

Fe-Mn-Ni-Si 四元合金中辐照缺陷 对辐照硬化的贡献

薛晶¹, 胡蓉¹, 薛飞², 沙刚¹

(1.南京理工大学 材料科学与工程系/格莱特纳米科技研究所, 南京 210094;

2.苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

摘要: **目的** 研究 Fe-Mn-Ni-Si 四元合金在 350 °C 下受到离子辐照后产生的辐照缺陷对于辐照硬化的贡献。**方法** 对辐照前后样品进行纳米压痕测试, 获得硬度增量来衡量辐照硬化; 再通过三维原子探针及透射电镜等表征手段, 获得样品辐照后产生的团簇的数量密度、体积分数、团簇尺寸、位错环密度、位错环尺寸大小等微观结构信息; 结合 Dispersed Barrier Hardening Model 估算团簇及位错环产生的硬度增量; 最后与使用纳米压痕仪测得的硬度增量进行对比。**结果** 通过模型估算结果可知, 团簇对硬度增量的贡献大于位错环对硬度增量的贡献; 模型估算得出的团簇及位错环对硬度增量的贡献之和略小于测得的实际硬度增量的值。**结论** 使用辐照后的微观结构信息, 通过模型估算得到的硬度增量之和能够反应宏观上辐照硬化的变化。然而, 受制于表征手段分辨率及其他原因, 模型估算出来的硬度增量与实际测得的硬度增量略有差异。

关键词: 离子辐照; 辐照硬化; 三维原子探针; 团簇; 透射电镜; 位错环

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2022)01-0034-05

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2022.01.005

Contribution of Irradiation-Induced Defects to the Irradiation Hardening of Fe-Mn-Ni-Si Quaternary Alloy Under Ion Irradiation

XUE Jing¹, HU Rong¹, XUE Fei², SHA Gang¹

(1. School of Materials Science and Engineering/Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

ABSTRACT: The purpose of this paper is to understand the contribution of irradiation-induced defects to irradiation hardening under ion irradiation for 350 °C. Nanoindentation test was carried out on the samples before and after irradiation, and the hard-

收稿日期: 2021-05-21; 修订日期: 2021-07-20

Received: 2021-05-21; Revised: 2021-07-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0702204); 国家自然科学基金青年基金(51701097); 江苏省自然科学基金青年基金(BK20170843)

Fund: Supported by the National Key R&D research project (2017YFB0702204), National Natural Science Foundation of China (51701097) and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20170843)

作者简介: 薛晶(1993—), 男, 博士, 主要研究方向为三维原子探针, 核材料。

Biography: XUE Jing (1993—), Male, Doctor, Research focus: atom probe tomography, nuclear material.

通讯作者: 沙刚(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为三维原子探针。

胡蓉(1983—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为三维原子探针, 核材料。

Corresponding author: SHA Gang (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: atom probe tomography.

HU Rong (1983—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: atom probe tomography, nuclear material.

引文格式: 薛晶, 胡蓉, 薛飞, 等. Fe-Mn-Ni-Si 四元合金中辐照缺陷对辐照硬化的贡献[J]. 装备环境工程, 2022, 19(1): 034-038.

XUE Jing, HU Rong, XUE Fei, et al. Contribution of Irradiation-Induced Defects to the Irradiation Hardening of Fe-Mn-Ni-Si Quaternary Alloy under Ion Irradiation[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(1): 034-038.

ness increment was obtained to measure the irradiation hardening. The atom probe tomography was used to extract the microstructure information of clusters, such as number density, volume fraction and size of cluster. The transmission electron microscope was used to analysis the number density and the size of the irradiation-induced dislocation loops. The Dispersed Barrier Hardening Model was applied to estimate the hardness increment from clusters and dislocation loops. And then, it is compared with the hardness increment measured by nanoindenter. Based on the estimated result, the contribution of clusters to the hardness increment is greater than the contribution of dislocation loops. The sum of the contributions of clusters and dislocation loops to the hardness increment estimated by the model is slightly smaller than the measured hardness increment. As a conclusion, the sum of hardness increments estimated by the model based on the microstructure information can generally reflect the changes of irradiation hardening. However, due to the resolution of the characterization methods and other reasons, there are small discrepancies between the hardness increment estimated by the model and the actually measured hardness increment.

KEY WORDS: ion irradiation; irradiation hardening; atom probe tomography; clusters; transmission electron microscope; dislocation loops

使用核能发电是解决人类社会能源短缺问题的手段之一。由于核电站中的各种金属结构材料都受到中子辐照的影响,材料会发生性能的衰退,比如产生辐照硬化、脆化等现象^[1]。通常,辐照后在基体中产生的团簇、位错环等基体缺陷会阻碍位错的运动,这是产生辐照硬化的主要原因之一^[2-4]。因此,理解辐照缺陷对于辐照硬化的贡献,有助于进一步改进核材料的设计和推测核材料的性能变化。

目前我国使用的压力容器钢(A508-3)性能优异^[5-6],但受到中子辐照或者离子辐照后,依旧会在基体中产生 MnNiSi 团簇及位错环,发生辐照硬化现象^[4,6-8]。为了更好地理解压力容器钢中辐照硬化的来源,本研究使用 Fe-Mn-Ni-Si 四元合金在 350 °C 下进行辐照,随后采用三维原子探针和透射电镜进行微观结构表征,采用纳米压痕硬度仪测试辐照前后的硬度值,同时利用 Dispersed Barrier Hardening Model^[9-10]对团簇及位错环产生的硬度增量进行估算,以研究不同缺陷对于辐照硬化的贡献。

1 实验材料及方法

实验采用 Fe-1.35Mn-0.75Ni-0.2Si (质量分数)合金。合金在 1480 °C 下进行熔炼,1500 °C 下完成浇注,并在 1150 °C 进行热锻,终锻温度为 900 °C,锻造比为 70。通过线切割,将样品切成 6×4×1 mm³ 的小薄片,用砂纸打磨至 4000#后,采用 OPS 悬浮液进行最终抛光。随后使用硝酸酒精进行腐蚀,暴露晶界,经统计发现,晶粒尺寸为(30±4) μm。

离子辐照实验在中国科学院近代物理研究所 320 kV 平台上进行^[11]。采用的离子源为 Fe¹³⁺,辐照温度为 350 °C;采用三种能量的束流进行辐照,束流能量分别为 0.5、1、2 MeV;最终达到辐照剂量为 1.5 dpa,辐照剂量率为 4.3×10⁻⁴ dpa/s。辐照损伤通过 SRIM 2008 软件进行模拟计算。计算时选取全损伤联级的详细计算方法(Detailed Calculation with full

Damage Cascades),靶材为纯铁,位移能(displacement energy)设置为 40 eV^[12]。计算结果如图 1 所示。通过三种束流能量叠加,在样品表层 200~700 nm 的深度范围内得到了一个均匀的辐照损伤层。

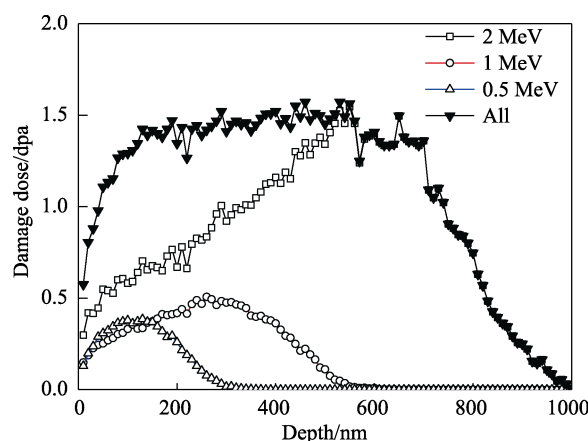


图 1 辐照损伤随深度变化关系

Fig.1 Relationship between irradiation damage and depth

由于辐照均匀损伤较浅(200~700 nm),因此采用纳米压痕技术对样品进行力学性能测试。纳米压痕测试在中广核苏州热工院进行,使用设备为 Nano Indenter G200。实验采用连续刚度法(Continuous stiffness measurement, CSM),在加载过程中连续测量与材料的接触刚度,从而得到硬度随深度变化的曲线^[4,13]。实验过程中的测试深度为 2000 nm,频率为 45 Hz,谐波位移为 2 nm,泊松比设置为 0.25,使用的应变速率为 0.05 s⁻¹。每块样品上至少进行 6 次测量,通过计算平均值的方法消除随机误差的影响。同时,为保证每个测量点的数据准确性,在测试过程中要求每两个点之间的距离超过压入深度的 20 倍以上。纳米压痕实验数据处理采用 Nix-Gao 模型^[13]进行计算。同时,使用辐照后的硬度减去辐照前的硬度,得到硬度的增量值,以此来衡量辐照硬化的程度。

采用三维原子探针(Atom Probe Tomography,

APT) 技术对辐照后的样品进行微观结构分析。APT 使用的针尖状样品是通过聚焦离子束系统 (Focused Ion Beam, FIB) 制备^[14]。APT 实验采用 LEAP 4000X SI。实验在激光蒸发模式下进行, 实验温度为 50 K, 激光频率为 200 kHz, 激光能量为 60 pJ。样品进行了多次 APT 实验, 每次 APT 数据的原子收集量均大于 4×10^7 。在分析实验数据时, 针对多个针尖的多个不同区域进行数据分析之后, 将得到的数据取平均值, 以降低数据的随机性。APT 数据重构与分析采用商业软件 IVAS 3.8.6。团簇分析基于最大分离方法 (Maximum Separation Method, MSM), 采用 IVAS 集成的团簇分析模块^[15-17]。构成团簇核心的溶质原子设定为 Mn、Ni 和 Si。通过最近邻分布曲线分析以及团簇的尺寸分布 (cluster size distribution) 分析, 确定 MSM 分析参数为 $d_{\max}=0.5 \text{ nm}$, $N_{\min}=10$, $L=E=d_{\max}$ 。为了验证参数的可靠性, 将实验取得的原子探针数据进行了随机化处理, 按照相同的 MSM 分析参数搜索团簇。结果表明, 在所有数据中, 随机化团簇占真实数据团簇的比重均小于 10%, 说明采用的 MSM 分析参数是合适的。为了对团簇进行定量分析, 笔者对团簇的数量密度、体积分数和团簇等效半径进行了统计^[16,18]。

采用透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 对辐照后的材料进行位错环的观察和统计。TEM 样品采用 FIB 进行制备, 在制备的最后过程使用低电压进行切削, 以确保样品没有 Ga 离子的污染^[19]。对样品进行观察时, 使用双束条件观察位错环, 计算统计位错环的数量密度及尺寸。本工作是在 [001] 带轴附近下的 $g=<010>$ 与 $g=<-110>$ 的情况下, 分别进行透射电镜观察。最后, 使用会聚电子束衍射法在多处观察点测定样品厚度, 从而计算得到位错环的数量密度及尺寸大小^[9]。

2 结果及分析

使用 Nix-Gao 模型对辐照前后样品的纳米压痕的数据进行处理, 结果如图 2 所示。由 Nix-Gao 模型可知, 辐照前未出现辐照损伤层, 因此 $1/h$ 与 H^2 呈现单斜率关系; 由于辐照后出现辐照损伤层, $1/h$ 与 H^2 会呈现出双斜率关系。此处, $1/h$ 为压入深度的倒数, H^2 为硬度的平方。对辐照损伤区间内的数据进行拟合, 拟合的直线与 H^2 轴的交点则为辐照后硬度的平方。同理, 对未辐照样品的相同区间进行拟合, 可得未辐照样品的硬度的平方, 将它们分别进行开方, 得到辐照前的硬度为 2.01 GPa, 辐照后的硬度为 5.45 GPa。因此, 辐照产生的硬度增量为 3.43 GPa。

利用 APT 技术对材料中的溶质原子团簇进行了分析。在确定分析参数后, 图 3 展示了在 350 °C 下, 辐照损伤为 1.5 dpa 的 Fe-Mn-Ni-Si 四元合金中溶质

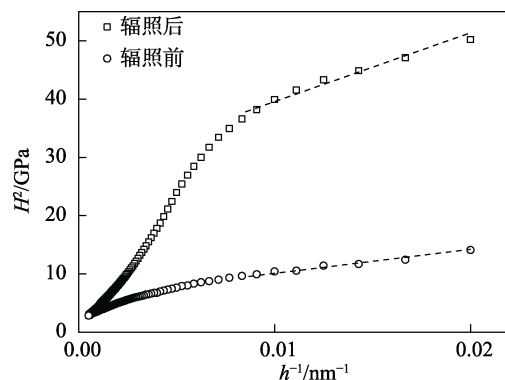


图 2 Nix-Gao 模型处理纳米压痕后的结果
Fig.2 Results after processing nanoindentation by Nix-Gao model

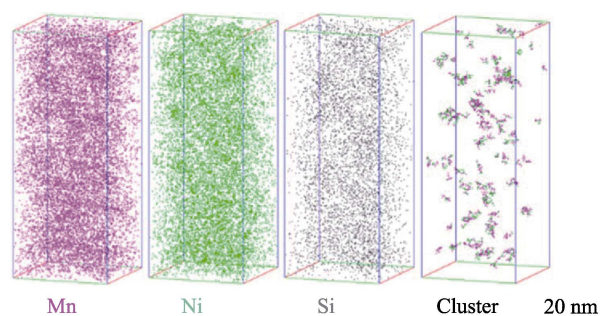


图 3 溶质原子 Mn、Ni、Si 以及溶质团簇三维分布
Fig.3 Atom maps of Mn, Ni, Si and Mn-Ni-Si clusters

原子以及溶质原子团簇的三维空间分布情况。可以看出, 当辐照剂量为 1.5 dpa 时, 合金中产生了明显的溶质团簇。

之后, 对合金中溶质原子团簇进行定量分析。表 1 反映了 350 °C、1.5 dpa 下, 团簇的数量密度、体积分数以及团簇大小的信息。

表 1 溶质团簇的定量信息
Tab.1 Quantitative information about clusters

数量密度/ nm^{-3}	体积分数/%	团簇等效半径/nm
$(6.93 \pm 0.7) \times 10^{24}$	0.63 ± 0.17	0.552 ± 0.03

利用 TEM 技术对材料中的位错环进行观察。在 $g=<-110>$ 矢量下, 观察到的位错环图像如图 4 所示。通过对在 $g=<-110>$ 和 $g=<010>$ 的矢量下观察到的位错环进行统计^[9,20], 得到在 350 °C, 1.5 dpa 时, 辐照产生的位错环的数量密度为 $(1.45 \pm 0.15) \times 10^{23} \text{ nm}^{-3}$, 位错环尺寸为 $3.1 \pm 0.36 \text{ nm}$ 。

根据文献 [21] 中的公式 $H_v (\text{N/mm}^2) = 94.5H$ (GPa), 将纳米压痕所得结果进行转换, 得到辐照产生的硬度增量为 324 N/mm^2 。利用 DBH 模型分别对团簇和位错环产生的硬度增量进行估算^[22]。再利用公式 $\Delta\sigma (\text{MPa}) = 3.3 \Delta H_v (\text{N/mm}^2)$, 将估算的到的硬度增量进行转换^[22], 得到的结果分别为 173 N/mm^2 和 127 N/mm^2 。将团簇和位错环产生的硬度增量线性相加^[9], 得到团簇和位错环总共产生的硬度增量为 300 N/mm^2 ,

略小于使用纳米压痕测得的实际硬度增量 (见图 5)。

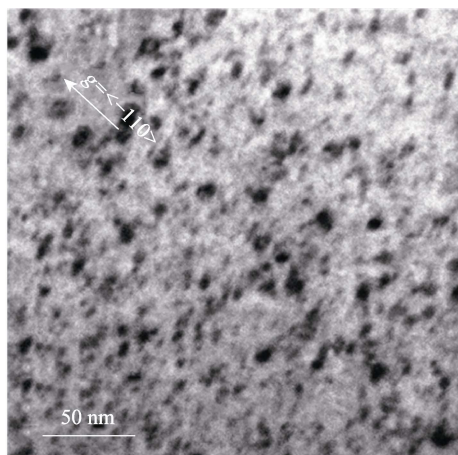


图 4 在靠近[001]带轴的 $g=-110$ 矢量下观察到的辐照后 Fe-Mn-Ni-Si 合金中的位错环

Fig.4 Dislocation loops observed in irradiated Fe-Mn-Ni-Si alloys under $g=-110$ vector next to [001] axis

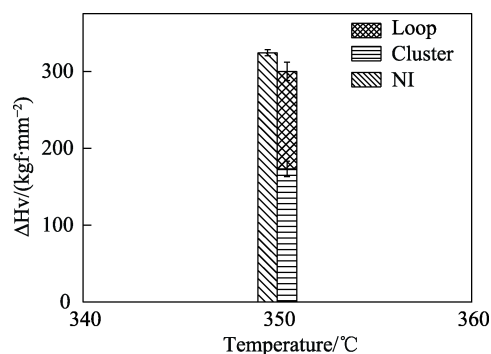


图 5 根据 DBH 模型估算的硬度增量与纳米压痕实际测得的硬度增量的对比

Fig.5 Comparison with the total hardness increment according to the DBH model and the measured hardness increment by nanoindentation

对上述模型结果分析可知, 在 350 °C, 1.5 dpa 时, 辐照后的 FeMnNiSi 合金中的 Mn-Ni-Si 团簇对硬度增量的贡献大于位错环对硬度增量的贡献。虽然 APT 技术可以实现原子级别的分辨率, 但是由于 APT 的探测器效率在 55% 左右 (LEAP 4000 SI), 会导致部分原子无法被收集到。因此, 可能会存在小部分真实存在的小团簇不满足团簇搜索参数, 从而导致团簇数量的下降。同时, TEM 技术也存在分辨率的问题, 不能分辨出一些特别小的位错环。此外, 受到 TEM 样品厚度的限制, 对于位错环的数量及尺寸的统计也存在一定的误差。综上所述, 利用模型估算的硬度增量之和略小于实际测得的硬度增量是合理的。

3 结论

1) 研究发现, 团簇对硬度增量的贡献大于位错环对硬度增量的贡献。

2) 研究证明了使用辐照后的微观结构信息, 通过模型估算后, 得到的硬度增量之和能够反应宏观上辐照硬化的变化。

3) 受制于表征手段分辨率及其他原因, DBH 模型估算出来的硬度增量略小于实际测得的硬度增量。

参考文献:

- [1] ZINKLE S J. Radiation-Induced Effects on Microstructure[M]. Amsterdam: Elsevier, 2020: 91-129.
- [2] MILLER M K, RUSSELL K F. Embrittlement of RPV Steels: An Atom Probe Tomography Perspective[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371(1-3): 145-160.
- [3] MILLER M K, RUSSELL K F, SOKOLOV M A, et al. APT Characterization of Irradiated High Nickel RPV Steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 361(2-3): 248-261.
- [4] SHI J J, ZHAO W Z, WU Y C, et al. Characterization of Proton-Irradiated Chinese A508-3-Type Reactor Pressure Vessel Steel by Slow Positron Beam, TEM, and Nanoindentation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2019, 443: 62-69.
- [5] ZHANG Tian-ci, SCHUT H, LI Zheng-cai, et al. Positron Annihilation and Nano-Indentation Analysis of Irradiation Effects on the Microstructure and Hardening of A508-3 Steels Used in Chinese HTGR[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2018, 55(4): 418-423.
- [6] DING Zhao-nan, ZHANG Chong-hong, ZHANG Xian-long, et al. Post-Irradiation Annealing Behavior of Irradiation Hardening of China Low-Cu RPV Steel[J]. Nuclear Materials and Energy, 2020, 22: 100727.
- [7] FUJII K, FUKUYA K, HOJO T. Effects of Dose Rate Change under Irradiation on Hardening and Microstructural Evolution in A533B Steel[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2013, 50(2): 160-168.
- [8] LI Xiao-hong, LEI Jing, SHU Guo-gang, et al. A Study on the Microstructure and Mechanical Property of Proton Irradiated A508-3 Steel[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2015, 350: 14-19.
- [9] BERGNER F, GILLEMOT F, HERNÁNDEZ- MAYORAL M, et al. Contributions of Cu-Rich Clusters, Dislocation Loops and Nanovoids to the Irradiation-Induced Hardening of Cu-Bearing Low-Ni Reactor Pressure Vessel Steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 461: 37-44.
- [10] MONNET G. Multiscale Modeling of Irradiation Hardening: Application to Important Nuclear Materials[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 508: 609-627.
- [11] MAO L J, YANG J C, YANG W Q, et al. Introduction of the Heavy Ion Research Facility in Lanzhou (HIRFL)[J]. Journal of Instrumentation, 2020, 15(12): T12015.
- [12] ASTM E521—96(2003), Standard Practice for Neutron

- Radiation Damage Simulation by Charged-Particle irradiation[S].
- [13] FISCHER-CRIPPS A C. Nanoindentation Instrumentation[M]. New York, NY: Springer New York, 2011: 199-211.
- [14] THOMPSON K, LAWRENCE D, LARSON D J, et al. In Situ Site-Specific Specimen Preparation for Atom Probe Tomography[J]. Ultramicroscopy, 2007, 107(2-3): 131-139.
- [15] STYMAN P D, HYDE J M, WILFORD K, et al. Quantitative Methods for the APT Analysis of Thermally Aged RPV Steels[J]. Ultramicroscopy, 2013, 132: 258-264.
- [16] GAULT B, MOODY M P, CAIRNEY J M, et al. Atom Probe Microscopy and Materials Science[M]. New York, NY: Springer New York, 2012: 299-311.
- [17] MILLER M K, PAREIGE P, BURKE M G. Understanding Pressure Vessel Steels: An Atom Probe Perspective[J]. Materials Characterization, 2000, 44(1-2): 235-254.
- [18] EDMONDSON P D, MILLER M K, POWERS K A, et al. Atom Probe Tomography Characterization of Neutron Irradiated Surveillance Samples from the R. E. Ginna Reactor Pressure Vessel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 470: 147-154.
- [19] TALLER S, JIAO Zhi-jie, FIELD K, et al. Emulation of Fast Reactor Irradiated T91 Using Dual Ion Beam Irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 527: 151831.
- [20] DUBINKO V I, KOTRECHKO S A, KLEPIKOV V F. Irradiation Hardening of Reactor Pressure Vessel Steels Due to the Dislocation Loop Evolution[J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2009, 164(10): 647-655.
- [21] YANG Yi-tao, ZHANG Chong-hong, DING Zhao-nan, et al. A Correlation between Micro- and Nano-Indentation on Materials Irradiated by High-Energy Heavy Ions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 498: 129-136.
- [22] WELLS P. The Character, Stability and Consequences of Mn-Ni-Si Precipitates in Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels[D]. Santa Barbara: University of California, 2016:158-159.