

核材料中子辐照损伤的团簇动力学模拟综述

郑淇蓉^{1,2}, 魏留明^{1,2}, 李永钢^{1,2,*}, 张传国¹, 曾 雉^{1,2}

(1. 中国科学院 合肥物质科学研究院 固体物理研究所 材料物理重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学 科学岛分院, 安徽 合肥 230031)

摘要:核材料中子辐照损伤是影响核能装置安全性和稳定性的关键问题之一。由于难以开展大量的中子辐照实验来评估核材料的损伤机理, 因此相关理论模拟至关重要。介观尺度团簇动力学(CD)模型由于不受时间和空间尺度的限制, 是一种研究材料中子辐照损伤长时间演化的有效方法。本文综述了CD的模型、数值算法和最新进展, 重点介绍了CD在典型核材料的中子辐照问题中的系列应用, 并对CD的未来发展进行了展望。

关键词:核结构材料; 中子辐照损伤; 团簇动力学

中图分类号: TL341

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2021)01-0076-11

doi: 10. 7538/yzk. 2020. youxian. 0513

Review of Cluster Dynamics Modeling of Neutron Radiation Damage in Nuclear Materials

ZHENG Qirong^{1,2}, WEI Liuming^{1,2}, LI Yonggang^{1,2,*}, ZHANG Chuanguo¹, ZENG Zhi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Science Island Branch of Graduate School,

University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China)

Abstract: Neutron radiation damage in nuclear materials is one of key issues affecting the safety and stability of nuclear energy devices. Due to difficulties in conducting numerous neutron irradiation experiments of nuclear materials to evaluate their damage mechanisms, relevant theoretical simulations are crucial. With no restriction in space and time scales, meso-scale cluster dynamics (CD) is an effective approach to study the long-term dynamic evolution of radiation damage in materials. In this review, an overview of the model, numerical algorithms and latest progress of CD was given, a series of applications of CD were highlighted for typical issues in nuclear materials under neutron irradiation and future development of CD was also prospected.

Key words: nuclear structural material; neutron radiation damage; cluster dynamics

收稿日期: 2020-07-26; 修回日期: 2020-10-10

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项资助项目(2018YFE0308100); 国家自然科学基金资助项目(11975018, 11775254, 11534012); 科学挑战项目资助(TZ2018004); 中国科学院青年创新促进会会员项目资助(2016386)

作者简介: 郑淇蓉(1994—), 女, 福建南平人, 硕士研究生, 从事核材料辐照效应的多尺度模拟研究

* 通信作者: 李永钢, E-mail: ygli@theory.issp.ac.cn

核能(核聚变/核裂变)是理想的可再生能源,对于解决能源及环境问题具有重要的战略意义。铁(Fe)和钨(W)基等材料均是核能装置中典型的备选结构材料。其中 Fe 基材料如铁素体马氏体钢由于具有良好的抗辐照性能、低活化性和低肿胀率,已被选作反应堆的压力容器材料^[1]。W 基材料由于其高熔点、高热导、良好的机械性能和抗热冲击性以及低的氦滞留率、中子溅射产额和嬗变概率等优点,不仅被选为 ITER 装置中唯一的偏滤器材料,也被认为是未来核聚变反应堆中面向等离子体的首选材料^[2]。

核能装置中的结构材料尤其面向等离子体材料会面临高温和高能粒子(电子、D/T/He 离子和中子)轰击的极端辐照环境。其中核材料在 MeV 中子辐照下会产生大量的离位点缺陷和嬗变产物。这些缺陷进一步演化会导致材料产生宏观损伤,从而直接影响材料的稳定性和力学性能^[3]。因此理解中子辐照损伤微观机制及其与材料失效之间的关系对构建安全且长期稳定运行的核反应堆至关重要。结构材料在实验研究上存在困难^[4-5],实验探测技术不仅很难揭示缺陷的微观物理机理,更不能实现对材料辐照性能变化的精准预测。作为实验的补充手段之一,核材料辐照损伤的理论模拟对于系统深入地了解损伤效应的基本规律至关重要。

材料的辐照效应是一个长时间、多尺度和多微观机制耦合的动力学过程^[6]。介观尺度动力学模型如动力学蒙特卡罗(KMC)、团簇动力学(CD)模型和离散位错动力学(DDD)等是连接原子尺度和宏观尺度模型的桥梁。其中基于速率理论的 KMC 和 CD 方法被广泛应用于核材料辐照损伤研究。这两种方法均需要原子尺度方法提供输入参数,通过模拟缺陷(团簇)的扩散-反应过程来研究缺陷随时间、空间和尺寸的变化。KMC 方法虽然包含了缺陷的空间关联和随机效应,可更为准确地模拟缺陷的动力学演化过程,然而它通常仅适用于模拟短时间、小尺寸、低剂量和中等缺陷密度的体系,很难模拟真实的反应堆中子辐照效应。而基于平均场近似的 CD 模型计算效率高,可在同一框架下快速描述在不同时间尺度下发生的缺陷反应事

件。此外,CD 不仅可实现与透射电子显微镜(TEM)相同的空间分辨率,也能对单缺陷和小尺寸缺陷团簇进行定量描述。因此,CD 可模拟反应堆辐照剂量下的缺陷在跨时间尺度(ps-year)和空间尺度(nm-m)范围内的动力学演化过程。然而,传统的 CD 方法忽略了缺陷的空间关联效应而错误估计了缺陷的尺寸分布行为。最近,通过引入常数时间退火^[7]和球型均化^[8]等方法可在 CD 模型中准确计及级联内缺陷的空间关联效应。同时,CD 模型可直接获得与宏观损伤相关的分布信息,与实验结果直接对应,是目前模拟真实反应堆核材料辐照损伤最有效的方法之一。

