

钷镓合金中氦气泡形成演化的相场模拟

喇永孝¹, 朱李盼¹, 柳文波^{1,2}

(1. 西安交通大学 核科学与技术学院, 陕西 西安 710049)

(2. 西安交通大学 陕西省先进核能技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 钷镓 (Pu-Ga) 合金是一种重要的核材料, 氦泡形核生长严重影响其微观组织演变和力学性能变化。本工作建立了室温时效条件下 Pu-Ga 合金中氦泡形成演化的相场模型, 分析了不同时效时间和温度下的氦气泡的形貌演变规律, 根据相场模拟结果统计了氦气泡的平均直径和数密度的变化曲线。研究发现, 室温时效下气泡的尺寸和位置几乎不会发生变化, 而气泡数密度呈直线增长, 模拟结果与公开发表的实验结果符合较好。分析发现, 时效温度主要通过影响点缺陷的迁移率, 从而影响气泡生长速率, 而室温时扩散系数非常低是导致室温下 Pu-Ga 合金中氦泡尺寸和数密度特殊演化趋势的主要原因。本工作作为准确预测 Pu-Ga 合金中氦泡生长行为提供了介观尺度理论模型。

关键词: 钷镓合金; 相场模拟; 氦气泡; 室温时效

中图法分类号: TL11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)05-1209-07

1 引言

钷(Pu)是一种重要的核材料^[1]。纯Pu在室温下的稳定结构为单斜的 α 相,该结构的加工性能较差,而高温时存在的体心立方结构 δ -Pu的加工性能更好。在实际应用中,通常向纯Pu中添加一些三价元素扩大 δ 相的温度范围,在常温下得到 δ 相的钷合金^[1]。在这些掺杂元素中,镓(Ga)的掺杂效果是最好的,因此钷镓(Pu-Ga)合金的研究也是最多的。在常温常压下,²³⁹Pu发生 α 衰变,在材料内产生大量缺陷(空位、自间隙原子、自间隙原子团簇以及氦(He)原子)^[2-3],这些缺陷会造成材料的晶格损伤、尺寸肿胀、辐照蠕变和辐照硬化^[4],对材料的力学性能和使用寿命产生重要影响。在这些缺陷中,氦泡的形核生长是引起材料性能改变的主要原因。因此,氦泡形成演化机理的研究是评估核材料辐照性能变化的重要组成部分。

长期以来,国内外研究人员对Pu-Ga合金中氦泡的生长进行了大量的实验研究^[5-7]。Schwartz等人^[5]利用透射电子显微镜(TEM)等测试手段研究了自然时效下Pu-Ga合金中氦泡的平均直径和数密度随时间的演变规律,实验结果显示,19~42年的Pu-Ga合金中氦泡的平均直径变化不大,在1.3~1.6 nm之间,而氦泡数密度接近直线增长。然而,现有理论都很难解释Pu-Ga合金中氦泡尺寸在20年之后几乎不再增加的现象。Wheeler等人^[6]

对时效31年的Pu-2.0at%Ga和Pu-3.4at%Ga合金在150~600 °C范围内进行不同时间的退火,实验结果表明,氦的迁移主要是通过空位机制发生,并且认为氦泡在高温下的形核和生长是通过Ostwald熟化过程进行的。Jeffries等人^[7]通过透射电子显微镜研究了几种退火处理后氦气泡的粗化,根据退火处理后的显微照片以及原位观察,他们认为迁移和聚集是退火后氦气泡粗化的机制。可见,Pu-Ga合金退火过程中氦泡形核长大的机制尚存在争议。同时,国内外研究人员利用多种理论研究方法对Pu-Ga合金的组织 and 性能进行了研究和预测,如分子动力学方法^[8-12]、蒙特卡罗模拟^[13-15]、速率理论^[5,16]及热力学分析^[17]。然而,目前Pu-Ga合金的模拟研究主要集中在缺陷级联的演化以及早期辐照缺陷的形成和迁移特性^[8-9,18-20],而且基于密度泛函理论和(半)经验势的模拟体系较小,无法从较大的空间尺度和时间尺度对Pu-Ga合金的组织 and 性能演化进行研究和预测。因此,介观尺度理论研究对揭示Pu-Ga合金中氦泡生长演化行为有重要意义。

相场方法在材料组织和界面演化模拟方面具有独特优势^[21-24]。近年来,相场方法已经被证明可以用来模拟辐照过程的气泡演化,并取得了很大的进展^[25-33]。然而,相场研究在材料辐照组织演化方面的应用在国内尚处于起步阶段,目前尚未见到对Pu-Ga合金中氦泡生长演化进行模拟的相场模型。本工作构建了相场模型描述

收稿日期:2025-05-20

基金项目:国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(NSAF基金)(U1830124)

作者简介:喇永孝,男,1998年生,博士生,西安交通大学核科学与技术学院,陕西 西安 710049,电话:029-82668648, E-mail: lyx3201691339@stu.xjtu.edu.cn

