

注氢 Fe-1wt %Ni 合金中的辐照诱导偏析^{*}

万发荣 褚武扬 肖纪美

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

高桥平七郎

(日本北海道大学, 日本 060)

(1998 年 4 月 13 日收到; 1998 年 12 月 7 日收到修改稿)

利用离子加速器注氢和高压电子显微镜的电子辐照方法, 研究了 Fe-1 wt % Ni 铁素体钢中 Ni 合金元素的辐照诱导偏析现象. 实验结果表明, Ni 与空位、氢结合成复合体, 其扩散机制为逆 Kirkendall 效应, 即 Ni 的扩散方向与空位的扩散方向一致. 在空洞附近富集的 Ni 会沿 {110} 平面共格析出. 在特定的入射方向的电子衍射图象中, 能够观察到由于这种平面共格析出引起的衍射条纹.

PACC: 6170; 6180; 6475; 6116D

1 引 言

工作在能量粒子(例如核反应堆中的中子)辐照环境中的结构材料, 其性能与组织结构会发生许多新的变化. 辐照诱导偏析(radiation induced segregation, 缩写为 RIS)就是其中一种重要的现象. RIS 产生的主要原因是由于辐照产生点缺陷的扩散所引起的溶质元素再分布. 自从 1973 年最初在核反应堆材料中观察到因中子辐照引起的合金元素的偏析现象^[1], 人们对金属材料中的偏析、析出与相变等过程在辐照下发生的变化进行了大量的研究^[2]. 作为铁素体钢所特有的问题, RIS 将会导致材料韧脆转变温度(ductile-to-brittle transition temperature, 缩写为 DBTT)的升高, 直接影响材料的使用寿命. 现在已经证实, 核电站的压力容器材料的辐照脆化主要是由于微量元素 Cu 在辐照下出现偏析所引起的. 含量为 0.15 wt % 的 Cu 就会使铁素体钢产生显著的辐照脆性. 除了 Cu 以外, P 和 Ni 也是引起辐照脆性的原因. 对于 Ni 含量分别为 0.07%, 0.76%, 1.24% 和 1.85% 的铁素体钢, 相同条件下中子辐照产生的 Δ DBTT 分别为 57, 84, 134, 和 215 °C^[3]. 与 Cu 相比, 影响材料辐照脆化所需的 Ni 的含量则要大得多. 在作为核电站压力容器材料的代表性钢种的 ASME SA508C1.3 中, Cu 的含量不能大于 0.09 wt %, Ni 的规定含量则为 (0.40—1.0) wt %^[4].

RIS 状态取决于溶质元素与填隙原子或空位的相互作用^[5]. 一般认为, 原子半径小于

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 59771043) 和国家高技术研究发展计划(批准号: 863-715-005-0093) 资助的课题, 并得到了日本学术振兴会的资助.

基体原子的溶质元素易于与填隙原子结合,而原子半径大于基体原子的溶质元素则易于与空位结合.但是这方面的认识还很不充分.另外,人们从 Kirkendall 效应中早已认识了溶质元素与空位的相互作用.在 Kirkendall 效应中,溶质元素的扩散是通过与空位相互交换位置来实现的,即溶质元素的扩散方向与空位的扩散方向刚好相反.然而在粒子辐照这种特殊条件下,除了 Kirkendall 效应,溶质元素还有可能出现与空位扩散方向一致的偏析.这种 RIS 又可称为“逆 Kirkendall 效应”(inverse Kirkendall effect).研究不同溶质元素与空位相互作用的不同机制,对于材料辐照性能的理解十分重要.

因 RIS 而产生的析出物的形态对于材料的性能关系甚大.已往研究表明,辐照状态下, Cu 在体心立方结构的铁素体钢中是以面心立方结构析出的.这种与基体完全不同的非共格的晶体结构使得析出物对位错滑移的阻力大大增加,从而增大了辐照脆性.然而,关于 Ni 的辐照析出物的具体形态尚不明^[6].

中子辐照在材料中产生的核嬗变反应会导致出现大量的氢.这些氢的存在对材料的辐照性能亦会产生很大影响^[7,8].

本文研究利用离子加速器在材料中注入氢,然后利用超高压电子显微镜进行电子辐照,研究 Fe-1 wt% Ni 铁素体钢中溶质元素 Ni 的 RIS 及其所产生的析出物的微观形态,分析氢和辐照点缺陷对 Ni 的 RIS 的影响.

2 实验方法

采用机械方法将实验用试样 Fe-1 wt% Ni 与纯 Fe 轧制成厚度为 0.2 mm 的薄板,然后冲制成直径为 3 mm 的圆片.为了消除机械加工时产生的位错等晶体缺陷,将圆片试样封入高真空石英管内进行高温退火.退火温度为 970 K,退火时间为 1 h.热处理后随之进行水冷.

利用电解双喷方法将经过退火处理的圆片试样减薄成透射电子显微镜实验用薄膜试样.电解液为 HClO_4 : CH_3COOH = 1:19.

注氢实验在日本北海道大学工学部的离子加速器上进行.注氢能量为 75 kV,注氢温度为室温和 720 K,注氢量为 1×10^{17} 离子/ cm^2 .

电子辐照实验在日本北海道大学超高压电子显微镜上进行.电子加速电压为 1000 kV,电子辐照速率为 2×10^{-3} dpa/s (dpa, displacement per atom),辐照温度为 670 K.在进行辐照的同时,利用电子显微镜对试样组织结构的变化进行原位观察.

3 实验结果与讨论

在注氢后的试样中出现了大量的小位错环(小黑点衬度象),但没有观察到气泡产生.在随后的电子辐照中,发现了辐照空洞.这些空洞随着电子辐照剂量的增加而不断长大.图 1 为室温注氢 Fe-1 wt% Ni 试样在 670 K 进行电子辐照至 14 dpa 时的微观组织结构.图 1 中白色衬度象为由辐照产生的空位聚集而成的空洞(Void).空洞的数密度为 $1.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$,平均尺寸为 17 nm.从这些空洞计算得到的材料辐照肿胀率为 0.6%.在图 1

中, 还可观察到在空洞附近出现了许多长条形析出物. 这些析出物的长度为 50—100 nm. 而纯铁试样的相同辐照实验则在空洞附近观察不到这种析出现象. 因此可以认为这种析出物是 Ni 在电子辐照时出现富集的结果.

这一现象表明, 在空位聚集形成空洞的过程中, 与空位结合的 Ni 原子也同时迁移到空洞附近, 造成空洞附近的 Ni 元素浓度增加, 出现 Ni 溶质元素的析出. Ni 在空洞附近的这种析出说明 Ni 与空位的扩散方向一致, 其扩散机制是逆 Kirkendall 效应.

尤其值得注意的是, 这种 Ni 的析出条件除了在 720 K 进行电子辐照, 还必须室温注氢. 而那些没有注氢的试样以及在 720 K 注氢的试样, 都不会出现这种 Ni 的析出.

Ni 溶质元素的析出在电子衍射图象中也可以反应出来, 如图 2 所示. 与辐照之前的电子衍射图象(图 2(a))相比, 电子辐照后的基体衍射斑点周围出现了新的条纹衍射(图 2(b)). 图 3 为利用衍射条纹得到的析出物的暗场象. 这些条纹衍射只在一定的入射方向下出现. 如果倾转试样, 则可能使原已出现的条纹衍射消失, 或使已消失的条纹衍射重新出现. 图 4 为利用电子显微镜双倾试样台观察到的电子衍射图象的变化. 衍射条纹 B(右上)只有当试样倾转位置为(b)时才会出现, 而在位置(a), (c)时只能观察到对应的卫星斑点. 同样, 衍射条纹 A(右下), C(下方)也分别只能在试样倾转位置为(a), (c)时才会出现.

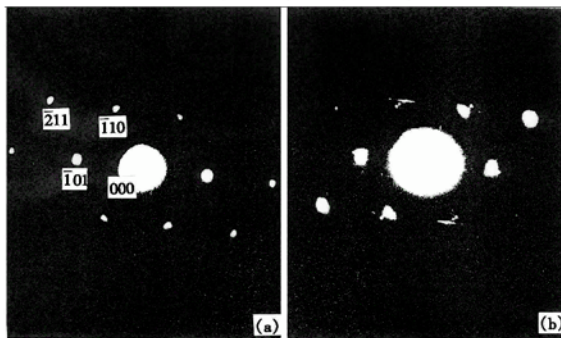


图 2 室温注氢的 Fe-1wt% Ni 在 670 K 电子辐照至 0 dpa(a) 和 14 dpa(b) 时的电子衍射图象

平面析出物相对应的倒易杆刚好落在 Ewald 平面上, 在电子衍射图象中就可以观察到衍射条纹. 当倒易杆不是落在 Ewald 平面而是与 Ewald 平面相交时, 能够观察到的是衍射斑点而不是衍射条纹. 而当 Cr 元素以针状共格析出时, 在任何入射方向的电子衍射图象中, 均能观察到衍射条纹.

当材料中不含氢时, 虽然合金元素 Ni, Cr 在辐照条件下也可能出现偏析, 但却观察不到这种由于共格析出引起的条纹衍射. 这说明氢的存在可以缓和共格析出产生的畸变. 如

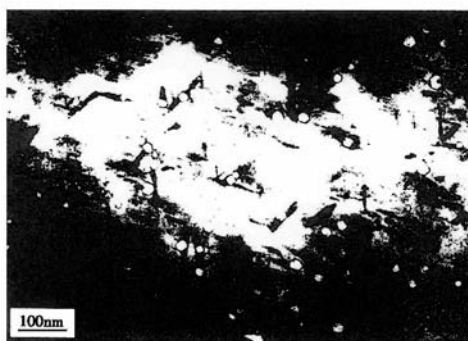


图 1 室温注氢的 Fe-1wt% Ni 在 670 K 电子辐照至 14 dpa 时的辐照损伤组织结构的明场象

辐照引起的条纹衍射现象在 Fe-10 wt% Cr 合金中也曾观察到. 以前的研究曾认为 Fe-1wt% Ni 和 Fe-10 wt% Cr 两种材料中观察到的条纹衍射是同一种形式的偏析现象^[8]. 进一步的实验与分析表明, Fe-10 wt% Cr 中的条纹衍射的原因是 Cr 元素沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的针状共格析出^[9]. 而本文所讨论的 Fe-1wt% Ni 的条纹衍射的原因则是辐照下 Ni 元素沿 $\{110\}$ 面的共格析出. 这些衍射条纹的方向就是析出物平面的法线方向. 如果与



图3 室温注氢的 Fe-1 wt% Ni 在 670 K 电子辐照至 14 dpa 时的辐照损伤组织结构的暗场象

果在 720 K 高温下注氢, 氢在注入过程中很容易于逸出材料, 从而大大减少材料中残存氢的数量. 至于注氢铁素体钢在电子辐照下出现的 Ni 析出物和 Cr 析出物的形状差异, 可能和元素 Ni, Cr 与空位、氢的相互作用的差异有关. 元素 Ni, Cr 与空位结合在一起后, 其周围还可能吸附氢原子. 而这些吸附的氢原子的数量以及晶格位置的不同, 将可能使这种由合金元素、空位和氢三者组成的复合体周围出现轴对称的各向异性或平面对称的各向异性, 从而使这种复合体富集时呈片状或针状析出.

所谓辐照脆性, 指的是材料在辐照后出现的 DBTT 向高温处移动的脆化现象. 任何材料都有一个屈服强度和一个断裂强度. 在低于 DBTT 的温度下, 屈服强度比断裂强度大, 所以材料断裂韧性降低, 出现脆性断裂. 屈服强度与温度有关, 而断裂强度则与温度关系不大. 当温度升高时, 屈服强度下降, 直到屈服强度低于断裂强度时就到达 DBTT. 此时材料由脆性变为韧性. 辐照的后果是增大了材料的屈服强度, 从而使 DBTT 向高温处移动. 而材料屈服强度增加的原因是辐照产生的各种缺陷阻碍了位错的滑移^[10].

辐照下 Ni 以共格形式沿{110}平面析出, 析出物周围的应变较小. 同时, Ni 析出物的尺寸较大, 数密度较小, 因而对位错运动的阻力不会太大. 反之, 辐照下 Cu 的析出则不同. 一方面, Cu 在体心立方结构的铁素体钢基体中以面心立方结构析出, 其不共格性会产生较大的应变. 同时 Cu 析出物的尺寸很小, 只有几十纳米, 而数密度却很大^[11]. 因此 Cu 析出物对位错运动的阻力就比较大. 这可能就是为什么产生辐照脆性所需的 Ni 含量比 Cu 含量大得多的原因.

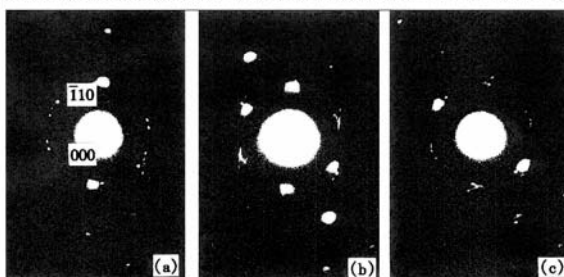


图4 室温注氢的 Fe-1 wt% Ni 在 670 K 电子辐照至 14 dpa 时的电子衍射图象 x, y 分别表示双倾试样台的两个倾转轴; (a) $x = 0^\circ, y = 0^\circ$; (b) $x = 4.5^\circ, y = 0^\circ$; (c) $x = 9^\circ, y = 0^\circ$

4 结 论

含氢铁素体钢中的合金元素 Ni 在辐照下会在空洞附近富集, 并沿{110}平面以共格方式呈片状析出. 从 Ni 的辐照偏析现象得知, Ni 与辐照空位结合后, 其扩散方向与空位迁移方向一致, 它的扩散机制为逆 Kirkendall 效应. 出现这种 Ni 的共格析出的原因是氢、空位与 Ni 元素相互作用的结果. 这种 Ni 的析出也可能是导致材料辐照脆性的一个因素.

[1] P. R. Okamoto *et al.*, *AANS Trans.*, **16**(1973), 70.

[2] Frank V. Nolfi, *Phase Transformation during Irradiation*, (Applied Science Pub., New York, 1983).

- [3] C. Guionnet, B. Houssin, D. Brasseur, A. Lefort, D. Gros and R. Perdreau, Proceedings of the Symposium on the Effects of Radiation on Materials, Eds by H. R. Brager and J. S. Perrin (Scottsdale, AZ, June 28–30, 1982).
- [4] L. M. Davies *et al.*, ASTM SPT 909(1986), p. 13.
- [5] H. Wiedersich, P. R. Okamoto and N. Q. Lam, *J. Nucl. Mater.*, **83**(1979), 98.
- [6] The Research on the Radiation Embrittlement and Life Prediction of the Pressure Container Steels of Light Water Reactor, Atomic Energy Society of Japan, (June, 1992) (in Japanese).
- [7] 万发荣等, 金属学报, **39**(1990), 1093 [F. R. Wan *et al.*, *Acta Metallurgica Sinica*, **39**(1990), 1093 (in Chinese)].
- [8] F. Wan *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **155-157**(1988), 770.
- [9] 万发荣等, 物理学报, **45**(1996), 464 [F. R. Wan *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 464 (in Chinese)].
- [10] L. E. Steele, Technical Report Series, No. 163, IAEA, Vienna, (1975).
- [11] The Study of the Mechanism of the Radiation Embrittlement of the Pressure Container Steels of Reactors (III), Atomic Energy Society of Japan (March, 1995) (in Japanese).

RADIATION-INDUCED SEGREGATION IN HYDROGEN-IMPLANTED Fe-1wt% Ni ALLOY*

WAN FA-RONG CHU WU-YANG XIAO JI-MEI

(*Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*)

TAKAHASHI HEISHICHIRO

(*Hokkaido University, Japan 060*)

(Received 13 April 1998; revised manuscript received 7 December 1998)

ABSTRACT

Radiation-induced segregation of Ni element in Fe-1wt% Ni alloy was investigated by ion accelerator and high voltage electron microscope. The results show that the complexes of Ni, vacancy and hydrogen diffuse towards voids due to the inverse Kirkendall effect. Ni atoms would precipitate along {110} planes near voids. Streak diffraction pattern from the coherent precipitates of Ni can be observed.

PACC: 6170; 6180; 6475; 6116D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59771043), the National High Technology Development Program of China (Grant No. 863-715-005-0093), and the Japan Society for the Promotion of Science.