为系统了解核材料中子辐照损伤的 CD 模拟现状,本文综述 CD 的模型、算法和最新的研究进展,并介绍 CD 模型在核材料中子辐照效应和晶界抗辐照性能这两个典型问题上的应用。最后对 CD 模型如何能更为真实、合理地模拟与预测核材料中子辐照损伤问题进行展望。

1 CD 模型概述

1.1 CD 主方程

CD 模型是基于平均场近似和经典的反应速率理论发展来的^[9]。在材料热老化和辐照损伤问题中,基于平均场速率理论(MFRT)的 CD 模型通过考虑点缺陷和团簇的产生、扩散、反应和吸收过程建立可能的反应事件和相应的速率系数列表。因此 CD 模型的正确性依赖于反应事件合适的选择及所对应的反应系数的准确性。CD 方法通过使用 1 组扩散-反应的主方程来描述不同类型缺陷浓度随时间和空间的演化行为^[10-14]:

$$\frac{\partial C_{\theta}}{\partial t} = G_{\theta} + D_{\theta} \nabla^2 C_{\theta} +$$

$$\sum_{\theta'} (\omega(\theta', \theta) C_{\theta'} - \omega(\theta, \theta') C_{\theta}) - L_{\theta} \quad (1)$$

式中: C_{θ} 为在辐照体系中处于特定时间和空间位置的缺陷 θ 的浓度; G_{θ} 、 D_{θ} 和 L_{θ} 分别为可动缺陷的产生、扩散和吸收速率; $\omega(\theta', \theta)$ 为缺陷(团簇) θ' 向缺陷(团簇) θ 转化的速率; t 为演化时间。

对于中子辐照体系,基本的缺陷类型 θ 包

括自间隙(I)、空位(V)、嬗变元素(如 He、Re 和 Os 等)及它们形成的复杂团簇。式(1)右侧 4 项分别代表缺陷的产生项(如离子/中子辐照)、扩散项、正/逆反应项和吸收项(杂质、位错和晶界等固有缺陷的吸收)。在典型中子辐照损伤模拟中,通常将 Norgett-Robinson-Torrens(NRT)模型计算的级联内缺陷的存活率、均匀的点缺陷产生速率或缺陷的尺寸分布作为 CD 模型的产生源项。可动缺陷的一维/三维空间扩散可通过均匀/非均匀网格的有限差分近似来表示。缺陷间反应包含了点缺陷的复合和自间隙团簇、空位团簇和复合团簇等缺陷对可动缺陷的捕获和脱附。而计算相关反应速率所需的缺陷基本参数(如结合能、迁移能、形成能和扩散系数前置因子等)可由 DFT/MD 模拟或实验测量准确获得。

1.2 CD 模型的数值算法

由于每一类缺陷的演化都需要 1 个主方程来描述,而在高剂量中子辐照下,必须考虑大尺寸缺陷的演化行为及嬗变元素如氦的影响,导致需要同时数值求解超过 10^6 个耦合在一起的偏微分方程。同时材料中子辐照是一种刚性体系,因此为保证 CD 模型求解的高效性,基于对主方程的不同近似考虑,人们已发展了几种粗粒化近似算法来加速数值求解过程^[14-15],包括确定性近似方法(如离散相截断方法^[16]、Fokker-Plank 近似^[12,17]和分组方法近似^[18-19])、随机方法^[20-21]和杂化方法^[22]等。基于这些数值计算方法,人们发展了多个 CD 程序,如 IRad-Mat^[11]、SRSCD^[21]和 Xolotl^[23]等。

1) 确定性近似方法

(1) 离散相截断方法

离散相截断方法通过在相空间去除不必要的缺陷反应的方式,仅保留对辐照损伤起最主要贡献的缺陷反应动力学过程,使其计算效率比计算整个相空间体系更加高效。此外,它在预测实验研究中的核材料辐照损伤结果方面依然能保持与全相空间求解近似一致的准确性和足够的真实性^[16]。CD 模型运用该数值算法已成功地模拟了 He 离子辐照下钢中 He 泡的形成^[24]、团簇/位错环的生长过程^[25]和辐照引起的材料肿胀^[26]等问题,并获得了与实验一致的模拟结果。

(2) Fokker-Plank 近似

Fokker-Plank 近似是一种用于减少辐照演化中出现的大尺寸缺陷团簇的方程数的一种简单近似^[12,17]。在辐照材料中,一些大尺寸的缺陷团簇,如空洞和自间隙原子位错环,在较大尺寸时相近的离散尺寸的缺陷浓度相近,所以可用平均浓度来代替这些尺寸间隔内缺陷的浓度,从而减少平均尺寸缺陷对应主方程的数目以提高计算效率。具体地,在模型中将大尺寸缺陷团簇的离散主方程进行泰勒展开并保留至二阶项以变化到 Fokker-Plank 连续方程进行求解。然而,这种近似存在着人为的截断误差,会一定程度地降低缺陷数的守恒性。同时,由于 Fokker-Plank 近似是在非均匀尺寸网格上对缺陷浓度进行中心差分离散化,因而存在潜在的缺点,即在求解过程中容易引起数据振荡导致失真。

(3) 分组方法近似

由于 Fokker-Plank 近似方法对时间步长的选取相对随意,这将可能导致某个反应事件在反应步长内的演化偏离物理事实,如缺陷数不守恒等。因此严格满足缺陷守恒的确定性分组方法近似得到了发展^[18-19]。分组方法近似要求单缺陷总数和缺陷团簇数目随时间的演化满足守恒条件。对于二元复合团簇,如氦-空位团簇,分组方式一般对小团簇做离散考虑,对大尺寸团簇做分组近似,认为同组中的各种缺陷团簇具有相同(或相近)的浓度,不同组之间只通过点缺陷反应进行浓度交换。分组方法能较合理地表达了不同大小缺陷团簇的浓度分布,在保证缺陷数守恒的情况下,能更为精确地给出在相当大的相空间中的缺陷浓度分布情况。分组方法近似在求解过程中需始终同时满足单缺陷总数目和团簇数目守恒的条件,这种约束相较于 Fokker-Plank 近似方法会成倍增加主方程的数目,因此虽然提高了计算精确性,但却稍微降低了计算效率。

