

FeCr 合金中 Cr 含量对微观结构影响的 原子尺度模拟研究

贾丽霞, 贺新福, 王东杰, 吴 石, 豆艳坤, 杨 文

(中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究部, 北京 102413)

摘要: 低温辐照脆化是影响铁素体/马氏体(F/M)钢服役的主要问题之一。F/M 钢低温辐照脆化的主要机理是辐照产生的纳米缺陷(如位错环、 α' 相(富 Cr 团簇)等)阻碍位错运动。本文利用分子动力学方法和迈氏蒙特卡罗方法对 F/M 钢模型材料——FeCr 合金(Fe7%Cr、Fe9%Cr、Fe14%Cr)中 Cr 元素析出成团簇及在位错环上偏析的机理进行研究, 并分析 Cr 团簇析出与合金成分的关系以及位错环尺寸、位错环类型和合金中 Cr 含量对位错环上 Cr 偏析量的影响。模拟结果表明: 热力学模拟后, 高 Cr 含量(>9%)的 FeCr 合金中会析出 Cr 团簇, 且基体内 Cr 含量越高, 析出的 Cr 团簇尺寸越大; 在所研究的 3 种 FeCr 合金中, 受位错环张应力场作用, 合金元素 Cr 均会在位错环的外围偏析, 且 FeCr 合金中 Cr 含量越高, Cr 在位错环上偏析量越高。低 Cr 的 FeCr 合金中 Cr 对其辐照硬化的影响需考虑位错环上 Cr 偏析的影响, 高 Cr 的 FeCr 合金中 Cr 元素对其辐照硬化的影响需综合考虑 Cr 团簇及位错环上 Cr 偏析。

关键词: FeCr 合金; 位错环; Cr 团簇; 应力场; Cr 偏析

中图分类号: TL341

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2018)06-1040-09

doi: 10.7538/yzk.2017.youxian.0544

Atomic Scale Simulation Research for Effect of Cr Content on Microstructure in FeCr Alloy

JIA Lixia, HE Xinfu, WANG Dongjie, WU Shi, DOU Yankun, YANG Wen

(Reactor Engineering Technology Research Division,

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Lower temperature irradiation embrittlement is one primary issue limiting the use of ferritic/martensitic steels. The primary mechanism of lower temperature irradiation embrittlement is the obstruction of dislocation motion by nano-metric defects, such as dislocation loop and α' precipitate (Cr clusters), induced by irradiation. Using molecular dynamics and Metropolis Monte Carlo (MMC), the mechanism of Cr precipitate and segregation on dislocation loop in FeCr alloys (the models of F/M steels) was studied. On this basis, the dependence of Cr clusters on Cr contents, and the impacts of

收稿日期: 2017-09-05; 修回日期: 2017-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11375270, 11575295)

作者简介: 贾丽霞(1987—), 女, 山西运城人, 助理研究员, 硕士, 从事材料辐照效应研究

网络出版时间: 2018-02-05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20180202.1550.014.html>

loop size, loop type and Cr contents in FeCr alloys on the Cr enrichment on loop were explored. The results show that after simulation, Cr clusters were formed in FeCr alloys with higher Cr contents ($>9\%$) and the size of Cr clusters increases with Cr contents in FeCr alloy. For all the studied FeCr alloys here, under the interaction of tensile stress fields, Cr elements can segregate on the outside of dislocation loop after thermodynamics simulation, and enrichment level of Cr on loop increases with the Cr contents in FeCr alloys. For lower Cr contents, the effect of Cr on hardening only needs to consider the Cr segregation on loops, while for higher Cr contents, the influence of Cr contents on the irradiation hardening needs the synthetical study of Cr clusters and Cr segregation on loops.

Key words: FeCr alloy; dislocation loop; Cr cluster; stress field; Cr segregation

铁素体马氏体(F/M)钢由于具备优异的抗肿胀性能和机械性能,被认为是未来第四代反应堆和聚变堆的候选结构材料。目前限制F/M钢发展的主要问题是低温脆化和高温强度不足。当辐照温度低于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,即使在较低的辐照剂量下,F/M钢韧脆转变温度会剧烈上升,引起脆断风险^[1]。同时F/M钢中Cr含量会影响韧脆转变温度改变量,研究表明,当Cr含量为 9% 时,材料韧脆转变温度改变量最少^[2]。F/M钢低温辐照脆化的主要原因为:F/M钢在低温辐照过程中会形成缺陷,如位错环、析出物等,这些缺陷会阻碍位错运动,引起材料硬化,导致材料低温脆化。

为研究F/M钢低温辐照脆化机理,需先对F/M钢在低温辐照下微观结构的演化机理及其与合金中Cr含量相关性进行研究。作为F/M钢模型合金,研究FeCr合金辐照的硬化脆化机理可为认识F/M钢辐照硬化脆化提供帮助。引起FeCr合金低温辐照硬化、脆化的主要微观结构有位错环、 α' 相(BCC结构,与基体共格)^[3]。Cr对FeCr合金辐照硬化脆化的影响表现如下:1)当Cr含量大于 9% 时,FeCr合金中才会出现 α' 相(富Cr团簇)^[4], α' 相的尺寸、数密度与合金中Cr含量有关^[5], α' 相是引起高Cr($\text{Cr}>9\%$)^[6]的FeCr合金硬化的主要因素,以上研究表明,Cr会影响 α' 相析出及其导致的硬化;2)FeCr合金中 $\langle 111 \rangle$ 环和 $\langle 100 \rangle$ 环比例随Cr含量的增加而增加^[7-8],Cr元素在小尺寸 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环的偏析会影响其可移动性^[9],使得位错环尺寸更小、分布更均匀,Chen^[10]发现,Fe 10% Cr合金在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 辐照至