Pu-Ga 合金中辐照气泡的生长演化,提出描述体系自由能的自由能密度函数,考虑自辐照条件下辐照缺陷的随机生成以及氦气体原子和空位之间的相互作用,研究自辐照条件下,辐照气泡形成演化过程以及辐照气泡形貌随时效时间的变化规律,统计不同时效时间下气泡数密度和平均直径以及其变化规律。

2 相场模型

本工作构建的相场模型中,引入两个保守型相场变量 $c_v(\mathbf{r},t)$ 和 $c_g(\mathbf{r},t)$ (\mathbf{r} 表示空间矢量坐标, t 表示时间), 分别表示空位浓度和氦原子浓度; 引入一个非保守型相场变量 $\eta(\mathbf{r},t)$ 表示气泡序参量。在合金基体中 $\eta=0$, 在气泡中 $\eta=1$, 并在基体和气泡的界面处连续变化^[34-35]。

2.1 自由能方程

由于自辐照条件下 Pu-Ga 合金中的空位浓度和氦原子浓度极低, 远低于传统相场模型的处理范围 ($10^{-3}\text{at}\% \sim 10^{-1}\text{at}\%$)^[36], 因此本工作参考了王亚峰等人^[36]的相场模拟。该模型基于热力学理论, 严格通过系统熵和焓的表述推导自由能, 并且基于 KKS 理论 (Kim-Kim-Suzuki 模型), 可处理空位和气体原子平衡浓度达到 10^{-11} 的情况。自由能表达式为:

$$F = \int_V \left\{ [1 - h(\eta)] f^m(c_v, c_g) + h(\eta) f^b(c_v, c_g) + \omega g(\eta) + f^{\text{grad}}(c_v, c_g, \eta) \right\} dV \quad (1)$$

式中: V 代表模拟体系所占据的空间体积, $h(\eta) = \eta^3(6\eta^2 - 15\eta + 10)$ 是用来描述局部气泡自由能密度对总自由能密度贡献的插值函数; f^m 和 f^b 分别表示基体自由能密度和气泡自由能密度; $g(\eta) = 30\eta^2(\eta - 1)^2$ 为双势阱函数, 用来描述界面处的自由能密度对体系自由能密度的贡献, ω 为双势阱函数势垒高度; $f^{\text{grad}}(c_v, c_g, \eta)$ 表示相场变量的梯度项对自由能的贡献。

f^m 和 f^b 的表达式如下:

$$f^m = RT/V_m \left\{ c_v \ln(c_v/c_{ve}^m) + c_g \ln(c_g/c_{ge}^m) + (1 - c_v - c_g) \ln \left[(1 - c_v - c_g) / (1 - c_{ve}^m - c_{ge}^m) \right] \right\} \quad (2)$$

$$f^b = RT/V_m \left\{ c_v \ln(c_v/c_{ve}^b) + c_g \ln(c_g/c_{ge}^b) + (c_{gm}^b - c_g) \ln \left[(c_{gm}^b - c_g) / (c_{gm}^b - c_{ge}^b) \right] + (1 - c_v) \ln \left[(1 - c_v) / (1 - c_{ve}^b) \right] \right\} \quad (3)$$

式中: R 表示理想气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 表示温度, V_m 表示钚原子摩尔体积; c_{ve}^m 和 c_{ge}^m 分别表示空位和氦原子在基体中的热力学平衡浓度, 可由以下公式进行计算:

$$c_{ve}^m = \exp(-E_v^f/k_B T) \quad (4)$$

$$c_{ge}^m = \exp(-E_g^f/k_B T) \quad (5)$$

式中: E_v^f 和 E_g^f 分别表示空位和氦原子在 Pu-Ga 合金基体中的形成能。

式(3)中, c_{ve}^b 表示空位在气泡中的平衡浓度, 其值为 1, $c_{ge}^b = \Omega/[rk_B T/(2\gamma_s) + b]$ 表示氦原子在气泡中的平衡浓度, 其中, Ω 表示基体分子体积, r 表示气泡半径, k_B 表示玻尔兹曼常数, γ_s 表示界面能, b 表示范德瓦尔斯常数。 $c_{gm}^b = \Omega/b$ 表示气泡中气体原子的最大浓度, 其值可由范德瓦尔斯状态方程求解得出^[36], 其中界面能具体参数见表 1。

$f^{\text{grad}}(c_v, c_g, \eta)$ 的具体表达式为:

$$f^{\text{grad}}(c_v, c_g, \eta) = \frac{\kappa_v}{2} |\nabla c_v|^2 + \frac{\kappa_g}{2} |\nabla c_g|^2 + \frac{\kappa_\eta}{2} |\nabla \eta|^2 \quad (6)$$

式中: κ_v 、 κ_g 和 κ_η 分别表示空位、氦原子以及序参量 η 的梯度能系数, 单位为 J/m 。

2.2 演化方程

空位浓度和氦原子浓度随时间的演化由 Cahn-Hilliard 扩散方程控制, 序参量 η 随时间的演化由 Allen-Cahn 方程控制。控制方程如下:

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_v \nabla \frac{\delta F}{\delta c_v} \right) + \zeta_v + P_v \quad (7)$$

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_g \nabla \frac{\delta F}{\delta c_g} \right) + \zeta_g + P_g \quad (8)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -L_\eta \frac{\delta F}{\delta \eta} \quad (9)$$

式中: M_v 和 M_g 分别表示空位和氦原子的迁移速率; ζ_v 和 ζ_g 是随机相, 用来模拟空位和氦原子在自辐照条件下的热涨落; P_v 和 P_g 表示空位和氦原子的辐照源项; L_η 表示界面迁移速率。

M_v 和 M_g 可由如下公式计算得出^[37]:

$$M_v = D_v V_m / (RT) \quad (10)$$

$$M_g = D_g V_m / (RT) \quad (11)$$

式中: D_v 和 D_g 分别表示空位和氦原子的扩散系数。

扩散系数可通过阿伦尼乌斯形式进行计算:

$$D_v = D_v^0 \exp(-E_v^m/k_B T) \quad (12)$$

表 1 模拟中所用参数值

Table 1 Values of parameters used in the simulation

Parameter	Value	Ref.
T/K	300	-
$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	12.32	-
$\Omega/\text{nm}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$	0.0247	[39]
E_v^f/eV	0.5	[8]
E_g^f/eV	0.7	[40]
E_g^m/eV	0.22	[41]
E_v^m/eV	1.06	[40]
$\gamma_s/\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	0.4	[42]
$D_g/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	3.0×10^{-16}	[6]
$D_v/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2.13×10^{-13}	[28]

$$D_g = D_g^0 \exp(-E_g^m/k_B T) \quad (13)$$

式中： D_v^0 和 D_g^0 表示空位和气体原子扩散系数因子， E_v^m 和 E_g^m 表示空位和气体原子迁移能。

P_v 和 P_g 表达式如下^[38]：

$$P_v = \begin{cases} 0 & \text{if } \eta \geq 0.8 \text{ or } R_1 > P_{\text{casc}} \\ R_2 V_G & \text{if } \eta < 0.8 \text{ and } R_1 \leq P_{\text{casc}} \end{cases} \quad (14)$$

$$P_g = 2(1 - \eta)^2 \Lambda \Omega f_r R_3 \quad (15)$$

式(14)中， R_1 和 R_2 是0~1之间的随机量， P_{casc} 表示单位体积单位时间内级联事件发生的概率。 V_G 表示由于级联事件的发生导致的空位浓度增加的最大值。 $\eta < 0.8$ 且 $P_v > 0$ 表示级联事件发生在基体中。式(15)中， R_3 是0~1之间的随机数， Λ 是一个常数， f_r 表示裂变速率，数字2用于解释由于引入随机数而导致的浓度损失^[38]，Pu-Ga合金中氦的生成率约为 4.1×10^{-5} /年^[5]。

2.3 模型求解

模拟中所使用的物理参数如表1^[6,8,28,39-42]所示。

为了简化计算，需要对模型进行无量纲化，选取特征长度 l^* 和特征时间 t^* ，则无量纲化长度可以表示为 $\lambda = l/l^*$ ，无量纲化时间可以表示为 $\tau = t/t^*$ ，其中 l 和 t 分别表示实际长度和时间，因此无量纲化梯度算符可以表示为 $\tilde{\nabla} = l^* \nabla$ ，式(7)~(9)可以改写成如下表达式：

$$\frac{\partial c_v}{\partial \tau} = \frac{t^*}{l^*} \tilde{\nabla} \cdot \left[M_v \frac{1}{l^*} \tilde{\nabla} \left(\frac{\partial f_0}{\partial c_v} - \frac{\kappa_v}{(l^*)^2} \tilde{\nabla}^2 c_v \right) \right] + t^* \tilde{\zeta}_v + t^* P_v \quad (16)$$

$$\frac{\partial c_g}{\partial \tau} = \frac{t^*}{l^*} \tilde{\nabla} \cdot \left[M_g \frac{1}{l^*} \tilde{\nabla} \left(\frac{\partial f_0}{\partial c_g} - \frac{\kappa_g}{(l^*)^2} \tilde{\nabla}^2 c_g \right) \right] + t^* \tilde{\zeta}_g + t^* P_g \quad (17)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = -t^* L_\eta \left[\frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial \eta} - \tilde{\kappa}_\eta \tilde{\nabla}^2 \eta \right] \quad (18)$$

