

氧化物粒子弥散强化的合金中界面对高温氦脆的抑制机理研究

张崇宏, J. S. Jang, 杨义涛, 宋银, 孙友梅, H. D. Cho, 金运范

中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353, South Korea

E-mail: c.h.zhang@impcas.ac.cn

2007-10-19 收稿, 2008-03-20 接受

国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10376039)、韩国科学技术联合会访问学者交流计划资助项目

摘要 探讨了在 $0.5T_m$ (T_m 为材料熔点) 温度附近一种氧化物粒子弥散强化的铁基合金中惰性气体离子辐照引起的组织结构变化. 实验利用高能 ^{20}Ne 离子辐照材料样品至 3 个剂量水平. 借助透射电子显微镜发现, 即使在最高辐照剂量, 材料的晶界处也没有发生空洞的加速生长, 显著区别于相同辐照条件下传统铁基合金的组织结构变化. 这个特点反映出氧化物粒子弥散强化合金具有在高温和高氦产生率的苛刻环境中(诸如在聚变堆内部)使用的潜力. 晶界处空洞生长的抑制效应可归因于材料晶粒内部高密度的氧化物纳米颗粒的界面对惰性气体原子的有效俘获和对辐照缺陷的回复作用.

关键词

氧化物弥散强化合金
高能离子
辐照
氦脆
氦泡

惰性气体原子氦(Helium)在金属中具有很低的溶解度(远低于百万分之一原子比浓度)和很小的间隙位扩散能(约 0.15 eV), 易于在空位集团、相界、晶界处俘获、聚集、析出, 形成氦泡(helium bubbles). 当高浓度的氦被引入金属材料内部时, 会导致材料宏观性能的严重下降, 例如, 高温下($0.33T_m$ 以上, T_m 为材料熔点)材料晶界处氦泡的生长引起的晶界型脆化、空洞肿胀的提前发生、材料表面起皮、剥落, 以及铁素体合金延/脆转变温度上升等^[1,2]. 氦在金属中的这些效应尤其关系到核能领域的多种场合材料的使用寿命; 例如, 核燃料中的 α 衰变、散裂中子源的靶材中由高能质子引起的(p, α)反应、核聚变反应堆中第一壁材料受逃离等离子体区的 α 粒子的轰击以及由高能聚变中子引起的(n, α)反应等, 都会造成材料中高浓度氦的积累. 澄清材料中氦的积累对微观结构和宏观性能的影响以及发展相应的抗氦脆材料对核能工业民用和军用两方面具有重要意义.

在金属材料中掺杂高浓度的氧化物纳米粒子的尝试最初旨在提高金属材料的高温抗蠕变性能^[3];

后来的研究发现这类由氧化物粒子弥散强化的合金(oxide-dispersion-strengthened alloys, 即ODS合金)其抗辐照性能也显著增强, 因此ODS合金在核能领域得到越来越多的关注; 加之ODS铁基合金具有高的导热率、低的热膨胀率等特性, 使其成为用于制造诸如快堆和超临界水堆的燃料包壳或聚变堆第一壁的候选结构材料^[4,5]. 近年来有关ODS铁基合金研究的主要进展表现在: 力学性能各向异性得到改善, Ti, Zr和Hf等元素的掺杂对铀氧化物粒子的调制作用以及Al掺杂对合金抗腐蚀性能的增强作用等得到进一步澄清^[6,7]. 在辐照效应研究方面, 已有离子双束辐照实验的报道(采用Fe离子/He离子双束, 材料的撞出损伤达到 60 dpa (dpa为displacement per atom的缩写, 表示平均每个材料原子被撞离的次数), 引入氦的浓度达到 260 at.ppm(百万分之一原子比浓度), 辐照时样品温度保持在 650 °C 高温, 该实验反映出ODS铁基合金较奥氏体钢具有更强的抑制空洞肿胀的能力^[8]).

