. 温度上升到900 K时, Cu原子的堆积结构表现为, 右下角三排原子保持在BCC晶格格点位置, 左上角三排部分原子沿<110>方向发生位置偏移, 位置偏移取向较300 K时发生90°偏转. 与之相对应, Fe基体在Cu团簇左上位置附近的七排Fe原子沿<110>方向也产生一定程度的偏移, 同时基体边界处的空位数量及分布区域也有变化.

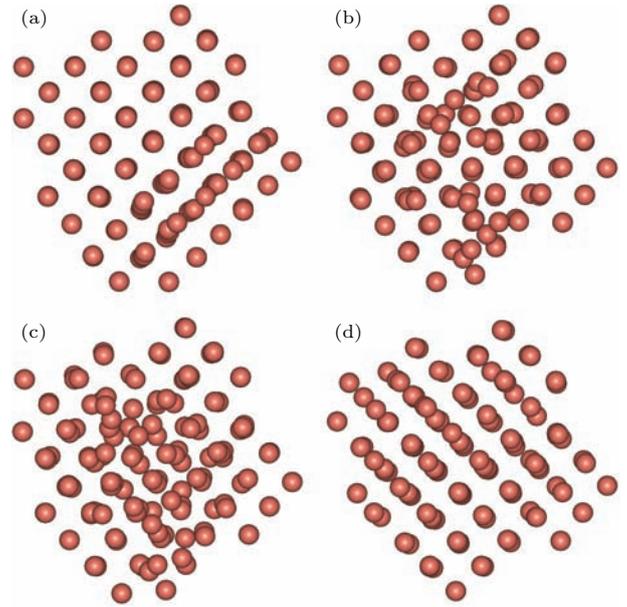


图9 Fe_{bulk}-Cu₁₃₅ 体系内Cu团簇在给定温度下的二维投影图 (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K
Fig. 9. Two dimensional projection of the Cu atoms along <001> direction in the Fe_{bulk}-Cu₁₃₅ system: (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K.

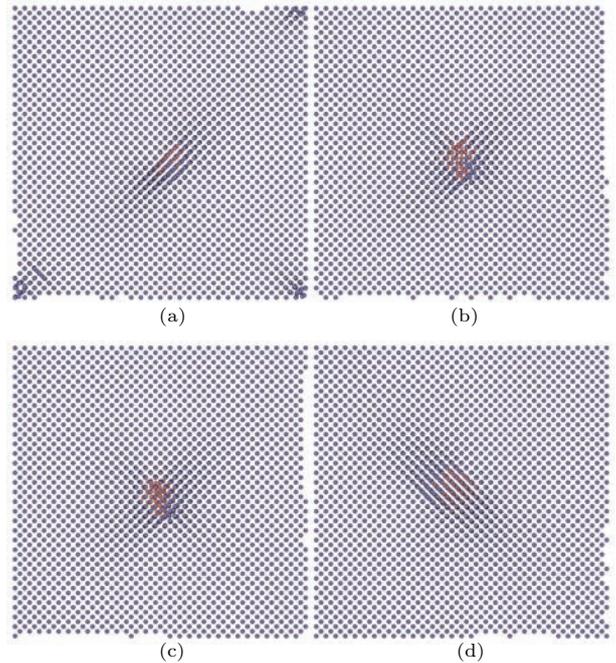


图10 (网刊彩色) Fe_{bulk}-Cu₁₃₅ 体系在给定温度下的二维投影图 (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K
Fig. 10. (color online) Two dimensional projection of the Fe_{bulk}-Cu₁₃₅ system: (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K.

图11显示了当温度为300, 600, 700和900 K时 Fe_{bulk}-Cu₁₄₁ 体系中从体系中心沿半径方向的原子径向密度分布函数. 在室温下, 0.43 nm球壳范围外的峰形呈现为明显的分立峰, 在这个范围内的峰

形则呈现为展宽的形式. 这表明在给出原子径向密度分布函数的范围内仅有很少数目的原子没有位于BCC晶格格点位置上. 对在1.76 nm范围内的各峰用1—24分别标识, 并将其分为I—VIII八个区域. 结合图12中的分区域原子堆积结构, 这八个区域分别对应纯Cu原子区(区域I, II和III, 对应半径为0.68 nm的球形), Fe-Cu原子界面区(区域IV, V, VI和VII, 对应厚度为0.92 nm的球壳区), 和纯Fe基体区(区域VIII及以外区域). 随着温度的升高, 尽管出现了一些小峰消失的现象, 但大多数的峰仍保持明显的峰形. 这与团簇 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 的各壳层区域内原子堆积随温度改变呈现出较大差异. 出现这种现象的原因是: 对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系, Fe基体内可容纳Cu粒子的空间较小, 相当数量的铜原子(主要集中在内壳层)没有位于BCC晶格的格点位置, 随着温度的升高, 有些Cu原子出现位置移动, 使得原子堆积结构随温度变化差异很大. 而对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系, 尽管Cu团簇的尺寸略有增大, 但Fe基体内可容纳Cu团簇的空间变大, 使得Cu原子的可移动空间变大, 同时体系中Fe, Cu原子数目之和与理想的BCC铁基体原子数目十分接近, 连续升温过程中多数Cu原子仍可以占据BCC晶格的格点位置.

由图12的分区域原子堆积结构图和表3、表4可见, 当温度为300 K时, 在纯Cu原子区的

区域I, II和III内分别有1, 13和35个Cu原子, Fe-Cu界面区的区域IV, V, VI和VII内分别有84, 4, 1和3个Cu原子以及22, 158, 199和192个Fe原子, 纯Fe原子区的区域VIII内有217个Fe原子. 随着温度的升高, Cu原子位置变化发生在区域II, III和IV, 特别是当温度较高(600 K以上)时, Cu原子的运动及位置交换主要发生在纯Cu区. 对于铁原子, 温度的升高导致Fe原子向靠近纯Cu原子区的Fe-Cu界面区的区域IV的运动. 但是温度的继续升高并没有促使球壳区域间的Fe原子明显运动, 而仅出现少量Fe原子间的位置改变.

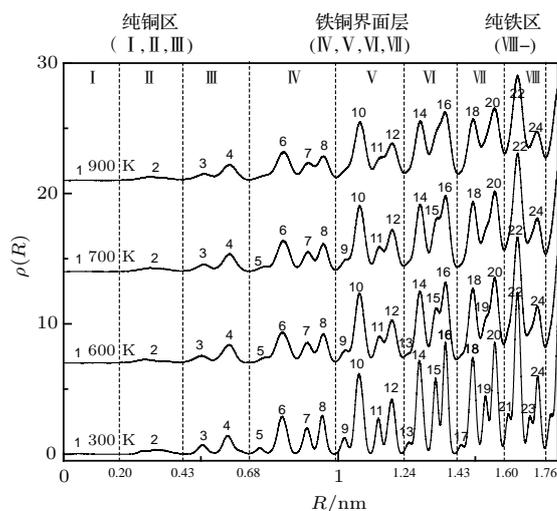


图11 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 内原子径向密度分布函数曲线
Fig. 11. Atom density profiles of $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ system.

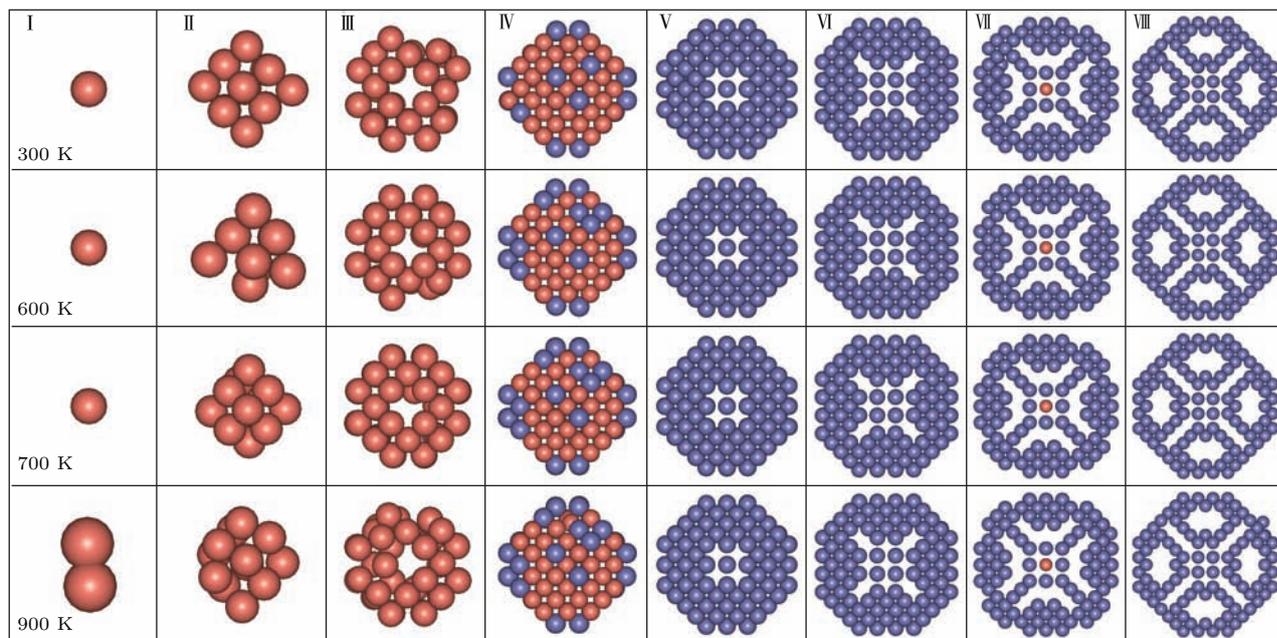


图12 (网刊彩色) Fe-Cu_{141} 选定各壳层区域内原子堆积结构图
Fig. 12. (color online) Atomic packing structures in selected shell regions of the $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ system.

表3 Fe-Cu₁₄₁ 选定各壳层区域内的 Cu 原子数
Table 3. Number of Cu atoms in the selected shell regions of the Fe-Cu₁₄₁ system.

温度/K	I 壳层	II 壳层	III 壳层	IV 壳层	V 壳层	VI 壳层	VII 壳层	VIII 壳层
300	1	13	35	84	4	1	3	0
600	1	9	42	81	4	1	3	0
700	1	11	40	81	4	1	3	0
900	2	12	38	81	4	1	3	0

表4 Fe-Cu₁₄₁ 选定各壳层区域内的 Fe 原子数
Table 4. Number of Fe atoms in the selected shell regions of the Fe-Cu₁₄₁ system.

温度/K	I 壳层	II 壳层	III 壳层	IV 壳层	V 壳层	VI 壳层	VII 壳层	VIII 壳层
300	0	0	0	22	158	199	192	217
600	0	0	0	29	158	199	191	216
700	0	0	0	29	158	199	191	216
900	0	0	0	29	158	199	192	216

图 13 和图 14 分别显示了 300, 600, 700 和 900 K 温度下 Fe_{bulk}-Cu₁₄₁ 体系内纯 Cu 团簇和 Fe-Cu 体系沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的二维投影图. 从图 13 所示的 Fe_{bulk}-Cu₁₄₁ 体系中 Cu 原子堆积结构的二维投影图可见, 在 300 K 温度下, 大部分的 Cu 原子位于 BCC 晶格格点位置, 其中若干 Cu 原子位于距离团簇中心更远的格点位置处. 在这个温度下, Fe 基体中出现了数量众多的小尺寸应变区域. 由于所模拟体系采用周期性边界条件, 使得这些区域近似对称分布. 当温度升高到 600 K 时, 在临近 Cu 团簇中心位置出现了明显的原子堆积结构变化, 若干原子的位置发生偏移. 这时, 沿 $\langle 001 \rangle$ 方向观察整个体系的投影图, 能够看到 Cu 原子, 同时 Fe 基体中的应变区域数量明显变少. 由于 Cu 原子间出现了较多的位置交换, 使得该温度下的均方位移值出现了明显的增加. 这时如图 6 所示, 大多数的 Cu 原子仍位于 BCC 晶格位置, 该温度下的对分布函数曲线中各峰的位置较 300 K 温度下没有变化, 峰形也变化很小. 随着温度的升高, 在靠近团簇中心附近, Cu 原子发生位置偏移的区域扩大. 与此相对应, 均方位移值进一步增大. 但由于 Cu 原子整体上仍位于晶格位置, 使得对分布函数曲线变化不大. 但当温度达到 900 K 时, 尽管远离体系中心的 Cu 原子仍位于 BCC 晶格位置, 但靠近中心处的许多 Cu 原子已经不能位于晶格位置, 这使得整个体系沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的二维投影图上显现的 Cu 原子区域扩大. 这

时, 均方位移值迅速以近线性形式增加, 对分布函数曲线中各峰较低温时的峰高明显降低、峰宽明显展宽, 同时室温时出现在 0.360 nm 位置处的小峰消失. 这里需要指出的是, 伴随着温度升高所发生的 Cu 原子堆积结构变化, Fe 基体中出现的应变区域在数量上明显减少, 但单个应变区域尺寸增大. 出现如图中所示的多于四行的沿 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向的 Fe 原子偏移列.

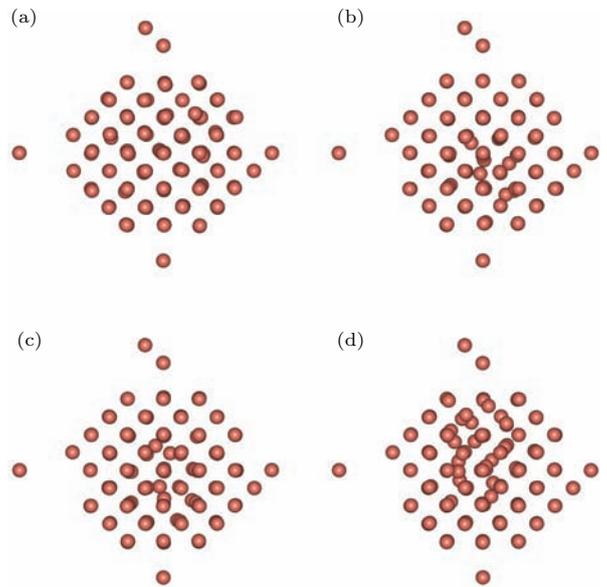


图 13 团簇 Fe-Cu₁₄₁ 体系内 Cu 团簇在给定温度下的二维投影图 (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K
Fig. 13. Two dimensional projection of the Cu atoms along $\langle 001 \rangle$ direction in the Fe_{bulk}-Cu₁₄₁ system: (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K.

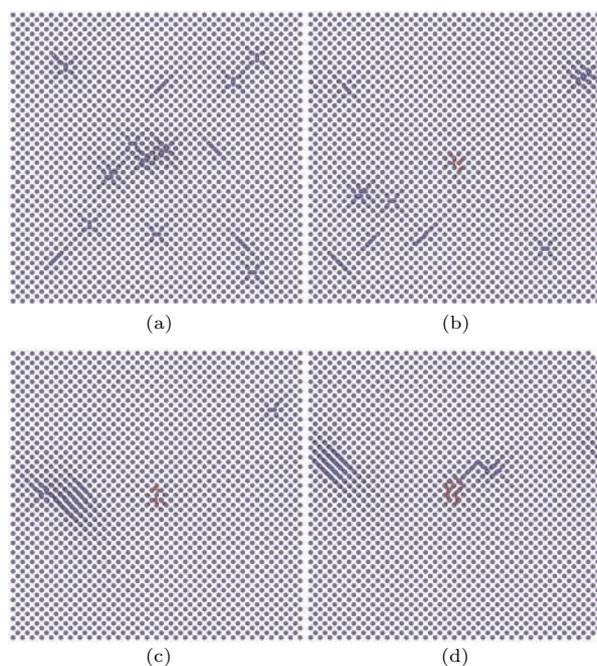


图 14 (网刊彩色) $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系在给定温度下的二维投影图 (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K
Fig. 14. (color online) Two dimensional projection of the $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ system: (a) 300 K; (b) 600 K; (c) 700 K; (d) 900 K.

4 结 论

采用基于嵌入原子方法的分子动力学方法模拟了在 BCC 晶格 Fe 基体中放置不同尺寸 Cu 团簇的 Fe-Cu 二元体系在升温过程中的结构变化。模拟结果表明: Fe 基体内 Cu 团簇的大小及其在 Fe 基体内所能占据区域的大小, 对在不同温度下 Cu 团簇内原子堆积结构及铁基体内的原子堆积结构具有影响。对于 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{135}$ 体系, 由于容纳 Cu 原子的 Fe 基体内空间较小, 使得 Cu 团簇内部相当数量的 Cu 原子堆积结构杂乱, 而在 $\text{Fe}_{\text{bulk}}\text{-Cu}_{141}$ 体系中, 尽管 Cu 团簇尺寸略有增加, 但 Fe 基体内可容纳 Cu 原子的空间变大, 绝大多数 Cu 原子位于 BCC 晶格格点位置; 随着温度的升高, Cu 原子的位置变化主要发生在团簇的内部, 而团簇外部的 Cu 原子由于受到 Fe 基体原子较强的约束, 位置变化不明显; Fe 基体内的结构变化受 Cu 团簇结构变化的影响明显。当 Cu 团簇处于明显受挤状态时, 在 Cu 团簇附近会出现 Fe 基体应变区, 同时在 Cu 团簇间区域会出现数量众多的空位型缺陷和应变集中区。随温度升高, 靠近 Cu 团簇的 Fe 基体应变区变大。当 Cu 团簇内的大部分原子位于基体晶格位置时, 室温下, 基体内分布着许多尺寸较小的不连续应变

区, 随着温度升高, 应变区数量明显减少, 但单个应变区域尺寸变大。

参考文献

- [1] Xu L Y 1997 *Power Eng.* **17** 7 (in Chinese) [许连义 1997 动力工程 **17** 7]
- [2] Li C L, Zhang M Q 2008 *Mater. Rev.* **22** 65 (in Chinese) [李承亮, 张明乾 2008 材料导报 **22** 65]
- [3] Yang W D 2006 *Nuclear Reactor Materials* (Beijing: Atom Energy Press) p114 (in Chinese) [杨文斗 2006 反应堆材料学 (北京: 原子能出版社) 第 114 页]
- [4] Qian G, González-Albuixech V F, Niffenegger M 2014 *Nucl. Eng. Des.* **270** 312
- [5] Nagai Y, Tang Z, Hasegawa M, Kanai T, Saneyasu M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134110
- [6] Odette G R, Lucas G E 2001 *JOM-Journal of the Minerals & Materials Society* **53** 18
- [7] Isheim D, Kolli R P, Fine M E, Seidman D N 2006 *Scr. Mater.* **55** 35
- [8] Odette G R, Wirth B D, Bacon D J, Ghoniem N M 2001 *MRS Bull.* **26** 176
- [9] Styman P D, Hyde J M, Wilford K, Morley A, Smith G D W 2012 *Prog. Nucl. Energy* **57**(S1) 86
- [10] Xu G, Chu D F, Cai L L, Zhou B X, Wang W, Peng J C 2011 *Acta Metallurgica Sin.* **47** 905 (in Chinese) [徐刚, 楚大锋, 蔡琳玲, 周邦新, 王伟, 彭剑超 2011 金属学报 **47** 905]
- [11] Xu G, Cai L L, Feng L, Zhou B X, Liu W Q, Wang J A 2012 *Acta Metallurgica Sin.* **48** 789 (in Chinese) [徐刚, 蔡琳玲, 冯柳, 周邦新, 刘文庆, 王均安 2012 金属学报 **48** 789]
- [12] Wang W, Zhu J J, Lin M D, Zhou B X, Liu W Q 2010 *J. Univ. Sci. Eng. Beijing* **32** 39 (in Chinese) [王伟, 朱娟娟, 林民东, 周邦新, 刘文庆 2010 北京科技大学学报 **32** 39]
- [13] Auger P, Pareige P, Welzel S, Duysen J C V 2000 *J. Nucl. Mater.* **280** 331
- [14] Kocik J, Keilova E, Cizek J, Prochazka I 2002 *J. Nucl. Mater.* **303** 52
- [15] Isheim D, Gagliano M S, Fine M E, Seidman D N 2006 *Acta Mater.* **54** 841
- [16] Kolli R P, Wojes R M, Zaucha S, Seidman D N 2008 *Int. J. Mater. Res.* **99** 513
- [17] Osetsky Y N, Serra A 1997 *Philos. Mag. A* **75** 1097
- [18] Ackland G J, Bacon D J, Calder A F, Harry T 1997 *Philos. Mag. A* **75** 713
- [19] Ludwig M, Farkas D, Pedraza D, Schmauder S 1998 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **6** 19
- [20] Pasianot R C, Malerba L 2007 *J. Nucl. Mater.* **360** 118
- [21] Zhang L, Fan Q N 2016 *Indian J. Phys.* **90** 9
- [22] Zhang L 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 7310
- [23] Zhang L 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 054602
- [24] Marian J, Wirth B D, Odette G R, Perlado J M 2004 *Comput. Mater. Sci.* **31** 347

- [25] Othen P J, Jerkins M L, Smith G D W 1994 *Philos. Mag. A* **70** 1
- [26] Othen P J, Jerkins M L, Smith G D W, Phythian W 1991 *Philos. Mag. A* **64** 383
- [27] Hu L J, Zhao S J, Lu Q D 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **556** 140
- [28] You L J, Hu L J, Xie Y P, Zhao S J 2016 *Comput. Mater. Sci.* **118** 236
- [29] Zhu L S, Zhao S J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 063601
- [30] Bonny G, Pasianot R C, Malerba L 2009 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 025010

Atomic-scale simulation study of structural changes of Fe-Cu binary system containing Cu clusters embedded in the Fe matrix during heating*

Zheng Zhi-Xiu¹⁾ Zhang Lin^{1)2)†}

1) (School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(Received 29 November 2016; revised manuscript received 17 January 2017)

Abstract

Nano-size Cu precipitates are the main products of irradiation embrittlement of nuclear reactor pressure vessel steels. Molecular dynamics simulation within the framework of embedded atom method is performed to study atomic packing change in Fe-Cu binary system, where the small Cu clusters are embedded in the crystal body centered cubic (BCC) Fe lattices. As the temperature increases, atomic packing change occurs in the Fe-Cu binary system. The mean square displacement of Cu atom, pair distribution function of the Cu atoms, and the atomic density profile along the radial direction are calculated. The atom packing structures in pure Cu region, Fe-Cu interface region, and pure Fe matrix are analyzed. The simulation results show that the packing structures in the Cu cluster and the Fe matrix are greatly affected by the sizes of these clusters and the volume of the Fe matrix containing these clusters. The structural changes present apparent differences, for the Fe matrixes contain these confined Cu clusters with different atom numbers during heating. As the Fe matrix can only provide small space to accommodate the Cu atoms, packing patterns in many Cu atoms are disordered for the Fe_{bulk}-Cu₁₃₅ system. In this binary system, strain region in the Fe matrix is adjacent to the Cu cluster. In the meantime, there are a lot of vacancy defects and strain regions in the matrix. For the Fe_{bulk}-Cu₁₄₁ system, although the Cu cluster contains more atoms, the Fe matrix can accommodate Cu atoms in a larger space, and the majority of these Cu atoms are located at the BCC crystal lattices. With increasing the temperature, the changes can be observed that the number of the strain regions decrease, whereas the sizes of some strain regions increase.

Keywords: cluster, molecular dynamics, alloy, interface

PACS: 63.22.Kn, 31.15.xv, 61.66.Dk, 67.30.hp

DOI: 10.7498/aps.66.086301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171044, 51671051), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 2015020207), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. N140504001).

† Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn