



Fe-Cr合金晶界偏析及辐照加速晶界偏析的相场模拟

杨朝曦 柳文波 张聰雨 贺新福 孙正阳 贾丽霞 师田田 恽迪

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe-Cr alloys

Yang Zhao-Xi Liu Wen-Bo Zhang Cong-Yu He Xin-Fu Sun Zheng-Yang Jia Li-Xia Shi Tian-Tian Yun Di

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 116101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201840

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201840>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

相场模拟应变调控 $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜微观畴结构和宏观铁电性能

Phase field simulation of misfit strain manipulating domain structure and ferroelectric properties in $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200310>

温度对小角度对称倾斜晶界位错运动影响的晶体相场模拟

Phase field crystal simulation of the effect of temperature on low-angle symmetric tilt grain boundary dislocation motion

物理学报. 2019, 68(17): 170504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190051>

取向角对小角度非对称倾斜晶界位错运动影响的晶体相场模拟

Phase field crystal simulation of effect of misorientation angle on low-angle asymmetric tilt grain boundary dislocation motion

物理学报. 2020, 69(14): 140504 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200133>

-相变中不同晶界特征下铁素体生长形貌的相场模拟

Phase-field modeling of ferrite morphology in austenite-to-ferrite transformation with considering anisotropic effects

物理学报. 2017, 66(7): 070701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.070701>

液态三元Fe-Cr-Ni合金中快速枝晶生长与溶质分布规律

Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys

物理学报. 2018, 67(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180062>

高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

Fe-Cr 合金晶界偏析及辐照加速 晶界偏析的相场模拟*

杨朝曦¹⁾ 柳文波^{1)†} 张璁雨²⁾ 贺新福³⁾
孙正阳¹⁾ 贾丽霞³⁾ 师田田¹⁾ 恽迪¹⁾

1) (西安交通大学核科学与技术学院, 西安 710049)

2) (清华大学材料学院, 北京 100084)

3) (中国原子能科学研究院, 北京 102413)

(2020年11月4日收到; 2021年1月5日收到修改稿)

基于WBM相场模型对热力学条件和辐照条件下Fe-Cr合金晶界处Cr元素偏析行为进行了模拟. 模拟结果表明温度对Fe-Cr合金晶界处Cr元素的偏析有很大影响: 当温度低于500℃时, 晶界处的偏析量很小; 而当温度高于500℃时晶界处的偏析量增加明显. 基体中Cr元素含量对晶界Cr元素的相对偏析量也有显著影响: 随着基体中Cr元素含量的增加, 相同模拟条件下晶界处Cr元素的相对浓度增量降低. 辐照条件下, 晶界处Cr元素的相对偏析量比热力学条件下的相对偏析量有明显增加; 随着辐照剂量率的提高, 晶界中心处Cr元素浓度增量变大; 相同辐照条件下, 随着Cr元素含量的增加, 晶界处Cr元素的相对浓度增量也降低.

关键词: 相场模拟, Fe-Cr合金, 晶界偏析, 辐照加速扩散

PACS: 61.43.Bn, 61.82.Bg, 61.80.Az

DOI: 10.7498/aps.70.20201840

1 引言

铁素体/马氏体(F/M)钢由于具有优于奥氏体钢的抗辐照肿胀和抗蠕变断裂等综合性能, 是一种非常具有应用前景的先进核能系统候选材料^[1-3], 例如钠冷快堆的燃料包壳材料、四代堆的压力容器材料和聚变堆的结构材料等^[4]. F/M钢主要是Fe-Cr系的合金, 其中Cr的原子百分比大约为7%—15%. 研究表明, 晶界是析出相形核长大的有利位置^[5], 而F/M钢在晶界处常常会发现Cr元素的辐照诱导偏析(RIS): 晶界处Cr的富集会增加沉淀, 从而导致材料的脆化; 而晶界处Cr的耗尽可能会

极大地弱化晶界的耐腐蚀性^[6]. 实际上, 在热力学条件下, Fe-Cr合金中也会发生晶界处Cr元素的偏析, 然而辐照会极大地加速这一过程. Warry和Was^[7]的实验结果表明: Cr的辐照诱导偏析具有温度依赖性, 在300—600℃之间观察到了Cr的富集, 而在400—500℃的辐射温度下观察到Cr元素的最大偏析量. 因此, 开展热力学条件和辐照条件下, Fe-Cr合金晶界处Cr元素偏析行为的研究对揭示F/M钢的服役组织演化和性能退化的机理具有十分重要的科学意义.

数值模拟为研究材料的晶界偏析行为提供了一个重要的工具^[8-12]. 辐照诱导偏析的早期数值模型建立在基于耦合速率方程的基础上, 该方程依赖

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11705137)、国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: U1830124)、中国博士后科学基金(批准号: 2019M663738)、中国核工业集团有限公司领创科研项目和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn

于过多的简化假设,尤其是在合金化效应处理方面,忽略了溶剂与局部成分的依赖性^[8]. Terentyev等^[9]利用蒙特卡罗模拟探究了 Fe-Cr 合金在倾斜晶界处 Cr 元素的偏析. 虽然该模型可以解决上述简化假设,但是蒙特卡罗模拟以概率统计理论为基础,需要进行大量重复的实验,计算量巨大^[10],而且还要考虑缺陷类型并精确追踪晶界位置,从而降低了计算效率. 最近, Was 等^[11]提出原子尺度模型对辐照条件下 Cr 的偏析行为随温度的变化进行研究,得到了与上述实验结果相同的温度依赖性. Xia 等^[12]利用速率理论对 Fe-Cr 合金中 Cr 的辐照诱导偏析进行了模拟,考虑了缺陷和空洞之间的相互作用并引入了晶界结构的影响,模拟得到了 F/M 钢中 RIS 的温度依赖性,但该方法缺少热力学基础. 相场模拟方法可以同时考虑动力学与热力学两方面因素,将对元素扩散和再分配的准确描述与较低的计算资源结合起来.

国内外学者利用介观尺度的相场方法对晶界析出^[5,13]和界面偏析行为^[14–18]开展了一些研究工作. 相场法是基于 20 世纪 50 年代的 Ginzburg-Landau 理论发展而来的,其思想是在非均匀性体系中引入扩散界面和相场变量,通过相场变量的变化来表征体系中组织的演化. 晶界处合金元素偏析的相场模型主要包括 Wheeler 等^[14]提出的 WBM 模型和 Kim 等^[15]提出的 KKS 模型. 在 WBM 模型中,假设两相在界面处具有相等的浓度,在给定一点处基体相和晶界相的溶质浓度是相同的;而在 KKS 模型中,假设两相具有不同的浓度,这些浓度受到相等的扩散势的约束,晶界处的溶质浓度由相浓度之间的混合规则给出. 但自由能密度在两种方法中均由局部相自由能密度之间的混合规则给出^[16]. 最近, Badillo 等^[17]提出了一维的描述辐照诱导偏析的相场模型. 然而该模型不涉及具体的材料热力学参数,并且缺少实验结果的验证. Piochaud 等^[18]利用蒙特卡罗模拟计算出相场模型所需参数,使相场模型参数精确化,并将结果与动力学蒙特卡罗模拟结果进行对比,在 Cr 富集对应的温度范围内得到了较好的一致性,但缺少实验结果的验证. 因此,关于 Fe-Cr 合金中 Cr 元素辐照诱导偏析行为的研究与预测的相场模型目前并不成熟.

本文基于相场模型 (WBM 模型),分析了热力学条件下不同组成的 Fe-Cr 合金晶界 Cr 元素偏析的影响因素. 然后,通过引入辐照加速扩散模型对

热力学条件下的晶界偏析相场模型进行了修正,进一步研究了 Cr 元素含量、辐照剂量率和温度对晶界处 Cr 元素偏析程度的影响.

2 相场模型

2.1 相场变量

图 1 所示为相场变量及其取值的示意图,引入了两个相场变量 ϕ 和 x 来建立相场模型. 取向场变量 ϕ 用来区分 Fe-Cr 合金中不同取向的晶粒,而浓度场变量 x 表示 Cr 元素在整个模拟系统中的分布. 其中, ϕ 为非保守型相场变量, x 为保守型相场变量. ϕ 在晶粒 α 内的取值为 0, 在晶粒 β 内的取值为 1, 而在晶界处, ϕ 的取值从 0 连续变为 1. x 的取值由 Cr 的含量决定,初始设置为在整个模拟系统中均匀分布.

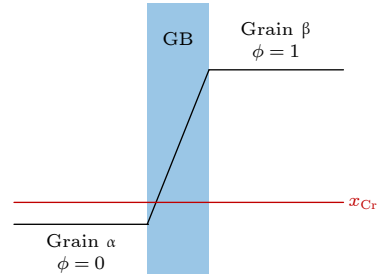


图 1 相场变量 ϕ 和 x 的初始分布
Fig. 1. Initial distribution of phase field variable ϕ and x .

2.2 自由能密度函数的构造

Fe-Cr 合金体系的总自由能表达式为^[19]

$$G = \int_{\Omega} \left[\frac{1}{V_m} G_m(\phi, x) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 |\nabla \phi|^2 \right] \cdot dV, \quad (1)$$

式中, G_m 是摩尔吉布斯自由能, x 是溶质 Cr 原子的摩尔分数, V_m 是系统的摩尔体积, ε^2 是能量梯度系数, ϕ 是相场变量.

采用的摩尔吉布斯自由能的表达式为^[19]

$$G_m(\phi, x) = G_m + W(x) \cdot g(\phi), \quad (2)$$

式中, $g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2$ 为在晶界区域引入的双阱势函数, $W(x)$ 为该双阱势函数的高度. 根据 Grönhagen 和 Ågren^[19]对晶界偏析的假设,在 $W(x)$ 中引入了线性浓度依赖性,表达式为 $W(x) = w(1 - mx)$ ^[20],其中 w 和 m 均为正数,系数 m 描述了溶质与界面之间的相互作用,可以通过溶质与界面之间的相互作用得出^[20].

每个晶粒的摩尔吉布斯自由能表达式利用正则溶剂模型表示为^[20]

$$G_m = x_{\text{Fe}}G_{\text{Fe}}^0 + x_{\text{Cr}}G_{\text{Cr}}^0 + RT[x_{\text{Fe}}\ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{Cr}}\ln x_{\text{Cr}}] + \Omega x_{\text{Fe}}x_{\text{Cr}}, \quad (3)$$

式中, G_{Fe}^0 和 G_{Cr}^0 为标准状态下纯铁与纯铬的摩尔吉布斯自由能, x_{Fe} 与 x_{Cr} 为系统中铁与铬的摩尔分数, R 为通用气体常数, T 为系统的温度, $\Omega x_{\text{Fe}}x_{\text{Cr}}$ 代表的是混合吉布斯自由能。

2.3 热力学条件下相场方程的演化

非保守型相场变量 ϕ 演化动力学方程为 Allen-Cahn 方程^[21]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_\phi \frac{\delta G}{\delta \phi} = M_\phi \left(\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - \frac{1}{V_m} \frac{\partial G_m}{\partial \phi} \right), \quad (4)$$

式中, M_ϕ 是与界面迁移率 M_{int} 相关的参数, 表达式为

$$M_\phi = \frac{\sigma}{\varepsilon^2} M_{\text{int}}, \quad (5)$$

σ 为界面能, $M_{\text{int}} = 2.7 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-145000}{RT}\right)$ ^[20].

保守型变量 x 的演化动力学方程为 Cahn-Hilliard 方程^[22]:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_x \nabla \frac{\delta G}{\delta x} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{M_x}{V_m} \nabla \frac{\partial G_m}{\partial x} \right), \quad (6)$$

式中, M_x 是与扩散系数相关的参数, $M_x = x(1-x)V_m M$, 扩散系数与 M 之间的关系为 $D = MRT$.

基于快速傅里叶谱方法 (FFT), 通过编写 Matlab 程序, 对方程 (4) 和方程 (6) 进行联立求解, 得到了相场变量随时间的演化过程, 研究热力学条件下 Fe-Cr 合金晶界 Cr 元素偏析行为. 模型中采用了周期性边界条件。

2.4 辐照条件下的模型参数

辐照会在材料中产生大量的空位, 而空位会极大地加速扩散过程, 提高扩散系数. 本工作中, 辐照条件下 Fe-Cr 合金中空位的浓度以及扩散系数的计算参考了 Odette 等^[23] 开发的辐照加速扩散模型. 辐照条件下的原子扩散系数表达式修正为^[24]

$$D^* = D_v X_V^r \frac{D_{\text{Cr}}}{D_{\text{Fe}}} + D_{\text{Cr}}, \quad (7)$$

式中, D_{Cr} 为溶质原子 Cr 的自扩散系数, D_{Fe} 为溶剂原子 Fe 的自扩散系数, D_{Cr} 和 D_{Fe} 都可以从 DIC-

TRA 数据库中获得^[25]. X_V^r 为在辐照条件下系统的非平衡空位浓度。

辐照条件下非平衡空位浓度 X_V^r 的表达式为^[26]

$$X_V^r = \frac{g_s \phi_{\text{dpa}}}{D_v S_t}, \quad (8)$$

式中, ϕ_{dpa} 代表的是辐照剂量率, D_v 代表的是空位扩散系数, 可近似表示为 $D_v = 10^{-4} \exp[-E_m/(kT)]$, E_m 代表空位的迁移能量^[24], S_t 代表总的沉淀强度, 包括位错 (S_d) 和空位簇 (S_c) 的贡献. S_d 通过位错密度进行表征, S_c 的表达式为 $S_c = 4\pi r_c \phi_{\text{dpa}} \tau_c / V_a$ ^[23], 式中, r_c 为空位簇的重组半径, τ_c 为空位簇产生的退火时间, V_a 为原子体积. 空位簇的空间饱和度可能在高辐照剂量率下发生^[27], 因此高辐照条件下, S_c 可用空位簇的饱和吸收强度 (S_{sat}) 为 3×10^{15} . g_s 为空位产生率, 可由 RED 模型中的两个速率方程在稳态条件下求解得到, 表达式为^[23]

$$1 - \frac{R_r \zeta \phi_{\text{dpa}} g_s^2}{D_i D_v S_t^2} - g_s - \frac{\xi \phi_{\text{dpa}} R_t^2 X_t \tau_t g_s^2}{S_t^2 (1 + g_s \xi \phi_{\text{dpa}} R_t \tau_t / S_t)} = 0, \quad (9)$$

式中, D_i 代表间隙原子的扩散系数, X_t 代表系统中 Cr 的原子浓度, R_r 代表基体的复合半径, R_t 代表的是陷阱的复合半径, ξ 为级联效率. τ_t 为捕获空位的退火时间, 表达式为 $\tau_t = d^2 / D_v \exp[-H_b/(kT)]$, H_b 为捕获空位的结合能, d 为体心立方结构 (BCC) 的 Fe-Cr 晶格中的最近邻距离, k 为玻尔兹曼常数。

将 (9) 式中得到的空位产生率 g_s 以及不同的辐照剂量率代入 (8) 式求得辐照条件下的非平衡空位浓度 X_V^r , 再代入 (7) 式中得到辐照条件下的原子扩散系数替代热力学条件下相场模型中 Cr 原子的自扩散系数. 将方程 (4) 和方程 (6) 进行联立求解, 得到辐照条件下相场变量随时间的演化, 获得辐照条件下 Fe-Cr 合金中晶界处 Cr 元素的偏析行为。

2.5 模拟参数的确定

本文利用相场模型对热力学条件下和辐照条件下的 Fe-Cr 合金的晶界偏析情况进行数值模拟, 模拟当中用到的 Fe-Cr 合金的物理参数如表 1 所列. Fe-Cr 合金相场模型中的吉布斯能量表达式中的溶质元素 Cr 和溶剂元素 Fe 在标态下的摩尔吉布斯自由能、混合摩尔吉布斯自由能系数以及溶质元素 Cr 的自扩散系数可从 Thermo-Calc 数据库中获得。

表 1 Fe-Cr 合金的物理参数
Table 1. Physical parameters of Fe-Cr alloys.

物理参数	数值	参考文献
$\varepsilon^2 / (\text{J}\cdot\text{m}^{-1})$	4×10^{-10}	[20]
$V_m / (\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	7.0×10^{-6}	[20]
$w / (\text{J}\cdot\text{m}^{-1})$	3×10^4	[20]
m	4.5	[28, 29]
$\sigma / (\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.3	[30]
$R / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$	8.314	

为了进一步研究辐照条件下 Fe-Cr 合金的晶界偏析规律, 应用 Odette 等 [23] 开发的辐射增强扩散模型对辐照条件下的原子扩散系数进行修正. 需要的参数如表 2 所列.

表 2 Fe-Cr 合金辐照加速扩散模型的参数
Table 2. Parameters of radiation enhanced diffusion model of Fe-Cr alloys.

物理参数	数值	参考文献
d/m	2.49×10^{-10}	
$k / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	1.38×10^{-23}	
r_c/m	3×10^{-10}	[26]
ξ	0.33	[31]
V_a / m^3	1.18×10^{-29}	
E_m / eV	1.1	[32]
S_d / m^{-2}	1.0×10^{-13}	
R_r / m	5.7×10^{-10}	[23]
R_t / m	5.7×10^{-10}	[23]
H_b / eV	0.094	[33]
$S_{\text{sat}} / \text{m}^{-2}$	3.0×10^{-15}	

为了便于计算机进行数值模拟, 需要对相场方程中的变量和常数进行无量纲化处理. 长度单位的无量纲处理为 $\tilde{z} = z/h$; 本文选取的标准长度为 $h = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$. 模拟中选取实际时间间隔为 $\Delta t = 0.0001 \text{ s}$, 模拟时间的无量纲处理为 $\tilde{\Delta t} = \Delta t \cdot D/h^2$, 其中 $D = MRT$ 被选作参考扩散率. 同时, 控制方程中的参数也以无量纲的形式得出 $\tilde{G}_m = G_m / (RT)$, $\tilde{M}_\phi = M_\phi RT h^2 / (V_m D)$, $\tilde{\varepsilon}^2 = \varepsilon^2 V_m / (RT h^2)$, $\tilde{M} = MRT / D$.

Fe-Cr 合金晶界偏析的实验结果 [7] 表明, 晶界 Cr 元素的偏析通常发生于原奥氏体晶界处, 而且原奥氏体晶界宽度为 20 nm 左右. 由于相场方程中的梯度项系数的取值与晶界宽度密切相关 [34], 本文通过选取合适的梯度项系数, 将界面宽度也设置为 20 nm (对应 100 个空间离散格点); 整个模拟区域为 420 nm (对应 2100 个空间离散格点).

3 结果与讨论

3.1 热力学条件下的晶界偏析

利用相场模型, 对 Fe-Cr 合金的热力学条件下的偏析进行了一维模拟, 分别研究了不同组成的 Fe-Cr 合金的浓度分布曲线以及温度对 Fe-Cr 合金热力学条件下的偏析的影响.

3.1.1 不同 Fe-Cr 合金中晶界 Cr 元素的偏析

图 2 分别为 Fe-9Cr (含 Cr 9%), Fe-10Cr (含 Cr 10%), Fe-12Cr (含 Cr 12%), Fe-15Cr (含 Cr 15%) 四种合金在 500 °C 温度下晶界附近的浓度分布图 (浓度用质量分数表示). 本文中所有浓度场分布图的横坐标代表距离晶界中心的距离, 横坐标为 0 时代表晶界的中心; 纵坐标代表 Fe-Cr 合金中溶质元素 Cr 的浓度. 图 2 中五种颜色的曲线分别代表时间为 20—100 s 的浓度分布曲线. 可以看出, 浓度分布图以晶界中心呈现两边对称. 在演变过程中, 晶界的位置不随时间的进行而发生变化, 这是由于本文选用的是平直界面, 没有晶界移动的驱动力 [35]. 在晶粒 α 和晶粒 β 中, Fe-Cr 合金中 Cr 元素的浓度保持在初始状态不变; 而在晶界处, Cr 随着时间的增加向晶界处发生富集, 在晶界中心处达到最大偏析量. 随着时间的进行, 溶质元素 Cr 的最大偏析量也随之增加.