2) 随机方法

确定性近似方法在每一个时间步长内需求解的主方程数目是确定和相对完备的。由于真实缺陷反应事件的发生概率不同,在一定时间间隔内,反应事件的选取是在反应空间的随机行走^[20-21]。随机方法按不同反应事件发生的概率来抽取参与演化的缺陷种类,即类似 KMC

方法的思想,只关注特定时间内被选取的相对独立的实际发生的反应事件以及这个事件带来的相关缺陷的变化,因此采用随机方法后每次所需求解的偏微分方程的数目大幅降低。此外,随机方法关注的是体积元内缺陷的数目而非浓度,只计及数目非零的缺陷种类,从而进一步降低了参与演化的缺陷种类。虽然随机方法可极大地减少需要耦合求解的主方程数目,非常适用于空间分辨的多元缺陷体系的模拟,但其存在一些问题。首先由于体积元内缺陷的数目与选取的体积元大小有关,会引入截断误差。其次,这种完备事件的随机选择方式往往会造成集中选取某种反应概率大的事件。如果在一段时间内,小概率事件的发生概率低,时间演化的间隔小,这样也不利于模拟缺陷长时间的动力学演化过程。最后,随机方法也需在每个时刻对模拟体系进行全域更新同步。因此,对于少于三元缺陷体系的模拟,随机方法的效率反而会低于离散方法^[14]。

3) 杂化方法

由于确定性近似方法和随机方法均存在不足,Gherardi 等^[22]提出了将这两种方法结合在一起的杂化方法来同时获得高效性和精确性。杂化方法的核心思想是将反应事件的特征时间作为判断标准,从而将反应事件分为确定性方法组和随机方法组,即对反应系数大的反应项采用确定性的处理方法,来避免由于反应速率系数大而造成的随机演化时间的缓慢。近年来,杂化方法^[14, 27-28]已被实现用来处理辐照过程中不同时间尺度下的缺陷动力学现象。其中 Sang 等^[27]已成功地使用杂化方法模拟了 D 离子辐照下钨中气泡的生长机制。

图 1 对比了复杂体系下 3 类基本数值算法的计算效率^[22],可发现杂化方法的计算效率最高,而确定性近似方法的计算效率最低,因此杂化方法将是未来求解多元缺陷体系动力学过程的首选方法。

2 CD 模型进展

2.1 多元缺陷体系

核材料中子辐照体系是一种多元缺陷体系,包含了本征缺陷、杂质/合金/嬗变元素、固有缺陷和表面/界面等复杂的缺陷种类。对于

杂质/嬗变元素-本征缺陷组成的多元缺陷体系,Ortiz 等^[29]发展了速率模型,模拟了 He 离子注入后 Fe 中碳(C)、氢(He)、本征缺陷及它们形成的复杂三元缺陷(H-V-C)的演化过程。通过与实验结果进行直接对应(图 2),他们利用 CD 模型探索了杂质 C 元素对 He 扩散和团聚动力学过程的影响。他们发现 C 元素不仅会影响 V 的迁移还会影响 He 的脱附,尤其当材料处于在低的 V/C 比例时,He 原子的可动性显著提高。此外,Marian 等^[30]发展了随机 CD 模型(SCD)来模拟了不同辐照条件的 Fe 离子、He 离子和 H 离子辐照下铁素体合金中三元缺陷(H-He-V)的演化过程。相关模拟结果显示了多元缺陷在 300 K 下的积聚过程,并表明在 783 K 下 1 dpa 的辐照剂量不足以使气泡成核。随后,Gilbert 等^[31]还利用 SCD 模拟了 DEMO 聚变堆辐照环境下 Fe 和 W 中间隙团

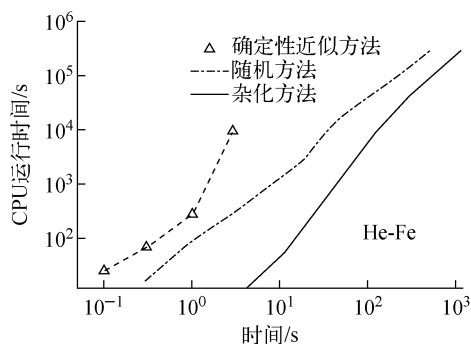


图 1 CD 3 类数值算法的计算效率

Fig. 1 Calculation efficiency of three types numerical algorithms in CD

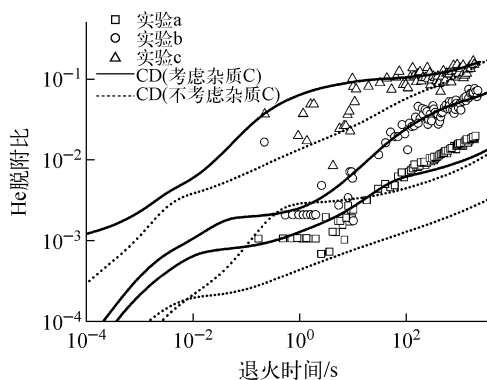


图 2 实验 He 脱附比与 CD 模型间的对比^[29]

Fig. 2 Comparison between experimental He desorbed fraction and CD model^[29]

簇和空位团簇的积聚和生长情况。他们发现一方面因为 Fe 中间隙的迁移能较高,增加了本征缺陷的复合概率;另一方面因为 Fe 中存在更小的晶粒尺寸和更高的位错密度,增加了本征缺陷被固有缺陷吸收的概率。因此相比于 W, Fe 中缺陷团簇的积聚过程更加缓慢。

对于更加复杂的合金材料,CD 方法也已成功模拟了 Fe-Cr^[32-33]、Fe-Cu^[34-36]、Fe-Cr-Ni^[37-38]、Al-Cu^[39]、Al-Zr-Sc^[40] 和铁素体-马氏体钢/奥氏体钢/316 不锈钢^[41-47] 等材料在电子^[33-34,41]/离子^[33,35,43,45,47]/中子^[33-34,36-37] 辐照下缺陷演化^[37,41-43] 及合金元素析出^[32-36,39-40,44-45,48] 和偏析^[38,46-47] 现象,并且相关模拟结果与实验进行了很好的对比验证^[32-36,39-40,43-47]。针对合金材料析出和偏析这两类典型问题,文献^[36,47] 示出 CD 模拟结果与实验结果的比较,可见 CD 也可有效描述辐照下的多组分材料相转变动力学现象。同时,由于 CD 方法是基于平均场近似的连续模型,无法严格描述真实的晶体结构,因此 CD 方法在模拟合金元素对辐照损伤影响的时候只能近似考虑合金的晶格效应。一方面将晶格效应体现在体系缺陷种类和基本物理参数中;另一方面对于一些各向异性的材料,通过考虑不同晶相/不同方向的迁移势垒来近似计及晶格各向异性的影响。此外,目前由于更加复杂的包含 4 个以上主要成分的高熵合金(HEA)具有多组分衍生的多功能特性,使得它在材料科学界引起了科学家们极大的关注。HEA 如 NiCoFeCrMn 具有优异的机械和抗辐照性能,被科学界提出作为先进反应堆中的备选结构材料^[49-52]。但一方面因为无法从理论上准确描述复杂的多组分 HEA 的形成焓,目前相关理论模拟还主要是 DFT/MD 模拟^[51-52];另一方面因随缺陷团簇数目 n 的增加,CD 方法的计算量呈指数递增,因此现有的 CD 方法在模拟缺陷动力学行为时,很少涉及超过三元缺陷的体系。高维体系的模拟将对 CD 高效数值算法的发展提出了新的要求。

2.2 空间关联效应

中子辐照诱导的级联内缺陷间的空间关联效应会极大地影响微结构的长时间演化过程。而基于 MFRT 的 CD 将同一区域的同种缺陷按相同的演化事件处理,从而忽略由于局域空

间关联效应造成的缺陷演化事件的差异。为提高 CD 模型的准确性,同时保持它的计算效率,长期以来,人们一直试图将局域空间关联效应引进平均场近似模型。最近,人们通过考虑为 CD 模型提供一个包含级联内缺陷间空间关联信息的缺陷产生源项来消除平均场近似引起的较大差异。Jourdan 等^[8] 提出了球形均化方法(SHM),即采用 KMC 模型来模拟级联内缺陷的空间均匀化过程,将演化后的缺陷尺寸分布作为 CD 的产生源项,从而得到与 KMC 方法非常一致的模拟结果。然而 SHM 需采用不同缺陷浓度下不同的空间均化半径来获得 CD 的源项,因此在每个时间步长内均需根据缺陷浓度来动态更新产生源项,需预先建立大量的源项数据库,从而引入更多的复杂性和计算负担。通过发展特征时间退火方法,Li 等^[7] 将描述初级辐照损伤的蒙特卡罗(IM3D)、描述缺陷短时间退火演化的 OKMC(MMonCa)和描述缺陷长时间动力学演化的 CD(IradMat)进行顺序耦合,建立了计及级联内缺陷空间关联的 CD 模型(CD-SC),修正了传统 CD 对核材料中子辐照缺陷尺寸分布的错误估计,实现了离散到连续模型的有效过渡。文献^[53] 示出了通过将计及空间关联效应的 CD-SC 计算的低剂量下缺陷的演化结果与美国橡树岭国家实验室 HFIR 堆快中子辐照高纯度单晶钨的正电子湮灭光谱实验结果^[4] 进行直接对比,可发现 CD-SC 模拟的不同剂量下的空位团簇浓度与实验测量结果定量上趋于一致(相对误差小于 1 个数量级),初步验证了模型的准确性。因此在引入更加准确、完备的相关动力学和物理机制后,可以将 CD-SC 模型推广到对高剂量中子辐照损伤行为进行更加精确的预测。

2.3 空间分辨的随机团簇动力学

为了准确地描述非均质微观结构对材料内辐照损伤积累的影响,人们开发了空间分辨的随机 CD 方法^[21,54-57]。该方法根据缺陷反应概率抽取反应事件的方式来求解空间分辨的速率方程,在几乎不损失计算效率的同时可以比确定性速率理论方法模拟更多的缺陷种类和可动缺陷,且具有比 KMC 方法模拟更大的时间尺度和空间体积的优势。如 Dunn 等^[21,54-56] 利用开发的模型(SRSCD)对多晶材料的辐照

损伤进行大规模模拟,并与实验结果进行对比^[21,56],如图3所示。他们提出了在低温下氦的有效扩散率与铁箔片厚度的关系不大,在高温下较窄的箔片可通过消除自由表面上的所有缺陷来防止缺陷积累,晶界内小空位团簇的扩散以及空位和间隙原子与晶界的结合能对缺陷的累积影响最大等相关机制。预测了辐照材料中缺陷的数量并与实验结果进行了对比,特别强调了微观结构特征(如自由表面和晶界)在影响损伤累积方面的作用。

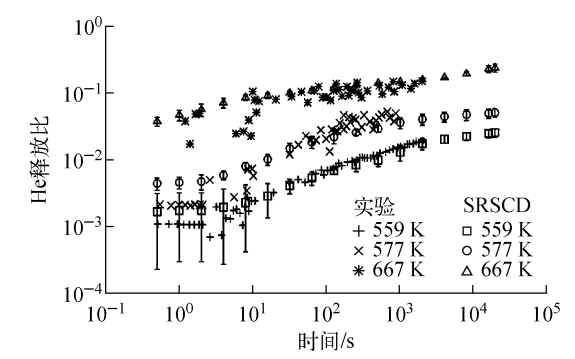


图3 SRSCD模拟的铁薄膜中氦的释放比与实验结果的对比^[21]

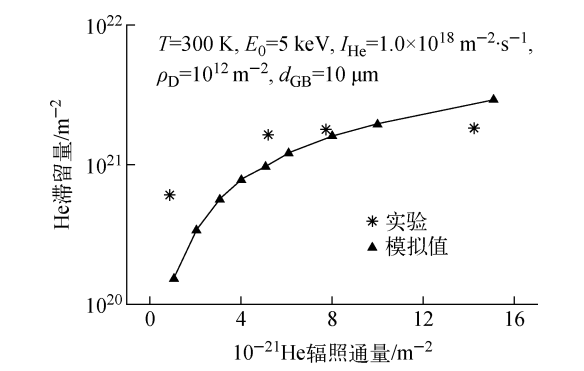
Fig. 3 Comparison of He released fraction between SRSCD simulation and experiment result in Fe foil^[21]

3 中子辐照损伤的CD应用

3.1 中子辐照效应的CD模拟

聚变堆中子辐照需要考虑嬗变元素对辐照损伤的影响。相关CD理论模拟^[11,21,57-59]根据中子辐照条件下嬗变He在核材料中的扩散和积聚过程来研究氦泡的形成机理及其对材料宏观损伤性能的影响机制。Li等^[11]开发了CD程序IRadMat模拟钨中He滞留随辐照剂量的变化,如图4所示,并与实验结果进行对比。利用IRadMat程序分别模拟了第一壁和偏滤器这两种典型的等离子体环境氦离子-均匀中子协同辐照下W中缺陷的动力学演化行为^[58],结果显示对于第一壁高能低速流He等离子体环境,由于注入的He原子在表面处的积聚与氦-空位团簇的强俘获效应,He原子浓度的深度分布在近表面区域出现一个峰值。由于扩散效应,这个峰值的范围随时间的增加将扩展到更深处。在几个 μm 的深度范围,扩散

效应控制着He原子的行为,但由于存在微弱的中子辐照产生的均匀空位(10^{-6} dpa/s的损伤速率)的俘获效应或He原子的自积聚,故仍可看到He原子的积聚效应;而对于偏滤器的低能高速流He等离子体环境,由于没有He原子辐照导致的离位损伤,He原子可迅速地扩散到较深处并导致远离表面处的损伤。此外,Marian等^[59]通过发展SCD方法模拟了W基材料在 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同中子源(ITER聚变源和JOYO裂变源)辐照下缺陷的积聚过程。他们发现只在聚变条件下会产生He泡和间隙位错环,而在裂变环境下不存在。他们还研究了材料肿胀率随温度的变化,如图5所示,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,ITER环境导致的W基材料的



能量为5 keV的He离子垂直注入W

图4 氦原子在W中总的滞留量随He离子注入量的变化^[11]

Fig. 4 Amount of retained He atoms in W versus He ion fluence^[11]

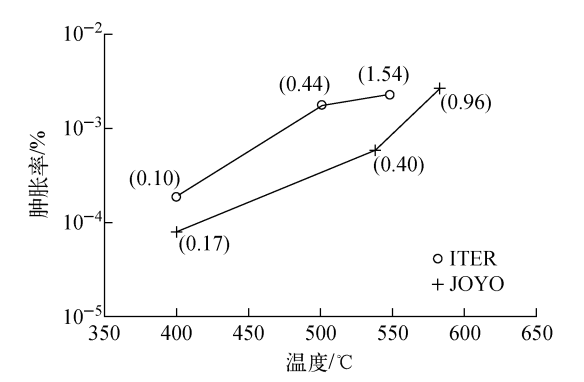


图5 钨在JOYO和ITER辐照下不同温度时的肿胀率^[59]

Fig. 5 Swelling rate of W at different temperatures under JOYO and ITER irradiation conditions^[59]

肿胀率是 JOYO 的 30%。钨材料的肿胀率在 550~590 °C 的温度范围内达到最大, 600 °C 之后急剧下降。但材料肿胀度很低, 从未超过 1%。此外他们还发现在聚变环境下, 空洞和氦泡几乎与材料的硬化无关。最近, 他们又使用 SCD 模拟了嬗变产物铼(Re)对裂变堆(JOYO)和聚变堆(HFIR 和 DEMO)中子辐照下的单晶钨材料硬化的影响, 并预测了 DEMO 堆中材料的硬化水平会上升到无法容忍的程度^[60]。然而, 他们对 HFIR 环境下的模拟结果与实验结果存在偏差, 仍需进一步研究嬗变元素对材料宏观损伤的影响机制。