1 dpa 时,尺寸为 $2\sim 6\text{ nm}$ 的位错环数量最多。分子动力学模拟结果表明,位错环上Cr元素偏析会引起位错环与位错相互作用机理改变^[11]。以上研究表明,Cr元素还会影响位错环及其导致的硬化。合金中Cr含量会影响FeCr合金微观结构的演化,不同的微观结构引起不同硬化效应。为探究Cr含量与FeCr合金硬化机理关系,需从原子尺度上对不同Cr含量的FeCr合金中微观结构演化进行模拟研究。

本文从热力学平衡的角度,利用分子动力学方法和迈氏蒙特卡罗方法,研究不同Cr含量的FeCr合金(Fe 7% Cr、Fe 9% Cr和Fe 14% Cr)在不同温度($300\sim 900\text{ K}$)下Cr团簇析出及Cr在位错环上偏析,并在此基础上分析Cr团簇析出与合金成分的关系以及位错环尺寸、位错环类型和合金中Cr含量对位错环上Cr偏析量的影响。

1 计算方法

本文基于原子尺度从热力学平衡角度对不同Cr含量的FeCr合金中微观结构演化进行模拟研究。为模拟辐照下微观结构演化行为,需在基体内预置位错环。因本模拟所采用的迈氏蒙特卡罗(Metropolis Monte Carlo, MMC)^[12]方法软件不能构造包含位错环的体系,本模拟采用的模拟过程如下。

1) 利用Osetsky和Bacon^[13]开发的分子动力学方法程序构建出包含不同直径($2, 4, 6\text{ nm}$)、不同类型的 $1/2\langle 111 \rangle$ ($1/2[111]$ 、 $1/2[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $1/2[1\bar{1}\bar{1}]$)位错环的随机合金体系(Fe 7% Cr、Fe 9% Cr、Fe 14% Cr),体

系的 x 、 y 、 z 轴分别为 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 、 $[1\bar{1}0]$ ，box 大小为 $8\text{ nm}\times 8\text{ nm}\times 8\text{ nm}$ ，体系内约有 50 000 个原子。所构造位错环处于模拟 box 的中心。图 1 示出 4 种 $\langle 111 \rangle$ 类型位错环伯格矢量与位错滑移面取向关系示意图。从图 1 可看出， $1/2[111]$ 和 $1/2[1\bar{1}1]$ 伯格矢量与位错滑移面平行； $1/2[1\bar{1}1]$ 和 $1/2[\bar{1}11]$ 伯格矢量与位错滑移面不平行；Osetsky 等发现 4 种位错环与位错相互作用机理不同^[14-15]，为后续研究 Cr 偏析对位错环与位错相互作用影响，本次模拟研究 4 种类型位错环上 Cr 的偏析量。

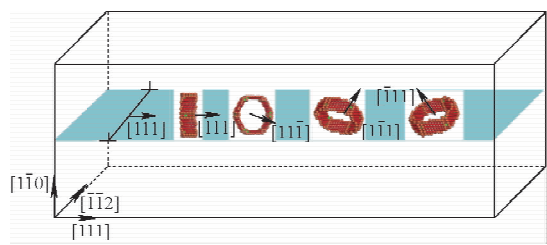


图 1 位错环伯格矢量与位错滑移面取向关系示意图

Fig. 1 Schematic of relative direction relationship between dislocation loop and dislocation slip plane

2) 将步骤 1 构建的随机合金体系作为 MMC 模拟的输入构型，利用 MMC 程序对该体系在不同温度 (300、600、900 K，300、600 K 均在 F/M 钢低温辐照脆化的温度范围 ($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 内，900 K 是为对比分析温度对微观结构在热力学状态演化下的影响) 下进行热力学平衡模拟，可得到 FeCr 合金内 Cr 团簇析出和 Cr 元素在位错环上偏析现象。MMC 方法可对包含上千种原子的体系进行计算模拟，通过原子弛豫使模拟体系达到平衡状态，可计算体积、压力和化学势的变化。MMC 抽样在等压等温系综下进行，抽样分 3 步进行：(1) 任何原子随机选取位移路径；(2) 随机选择不同种类原子与其交换；(3) 对模拟盒子的总体积进行弛豫使其达到恒压状态。这 3 步称为一个“macrostep”。经过百万步模拟，若体系的总能量、尺寸等收敛到一定值，则认为体系达到平衡态。