式中： f_0 表示基体中的自由能密度(基体项、气泡项和双势阱函数项的加和)，单位是 J/m^3 ， M_v 和 M_g 的单位为 $m^5/(J \cdot s)$ ，梯度能系数的单位为 J/m ， L_η 的单位为 $m^3/(J \cdot s)$ ， $\tilde{\zeta}_v$ 、 $\tilde{\zeta}_g$ 、 P_v 和 P_g 的单位为 s^{-1} 。同时引入了一个特征能量密度 e^* (J/m^3)，无量纲化后的方程如下：

$$\frac{\partial c_v}{\partial \tau} = \tilde{\nabla} \cdot \left[\frac{e^* t^*}{(l^*)^2} M_v \tilde{\nabla} \left(\frac{1}{e^*} \frac{\partial f_0}{\partial c_v} - \frac{\kappa_v}{e^* (l^*)^2} \tilde{\nabla}^2 c_v \right) \right] + t^* \tilde{\zeta}_v + t^* P_v \quad (19)$$

$$= \tilde{\nabla} \cdot \left[\tilde{M}_v \tilde{\nabla} \left(\frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial c_v} - \tilde{\kappa}_v \tilde{\nabla}^2 c_v \right) \right] + \tilde{\zeta}_v + \tilde{P}_v$$

式中： $\tilde{M}_v = M_v e^* t^* / (l^*)^2$ ， $\tilde{f}_0 = f_0 / e^*$ ， $\tilde{\kappa}_v = \kappa_v / [e^* (l^*)^2]$ ， $\tilde{\zeta}_v = \zeta_v t^*$ ， $\tilde{P}_v = P_v t^*$ 。

$$\frac{\partial c_g}{\partial \tau} = \tilde{\nabla} \cdot \left[\frac{e^* t^*}{(l^*)^2} M_g \tilde{\nabla} \left(\frac{1}{e^*} \frac{\partial f_0}{\partial c_g} - \frac{\kappa_g}{e^* (l^*)^2} \tilde{\nabla}^2 c_g \right) \right] + t^* \tilde{\zeta}_g + t^* P_g \quad (20)$$

$$= \tilde{\nabla} \cdot \left[\tilde{M}_g \tilde{\nabla} \left(\frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial c_g} - \tilde{\kappa}_g \tilde{\nabla}^2 c_g \right) \right] + \tilde{\zeta}_g + \tilde{P}_g$$

式中： $\tilde{M}_g = M_g e^* t^* / (l^*)^2$ ， $\tilde{\kappa}_g = \kappa_g / [e^* (l^*)^2]$ ， $\tilde{\zeta}_g = \zeta_g t^*$ ， $\tilde{P}_g = P_g t^*$ 。

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = -e^* t^* L_\eta \left[\frac{1}{e^*} \frac{\partial f_0}{\partial \eta} - \frac{\kappa_\eta}{e^* (l^*)^2} \tilde{\nabla}^2 \eta \right] = -\tilde{L}_\eta \left(\frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial \eta} - \tilde{\kappa}_\eta \tilde{\nabla}^2 \eta \right) \quad (21)$$

式中： $\tilde{L}_\eta = L_\eta e^* t^*$ ， $\tilde{\kappa}_\eta = \kappa_\eta / [e^* (l^*)^2]$ 。

通过定义特征值参数 l^* 、 t^* 、 e^* ，可以将相场模型中的参数无量纲化。特征值的选取如下：

$$\begin{cases} e^* = RT/V_m \\ t^* = \frac{\tilde{L}_\eta}{L_\eta e^*} \\ l^* = \sqrt{\kappa_\eta / \tilde{\kappa}_\eta e^*} \end{cases} \quad (22)$$

在求解时采用有限差分算法将微分方程转化为差分方程，并采用显示欧拉算法对公式(19)~(21)进行求解。边界条件为周期性边界。模拟时间步长 $dt=0.01$ ，空间网格宽度为 $dx=dy=0.5$ 。

3 结果与讨论

3.1 气泡形成演化过程

本部分模拟体系尺寸为 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ，温度为 300 K 。空位浓度和气体原子浓度初始浓度分别为其热力学平衡浓度。模拟中氦的产生速率为 $1 \times 10^{-4} / \tau$ ，空位产生量为过饱和状态。模拟总时长为 24τ 。

Pu-Ga合金中气泡随时间演化的模拟结果如图1所示。可以看出，随着室温时效时间的增加，Pu-Ga合金中的气泡数目也在不断增加，但是气泡达到稳定尺寸后变化很小，气泡尺寸的增长速度比较缓慢。同时还可以看出，气泡形成之后，几乎不再发生移动，保持在自己初始形成的位置上，当两个气泡的位置相近时，气泡之间会发生迁移融合的现象，但这个过程非常缓慢。

晶界和位错等缺陷对气泡演化有很大影响^[43-44]，这些缺陷附近的畸变区能量较高，可以为气体原子提供优先聚集的场所，降低气泡形核能垒，促进气泡的初始形成。由于晶界和位错处原子排列松散，因此气体原子在晶界和位错处的扩散更快，更容易形成大尺寸气泡。同时晶界和位错处也会阻碍气泡的迁移，导致气泡聚集在晶界和位错处，对气泡的分布产生影响。