3.2 晶界抗辐照性能的 CD 模拟

为了提高材料的抗辐照性能, 通常考虑两种方式^[15]。一种是阻止缺陷在材料中的形成, 目前对于减少缺陷进入材料的方法主要采用在第一壁材料增加具有较高缺陷扩散势垒的涂层和将金属材料合金化从而获得具有优秀力学性质和较高结合能的合金材料等。另一种是提高缺陷的湮灭能力。众所周知, 界面是有效的缺陷吸收阱, 同时也是 He/H 原子的捕获点, 基于这种特性, 晶界也为缺陷的湮灭提供了可能性。但不同缺陷的迁移能力具有较大差别, 为了使缺陷能在有效时间内被晶界捕获, 人们采用了增加界面密度(纳米化)的方式。纳米材料(如纳米晶、多层膜和 ODS/CDS 等)是一种潜在的自修复材料, 可有效抵抗严重的辐照损伤和 H/He 效应, 对可动缺陷具有良好的吸收和湮灭效果。长期以来, 晶界对材料辐照损伤的影响受到科学家们广泛的关注, 其中速率理论模型被广泛应用于模拟中子^[55,61-62]、离子^[46,47,61,63]辐照下晶界对缺陷输运、滞留、积聚与合金元素偏析的影响, 且相关模拟结果与实验结果基本一致^[46-47,61-63]。图 6 示出利用 CD 方法模拟的不同晶粒尺寸 W 在 900 K 温度下用 10^{-6} dpa/s 的中子辐照速率辐照 100 s 后的空位团簇尺寸和浓度的关系。可看出, 在 900 K 温度下, 材料体内的空位浓度随晶粒尺寸 d 的长大逐渐降低。当 d 较小时, 大量的单空位和单间隙被晶界吸收, I-V 复合概率降低, 材料体内剩余的空位倾向于成团反应, 所以会成为尺寸较大的团簇。随 d 逐渐增加, 晶界吸收间隙原子和空位的能力减弱, 体内剩余大量的自

间隙原子和空位, 且自间隙原子和空位团簇会结合, 更进一步导致空位团簇浓度降低。因此, 晶界在高温条件下可有效地减少材料体内缺陷的累积, 进而提高材料的抗辐照性能。

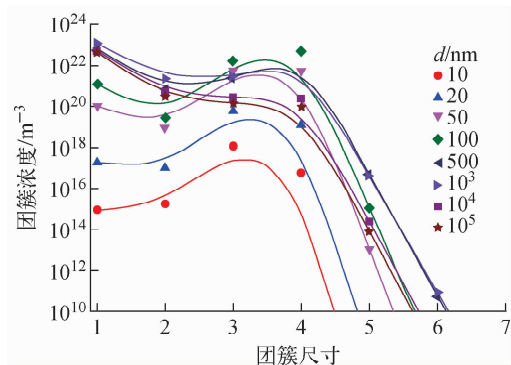


图 6 不同晶粒尺寸的 W 中空位团簇尺寸和浓度的关系

Fig. 6 Relationship between vacancy cluster size and concentration in different W grain sizes

4 总结和展望

能源危机和日益严重的环境问题迫使人类加快对以核能为代表的新能源的研发。而中子辐照损伤会导致核材料力学性能的降低, 因此如何正确理解中子辐照缺陷的演化及其对材料性能的影响, 从而设计出满足反应堆服役环境的核材料, 已成为核能装置安全和稳定运行的关键。而介观尺度 CD 方法作为连接原子和宏观尺度的桥梁, 可描述缺陷长时间的动力学演化行为。而且其描述的缺陷状态可与核材料的力学等性能间建立关联, 并能够直接与实验结果进行对比。本文简述了 CD 方法的物理基础、主方程的建立、数值算法和最新进展, 其中重点对比了不同数值算法的优势和局限性, 介绍了 CD 方法在多元体系、空间关联效应和空间分辨随机模型上的发展。此外, 本文还列举了 CD 模型在中子辐照两个典型问题上的应用, 包括不同中子源和不同面向等离子体材料辐照环境下嬗变氦(He)/铼(Re)对材料损伤的影响和晶界对核材料抗辐照性能的影响。

虽然 CD 方法能够广泛地应用于辐照体系下核材料中缺陷的演化, 但目前它依然存在如下需要改进之处。

1) 反应事件及其所对应的反应系数的准确性一定程度上决定 CD 方法模拟的正确性。首先对于反应事件,很难做到对反应事件真实、完备地选取。其次,参数的选择也是制约模型准确性的关键因素之一。不同的辐照条件和环境会明显影响缺陷的动力学参数,因此迫切需要建立宏量、准确的核材料缺陷动力学参数的数据库。

2) 目前高剂量中子辐照下材料损伤的物理机理尚不明确,仍需相关理论的进一步系统研究。只有实现了 CD 方法对核材料辐照损伤的正确描述,才能籍此预测反应堆中子辐照下核材料的行为。

3) 模拟真实的反应堆核材料中子辐照损伤将至少涉及四元缺陷(三维尺寸相空间)在一维实空间中的长时间动力学演化过程,这对 CD 方法高效数值算法的发展提出了新的要求。

综上所述,CD 模拟对理解反应堆核材料中子辐照损伤和晶界抗辐照机制提供了重要的理论途径。相关模拟结果为反应堆材料的研发与设计提供了指导方向。在 CD 方法未来发展中,仍需继续探究如何将缺陷演化模拟结果与材料辐照性能更加直接地对应起来。

参考文献:

- [1] KNASTER J, MOESLANG A, MUROGA T. Materials research for fusion[J]. *Nature Physics*, 2016, 12: 424-434.
- [2] PITTS R A, CARPENTIER S, ESCOURBIA F, et al. A full tungsten divertor for ITER: Physics issues and design status[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 438: S48-S56.
- [3] 郁金南. 材料辐照效应[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] HU X X, KOYANAGI T, FUKUDA M, et al. Defect evolution in single crystalline tungsten following low temperature and low dose neutron irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 470: 278-289.
- [5] YI X O, JENKINS M L, KIRK M A, et al. In-situ TEM studies of 150 keV W^+ ion irradiated W and W-alloys: Damage production and microstructural evolution[J]. *Acta Materialia*, 2016, 112: 105-120.
- [6] LI Y G. Cluster dynamics modeling of long-term evolution of defects in materials under irradiation [C] // 2015 International Symposium on Multi-scale Modeling and Simulation of Materials (ISMMSM). Beijing: [s. n.], 2015.
- [7] 唐攀飞,郑洪蓉,李静文,等. 计及级联内缺陷空间关联的团簇动力学模拟[J]. *计算物理*, 2019, 36(5): 586-594.
TANG Panfei, ZHENG Qirong, LI Jingwen, et al. Cluster dynamics modeling with spatial correlations in cascades[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2019, 36 (5): 586-594 (in Chinese).
- [8] JOURDAN T, CROCOMBETTE J P. Rate theory cluster dynamics simulations including spatial correlations within displacement cascades[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(5): 054113.
- [9] ELI P, PETER T. Reaction rate theory: What it was, where is it today, and where is it going? [J]. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Ence*, 2005, 15(2): 026116.
- [10] GOLUBOV S I, SINGH B N, TRINKAUS H. On recoil-energy-dependent defect accumulation in pure copper, Part II: Theoretical treatment [J]. *Philosophical Magazine A*, 2001, 81: 2 533-2 553.
- [11] LI Y G, ZHOU W H, NING R H, et al. A cluster dynamics model for accumulation of helium in tungsten under helium ions and neutron irradiation[J]. *Communications in Computational Physics*, 2012, 11(5): 1 547-1 568.
- [12] JOURDAN T, BENCTEUX G, ADJANOR G. Efficient simulation of kinetics of radiation induced defects: A cluster dynamics approach[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 444(1-3): 298-313.
- [13] GOLUBOV S I, BARASHEV A V, STOLLER R E. Comprehensive nuclear materials[M]. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2020.
- [14] KOHNERT A A, WIRTH B D, CAPOLUNGO L. Modeling microstructural evolution in irradiated materials with cluster dynamics methods: A review[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 149: 442-459.
- [15] 胡亮. 辐照缺陷演化的团簇动力学模拟[D]. 北京:中国科学院大学,2015.
- [16] XU D H, HU X X, WIRTH B D. A phase-cut

- method for multi-species kinetics; Sample application to nanoscale defect cluster evolution in alpha iron following helium ion implantation[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102: 011904.
- [17] GHONIEM N M, SHARAFAT S. A numerical solution to the Fokker-Planck equation describing the evolution of the interstitial loop microstructure during irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 1980, 92(1): 121-135.
- [18] KIRITANI M. Analysis of the clustering process of supersaturated lattice vacancies[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1973, 35(1): 95-107.
- [19] GOLUBOV S I, OVCHARENKO A M, BARASHEV A V, et al. Grouping method for the approximate solution of a kinetic equation describing the evolution of point-defect clusters[J]. Philosophical Magazine A, 2001, 81(3): 643-658.
- [20] GILLESPIE D T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions[J]. Journal of Computational Physics, 1976, 22(4): 403-434.
- [21] DUNN A Y, LAURENT C, MARTINEZ E, et al. Spatially resolved stochastic cluster dynamics for radiation damage evolution in nanostructured metals[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 443(1-3): 128-139.
- [22] GHERARDI M, JOURDAN T, Le BOURDIEC S, et al. Hybrid deterministic/stochastic algorithm for large sets of rate equations[J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(9): 1966-1973.
- [23] Xolotl[ED/OL]. <https://sourceforge.net/projects/xolotl-psi/>.
- [24] WATANABE Y, MORISHITA K, NAKASUJI T, et al. Helium effects on microstructural change in RAFM steel under irradiation; Reaction rate theory modeling[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2015, 352: 115-120.
- [25] YOSHII T, SATO K, XU Q, et al. Reaction kinetic analysis of reactor surveillance data[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2015, 352: 125-129.
- [26] DREMOV V V, KARAVAEV A V, SAMARIN S I, et al. Molecular dynamics characterization of thermodynamic and mechanical properties of Pu as dependent upon alloying additions and defects concentration, Part I [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 385(1): 79-82.
- [27] SANG C F, SUN J Z, BONNIN X, et al. Simulation of hydrogen bubble growth in tungsten by a hybrid model[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 463: 367-371.
- [28] TERRIER P, ATHÉNES M, JOURDAN T, et al. Cluster dynamics modelling of materials: A new hybrid deterministic/stochastic coupling approach[J]. Journal of Computational Physics, 2017, 350: 280-295.
- [29] ORTIZ C J, CATURLA M J, FU C C, et al. Influence of carbon on the kinetics of He migration and clustering in α -Fe from first principles [J]. Physical Review B, 2011, 80: 134109.
- [30] MARIAN J, BULATOV V V. Stochastic cluster dynamics method for simulations of multispecies irradiation damage accumulation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 415: 84-95.
- [31] GILBERT M R, MARIAN J, SUBLET J C, et al. Energy spectra of primary knock-on atoms under neutron irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 467: 121-134.
- [32] GOKHMAN A R, ULBRICHT A, BIRKENHEUER U, et al. Cluster dynamics study of neutron irradiation induced defects in Fe-12.5at%Cr alloy [J]. Solid State Phenomena, 2011, 172: 449-457.
- [33] SOISSON F, MESLIN E, TISSOT O. Atomistic modeling of α' precipitation in Fe-Cr alloys under charged particles and neutron irradiations; Effects of ballistic mixing and sink densities[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 508: 583-594.
- [34] BARASHEV A V, GOLUBOV S I, BACON D J, et al. Copper precipitation in Fe-Cu alloys under electron and neutron irradiation[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 877-886.
- [35] XU D H, CERTAIN A, VOIGT H J L, et al. Ballistic effects on the copper precipitation and re-dissolution kinetics in an ion irradiated and thermally annealed Fe-Cu alloy [J]. Journal of Chemical Physics, 2016, 145: 104704.
- [36] CUI S, MAMIVAND M, MORGAN D. Simulation of Cu precipitation in Fe-Cu dilute alloys

- with cluster mobility[J]. *Materials and Design*, 2020, 191: 108574.
- [37] XU Q, YOSHIDA N, YOSHIIE T. Defect formation processes in Fe-Cr-Ni alloys by neutron irradiation under thermal cycles[J]. *Materials Transactions*, 1997, 38: 836-841.
- [38] HACKETT M J, NAJAFABADI R, WAS G S. Modeling solute-vacancy trapping at oversized solutes and its effect on radiation-induced segregation in Fe-Cr-Ni alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 389: 279-287.
- [39] STEGMÜLLER T, HAIDER F. Multi-scale cluster dynamics modelling of Guinier-Preston zone formation in binary Al-Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2019, 177: 240-249.
- [40] CLOUET E, NASTAR M, BARBU A, et al. Precipitation in Al-Zr-Sc alloys: A comparison between kinetic Monte Carlo, cluster dynamics and classical nucleation theory [C] // *Solid-solid Phase Transformations in Inorg Mater.* [S. l.]: [s. n.], 2005.
- [41] JOURDAN T. Influence of dislocation and dislocation loop biases on microstructures simulated by rate equation cluster dynamics[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 467: 286-301.
- [42] BRIMBAL D, FOURNIER L, BARBU A. Cluster dynamics modeling of the effect of high dose irradiation and helium on the microstructure of austenitic stainless steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 468: 124-139.
- [43] MICHAUT B, JOURDAN T, MALAPLATE J, et al. Cluster dynamics modeling and experimental investigation of the effect of injected interstitials[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 496: 166-176.
- [44] MAMIVAND M, YANG Y, BUSBY J. Integrated modeling of second phase precipitation in cold-worked 316 stainless steels under irradiation [J]. *Acta Materialia*, 2017, 130: 94-110.
- [45] KE J H, KE H B, ODETTE G R, et al. Cluster dynamics modeling of Mn-Ni-Si precipitates in ferritic-martensitic steel under irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 498: 83-88.
- [46] FIELD K G, BARNARD L M, PARISH C M, et al. Dependence on grain boundary structure of radiation induced segregation in a 9 wt. % Cr model ferritic/martensitic steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 435: 172-180.
- [47] LEE G G, JIN H H, LEE Y B. Observation and rate theory modeling of grain boundary segregation in $\Sigma 3$ twin boundaries in ion-irradiated stainless steel 316[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 449: 234-241.
- [48] LEPINOUX J. Modelling precipitation in binary alloys by cluster dynamics[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 1 086-1 094.
- [49] IKEDA Y, GRABOWSKI B, KÖRMANN F. *Ab initio* phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys[J]. *Materials Characterization*, 2019, 147: 464-511.
- [50] GEORGE E P, CURTIN W A, TASAN C C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms [J]. *Acta Materialia*, 2020, 188: 435-474.
- [51] CHEN W L, DING X Y, FENG Y C, et al. Vacancy formation enthalpies of high-entropy Fe-CoCrNi alloy via first-principles calculations and possible implications to its superior radiation tolerance [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2018, 34: 355-364.
- [52] UTT D, STUKOWSKI A, ALBE K. Grain boundary structure and mobility in high-entropy alloys: A comparative molecular dynamics study on a $\Sigma 11$ symmetrical tilt grain boundary in face-centered cubic CuNiCoFe[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 11-19.
- [53] 郑淇蓉,刘俊,李鹏迪,等. 中子预辐照损伤对钨中氢滞留行为影响机制的多尺度模拟[J]. *原子与分子物理学报*, 2020,待发表.
- ZHENG Qirong, LIU Jun, LI Pengdi, et al. Influence mechanisms of neutron pre-irradiation damage on hydrogen retention in tungsten: A multiscale modeling[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2020, in press(in Chinese).
- [54] DUNN A Y, AGUDO-MERIDA L, MARTIN-BRAGADO I, et al. A novel method for computing effective diffusivity: Application to helium implanted α -Fe thin films[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448(1-3): 195-205.
- [55] DUNN A Y, DINGREVILLE R, MARTÍNEZ E, et al. Identification of dominant damage accumulation processes at grain boundaries during

- irradiation in nanocrystalline α -Fe: A statistical study[J]. *Acta Materialia*, 2016, 110: 306-323.
- [56] DUNN A Y, DINGREVILLE R, LAURENT C. Multi-scale simulation of radiation damage accumulation and subsequent hardening in neutron-irradiated α -Fe[J]. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 2016, 24: 015005.
- [57] SHAH V, van DOMMELEN J A W, GEERS M G D. Spatially dependent kinetics of helium in tungsten under fusion conditions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 535: 152104.
- [58] LI Y G, ZHOU W H, HUANG L F, et al. Cluster dynamics modeling of accumulation and diffusion of helium in neutron irradiated tungsten[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 431(1-3): 26-32.
- [59] MARIAN J, HOANG T L. Modeling fast neutron irradiation damage accumulation in tungsten[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 429(1-3): 293-297.
- [60] HUANG C H, GILBERT M R, MARIAN J. Simulating irradiation hardening in tungsten under fast neutron irradiation including Re production by transmutation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 499: 204-215.
- [61] 赵哲. 晶粒尺寸对材料辐照损伤影响的团簇动力学模拟[D]. 合肥:安徽大学,2017.
- [62] 魏留明. 稳态/非稳态下 BCC 金属抗辐照性能的速率理论研究[D]. 开封:河南大学,2019.
- [63] PEČOVNIK M, MARKELJ S, ZALOŽNIK A, et al. Influence of grain size on deuterium transport and retention in self-damaged tungsten[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 513: 198-208.