

硅对低活化马氏体钢电子辐照行为的影响

赵 飞¹, 乔建生¹, 黄依娜¹, 万发荣¹, 许咏丽², 柴山环树³, 大贯惚明³

(1. 北京科技大学 材料物理与化学系, 北京 100083; 2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413;
3. 北海道大学 工学部, 札幌 060-8628, 日本)

摘要:利用超高压透射电子显微镜研究了两种成分的低活化马氏体钢(CLAM钢)的辐照损伤行为。结果表明:电子辐照能在未添加硅的 CLAM 钢中产生辐照空洞;在 450 °C 下辐照至 14 dpa 时,空洞数密度约为 $8.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$,辐照肿胀率约为 0.26%;在 450 °C 下的辐照肿胀率明显比 500 °C 下的高;当损伤率为 $2 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$ 时,添加合金元素硅能显著提高 CLAM 钢的抗辐照肿胀能力,未在添加硅的 CLAM 钢中实验观察到辐照空洞的形成。在 450 °C 下进行辐照时,添加硅的 CLAM 钢出现明显的辐照共格析出现象。

关键词:核聚变;低活化;马氏体钢;辐照损伤

中图分类号:TL61.3 文献标志码:A 文章编号:1000-6931(2008)01-0015-07

Effect of Silicon on Electron Irradiation Behavior in China Low Activation Martensitic Steels

ZHAO Fei¹, QIAO Jian-sheng¹, HUANG Yi-na¹, WAN Fa-rong¹, XU Yong-li²,
SHIBAYAMA Tamaki³, OHNUKI Soumei³

(1. *Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*; 2. *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*;
3. *Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan*)

Abstract: The irradiation damage behavior of two China low activation martensitic (CLAM) steels with different composition was studied by high voltage electron microscope. The results indicate that a lot of voids form in CLAM steel without silicon addition during electron irradiation. When irradiated to 14 dpa at 450 °C, the number density of voids is about $8.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, and the irradiation swelling is approximately 0.26%. The irradiation swelling of CLAM steel without silicon addition at 450 °C is larger than that of at 500 °C. When the irradiation damage rate is $2 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$, no voids can be found in CLAM steel with silicon addition, so silicon is a good alloying element for irradiation swelling resistance in CLAM steels. When irradiated at 450 °C, a kind of coherent precipitates form in silicon added CLAM steel.

Key words: nuclear fusion; low activation; martensitic steel; irradiation damage

核聚变反应产生的中子能量约 14 MeV, 如此高能量的中子辐照会导致材料发生辐照肿胀和辐照脆化, 从而影响相关构件的使用寿命和反应堆运行的安全。作为核聚变反应堆的结构材料, 抗辐照性能是一极其重要的指标。铁素体/马氏体钢在抗辐照性能方面比奥氏体钢具有明显优势, 越来越受到人们的重视^[1]。最初研究用于核聚变堆的铁素体/马氏体钢主要是 Fe-Cr-Mo 钢, 这种钢中含有 Mo、Ni 和 Nb 等元素, 在核聚变堆的环境下会产生较强的感生放射性, 且放射性核素的半衰期较长, 不利于材料的更换和处理。采用 W、V 和 Ta 代替其中的 Mo、Ni 和 Nb 可显著降低材料的辐照感生放射性, 且不会使合金的力学性能变坏。采用这种方法研制出的合金被称为低活化铁素体/马氏体钢 (Reduced Activation Ferritic/Martensitic (RAFM) steel)^[2-3]。目前, 低活化铁素体/马氏体钢被认为非常有望最终用作核聚变反应堆的第一壁和包层材料^[4]。

中国作为国际热核试验反应堆 (International Thermo-nuclear Experimental Reactor, ITER) 的主要参与国之一, 迫切需要研制出一种具有自主知识产权的聚变反应堆第一壁和包层结构材料。在中国科学院等离子体物理研究所、中国原子能科学研究院以及北京科技大学等单位的合作下设计出了一种低活化马氏体钢, 这种钢与国际上现有的几种 RAFM 钢相比, 主要的差别是化学成分。为区别于国际上现有的几种低活化铁素体/马氏体钢, 将它命名为 CLAM 钢 (China Low Activation Martensitic (CLAM) steel)^[5]。对 CLAM 钢的研究, 现已进行了一些工作, 重点放在辐照前的力学性能和微观结构分析^[6]方面, 对于 CLAM 钢抗辐照性能的研究较少。

国际上已对 RAFM 钢的抗辐照行为进行了一些研究^[7-8], 在微观结构方面, 重点集中在研究辐照温度和辐照剂量对肿胀率的影响, 以及 RAFM 钢中的缺陷随辐照剂量的变化。目前, 普遍认为 RAFM 钢的肿胀率受辐照温度和剂量的影响较大。关于合金元素对辐照肿胀率以及位错缺陷的影响方面的研究报道较少, 特别是硅对 RAFM 钢的辐照行为的影响鲜有报道。本工作利用超高压透射电镜, 在高温下进

行原位电子辐照观察, 研究 CLAM 钢的微观结构随辐照温度和辐照剂量的变化情况, 考察合金元素硅对 CLAM 钢的电子辐照行为的影响。

1 实验材料与方法

实验所用 CLAM 钢采用真空感应加热熔炼炉熔炼制备。炼钢原料均采用高纯金属, 熔炼后的化学成分分析结果列于表 1。所获 5 kg 铸锭在 1 200 °C 下热加工成直径 30 mm 的钢棒。CLAM 钢的热处理工艺包括淬火和回火。淬火工艺是在 980 °C 下保温 30 min 后在室温水冷却。回火工艺是在 750 °C 下保温 90 min 后空冷。对经热处理后的试样进行光学显微镜观察和超高压透射电镜的电子辐照实验。用线切割方法在经热处理后的 CLAM 钢上切下 0.2 mm 厚的薄片, 机械减薄至 0.1 mm 以下, 然后冲成直径为 3 mm 的圆片, 最后用电解双喷的方法制成透射电镜试样, 双喷减薄液为 5% 高氯酸-酒精溶液。

表 1 CLAM 钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of CLAM steel

钢编号	w(Cr)/%	w(W)/%	w(V)/%	w(Ta)/%
1	8.8	1.49	0.20	0.059
2	9.11	1.51	0.21	0.16
钢编号	w(Mn)/%	w(C)/%	w(Si)/%	w(Fe)/%
1	0.68	0.13		余量
2	0.41	0.10	0.46	余量

电子辐照实验在日本北海道大学的超高压透射电镜 (JEM-ARM 1300) 中进行。电镜的加速电压为 1 250 kV, 电子辐照温度为 450 ~ 500 °C, 电子束流强度为 1.2 nA, 辐照损伤速率为 2×10^{-3} dpa/s, 辐照时间最长为 2.5 h。通过原位观察的方法研究 CLAM 钢的微观结构在电子辐照下的变化。

电子辐照所选择的区域较小, 均选在铁素体晶粒内部, 电子束照射范围未超出 1 个晶粒的大小, 所选区域薄膜厚度约为 500 nm。在从照片上量取空洞的尺寸时, 为便于计算, 将多面体结构的空洞统一近似按球体计算, 测定空洞直径 d , 根据下式计算辐照肿胀率 S :

$$S = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\pi}{6xyt} \sum d^3$$

式中: xy 为所测量视场面积; t 为所观察视场的薄膜厚度。

2 实验结果与讨论

图 1 为两种成分的 CLAM 钢的低倍显微组织图。从该图可看出:两种合金的显微组织差别不大,主要是板条马氏体和铁素体以及少量残余奥氏体;1 号合金的晶粒平均尺寸约为 $15 \mu\text{m}$,2 号合金的晶粒平均尺寸约为 $10 \mu\text{m}$,2 号合金的晶粒尺寸比 1 号合金的小,且分布较均匀;2 号合金中的铁素体量比 1 号合金中的少得多,这是 2 号合金比 1 号合金强度高的原因所在^[6]。

图 2 为 1 号 CLAM 钢在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电子辐照后的微观结构变化。从图中可看到:经 12 min 电子辐照后,开始观察到空洞的出现,起始时形成的空洞尺寸很小,且数量有限,平均直径约为 6 nm (图 2b 中的 A、B),数密度为 $0.8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$;辐照时间增加到 30 min 时,空洞平均直径约为 7 nm ,数密度约为 $1.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$,值得一提的是,图 2b 中 A 位置的 2 个空洞长大后已合并成 1 个大空洞(图 2c 中的 A),另外,在图 2c 的 C 处可明显看到有新的空洞生成;继续增加辐照时间,空洞的数密度和直径均随之增加,当辐照时间达 84 min 时,初始形成的空洞直径已变得较大,如图 2d 中的 A、B、C 处的空洞直径分别为 22、11、11 nm,进一步延长辐照时间,在这 3 处的空洞再未明显长

大;随辐照时间的延长,空洞的数密度有明显增多,经 84 min 和 96 min 辐照后的空洞数密度分别为 $6.8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 和 $14.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$;此后,延长辐照时间,空洞数密度呈缓慢增加的趋势,延至 110 min 时,空洞数密度约为 $15.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$,延至 115 min 后,数密度约为 $15.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 。

空洞是在三维方向形成的缺陷,空洞的出现使材料的宏观尺寸发生变化。随辐照时间的延长,产生的空洞数量和尺寸越来越大,由此导致 CLAM 钢发生肿胀。经 12 min 辐照后的肿胀率极低,约为 0.008% ,经 30 min 辐照后,肿胀率随辐照时间的增加近似呈线性关系,经 115 min 辐照后(辐照剂量约为 14 dpa),肿胀率约为 0.26% 。

空洞呈多面体状,这归因于空洞由表面能较低的低指数晶面(如 $\{110\}$ 面)等组成。

图 3 所示为 1 号 CLAM 钢在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电子辐照初期的缺陷组织随辐照时间的变化。从图中可看到,此时已有明显的位错环缺陷产生(图中的箭头所指),且位错环的尺寸和数量均随辐照时间的延长而增大。

图 4 为 1 号 CLAM 钢在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行原位电子辐照时的空洞形成随时间的变化。图 4a 为未经辐照时的形貌图。经 23 min 电子辐照后,出现少量细小空洞(图 4b 中的白色衬度)。随辐照时间的延长,空洞数增多,图 4d 中的空洞数量比图 4b 中的增加了许多,且空洞尺寸变大。对比图 4b~d 中箭头所指的空洞,可清楚地看到随辐照时间的延长空洞尺寸的长大

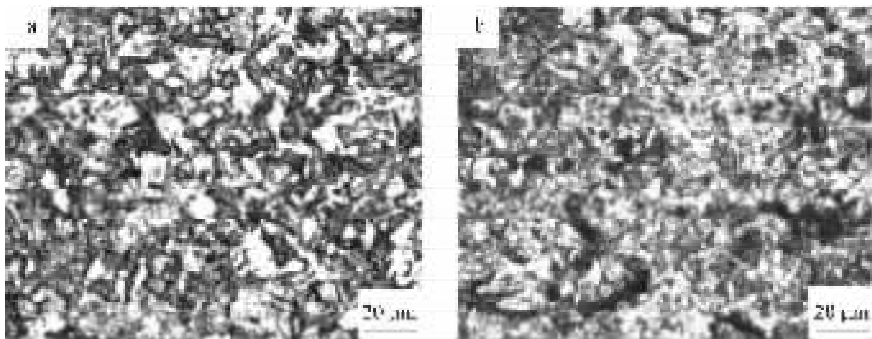


图 1 CLAM 钢的显微组织

Fig. 1 Microstructures of CLAM steels

a——1 号合金;b——2 号合金

过程。图 4b 中箭头所指的空洞直径约为 5 nm, 图 4c 箭头所指约为 8 nm, 图 4d 箭头所指已达约 13 nm。图 4d 中的空洞数密度约为 $2.3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, 此时, 辐照肿胀率约为 0.07%。

对比图 4 和图 2 中形成的空洞可看出, 图 4 中的空洞数量比图 2 中的少, 尺寸比图 2 中的小。这显示出空洞的形核速率和长大速率与辐照温度有关, 450 °C 下辐照时的空洞形核速

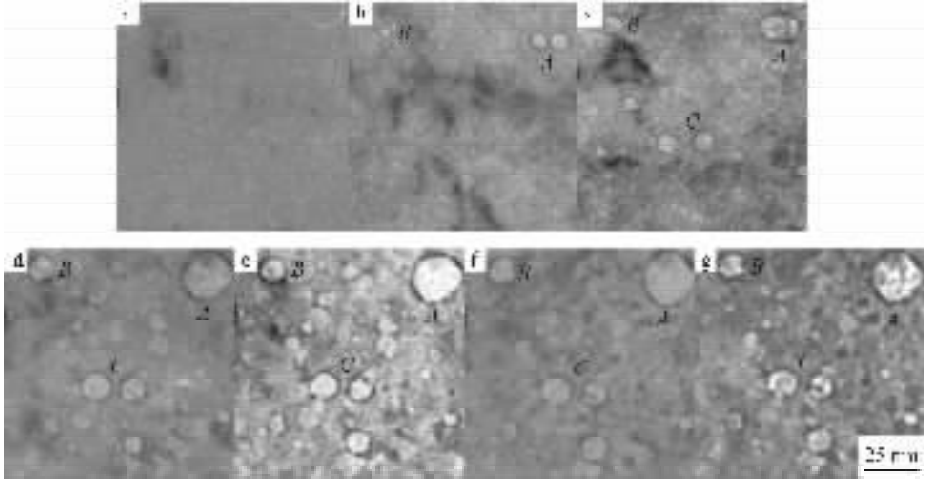


图 2 1 号 CLAM 钢在 450 °C 下辐照后的缺陷组织

Fig. 2 Microstructures of No. 1 CLAM steel irradiated for different time at 450 °C
a—0 min; b—12 min; c—30 min; d—84 min; e—96 min; f—110 min; g—115 min

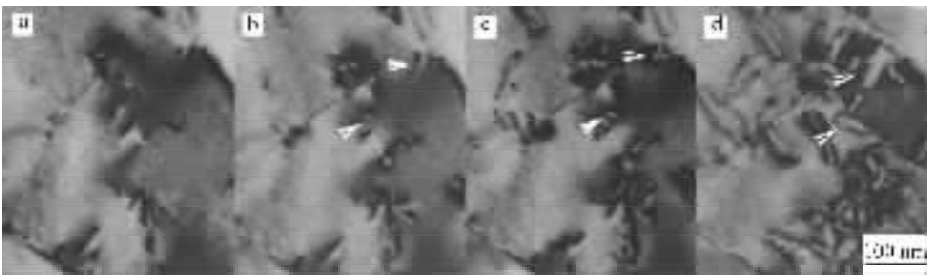


图 3 1 号 CLAM 钢在 500 °C 下辐照后的位错环变化

Fig. 3 Dislocation loops in No. 1 CLAM steel irradiated for different time at 500 °C
a—0 s; b—110 s; c—200 s; d—520 s

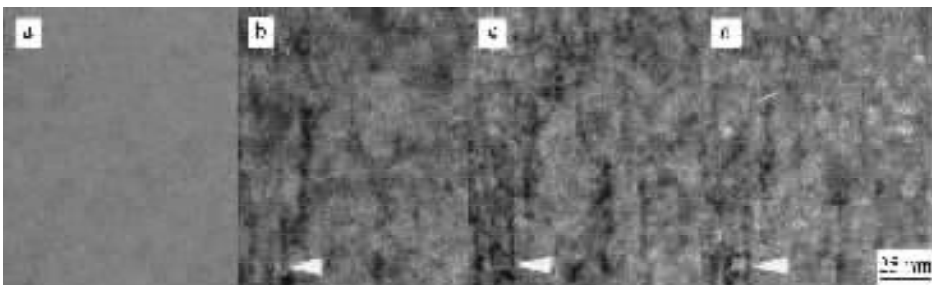


图 4 1 号 CLAM 钢在 500 °C 下电子辐照后的微观结构变化

Fig. 4 Microstructures of No. 1 CLAM steel irradiated for different time at 500 °C
a—0 min; b—23 min; c—63 min; d—93 min

率和长大速率均比 500 °C 下的高。这说明, CLAM 钢在 450 °C 下的电子辐照肿胀率比在 500 °C 下的高。这一结果与早期研究的 EM10 钢和 EM12 钢的辐照特性类似,即存在 1 个辐照肿胀峰值温度,该峰值温度约为 450 °C^[9]。

图 5 所示为 1 号 CLAM 钢中的马氏体在 500 °C 下辐照初期随电子辐照时间的变化。从图中可看出,随辐照时间的延长,马氏体中的缺陷逐渐增多;在图 5a 中,马氏体的亚结构主要是趋于平行排列的位错线,在图 5b 中,已开始出现位错环(白色箭头所指),随辐照时间的增加,位错环数量逐渐增多,尺寸变大。经 720 s (图 5d)辐照后,由于产生的位错环数量较多,相互之间已发生缠结,难以分清具体某一个位错环的形状。

图 6 为添加硅的 2 号 CLAM 钢在 450 °C 下进行电子辐照后的微观结构变化。从图中可看出,在 0~133 min 辐照时间范围内,未观察到明显的空洞存在,这与 1 号 CLAM 钢内部产生空洞的情况相比,显示出明显差异。从表 1 可知,这两种 CLAM 钢的主要差别在于是否添加合金元素硅。图 6 所示结果表明,硅的添加有利于提高 CLAM 钢抗辐照肿胀的能力。

有关合金元素硅提高钢抗辐照肿胀性能的机理已有文献报道^[10],认为硅是一种扩散较快的元素,当它作为合金元素添加到钢中时,可增加空位的活动能力,达到降低空位过饱和度(supersaturation)的目的,从而减少空洞的形核率,延长辐照肿胀的孕育期,将辐照肿胀的发生推向更长的辐照时间段,从而起到明显降低

辐照肿胀的作用。对本实验而言,由于硅的作用,经 133 min(约 16 dpa)的辐照后仍未观察到空洞的形成。本实验中的电子束辐照束斑很小,均在 1 个晶粒范围内,且所选辐照对象均是铁素体,由此可认为,在添加硅的 CLAM 钢中,电子辐照后未观察到辐照肿胀的产生主要归因于硅的添加。本实验中的 2 号合金中硅含量较高($w(\text{Si}) = 0.46\%$),今后改进 CLAM 钢时,并不一定需添加如此多的硅,但可考虑添加适量硅,从而在增加强度的同时,改善 CLAM 钢的抗辐照肿胀性能。

从图 6 中还可看出,电子辐照后的 2 号 CLAM 钢中出现了片状析出物。片状析出物的法线方向为 $\langle 100 \rangle$ 。图 7 分别为对应辐照前(图 6a)和经 133 min 辐照后(图 6d)的电子衍射花样。辐照前,在添加硅的 2 号 CLAM 钢衍射花样中未出现条纹衍射,经 133 min 辐照后,衍射花样中出现了明显的条纹衍射;未添加硅的 1 号 CLAM 钢在辐照后未观察到这种条纹衍射花样。

晶体中的析出物形状效应或应变效应虽均可能产生条纹衍射花样,但本实验中衍射条纹的产生原因并非应变效应,而是辐照析出物的形状效应。这些衍射条纹平行于 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $\{100\}$ 面,表明辐照析出物是沿 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $\{100\}$ 面的片状析出。

条纹衍射分析结果表明,这些片状析出物的厚度非常小,仅约 2 个原子的尺寸。这一分析结果与对 Fe-10Cr 合金进行电子辐照所得到的条纹衍射的分析结果有所不同^[11],这是一种

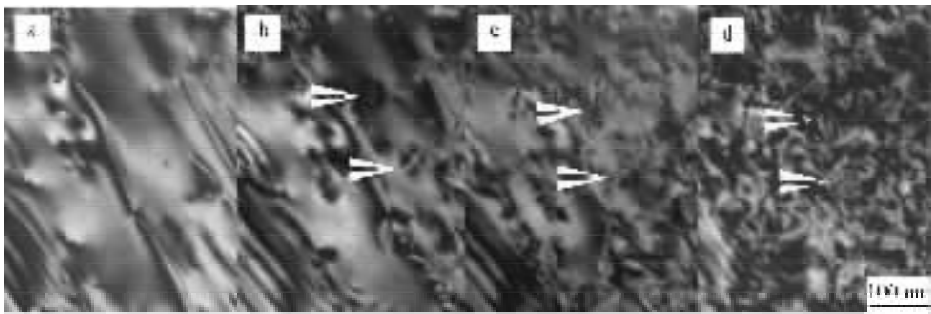


图 5 1 号 CLAM 钢中的马氏体经 500 °C 下电子辐照后的缺陷结构变化

Fig. 5 Change of microstructures in martensite of No. 1 CLAM steel irradiated for different time at 500 °C

a—0 s; b—80 s; c—190 s; d—720 s

类似于 GP 区的共格偏析,沿二维方向聚集生长。文献[12]报道, Fe-10Cr-2Mo 经电子辐照后导致了 Si 的偏聚。本研究中出现的析出物也可能归因于辐照导致的 Si 的偏聚。

图 8 为添加硅的 2 号 CLAM 钢在 500 °C 下电子辐照初期的缺陷变化。从图 8 可看出:电子辐照在添加硅的 CLAM 钢内部产生了大量缺陷,随辐照时间的延长,缺陷的数量越来越

多;缺陷围绕一定核心在一定区域内形成并长大,在同一微区中生长出的缺陷沿同一方向整齐排列,随辐照时间的延长,缺陷在尺寸上倾向于一致;当位错环缺陷尺寸达到一定值后,再未出现明显的长大现象。与图 3 所示的 1 号 CLAM 钢不同,随辐照剂量的增加,更易在已形成的位错环附近形成新的位错环。2 号 CLAM 钢在 500 °C 下辐照至 14 dpa 后仍未观

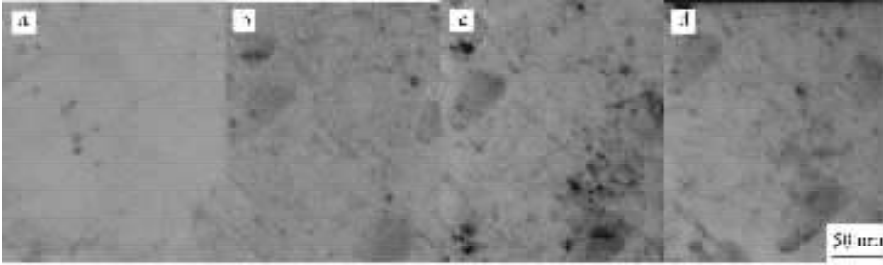


图 6 2 号 CLAM 钢在 450 °C 下电子辐照后的微观结构变化

Fig. 6 Microstructures of No. 2 CLAM steel irradiated for different time at 450 °C

a—0 min; b—32 min; c—95 min; d—133 min

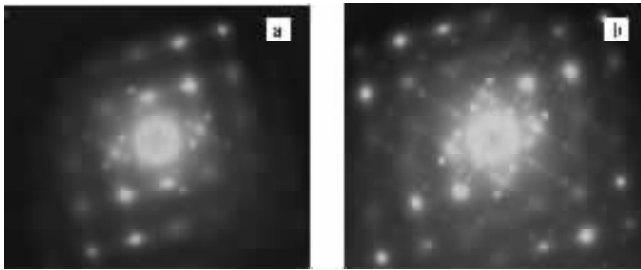


图 7 2 号 CLAM 钢在 450 °C 下辐照前后的电子衍射花样

Fig. 7 Electron diffraction patterns of No. 2 CLAM steel before (a) and after (b) irradiation at 450 °C

a—0 min; b—133 min



图 8 2 号 CLAM 钢在 500 °C 下电子辐照后的缺陷结构

Fig. 8 Dislocation loops in No. 2 CLAM steel after electron irradiation at 500 °C

a—0 s; b—90 s; c—210 s; d—750 s

测到空洞的出现,由此可知,当损伤率不是很高(如 2×10^{-3} dpa/s)时,添加硅的 2 号 CLAM 钢在 500 °C 下也具有良好的抗辐照肿胀性能。

3 结论

本工作采用超高压电镜对两种成分不同的 CLAM 钢在较高温度(450 °C 和 500 °C)下进行电子辐照实验,通过对比辐照前后的微观结构变化研究了 CLAM 钢在较高温度下的电子辐照行为以及硅对 CLAM 钢抗辐照性能的影响,得到如下结论。

1) CLAM 钢具有良好的抗辐照肿胀的性能,辐照肿胀率很小。

2) 当损伤率为 2×10^{-3} dpa/s 时,未添加硅的 CLAM 钢在高温辐照时会产生辐照空洞,其中,在 450 °C 下辐照时产生的空洞数量和尺寸均明显高于 500 °C 下辐照产生的空洞。

3) 当损伤率为 2×10^{-3} dpa/s 时,硅的添加可明显提高 CLAM 钢在 450 °C 和 500 °C 下抗辐照肿胀性能,添加硅的 CLAM 钢在 450 °C 下进行电子辐照时出现了明显的片状共格析出物。

4) 在 500 °C 下电子辐照初期,两种 CLAM 钢中均产生了一定数量的位错环缺陷;在未添加硅的 CLAM 钢中,位错环的尺寸随辐照时间的延长而增大,而位错环的数密度却增加不多,在添加硅的 CLAM 钢中,位错环的尺寸随辐照时间的延长变化不大,但数密度却有显著增加。

本研究得到日本学术振兴会据点大学项目(JSPS core university program)部分资助,在此表示诚挚谢意。

参考文献:

[1] KLUEH R L, EHRLICH K, ABE F. Ferritic/martensitic steels: promises and problems[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, 191-194; 116-124.

[2] TAVASSOLI A A F, ALAMO A, BEDEL L, et al. Materials design data for reduced activation martensitic steel type EUROFER[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 257-262.

[3] KOHYAMA 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.

[4] MUROGA T, GASSPAROTTO M, ZINKLE S J. Overview of materials research for fusion reactors [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2002, 61-62: 13-25.

[5] 黄群英, 郁金南, 万发荣, 等. 聚变堆低活化马氏体钢的发展[J]. *核科学与工程*, 2004, 24(1): 56-64.

HUANG Qunying, YU Jinnan, WAN Farong, et al. The development of low activation martensitic steels for fusion reactor[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 2004, 24(1): 56-64(in Chinese).

[6] 赵飞, 万奎贝, 乔建生, 等. 低活化马氏体钢的微观结构与力学性能[J]. *核科学与工程*, 2007, 27(1): 64-68.

ZHAO Fei, WAN Kuibei, QIAO Jiansheng, et al. The microstructure and mechanical properties of China low activation martensitic steel[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 2007, 27(1): 64-68(in Chinese).

[7] YU G, LI X Q, YU J N, et al. Helium effects on EUROFER97 martensitic steel irradiated by dual-beam from 1 to 50 dpa at 250 and 300 °C with 10 He appm/dpa[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 1 003-1 007.

[8] KLUEH R L, ALEXANDER D J. Impact behavior of reduced-activation steels irradiated to 24 dpa [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, 233-237: 336-341.

[9] GILBON D, RIVERA C. Behaviour of different ferritic steels under ion, electron and fast neutron irradiation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1988, 155-157; 1 268-1 273.

[10] GARNER F A, WOLFER W G. The effect of solute additions on void nucleation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1981, 102: 143-150.

[11] 万发荣, 高桥平七郎, 褚武扬, 等. Fe-10%Cr 铁素体合金中氢对辐照诱起偏析的影响[J]. *物理学报*, 1996, 45(3): 464-468.

WAN Farong, TAKAHASHI H, CHU Wu-yang, et al. Effect of hydrogen on irradiation induced segregation in Fe-10%Cr ferritic steel[J]. *Acta Physica Sinica*, 1996, 45(3): 464-468(in Chinese).

[12] MUROGA T, YOSHIDA A N, KITAJIMA K. EDS investigation of solute-precipitate interactions in ferritic steels under irradiation[J]. *Ultramicroscopy*, 1987, 22: 281-288.