图 3(a) 为 500 °C 时不同组成的 Fe-Cr 合金在相同时间之后晶界附近的浓度分布图. 可以看出, 随着 Cr 含量的增加, 浓度演变曲线的峰值也随之增加, 即晶界中心处的最大偏析量随之增大, 这与贾丽霞等 [36] 得到的模拟结果一致. 图 3(b) 为 500 °C 时不同组成的 Fe-Cr 合金在相同时间之后变量 ϕ 的演变曲线, ϕ 的值从 0 变化到 1 的区间即为晶界区域. 可以看出, 随着 Cr 含量的增多晶界的位置没有发生变化, 但晶界的宽度随着 Cr 浓度的增加而增加, 合金 Fe-15Cr 的晶界宽度最大, 说明溶质元素的浓度是影响晶界宽度的因素.

图 4 为 500 °C 时不同组成的 Fe-Cr 合金在 100 s 之后晶界中心处的相对 Cr 浓度增量和初始 Cr 浓度的关系曲线. 相对 Cr 浓度增量的计算由公式 $\Delta C_{\text{relative}} = (c - c_0) / c_0$ 得到, 其中 c_0 代表初始 Cr 浓度, c 代表 100 s 时晶界中心处的最大偏析量.

可以看出, 随着 Cr 含量的增加, 晶界中心处相对 Cr 浓度增量在降低, 并且呈现线性降低的关系。

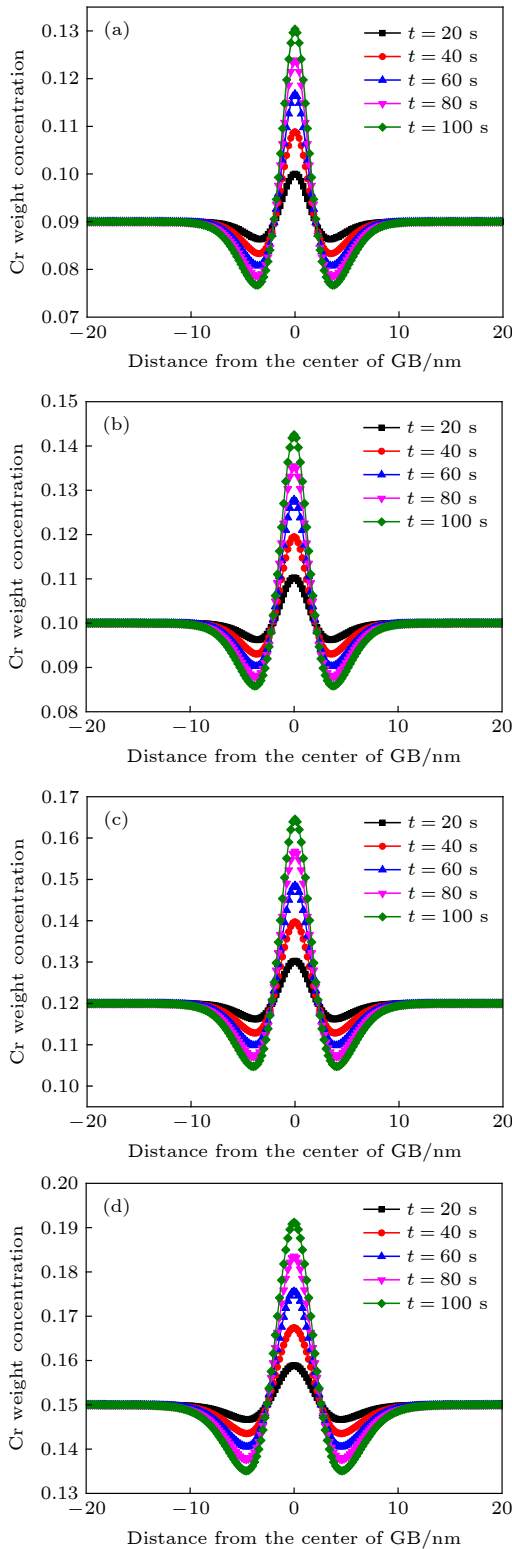


图 2 Fe-Cr 合金中晶界处 Cr 元素浓度的变化曲线 (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr

Fig. 2. Evolution of Cr concentration at grain boundary in Fe-Cr alloys: (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr.

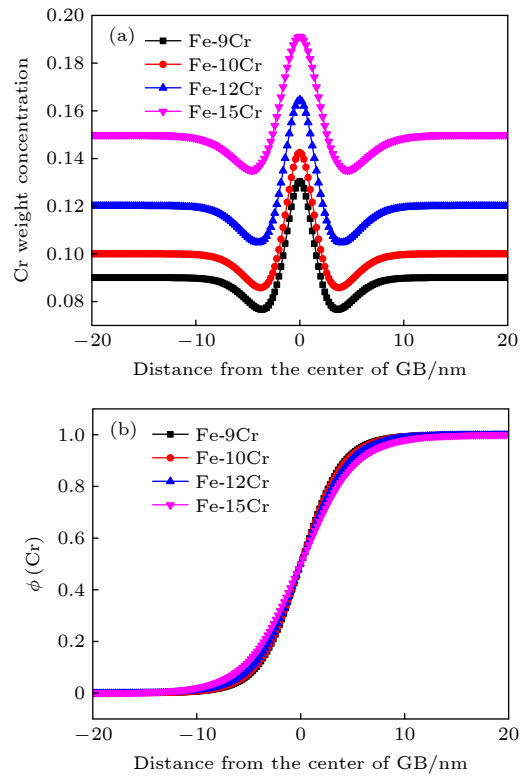


图 3 500 °C 模拟 100 s 后不同成分的 Fe-Cr 合金的相场变量 (a) x ; (b) ϕ

Fig. 3. The curves of the phase field variables of Fe-Cr alloys with different compositions after 100 s at 500 °C: (a) x ; (b) ϕ .

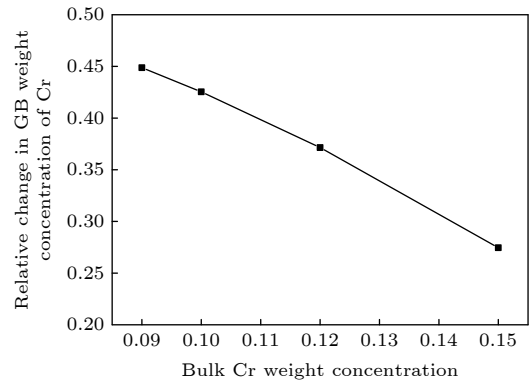


图 4 500 °C 下 100 s 后晶界处的相对 Cr 浓度增量和基体中 Cr 浓度的关系曲线

Fig. 4. The relationship between the relative change of Cr concentration at grain boundary and the bulk Cr concentration after 100 s at 500 °C.