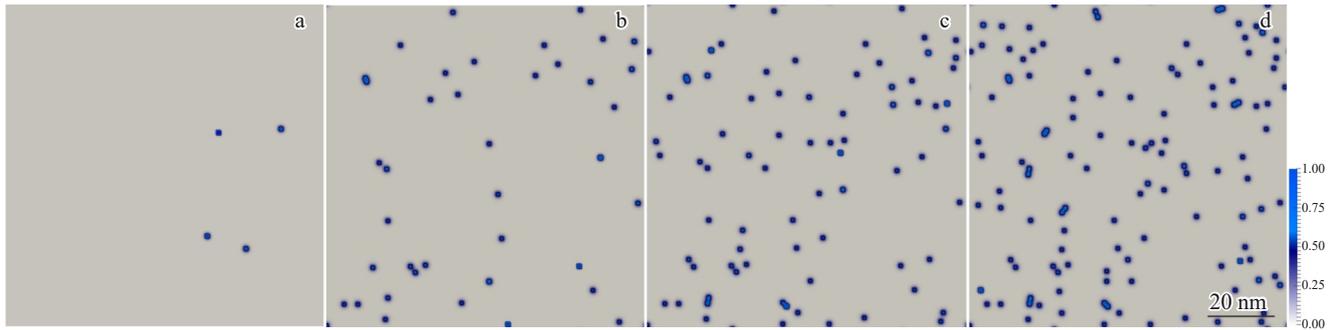


图1 时效时间对气泡形貌的影响

Fig.1 Effect of aging time on bubble morphology: (a) $t=4$ a; (b) $t=20$ a; (c) $t=40$ a; (d) $t=60$ a

图2为模拟获得的时效40年的Pu-Ga合金中气泡形貌与实验观测(42年自然时效)^[7]的对比,可以看出,在气泡的形貌特征上,模拟结果和实验结果非常相似。实验观测发现Pu-Ga合金中气泡以高密度的小气泡形式存在,气泡大小比较均匀,平均直径约为1.4 nm,没有出现大尺寸气泡。模拟中气泡直径为1.387 nm,且气泡大小也比较均匀,未出现大尺寸气泡。

3.2 气泡的尺寸与数密度

平均气泡直径随时效时间的变化曲线如图3所示。可以看出,在室温时效下,Pu-Ga合金中氦气泡的平均直径一开始随着时间快速增加,时效5年后平均直径的增长速度变得缓慢。当室温时效20年之后,平均直径几乎不再发生变化,此时的平均直径在1.3~1.4 nm之间。这

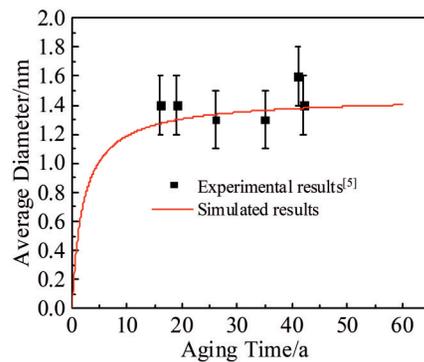


图3 气泡平均直径随时效时间的变化曲线

Fig.3 Variation curve of average bubble diameter with aging time

和Schwartz等人^[5]的实验结果非常吻合,实验中19~42年自然老龄的Pu-Ga合金中,氦气泡的平均直径变化不大,在1.3~1.6 nm之间。

图4所示为气泡数密度随时效时间变化的模拟计算结果。可以看出,在16~60年模拟时间内,气泡数密度呈线性增长趋势,二维模拟结果显示,气泡的数密度以 $1.72 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的速率在增加,自然时效60年,气泡数密度将会达到 $1.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,而此时气泡的平均直径大约为1.4 nm。气泡数密度随时效时间的变化规律与文献报道中的实验结果一致^[5],呈现直线增长趋势。

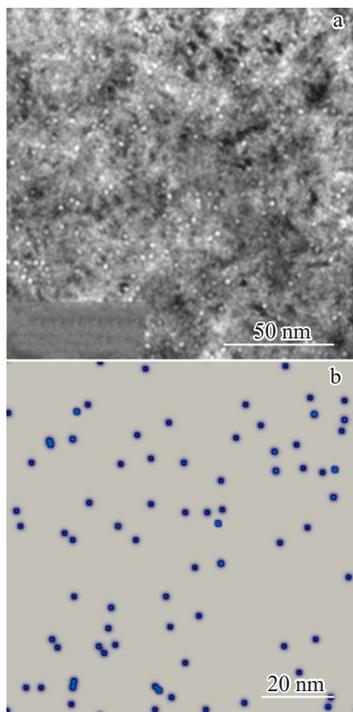


图2 实验与模拟气泡形貌对比

Fig.2 Comparison between experimental^[7] (a) and simulated (b) bubble morphologies

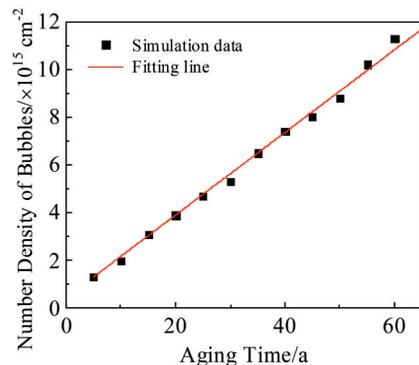


图4 气泡数密度随时效时间的变化曲线

Fig.4 Variation curve of number density of bubbles with aging time

3.3 温度对气泡演化的影响

图5为空位和气体原子扩散系数随温度变化关系^[6,40]。可以看出,Pu-Ga合金中空位和氦原子的扩散系数随温度的升高而增加,同时可以看出,采用阿伦尼乌斯形式的空位和氦原子扩散系数对温度的变化非常敏感,相较于室温,280 K的时效温度下,空位和氦原子的扩散系数分别减小到室温下的1/5,氦原子和空位扩散系数阿伦尼乌斯形式分别为^[6,40]:

$$D_v = 0.0214 \exp(-0.7\text{eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (23)$$

$$D_g = 2 \times 10^{-8} \exp(-449\text{kJ}/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (24)$$

图6为不同时效温度和时间下的气泡形貌。可以看出,280与300 K下气泡演化趋势非常相似,氦气泡随机分布在基体中,且气泡尺寸分布比较均匀,没有出现大尺寸气泡。随着时效时间的增加,气泡尺寸并没有发生明显变化,大多数气泡尺寸维持不变,基体中气泡数密度不断增加。模拟结果显示,当气泡之间距离很近时,会发生聚集行为,形成尺寸较大的气泡。

图7为280和300 K时效温度下Pu-Ga合金中气泡平均直径随时效时间变化的模拟结果,图8为气泡数密度随时效时间的变化。可以看出,280 K时效温度下气泡

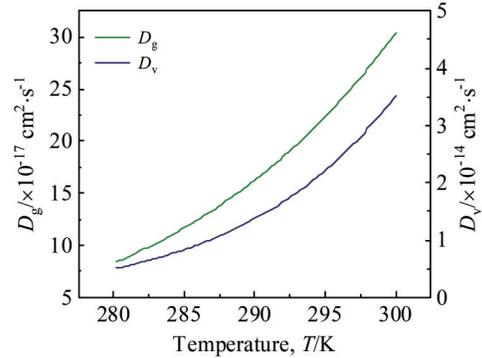


图5 氦原子和空位扩散系数随温度的变化曲线
Fig.5 Variation curves of diffusion coefficients of He atom and vacancy with temperature

平均直径小于300 K时效温度下的气泡直径,而数密度却略高于300 K时效温度下的气泡数密度。300 K时氦原子扩散系数更大,更容易扩散进入已经形核的气泡中,降低了新的气泡核心产生的概率。同时,由于温度升高,气泡与基体的界面能降低,气泡外压降低,为了达到内外压平衡,气泡更倾向于增大体积降低内压,从而增大气泡尺寸。

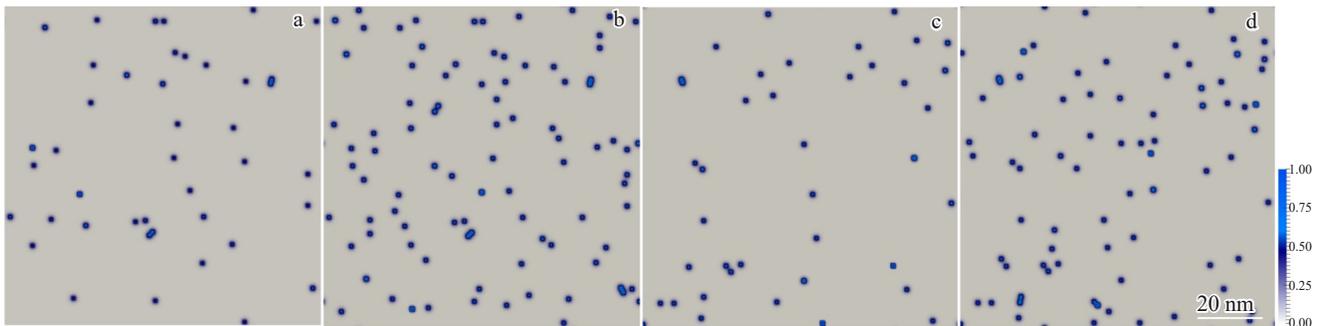


图6 不同温度和时间下的气泡形貌的模拟结果
Fig.6 Simulation results of bubble morphologies at 280 K (a-b) and 300 K (c-d) annealing for 20 a (a, c) and 40 a (b, d)

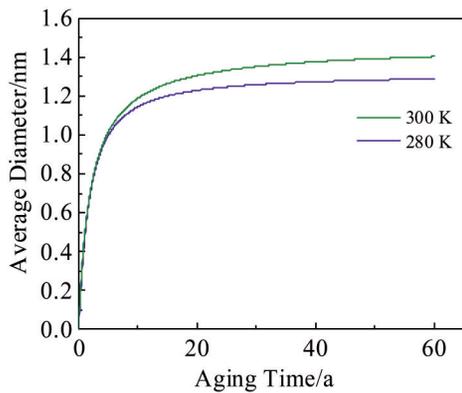


图7 不同温度下Pu-Ga合金气泡平均直径随时效时间的变化曲线
Fig.7 Variation curves of average bubble diameter of Pu-Ga alloy with aging time at different temperatures

通过以上模拟结果发现,室温下Pu-Ga合金中气泡形成演化过程与空位和气体原子的扩散系数之间的相关性较小。室温下空位和气体原子的扩散系数很小,通过嬗变反应产生的气体原子很难在基体中扩散,气体原子更容易被运动轨迹上的空位团簇或者已经存在的气泡吸收,形成气泡。因此时效一定时间之后,Pu-Ga合金中的气泡平均直径不再发生明显变化,气泡数密度呈直线增加。实验中对时效一定时间的Pu-Ga合金进行退火处理^[6-7],发现退火之后的基体中,气泡尺寸增大,数密度降低,同时,当退火温度较低时,基体中的气泡分布与室温时效下的气泡分布是相似的^[7],这些实验现象表明,只有当Pu-Ga合金基体温度足够高时,空位和气体原子的扩散才会对气泡演化产生明显影响,室温下扩散系数较低,气体原子主要通过与运动轨迹上的空位团簇结合形成气泡。

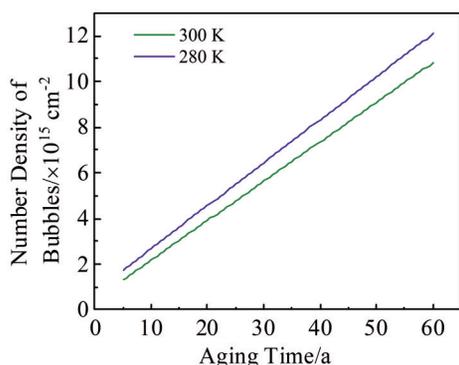


图8 不同温度下Pu-Ga合金气泡数密度随时效时间的变化曲线
Fig.8 Variation curves of number density of bubbles of Pu-Ga alloy with aging time at different temperatures

本工作所建立的相场模型可以扩展到高温退火条件下Pu-Ga合金中氦泡形貌和尺寸变化的模拟中。然而,高温退火时,合金中空位和气体原子具有更大的扩散系数,会加速Ostwald熟化;而且高温时的晶界、位错也会影响气泡的形成和演化。因此,在高温退火条件下Pu-Ga合金中氦泡形貌和尺寸变化的模型建立时,需要重点考虑以上因素。

4 结论

1) 室温时效时,气泡在形成之后便不会再发生迁移,只有当两个气泡相邻很近时才会发生迁移融合的现象。主要原因是室温下氦原子的扩散系数非常低,导致氦原子很难扩散迁移进入气泡内部,制约了气泡的生长。

2) 气泡平均直径随时效时间的延长快速增加,但时效5年之后的增长速度开始变得缓慢。当自然时效20年之后,气泡平均直径几乎不再发生变化,平均直径为1.3~1.4 nm。气泡数密度随时间呈线性增长趋势。模拟结果显示,气泡的数密度以 $1.72 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的速率增加;室温时效60年,气泡数密度将会达到 $1.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,而气泡的平均直径大约为1.4 nm。

3) 280 K下气泡的平均数密度略大于300 K的计算结果,且气泡数密度变化趋势是一致的,但是气泡的尺寸略小于300 K的模拟结果。室温下扩散系数非常低,气泡演化过程主要为气体原子与空位结合形成小的气泡;只有当温度足够高时,气泡演化过程受扩散的影响,气泡尺寸增加,数密度减少。

参考文献 References

[1] Li Rusong(李如松), He Bin(何彬), Yuan Yong(袁勇). *Nuclear Techniques(核技术)*[J], 2010, 33(10): 788
[2] Massalski T B, Schwartz A J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 444-445: 98
[3] Chung B W, Thompson S R, Woods C H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 355(1-3): 142

[4] Chung B W, Thompson S R, Lema K E *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 385(1): 91
[5] Schwartz A J, Wall M A, Zocco T G *et al. Philosophical Magazine*[J], 2005, 85(4-7): 479
[6] Wheeler D W, Bayer P D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 444-445: 212
[7] Jeffries J R, Wall M A, Moore K T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 410(1-3): 84
[8] Robinson M, Kenny S D, Smith R *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 444(1-3): 493
[9] Wu F C, Wang P, Liu X Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 484: 7
[10] Ao Bingyun(敖冰云), Wang Xiaolin(汪小琳), Chen Piheng(陈丕恒) *et al. Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*[J], 2009, 43(Supplement): 37
[11] Ao Bingyun(敖冰云), Wang Xiaolin(汪小琳), Chen Piheng(陈丕恒) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2010, 59(7): 4818
[12] Ao Bingyun, Chen Piheng, Shi Peng *et al. Communications in Computational Physics*[J], 2012, 11(4): 1205
[13] Robinson M, Kenny S D, Smith R *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 423(1-3): 16
[14] Baskes M I, Hu S Y, Valone S M *et al. Journal of Computer-Aided Materials Design*[J], 2007, 14(3): 379
[15] Chen Piheng(陈丕恒), Dong Ping(董平), Bai Bin(白彬) *et al. Journal of Nuclear and Radiochemistry(核化学与放射化学)*[J], 2008, 30(4): 210
[16] Zheng Hui(郑晖), Sun Bo(孙博), Liu Haifeng(刘海凤) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2015, 31: 64
[17] Adler P H. *Metallurgical Transactions A*[J], 1991, 22(10): 2237
[18] Wu Fengchao(吴凤超), Liu Xiaoyi(刘晓毅), Wu Heng'an(吴恒安). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2016, 61(20): 2207
[19] Sadigh B, Wolfer W G. *Physical Review B*[J], 2005, 72(20): 205122
[20] Robert G, Pasturel A, Siberchicot B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 444-445: 191
[21] Zhao Y H. *Computational Materials*[J], 2023, 9(1): 94
[22] Xin T Z, Zhao Y H, Mahjoub R *et al. Science Advances*[J], 2021, 7(23): 3039
[23] Xin T Z, Tang S, Ji F *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 239: 118248
[24] Chen L Q, Zhao Y H. *Progress in Materials Science*[J], 2022, 124: 100868
[25] Millett P C, Elazab A, Wolf D. *Computational Materials Science*[J], 2011, 50(3): 960
[26] Hu S Y, Burkes D E, Lavender C A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 479: 202
[27] Hu S Y, Henager C H, Heinisch H L *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 392(2): 292
[28] Liang L Y, Mei Z G, Kim Y S *et al. Computational Materials Science*[J], 2018, 145: 86
[29] Millett P C, Tonks M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2011, 15(3): 125

- [30] Aagesen L K, Schwen D, Tonks M R *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2019, 161: 35
- [31] Aagesen L K, Andersson D, Beeler B W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 541: 152415
- [32] Aagesen L K, Biswas S, Jiang W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153267
- [33] Li Y L, Hu S Y, Montgomery R *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2013, 303: 62
- [34] Cui S S, Shi T, Lu C *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(10): 3374
- [35] Zhu Wei(朱伟), Cheng Dazhao(程大钊), Liu Caiyan(刘彩艳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(8): 2193
- [36] Wang Yafeng(王亚峰), Xiao Zhihua(肖知华), Shi Sanqiang(石三强). *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*(中国科学: 物理学、力学、天文学)[J], 2019, 49(11): 114607
- [37] Ahmed K, Yablinsky C A, Schulte A *et al.* *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2013, 21(6): 065005
- [38] Liang L Y, Mei Z G, Kim Y S *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2018, 145: 86
- [39] Lawson A C, Roberts J A, Martinez B *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2005, 85(18): 2007
- [40] Tang Qiaoqiao(唐巧巧). *Phase Diagram Calculation and Phase Field Method Study of Partial Plutonium-Based and Uranium-Based Alloy Under Irradiation*(部分钚基、铀基合金辐照条件下的相图计算与相场法研究)[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019
- [41] Ao B Y, Chen P H, Shi P *et al.* *Communications in Computational Physics*[J], 2012, 11(4): 1205
- [42] Jeffries J R, Hammons J A, Willey T M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 498: 505
- [43] Jiang Y B, La Y X, Liu X X *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 601: 155312
- [44] Jiang Y B, Sun Z P, Wang D J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 588: 154757

Phase-Field Simulation of Helium Bubble Formation in Pu-Ga Alloy

La Yongxiao¹, Zhu Lipan¹, Liu Wenbo^{1,2}

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

(2. Shaanxi Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Pu-Ga alloys are vital nuclear materials. However, the nucleation and growth of helium bubbles significantly affect their microstructural evolution and mechanical properties. In this work, a phase-field model was developed to simulate the formation and evolution of helium bubbles in Pu-Ga alloys during room-temperature aging. The model analyzed the morphological evolution of helium bubbles under different aging time and temperatures. According to phase-field simulation results, the variation curves of average diameter and number density of bubbles were obtained. The results show that at room temperature, bubble size and spatial distribution remain nearly unchanged, while the number density increases linearly. These simulation results align well with published experimental data. Further analysis indicates that aging temperature primarily affects growth kinetics of bubbles by influencing point defect mobility rate. In contrast, the exceptionally low diffusion coefficient at room temperature is the key factor leading to the unique evolution trends observed in bubble size and number density. This study provides a mesoscale theoretical model for accurately predicting the growth behavior of helium bubble in Pu-Ga alloys.

Key words: Pu-Ga alloy; phase-field simulation; helium bubble; room-temperature aging

Corresponding author: Liu Wenbo, Ph. D., Professor, School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668648, E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn