引用格式: 田震, 李聪聪, 吴渊, 等. 核结构材料用多主元合金辐照损伤的研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(1): 1-15.
TIAN Zhen, LI Congcong, WU Yuan, et al. Research progress in multiprincipal element alloys for nuclear structure materials on irradiation damage[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1): 1-15.

核结构材料用多主元合金辐照损伤的研究进展

Research progress in multiprincipal element alloys for nuclear structure materials on irradiation damage

田震, 李聪聪, 吴渊*, 吕昭平

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

TIAN Zhen, LI Congcong, WU Yuan*, LYU Zhaoping

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 开发具有优异综合性能核反应堆结构材料是核能发展的基础, 并且是长期以来制约核能推广的难点之一。多主元合金 (multiprincipal element alloys, MEAs) 因具有良好的抗辐照性能、力学性能而被认为是先进反应堆结构材料的候选材料, 为新型抗辐照材料的设计开辟了广阔空间。近年来, 有关多主元合金在辐照损伤方面的研究多试图揭示多主元合金一些因素和特性对辐照过程中缺陷形成与演变的影响。例如: 主元种类和数目、主元浓度、晶格畸变、化学短程序等。尽管现有的一些研究结果表明以上因素可以提高多主元合金抗辐照损伤能力, 但是在不同辐照条件下, 以上因素对多主元合金中缺陷形成和演变的影响机制存在较大差异, 难以得出普适性的结论。本文围绕 FCC 和 BCC 系两类多主元合金的辐照肿胀、氦泡形成、辐照诱导元素偏析和相变、辐照硬化四方面内容, 综述了近年来多主元合金在辐照损伤方面的研究进展, 总结了多主元合金提高抗辐照性能的作用机制, 并在此基础上对核电结构用多主元合金的未来研究方向做出了展望, 包括短程序调控、高熵陶瓷、增材制造、高通量结合机器学习加速材料开发等。最后指出必须从合金成分设计的角度出发, 基于材料服役的实际环境来设计新型抗辐照多主元合金。

关键词: 多主元合金; 高熵合金; 核结构材料; 辐照损伤; 成分设计; 抗辐照机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000600

中图分类号: TL341 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0001-15

Abstract: The development of nuclear reactor structural materials with excellent comprehensive performance is the basis of nuclear energy development, and it is one of the difficulties that have long restricted the promotion of nuclear energy. Multiprincipal element alloys (MEAs) have been recognized as candidate materials for advanced reactor structural materials due to their good irradiation resistance and mechanical properties, which has expanded a broad space for the design of new radiation-resistant materials. In recent years, the research on the irradiation damage of multiprincipal element alloys has tried to reveal the influence of some factors and characteristics of multiprincipal element alloys on the formation and evolution of defects in the irradiation process. For example, the type, number and concentration of alloying elements, lattice distortion, chemical short range order, etc. Although some existing research results show that the above factors can improve the resistance of multiprincipal element alloys to irradiation damage, under different irradiation conditions, the influence mechanism of the above factors on the formation and evolution of defects in multiprincipal element alloys is quite different, and it is difficult to draw generalization conclusions. Focusing on the four aspects of irradiation swelling, helium bubble formation, irradiation-induced element segregation and phase transition, irradiation hardening of FCC and BCC systems. The research progress of multiprincipal element alloys in irradiation damage in recent years was reviewed, the mechanism of action of multiprincipal element alloys to improve radiation resistance was summarized. And based on this, the future research directions for multiprincipal element alloys used in

nuclear power structures were prospected, including tuning short-range order, high-entropy ceramics, additive manufacturing technology, accelerating development of new materials by integrating high-throughput computing with machine learning, *etc.* Finally, it is pointed out that new radiation-resistance MEAs must be designed based on the actual environment of material service from the perspective of composition design.

Key words: multiprincipal element alloys; high-entropy alloys; nuclear structure material; irradiation damage; composition design; irradiation resistance mechanism

作为稳定高效的清洁能源,核能在全球电能领域的地位日渐凸显^[1]。而反应堆结构材料是核电站安全运行的基础,对反应堆系统的安全性、可靠性以及运行寿命起着至关重要的作用。反应堆结构材料的服役环境十分复杂,除了要满足抗辐照性能,还应该满足一些其他的性能指标,例如:低的中子吸收截面;材料为低活性材料,半衰期短,放射性小;优异的耐腐蚀性;优异的力学性能;良好的加工性能和焊接性能等。目前正在使用和研究的用于轻水反应堆和第四代裂变堆的代表性材料主要有锆合金、镍基高温合金、奥氏体不锈钢、铁素体/马氏体钢等^[2]。但这些材料都在不同程度上存在一些问题亟待解决。最近的研究结果表明,氧化物弥散强化(oxide dispersion-strengthened, ODS)钢和SiC复合材料具有优异的抗辐照性能^[3-6]。但ODS钢制备工艺复杂,成本较高,而SiC复合材料价格昂贵,工艺不成熟,且陶瓷焊接性能较差,限制了其在核电站中的应用。此外,纳米材料,如纳米晶材料、多层纳米材料和纳米泡沫也显示出优异的抗辐照性能。然而在高温辐照条件下材料的稳定性问题是限制其在核电领域应用的关键^[3,7]。

近年来,多主元合金(multiprincipal element alloys, MEAs)作为一种新型的合金材料已逐渐成为金属材料领域研究的热点^[8-10]。与含有一种或两种主要元素的传统合金不同,MEAs通常含有5~13种合金元素以等原子比或近等原子比(5%~35%)混合形成单相固溶体^[11]。MEAs打破了传统合金的设计理念,聚焦在由多种元素混溶组成的合金体系,这种独特的成分设计使得MEAs具有一些有别于传统合金的特点,如高熵效应、大的晶格畸变、缓慢扩散效应、“鸡尾酒”效应等。MEAs特有的性质会影响辐照过程中缺陷的形成和演化过程,进而影响合金的辐照响应。另外,MEAs成分设计空间广,成分可调区间大,可使MEAs具有优异的综合性能,使其有望在高温、高辐照剂量、强氧化腐蚀的环境中服役,是极具潜力的核反应堆结构材料的候选材料。本文将综述FCC系和BCC系两类典型MEAs在抗辐照方面的研究现状,主要针对辐照肿胀、氦泡形成、辐照诱导元素偏析和相

变、辐照硬化等问题讨论多主元合金抗辐照损伤的理论机制,并展望MEAs抗辐照未来的研究热点。

1 多主元合金的辐照损伤效应

反应堆结构材料在辐照条件下受到辐照粒子(中子、电子、离子等)与材料本身原子的相互作用,使得材料内部产生辐照缺陷和微观结构变化,导致材料性能恶化。辐照环境下材料面临的主要问题有体积肿胀、辐照硬化和脆化、辐照蠕变、高温氢脆、辐照诱导相变或辐照诱导元素偏析等。反应堆在服役工况下面临的五大挑战对其安全性和可靠性造成了严重影响^[12-13]。在辐照条件下,入射的高能粒子(中子、离子、电子等)进入材料中,与晶格阵点上的原子发生碰撞,原子会获得高能粒子的一部分能量,如果获得的能量大于其离位阈能时,原子就会离开其原来的阵点位置成为间隙原子,称之为初级碰撞原子(primary knock-on atom, PKA),并在原来的阵点位置留下一个空位。如果PKA获得的能量足够大,就会继续与其他阵点上的原子发生碰撞,如果此时阵点上的原子所获能量仍高于其离位阈能,则也会离开原来阵点位置,成为次级碰撞原子,继续产生空位。以上过程持续进行直至最后一个被碰撞原子所获能量低于其本身的离位阈能。上述的过程称为级联碰撞,是一个不断产生间隙原子和空位的过程。这些点缺陷在一定温度下迁移、聚集、复合、湮灭,会形成多种介观尺度的缺陷团簇,如空位团簇大量聚集形成尺寸较大的空洞,间隙原子聚集形成间隙位错环等^[12]。

2 多主元合金的辐照损伤响应

2.1 辐照肿胀

辐照肿胀的产生主要是由辐照空洞引起的,其次还有氦泡。在 $(0.3 \sim 0.6)T_m$ (T_m 为合金熔点温度)温度区间内,辐照产生的空位和空洞会导致材料发生体积肿胀,降低材料的性能^[14-15]。实际上,自多主元合金概念提出以后,针对其抗辐照肿胀的研究就一直是

热点。

Lu 等^[16]对比研究了一元到五元等原子比 MEAs 在 773 K 不同辐照剂量下的缺陷演变行为。在两种辐照剂量下,随着合金主元数增加,空洞的尺寸和位置分布均发生了明显的变化。MEAs 产生的空洞存在于一定的深度范围内,且尺寸和密度与其他合金相比均有大幅度降低,其结果表明 MEAs 具有优异的抗辐照肿胀的能力。Jin 等^[17]也研究了 MEAs 在离子辐照条件下,体积肿胀率与主元数的关系。结果发现随着主元数增加,辐照肿胀率呈现降低的趋势,这表明高熵效应在 MEAs 抗辐照肿胀方面具有重要的影响。Zhang 等^[18]对比了 MEAs FeCoNiCrMn 与一些传统合金如 316 不锈钢以及其他中熵合金的抗辐照肿胀性能,在 500 °C, 60 dpa 辐照条件下,MEAs FeCoNiCrMn 和 FeCoNiCr 的肿胀率远远低于 316 不锈钢和 FeCr₁₅Ni₁₆ 合金,MEAs 表现出优异的抗辐照肿胀性能。

辐照肿胀受辐照温度和剂量的双重影响,如 NiCoFeCr 合金在 50 dpa 的辐照剂量下具有良好的抗辐照肿胀能力,但是当剂量提高到 86 dpa 及以上时,在辐照影响区会出现尺寸较大的空洞,辐照肿胀率急剧增大。当剂量达到 250 dpa 时,辐照肿胀率高达 10%,辐照空洞尺寸超过 200 nm^[19]。Kumar 等^[20]对 27Fe28Ni27Mn18Cr MEAs 以及两种奥氏体钢 Fe-Cr-Ni 和 Fe-Cr-Mn 的抗辐照肿胀性能进行了研究,在室温至 700 °C 范围内,对三种合金进行了 0.3~10 dpa 中等剂量的 Ni 离子辐照实验。一般来说,在 450~700 °C 和 10 dpa 的辐照条件下,传统奥氏体钢产生的空洞密度在 10²⁰~10²² m⁻³ 数量级上,肿胀率约为 0.1%~2.5%^[19,21-22]。但是在上述 27Fe28Ni27Mn18Cr MEAs 中却没有产生任何辐照空洞,其抗辐照肿胀能力远超传统奥氏体钢。因为 Fe, Cr, Mn, Ni 四种元素中, Ni 的扩散系数最小,所以当 Ni 含量较高时,合金中的有效空位扩散系数增大,有效降低了空位形核率^[23],但不可能完全抑制空洞的产生,由此可得 27Fe28Ni27Mn18Cr MEAs 独特的高熵效应、缓慢扩散效应等在提高其抗肿胀能力方面起到了重要的作用。

通常认为,高密度的位错网络可以作为捕获由级联碰撞产生的点缺陷的陷阱,加速空位与间隙原子的复合,从而有效降低肿胀率。但是相关研究得出的结论与此相悖。Lu 等^[24]研究了 NiCoFeCrPd MEAs 中位错对辐照的影响。在辐照前利用纳米压痕在深度远超辐照影响区的范围内通过变形引入高密度的位错,然后使用 Ni²⁺ 在 853 K 下辐照,高密度的预先存在的位错导致肿胀加速,而不是增强缺陷湮没从而抑制辐照肿胀。值得注意的是,压痕未影响区域的空洞分

布要比压痕影响区更深,在未做纳米压痕的样品中,一定数量的空位从辐照损伤区逸出,在更深的区域形成尺寸更小的空洞,而在施加纳米压痕的样品中,所有空位都分布在辐照损伤区,这表明预先引入的位错可以有效防止空位团簇向更深的区域迁移。Garner 团队^[25-26]也提出过在 FCC 和 BCC 合金中冷加工会加速体积肿胀。Leffers 等^[27]也曾发现,随着纯 Cu 冷变形程度的增大,空洞的密度和肿胀率会迅速增加。位错对间隙原子有较强的吸引作用,可以阻止间隙原子进行复合和空位长程扩散,因此预先引入的位错会加速空洞的形成^[24]。

Fan 等^[19]通过调控 NiFeCoCr MEAs 中的化学不均匀性来控制元素的扩散和缺陷的演变过程,起到提高 NiFeCoCr MEAs 抗辐照肿胀能力的作用。在相对较低的剂量下(16 dpa 和 54 dpa)时,空洞主要形成在辐照损伤区之外,峰值损伤区的空洞形成被抑制。然而,随着剂量的进一步增加(86~250 dpa),在峰值损伤区出现明显的空洞增长。密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算结果表明^[28], Fe/Cr 的迁移能要低于 Ni/Co,更容易发生扩散,导致辐照影响区空洞附近富集 Ni/Co,贫 Fe/Cr,而辐照未影响区恰恰相反。还有研究表明^[29],在富 Fe/Cr 的合金中,空位扩散更快,更容易形成空洞,简言之, Fe/Cr 富集区可作为空位扩散的“快速通道”。这种元素偏析导致辐照影响区空洞生长被抑制,空位扩散到损伤区外并形成尺寸较小的空洞。在高辐照剂量下,位错的演变与元素的不均匀性共同作用使空位的扩散更加迅速。一方面,随着剂量的增加,更多的 Ni/Co 在位错和空洞周围累积,元素的偏析导致材料局部化学不均匀性更加明显。另一方面,位错运动在起作用,位错运动扫过更多的间隙原子和间隙团簇。由于位错主要以间隙型位错为主,位错通过向自由表面逃逸减少了基体中间隙原子的总数。这两种效应都会导致离子损伤区空位过饱和,从而造成空洞快速增长。

Su 等^[30]同样利用局域化学不均匀性提高 MEAs 的抗辐照肿胀能力。在 Cantor 合金(FeCoNiCrMn)中掺杂 C, N 小原子,在增大合金晶格畸变的同时,形成局域化学有序(local chemical order, LCO)结构以及成分波动。与 Cantor 合金相比,掺杂小原子后合金的辐照肿胀率至少降低了一个数量级(Cantor 合金为 0.2%, NiCoFeCrMn-CN 为 0.015%),说明空洞的形成被明显抑制。形成 LCO 在一定程度上抑制辐照肿胀的因素是多方面的,可从介观结构和能量两方面进行理解。首先,增大的晶格畸变与原子尺度的化学成分波动降低了点缺陷的扩散速率,使得空洞形成的过

程被延迟。同时增大了间隙原子与空位复合的概率,降低了残余缺陷浓度并最终抑制肿胀发生。张富祥团队^[31-32]的研究结果表明,中熵合金 NiCoCr 中的局部晶格畸变主要是由 LCO 引起,而非原子尺寸错配造成。其次,从能量势垒角度,相关研究表明,LCO 可以改变能带结构,提高位错运动的势垒,阻碍位错运动^[33-36]。类似地,LCO 也会提高点缺陷扩散的激活能,所以一些低能量的缺陷扩散被抑制,并且限制了点缺陷的长程扩散。辐照时 LCO 的作用与反相畴界类似,缺陷团簇扩散时受 LCO 的影响,需要频繁改变方向以寻求迁移能最小路径。Zhang 等^[37]在 CoCrNi 中熵合金中也得出了类似的结论,即 LCO 增加了点缺陷扩散的能垒,降低了点缺陷迁移率,增加了间隙原子和空位复合的概率,提高辐照耐受性。Deng 等^[38]的研究结果同样表明,化学成分波动对提高合金的抗辐照性能具有非常重要的作用。NiCoFeCr 多主元合金中的成分起伏形成了成分梯度界面,作为点缺陷捕获的陷阱,具有抑制 Frenkel 缺陷对和大尺寸间隙团簇形成的作用。由此可见,MEAs 的局域化学不均匀性对提高合金辐照耐受性具有非常重要的作用,并且多种合金体系中是普遍存在的,具有一定的普适性。

在多主元合金体系中,除了常见的具有面心立方(FCC)晶体结构以 Fe-Co-Ni-Cr-Mn 为主要组元的合金体系外,还有另外一类合金同样具有优异的抗辐照损伤能力,可以作为反应堆结构材料的候选材料。那就是由 Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, W, Ta, Cr 等第 IVB~第 VI B 难熔元素构成的 BCC 系多主元合金。与 FCC 系多主元合金相比,BCC 难熔合金在抗辐照方面更具优势,首先,BCC 多主元合金由难熔元素组成,具有更高的熔点,适宜在高温下应用;其次,BCC 结构相较于 FCC 结构致密度更低,点缺陷扩散系数更大,缺陷更容易复合,有助于降低辐照肿胀和辐照硬化。

有研究表明,一些含 BCC 相或者非晶相的双相 MEAs 比单相 FCC MEAs 更耐辐照损伤。这可能是由于含有 BCC 相的 MEAs 中晶格畸变较大,缺陷产生率较低,辐照产生的空位较少,导致空洞尺寸和数密度较小。Jiang 等^[39]发现 FCC 结构 NiFeCoCrCu 可以产生纳米厚度的 FCC 和 BCC 结构交替层。采用 3 MeV Ni 离子从低剂量辐照到 370 dpa,结果表明,通过引入 BCC 相,可以控制生成层状双相结构,并提高 MEAs 的抗辐照能力。Egami 等^[40]模拟了多主元合金中相非晶化与辐照损伤之间的关系,预测出非晶相附近的固溶体相具有更高的原子级应变,抗辐照性能更强。

多主元合金与传统合金相比在抗辐照肿胀方面表现出优异的性能主要原因为:首先,其化学无序度

较高,晶格畸变较强,增加了电子和声子散射,导致较低的热导率和高电阻率,使热峰时间较长,促进间隙原子与空位的复合,从而使 MEAs 中的空洞尺寸较低熵和中熵合金更小。其次就是能量,MEAs 局部的化学波动和晶格畸变改变了空位和间隙原子的形成能与迁移能,通过减小点缺陷迁移能之间的能垒差值,促进空位和间隙原子的复合,降低残余空位浓度;再次就是 MEAs 中缺陷团簇的扩散路径和纯金属不同。纯金属中,缺陷团簇沿一维路径进行快速长程扩散,多主元合金中由于其局部环境的复杂性,缺陷团簇只能进行三维短程扩散,避免了更大团簇的形成。

2.2 氦泡

在聚变堆中,第一壁材料被氘和氚等离子体产生的聚变产物 α 粒子轰击,导致氦在材料中积累。当氦浓度达到一定程度时,会在基体、位错、晶界和相界处形成纳米级的氦泡。这些氦泡的存在改变了材料的内部微观结构,引起局部晶格畸变、应力重分布甚至整体膨胀。辐照时空位形成的梯度导致氦原子向空位团簇(晶界或相界)迁移,并导致高温下氦泡的释放。在低于 $0.3T_m$ (T_m 为合金熔点温度) 的温度和低氦剂量下,氦通常位于氦-空位团簇中,很难形成明显的氦泡。一般来说,氦泡的形成与材料的微观结构、辐照温度和氦浓度等因素密切相关。近年来,多主元合金在 He 离子辐照下产生的微观组织演变研究方面取得了许多新的进展,主要的研究体现在 MEAs 与传统合金和单质金属在各种辐照条件下性能的对比。

Wang 等^[41]首先研究了 Ni 基合金 ($\text{NiFe}_x, x=0\%, 25\%, 30\%, 50\%$, 原子分数) 中主元数或者成分复杂性对氦泡形成与演变的影响。随着 Fe 浓度的增加,氦泡的平均尺寸减小,氦泡数密度增加,说明通过提高 Fe 浓度增加合金的化学复杂度,可以改变缺陷的迁移、反应和界面能,进一步影响氦泡的形核、生长和粗化过程,抑制 NiFe_x 中大氦泡的生长。Wang 等^[42]借助三维原子探针(3D-APT)进一步揭示化学复杂性对氦泡生长行为的影响,在 Ni, NiFe, NiCo, NiCoCr, NiCoFe 中,对氦泡生长的抑制顺序由弱到强依次为 $\text{Ni} < \text{NiCo} < \text{NiCoCr} < \text{NiFe} < \text{NiCoFe}$, 一般来说,合金的化学复杂性越高,抑制氦泡生长的能力越强。该研究结果基本与这一认知保持一致,所不同的是 NiCoCr 合金对氦泡生长的抑制能力反常,利用 APT 对 NiCoCr 中氦泡周围的元素进行测定,发现 Cr 元素严重贫化,而 Fe/Cr 可以作为空位快速扩散的通道^[28-29]。正是由于空位与 Cr 原子的快速交换才导致 NiCoCr 合金中氦泡的快速长大。Pang 等^[43]对比了共晶多主元合金 $\text{Al-CoCrFeNi}_{2.1}$ 中有序 B2 相和无序 FCC 相在 He 离子辐

照时的性能差异。在有序 B2 相中,辐照产生的氦泡尺寸更大,并且辐照过程中,有序相发生溶解。组分和晶格环境更复杂的 FCC 相则表现出更优异的抗肿胀能力。

氦泡的形成长大过程与辐照剂量和温度有着密切的联系。Yan 等^[44]采用 He 对 Ni 和 CrFeCoNi 进行离子辐照。在低辐照剂量下,CrFeCoNi 和纯 Ni 中氦泡尺寸相当,但在高剂量下,纯 Ni 中氦泡会急剧长大,而 CrFeCoNi 仍然只有少量氦泡。在辐照后退火过程中,CrFeCoNi 也表现出更强的抑制氦泡长大的能力。还有研究者在 523, 573, 673^[45], 773, 873 K 和 973 K^[46] 等温度梯度下,研究了 CrFeCoNi 中氦泡形成对温度的依赖性。通常,晶界为 He 原子聚集成氦泡提供位点,晶界附近存在一个 He 贫化区。同时辐照产生的间隙原子和空位被氦泡所吸收,氦泡的演化行为受注入 He 离子的影响。由于氦泡的演变过程也受温度的影响,所以随着温度的提高,氦泡平均尺寸增大,密度下降。随着辐照剂量的增加,氦泡也呈现长大的趋势,但是与传统合金相比,多主元合金中氦泡的长大明显受到抑制。

Jia 等^[47]研究了成分对 BCC 系多主元合金中氦泡形成的影响。在相同辐照条件下,TiVNbTa 和 V 合金中氦泡尺寸接近,但 TiVTa 中氦泡尺寸要大得多。TiVNbTa 合金在高辐照剂量下出现了严重的元素偏析,在氦泡附近富 V, 贫 Ti, Nb, Ta。在热稳定性较高的合金体系中,原子尺寸差异在元素偏析方面起着重要作用。空位优先与原子半径较大的元素进行交换,原子半径较小的元素更容易以间隙原子的形式进行扩散^[41,48]。氦泡对空位具有较强的吸引作用,空位聚集在一起形成较大的氦泡,所以氦泡周围原子尺寸较大的 Ta, Ti, Nb 等元素出现贫化, V 元素出现富集。Wang 等^[49]发现 AlNbTiZr 多主元合金中 Al 原子与 He 原子具有一种特殊的交互作用。该合金能形成一种 Al 的亚纳米结构,既能提高空位对 He 原子的捕获能力,又能钉扎 He 原子,抑制氦泡的生长。因此,可以通过合理设计弥散的含 Al 的局域化学有序结构来提高合金的抗辐照能力。

多主元合金中有关氦泡长大的机制研究很少,但是可以借鉴传统合金中的氦泡长大机制进行解释。目前学界公认的关于氦泡长大的机制主要有两种:一是迁移合并机制(migration and coalescence),主要在较低的温度下起作用,氦泡的迁移是基体原子扩散引起氦泡表面重排造成的,最可能是氦泡向表面的一种扩散,这种机制需要氦泡的运动;二是奥斯特瓦尔德熟化机制(Ostwald ripening),由氦泡内部的压力差驱

动,He 原子和空位从小氦泡中解离出来,然后被大氦泡重新吸收。这意味着小氦泡在收缩甚至消失来促进大氦泡的形成。由于是热激活,这种机制往往在相对较高的温度下占主导地位^[50-53]。此外,近年来,Huang 等提出了一种新的氦泡长大机制,即形变合并长大机制^[54-55]。由于晶界处存在各向异性,会产生压力梯度,导致位于三叉晶界处的纳米氦泡沿着某一择优方向合并周围较小的氦泡而长大。以上氦泡长大机制是否在多主元合金中也适用尚需进一步研究。

与传统合金和纯金属相比,多主元合金中氦泡的形成和长大过程受到抑制,相关研究者也提出了一些观点。有研究者认为多主元合金中添加元素对氦泡的形成有着重要影响^[18]。二元合金 $Ni_{80}X_{20}$ ($X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd$) 的实验和计算结果可以类推到多主元合金中^[56]。 $Ni_{80}Mn_{20}$ 合金中间隙原子迁移能和空位迁移能之间的能量差值最小,所以空位和间隙原子的结合率最高,减小了氦泡的尺寸;而 $Ni_{80}Co_{20}$ 合金情况正好与之相反,所以氦泡尺寸最大; $Ni_{80}Pd_{20}$ 合金的空位形成能最低,所以在辐照区内,氦泡的分布区间很大,并不止聚集在 He 离子分布峰值附近。Wang 等^[41]认为 Fe 的加入会影响氦泡形核、长大、粗化等多个过程。随着 Fe 含量增多,增加了位错环的密度并且使位错环分布更加均匀,为氦泡的形核提供了更多的位点,减小了氦泡的尺寸;随着 Fe 含量增大,合金的化学复杂度增加,改变了缺陷的迁移能,更容易使间隙原子和空位复合,空位浓度降低抑制了氦泡长大。

2.3 辐照诱导元素偏析和相变

随着辐照引起的空位和间隙原子的不断产生、扩散、聚集和湮没,可以发生非均匀的辐照损伤、非平衡固溶体团簇的偏聚以及辐照诱导或增强的第二相析出,进而改变材料的结构。辐照能加速合金元素的扩散,改变合金元素的偏析状态,即辐照诱导偏析,甚至能诱导产生平衡热力学上不可能的相变。相不稳定是由辐照引起的合金元素的再分布造成的,包括置换缺陷的混合、辐照增强空位、间隙原子迁移以及辐照引起的溶质偏析等。如果辐照形成的偏析发生在晶界、马氏体板条界或已有的析出相/基体界面,当析出相的局部浓度超过合金溶解度极限时,就可能形成新的析出相。例如,钢中局部铁素体或奥氏体相变就是辐照诱导偏析导致 Cr, Ni 富集或贫化的结果。

具有 FCC 结构的 MEAs 在室温和高温区间一般有相对较高的相稳定性,如 Cantor 合金在 950 °C 经过长达 30 天的退火,组织仍然保持单相 FCC 不变^[57]。室温辐照条件下, FCC 系列的 MEAs 可以在很高的辐照剂量下保持稳定的相结构。Xia 等^[58]研究了

$\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ MEA 在室温下经 3 MeV Au 离子辐照后的微观结构。透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析表明:合金经离子辐照后均保留了初始组织和相组成,未观察到有序化、非晶化、相分离等现象。辐照时,在无序面心立方相(FCC)和无序体心立方相(BCC)结构中,缺陷团簇的形成和结构损伤要比 NiAl 等有序相结构小得多。这是由无序相中较高的混合熵、较高的缺陷形成/迁移能、较低的热导率和较高的原子级应力导致的“自修复”效应共同作用的结果^[59]。而 Yang 等^[60]对同系列的 MEAs 也进行了辐照下相稳定性的研究,发现 $\text{Al}_{0.75}\text{CoCrFeNi}$ 和 $\text{Al}_{1.5}\text{CoCrFeNi}$ 在辐照作用下形成了第二相,同一个体系出现两种相反的结果,可见是否发生辐照诱导相变与多主元合金本身的性质密切相关,例如构型熵。与 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 的单相结构相比, $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x=0.75, 1.5$) 合金为 FCC+B2 双相结构。从热力学上来讲,容易发生相分离和生成有序相的合金体系在热力学上都是不稳定的,与同体系的单相固溶体合金相比构型熵更低,在辐照方面表现出类似于传统二元、三元合金的一些特征^[61-62]。室温下对 NiCoFeCr 多主元合金使用 Ni 离子进行辐照,损伤值达 100 dpa 时也未发现辐照诱导的相分离和第二相析出,辐照后进行高温退火,合金相结构依然保持稳定^[63]。Tong 等^[64]对 FeCoNiCr, FeCoNiCrMn, FeCoNiCrPd 三种多主元合金进行了离子辐照,结果未发现辐照对三种合金的相结构产生影响,但是辐照改变了合金的局部晶格畸变。NiCoFeCrCu 纳米晶合金虽然并非单相固溶体结构,但其中的 FCC 固溶体在 500 °C 的辐照温度下仍然保持稳定的相结构^[65]。

多主元合金最初的定义是倾向于形成单相固溶体,然而近年来越来越多的研究发现,在中温区长时间退火、缓慢冷却或加热的情况下,具有简单固溶体结构的 MEAs 会发生热力学失稳,即相分离现象^[66-67]。Chou 等^[68]提出了 MEAs 的不稳定温度区间。而反应堆结构材料的服役温度往往位于 MEAs 的中温区间,如铅冷快堆(lead-cooled fast reactor, LFR)、钠冷快堆(sodium-cooled fast reactor, SFR)和超临界水冷堆(supercritical water-cooled reactor, SCWR),堆芯出口温度分别为 823~1273, 823 K 和 628~993 K^[15,69]。所以合金的相稳定性会同时受到辐照效应和热力学效应的挑战。随着辐照温度的升高和辐照损伤的增加,MEAs 中的元素偏析明显增加。事实上,在低温下,元素偏析的情况少见是因为点缺陷的活动度太低而不能发生偏析;在高温下,点缺陷活动能力大幅度提高,这加剧了偏析过程。Wang 等^[42]研究了 NiCoFe,

NiCoCr, NiCo, NiFe 以及纯金属 Ni 在 500 °C 辐照后氦泡附近的元素偏析情况,几种合金都出现了 Fe/Cr 元素贫化, Ni/Co 元素富集的情况,这与辐照过程中不同原子的扩散能力有关。因为 Fe/Cr 是空位快速扩散的通道,所以作为空位聚集区域的氦泡,其附近不可避免地会出现元素偏析。在许多合金体系中,高温辐照对析出相的影响可以总结为以下 3 点:(1)加速或延迟辐照前热处理过程中所形成析出相的溶解或成分变化;(2)形成新的非平衡析出相;(3)局部相变,如 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变,在奥氏体中形成局域铁素体。Zhou 等^[70]在相对较高的温度下(1073 K)使用 He 离子对 $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{31}\text{Al}_{17}\text{Cr}_{10}$ (FCC+B2 双相)、 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{26}\text{Al}_{17}\text{Cr}_{10}$ (BCC+B2 双相)两种共晶 MEAs 的相稳定性进行了研究。两种合金中长程有序的 B2 相均发生了一定程度的回溶,在 Fe_{42} 合金中尤甚。所以长程有序结构在辐照时相较于单相固溶体更容易遭到破坏,发生有序-无序转变^[71-72]。NiCoFeCrMn 和 NiCoFeCrPd 薄膜样品,在 1 dpa 的辐照损伤下 L1_0 -NiMn 型长程有序结构发生分解, Co/Ni 和 Pd 之间沿 $\langle 001 \rangle$ 取向发生调幅分解^[29]。Kumar 等^[20]研究了无 Co 的 $\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{28}$ MEAs 在室温至 973 K 和 10 dpa 范围内的辐照行为。辐照前后,合金相结构未发生变化。但是出现了元素偏析, Ni 在晶界处富集,另外三种元素在晶界处贫化,四种元素偏析程度变化趋势为 $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Mn}$ 。与传统的 $\text{FeCr}_{20}\text{Ni}_{24}$ 相比, $\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{27}\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{28}$ 的溶质偏析明显减少。虽然,室温与高温环境下, Cantor 合金具有非常稳定的相结构且元素均匀分布,即使在很高剂量的辐照条件下也不发生相变,但是在中温区对其进行辐照,会发现其仍会出现较严重的元素偏析甚至是相分离。Barr 等^[73]研究了 Cantor 合金在 773 K Ni 离子辐照下的辐照诱导元素偏析行为。在 2 dpa 和 3 dpa 时, Cantor 合金中 Mn 明显贫化, Co 和 Ni 明显富集,这与传统 Fe-Ni-Cr 合金的辐照诱导元素偏析行为有相似的趋势。高温自扩散放射性示踪扩散系数测量表明^[74],最快和最慢的扩散体分别是 Mn 和 Co,根据空位主导的逆 Kirkendall 机制,导致相应的 Mn 贫化和 Co 富集^[75]。在相似的辐照条件下, Cantor 合金和常规 Fe-Ni-Cr 合金的偏析程度相似。在 773 K 时对 Cantor 合金退火 500 天,合金分解为 L1_0 型 NiMn、BCC 型富铬固溶体和 B2 型 FeCo 三相^[76],退火后和电子辐照后均出现 L1_0 (NiMn)型有序相。Lu 等^[48]在 773 K 时对 NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr 和 NiCoFeCrMn 进行了 Ni 离子辐照,研究化学成分复杂性对缺陷团簇附近元素偏析的影响。几种合金在辐照后出现了类似的辐照诱导元素偏析现象: Ni, Co 元素在缺陷团簇附近富集, Fe, Cr, Mn 元素出现贫化,

并且随着主元数增加,成分复杂性提高可显著抑制辐照诱导的元素偏析。

在 BCC MEAs 合金体系中,研究人员也开展了大量关于辐照诱导元素偏析和相变的研究工作。EI-Atwani 等^[77]研究了 W 基 MEAs WTaVCr 在聚变堆中的潜在应用。在 1073 K 下剂量水平为 8 dpa 时,未在 WTaVCr 中发现辐照引起的位错环,但生成了富钒和富铬的析出相。结合计算模拟,提出形成短程有序是诱导 V, Cr 形成偏析甚至是析出相的主要因素。Nagase^[78]与 Odbadrakh 等^[79]在 BCC $Al_{0.5}TiZrPdCuNi$ MEAs 中观察到快电子引起的固溶体非晶化。 $Al_{0.5}TiZrPdCuNi$ 具有较高的自由能和较大的原子半径失配,高的原子级应力有利于固溶体向非晶态转变。Odbadrakh 等^[79]还进行了第一性原理计算,发现晶体相是不稳定的,有发生相分离的趋势。Li 等^[80]在 700 °C, 1.5 MeV, He^+ 辐照下,研究了单相 BCC 结构难熔高熵合金 HfNbZrTi 的辐照诱导析出行为。辐照过程中产生的析出相在化学成分上以富 Hf 和富 Zr 为主,但在结构上除了稳定的 HCP 结构外,还在尺寸为几纳米的析出物中观察到 FCC 相和另一种密排结构。Nagase 等^[81]对三元合金 ZrHfNb 实施了电子辐照,发现纳米晶相在电子辐照下不能保持原来的结构,并且这种结构变化与辐照温度和剂量密切相关,随着温度的降低,引起结构发生改变的辐照总剂量是逐渐增加的。还有研究者分别在 $V_{2.5}Cr_{1.2}WMoCo_{0.04}$ ^[82] 和 $SiFe-VCrMo$ ^[83] 两类 BCC 多主元合金中分别观察到辐照条件下不同程度相变的发生。Yang 等^[84]利用磁控溅射制备了 Al-Cr-Fe-Ni 多主元合金薄膜。通过控制 Al 含量,交替形成 FCC/BCC 多层膜结构。FCC/BCC 的半共格界面不仅可以作为湮没点缺陷的陷阱,降低辐照后剩余点缺陷的浓度,还可以加速元素扩散。半共格异质界面对提高合金的抗辐照性能具有非常重要的作用。多主元合金在辐照作用下为何会出现元素偏析是长期以来困扰研究人员的一大难题。目前主要有两种观点:一种是由逆 Kirkendall 模型提出的空位机制,认为溶质原子与空位的相互作用是辐照诱导偏析的主要原因。如果辐照提供的能量使溶质原子迅速扩散,溶质原子将优先与空位交换并扩散到整个晶体中。不同合金元素与空位交换的能力不同。当空位向晶界迁移时,溶质原子可能向晶界迁移或远离晶界迁移(逆柯肯达尔效应)。当溶质原子以较慢的速度扩散时,溶质原子将被固定在晶界、位错、位错环等周围,从而导致固溶体发生辐照偏析;另一种观点是间隙原子相互作用机制,认为间隙原子优先与小尺寸原子结合,形成哑铃型间隙原子,向晶界迁移,使

其在晶界富集。

2.4 辐照硬化

当金属材料受到辐照时,会在材料中引入大量的缺陷或缺陷团簇,包括间隙原子、空位、位错线、位错环、层错四面体和空洞等。当辐照温度低于 $(0.3 \sim 0.4)T_m$ (T_m 为合金熔点温度)时,辐照产生的缺陷团簇会严重阻碍位错运动,造成材料硬度和屈服强度提高,同时伸长率、加工硬化和断裂韧性随之降低^[85]。由于材料的辐照硬化效应不可避免地伴随着材料的辐照脆化,因此目前的研究多集中在多主元合金的辐照硬化效应上。

由于辐照硬化在很低的辐照剂量下便会发生 $(0.001 \sim 0.1 \text{ dpa})$, 因此辐照硬化和脆化在一定程度上决定了材料的服役温度下限^[86]。由此可得辐照引起的硬化、脆化等力学性能的变化是辐照领域必须要考虑的重要因素。目前对离子辐照样可以纳米压痕、微柱压缩、微纳拉伸测试,对 neutron 辐照样还可以进行宏观力学性能测试,帮助人们认识多主元合金在辐照条件下的力学性能变化^[87]。但开展最多的多主元合金在辐照条件下的力学性能研究主要还是以纳米压痕测试为主。Kumar 等^[20]在不同温度下使用 Ni 离子对 $Fe_{27}Mn_{27}Ni_{28}Cr_{18}$ MEAs 进行了辐照研究,并与相似剂量下辐照的传统奥氏体不锈钢性能进行了对比。在损伤值同为 10 dpa 时,316 不锈钢在 525 °C 时位错环尺寸为 33 nm,在 650 °C 时尺寸就急剧增长到 110 nm,而 $Fe_{27}Mn_{27}Ni_{28}Cr_{18}$ MEAs 在 700 °C 时位错环尺寸也仅为 6 nm。一般来说,在相同损伤值下,随着温度的升高,位错环尺寸增大但数密度会降低。显然 $Fe_{27}Mn_{27}Ni_{28}Cr_{18}$ 多主元合金中位错环生长受到了抑制。夏松钦^[88]研究了辐照温度对 $Al_{0.1}CoCrFeNi$ MEAs 位错环尺寸和密度的影响。随着温度的升高,小尺寸的位错环或团簇等缺陷稳定性变差,有不断聚集长大的趋势,同时伴随数密度下降。造成缺陷密度急剧下降的原因可能是合金在高温离子辐照过程中存在退火机制。Ehrhart 等^[89]提出了固溶体合金中辐照诱导缺陷的退火回复机制,依据退火温度 T 与合金熔点 T_m 的比值,将缺陷的回复过程分为五个阶段,而夏松钦研究的辐照温度正好对应第五阶段,此时空位会与更稳定的间隙原子团复合,所以缺陷密度下降。

Cao 等^[72]对比了相同辐照条件下固溶态和时效态的 $(Cr_{0.7}FeNi)_{94}Al_4Ti_2$ MEAs 的抗辐照性能。两种状态下,合金均产生了位错环,时效态合金中位错环的平均尺寸小,密度偏高,说明时效后位错环的生长过程受到了抑制。这主要是由于时效态合金中存在高密度弥散分布的纳米析出相在不断地发生回溶-再析

出过程,析出相与基体的共格界面可以作为捕获点缺陷的陷阱,降低空位浓度^[90-91],二者的共格界面也可以阻碍点缺陷的迁移^[92]。在10 dpa辐照下,有序相在辐照初期迅速无序化,并伴随着溶解过程,随着辐照剂量的增加,溶解过程变得越来越严重。辐照后,含有大量析出相的时效试样硬度变化不大,而无析出相的固溶试样硬度提高了30%以上。固溶态试样中硬度的明显增加是由于缺陷的产生,而时效态试样中硬度的微小变化则是由于析出相的无序化和溶解。

Jin等^[17]利用纳米压痕法测量了相同辐照条件下从一元到五元等原子比MEAs(Ni, NiCo, NiCoFe, NiFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn)的辐照硬化行为。研究表明,通过调控合金主元,改变成分复杂性可以影响合金的辐照硬化行为。同样还有研究报道指出,MEAs在辐照过程中抑制缺陷聚集长大的主要原因是复杂的化学环境提高了缺陷扩散的能垒,降低了缺陷的扩散速率^[93]。Tong等^[64]对FeCoNiCrMn和FeCoNiCrPd两种具有不同晶格畸变程度的FCC MEAs进行了离子辐照实验,结果表明晶格畸变程度更大的FeCoNiCrPd合金辐照后位错环尺寸更小,数密度更高,位错环生长受到抑制主要是由较大的晶格畸变造成的。Chen等^[94]对FeCoNiCrTi_{0.2} MEAs进行了高温He⁺辐照实验,与类似条件下辐照的其他FCC MEAs相比,FeCoNiCrTi_{0.2}合金位错环尺寸更大。这主要是因为形成了全位错环(faulted dislocation loops, FDL),完整位错环(perfect dislocation loops, PDL)和不全位错环(unfaulted dislocation loops, UFDL)的形成受到抑制。Chen等认为位错环生长之所以受到抑制是层错能起主导作用,较低的层错能抑制了FDL向PDL转变。上述结果说明,低层错能不仅可以在变形过程中诱导形成孪晶和层错提高力学性能^[95],还对辐照缺陷的演化有着重要影响,可以减轻辐照硬化。同样的, Lu等在其他多主元合金体系中也报道了这一现象^[48]。所不同的是, Lu等认为FDL的生成与体系化学成分复杂性相关,化学成分越复杂越会抑制全位错环的生成。而Su等^[96]研究了C原子掺杂对FeMnCoCr MEAs位错环演变和辐照硬化行为的影响。间隙原子掺杂后起到了弥散和湮没部分点缺陷的作用,同时还提高了层错能,促进FDL向PDL的转变,降低了辐照硬化。

由于BCC结构的密排程度比FCC结构低,自扩散系数更高,所以在辐照时点缺陷更容易复合,因而传统核反应堆多采用BCC结构合金,如VCrTi合金和氧化物弥散强化铁素体钢等。多项研究结果表明, BCC系MEAs表现出独特的抗辐照硬化性能。选取

低中子活化能的元素, Sadeghilaridjani等^[97]设计了难熔合金HfTaTiVZr,该合金在辐照后屈服强度与硬度仅增加了20%,而同样辐照条件下的304不锈钢增加了50%^[98]。同样含有低中子活化元素的合金TiVCrTa和TiVZrTa,经500℃辐照后硬化也不明显^[99]。EI-Atwani等^[77]研究发现,难熔W₃₈Ta₃₆Cr₁₅V₁₁合金经800℃/1 MeV氦离子辐照后,合金中没有形成辐照诱导的位错环,硬度也几乎没有发生变化。研究表明, BCC多主元合金良好的抗辐照损伤行为主要源于其较高的陷阱捕获点缺陷速率和空位与间隙原子复合速率。Lu等^[100]在873 K高温下用氦离子辐照Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2},与预期的膨胀行为相比,辐照后MEAs的晶格参数降低了0.676%,这可能是由MEAs的晶格畸变较大所致。正电子湮没谱(positron annihilation spectroscopy, PAS)^[101]发现Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}空位浓度大于相应的纯金属和二元合金,研究者认为空位缺陷与氦原子的相互作用影响了氦泡的生长。更重要的是, Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}合金辐照后几乎未表现出任何的辐照硬化,这与传统合金甚至是大部分FCC系MEAs的辐照硬化行为完全不同。类似的结果也出现在Chang等^[102]的研究中,使用300 keV的Ni⁺对HfNb-TaTiZr MEAs合金进行辐照,损伤峰值超过30 dpa。在373 K时,合金肿胀率为1.23%,与FCC系的Al_{0.1}CoCrFeNi^[103]的肿胀率接近。辐照后,硬化程度几乎可以忽略。Zhang等^[104]制备了两种BCC MEAs Mo_{0.5}NbTiVCr_{0.25}和Mo_{0.5}NbTiV_{0.5}Cr_{0.25},并采用He离子辐照模拟中子辐照,研究两种合金在辐照后硬度的变化。在较高辐照剂量下,两种合金与大多数传统合金相比仅出现轻微的辐照硬化。研究者认为优异的抗辐照性能是两种BCC MEAs中晶格畸变导致的缓慢扩散和晶体非晶化过程中点缺陷的湮灭^[40,105]多种机制共同作用造成的。Wang等^[106]研究了AlCrFeNiTi_x($x=0, 0.5, 1$)共晶合金在高温辐照下的位错环演变行为。实验结果表明:随Ti含量提高, B2相表现出较BCC相更优异的抗辐照性能。DFT计算结果显示, B2相优先俘获合金中的Ti原子。随Ti含量增加, B2相中形成弥散分布的Ti纳米颗粒,晶格畸变增大,显著阻碍点缺陷的迁移。

综上所述, MEAs具有比传统合金更好的抗辐照硬化能力。研究人员也针对性地提出了许多机制进行解释,例如:化学成分的复杂性;多主元合金具有的低热导率和高电阻率;低层错能抑制全位错环向完整位错环转变;纳米析出相的回溶-再析出等。这些机制对辐照缺陷的影响可以总结为以下方面:(一)增加点缺陷复合的概率,降低残余缺陷浓度,从根本上降低

缺陷对辐照性能的影响。多主元合金由于热峰时间更长,所以离位原子和空位结合得更多。另外,MEAs 由于其某些独特性反映在能量方面降低了间隙迁移能和空位迁移能之间的差值,也显著提高了缺陷湮没的概率。(二)从能量角度,MEAs 较传统合金提高了缺陷扩散的能垒,这样就能在一定程度上抑制间隙原子的扩散和空位的扩散,抑制点缺陷形成间隙型位错环和空位型位错环,可以将辐照温度推向更高。而且上文中也提到了 MEAs 较低的层错能推迟 FDL 向 PDL 的转变,抑制间隙原子和空位更多地向位错环处聚集,从而降低对辐照硬化的影响。此外,还有一种关于多主元合金中缺陷迁移困难的推测,即多主元合金中缺陷按照短程三维模式进行迁移。Lu 等^[16]利用模拟的方式对不同组元数合金中缺陷团簇在辐照过程中的迁移方式进行了研究。在传统合金中,间隙团簇沿着一维模式进行长程扩散,沿着密排面快速运动在身后留下大量空位。空位大量聚集形成空洞,同时在远离表面的位置形成位错和位错环。而多主元合金中的缺陷团簇只能进行短程三维扩散,导致团簇迁移速度很慢,推迟了缺陷的聚集长大,同时间隙团簇更容易与周围的空位复合而湮灭^[86]。

3 总结与展望

综上所述,两类常见的 MEAs 即以 FeCoNiCrMn 为代表的 FCC 系和以 Ta, Ti, Zr, Nb, Hf, Mo, V, Cr 等高熔点元素为主的 BCC 系合金均在抗辐照损伤方面表现出较传统合金和纯金属更加优异的性能,例如低肿胀率、低的辐照硬化等,有望成为核反应堆结构材料的候选材料。近年来,关于多主元合金抗辐照损伤方面的研究已经取得了一些进展,总结多主元合金的辐照损伤行为可以得出下列一般性的结论,主要包含以下内容:

(1) MEAs 中主元的调控会显著影响辐照过程中缺陷的演变行为。主元的调控又具体包括主元种类、数目、含量。主元的调控会影响 MEAs 的诸多性能,例如改变晶格畸变程度;改变合金的热导率和电阻率;改变合金的局域环境,形成化学短程序(chemical short range orders, CSROs),造成 MEAs 局域成分波动以及产生局域原子级应变等。

(2) 辐照时材料面临的严峻挑战如辐照肿胀、辐照硬化、氦脆、辐照诱导相变和元素偏析等都与辐照过程中缺陷的产生与演变密切相关。级联产生的空位通过迁移聚集形成较大的空位团簇,进一步发展形成空洞引起材料肿胀。间隙原子通过迁移、聚集形成

间隙型位错和位错环,空位聚集同样也能形成空位型位错环,此外,还会形成层错四面体、全位错环等结构,导致材料产生辐照硬化。氦泡的产生同样会导致材料肿胀,而氦泡的形成也与点缺陷(空位和间隙原子)形成和迁移密切相关。辐照时,多主元合金中原子半径较大的原子更容易与空位进行交换,从而产生扩散。氦泡对空位有着较强的吸引作用,氦泡长大后,不管是通过低温起主导作用的“迁移长大机制”还是高温下占主导地位的“奥斯特瓦尔德熟化机制”,都需要空位的参与。辐照诱导的元素偏析在缺陷处尤为严重,如位错附近、氦泡附近等。辐照加速元素重新分配的过程一定会涉及与空位和间隙原子等点缺陷的交互作用。

(3) 因为材料的辐照响应在极大程度上受辐照缺陷的产生和演变过程的影响,所以提高材料的抗辐照性能首先要从调控缺陷着手。第一,调控缺陷的复合以降低辐照后多主元合金中残余缺陷的浓度,从根本上降低缺陷对材料辐照响应的影响。多主元合金由于独特的晶格畸变、缓慢扩散、复杂的局域化学环境等因素影响了离位原子和空位的扩散,使空位和间隙原子复合的概率增加;另外,多主元合金由于其某些独特性反映在能量方面表现为延长了热峰衰减时间,进一步提高了缺陷湮没的概率。第二,调控缺陷的迁移过程,抑制其聚集长大。传统合金和纯金属中缺陷沿一维方向可进行长程扩散,多主元合金由于复杂的局域化学环境,不仅缺陷运动方式发生了改变,而且迁移的能垒也被提高,缺陷只能沿三维方向进行短程迁移,抑制了缺陷的聚集长大。多主元合金还可以降低间隙迁移能和空位迁移能之间的能垒差,也起到促进点缺陷复合的作用。

(4) 除了上文中提到的缺陷复合以及迁移对合金的辐照响应具有影响外,辐照时能量的耗散也对辐照响应有着间接的影响。辐照时,有些多主元合金体系容易发生相变,如非晶化等,这个过程会积聚热量。多主元合金由于电阻率较大、热导率较低,使得自身的电子热导率较小,导致热峰寿命被延长,促使间隙原子和空位复合增多,抑制缺陷进一步长大。

但是从目前的研究进展来看,核用多主元合金的研究还处于初级阶段,研究重点多集中于理论机制方面,尚未考虑具体实际应用,在某些研究方面存在较大不足。首先,目前大多数关于多主元合金辐照损伤的研究工作是利用离子和电子辐照开展的,中子辐照损伤的数据很少,但中子辐照又是评价核材料损伤中不可或缺的,此为一大局限;其次,核结构材料的服役工况十分复杂,除了要受到高能粒子辐照之外,还会

受到腐蚀、高温、氧化、蠕变、相稳定性等多方面的挑战,所以核用多主元合金必须具备优异的综合性能。但目前的研究尚未能兼顾多个方面,未能建立一个全面的考量标准。再次,以往的研究主要集中在FCC系多主元合金中,BCC系合金研究较少。另外,也未从实际应用角度进行合金成分设计,例如未考虑中子活性和中子吸收,许多合金体系都含有Co,Nb,Hf等元素,这在实际应用中是必须要避免的。最后,多主元合金是近20年来开发的一类新材料,各方面性能的研究尚不完善,现在还处于实验室试制研究阶段,尚不能做大规模构件,所以能成功实现工厂大规模制备也是其能否作为核用材料的关键一环。

最后,对目前多主元合金在辐照损伤方面存在的一些问题和未来发展的热点方向提出几点建议和展望。

(1)从合金设计角度,充分考虑核用材料实际服役环境所面临的问题,在设计多主元合金成分时,兼顾多方面性能,如低中子吸收和低活化、耐腐蚀、中温区相结构足够稳定、优异的力学性能、抗氧化、具有不低于传统合金如铁素体/马氏体钢和ODS钢的抗辐照性能等,多主元合金具有足够广阔的成分设计空间,实现上述综合性能是完全可能的。

(2)从设计合金成分和结构的角度出发,调控缺陷的产生和演变过程,进一步提高多主元合金的抗辐照性能。降低辐照后合金内部的残余缺陷浓度以减少损伤:通过引入大量缺陷陷阱,增加辐照诱导的点缺陷湮灭的概率来降低缺陷浓度。此方法主要从材料微观结构出发,高密度的位错网络、弥散分布的氧化物纳米粒子^[107-109]、晶界(纳米晶)^[110-111]、孪晶界等结构在传统合金中都可作为湮灭缺陷的陷阱,推广到多主元合金中同样适用。所以可通过变形、应力诱导相变、晶界工程、引入氧化物粒子等方式向多主元合金中引入缺陷陷阱。

(3)辐照过程会引起多主元合金发生相变,如局域非晶化等。特别是在一些含有序第二相析出的合金体系中,有序相在辐照时非常容易发生有序-无序转变。相变导致能量的涨落,作用于点缺陷促进其湮灭。一些含双相和多相的多主元合金比单相多主元合金更耐辐照损伤。所以将类似于有序析出相辐照过程中“回溶-再析出”^[71-72]的方式广泛应用于核用多主元合金也是一个研究的热点方向,这一机制的关键在于辐照过程中有序相的析出动力学和热力学条件能否被满足,来完成第二相的再析出过程。

(4)虽然多主元合金是长程混乱无序的固溶体,但由于其复杂的局域化学环境会形成化学短程有序

(CSROs)结构,除了能改善合金力学性能,克服强度-塑性的矛盾外,CSROs对合金抗辐照性能的提高同样具有重要作用^[112]。CSROs除了能引起局域成分波动、提高缺陷迁移能的能垒外^[30,37],还是捕获点缺陷的陷阱^[112]。因此,通过适当的处理,将CSROs引入多主元合金中以提高其抗辐照性能是非常重要的强化方式。

(5)制约核用多主元合金发展的问题除了其本身的性能外,能否制备出结构非常复杂且满足核电站使用要求的构件也是十分重要的。按照传统的材料加工方式如锻造、轧制、焊接等无疑对材料的塑性变形能力以及焊接性能提出了更高的要求,这对实现多主元合金的实际应用非常不利。而增材制造技术具有设计自由、集合成型的特点,是制造精密、复杂工件的一种先进的加工技术^[113-114]。所以利用增材制造技术制备核用多主元合金将会完美解决其制备方面的难题。此外,将上文提到的ODS强化多主元合金与增材制造技术相结合也是一个前沿的研究方向。传统的ODS合金的制备工艺比较复杂,以机械合金化的工艺为例,要经过成分设计、合金熔炼制粉、合金粉与氧化物粉混合、球磨机械合金化、粉末烧结、烧结合金的热处理,最后通过合适的加工工艺制备出构件,步骤非常繁琐。但结合增材制造技术就可以极大地简化工序,省略粉末烧结、热处理和构件加工的过程,节约成本,提高效率。机械合金化制粉的方法也存在一定的弊端,首先难以大批量制粉,效率低;氧化物颗粒的均匀分布难以控制,并且在混粉时极易引入杂质。如果简化合金粉与氧化物粉混合和机械合金化的流程,熔炼和制备含钇(Y)而不是 Y_2O_3 的合金粉,在进行增材制造成型时,通过控制打印仓室中气氛的含氧量,让合金粉中的Ti,Y等元素在熔化-凝固的过程中与O结合,原位生成弥散分布的氧化物颗粒。这种原位生成氧化物增强相的方式可进一步提高效率。

(6)高熵陶瓷(high-entropy ceramics,HECs)和纯金属以及合金相比,具有更高的硬度、高温稳定性和耐腐蚀性。有少数研究者也报道了HECs在抑制空洞形成,辐照诱导偏析和非晶化方面具有优异的性能^[115-117]。而这一领域目前尚未能引起研究者的足够关注,HECs在辐照损伤方面的研究报告还较少。目前该领域主要存在两个问题,首先是对于HECs本身的一些性质和机理尚处于探索阶段,许多机制不明确;其次就是HECs相较于合金塑性很差,大体积成型受限制。借助增材制造进行成型也存在一定的挑战,HECs熔点较合金要高很多,普通的3D打印设备不能满足要求。所以制备HECs涂层是目前为止较为可行

的方式,激光熔覆技术、等离子喷涂、磁控溅射等都是可供选择的涂层制备方式。

(7)传统合金设计的方式主要为试错法,耗时耗力,效率很低。可以通过磁控溅射等高通量制备方法结合多主元合金的辐照损伤研究,加速筛选具有优异抗辐照性能的合金。同时,可以将实验和模拟计算相结合,借助理论构型对一些机制进行解释。蒙特卡罗、第一性原理计算、分子动力学等方式都可以进行辐照损伤的模拟计算,为一些难以开展的实验提供了理论支撑。近年来已经有一些成果发表,如 CSROs 对辐照损伤的影响等^[118-120]。此外,还可以将高通量制备与机器学习技术结合,构建高质量多主元合金数据库,加速抗辐照多主元合金的筛选和开发^[121]。

总之,多主元合金作为核用结构材料的重要候选材料,在辐照损伤方面表现出优异的性能,为核用结构材料的设计和开发开辟了广阔的空间。作为一个全新的领域,尚有很多方面需要进一步的探索、细化和完善。

参考文献

- [1] 周胜,王革华. 国际核能发展态势[J]. 科技导报,2006,24(6): 15-17.
ZHOU S, WANG G H. Development trend of nuclear energy in the world [J]. Science & Technology Review, 2006, 24(6): 15-17.
- [2] GUERIN Y, WAS G S, ZINKLE S J. Materials challenges for advanced nuclear energy system [J]. MRS Bulletin, 2009, 34(1): 10-19.
- [3] BEYERLEIN I J, CARO A, DEMKOWICZ M J, et al. Radiation damage tolerant nanomaterials [J]. Materials Today, 2013, 16(11): 443-449.
- [4] KLUEH R L, SHINGLEDECKER J P, SWINDEMAN R W, et al. Oxide dispersion-strengthened steels: a comparison of some commercial and experimental alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 341(2/3): 103-114.
- [5] MCCLINTOCK D A, SOKOLOV M A, HOELZER D T, et al. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 392(2): 353-359.
- [6] ZINKLE S J, TERRANI K A, SNEAD L L. Motivation for utilizing new high-performance advanced materials in nuclear energy systems [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2016, 20(6): 401-410.
- [7] ZHANG Y, ISHIMARU M, VARGA T, et al. Nanoscale engineering of radiation tolerant silicon carbide [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(38): 13429-13436.
- [8] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATTOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [9] 姜莹,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展[J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [10] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. Nature, 2016, 534(7606): 227-230.
- [11] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [12] ZINKLE S J, BUSBY J T. Structural materials for fission & fusion energy [J]. Materials Today, 2009, 12(11): 12-19.
- [13] LOUSADA C M, SOROKA I L, YAGODZINSKY Y, et al. Gamma radiation induces hydrogen absorption by copper in water [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24234.
- [14] SENCER B H, GARNER F A. Compositional and temperature dependence of void swelling in model Fe-Cr base alloys irradiated in the EBR-II fast reactor [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283/287: 164-168.
- [15] MURTY K L, CHARIT I. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: challenges and opportunities [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 383(1/2): 189-195.
- [16] LU C, NIU L, CHEN N, et al. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multi-component single-phase alloys [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13564.
- [17] JIN K, LU C, WANG L M, et al. Effects of compositional complexity on the ion-irradiation induced swelling and hardening in Ni-containing equiatomic alloys [J]. Scripta Materialia, 2016, 119: 65-70.
- [18] ZHANG Z, ARMSTRONG D E J, GRANT P S. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives [J]. Progress in Materials Science, 2022, 123: 100807.
- [19] FAN Z, YANG T N, KOMBALIAH B, et al. From suppressed void growth to significant void swelling in NiCoFeCr complex concentrated solid-solution alloy [J]. Materialia, 2020, 9: 100603.
- [20] KUMAR N A P K, LI C, LEONARD K J, et al. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation [J]. Acta Materialia, 2016, 113: 230-244.
- [21] WILLIAMS T M. The effect of soluble carbon on void swelling and low dose dislocation structures in type 316 austenitic stainless steel irradiated with 46.5 MeV Ni⁶⁺ ions [J]. Journal of Nuclear Materials, 1980, 88(2/3): 217-225.
- [22] GAN J, SIMONEN E P, BRUEMMER S M, et al. The effect of oversized solute additions on the microstructure of 316SS irradiated with 5 MeV Ni⁺⁺ ions or 3.2 MeV protons [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 325(2/3): 94-106.
- [23] GARNER F A, BRAGER H R, GELLES D S, et al. Neutron irradiation of Fe-Mn, Fe-Cr-Mn and Fe-Cr-Ni alloys and an explanation of their differences in swelling behavior [J]. Journal of

- Nuclear Materials, 1987, 148(3): 294-301.
- [24] LU C, YANG T, JIN K, et al. Enhanced void swelling in NiCoFeCrPd high-entropy alloy by indentation-induced dislocations[J]. Materials Research Letters, 2018, 6(10): 584-591.
- [25] GARNER F A, TOLOCZKO M B, SENCER B H. Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 276(1/3): 123-142.
- [26] DVORIASHIN A M, POROLLO S I, KONOBEEV Y V, et al. Influence of cold work to increase swelling of pure iron irradiated in the BR-10 reactor to ~ 6 and ~ 25 dpa at ~ 400 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283/287: 157-160.
- [27] LEFFERS T, SINGH B N, BUCKLEY S N, et al. Void swelling in cold-copper during HVEM irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 1983, 118(1): 60-67.
- [28] VELIŞA G, WENDLER E, ZHAO S, et al. Delayed damage accumulation by athermal suppression of defect production in concentrated solid solution alloys [J]. Materials Research Letters, 2017, 6(2): 136-141.
- [29] HE M R, WANG S, SHI S, et al. Mechanisms of radiation-induced segregation in CrFeCoNi-based single-phase concentrated solid solution alloys [J]. Acta Materialia, 2017, 126: 182-193.
- [30] SU Z, DING J, SONG M, et al. Enhancing the radiation tolerance of high-entropy alloys *via* solute-promoted chemical heterogeneities[J]. Acta Materialia, 2023, 245: 118662.
- [31] ZHANG F X, ZHAO S, JIN K, et al. Local structure and short-range order in a NiCoCr solid solution alloy[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(20): 205501.
- [32] TONG Y, JIN K, BEI H, et al. Local lattice distortion in NiCoCr, FeCoNiCr and FeCoNiCrMn concentrated alloys investigated by synchrotron X-ray diffraction[J]. Materials & Design, 2018, 155: 1-7.
- [33] JIAO M, LEI Z, WU Y, et al. Manipulating the ordered oxygen complexes to achieve high strength and ductility in medium-entropy alloys[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 806.
- [34] LIU X, ZHANG S, FENG H, et al. Outstanding fracture toughness combines gigapascal yield strength in an N-doped heterostructured medium-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 255: 119079.
- [35] LEI Z, LIU X, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy *via* ordered oxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563(7732): 546-550.
- [36] ZHANG R, ZHAO S, DING J, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Nature, 2020, 581(7808): 283-287.
- [37] ZHANG Z, SU Z, ZHANG B, et al. Effect of local chemical order on the irradiation-induced defect evolution in CrCoNi medium-entropy alloy[J]. PNAS, 2023, 120(15): e2218673120.
- [38] DENG Y, LI H, ZONG H, et al. MD simulation of primary radiation damage in fcc multi-principal element alloys: effect of compositional undulation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 587: 154724.
- [39] JIANG L, HU Y J, SUN K, et al. Irradiation-induced extremes create hierarchical face-/body-centered-cubic phases in nanostructured high entropy alloys[J]. Advanced Materials, 2020, 32(39): 2002652.
- [40] EGAMI T, GUO W, RACK P D, et al. Irradiation resistance of multicomponent alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 45(1): 180-183.
- [41] WANG X, JIN K, CHEN D, et al. Effects of Fe concentration on helium bubble formation in NiFe_x single-phase concentrated solid solution alloys[J]. Materialia, 2019, 5: 100183.
- [42] WANG X, JIN K, CHEN D, et al. Investigating effects of alloy chemical complexity on helium bubble formation by accurate segregation measurements using atom probe tomography[J]. Microscopy and Microanalysis, 2019, 25(Suppl 2): 1558-1559.
- [43] PANG J, XIONG T, YANG W, et al. Atomic scale structure dominated FCC and B2 responses to He ion irradiation in eutectic high-entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1}[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 129: 87-95.
- [44] YAN Z, LIU S, XIA S, et al. He behavior in Ni and Ni-based equiatomic solid solution alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 505: 200-206.
- [45] CHEN D, TONG Y, LI H, et al. Helium accumulation and bubble formation in FeCoNiCr alloy under high fluence He⁺ implantation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501:208-216.
- [46] CHEN D, ZHAO S, SUN J, et al. Diffusion controlled helium bubble formation resistance of FeCoNiCr high-entropy alloy in the half-melting temperature regime[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 526: 151747.
- [47] JIA N, LI Y, HUANG H, et al. Helium bubble formation in refractory single-phase concentrated solid solution alloys under MeV He ion irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 550: 152937.
- [48] LU C, YANG T, JIN K, et al. Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 127: 98-107.
- [49] WANG Q, KONG X, YU Y, et al. The dissolution behavior of He atom in AlNbTiZr high entropy alloy by first principles [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 587: 154706.
- [50] GAO J, BAO L, HUANG H, et al. Evolution law of helium bubbles in Hastelloy N alloy on post-irradiation annealing conditions[J]. Materials, 2016, 9(10): 832.
- [51] SCHROEDER H, FICHTNER P F P. On the coarsening mechanisms of helium bubbles-Ostwald ripening *versus* migration and coalescence [J]. Journal of Nuclear Materials, 1991, 179/181: 1007-1010.
- [52] GOODHEW. Gravity growth mechanism maps[J]. Scripta Metallurgica, 1984, 18: 1069-1073.
- [53] TRINKAUS H, SINGH B N. Helium accumulation in metals during irradiation—where do we stand? [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 323(2/3): 229-242.
- [54] GAO J, HUANG H, LIU X, et al. A special coarsening mechanism for intergranular helium bubbles upon heating: a combined experimental and numerical study [J]. Scripta Materialia, 2018,

- 147: 93-97.
- [55] GAO J, HUANG H, LIU J, et al. Coalescence mechanism of helium bubble during tensile deformation revealed by *in situ* small-angle X-ray scattering[J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 121-125.
- [56] FAN Z, ZHAO S, JIN K, et al. Helium irradiated cavity formation and defect energetics in Ni-based binary single-phase concentrated solid solution alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 164: 283-292.
- [57] LIU W H, WU Y, HE J Y, et al. The phase competition and stability of high-entropy alloys[J]. JOM, 2014, 66(10): 1973-1983.
- [58] XIA S, GAO M C, YANG T, et al. Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 480: 100-108.
- [59] EGAMI T, OJHA M, KHORGOLKHUU O, et al. Local electronic effects and irradiation resistance in high-entropy alloys[J]. JOM, 2015, 67(10): 2345-2349.
- [60] YANG T F, XIA S Q, LIU S, et al. Precipitation behavior of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys under ion irradiation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 32146.
- [61] FUJII K, FUKUYA K. Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 440(1/3): 612-616.
- [62] ENRIQUE R A, NORDLUND K, AVERBACK R S, et al. Nonequilibrium self-organization in alloys under irradiation leading to the formation of nanocomposites[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2003, 202: 206-216.
- [63] ABHAYA S, RAJARAMAN R, KALAVATHI S, et al. Effect of dose and post irradiation annealing in Ni implanted high entropy alloy FeCrCoNi using slow positron beam [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 669: 117-122.
- [64] TONG Y, VELISA G, ZHAO S, et al. Evolution of local lattice distortion under irradiation in medium- and high-entropy alloys[J]. Materialia, 2018, 2: 73-81.
- [65] NAGASE T, RACK P D, NOH J H, et al. *In-situ* TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM)[J]. Intermetallics, 2015, 59: 32-42.
- [66] SCHUH B, VÖLKER B, TODT J, et al. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties [J]. Acta Materialia, 2018, 142: 201-212.
- [67] CHEN S Y, TONG Y, TSENG K K, et al. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures[J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 50-56.
- [68] CHOU T H, HUANG J C, YANG C H, et al. Consideration of kinetics on intermetallics formation in solid-solution high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2020, 195: 71-80.
- [69] ZINKLE S J, WAS G S. Materials challenges in nuclear energy [J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 735-758.
- [70] ZHOU Y H, LIU S F, CHEN D, et al. Tailoring the radiation tolerance of eutectic high-entropy alloy *via* phase-composition control [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 584: 154561.
- [71] DU J, JIANG S, CAO P, et al. Superior radiation tolerance *via* reversible disordering-ordering transition of coherent superlattices [J]. Nature Materials, 2023, 22(4): 442-449.
- [72] CAO P P, WANG H, HE J Y, et al. Effects of nanosized precipitates on irradiation behavior of CoCrFeNi high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859: 158291.
- [73] BARR C M, NATHANIEL J E, UNOCIC K A, et al. Exploring radiation induced segregation mechanisms at grain boundaries in equiatomic CoCrFeNiMn high entropy alloy under heavy ion irradiation[J]. Scripta Materialia, 2018, 156: 80-84.
- [74] VAIDYA M, PRADEEP K G, MURTY B S, et al. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 146: 211-224.
- [75] WAS G S, WHARRY J P, FRISBIE B, et al. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 411(1/3): 41-50.
- [76] OTTO F, DLOUHÝ A, PRADEEP K G, et al. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures[J]. Acta Materialia, 2016, 112: 40-52.
- [77] EI-ATWANI O, LI N, LI M, et al. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys [J]. Science Advances, 2019, 5(3): eaav2002.
- [78] NAGASE T, TAKEUCHI A, AMIYA K, et al. Solid state amorphization of metastable $Al_{0.5}TiZrPdCuNi$ high entropy alloy investigated by high voltage electron microscopy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 291-300.
- [79] ODBADRAKH K, ENKHTOR L, AMARTAIVAN T, et al. Electronic structure and atomic level complexity in $Al_{0.5}TiZrPdCuNi$ high-entropy alloy in glass phase [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(9): 095104.
- [80] LI D, JIA N, HUANG H, et al. Helium ion irradiation enhanced precipitation and the impact on cavity formation in a Hf-NbZrTi refractory high entropy alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 552: 153023.
- [81] NAGASE T, ANADA S, RACK P D, et al. Electron-irradiation-induced structural change in Zr-Hf-Nb alloy [J]. Intermetallics, 2012, 26: 122-130.
- [82] PATEL D, RICHARDSON M D, JIM B, et al. Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy $V_{2.5}Cr_{1.2}WMoCo_{0.04}$ [J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 531: 152005.
- [83] GANDY A S, JIM B, COE G, et al. High temperature and ion implantation-induced phase transformations in novel reduced activation Si-Fe-V-Cr (-Mo) high entropy alloys [J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 146.
- [84] YANG Z, QIU N, YANG H, et al. Vacancies-mediated atomic diffusion controlled by the interfacial structure of FCC/BCC HEA multilayers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169512.
- [85] ODETTE G R, YAMAMOTO T, RATHBUN H J, et al. Cleavage fracture and irradiation embrittlement of fusion reactor

- alloys: mechanisms, multiscale models, toughness measurements and implications to structural integrity assessment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 323(2/3): 313-340.
- [86] 曹培培. 基于纳米析出调控FCC系多主元合金的力学性能和辐照性能[D]. 北京:北京科技大学,2022.
CAO P P. Tuning mechanical properties and irradiation resistance of FCC-based multi-principal element alloys *via* nano-precipitation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [87] 靳柯, 卢晨阳, 豆艳坤, 等. 高熵合金辐照损伤的实验研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(9): 17018-17030.
JIN K, LU C Y, DOU Y K, et al. Advances in experimental research on irradiation damage of high-entropy alloys[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(9): 17018-17030.
- [88] 夏松钦. AlCoCrFeNi系高熵合金抗辐照和抗氧化行为研究[D]. 北京:北京科技大学,2018.
XIA S Q. Irradiation and oxidation behaviors of AlCoCrFeNi system high entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [89] EHRHART P, AVERBACK R S. Diffuse X-ray scattering studies of neutron- and electron-irradiated Ni, Cu and dilute alloys [J]. *Philosophical Magazine A*, 1989, 60(3): 283-306.
- [90] DRUZHKOVA A P, DANILOV S E, PERMINOV D A, et al. Formation and evolution of intermetallic nanoparticles and vacancy defects under irradiation in Fe-Ni-Al ageing alloy characterized by resistivity measurements and positron annihilation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 476: 168-178.
- [91] HOFER C, STERGARE E, MALOY S A, et al. An intermetallic forming steel under radiation for nuclear applications[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 458: 361-368.
- [92] BEYERLEIN I J, DEMKOWICZ M J, MISRA A, et al. Defect-interface interactions [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 74: 125-210.
- [93] PICKERING E J, JONES N G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects [J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(3): 183-202.
- [94] CHEN D, TONG Y, WANG J, et al. Microstructural response of He⁺ irradiated FeCoNiCrTi_{0.2} high-entropy alloy [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 510: 187-192.
- [95] ZHAO Y L, YANG T, TONG Y, et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2017, 138: 72-82.
- [96] SU Z, SHI T, YANG J, et al. The effect of interstitial carbon atoms on defect evolution in high entropy alloys under helium irradiation [J]. *Acta Materialia*, 2022, 233: 117955.
- [97] SADEGHILARIDJANI M, AYYAGARI A, MUSKERI S, et al. Ion irradiation response and mechanical behavior of reduced activity high entropy alloy [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 529: 151955.
- [98] HOSEMANN P, SHIN C, KIENER D. Small scale mechanical testing of irradiated materials [J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(9): 1231-1245.
- [99] KAREER A, WAITE J C, LI B, et al. Short communication: 'low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications' [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 526: 151744.
- [100] LU Y, HUANG H, GAO X, et al. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} high-entropy alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(3): 369-373.
- [101] WANG Z, LIU C T, DOU P. Thermodynamics of vacancies and clusters in high-entropy alloys [J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(4): 043601.
- [102] CHANG S, TSENG K K, YANG T Y, et al. Irradiation-induced swelling and hardening in HfNbTaTiZr refractory high-entropy alloy [J]. *Materials Letters*, 2020, 272: 127832.
- [103] XIA S Q, YANG X, YANG T F, et al. Irradiation resistance in Al_xCoCrFeNi high entropy alloys [J]. *JOM*, 2015, 67(10): 2340-2344.
- [104] ZHANG Z, HAN E H, XIANG C. Irradiation behaviors of two novel single-phase bcc-structure high-entropy alloys for accident-tolerant fuel cladding [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 84: 230-238.
- [105] XIA S Q, WANG Z, YANG T F, et al. Irradiation behavior in high entropy alloys [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, 22(10): 879-884.
- [106] WANG Y, LI S, CHEN F, et al. Unique dislocation loops distribution of AlCrFeNiTi_x eutectic high-entropy alloys under high-temperature ion irradiation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 958: 170373.
- [107] DU C, JIN S, FANG Y, et al. Ultrastrong nanocrystalline steel with exceptional thermal stability and radiation tolerance [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5389.
- [108] UKAI S, FUJIWARA M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307/311: 749-757.
- [109] LI C, LEI G, LIU J, et al. A potential candidate structural material for molten salt reactor: ODS nickel-based alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 109: 129-139.
- [110] ZHANG X, HATTAR K, CHEN Y, et al. Radiation damage in nanostructured materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 96: 217-321.
- [111] CHANG Y Q, GUO Q, ZHANG J, et al. Irradiation effects on nanocrystalline materials [J]. *Frontiers of Materials Science*, 2013, 7(2): 143-155.
- [112] ARKOUB H, JIN M. Impact of chemical short-range order on radiation damage in Fe-Ni-Cr alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2023, 229: 115373.
- [113] ZHANG S, LI K, ZHANG W, et al. A novel additive manufactured reduced activation ferritic/martensitic steel enhanced by *in-situ* nanoparticles benefiting from oxygen addition [J]. *Scripta Materialia*, 2023, 235: 115627.
- [114] SMITH T M, KANTZOS C A, ZARKEVICH N A, et al. A 3D printable alloy designed for extreme environments [J]. *Nature*, 2023, 617(7961): 513-518.
- [115] TUNES M A, FRITZE S, OSINGER B, et al. From high-

- entropy alloys to high-entropy ceramics: the radiation-resistant highly concentrated refractory carbide (CrNbTaTiW) C [J]. *Acta Materialia*, 2023, 250: 118856.
- [116] ZHU Y, CHAI J, WANG Z, et al. Microstructural damage evolution of (WTiVNbTa)₅ high-entropy carbide ceramics induced by self-ions irradiation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(6): 2567-2576.
- [117] WANG F, YAN X, WANG T, et al. Irradiation damage in (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C high-entropy carbide ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2020, 195: 739-749.
- [118] SHI T, SU Z, LI J, et al. Distinct point defect behaviours in body-centered cubic medium-entropy alloy NbZrTi induced by severe lattice distortion[J]. *Acta Materialia*, 2022, 229: 117806.
- [119] LIU L, LIU X, DU Q, et al. Local chemical ordering and its impact on radiation damage behavior of multi-principal element alloys [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 135: 13-25.
- [120] XING B, WANG X, BOWMAN W J, et al. Short-range order localizing diffusion in multi-principal element alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2022, 210: 114450.
- [121] 张聪, 刘杰, 解树一, 等. 高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J]. *材料工程*, 2023, 51(3): 1-16.
- ZHANG C, LIU J, XIE S Y, et al. Research progress in high-entropy alloys driven by high throughput computation and machine learning [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(3): 1-16.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(11790293, 51871016); 国家杰出青年科学基金项目(52225103)
- 收稿日期:**2023-09-06; **修订日期:**2023-10-12
- 通讯作者:**吴渊(1980—), 男, 研究员, 工学博士, 研究方向为高熵合金和非晶多尺度变形机制与性能优化、相变韧塑化以及原子级精细结构表征, 联系地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学新金属材料国家重点实验室(100083), E-mail: wuyuan@ustb.edu.cn

(本文责编: 寇凤梅)