3) 为方便后续可视化分析，需利用 Osetsky 等开发的分子动力学方法对 MMC 模拟获得的

构型进行弛豫，通过分析原子配位数和原子错合度，可方便判断位错芯和可视化原子，配位数小于 8 (bcc 结构的近邻原子数) 的原子即属于位错，通过分析位错芯处 Cr 原子含量可获得位错环上 Cr 的偏析量。同时，为分析 Cr 在位错环上偏析机理及偏析位置，利用分子动力学软件 Lammmps^[16] 对包含位错环体系的原子应力进行模拟计算后可分析位错环周围应力场分布情况。

分子动力学方法和 MMC 方法均采用基于双带模型的 EAM 势^[17]。

2 结果和分析

随机合金中的 Cr 元素在基体内是均匀分布的，当进行热力学模拟时，根据能量最低最稳定的原则，Cr 元素趋向于寻找最稳定构型。将基体内 Cr 元素进行可视化输出，可直观观察热力学模拟后 Cr 元素在基体内的分布。图 2 为含 6 nm 大小 $1/2[111]$ 位错环的 Fe14%Cr 和 Fe9%Cr 在不同温度下热力学模拟后 Cr 元素分布 (Fe7%Cr 合金中 Cr 元素分布与 Fe9%Cr 在 900 K 时效果类似，未呈现)。从图 2 可看出，Fe14%Cr 合金经 300 K 和 600 K 温度模拟和 Fe9%Cr 合金经 300 K 温度模拟后，Cr 元素会在位错环附近出现明显偏析现象；Fe14%Cr 合金经 300 K 温度模拟后，在基体内明显析出大量 Cr 团簇。FeCr 合金中 Cr 元素会析出形成 Cr 团簇，在位错环上偏析，同时它们与合金

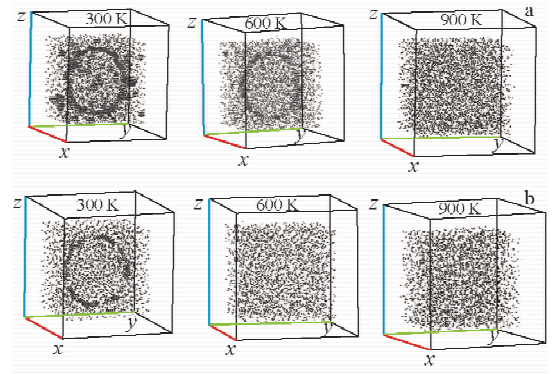


图 2 Fe14%Cr(a)和 Fe9%Cr(b)在不同温度下模拟后基体内 Cr 元素分布

Fig. 2 Distribution of Cr in Fe14%Cr (a) and Fe9%Cr (b) after thermodynamic simulation at different temperatures

成分、温度等有一定依赖关系。

2.1 Cr 团簇析出

从图 2 可看出,Fe14%Cr 合金经热力学平衡模拟后会明显析出 Cr 团簇。为分析 Cr 团簇析出与合金成分关系,将模拟后含 1/2[111]位错环的体系内团簇中 Cr 原子数大于等于 10 的

统计为 Cr 团簇(参考实验用三维原子探针 (APT)技术界定纳米团簇的方法(MSEM):纳米团簇由一定数量的溶质原子组成,一般将所含溶质原子数大于等于 10 的表征为纳米团簇^[18]),并分析 Cr 团簇数及最大团簇中所含 Cr 原子个数,结果列于表 1。

表 1 FeCr 合金经模拟后体系内 Cr 团簇数及最大团簇中 Cr 原子个数

Table 1 Number of Cr clusters and Cr atoms in the biggest Cr cluster after simulation in FeCr alloy							
合金	位错环 尺寸/nm	Cr 团簇数			最大 Cr 团簇中 Cr 原子个数		
		300 K	600 K	900 K	300 K	600 K	900 K
Fe14%Cr	6	57	31	57	95	62	36
	4	68	56	70	80	35	42
	2	88	73	78	88	33	28
Fe9%Cr	6	1	0	0	18	0	0
	4	1	0	0	21	0	0
	2	6	0	0	28	0	0

Bachhav 等^[4]分析了系列 FeCr 模型合金(Cr 含量为 3%~18%)在 563 K 经中子辐照后微观结构,发现 Cr 含量大于等于 9%时,体系内才会析出 α' 相即富 Cr 团簇,表明 563 K 时 Cr 溶解度极限小于 9%,即溶解度是引起 Cr 团簇析出的热驱动力。从表 1 可看出,Fe9%Cr 合金在 300 K 经热力学平衡模拟后可析出 Cr 团簇,而在 600 K 时无 Cr 团簇析出,这表明 Cr 团簇析出与 FeCr 合金中 Cr 元素溶解度有关,过饱和热析出为 Cr 团簇形成提供热驱动力^[19]。当 FeCr 合金中 Cr 含量低于某温度下 Cr 溶解度极限值时,则在此温度下无 Cr 团簇析出;当 Cr 含量高于某温度下 Cr 溶解度极限值时,则在此温度下会有热驱动力促使 Cr 团簇析出。Cr 原子在 Fe 基体内溶解度与温度有关,溶解度随温度升高而增加:实验测得 573 K 时 FeCr 合金中 Cr 溶解度极限为(8.8±0.2)%(以原子个数计)^[20],773 K 时 Cr 溶解度极限为 14%(以原子个数计)^[21]。对于同一成分合金,温度越高,Cr 团簇析出热驱动力越小,则析出 Cr 团簇能力变弱。在同一温度下,合金中 Cr 含量越高,则过饱和热析出驱动力越大,析出 Cr 团簇能力变强。Fe7%Cr 在 3 个温度下,由于 Cr 含量均低于模拟温度下溶解度极限值,无 Cr 团簇析出。Fe9%Cr 在 300 K 时有极少的 Cr 团簇