鉴于目前很少见到有关这类材料中高浓度氦的引入导致氦脆的专门研究报道, 我们开展了本项研

究, 利用高能离子加速器在一种商用 ODS 铁基合金和作为对比的一种铁素体/马氏体钢中引入不同浓度的惰性气体原子, 研究了材料中惰性气体泡生长行为的特点.

1 实验

实验采用的 ODS 铁基合金为商用 MA956(INCO 公司提供), 其成分如表 1 所示. 材料经过了机械冶金、热挤出和在 1330 °C 的退火工艺. 沿热挤出方向切制了尺寸 13 mm × 6 mm、厚度 0.3 mm 的样品. 作为对比, 辐照实验也采用一种商用低活化铁素体/马氏体钢(T92B, 主要成分 9Cr-2W-0.4Mo-0.4Mn-0.2V), 该材料经过了热轧、1060 °C 正火和 780 °C 回火处理.

表 1 实验采用的 ODS 合金的主要化学成分(质量百分数)

Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Al	Y ₂ O ₃
Bal	0.02	0.04	0.10	19.4	0.05	0.38	4.80	0.51

辐照前所有样品的表面经过机械研磨和电化学抛光处理. 辐照实验是在兰州重离子加速器国家实验室的分离扇回旋加速器(HIRFL-SFC)辐照终端完成的. 由于Ne在金属中具有与He相似的迁移和聚集行为^[9]而其原子撞出截面大于He离子, 实验采用高能Ne离子(122 MeV能量的 ²⁰Ne⁷⁺离子), 以模拟He的行为同时引入较高的离位损伤. 根据蒙特-卡罗方法模拟程序SRIM96^[10]估算, 这种离子在样品材料中的射程约为 31 μm, 在射程末端附近存在一个离位损伤峰. 样品在 570 °C 温度被辐照至 3 个依次增加的离子通量 6.25×10^{15} , 3.13×10^{16} 和 6.25×10^{16} ions/cm², 根据SRIM96 估算, 相应的离位损伤峰值/Ne原子浓度峰值依次为 1 dpa/1200 at.ppm, 5 dpa/6000 at.ppm, 10 dpa/12000 at.ppm. 离位损伤峰处的离位速率为 0.5 dpa/h. 辐照实验主要参数见表 2.

表 2 高能 Ne 离子(122 MeV)辐照实验主要参数

温度/°C	离子通量/ions·cm ⁻²	dpa 峰值	C _{Ne} 峰值(原子百分数)
570	6.25×10^{15}	1	0.12
	3.13×10^{16}	5	0.60
	6.25×10^{16}	10	1.2

辐照过程样品温度是由固定在样品加热台边缘的一组热偶检测的; 正式辐照前安排了在束温度标定实验, 利用另一组热偶测量了样品表面和加热台边缘的热偶温度读数的差别. 辐照实验中有意控制束流强度以减小束流加热效应.

将经过辐照的样品在 NiCl₂ 和 NiSO₄ 溶液中电镀增厚使表面沉积一层厚 1.5 μm 致密的镍镀层, 然后用低速圆锯切得截面样品, 再利用机械研磨、离子减薄步骤获得适于透射电子显微镜分析的薄区, 其中在离子减薄阶段, 使用了 Gatan 691 精密离子束减薄机(PIPS), 控制离子入射掠角小于 4° 以避免附加的辐照损伤. 在一台 JEOL 2000FX 透射电子显微镜上观察了每个被辐照的样品; 有些样品在一台场发射型 Tecnai F30 S-TWIN 透射电镜(具有 STEM 功能)上做了分析.

2 结果与讨论

ODS MA956 样品的显微组织主要由较大的铁素体晶粒组成(约 20 μm), 晶粒内部含高浓度的氧化物粒子, 尺寸在 8~80 nm 范围(图 1). 由电子显微镜照片结合汇聚束电子衍射花样(CBED)可以统计得到氧化物粒子的平均尺寸 15 nm, 数密度约 8×10^{14} cm⁻³. 利用透射电子显微镜的 EDS 能谱附件测到纳米粒子中一般富集 Y, Al 和 O 元素; 对较大粒子的选区电子衍

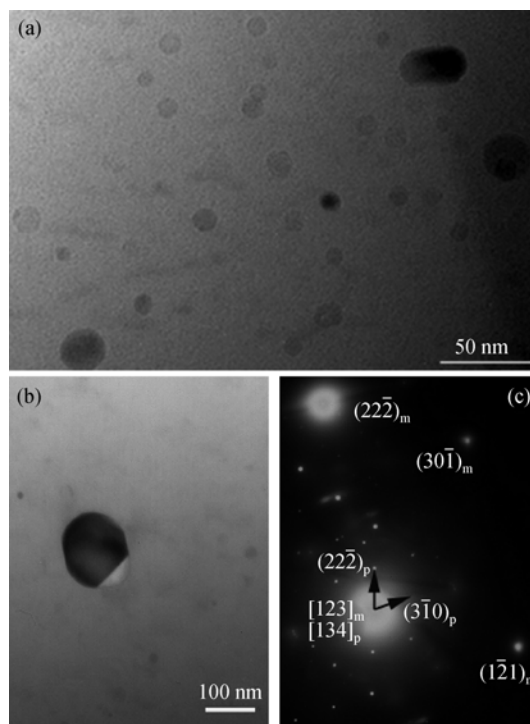


图 1 ODS MA956 未辐照区域氧化物纳米粒子

(a) STEM 模式下明场质量衬度像, 氧化物粒子由于含重元素 Y 而显示较深的衬度; (b) 一个较大尺寸的氧化物粒子的明场衍射衬度像; (c) 选区电子衍射花样, 显示该颗粒具有体心立方结构射(SAD)分析和对较小颗粒的高分辨成像表明氧化

物粒子主要有 3 种晶体结构, 即 bcc 晶型(Y_2O_3 的稳定结构)、YAG (Y-Al-O 石榴石结构)和四方 YAT 结构 (Y-Al-O 的亚稳相)。

未辐照区域中少量氧化物粒子表面有小气泡附着, 可能是由机械冶金过程气氛中的 Ar 渗入引起。在低剂量辐照样品中没有发现明显的结构变化, 但中等剂量辐照样品中损伤峰值区域观察到高密度的气泡和空洞, 其尺寸随剂量的增加而增加。在高浓度惰性气体注入情形, 气泡和空洞中一般都包含惰性气体原子; 两者差别在于气泡尺寸较小, 并由于内部压力较大而呈球形; 而空洞是由气泡生长而来, 尺寸较大, 内部压力因素的作用降低, 往往呈多面体。就本项研究的目的而言, 一个感兴趣的结果是, 即便在最高剂量我们没有观察到 ODS 合金内部晶界处气泡/空洞的加速生长(如图 2(a)所示); 而在相同高剂量辐照的对比样品铁素体/马氏体钢中观察到在原奥氏体晶界(prior Austenitic grain-boundary)尤其在晶界交汇处气泡/空洞显著的加速生长, 导致尺寸达到 200 nm 的大空洞的形成(图 2(b)), 在马氏体板条中也观察到气泡的优先形核。

由于本实验最高剂量引入的惰性气体峰值浓度 (12000 at.ppm Ne) 相当于聚变堆运行 50 年后第一壁材料中氦的积累量, 而辐照温度 570 (0.5 T_m 附近) 是氦泡生长显著发生的温度。这个结果反映出 ODS 铁基合金较铁素体/马氏体钢具有经受长期高温高 He 产生率环境的更大潜力。透射电子显微镜结果也反映出, 造成这种差异的主要原因可能是, ODS 铁基合金中弥散分布的氧化物纳米粒子的界面能够有效俘获引入到晶粒内部的 Ne 原子, 从而有效抑制了 Ne 原子向晶界的输运。晶粒中氦原子的有效俘获中心主要包括氦泡/空洞自身和各类界面, 而在氦泡充分形成之前(相应于实际辐射环境材料使用的前、中期)各类界面则是主要的俘获中心。本实验在较低剂量区域, 的确观察到惰性气体泡优先在氧化物纳米粒子界面处形成, 如图 3 所示, 并且界面所处一些低指数晶面如(110)、(121)等的位置为惰性气体泡的形核提供了适宜位置。前人和我们的观察也得到氧化物纳米粒子与基体之间存在一定的位向关系, 符合 Kurdjumov-Sachs 关系^[11], 这种位向关系可以减小界面处的错配, 降低系统能量。处于低指数面的界面为惰性气体泡的形核生长提供了较多的自由体积; 由

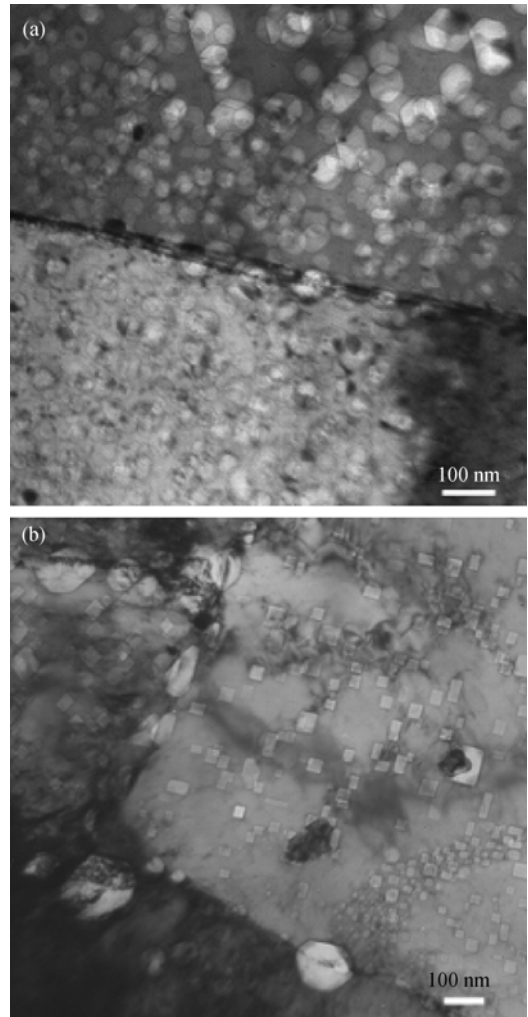


图 2 高能 Ne 离子辐照至最高剂量的两种样品的损伤峰区域晶界处气泡/空洞的明场欠焦像

(a) ODS 铁基合金样品; (b) T92B 铁素体/马氏体钢样品, 其中气泡一般较小而呈球形, 空洞经过充分生长尺寸较大而呈多边形。注意仅仅在(b)铁素体/马氏体钢的晶界处观察到气泡的优先长大

实验数据可以估计 Ne 原子在氧化物粒子表面的解离能不低于 3 eV。

为理解 ODS 合金中弥散的氧化物粒子提供的界面对惰性气体原子向晶界处输运的抑制作用, 我们基于氦原子向晶界的弹道输运模型得到晶粒内部的氦原子能够到达晶界的比例的简单估算公式^[12]

$$N_{\text{He}}^{\text{GB}} / N_{\text{He}}^{\text{tot}} = 1 - \frac{1}{2} \pi \bar{r}_t^2 N_t X, \quad (1)$$

其中 $\bar{r}_t$, N_t 分别为晶粒内部氦的俘获中心的有效俘获半径和密度, X 为晶粒中心与晶界的平均距离。这里假设俘获中心在晶粒内部是均匀分布的。

首先考虑作为对比样品的传统铁素体/马氏体合

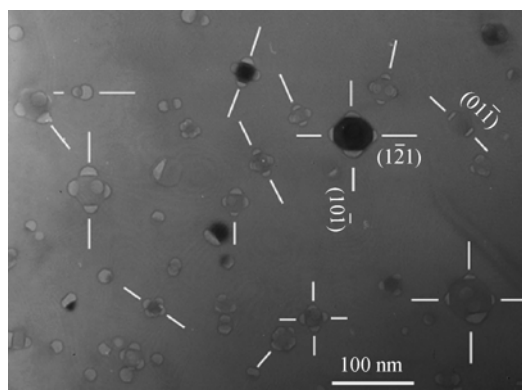


图 3

高能 Ne 离子辐照至最高剂量的 ODS 合金样品中损伤峰之前的区域惰性气体泡在氧化物粒子界面的优先形核, 透射电镜欠焦明场像。图中衬度较深的氧化物粒子处于满足布拉格衍射条件的取向, 白线标出气泡形成位置轴向。晶面指数表示气泡形成位置的主要轴向所在的垂直晶面

金情形(不含氧化物纳米粒子), 晶粒内部氦泡自身是氦原子主要的有效俘获中心。根据氦泡形核生长的经典模型^[13], 氦泡的形核在氦注入的初期(约几个 at.ppm 氦浓度)就迅速发生并趋于饱和, 而氦泡的生长在形成初期由于内部极高压力(GPa 量级), 会经历缓慢的增长过程; 直到达到一个临界尺寸, 内部压力的制约因素降低, 此后才能持续吸收热空位和氦原子而加速生长^[14,15], 或同时经由迁移合并机制而生长^[13]。该临界尺寸取决于晶粒内原有位错密度等多种因素, 在本实验情形小于 1 nm。如果取 r_c 为 1 nm, N_c 取实验所测惰性气体泡/空洞密度 $7.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 晶粒尺寸取 10 μm , 那么依(1)式估算得到到达晶界的氦原子比例高达 90%, 说明氦泡在进入加速生长阶段之前不能有效抑制氦原子向晶界的输运。由(1)式可知, 如果使这个比例降低为 0, 需要氦泡半径增至 10 nm 以上, 相应于注入氦的浓度高于 1000 at.ppm 情形。这个比例说明, 在引入氦的前中期多数氦原子有可能迁移到晶界, 从而在高浓度氦注入情形不能有效抑制晶界处的氦泡形核和快速生长。

而在 ODS 铁基合金情形, 由于晶粒内部高密度氧化物纳米粒子预先存在, 从氦的引入初始能够有效俘获氦原子。这里可以分别取 r_c , N_c 为氧化物粒子平均直径和密度(15 nm, $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), 则依(1)式得到到达晶界的氦原子比例接近 0, 说明 ODS 铁基合金中从氦原子引入的初始阶段氦向晶界的输运能够得到有效的抑制。

表 3 列出了实验测得的两种合金的辐照损伤峰区

惰性气体泡和空洞的密度、平均尺寸以及由此得到的空洞肿胀率(即气泡和空洞的总体积与基体体积之比); 其中气泡/空洞的数密度是由汇聚束衍射成像方法(CBED)所获得的 K-M 花样所得气泡/空洞所在区域的箔样厚度^[16], 结合由电子显微镜照片所得到的气泡/空洞的面密度数据得到的。可见, 在同一剂量, ODS 合金中的空洞肿胀率低于 T92B 铁素体/马氏体钢中的一半, 说明 ODS 合金中氧化物纳米粒子不仅有效抑制了惰性气体原子向晶界的输运, 还显著抑制了惰性气体泡的生长。这个结论与双束离子束辐照实验的结论是一致的^[8]。这种抑制作用可归于两个可能的原因: 其一, 氧化物纳米粒子限制了基体中位错的活动性, 减小了位错对自间隙原子的吸收效率, 从而限制了惰性气体泡经由位错偏置驱动机制(dislocation bias driven growth)的生长^[8,14]; 其二, 氧化物纳米粒子与材料基体的界面可能是一种中性吸收心, 能够同时强烈俘获自间隙原子和空位, 并促使这两种点缺陷在界面处的复合, 从而减少惰性气体泡俘获热空位的几率。关于前一机制有一些实验证据; 而有关后一机制的探讨尚未见诸报道; 基于界面电子结构的计算和进一步实验研究将对了解氧化物粒子的界面与点缺陷和氦原子的相互作用是很有意义的。进一步的实验研究, 还需要利用高能加速器在材料中约 100 μm 的深度范围均匀引入惰性气体离子, 研究材料宏观延展性的变化, 与显微结构的结果相比照。这是我们目前准备中的实验内容。

表 3 在两个不同剂量两种合金中气泡/空洞的参数比较

	数密度/ cm^{-3}		平均有效直径/nm		空洞肿胀率/%	
	5 dpa	10 dpa	5 dpa	10 dpa	5 dpa	10 dpa
MA956	2.2×10^{15}	1.2×10^{15}	20	30	0.5	2.2
T92B	6.0×10^{14}	7.0×10^{14}	26	48	1.0	4.8

3 结论

本工作对比研究了一种氧化物纳米粒子强化的铁基合金(即 ODS 铁基合金)和一种由传统方法制备的铁素体/马氏体钢在高温、高惰性气体产生率的辐照条件下显微结构的变化, 发现 ODS 铁基合金中晶界处惰性气体泡的生长显著慢于传统铁素体/马氏体钢情形, 反映出 ODS 铁基合金较传统的铁素体/马氏体钢更具有抗高温氦脆的潜力。ODS 铁基合金的这个优点可归于晶粒内部弥散分布的氧化物纳米粒子的界面对惰性气体原子强的俘获作用。

致谢 感谢兰州重离子加速器国家实验室提供了高能 Ne 离子辐照条件, 也感谢 HIRFL-SFC 运行组人员和中国科学院近代物理研究所材料研究组其他同事在辐照实验中提供的帮助。

参考文献

- 1 Ullmaier H. Introductory remarks-Helium in metals. *Radiat Eff*, 1983, 78: 1—10
- 2 王佩璇, 李玉璞, 倪然夫, 等. 金属中氦的特性及不锈钢氦脆问题. *核科学与工程*, 1989, 19(2): 119—130
- 3 Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metall Trans*, 1970, 1: 2943—2951
- 4 Ukai S, Nishida T, Okada H, et al. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for FBR core application (I). *J Nucl Sci Technol*, 1997, 34(3): 256—263
- 5 Klueh R L, Shingledecker J P, Swindeman R W, et al. Oxide dispersion strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. *J Nucl Mater*, 2005, 341: 103—114[[doi](#)]
- 6 Ukai S, Mizuta S, Yoshitake T, et al. Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *J Nucl Mater*, 2006, 283: 702—706[[doi](#)]
- 7 Kimura A, Cho H S, Toda N, et al. High burnup fuel cladding materials R&D for advanced nuclear systems: nano-sized oxide dispersion strengthened steels. *J Nucl Sci Technol*, 2007, 44: 323—328[[doi](#)]
- 8 Kim I S, Hunn J D, Nashimoto N, et al. Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe⁺ ion irradiation with simultaneous helium injection. *J Nucl Mater*, 2000, 280: 264—274[[doi](#)]
- 9 Marochov N, Goodhew P J. A comparison of the growth of helium and neon bubbles in nickel. *J Nucl Mater*, 1998, 158: 81—86[[doi](#)]
- 10 Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Vol.1. New York: Pergamon Press, 1984
- 11 Klimiankou M, Lindau R, Möslang A. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 347—351[[doi](#)]
- 12 Trinkaus H. On the modeling of the high-temperature embrittlement of metals containing helium. *J Nucl Mater*, 1983, 118: 39—49[[doi](#)]
- 13 Singh B N, Trinkaus H. An analysis of the bubble formation behavior under different experimental conditions. *J Nucl Mater*, 1992, 186: 153—165[[doi](#)]
- 14 Lee E H, Mansur L K. Unified theoretical analysis of experimental swelling data for irradiated austenitic and ferritic/martensitic steels. *Metall Trans A*, 1990, 21: 1021—1035
- 15 张崇宏, 陈克勤, 王引书, 等. 金属材料中氦的扩散与氦泡的形核生长研究. *原子核物理评论*, 2001, 18(1): 50—55
- 16 Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, 1996. 321—323