3.1.2 温度对晶界 Cr 元素偏析的影响

图 5 中的 4 个图分别为 Fe-9Cr, Fe-10Cr, Fe-12Cr, Fe-15Cr 等 4 种合金在 400, 450, 500, 550, 600 °C 下 100 s 时晶界附近的浓度分布图. 图中 5 种颜色的曲线代表相同时刻不同温度下的浓度分布曲线. 可以看出, Fe-Cr 合金在不同温度下浓度

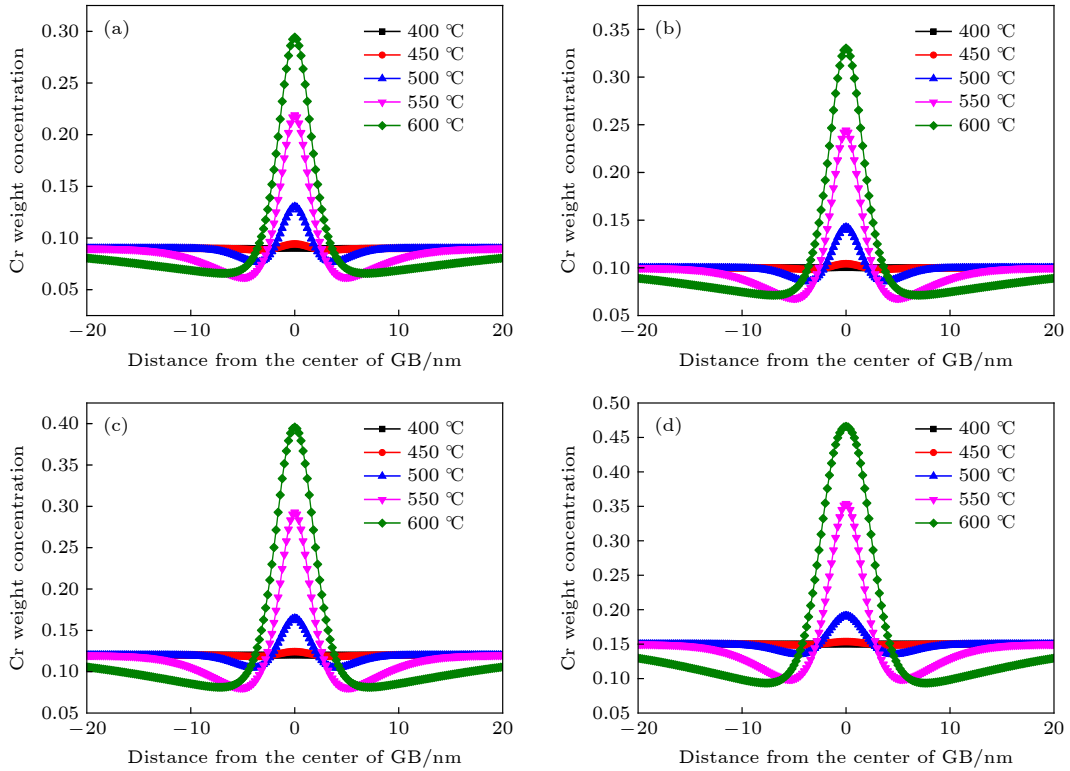


图 5 不同温度下晶界处 Cr 元素的浓度分布 (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr

Fig. 5. Distribution of Cr concentration at grain boundary with different temperatures: (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr.

演变曲线的趋势相同, 在晶粒 α 和晶粒 β 中, Fe-Cr 合金中 Cr 元素的浓度保持在初始状态不变; 在晶界处, Cr 向晶界处发生富集, 在晶界中心处达到最大偏析量. 在相同的时间条件下, 最大偏析量随着温度的升高而升高. 当温度低于 500 °C 时, 晶界处的偏析量很小, 晶界偏析不明显; 当温度高于 500 °C 时晶界处的偏析量突然增多. McLean 理论^[37]指出, 当系统保温很长一段时间之后系统所达到热力学平衡状态下的偏析量会随着温度的升高而降低, 与本文得到的模拟结果相反. 这可能是由于本工作中时间较短且未达到平衡所需要的时间, 所以晶界处的最大偏析量随扩散系数的变化而变化, 温度升高, 扩散系数增大, 晶界处的最大偏析量也相应升高. 这与 Sean^[38]利用 McLean 理论^[37]分析得出的短时间内的晶界偏析动力学基本一致.

3.2 辐照条件下的晶界偏析行为

3.2.1 不同 Fe-Cr 合金中晶界 Cr 元素的偏析

将辐照加速扩散模型引入相场模型, 即对扩散系数进行修正. 对加入辐照之后的 Fe-Cr 合金的晶

界偏析进行了一维模拟. 图 6 为在 450 °C 下辐照剂量率为 10^{-4} dpa/s 时 Fe-9Cr, Fe-10Cr, Fe-12Cr, Fe-15Cr 等 4 种合金晶界附近的浓度分布图. 图中 5 种不同颜色的曲线代表时间为 20—100 s 的浓度演变曲线. 可以发现, 随着时间的进行, Cr 向晶界处发生富集, 在晶界中心处达到最大偏析量.

图 7 为 450 °C 温度下辐照剂量率为 10^{-5} dpa/s 时 Fe-9Cr, Fe-10Cr, Fe-12Cr, Fe-15Cr 四种合金的晶界附近的浓度分布图. 图中 5 种不同颜色的曲线代表 20—100 s 之后的浓度分布图, 随着时间的进行, Cr 元素在晶界处发生富集, 在晶界中心处达到偏析最大量.

3.2.2 辐照剂量率对晶界 Cr 元素偏析的影响

图 8 为 Fe-9Cr, Fe-10Cr, Fe-12Cr, Fe-15Cr 等 4 种合金在 450 °C 下无辐照以及辐照剂量率为 10^{-4} , 4×10^{-5} 和 10^{-5} dpa/s 时演变 100 s 之后晶界附近 Cr 浓度分布对比图. 可以看出, 同一种合金在相同的温度和时间下随着辐照强度的增加, Cr 原子在晶界处的偏析越来越明显, 对应的浓度

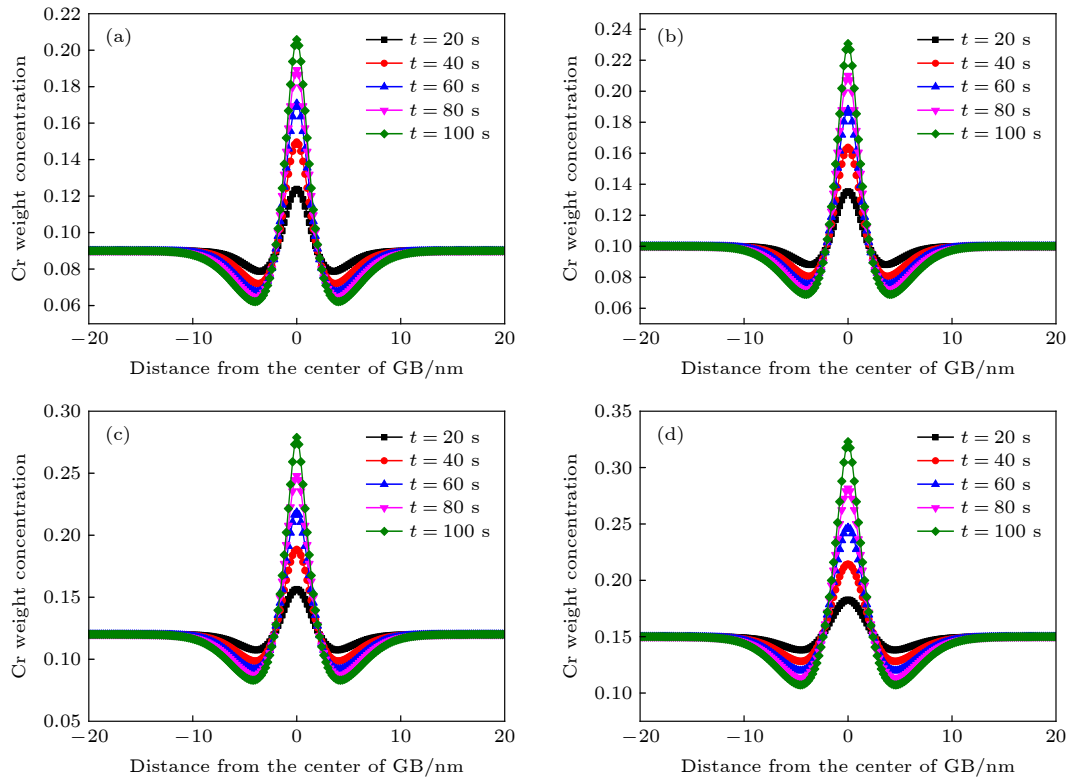


图 6 450 °C 辐照剂量率为 10^{-4} dpa/s 下晶界处 Cr 元素的浓度分布 (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr
 Fig. 6. Concentration distribution of Cr element at GB at a dose rate of 10^{-4} dpa/s at 450 °C: (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr.

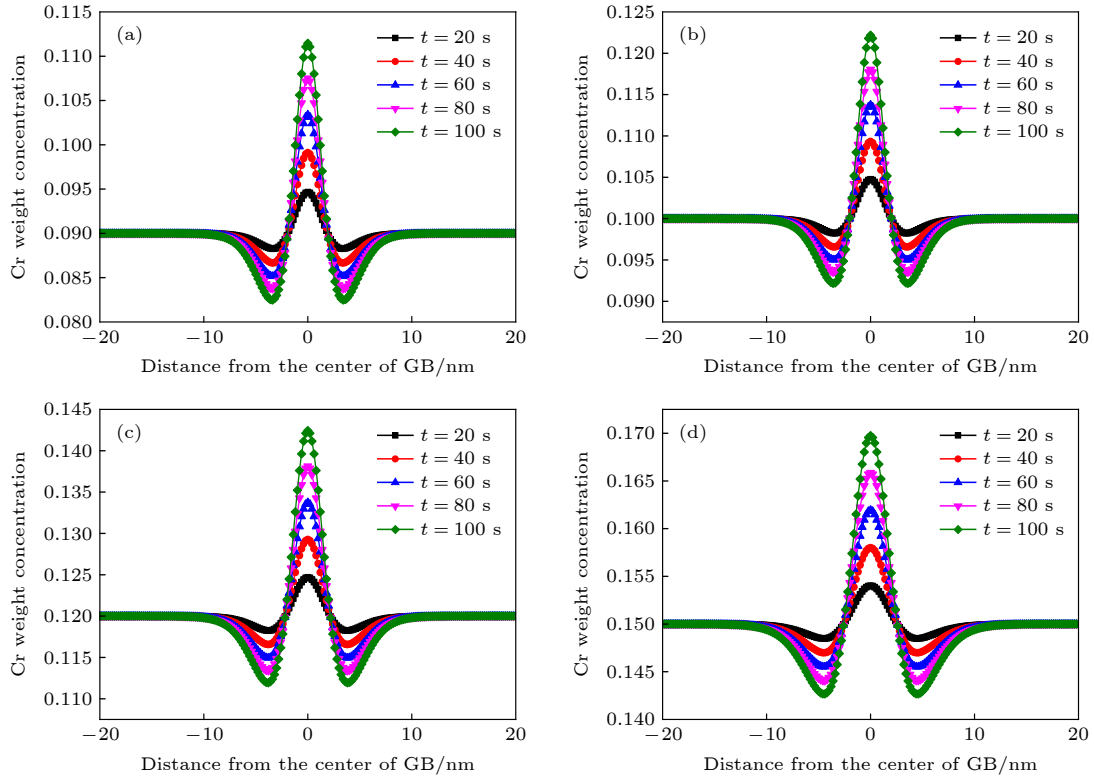


图 7 450 °C 辐照剂量率为 10^{-5} dpa/s 下晶界处 Cr 元素浓度的变化曲线 (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr
 Fig. 7. Evolution of Cr concentration at grain boundary with a dose rate of 10^{-5} dpa/s at 450 °C: (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr.

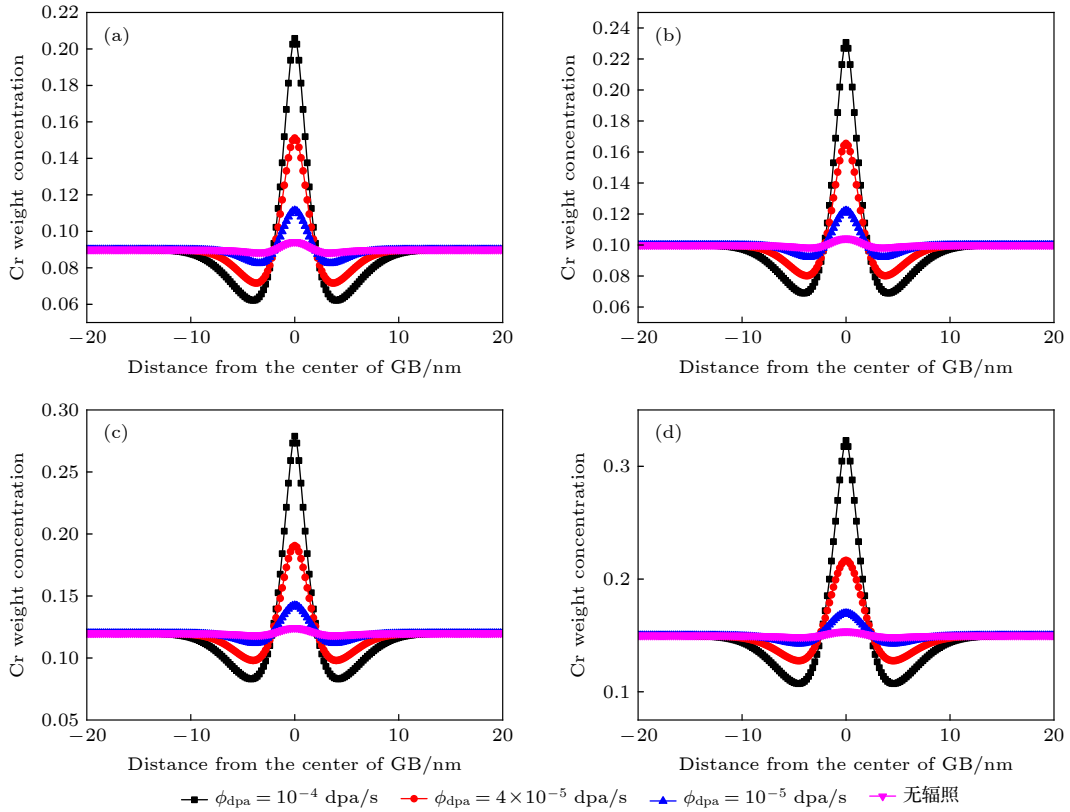


图 8 不同辐照剂量率下晶界处 Cr 元素浓度的分布 (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr
 Fig. 8. Distribution of Cr concentration with different dose rates: (a) Fe-9Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-12Cr; (d) Fe-15Cr.

峰值也越来越大, 实现了辐照对晶界处原子扩散的增强. 该结果与 Warry 和 Was^[7] 研究的模型合金在晶界附近 Cr 浓度分布随辐照强度的变化趋势基本一致.

图 9 为 Fe-9Cr 合金在 450 °C 不同剂量率条件下晶界处的相对 Cr 浓度增量和初始 Cr 浓度的关系曲线. 可以看出, 随着剂量率的升高, 晶界中心处相对 Cr 浓度增量升高. 辐照剂量率为 4×10^{-5} , 10^{-5} dpa/s 时, 同无辐照时随浓度变化趋势相同, 随着浓度的升高相对浓度增量降低, 合金 Fe-9Cr 的 Cr 浓度相对增量最多. 但在辐照剂量率为 10^{-4} dpa/s 时, 晶界处相对 Cr 浓度增量随浓度的升高先升高再降低, Fe-12Cr 合金的 Cr 浓度增量是最多的. Warry 和 Was^[7] 的实验中也得到了随着 Cr 浓度的升高, 晶界中心处的相对 Cr 浓度增量降低. 这是由于间隙迁移能对 Cr 的浓度具有依赖性, 随着 Cr 浓度的增加单个自间隙原子的迁移能会降低, 从而影响 Cr 元素的扩散系数^[7]. 因此, 随着基体相中 Cr 浓度的增加, 较低的间隙迁移能会导致更多的 Fe 间隙原子向晶界扩散, 从而限制 Cr 在晶界的富集量.

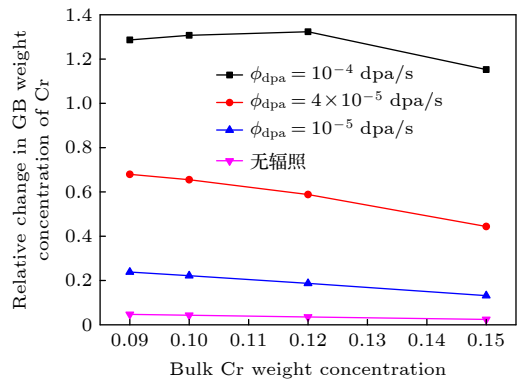


图 9 450 °C 时不同剂量率下晶界处的相对 Cr 浓度增量和初始 Cr 浓度的关系曲线
 Fig. 9. The relationship between the relative change of Cr concentration at grain boundary and the bulk Cr concentration at different dose rates at 450 °C.

图 10 为 Fe-8.5 Cr 模型合金和实验下测得的 T91 钢在辐照剂量率为 1.2×10^{-5} dpa/s, 温度为 400 °C 和 450 °C 条件下的浓度分布曲线的对比图. 离散的点代表 Warry 和 Was^[7] 关于 T91 在辐照条件下晶界偏析的实验研究结果, 平滑的曲线代表的是本文利用相场方法模拟的 Fe-8.5Cr 合金的浓度分布曲线; 黑色曲线代表的是 400 °C 时的模拟与

实验结果, 红色曲线代表的是 450 °C 时的模拟与实验结果. 本工作相场模拟得到的晶界处的最大偏析量与实验结果基本一致; 两个温度对比可知, 在 400—450 °C 时对应的最大偏析量随温度的增加而增加, 与实验所测得的趋势一致.

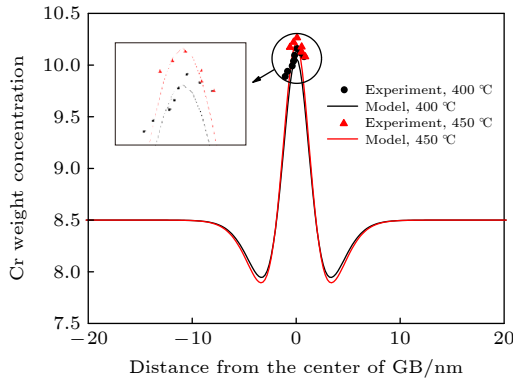


图 10 辐照剂量率为 1.2×10^{-5} dpa/s 时模拟结果与实验结果对比

Fig. 10. Comparison of simulation results and experimental results when the dose rate is 1.2×10^{-5} dpa/s.

4 结 论

温度对 Fe-Cr 合金晶界处 Cr 元素的偏析程度有明显的影 响. 这是由于随着温度的升高, Cr 原子的扩散也快速增加, 导致晶界处 Cr 元素的偏析程度显著提高. 模拟发现: 当温度低于 500 °C 时, 晶界处的偏析量很小, 晶界偏析不明显; 当温度高于 500 °C 时晶界处的偏析量增加明显.

基体中 Cr 元素含量对晶界 Cr 元素的相对偏析量也有很大的影响. 相同热力学条件下, 随着基体中 Cr 元素含量的增加, 晶界处 Cr 元素的相对浓度增量降低.

引入辐照条件后, 晶界处 Cr 元素的相对偏析量比热力学条件下的偏析量有明显增加. 这是由于辐照产生的大量的点缺陷极大地提高了 Cr 元素的扩散系数. 随着辐照剂量率的提高, 晶界中心处相对 Cr 元素浓度增量变大. 相同辐照条件下, 随着 Cr 元素含量的增加, 晶界处 Cr 元素的相对浓度增量也降低.

参考文献

[1] Yvon P, Le F M, Cabet C, Seran J L 2015 *Nucl. Eng. Des.* **294** 161

[2] Zinkle S J, Busby J T 2009 *Mater. Today* **385** 217
 [3] Yvon P, Carré F 2009 *J. Nucl. Mater.* **385** 217
 [4] Lucas G E 2002 *J. Nucl. Mater.* **302** 232
 [5] Liu T, Yang M, Wang G, Wang L, Xu D S 2020 *Rare Metal Mater. Eng.* **56** 1114 (in Chinese) [刘涛, 杨梅, 王刚, 王璐, 徐东生 2020 *稀有金属材料与工程* **56** 1114]
 [6] Nastar M, Soisson F 2012 *Compr. Nucl. Mater.* **1** 471
 [7] Wharry J P, Was G S 2013 *J. Nucl. Mater.* **442** 7
 [8] Faulkner R G 1997 *J. Nucl. Mater.* **251** 269
 [9] Terentyev D, He X, Zhurkin E, Bakaev A 2011 *J. Nucl. Mater.* **408** 161
 [10] Zhu L L 2014 *M. S. Thesis* (Wuhan: Central China Normal University) (in Chinese) [朱陆陆 2014 硕士学位论文 (武汉: 华中师范大学)]
 [11] Was G S, Wharry J P, Frisbie B, Wirth B D, Morgan D, Tucker J D, Allen T R 2011 *J. Nucl. Mater.* **411** 41
 [12] Xia L D, Ji Y Z, Liu W B, Chen H, Yang Z G, Zhang C, Chen L Q 2020 *Nucl. Eng. Technol.* **52** 148
 [13] Ke C B, Zo H M, Zhang X P 2014 *Acta Metall. Sin.* **50** 294 (in Chinese) [柯常波, 周敏波, 张新平 2014 *金属学报* **50** 294]
 [14] Wheeler A A, Boettinger W J, McFadden G B 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7424
 [15] Kim S G, Kim W T, Suzuki T 1999 *Phys. Rev. E* **60** 7186
 [16] Kim S G, Lee J S, Lee B J 2016 *Acta Mater.* **112** 150
 [17] Badillo A, Bellon P, Averback R S 2015 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **23** 035008
 [18] Piochaud J B, Nastar M, Soisson F, Thuinet L, Legris A 2016 *Comput. Mater. Sci.* **122** 249
 [19] Grönhagen K, Ågren J 2007 *Acta Mater.* **55** 955
 [20] Zhang C Y, Chen H, Zhu J N, Liu W B, Liu G, Zhang C, Yang Z G 2019 *Scr. Mater.* **162** 44
 [21] Allen S M, Cahn J W 1979 *Acta Metall.* **27** 1085
 [22] Cahn J W 1961 *Acta Metall.* **9** 795
 [23] Odette G R, Yamamoto T, Klingensmith D 2005 *Philos. Mag.* **85** 779
 [24] Ke H, Wells P, Edmondson P D, Almirall N, Barnard L, Odette G R, Morgan D 2017 *Acta Mater.* **138** 10
 [25] Gamsjäger E, Svoboda J, Fischer F D 2005 *Comput. Mater. Sci.* **32** 360
 [26] Ke J H, Reese E R, Marquis E A, Odette G R, Morgan D 2019 *Acta Mater.* **164** 586
 [27] Makin M J, Minter F J 1960 *Acta Metall.* **8** 691
 [28] Enomoto M, White C L, Aaronson H I 1988 *Metall. Trans. A* **19A** 1807
 [29] Chen H, Zwaag S V D 2014 *Acta Mater.* **72** 1
 [30] Zhu J N, Luo H W, Yang Z G, Zhang C, Zwaag S V D, Chen H 2017 *Acta Mater.* **133** 258
 [31] Malerba L 2006 *J. Nucl. Mater.* **351** 28
 [32] Martínez E, Senninger O, Fu C C 2012 *Matter Mater. Phys.* **86** 1
 [33] Lavrentiev M Y, Nguyen-Manh D, Dudarev S L 2018 *J. Nucl. Mater.* **499** 613
 [34] Moelans N, Blanpain B, Wollants P 2008 *Calphad* **32** 268
 [35] Li J, Wang J, Yang G 2009 *Acta Mater.* **57** 2108
 [36] Jia L X, He X F, Wang D J 2018 *Atomic Energy Science and Technology* **52** 1040 (in Chinese) [贾丽霞, 贺新福, 王东杰 2018 *原子能科学技术* **52** 1040]
 [37] McLean D 1957 *Grain Boundaries in Metals* (London: Oxford at the Clarendon Press) p1
 [38] Seah M P 1980 *J. Phys. F: Met. Phys.* **10** 1063

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe-Cr alloys*

Yang Zhao-Xi¹⁾ Liu Wen-Bo^{1)†} Zhang Cong-Yu²⁾ He Xin-Fu³⁾
Sun Zheng-Yang¹⁾ Jia Li-Xia³⁾ Shi Tian-Tian¹⁾ Yun Di¹⁾

1) (*Institute of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Institute of Materials Science, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

(Received 4 November 2020; revised manuscript received 5 January 2021)

Abstract

Ferritic/martensitic steel, with Cr atomic content in a range of 7%–15%, is a promising candidate for advanced nuclear power systems, due to its swelling resistance and creep fracture resistance under irradiation. Under thermodynamic conditions, Cr segregation usually occurs at grain boundary (GB) in Fe-Cr alloys. However, irradiation can greatly accelerate this process. The enrichment of Cr at GB will enhance precipitation, resulting in embrittlement; while the depletion of Cr at GB may greatly weaken the corrosion resistance properties. In the present work, thermodynamic segregation and radiation-enhanced segregation of Cr element at GB in Fe-Cr alloy is investigated by using the Wheeler-Boettinger-McFadden (WBM) phase-field model. The simulation results show that temperature has a great influence during thermodynamic segregation of Cr at the GB without radiation: when the temperature is lower than 500 °C the segregation amount of Cr at the GB is relatively small; when the temperature is higher than 500 °C the Cr concentration at GB increases significantly. In addition, as the concentration of Cr in the matrix increases, the amount of relative increase of Cr concentration at GB decreases. However, the Cr concentration at GB under irradiation is significantly enhanced, compared with the counterpart without irradiation. With the increase of dose rate, the Cr concentration in the center of GB also increases. Moreover, with the increase of Cr concentration in the matrix, the relative increase of the Cr concentration at the GB weakens.

Keywords: phase-field simulation, Fe-Cr alloys, grain boundary segregation, radiation-enhanced diffusion

PACS: 61.43.Bn, 61.82.Bg, 61.80.Az

DOI: 10.7498/aps.70.20201840

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11705137), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and The China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1830124), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M663738), the Innovative Scientific Program of CNNC, and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China.

† Corresponding author. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn