

文章编号: 1007-4627(2015)01-0095-05

载能离子辐照的 ODS 铁素体钢硬化效应的研究

张恒庆¹, 张崇宏¹, 宋银¹, 杨义涛¹, 孟彦成¹, 张丽卿¹, 缙洁¹, Jinsung Jang², Akihiko Kimura³

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;

2. Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, South Korea;

3. Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Kyoto 611-0011, Japan)

摘要: 研究了氧化物弥散强化 (ODS) 的 3 种铁素体钢, 包括: 19Cr-3.5Al ODS 钢 (MA956), 16Cr-0.1Ti ODS 和 16Cr-0.1Zr ODS 铁素体钢, 在多能量的氦离子和 MeV 能量级的 Bi、Xe 离子辐照条件下的硬化效应。获得了辐照硬化与原子离位损伤水平 (dpa)、He 注入浓度的关系。结果表明, 材料的硬度在低剂量范围会随着辐照剂量迅速增加, 而在高剂量范围材料的硬度逐渐趋于饱和, 可以用 1/2 次的幂函数拟合辐照硬化与离位损伤水平之间的关系。不同入射离子——Bi 离子和 Xe 离子都会引起 ODS 钢的硬化, 而氦离子还会在材料中聚集导致氦泡的形成, 造成更加明显的硬化。实验证明, Ti 或 Zr 掺杂的 16Cr-ODS 铁素体钢较 19Cr-3.5Al ODS 钢具有更强的抗辐照硬化能力, 原因可归于其含有更高数密度的细小氧化物粒子——能够有效俘获点缺陷和氦原子, 从而有效抑制晶粒内部和晶界出缺陷的长大。

关键词: ODS 钢; 氦注入; 重离子辐照; 硬化

中图分类号: O482.1; O483; O77⁺⁴ **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.01.095

1 引言

核聚变能作为未来重要的清洁能源而成为国际上研究的热点。2006 年, 中国加入了国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划, 使国内磁约束核聚变研究进入新阶段。聚变反应堆中氦气反应会产生高通量的 α 粒子 (氦原子核, 3.5 MeV) 和高能中子 (14 MeV), 这些载能粒子会在聚变堆内部第一壁、包层等结构的材料中产生高浓度的缺陷, 同时氦原子容易与空位型缺陷结合, 形成氦/空位复合体, 加速材料中缺陷的生长, 从而加剧材料性能劣化。研发可以承受聚变反应堆内部苛刻的辐照条件的结构材料是建造聚变堆的重要技术问题之一, 为此需要首先澄清辐照损伤机理。低活化钢是聚变堆首选的结构材料, 其中氧化物弥散强化铁素体钢 (oxide-dispersion-strengthened ferritic steel, 即 ODS 铁素体钢) 是通过机械冶金和热压工艺, 在铁基合金基体中掺杂纳米级别的氧化物颗粒 (Y_2O_3), 以增强其高温强度和抗辐照能力^[1-3]。ODS 铁素体钢以其优越的高温强度、高导热率和低膨胀系数等性能成为聚变堆重要的候选结构材料。

ODS 钢主要有以下特征: (1) 高密度的 Y_2O_3 纳米

颗粒; (2) 微米量级的晶粒; (3) 高密度的位错。而其中各种元素的添加对材料的抗辐照性能的改进也有很大的作用: 高浓度 Cr 对材料在辐照环境下的性能诸如延展性、断裂韧性、抗腐蚀性起到很大的改进作用; Ti 或 Zr 的添加促进了纳米尺度析出相的形成, 研究发现: 亚稳富 Y-Ti-O 析出相成为高度弥散的防止位错运动的障碍; W 的添加可以增加材料的高温强度^[4]。

本工作基于兰州重离子加速器国家实验室的辐照条件, 借助纳米压痕技术, 研究了几种高 Cr 铁素体 ODS 钢中原子离位损伤和氦的注入对材料硬度的影响。

2 实验

2.1 材料

实验中所用的 3 种材料分别是商用 MA956 ODS 钢 (19Cr-3.5Al-0.3Ti) 和京都大学的 16Cr-0Al-0.1Ti、16Cr-3.4Al-0.1Zr 铁素体 ODS 钢, 其成分如表 1 所列。3 种材料都经过机械冶金、热挤出和随后热处理^[5]。其中商用 MA956 ODS 热挤出温度 1 330 °C, 另外两种 16Cr-ODS 铁素体热挤出温度 1 150 °C 用于辐照实验的样品是沿热挤出方向切制, 尺寸 13 mm × 6 mm × 0.3 mm。

收稿日期: 2014-03-13; 修改日期: 2014-04-21

基金项目: 国家磁约束核聚变研究专项 (2011GB108003); 国家基础重点研究计划 (973 计划) 项目 (2010CB832904)

作者简介: 张恒庆 (1989-), 男, 山东泰安人, 硕士研究生, 从事辐照材料研究; E-mail: zhanghengqing@impcas.ac.cn.

<http://www.npr.ac.cn>

表 1 实验用 ODS 铁素体钢化学成分表(质量分数)

单位: %

样品	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Zr	Al	N	Cu	Y ₂ O ₃	Ex.O
MA956	0.02	0.04	0.10	0.01	0.008	19.4	0.05	0.38	-	4.80	0.022	0.02	0.51	*
16Cr-0.1Zr-ODS	0.02	0.02	0.03	<0.005	0.002	16.1	-	-	0.09	3.44	0.002	-	0.34	0.07
16Cr-0.1Ti-ODS	0.02	0.02	0.03	<0.005	0.002	16.1	-	0.09	-	0	0.002	-	0.34	0.07

2.2 辐照实验

在兰州重离子加速器国家实验室的扇聚焦回旋加速器(HIRFL-SFC)辐照终端和中国科学院近代物理研究所的320 kV高压实验平台上完成了样品的辐照实验。

第1组 MA956 ODS 钢样品是在 HIRFL-SFC 材料辐照终端,使用328 MeV ¹²⁹Xe²⁶⁺离子,被辐照的3个依次增加的剂量分别为 3.3×10^{14} , 1×10^{15} , 3.3×10^{15} ions/cm²。根据蒙特卡罗模拟程序SRIM-2006^[6]估算,Xe离子在MA956中的射程约为14 μm,图1给出了SRIM估算的Xe/Fe原子比和原子离位损伤的深度剖面分布。通过计算得知3个辐照剂量(Xe/Fe原子比分别为 0.5×10^{-4} , 1.5×10^{-4} , 4.5×10^{-4}),对应的峰值离位损伤分别为1, 3, 10 dpa(dpa是描述原子离位损伤程度的单位,定义为平均的每原子离位次数)。辐照期间样品的温度为373 K附近。

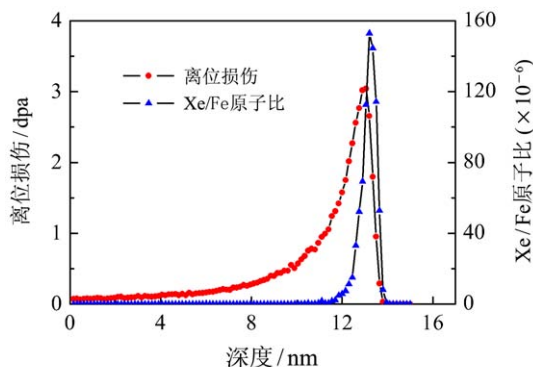


图 1 (在线彩图)Xe/Fe原子比和离位损伤深度分布图(SRIM-2006)

第2组 MA956 ODS 钢样品是在 320 kV 高压实验平台,使用多能氦离子(8个递减的能量:500,400,300,200,120,60,30,15 keV)注入,以实现材料深度方向氦原子浓度和原子离位损伤沿深度均匀分布。

图2给出SRIM-2006估算的离子注入引起离位损伤的深度分布图。辐照期间样品的温度为323 K附近。

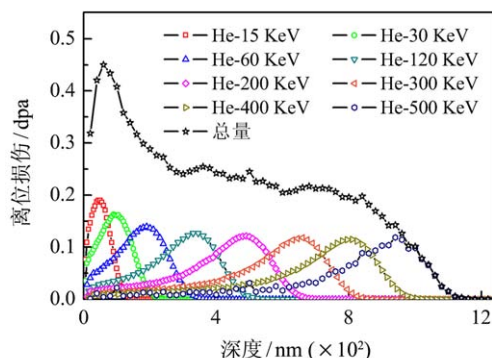


图 2 (在线彩图)He离子注入引起离位损伤深度分布图(SRIM-2006)

第3组 16Cr-ODS 铁素体钢是在 320 kV 高压平台,用9.45 MeV的⁸³Bi³⁵⁺离子辐照至剂量为 6×10^{15} ions/cm²,图3给出dpa深度分布的SRIM估算结果。辐照期间样品的温度为323 K附近。

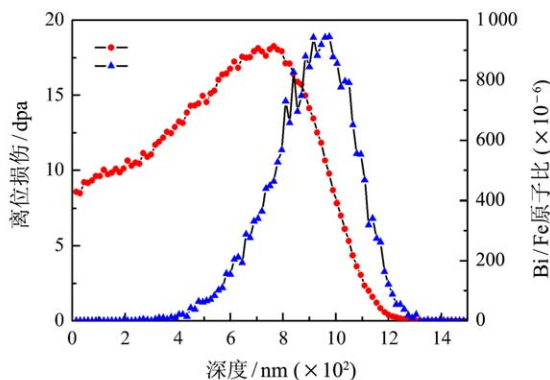


图 3 (在线彩图)Bi/Fe原子比和离位损伤深度分布图(SRIM-2006)

具体的辐照实验条件归纳于表2。

表 2 MA956 与 16Cr-ODS 铁素体钢辐照条件表

样品	尺寸	辐照离子	离子能量	真空/Pa	辐照剂量/(ions/cm ²)	离位损伤/dpa
MA956	5×10×1	¹²⁹ Xe ²⁶⁺	362 MeV	7×10 ⁻⁵	3.3×10 ¹⁴	1
					1×10 ¹⁵	3
					3.3×10 ¹⁵	10
16Cr-ODS	φ3	He ^{q+}	15/30/60/120/200/300/400/500 keV	2×10 ⁻⁴	5×10 ¹⁵	0.25
					1×10 ¹⁶	0.5
					6.0×10 ¹⁵	18

2.3 纳米压痕实验

纳米压痕 (nano-indentation) 技术是近几年来发展起来的一种新技术, 通过计算机控制载荷连续变化, 在线监测压深量, 由于施加的是超低载荷, 加上监测传感器具有优于 1 nm 的位移分辨率, 所以, 可以获得小到纳米级的压深, 它特别适用于测量薄膜、镀层、微机电系统中的材料等微小体积材料力学性能, 可以在纳米尺度上测量材料的各种力学性质, 如载荷-位移曲线、弹性模量、硬度、断裂韧性、应变硬化效应、粘弹性或蠕变行为等^[7-8]。

使用中国科学院苏州纳米所的纳米压痕仪, 以连续载荷模式 (continuous stiffness measurement, 即 CSM) 测得材料的纳米硬度 H 与深度的关系图, 每个样品测 5 个点, 最终结果取平均值。

3 结果与分析

在纳米压痕实验中, 当压入深度较小时, 仪器所测的材料硬度值较大; 随着压入深度的增加, 硬度值逐渐减小, 称为纳米压痕尺寸效应^[9]。根据前人的文献, 纳米压痕所测的硬度与实际硬度存在 3~7 倍(倍数与材料有关)的关系, 即纳米压痕所得的某个深度的硬度反映的是这个材料深度的 3~7 倍处左右的深度的硬度^[10]。

在 Xe 离子辐照实验中, Xe 离子浓度分布峰值和原子离位损伤峰值大约在 13 μm 处, 根据尺寸效应取 2 μm 处的硬度值作为原子离位损伤峰值处的硬度; 在多能氦离子注入 MA956 ODS 钢实验中, 氦原子的浓度在 300~1000 范围内平均分布, 取 300 nm 处的硬度值作为这个样品的硬度; 在 Bi 离子辐照实验中, Bi 离子浓度峰值在 800 nm 左右, 同样也取 300 nm 处的硬度值作为该材料的硬度。为保证空白样品硬度的可信度, 其硬度取值深度位置与辐照样品相同。

图 4 给出了多能氦离子注入和高能 Xe 离子辐照实验中, MA956 ODS 钢的硬度值与原子离位损伤程度(单位: dpa)的关系曲线, 从图中可以看出, 在氦注入和 Xe 辐照的材料样品, 硬度都随辐照剂量的增加而增加。在 Xe 离子辐照实验中, 当辐照导致的离位损伤由 1 dpa 增加至 3 dpa 时, 硬度的增加量大约增加 1 倍; 而由 3 dpa 增加至 10 dpa 时, 材料硬度的增加量大约增加 1.5 倍。这说明材料的硬度在辐照剂量较低时, 会随着剂量的增加而迅速增加, 而当剂量较高时, 材料的硬度会呈现出一种饱和的趋势。这种随辐照剂量的增加, 材料硬度逐渐饱和的趋势与前人对于奥氏体钢和马氏体钢离子辐照硬化实验工作符合^[11-13]。

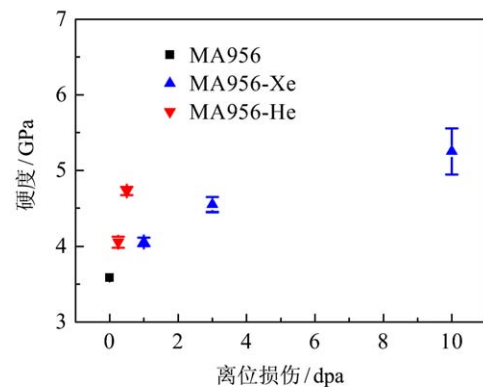


图 4 (在线彩图) He 离子和 Xe 离子辐照 MA956 硬度随 dpa 的变化关系

我们发现可以用一个 1/2 次的幂函数来拟合这种饱和的趋势, 图 5 中 Xe 离子辐照的 MA956 ODS 钢的硬度增加量的平方 $(\Delta H)^2$ 与离位损伤程度 dpa 之间拟合了一个正比例关系的直线, 它们之间的关系如下:

$$H = H_0 + k\sqrt{\text{dpa}} \quad (1)$$

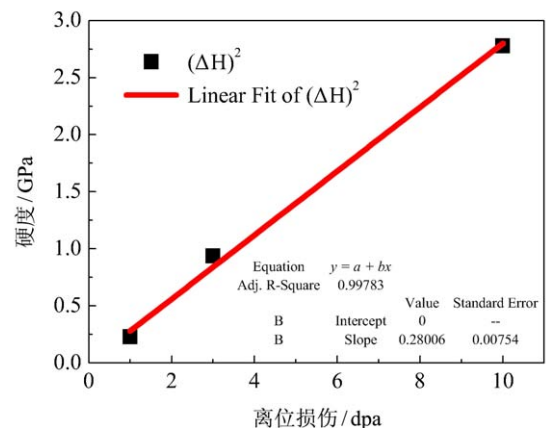


图 5 (在线彩图) Xe 离子辐照 MA956 ODS 钢的硬度随 dpa 关系的拟合结果

比较氦注入和 Xe 离子辐照的 MA956 样品, 可以看出, 氦注入至离位损伤达到 0.25 dpa 时, 其硬度与 Xe 辐照至 1 dpa 时的硬度相近。这说明对于氦注入的材料而言, 材料硬化的原因不仅仅是原子的离位损伤。相对于重离子辐照的材料, 氦离子注入的材料硬化来源于两个原因: 一是辐照导致的缺陷集团, 二是氦和空位结合生长成的氦泡——通过阻碍位错的移动增加材料的硬度^[14]。

通过公式 (1), 可以计算出辐照剂量达到 18 dpa 时 MA956 ODS 铁素体钢的硬度值。图 6 给出了重离子辐照的 MA956 ODS 钢和 16Cr-ODS 铁素体钢随辐照剂量变化的硬度值。由图中可以看出, 当辐照剂量达到 18

dpa 时, 两种 16Cr-ODS 铁素体钢的硬度基本相等, Ti 添加 16Cr-ODS 铁素体钢硬度值约为 5.3 GPa, Zr 添加 16Cr-ODS 铁素体钢硬度值约为 5.2 GPa, MA956 样品的硬度值为 5.9 GPa, 而 Ti 添加 16Cr-ODS 铁素体钢空白样品的硬度值为 4.5 GPa, Zr 添加 16Cr-ODS 铁素体钢空白样品硬度值为 4.0 GPa, MA956 空白样品的硬度值为 3.6 GPa, 由此可知, Ti 添加 16Cr-ODS 铁素体钢的抗辐照硬化性能优于 Zr 添加 16Cr-ODS 铁素体钢, 两种 16Cr-ODS 铁素体钢相比于 MA956 ODS 钢有更强的抗辐照硬化能力潜力。表 4 给出了这 3 种材料中氧化物纳米颗粒的密度和平均直径(具体的 TEM 观察结果发表在之前的文章中^[15])。综合图 6 和表 4 的数据, 16Cr-ODS 钢中的氧化物弥散相的数密度更高, 粒度更细, 晶粒内部有更多的俘获中心, 拥有较高的抗辐照硬化潜力。

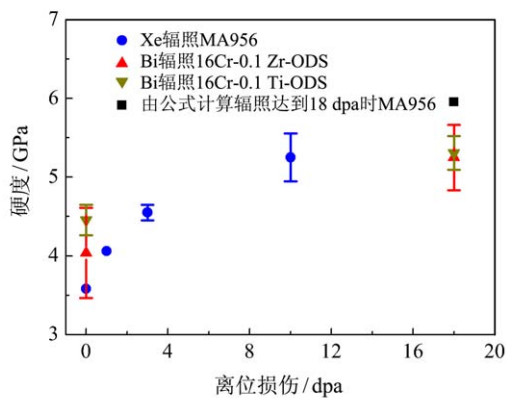


图 6 (在线彩图) 离子辐照 ODS 钢的纳米硬度随 dpa 的变化关系

表 4 MA956 与 16Cr-ODS 铁素体钢中氧化物纳米颗粒密度与平均直径表

样品	数密度/cm ⁻³	平均直径/nm
MA956	5×10 ¹⁵	10
16Cr-0.1Ti-ODS	7×10 ¹⁶	4
16Cr-0.1Zr-ODS	2×10 ¹⁶	5

16Cr-ODS 钢中添加了 Ti, W 等元素, 增加了氧化物弥散相的数密度并减小了其尺寸, 形成了高密度而且稳定的纳米尺度氧化物弥散相和高密度的位错。注入的氦原子更容易被弥散相界面和位错俘获, 避免了氦泡的长大造成晶界脆化。弥散相界面也具有俘获点缺陷增强 Frenkel 对复合的作用, 能够显著抑制空洞肿胀的发生^[16], 从而提高了材料的抗辐照性能。

4 结论

对于高铬 ODS 铁素体钢辐照硬化效应的纳米压痕实验数据分析, 我们得到以下结论:

(1) 高铬 ODS 钢的硬度随辐照剂量增加而增加。辐照剂量较低时, 硬化效应比较明显; 辐照剂量较高时, 材料硬度逐渐趋于饱和。材料的硬度与辐照剂量之间存在 1/2 次的幂函数关系。

(2) 氦的注入对于材料的硬度的影响更为明显, 原因可能是氦泡对材料中位错的移动起阻碍作用。

(3) Ti 或 Zr 掺杂的 16Cr-ODS 铁素体钢由于其氧化物弥散相数密度更大、粒度更小, 拥有更强的抗辐照硬化潜力。

参考文献:

- [1] KLUEH R L, SHINGLEDECKER J P, SWINDEMAN R W, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2005, **341**(2): 103.
- [2] UKAI S, NISHIDA T, OKADA H, *et al.* Journal of Nuclear Science and Technology, 1997, **34**(3): 256.
- [3] KIMURA A, CHO H S, TODA N, *et al.* Journal of Nuclear Science and Technology, 2007, **44**(3): 323.
- [4] YOSHITAKE T, OHMORI T, MIYAKAWA S. B Journal of nuclear materials, 2002, **307**: 788.
- [5] KIMURA A, KASADA R, IWATA N, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2011, **417**(1): 176.
- [6] ZIEGLER J, BIRSACK J, LITTMARK U. The stopping and Range of Ions in Solids[M]. New York: Pergamon Press, 1984.
- [7] KATOH Y, ANDO M, KOHYAMA A. Journal of Nuclear Materials, 2003, **323**(2): 251.
- [8] KASADA R, TAKAYAMA Y, YABUUCHI K, *et al.* Fusion Engineering and Design, 2011, **86**(9): 2658.
- [9] PHARR G M, HERBERT E G, GAO Y. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 271.
- [10] HEINTZE C, BERGNER F, HERNÁNDEZ-MAYORAL M. Journal of Nuclear Materials, 2011, **417**(1): 980.
- [11] WEI O J, GAGANIDZE E, AKTAA J. Journal of Nuclear Materials, 2012, **426**(1): 52.
- [12] HUNN J D, LEE E H, BYUN T S, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2000, **282**(2): 131.
- [13] BYUN T S, FARRELL K, LEE E H, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2001, **298**(3): 269.
- [14] ULLMAIER H. Nuclear Fusion, 1984, **24**(8): 1039.
- [15] ZHANG C H, KIMURA A, KASADA R, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2011, **417**(1): 221.
- [16] KIM I S, HUNN J D, HASHIMOTO N, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2000, **280**(3): 264.

Irradiation Hardening of High-Cr ODS Ferritic Steels Under Helium Implantation and Heavy-ion Irradiation

ZHANG Hengqing^{1, 1)}, ZHANG Chonghong¹, SONG Yin¹, YANG Yitao¹, MENG Yancheng¹,
ZHANG Liqing¹, GOU Jie¹, Jinsung Jang², Akihiko Kimura³

(1. *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2. *Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, South Korea;*

3. *Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Kyoto 611-0011 Japan*)

Abstract: The present work investigates the irradiation hardening of ODS ferritic steels after multi-energy He-ion implantation, or energetic Bi-ion and Xe-ion irradiation, to get an understanding of dependence of irradiation-hardening on atomic displacement damage and gas accumulation. Three kinds of high-Cr ODS ferritic steels including the commercial MA956 (19Cr-3.5Al), the 16Cr-0.1Ti and the 16Cr-0.1Zr ODS ferritic steels were used. The results show that the hardness increases rapidly at the lower doses but tends to saturate at the higher dose. An 1/2-power law dependence on dpa value is obtained. Helium implantation contributes significantly to the irradiation hardening, possibly due to the impediment of the motion dislocations by helium bubbles. 16Cr-ODS (Ti or Zr added) ferritic which contains finer oxide particles in higher number density shows higher resistance to irradiation hardening than the MA056.

Key words: ODS steel; helium; heavy-ion; irradiation; hardening

Received date: 13 Mar. 2014; **Revised date:** 21 Apr. 2014

Foundation item: National Magnetic Confinement Fusion Program (2011GB108003); National Basic Research Program of China(973 Program)(2010CB832904)

1) E-mail: zhanghengqing@impcas.ac.cn.

<http://www.npr.ac.cn>