

引用格式: 李靖, 张晨, 徐西强, 等. 难熔高熵合金辐照损伤计算模拟研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 74-83.

LI J, ZHANG C, XU X Q, *et al.* Progress in Computational Simulation of Irradiation Damage in Refractory High-Entropy Alloys for Nuclear Applications[J]. Materials China, 2025, 44(1): 74-83.

特约专栏

难熔高熵合金辐照损伤计算模拟研究进展

李 靖, 张 晨, 徐西强, 魏 峥, 张怡卓, SHEHU Adam Ibrahim,
张 平, 苏钰雄, 施 坦, 卢晨阳

(西安交通大学核科学与技术学院, 陕西 西安 710049)

摘 要: 核能具有高密度、零碳排放、可持续性、稳定供电等优点, 受到了世界各国的广泛关注。然而, 关键堆芯材料长时间暴露在高温、高剂量的中子辐照环境下, 不可避免地产生各种类型的辐照损伤缺陷, 对材料的力学性能及服役寿命提出了严峻的挑战。难熔高熵合金具有较高的熔点、良好的高温力学性能以及抗辐照性能, 在先进高温核反应堆结构材料方面具有很大的应用潜力。由于难熔高熵合金的多样性与合金中主元的复杂性, 合金中辐照缺陷的基本热力学与动力学性质为目前研究的主要方向, 对理解合金抗辐照损伤机理至关重要。目前的研究主要采用第一性原理和分子动力学等原子尺度模拟计算方法, 随着研究的深入, 在更高空间尺度和更长时间尺度的辐照损伤演化计算研究方面也取得了初步进展。围绕近年来核用难熔高熵合金点缺陷与缺陷团簇能量性质、辐照缺陷的产生与分布、辐照缺陷的扩散与演化3个方面的模拟计算研究进展进行了总结, 并在此基础上对核用难熔高熵合金的下一步辐照损伤模拟研究作出展望。

关键词: 难熔高熵合金; 辐照损伤; 缺陷行为; 第一性原理计算; 分子动力学

中图分类号: TL341; TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)01-0074-10

Progress in Computational Simulation of Irradiation Damage in Refractory High-Entropy Alloys for Nuclear Applications

LI Jing, ZHANG Chen, XU Xiqiang, WEI Zheng, ZHANG Yizhuo,
SHEHU Adam Ibrahim, ZHANG Ping, SU Zhengxiong, SHI Tan, LU Chenyang
(Department of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Nuclear energy, with the advantages of high energy density, zero carbon emission, high sustainability and stable power supply, has received extensive attention from countries around the world. However, the key structural materials are exposed to long-term high-temperature and high neutron dose environment, which inevitably produces various types of irradiation damage defects, posing serious challenges to the mechanical properties and service life of the materials. Refractory high-entropy alloys, with high melting points, good high-temperature mechanical properties and improved irradiation resistance properties, have good potential for applications in the structural materials of advanced high-temperature nuclear reactors. Due to the diversity of the refractory high-entropy alloys and the complexity of the principal elements in the alloys, the basic thermodynamic and kinetic properties of irradiation defects are the main directions of the current simulation research, which is crucial to the understanding of the irradiation damage resistance mechanisms. The main simulation research methods include atomic

simulation methods such as first-principles calculations and molecular dynamics simulations. In recent years, with the deepening of the research, the study of irradiation damage evolution at higher spatial scales and longer time scales has also made progress. In this paper, we summarize the research progress on the energy properties of point defects and defect clusters, the generation and distribution of irradiation defects, and the diffusion and evolution of irradiation defects in refractory high-entropy alloys studied for nuclear applications. Based on the current research progress, we discuss

收稿日期: 2024-10-30 修回日期: 2024-11-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFA0209900); 中国博士后科学基金项目(2021M702583); 国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20232089)

第一作者: 李 靖, 男, 1994年生, 博士研究生

通讯作者: 卢晨阳, 男, 1985年生, 教授, 博士生导师,

Email: chenylu@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202410024

future research directions for the computational simulation of irradiation damage in refractory high-entropy alloys.

Key words: refractory high-entropy alloy; irradiation damage; defect behavior; first-principles calculations; molecular dynamics

1 前言

核能具有能量密度高、发电效率高、供电连续、区域气候影响小、零碳排放等诸多优势,受到世界各国的广泛关注^[1]。然而,反应堆在运行过程中,材料长时间暴露在高温、高剂量的中子辐照下,所以对核用堆芯结构材料的服役性能提出了苛刻的要求。面对新型先进核反应堆更高的服役要求,不同类型的核材料在不同程度上面临着一些挑战,如奥氏体不锈钢具有较高的强度、良好的塑韧性以及较低的导热系数,但其抗肿胀性能和屈服强度有待提高^[2,3];铁素体/马氏体钢具有良好的抗肿胀性能,然而高温辐照环境下容易发生粗化,高温强度严重下降,韧脆转变温度的提高使其容易发生脆化^[3-6];氧化物弥散强化钢(oxide dispersion strengthened steel, ODS 钢)具有良好的抗辐照性能以及良好的力学性能,然而其制备和加工难度大,在长期苛刻的服役条件下其相稳定性较差,进而限制了其应用潜力^[7-9]。因此,开发具有更加优异的性能的新型核用堆芯结构材料,对于未来先进核反应堆的发展至关重要。

高熵合金是由多种元素以等摩尔比或近等摩尔比构成的合金,这一合金理念打破了传统的合金设计方法,极大地拓展了合金的设计空间,为开发具有优异综合性能的合金提供了新途径^[10]。高熵合金独特的晶格畸变、迟滞扩散、“鸡尾酒”效应以及高熵效应,使其具有一系列优异的性能^[10-14],例如:较高的强度、良好的塑韧性、优异的耐腐蚀性能及抗辐照性能,被认为是下一代核反应堆的候选材料^[15,16]。由 IV-VI 族过渡金属元素(Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf)所组成的难熔高熵合金,具有较高的熔点和优异的高温机械性能(800~1400 ℃),与先进高温反应堆的运行温度匹配^[17,18]。这类合金已初步显示出优异的高温力学性能、相稳定性以及抗辐照性能,有希望作为先进高温核反应堆的关键堆芯材料^[17,18]。

多尺度模拟计算在揭示难熔高熵合金辐照损伤机制和研究辐照缺陷演化方面具有重要的作用。通过第一性原理方法可以对难熔高熵合金中点缺陷与缺陷团簇的热力学与动力学性质进行准确计算,基于辐照损伤理论,研究难熔高熵合金中缺陷性质对辐照缺陷产生、回复、扩散等行为的影响;另一方面,也可以为分子动力学势函数的构建提供数据支持。针对难熔高熵合金严重晶格畸变、局部化学复杂性等特征,基于量子力学理论的第

一性原理方法在阐明材料行为的独特性上起着重要作用。但是第一性原理计算研究的体系大小一般约为 100~200 个原子,如果要拓展研究的原子体系尺度,需要通过分子动力学方法进行模拟研究。通过基于传统物理描述或基于机器学习的分子动力学势函数,可以在相对更大的空间尺度和更长的时间尺度内研究初级辐照损伤过程(级联扩散过程)、缺陷长时扩散、聚合、转化等行为,相关结果也可为更高尺度的动力学蒙特卡洛、团簇动力学、位错动力学等模拟奠定数据基础及理论基础(如图 1 所示)。近年来,尤其是近 5 年来,国内外研究学者通过上述模拟研究方法对难熔高熵合金的辐照损伤行为进行了大量研究,本文旨在对这些研究成果进行归纳总结,总结难熔高熵合金独特的辐照缺陷性质与抗辐照机理,以明确当前的研究重点及难点,为下一步难熔高熵合金辐照损伤研究及其在核能领域的应用提供思路。

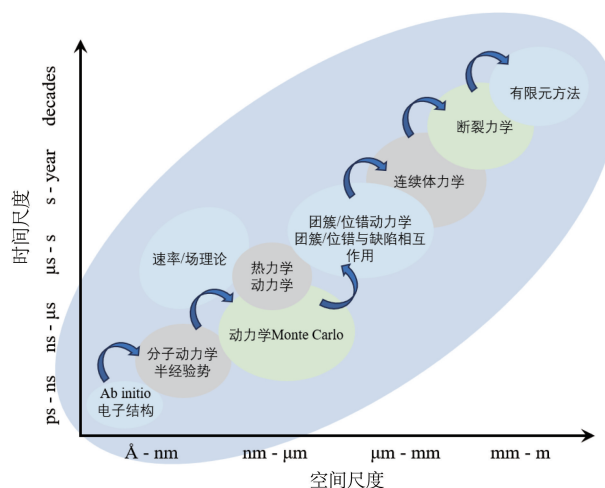


图1 不同时间-空间尺度下的材料多尺度模拟

Fig. 1 Multi-scale simulation of materials at different time-space scales

2 难熔高熵合金的辐照损伤模拟方法

2.1 第一性原理研究方法

第一性原理计算是一种以量子力学为基础,不需要依赖实验数据或经验参数的计算方法,可以通过求解薛定谔方程来探究物质的微观结构及性质^[19,20]。密度泛函理论(density functional theory, DFT)是第一性原理方法中研究缺陷性质的常用理论之一,它将体系的总能量表示为电子密度的泛函,进而将求解多电子体系的薛定谔方程问题简化为求解电子密度的方程,对于研究难熔高熵合金辐照损伤缺陷行为具有重要的作用。

近年来,已有众多研究学者通过第一性原理方法对难熔高熵合金的辐照损伤行为进行了研究。美国洛斯阿拉莫斯实验室 El Atwani 团队^[21-23]研发了一种 WTaCrV 基难熔高熵合金,并通过第一性原理方法结合团簇扩展以及蒙特卡洛方法对 WTaCrV 基难熔高熵合金中 V 和 Cr 元素的偏聚行为进行了研究,研究结果与高温重离子辐照实验中观察到的 V-Cr 析出相取得了很好的一致性。香港城市大学 Zhao^[24]通过第一性原理方法对 WTaCrV 难熔高熵合金的点缺陷能量性质进行了探讨,指出 BCC 难熔高熵合金由于独特的缺陷能量性质,使其具有了优异的抗辐照性能。北京航空航天大学 Zhai 和 Yang 等^[25, 26]对 WTaCrV 难熔高熵合金中 He 原子和 H 原子的溶解能、结合能以及俘获能进行了研究,为发现 W 基难熔高熵合金中 He/H 诱导的辐照损伤行为提供了一定的见解。另外,对于其他类型的难熔高熵合金,如 NbZrTi、TiVTa 基难熔高熵合金等,也有研究人员通过第一性原理方法对其缺陷行为进行了研究。西安交通大学 Shi 等^[27, 28]对具有随机固溶体结构(random solid solution, RSS)以及化学短程有序结构(short range order, SRO)的 NbZrTi 多主元合金的晶格畸变、空位形成能、空位迁移能、间隙形成能以及间隙的扩散行为进行了研究。在此基础上,也通过第一性原理方法对 NbZrTiV 高熵合金中小空位团簇的能量性质进行了探讨^[29]。中国原子能研究院 Zhao 和 Dou 等^[30, 31]对 TiVTa、TiVTaNb 难熔高熵合金中的点缺陷形成能以及迁移能进行了研究,探讨了间隙构型的偏好性以及局部原子环境对空位形成能的影响。

2.2 分子动力学研究方法

分子动力学(molecular dynamics, MD)方法基于经典力学,通过数值计算求解牛顿运动方程,进而研究物质中原子/分子的运动及其相互作用,在物理、化学、材料科学及生物等领域有着广泛的应用^[32, 33]。通过分子动力学研究方法,可以对难熔高熵合金在初级辐照损伤过程中缺陷的数量、种类、分布、扩散及演化行为进行研究。

难熔高熵合金辐照损伤分子动力学模拟依赖于原子间势函数的开发。Zhou 等^[34]提出了一种适用于多种金属及其合金的嵌入原子势方法(embedded atom potential method, EAM),可以从 16 种金属元素(Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb, Fe, Mo, Ta, W, Mg, Co, Ti, Zr)中任意选取几种金属元素构成其相应的合金势函数。这类合金势函数的合金相互作用采用了 Johnson^[35]提出的合金模型,通过对纯金属的二体势进行加权来确定,这为难熔高熵合金的分子动力学模拟提供了可能性。美国空军实验室 Rao 等^[36]通过分子动力学方法,采用 NbZrTi-Zhou 势函数对 NbTiZr、Nb_{1.5}TiZr_{0.5} 和 Nb_{0.5}TiZr_{1.5} 中

1/2[111]螺位错、韧性位错以及混合位错的核心结构和迁移率进行了模拟,计算了溶质元素与位错之间的平均相互作用能以及位错运动的临界应力,为理解难熔高熵合金中位错的演化及位错与缺陷之间的相互作用提供了借鉴。Shi 等^[29]通过 NbZrTiV-Zhou 势函数对具有随机固溶体结构和化学短程有序结构的 NbZrTiV 中的小空位团簇的扩散行为进行了分子动力学模拟,研究了 NbZrTi 基难熔高熵合金中空位团簇在扩散过程中的稳定性。西安交通大学 Li 等^[37]也通过 MoNbTaW-Zhou 势函数对 MoNb、MoTa、MoW、MoNbTa 以及 MoNbTaW 的初级辐照损伤行为进行了模拟,研究了难熔金属二元合金、中熵合金以及高熵合金中缺陷产生的数量、类型及分布情况。Zhao 等^[38]根据 Zhou 的势函数形式对单质 V 的势函数参数进行了拟合,构建了 VTaTi-Zhou 以及 VTaW-Zhou 难熔高熵合金势函数,并将其用于间隙及空位的缺陷累积、扩散和演化模拟,明确了化学复杂性对于缺陷演变的关键作用。

另外,湖南大学 Deng 等^[39-42]也开发了 VTaTi 以及 VTaTiNb 的 Finnis-Sinclair(FS)原子间相互作用势函数。并且,该势函数在拟合过程中对金属单质以及二元合金的缺陷相关的性质均进行了考量,如点缺陷形成能、置换溶质原子形成能、溶质原子与点缺陷的结合能等,这些性质与 DFT/实验值有着很好的一致性。研究人员通过该势函数对 VTaTi 基难熔高熵合金的辐照损伤进行分子动力学模拟,揭示了 VTaTi 基难熔高熵合金的初级辐照损伤缺陷行为。该团队也开发了 WTaCrV 难熔高熵合金的 FS 原子间相互作用势函数^[43],其点缺陷形成能、置换溶质原子形成能/结合能、溶质原子与点缺陷的结合能等缺陷相关性质与 DFT 结果也具有较好的一致性。通过该势函数对纯 W 和 WTaCrV 难熔高熵合金的初级辐照损伤过程进行了分子动力学模拟,揭示了缺陷行为的差异性。

2.3 团簇动力学研究方法

团簇动力学(cluster dynamics, CD)是一种介观尺度下的模拟方法,通过输入缺陷团簇的结合能、迁移能等热力学/动力学参数以及缺陷的初始分布情况,可以对缺陷团簇的长时间演化,如缺陷团簇之间的相互作用、缺陷长大及分解等行为进行模拟。

香港城市大学 Xiong 和 Zhao 等^[44]将分子动力学和团簇动力学相结合,构建了 VTa、VTaTi 和 VTaW 难熔多主元合金中辐照缺陷演化的多尺度模型。通过 EAM-Zhou 势函数对随机固溶体合金模型以及平均原子模型的难熔多主元合金体系在初级辐照损伤过程中缺陷的产生、分布情况进行了模拟,并对缺陷产生的离位阈能进行了计

算。在此基础上,确定了团簇动力学模拟所需要的输入参数(如点缺陷形成能、迁移能、缺陷团簇扩散系数等),对缺陷团簇的分布及演化行为进行了研究,进而从微观到介观尺度上对难熔多主元合金的化学无序性以及晶格畸变对于辐照损伤缺陷行为及材料抗辐照性能的影响进行了评价及讨论。

由于难熔高熵合金的辐照损伤缺陷行为的基本输入数据还不够充分,目前在高尺度下对难熔高熵合金中缺陷演化的研究还比较少。因此,本文主要针对近年来通过第一性原理以及分子动力学对难熔高熵合金辐照损伤缺陷行为的研究进行总结及讨论。

3 难熔高熵合金的辐照损伤缺陷行为

难熔高熵合金的辐照损伤缺陷行为研究主要包括点缺陷及其缺陷团簇能量、级联碰撞过程辐照缺陷的产生及分布、辐照缺陷的扩散及演化等。本章节主要针对近年来这几种辐照损伤缺陷行为相关的研究进行整理,探讨研究学者对不同类型难熔高熵合金中辐照损伤缺陷以及抗辐照损伤机制的理解,以期为未来难熔高熵合金的辐照损伤相关研究提供一定的借鉴思路。

3.1 点缺陷及缺陷团簇能量

W 基难熔高熵合金是一种有潜力的聚变堆面向等离子候选材料,Zhao^[24]通过 DFT 对 WTaCrV 难熔高熵合金

中的点缺陷能量性质进行了研究(图 2),研究表明,WTaCrV 的空位形成能呈现出较宽的能量展宽,且其平均空位形成能要低于纯 W;其间隙类型呈现出一定的元素偏好性,更倾向于形成 Cr-Cr 以及 V-Cr 的哑铃型间隙,使 V, Cr 元素更倾向于通过间隙的形式进行扩散,再结合 Ta 元素由于较大的尺寸而更容易与空位发生交换而进行迁移,导致在缺陷陷阱附近将出现 V/Cr 元素的富集以及 Ta/W 元素的缺失;由于 V 原子和 Cr 原子的尺寸相对较小,使得 V-V、V-Cr 以及 Cr-Cr 哑铃型间隙原子之间的距离相比于其他间隙类型来说也更小;相比于 FCC 高熵合金来说,晶格畸变的增大使得空位迁移能和间隙迁移能有着更大的能量重叠,使该难熔高熵合金的缺陷回复能力进一步提高。在聚变堆中 He/H 的缺陷行为对 W 基难熔高熵合金的抗辐照性能及力学性能也有着重要的影响^[25, 26]。北京航空航天大学 Zhai 和 Zhou 等^[25]研究了 He 在 WTaCrV 难熔高熵合金中的溶解和形核。研究表明,He 在 WTaCrV 中的溶解能远低于纯 W,并且 He-He 的结合能也显著降低,削弱了 He 的自俘获能力,从而对 He 泡的形成产生一定抑制。类似地,该团队也研究了 WTaCrV 中 H 的溶解能和空位对于 H 原子的俘获行为,表明由于空位与 H 原子之间较弱的俘获能以及每个空位较少的 H 原子俘获数量,高温下 H 滞留及辐照诱导 H 泡的产生受到了抑制^[26]。

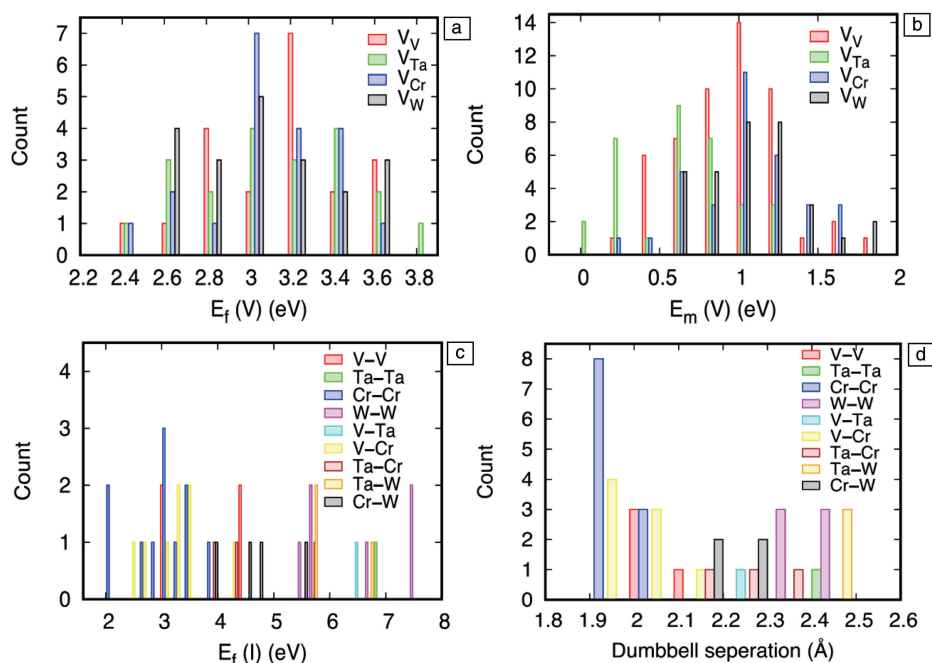


图 2 WTaCrV 难熔高熵合金的空位形成能分布(a),空位迁移能分布(b),间隙形成能分布(c)与间隙原子之间的距离(d)^[24]

Fig. 2 Distribution of vacancy formation energy (a), vacancy migration energy (b) and interstitial formation energy (c), distance between interstitial atoms (d) in WTaCrV refractory high-entropy alloy^[24]

NbZrTi 基难熔高熵合金具有严重的晶格畸变, 使其点缺陷及缺陷团簇的能量性质相比于传统金属有着较大的不同^[27, 28]。图 3 为 NbZrTi 多主元合金的晶格畸变及其点缺陷能量性质^[27]。与纯 Nb 相比, NbZrTi 的空位形成能降低了 ~ 1.8 eV, 使其空位饱和浓度得以提高。空位迁移能也显示出较宽的能量分布, 其中一部分能量延伸到

了 0 eV, 并且空位更倾向于沿着低能垒的通道进行迁移, 使其迁移速率得以提高。对于间隙形成能来说, 相比于纯 Nb 也明显降低, 并且在 NbZrTi 中更倾向于形成 Ti-Ti 的哑铃型间隙。化学短程有序结构对 NbZrTi 多主元合金中的点缺陷行为也有着重要的影响(图 4)^[28]。研究表明, 点缺陷形成能随着化学短程有序程度的增加而增加,

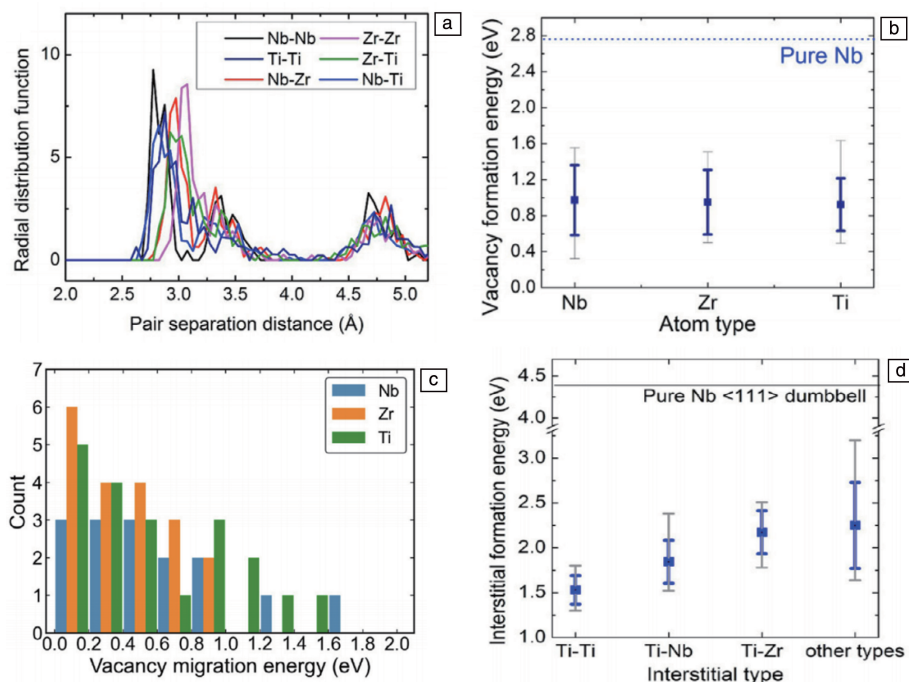


图 3 NbZrTi 难熔高熵合金的晶格畸变(a)、空位形成能(b)、空位迁移能(c)与间隙形成能(d)^[27]

Fig. 3 Lattice distortion (a), vacancy formation energy (b), vacancy migration energy (c) and interstitial formation energy (d) of NbZrTi refractory high-entropy alloy^[27]

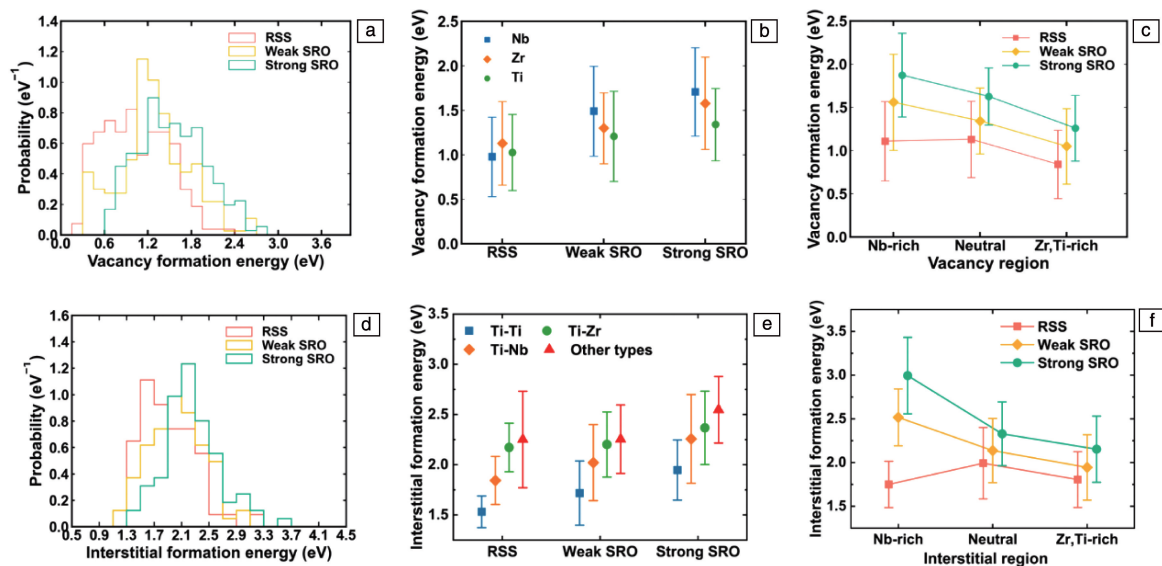


图 4 随机固溶体结构的 NbZrTi (RSS-NbZrTi) 以及不同程度化学短程有序结构的 NbZrTi (SRO-NbZrTi) 难熔高熵合金的空位形成能(a~c)以及间隙形成能(d~f)^[28]

Fig. 4 Vacancy formation energy (a~c) and interstitial formation energy (d~f) of RSS-NbZrTi and different degrees of SRO-NbZrTi refractory high-entropy alloys^[28]

并且与局部原子环境呈现出一定的相关性, 在富 Nb 区域形成能偏高, 而在 Zr 和 Ti 聚集区域形成能偏低。另外, 空位和间隙都更倾向于向 Zr 和 Ti 元素富集的区域迁移, 有望促进点缺陷的回复。在此基础上, 研究人员也对 RSS-NbZrTiV 和 SRO-NbZrTiV 难熔高熵合金中小空位团簇(2、3、4 空位团簇)的形成能和结合能进行了分析^[29]。在传统的 BCC 金属中, 空位团簇更倾向于形成紧密的团簇构型, 而在 NbZrTiV 高熵合金中由于较大的晶格畸变使得空位团簇更倾向于形成分散构型。与 RSS-NbZrTiV 相比, SRO-NbZrTiV 中空位团簇形成能更高, 并且紧密构型的空位团簇也有着相对更好的稳定性。中国核动力研究院 Wu 等^[45]通过第一性原理计算对 NbZrTiAl 难熔高熵合金中的点缺陷行为进行了研究。由于局部化学环境的复杂性, NbZrTiAl 难熔高熵合金的空位和间隙形成能有着较宽的能量展宽, 并且空位形成能与最近邻的 Nb 原子和 Al 原子的数量分别呈正相关和负相关, 空位更倾向于富 Al 贫 Nb 的化学环境。在 NbZrTiAl 中, Al-Al 哑铃型间隙也是最容易形成的一种间隙类型, 结合空位倾向于在富 Al 环境中形成, 使得空位的分布更加局域化, 进而抑制了空位的聚集和演化。

类似的缺陷行为也在 TiVTa 基难熔高熵合金中进行了研究, Zhao 和 Dou 等^[30, 31]通过 DFT 研究了 TiVTa 以及 TiVTaNb 难熔高熵合金中的点缺陷能量行为。由于 TiVTa 中存在更大的晶格畸变, 其间隙形成能以及空位形成能相比于 TiVTaNb 要更高一些。对于间隙来说, 在 TiVTa 基难熔高熵合金中更倾向于形成 V-V 和 Ti-V 的 $\langle 111 \rangle$ 方向的哑铃型间隙, 且间隙更倾向于在富 V 的原子环境中形成。对于空位来说, 空位形成能与周围的原子环境有着较大的相关性, 在空位第一近邻处随着 Ti 原子数量的增加, 其空位形成能越低, 而在富 V 环境中的趋势则相反。Nb 元素的添加使得 TiVTaNb 中原子之间的电子相互作用得以增强, 进而提高了其空位迁移能垒。北京科技大学 Qiang 等^[46]通过分子静力学和分子动力学研究了 TiVTaZr 难熔高熵合金的缺陷团簇形成能和空位迁移能。与纯 V 和纯 Ta 相比, TiVTaZr 中更倾向于形成小尺寸的缺陷团簇, 且由于较宽的空位迁移能垒展宽, 空位更容易沿着低能垒方向进行迁移。TiVTaZr 中的间隙团簇有着较低的结合能, 相比于纯 Nb 和纯 V, 其间隙团簇的稳定性更差。

3.2 辐照缺陷的产生及分布

难熔高熵合金的初级辐照损伤过程可以通过级联碰撞分子动力学进行模拟, 通过在材料中引入高能

的初级碰撞原子(primary knock-on atom, PKA), 进而研究材料在级联碰撞过程中缺陷的产生、分布、回复及扩散演化行为。

Li 等^[37]通过分子动力学研究了 MoNbTaW 难熔高熵合金的初级辐照损伤行为, 并与 Mo 单质、MoNb、MoNbTa 多主元合金进行对比。结果表明, 主元素越多并不意味着抗辐照性能越好。相反, 二元 MoNb 合金由于有着较低的间隙团簇结合能, 可以很好地抑制辐照引起的缺陷团簇的产生及长大。通过改变元素组合, 调节化学短程有序结构, 可以对间隙团簇结合能进行调控, 为新型抗辐照难熔高熵合金的设计提供了可能。湖南大学 Chen 等^[43]提出了一种 WTaCrV 的 FS 原子间相互作用势, 其缺陷性质与 DFT 结果/实验有着很好的一致性, 并将其用于级联碰撞分子动力学模拟, 模拟的 PKA 能量范围在 1~100 keV 之间(图 5)。由于较低的离位阈能、缺陷形成能以及更低的熔点, WTaCrV 在级联碰撞热峰峰值处产生了更多的弗兰克缺陷对。相比于纯 W, WTaCrV 难熔高熵合金在级联碰撞之后的缺陷团簇主要以小尺寸缺陷团簇为主, 也更难形成位错环。

在 TiVTa 基难熔高熵合金的初级辐照损伤方面, 研究学者也进行了相关的分子动力学研究。湖南大学 Qiu 等^[41]以及中国原子能研究院 Zhao 等^[42]通过分子动力学研究了纯 V、V-5Ti-5Ta 合金、TiVTa 以及 TiVTaNb 难熔高熵合金在 PKA 能量范围为 10~50 keV 时的初级辐照损伤缺陷行为(图 6)。与纯 V 以及 V 合金相比, TiVTa 和 TiVTaNb 在级联碰撞过程中, 由于热导率的降低, 热峰时间得以延长, 并且最终残余了更多的弗兰克缺陷对。级联碰撞之后, 由于 TiVTa 与 TiVTaNb 具有更低的位错环结合能以及较低的缺陷扩散速率, 其最终的缺陷团簇数量以及位错环的大小均低于纯 V 和 V-5Ti-5Ta 合金。北京科技大学 Huang 等^[47]也通过分子动力学对 V 和 TiVTa 在 300 和 600 K、PKA 能量范围为 2~20 keV 下进行了级联碰撞模拟, 发现两种材料最终残余的弗兰克缺陷对数量无明显区别, 均具有较大的波动性。在此基础上, 他们也对两种材料进行了累积级联碰撞模拟, 随着辐照损伤的累积, V 中残余了更多的弗兰克缺陷对, 表明 TiVTa 具有更高的缺陷回复能力。另外, 化学短程有序结构对 TiVTa 基难熔高熵合金的初级辐照损伤行为也有重要的影响。Qiang 等^[46]在温度为 300 和 900 K、PKA 能量为 45 keV 下对 RSS-TiVTaZr 和 SRO-TiVTaZr 进行了级联碰撞模拟。级联碰撞之后, 相比于 RSS-TiVTaZr, SRO-TiVTaZr 中残余的弗兰克缺陷对数量更少, 缺陷回复率也更高, 表明化学短程有序结构的引入可以提高 TiVTaZr 难熔高熵合金在初级辐照损伤过程中的抗辐照性能。

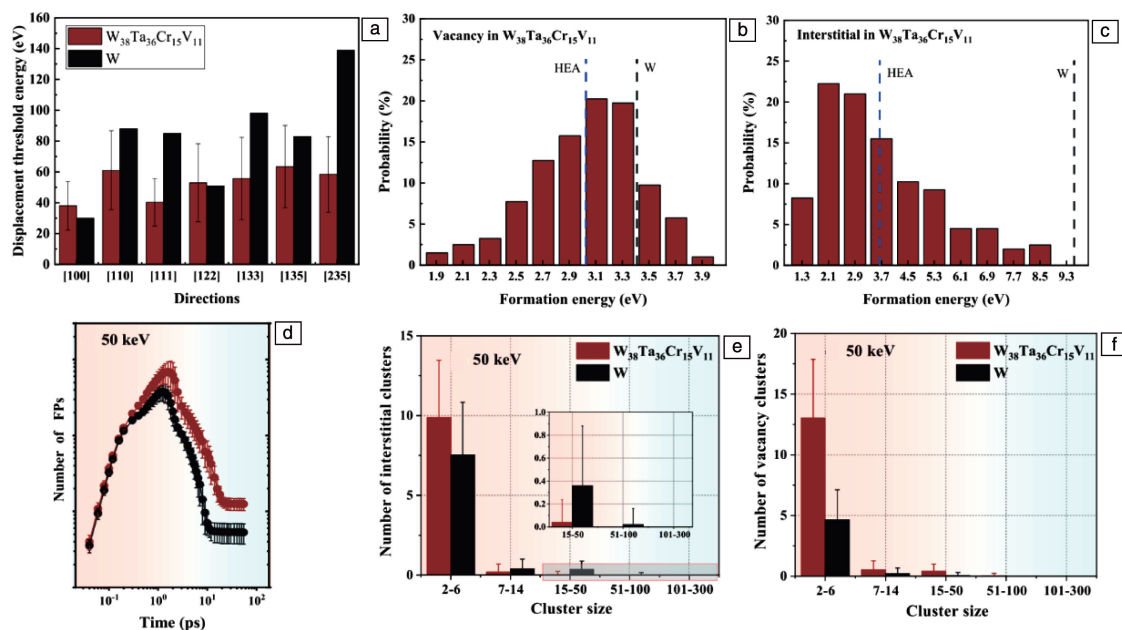


图 5 W 和 $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$ 难熔高熵合金的离位阈能 (a)、空位形成能 (b) 以及间隙形成能 (c); W 和 $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$ 在 PKA 能量为 50 keV 的级联碰撞过程中弗兰克缺陷对数量随时间的变化 (d)、间隙团簇尺寸的分布情况 (e) 和空位团簇尺寸的分布情况 (f) [43]

Fig. 5 Displacement threshold energy (a), vacancy formation energy (b) and interstitial formation energy (c) of W and refractory high entropy alloys $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$; the change of the number of Frenkel pairs with time during the cascade collision with a PKA energy of 50 keV of W and $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$ (d); distribution of interstitial cluster sizes (e) and distribution of vacancy cluster sizes (f) between W and $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$ after cascade collision with a PKA energy of 50 keV [43]

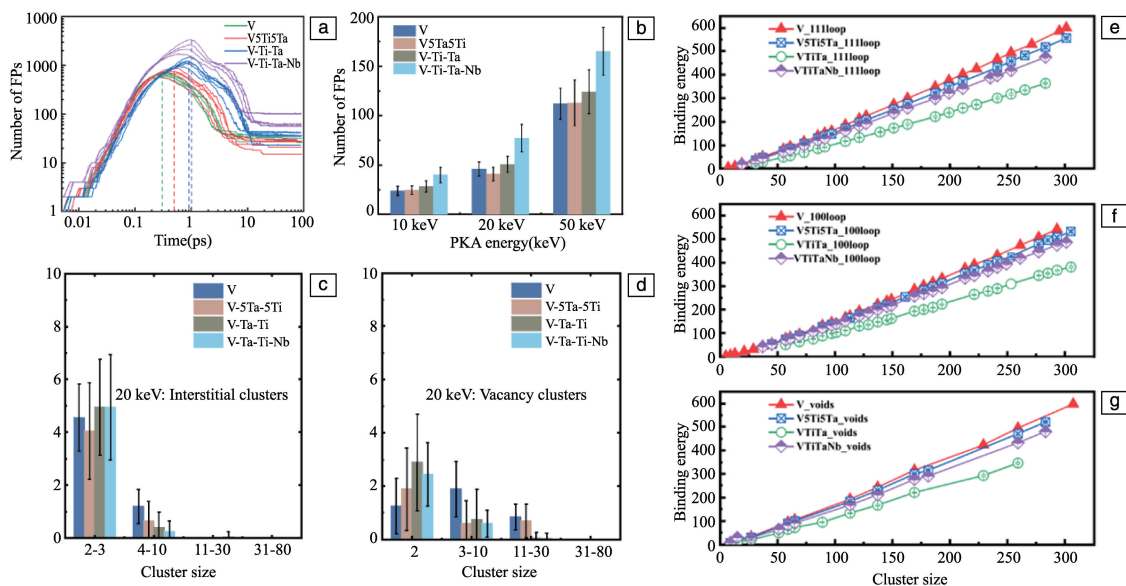


图 6 V、V-5Ti-5Ta、VTiTa 以及 VTiTaNb 在 PKA 能量为 10 keV 的级联碰撞过程中弗兰克缺陷对数量随时间的变化过程 (a); V、V-5Ti-5Ta、VTiTa 以及 VTiTaNb 在不同 PKA 能量 (10~50 keV) 级联碰撞之后残余的弗兰克缺陷对数量 (b); V、V-5Ti-5Ta、VTiTa 以及 VTiTaNb 在 PKA 能量为 20 keV 级联碰撞之后间隙团簇以及空位团簇的尺寸分布情况 (c, d); V、V-5Ti-5Ta、VTiTa 以及 VTiTaNb 的空位团簇结合能: $\langle 111 \rangle$ 空位型位错环 (e)、 $\langle 100 \rangle$ 空位型位错环 (f) 和空洞 (g) [41]

Fig. 6 Change of Frenkel pairs number with time in the cascade collision of V, V-5Ti-5Ta, VTiTa and VTiTaNb with PKA energy of 10 keV (a); number of surviving Frenkel pairs of V, V-5Ti-5Ta, VTiTa and VTiTaNb after cascade collisions at different PKA energies (10~50 keV) (b); distribution of interstitial clusters and vacancy clusters sizes of V, V-5Ti-5Ta, VTiTa and VTiTaNb after cascade collision with a PKA energy of 20 keV (c, d); vacancy cluster binding energy of V, V-5Ti-5Ta, VTiTa, and VTiTaNb: $\langle 111 \rangle$ vacancy dislocation loop (e), $\langle 100 \rangle$ vacancy dislocation loop (f), void (g) [41]

3.3 辐照缺陷的扩散及演化

研究辐照缺陷的扩散和演化行为是衡量难熔高熵合金抗辐照损伤性能的重要过程。Zhao 等^[38]通过分子动力学方法,在随机固溶体结构模型以及平均原子模型的 VTaTi 和 VTaW 难熔高熵合金中不断地随机引入弗兰克缺陷对,进而对其缺陷的累积和演化行为进行分析(图 7)。研究表明,由于局部化学元素的复杂性和波动性,RSS-VTaTi 和 RSS-VTaW 中的缺陷在演化过程中更倾向于形成点缺陷以及小尺寸缺陷团簇,而在平均原子模型的 VTaTi 和 VTaW 中则出现了较大尺寸的缺陷团簇。间隙团簇的扩散也表现出不同的模式,间隙原子在平均原子模型中表现出长程的三维或一维扩散运动,而在随机固溶体模型中其平均自由度被显著抑制。该研究团队也通

过 DFT 计算了 VCrFe 难熔多主元合金中局部原子环境对空位迁移能的影响,并结合动力学蒙特卡洛方法对 VCrFe 中空位的扩散进行了模拟^[48]。结果表明:在 VCrFe 多主元合金中,空位更倾向于沿着低能垒通道进行迁移,使其扩散速率得以增强;通过从头算分子动力学(Ab initio molecular dynamics, AIMD)模拟也发现了 VCrFe 多主元合金中间隙扩散被显著延缓,进而促进了点缺陷的复合,使其抗辐照性能得以提升。另外,Shi 等^[27, 30]对纯 Nb 和 NbZrTi 难熔高熵合金在 1200 K 下间隙的扩散行为进行了模拟,发现 NbZrTi 中间隙的扩散相比于纯 Nb 更慢,其点缺陷回复能力得以提高,这种点缺陷扩散行为在 TiVTa 基难熔高熵合金中也有着类似的结论(图 8)。

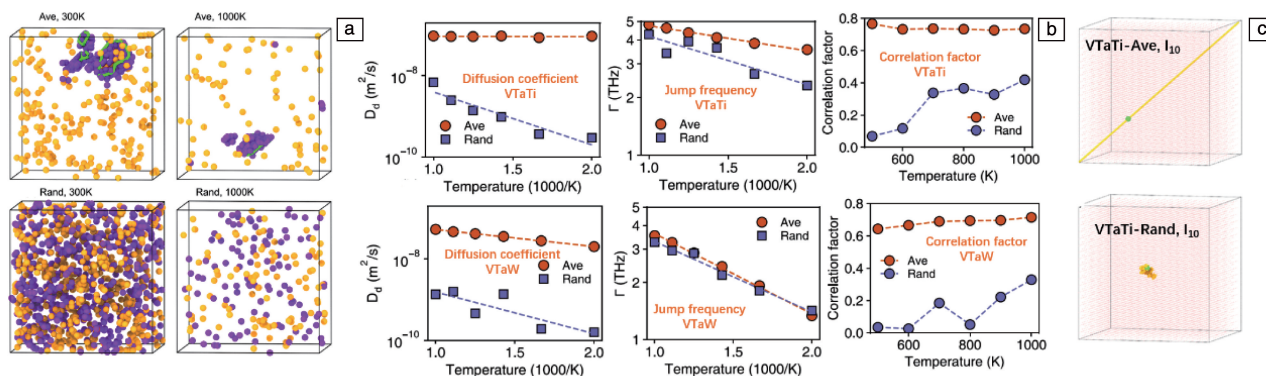


图 7 VTaTi 的平均原子模型以及随机固溶体模型在 300 和 1000 K 下间隙及空位缺陷的演化情况(间隙原子用紫色原子呈现,空位用橙色原子呈现)(a); VTaTi 及 VTaW 的平均原子模型以及随机固溶体模型中单间隙的扩散系数、缺陷跳跃频率以及相关因子(b); VTaTi 的平均原子模型以及随机固溶体模型中 10 间隙缺陷团簇的扩散轨迹(c)^[38]

Fig. 7 Evolution of interstitial and vacancy defects in VTaTi average atom model and random solid solution atom model at 300 and 1000 K (interstitials are shown in purple atoms and vacancies are shown in orange atoms) (a); diffusion coefficient, defect jump frequency and correlation factors of single interstitial in the average atom model and random solid solution atom model of VTaTi and VTaW (b); diffusion trajectory of 10-interstitial defect clusters in VTaTi average atom model and random solid solution atom model (c)^[38]

4 结 语

本文综述了近年来难熔高熵合金辐照损伤缺陷模拟计算方面的一些研究进展,对研究学者在点缺陷及缺陷团簇行为、辐照损伤缺陷的产生及分布、辐照缺陷的扩散及演化行为方面的研究进行了总结与探讨,并将其辐照损伤缺陷行为归纳为以下几点。

(1) 大多数难熔高熵合金由于严重的晶格畸变效应,空位形成能有着较宽的能量展宽,且相较于其组成的纯金属元素来说有所降低。空位迁移能在难熔高熵合金中有着较宽的能量展宽,使空位更容易沿着低能垒的通道进行扩散,进而提高其扩散速率。间隙以及空位的形成对周围的原子环境有着一定的偏好性,通过在难熔高熵合金中引入化学短程有序结构有望进一步促进点缺陷的

复合。缺陷团簇结合能相比于纯金属来说也有所降低,使得缺陷团簇的不稳定性得以提高。

(2) 在初级辐照损伤级联碰撞模拟过程中,由于缺陷形成能的降低,难熔高熵合金在热峰峰值阶段产生了更多的弗兰克缺陷对,并且热导率的降低使热峰阶段缺陷回复时间也得以延长。尽管最终残余的弗兰克缺陷对相比于纯金属来说并没有减少,但级联碰撞之后大多数难熔高熵合金中的缺陷主要以点缺陷以及小尺寸缺陷团簇为主。

(3) 在后续难熔高熵合金的缺陷扩散及演化过程中,间隙的扩散速率相比于纯金属而言被显著延缓,从而促进了点缺陷的回复,使缺陷的长大得以延缓。相比于纯金属,其饱和平衡空位浓度也有所提高,进而抑制了高温条件下空洞的形核。

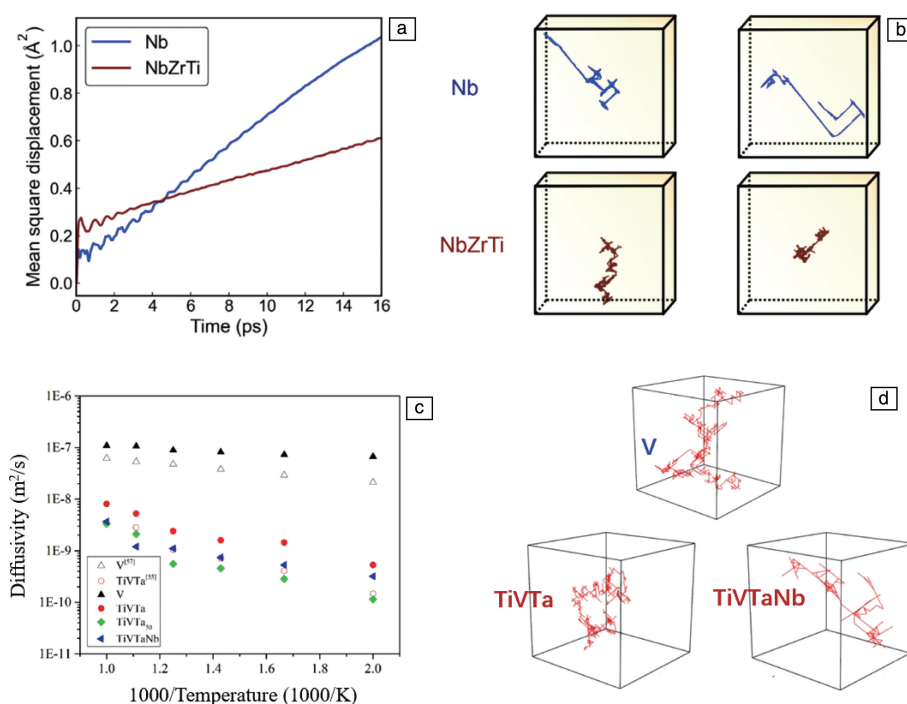


图 8 1200 K 下纯 Nb 和 NbZrTi 中包含单间隙的示踪原子扩散的均方位移 (MSD) 曲线及间隙的运动轨迹 (a, b)^[27]; 纯 V、TiVTa 以及 TiVTaNb 中的间隙扩散系数及其间隙在温度为 1000 K 时的运动轨迹 (c, d)^[30]

Fig. 8 Mean square displacement (MSD) of the tracer atom diffusion with single interstitial in pure Nb and NbZrTi and the interstitial trajectories at the temperature of 1200 K (a, b)^[27]; interstitial diffusion coefficients of pure V, TiVTa and TiVTaNb and the interstitial diffusion trajectories at the temperature of 1000 K (c, d)^[30]

另外, 后续的难熔高熵合金辐照损伤缺陷行为模拟计算方面的研究, 也可以参考以下几点研究思路。

(1) 通过在难熔高熵合金中掺杂小间隙原子, 如 O, N, C 等元素, 可以引入局部化学有序结构^[12, 49], 使难熔高熵合金力学性能^[49-51]以及抗辐照性能得以提高^[12, 52], 但该类合金中小间隙原子对于缺陷行为的影响目前研究得还比较少, 有待进一步阐明。

(2) 尽管目前已经开发了一些难熔高熵合金的辐照损伤分子动力学势函数, 但由于难熔高熵合金的种类繁多, 目前能够应用于辐照损伤分子动力学的势函数还相对较少。对于辐照损伤而言, 对辐照缺陷性质(点缺陷形成能、迁移能、缺陷团簇结合能等)的准确描述至关重要。因此, 开发新型的辐照损伤分子动力学势函数, 并将其用于级联碰撞、缺陷团簇与大尺度的缺陷行为研究, 也有着较大的研究价值。

(3) 将目前已有的难熔高熵合金辐照损伤缺陷的 DFT 以及分子动力学数据作为初始输入参数, 进行更高尺度下的辐照损伤缺陷演化模拟, 如: 团簇动力学、动力学蒙特卡洛研究等, 可以更加全面地了解难熔高熵合金的辐照损伤缺陷行为及其抗辐照损伤机制。

参考文献 References

- [1] KARAKOSTA C, PAPPAS C, MARINAKIS V, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2013, 22: 187-197.
- [2] MAILLARD A, TOURON H, SERAN J, *et al.* Swelling and Irradiation Creep of Neutron Irradiated 316Ti and 15-15Ti Steels[R]. CEA Centre d'Etudes de Saclay, 1992.
- [3] GARNER F, TOLOCZKO M, SENCER B. Journal of Nuclear Materials[J], 2000, 276(1-3): 123-142.
- [4] KLUEH R. International Materials Reviews[J], 2005, 50(5): 287-310.
- [5] SENCER B, KENNEDY J, COLE J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2011, 414(2): 237-242.
- [6] ZHENG C, AUGER M A, MOODY M P, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2017, 491: 162-176.
- [7] KLUEH R, MAZIASZ P, KIM I, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2002, 307: 773-777.
- [8] KIMURA A, HAN W, JE H, *et al.* Plasma and Fusion Research[J], 2016, 11: 2505090.
- [9] CHEN T, AYDOGAN E, GIGAX J G, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 467: 42-49.
- [10] TSAI M H, YEH J W. Materials Research Letters[J], 2014, 2(3): 107-123.

- [11] SU Z, DING J, SONG M, *et al.* Acta Materialia [J], 2023, 245: 118662.
- [12] SU Z, SHI T, YANG J, *et al.* Acta Materialia [J], 2022, 233: 117955.
- [13] ZHANG P, SUN D, IBRAHIM S A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2024, 912: 146954.
- [14] SU Z, SHI T, SHEN H, *et al.* Scripta Materialia [J], 2022, 212: 114547.
- [15] GEORGE E P, CURTIN W A, TASAN C C. Acta Materialia [J], 2020, 188: 435–474.
- [16] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2018, 33(19): 3092–3128.
- [17] SHI T, LEI P H, YAN X, *et al.* Tungsten[J], 2021, 3(2): 197–217.
- [18] 张平, 蒋丽, 杨金学, 等. 材料导报[J], 2022, 36(14): 22060260–22.
- ZHANG P, JIANG L, YANG J X, *et al.* Materials Reports[J], 2022, 36(14): 22060260–22.
- [19] KAPIL J, SHUKLA P, PATHAK A. Review Article on Density Functional Theory[C]//Recent Trends in Materials and Devices: Proceedings of ICRTMD 2019. Singapore: Springer, 2020: 211–220.
- [20] HERGERT W, ERNST A, DÄNE M. Computational Materials Science: From Basic Principles to Material Properties[M]. Springer Science & Business Media, 2004.
- [21] EL ATWANI O, LI N, LI M, *et al.* Science Advances[J], 2019, 5(3): eaav2002.
- [22] EL ATWANI O, VO H T, TUNES M A, *et al.* Nature Communications [J], 2023, 14(1): 2516.
- [23] ALVARADO A M, LEE C, WRÓBEL J S, *et al.* Scripta Materialia [J], 2023, 233: 115506.
- [24] ZHAO S. Journal of Materials Science & Technology [J], 2020, 44: 133–139.
- [25] ZHAI Y X, LI Y H, YANG T R, *et al.* Scripta Materialia [J], 2024, 242: 115930.
- [26] YANG T R, WANG Y X, LI Y H, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2024, 601: 155346.
- [27] SHI T, SU Z, LI J, *et al.* Acta Materialia [J], 2022, 229: 117806.
- [28] SHI T, LYU S, SU Z, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 2023, 133(7): 075103.
- [29] SHI T, QIU X, ZHOU Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology [J], 2023, 146: 61–71.
- [30] ZHAO Y P, DOU Y K, HE X F, *et al.* Computational Materials Science [J], 2023, 218: 111943.
- [31] DOU Y K, ZHAO Y P, HE X F, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2023, 573: 154096.
- [32] ZHOU K, LIU B. Molecular Dynamics Simulation: Fundamentals and Applications[M]. Academic Press, 2022.
- [33] KUMAR G, MISHRA R R, VERMA A. Introduction to Molecular Dynamics Simulations[M]// Forcefields for Atomistic-Scale Simulations: Materials and Applications. Singapore: Springer, 2022: 1–19.
- [34] ZHOU X, JOHNSON R, WADLEY H. Physical Review B [J], 2004, 69(14): 144113.
- [35] JOHNSON R. Physical Review B [J], 1989, 39(17): 12554.
- [36] RAO S, AKDIM B, ANTILLON E, *et al.* Acta Materialia [J], 2019, 168: 222–236.
- [37] LI H, ZHAO L, ZONG H, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2021, 555: 153140.
- [38] ZHAO S, XIONG Y, MA S, *et al.* Acta Materialia [J], 2021, 219: 117233.
- [39] QIU R, CHEN Y, LIAO X, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2021, 557: 153231.
- [40] QIU R, CHEN Y, LIAO X, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter [J], 2022, 35(5): 055701.
- [41] QIU R, CHEN Y, LIAO X, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2024, 599: 155259.
- [42] ZHAO Y P, DOU Y K, HE X F, *et al.* Chinese Physics B [J], 2024, 33(3): 036104.
- [43] CHEN Y, LIAO X, QIU R, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2023, 585: 154646.
- [44] XIONG Y, ZHANG J, MA S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2023, 953: 170084.
- [45] WANG Q, KONG X, YU Y, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2023, 581: 154451.
- [46] LI Y, QIANG W. Journal of Physics: Condensed Matter [J], 2023, 35(34): 345701.
- [47] HUANG L, ZHAO Y, GUO X, *et al.* Molecular Dynamics Simulation of Irradiation Damage in V and TiVTa Multi-Principal Element Alloy [C]// Proceedings of the International Conference on Optoelectronic Information and Functional Materials (OIFM 2024). SPIE, 2024, 13183: 448–454.
- [48] LIU Q, XIA S, SU Y, *et al.* Materialia [J], 2021, 20: 101234.
- [49] WANG L, DING J, CHEN S, *et al.* Nature Materials [J], 2023, 22(8): 950–957.
- [50] LI Z, TASAN C C, SPRINGER H, *et al.* Scientific Reports [J], 2017, 7(1): 40704.
- [51] LI Z. Acta Materialia [J], 2019, 164: 400–412.
- [52] SATOH Y, MATSUI H, HAMAOKA T. Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics [J], 2008, 77(9): 094135.