析出,600 和 900 K 时无 Cr 团簇析出。在 3 个温度下,Fe14%Cr 合金中 Cr 含量高于溶解度极限值,因此在 3 个温度下均有 Cr 团簇析出。

1) Cr 团簇尺寸与合金成分的关系

对比 300 K 时 Fe14%Cr 和 Fe9%Cr 合金中 Cr 团簇尺寸和数目可知,随着合金中 Cr 含量增多,析出 Cr 团簇尺寸增加,数量增多,与实验结果^[22]一致。Cr 含量越高,超过其溶解度极限值越多,则 Cr 团簇析出热驱动力越大,则形核越多^[22],因此数量多。

析出的小 Cr 团簇会在其周围形成小应力场。图 3 示出直径为 0.5 nm 的 Cr 团簇在其赤道面上的应力 σ_{xx} 分布(此处设定 Cr 团簇为球

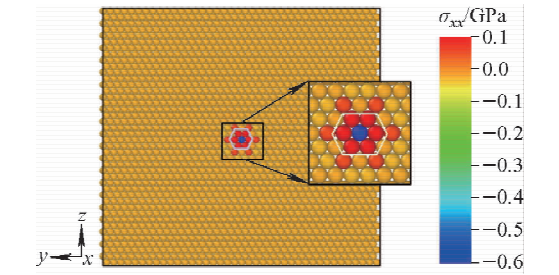


图 3 直径为 0.5 nm 的 Cr 团簇
沿其赤道面上的应力 σ_{xx} 分布

Fig. 3 Stress σ_{xx} field on equatorial plane
of Cr cluster with diameter of 0.5 nm

形分布,因球面对称, σ_{yy} 和 σ_{zz} 分布相似),其中菱形框内为Cr团簇。根据缺陷应力场分布可知,应力值为正表示张应力区,应力值为负表示压应力区^[23]。从图3看出,Cr团簇周围存在张应力,Cr原子体积较基体原子Fe体积大,易与空位结合,被张应力区吸引,被压应力区排斥^[24];团簇周围张应力区会捕获析出的Cr原子,使得Cr团簇尺寸长大。

2) Cr团簇尺寸与温度的关系

通过分析、对比Fe14%Cr在3种温度下Cr团簇尺寸和数目发现,900 K时包含10~19个Cr原子的团簇数占总团簇数的85%;600 K时,包含10~19个Cr原子的团簇数占总团簇数的74%;300 K时,包含10~19个Cr原子的团簇数占总团簇数的36%。这表明温度越高,小尺寸Cr团簇的份额越多,即Cr团簇尺寸随温度增加而减小,与实验结果^[22]一致。这是因为温度较低时,Cr溶解度极限值低,大量Cr原子会析出形成小Cr团簇,小Cr团簇会产生应力场,吸收其他不被溶解的Cr原子使得Cr团簇尺寸变大;温度较高时,Cr溶解度极限会相应变高,小团簇可捕获Cr原子数有限,因此Cr团簇尺寸减小。

由此可知,基体内Cr含量与模拟温度下Cr溶解度极限值的相对大小,决定了基体内是否会析出Cr团簇及Cr团簇尺寸大小。FeCr合金中Cr含量与Cr团簇析出有一定依赖关系,一般在高Cr(>9%Cr)合金中会析出Cr团簇;同时合金中Cr含量越高,析出Cr团簇尺寸越大。

2.2 Cr元素在位错环上偏析

从图2可看出,Fe14%Cr在300、600 K和Fe9%Cr在300 K时,Cr元素在位错环上有明显偏析现象;对于其他温度,通过分析Cr溶质原子在基体内浓度分布,可清晰观察Cr元素偏析现象。以Fe14%Cr合金中1/2[111]位错环为例(图4a和b为6 nm位错环经300 K热力学模拟后Cr元素分布),该位错环的伯格斯矢量平行于x轴,环沿yz平面分布,位错环的中心正处于模拟box的中心。沿x轴将box分成厚度为 $0.5a_0$ (a_0 为晶格参数)的薄层,统计出每层内Cr原子比例,即可得到Cr原子浓度沿x轴分布(图4c);沿x轴选取出位错环所在区域(如图4b所示,标框内为位错环所在区域),将该区域沿环所在平面(yz平面)从中心到外围均分成厚度为 $0.5a_0$ 的薄环,统计出每

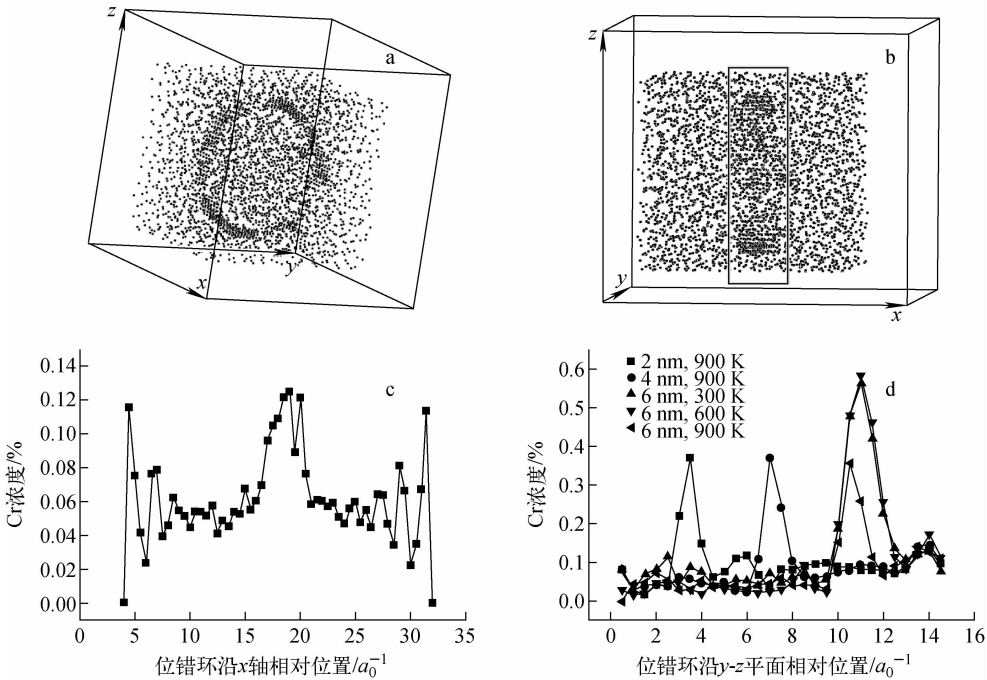


图4 Fe14%Cr在300 K热力学模拟后基体内Cr元素分布及浓度

Fig. 4. Distribution and content of Cr in Fe14%Cr after thermodynamic simulation at 300 K

个薄环内 Cr 原子比例,即可得到 Cr 元素的浓度沿位错环平面分布(图 4d)。从图 4c 可看到 Cr 元素沿 x 轴在位错环所在位置处出现明显偏析现象;从图 4d 可看到,对不同尺寸位错环,Cr 元素均在位错环所在位置处偏析,且不同尺寸的位错环在 900 K 时均出现明显偏析现象(Cr 偏析量大于体系内 Cr 含量)。其他类型位错环上(包含 Fe9%Cr、Fe7%Cr 中位错环)也得到同样的结果。

对所有 Cr 原子可视化输出和绘制出 Cr 原子浓度分布图,仅可定性表明 Cr 原子在位错环所在位置上有偏析现象。而通过统计位错环上 Cr 原子的含量,可定量地分析出 Cr 原子在位错环上的偏析量。图 5 为含 6 nm 的 $1/2[111]$ 位错环的 Fe14%Cr 经 300 K 热力学模拟和分子动力学模拟后位错环上 Fe 和 Cr 元素分布示意图。图 5b 中环半径大于图 5a 中环半径,表明经模拟后 Cr 元素偏析在位错环外围,与实验观察到 Cr 元素在位错环外围偏析现象一致^[25]。3 种合金成分中 4 种类型位错环在不同温度下模拟后均得到相似结果。

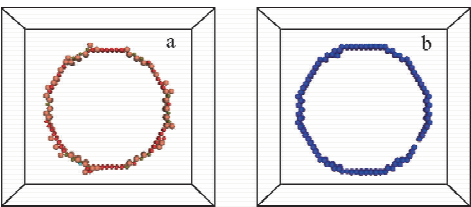


图 5 Fe14%Cr 模拟后 $1/2[111]$ 位错环上 Fe(a)和 Cr(b)元素分布
Fig. 5 Snapshot of Fe (a) and Cr (b) atoms in $1/2[111]$ dislocation loop in Fe14%Cr after simulation

为探究 Cr 原子在位错环偏析机理,利用 Lammps 软件对包含 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环的体系内原子应力进行模拟计算,由于该位错环伯格矢量沿 x 轴方向,沿 x 轴选取位错环所在区域($|z| \leq b$,其中 z 为与位错环中心在 x 轴的距离, b 为伯格矢量大小),将该区域沿位错环半径方向均分成等半径的小区域,在每个小区域内计算所有原子静应力平均值($(\sum \sigma_{xx} + \sum \sigma_{yy} + \sum \sigma_{zz})/V_0$,其中 V_0 为该小区域体积)即可得到位错环周围静应力沿其半径方向

分布。图 6 为不同尺寸 $1/2[111]$ 位错环周围静应力沿其半径方向分布,其中的竖虚线代表位错环所在位置,左边为位错环内部区域,右边为位错环外部区域。从图 6 可看到,位错环内部应力为负值,位错环外围应力为正值。Cr 原子体积较基体原子 Fe 体积较大,易与空位结合,被张应力区吸引,被压应力区排斥^[25]。因此 Cr 优先在张应力区偏析,即在位错环外围偏析。

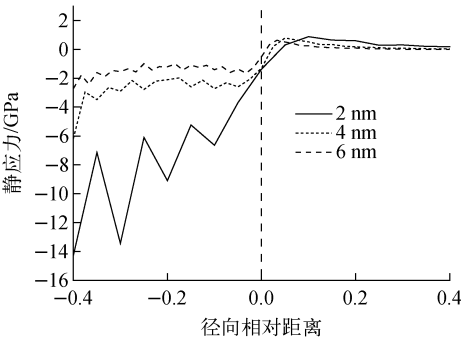


图 6 不同尺寸 $1/2[111]$ 位错环周围静应力沿其半径方向分布
Fig. 6 Hydrostatic stress versus radial distance for $1/2[111]$ dislocation loop with different sizes

1) 位错环上 Cr 偏析量与位错环尺寸、类型的关系

在相同模拟条件下(如位错环尺寸、Cr 含量、温度),位错环应力场分布是影响位错环上 Cr 元素偏析量的关键因素。通过对不同尺寸、不同类型的位错环的应力场分布进行分析,可对比判断位错环尺寸、类型对 Cr 偏析量的影响。图 7 为 4 nm 的不同类型 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环

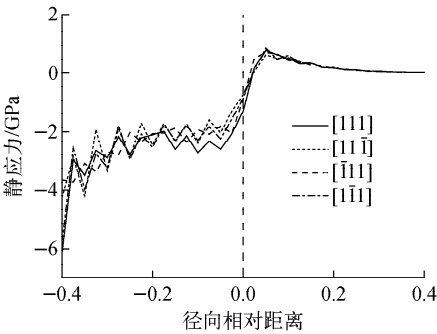


图 7 不同类型 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环周围静应力沿其半径方向分布
Fig. 7 Hydrostatic stress versus radial distance for $1/2\langle 111 \rangle$ dislocation loop with different loop types

周围静应力沿其半径方向分布,其中竖虚线代表位错环所在位置,4种 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环所产生应力场分布近似相同,且张应力大小相等。综合图6、7可知,不同尺寸、不同类型位错环张应力区近似相等。

图8示出含不同尺寸 $1/2[111]$ 位错环的Fe14%Cr、Fe9%Cr、Fe7%Cr合金经热力学模拟后位错环上Cr原子偏析量,图9示出Fe9%Cr合金模拟后含4 nm的不同类型位错环上Cr原子偏析量。从图8可看出,对于同一成分合金,在同一温度下,2、4和6 nm 3个尺寸位错环上Cr原子偏析量几乎相等,差值范围最大为 $\pm 10\%$ 。即在所模拟的尺寸范围内,FeCr合金中不同尺寸的位错环上Cr偏析量接近,环尺寸影响较弱,文献[26]也指出在Fe9%Cr合金中,2~5 nm的位错环经600 K热老化模拟后,环上Cr偏析量很接近。从图9可看到,合金中4种类型位错环上Cr原子偏析量接近,差值小于5%。本模拟所研究的4种类型位错环均为 $1/2\langle 111 \rangle$ 类型位错环,虽然它们伯格矢量方向不同,但由于它们形状相同,应力场分布相同,不影响位错环上Cr原子偏析。

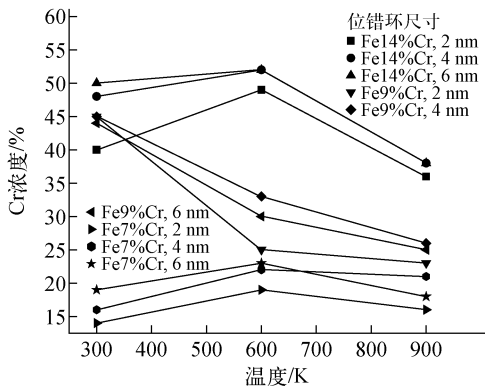


图8 含不同尺寸 $1/2[111]$ 位错环的FeCr合金经不同温度模拟后位错环上Cr原子偏析量
Fig. 8 Cr concent on $1/2[111]$ dislocation loop with different sizes in FeCr after simulation at different temperatures

综合图6~9可知,位错环张应力区分布是决定位错环上Cr偏析量的关键因素,由于不同尺寸、不同类型位错环的张应力大小相近,Cr元素偏析量近似相等。

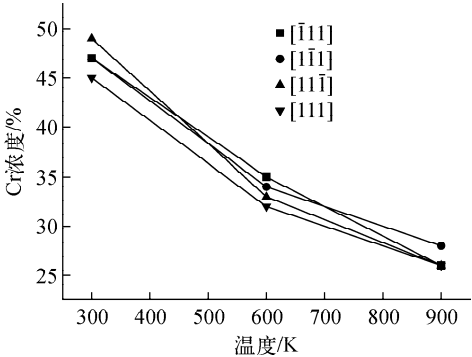


图9 含4 nm位错环的Fe9%Cr经不同温度模拟后不同类型位错环上Cr原子偏析量
Fig. 9 Cr concent on dislocation loop with diameter of 4 nm in Fe9%Cr after simulation at different temperatures

2) 位错环上Cr偏析量与合金成分的关系
由于 $1/2\langle 111 \rangle$ 系列位错环的尺寸和类型对位错环上Cr原子偏析量影响较弱,对FeCr合金中不同温度下位错环上Cr偏析量进行统计分析,结果列于表2。

表2 Fe14%Cr和Fe9%Cr合金中不同温度下位错环上Cr偏析量
Table 2 Cr concent on dislocation loop in Fe14%Cr and Fe9%Cr at different temperatures

合金	Cr 偏析量/%		
	300 K	600 K	900 K
Fe14%Cr	47	52	38
Fe9%Cr	46	32	25
Fe7%Cr	16	21	18

从表2可看出,与Cr团簇析出(Fe9%Cr和Fe14%Cr中有Cr团簇,Fe7%Cr中无Cr团簇)不同,3种合金中均出现Cr在位错环上偏析的现象,且Cr偏析量随合金中Cr含量增加而增加。

Fe7%Cr合金中Cr含量在3个温度下均低于相应温度下溶解度,此时Cr在位错环上偏析主要受位错环应力场作用影响,这是因为位错环所在位置存在应力场,为使体系达到平衡,位错环的张应力区会吸收其作用范围内的Cr原子,促进位错环周围Cr向位错环处偏析聚

集,使得位错环上出现 Cr 偏析现象。Fe9%Cr 合金在 600 和 900 K 时,Cr 含量也低于相应温度下溶解度,与 Fe7%Cr 偏析机理类似,但由于合金中随机 Cr 含量高,则位错环应力场作用范围内 Cr 原子数量相应变多,位错环上 Cr 偏析量高于 Fe7%Cr 合金;Fe9%Cr 在 300 K 时,Cr 含量高于溶解度极限值,此时过饱和 Cr 原子会热析出,位错环应力场和过饱和热析出共同作用使得 Cr 在位错环上偏析量较 600、900 K 高。同理 Fe14%Cr 合金在 600 K 和 900 K 时偏析量较 Fe9%Cr 高。Fe14%Cr 位错环上 Cr 偏析量在 300 K 时低于 600 K,这是由于在低温模拟时,Fe14%Cr 中大量 Cr 元素会以大尺寸 Cr 团簇形式析出(表 1),大尺寸 Cr 团簇应力场存在会吸引 Cr 原子向团簇处聚集,使得 Cr 在位错环上偏析量减少。由此可知,位错环应力场、合金中 Cr 元素含量及其析出形式均会影响位错环上 Cr 偏析情况。

低温辐照下,FeCr 合金中的位错环和 Cr 团簇均会阻碍位错运动,引起材料硬化脆化。研究表明,当 FeCr 合金中 Cr 含量较高时,在基体内才会析出 Cr 团簇,且 Cr 含量越高,Cr 团簇尺寸越大,而本文研究的不同成分 FeCr 合金中均会出现位错环上 Cr 偏析现象,Cr 偏析量随合金中 Cr 含量增加而变大,同时高 Cr 合金中析出 Cr 团簇会影响 Cr 在位错环上偏析。这表明,辐照后微观结构演化与合金内 Cr 含量有关。

当温度较低(300、600 K)时,基体内会析出大尺寸 Cr 团簇,同时位错环上 Cr 偏析量较高,而温度较高(900 K)时,基体内析出的 Cr 团簇尺寸变小,位错环上 Cr 偏析量变低。这表明材料内微观结构演化与温度存在一定依赖关系。当温度较低时,大尺寸 Cr 团簇和位错环上高 Cr 偏析量会引起较强硬化、脆化效应。

因此,对 FeCr 合金而言,当 Cr 含量小于 9%时,Cr 是通过位错环上 Cr 偏析量来影响 FeCr 合金低温辐照脆化的;当 Cr 含量高于 9%时,Cr 元素对合金低温辐照脆化的影响需要综合考虑 Cr 团簇及位错环上 Cr 偏析的影响,后续工作将针对 Cr 元素析出形式(Cr 团簇、偏析在位错环上)对 FeCr 合金硬化影响作对比研究。

3 结论

本文利用分子动力学方法和迈氏蒙特卡罗方法模拟研究 Fe14%Cr、Fe9%Cr、Fe7%Cr 3 种合金中 $1/2\langle 111 \rangle$ 4 种位错环在 300~900 K 温度范围内热力学行为,从原子尺度上研究了 FeCr 合金中 Cr 团簇析出及 Cr 在位错环上偏析机理,分析了合金中 Cr 含量与 Cr 团簇析出的关系以及位错环上 Cr 偏析量与位错环尺寸、位错环类型及合金成分的关系。研究结果表明:1) 高 Cr 合金中会析出 Cr 团簇,且团簇尺寸随着 Cr 含量增加而增大;2) 由于位错环应力场存在,其张应力区会吸引 Cr 原子,促使 Cr 原子在位错环外围偏析;3) 由于应力场分布近似相同,位错环类型和位错环尺寸不影响位错环上 Cr 偏析量;4) 位错环应力场、合金中 Cr 元素含量及其析出形式共同影响位错环上 Cr 偏析量;5) 位错环上 Cr 偏析量随 Cr 含量增加而增多;6) 温度较高时,位错环上 Cr 偏析量会降低;7) 低 Cr 的 FeCr 合金中,Cr 对其辐照脆化影响需考虑 Cr 在位错环上偏析;8) 高 Cr 的 FeCr 合金中 Cr 元素对其硬化、脆化机理影响需综合考虑 Cr 团簇及位错环上 Cr 偏析对位错运动的影响。

本模拟得到的热力学平衡状态可在一定程度上表征 FeCr 合金在辐照(辐照会诱导位错环形成及加强元素扩散聚集)与热(热会影响元素析出及扩散聚集)双重因素服役环境下微观结构演化状态。得到不同 Cr 含量的 FeCr 合金内微观结构情况后,可为后续位错与缺陷相互作用模拟提供构型输入,从而为认清 FeCr 合金低温辐照脆化机理提供指导。

参考文献:

- [1] LECHTENBER T. Irradiation effects in ferritic steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 1985, 133-134: 149-155.
- [2] KOYAMA A, HISHINUMA A, GELLES D S, et al. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233-237: 138-147.
- [3] CHEN W Y, MIAO Y, GAN J, et al. Neutron irradiation effects in Fe and Fe-Cr at 300 °C[J]. Acta Materialia, 2016, 111: 407-416.
- [4] BACHHAV M, ODETTE G R, MARQUIS E

- A. α' precipitation in neutron-irradiated Fe-Cr alloys[J]. Scripta Materialia, 2014, 74: 48-51.
- [5] CHEN W Y, MIAO Y, WU Y, et al. Atom probe study of irradiation-enhanced α' precipitation in neutron-irradiated Fe-Cr model alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 462: 242-249.
- [6] MATHON M H, de CARLAN Y, GEOFFROY G, et al. A SANS investigation of the irradiation-enhanced α - α' phases separation in 7-12Cr martensitic steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 312(2): 236-248.
- [7] POROLLO S I, DVORIASHIN A M, VOROBYEV A N, et al. The microstructure and tensile properties of Fe-Cr alloys after neutron irradiation at 400 °C to 5.5-7.1 dpa[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 256(2): 247-253.
- [8] XU S, YAO Z, JENKINS M L. TEM characterisation of heavy-ion irradiation damage in FeCr alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386: 161-164.
- [9] ARAKAWA K, HATANAKA M, MORI H, et al. Effects of chromium on the one-dimensional motion of interstitial-type dislocation loops in iron[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 1 194-1 198.
- [10] CHEN W Y. Irradiation damage in neutron-irradiated Fe-Cr model alloys[D]. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2015. <http://hdl.handle.net/2142/72981>.
- [11] TEREITYEV D, BERGNER F, OSETSKY Y. Cr segregation on dislocation loops enhances hardening in ferritic Fe-Cr alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1 444-1 453.
- [12] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [13] OSETSKY Y N, BACON D J. An atomic-level model for studying the dynamics of edge dislocations in metals[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2003, 11(4): 427-435.
- [14] BACON D J, OSETSKY Y N, RONG Z. Computer simulation of reactions between an edge dislocation and glissile self-interstitial clusters in iron[J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(25-26): 3 921-3 936.
- [15] RONG Z, OSETSKY Y N, BACON D J. A model for the dynamics of loop drag by a gliding dislocation[J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(14): 1 473-1 493.
- [16] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.
- [17] OLSSON P, WALLENIS J, DOMAIN C, et al. Erratum: Two-band modeling of α -prime phase formation in Fe-Cr[J]. Physical Review B, 2006, 74(22): 229906.
- [18] MILLER M K. Atom probe tomography: Analysis at the atomic level[M]. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2012: 158.
- [19] GAO N, WEI K F, ZHANG S X, et al. The energy state and phase transition of Cu clusters in bcc-Fe studied by a molecular dynamics simulation[J]. Chinese Physics Letters, 2012, 29(9): 096102.
- [20] BERGNER F, ULBRICHT A, HEINTZE C. Estimation of the solubility limit of Cr in Fe at 300 °C from small-angle neutron scattering in neutron-irradiated Fe-Cr alloys[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(11): 1 060-1 063.
- [21] NOVY S, PAREIGE P, PAREIGE C. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe-20at. % Cr alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384(2): 96-102.
- [22] CHEN W Y, MIAO Y, WU Y, et al. Atom probe study of irradiation-enhanced α' precipitation in neutron-irradiated Fe-Cr model alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 462: 242-249.
- [23] HULL D, BACON D J. Introduction to dislocations[M]. [S. l.]: Elsevier, 2011.
- [24] ZHANG Y, MILLETT P C, TONKS M R, et al. Preferential Cu precipitation at extended defects in bcc Fe: An atomistic study[J]. Computational Materials Science, 2015, 101: 181-188.
- [25] BACHHAV M, YAO L, ODETTE G R, et al. Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe-6at. % Cr alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 453(1): 334-339.
- [26] TEREITYEV D, BAKAEV A. Radiation-induced strengthening and absorption of dislocation loops in ferritic Fe-Cr alloys: The role of Cr segregation[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, 25(26): 265702.