

Hf 对铁素体钢中辐照引起的晶间偏析的影响 *

吕 铮 R. G. Faulkner

(Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire LE11 3TU, UK)

坂口纪史 木下博嗣 高桥平七郎

(Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, North 13, West 8, Sapporo 060-8628, Japan)

P. E. J. Flewitt

(Berkeley Centre, Magnox Electric, Berkeley, Gloucestershire GL13 9PB, UK)

摘 要 1%Hf(质量分数)被注入 E911 钢中. 利用 250 keV 的 Ni 离子在 300 °C 辐照含 Hf 和不含 Hf 的 E911 钢, 以研究 Hf 的添加对铁素体 / 马氏体钢中由辐照引起的偏析的影响. 结果表明, Hf 的添加抑制了晶界上 P 原子的富集和 Cr 原子的贫化. 讨论和评估了 Hf 对自由迁移的缺陷数量的影响, 结合一个辐照引起的非平衡偏析 (RIS) 模型以预测 Hf 对 P, Cr 等元素的晶界偏析行为的作用. 对预测结果和实验数据作了比较.

关键词 Hf, 铁素体钢, 辐照, 偏析

中图法分类号 TG142.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)10-1041-05

THE ROLE OF Hf IN RADIATION-INDUCED INTER-GRANULAR SEGREGATION IN FERRITIC STEEL

Z. Lu, R. G. Faulkner

Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire LE11 3TU, UK

SAKAGUCHI Norihito, KINOSHITA Hiroshi, TAKAHASHI Heishichiro

Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, North 13, West 8, Sapporo 060-8628, Japan

P. E. J. Flewitt

Berkeley Centre, Magnox Electric, Berkeley, Gloucestershire GL13 9PB, UK

Correspondent: Z. Lu, Tel: (0044)1509223618, Fax: (0044)1509223949, E-mail: zheng.lu@lboro.ac.uk

Manuscript received 2006-03-18, in revised form 2006-06-04

ABSTRACT 1% (mass fraction) oversized atom Hf was implanted in ferritic steel E911. E911 and E911+Hf steels were irradiated by 250 keV nickel-ions at 300 °C to study the influence of Hf additions on radiation-induced segregation behaviour in ferritic/martensitic steels. It was found that the addition of Hf suppresses radiation-induced phosphorus enrichment and Cr depletion at grain boundary. The effect of Hf on freely migrating defect population is estimated and combined with a radiation-induced non-equilibrium segregation model to predict P and Cr atom segregation behaviours at the grain boundary in ferritic steels. The predicted results are compared with experimental data.

KEY WORDS hafnium, ferritic steel, radiation, segregation

高能粒子 (电子, 离子, 中子) 辐照能够引起钢中杂质和溶质原子在陷阱 (如点缺陷、位错和晶界) 附近的新分布, 它们在晶界的富集和 / 或贫化会影响材料的力学性能. 尺寸较小的杂质原子如铁素体反应堆压力容器钢中

的 P 的富集会降低晶界结合力, 引起材料的晶间脆性断裂^[1]. 尺寸较大的溶质原子如奥氏体钢的 Cr 的贫化会导致辐照引起的应力腐蚀裂纹 (IASCC)^[2]. 已经发现, 添加较大的原子能够抑制辐照在奥氏体钢中引起的 Cr 贫化和在铁素体钢中引起的 P 富集^[3-10]. 曾用 Ti, V, Nb, Ta, Zr, Hf 和 Pt^[3-9] 加入奥氏体钢来研究大的溶质原子对辐照引起的偏析的影响. Hf 和 Zr 的添加显示出对奥氏体钢中 Cr 贫化的最佳抑制效果. 迄今的相关研究主要

* 收到初稿日期: 2006-03-18, 收到修改稿日期: 2006-06-04

作者简介: 吕 铮, 男, 1970 年生, 博士

集中在奥氏体钢, 有关铁素体钢的报道很少^[10]. 本项工作研究了 Hf 的添加对铁素体钢中辐照引起偏析的影响, 提出了辐照引起偏析的模型, 同时预测了较小和较大原子的晶间偏析.

1 实验

实验用的 E911 钢由 Corus 公司提供, 为 1060 °C 保温 1 h 后空冷的正火态. 化学成分 (质量分数, %) 为: Cr 9.16, C 0.105, W 1.00, N 0.072, Mn 0.35, Si 0.2, P 0.007, S 0.003, Ni 0.23, Nb 0.68, Mo 1.01, V 0.23, Fe 余量. 研究用样品是带有直径 3 mm 孔的 TEM 圆片, 用电抛光在孔的边缘产生薄区. 在室温把 1% (原子分数) 的 Hf 离子注入到样品中. 含有和不含 Hf 的 E911 钢样品 (分别标以 E911+Hf 和 E911) 在多束高电压电镜 (JEOL ARM 1300) 附带的离子束装置中在 300 °C 用重离子 Ni⁺ 辐照, 剂量速率 $6.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 总剂量 $8.06 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. 从离子流剂量 (ions/cm²) 到置换剂量 (dpa, 即每个原子平均被置换的次数) 的转换由下式给出^[11]:

$$\text{dpa} = \frac{0.8}{2E_d} \left(\frac{dE}{dx} \right) \frac{\Phi}{\rho}$$

这里 E_d 是置换阈能 (displacement threshold energy) (对钢约为 40 eV), $\frac{dE}{dx}$ 是离子注入时每一离子传递给靶材的能量, Φ 是离子流, ρ 是靶材 (钢) 的原子密度, $\frac{dE}{dx}$ 用 SRIM2003 计算. 相应的以 dpa 为单位的剂量速率和总剂量分别是 $2.36 \times 10^{-5} \text{ dpa/s}$ 和 0.305 dpa. 辐照以后, 对 TEM 薄膜样品作离子减薄以去除注入时产生的表面非晶层. 晶界成分用装有能量散射 X 射线分析仪 (Noran Inc. VOYAGER) 的场发射枪分析透射电镜 (JEOL 2010F) 测量, 焦斑的正常尺寸为 0.5 nm.

2 偏析模型

2.1 辐照引起的较小原子的偏析

自间隙原子和溶质原子间的结合能与该复合体中溶质原子错配的大小和符号有关. 辐照引起的偏析大小取决于结合能, 而结合能的符号决定了偏析的分布^[12,13]. 虽然最近的研究^[14,15]表明空位-磷 (P) 原子复合体在辐照引起的偏析中也有作用, 但自间隙-杂质机制被认为在辐照引起偏析中起主导作用. 对于较小的溶质原子, 结合能是正的, 溶质原子与自间隙原子作同一方向的迁移. 在以前模型的基础上^[10,16]来考虑取向偏差和应力的影响. 在三元合金中辐照引起的较小原子 j 在晶界的最大偏析 C_m^j , 可以表示为

$$C_m^j = C_g^j \frac{E_{b(j)}^{i-p}}{E_f^p} \left[\frac{C_g^j \exp\left(\frac{E_{b(j)}^{i-p}}{kT}\right)}{\sum_j C_g^j \exp\left(\frac{E_{b(j)}^{i-p}}{kT}\right)} \right] \left[1 + \frac{\alpha L(t_f) B G F(\eta)}{A_p D_p k_{d-p}^2} \exp\left(\frac{E_f^p}{kT}\right) \right] (j = 1, 2) \quad (1)$$

这里 C_m^j 与 C_g^j 分别是基体中与晶界处溶质原子 j 的浓度, $E_{b(j)}^{i-p}$ 是自间隙原子-杂质结合能, E_f^p 是点缺陷形成能, k 是 Boltzmann 常数, T 是热力学温度, α 是取向偏差因子 ($\alpha = 1 - \exp(-lE_{GB}/kT)$, 其中 l 是常数, E_{GB} 是晶界能), G 是剂量速率, B 是与自由迁移缺陷浓度有关的剂量速率校正因子, $F(\eta)$ 是自由迁移缺陷的长程再结合因子, $L(t_f)$ 是薄膜效应因子^[10], A 是与点缺陷周围原子的振动熵有关的常数, D_p 是点缺陷在基体中的扩散系数, k_{d-p}^2 是陷阱对点缺陷的强度; E_f^p 是点缺陷的形成能. 在辐照时间 t , 考虑了溶质 i 和 j 的位点竞争效应后的晶界浓度 $C^j(t)^*$ 由下式给出^[10,12,17]:

$$C^j(t)^* = C^j(t) \left(\frac{C_g^j \exp(Q_j/kT)}{C_g^i \exp(Q_i/kT) + C_g^j \exp(Q_j/kT)} \right) \quad (2)$$

这里, $C^j(t)$ 是在辐照时间 t 不考虑位点竞争时的晶界浓度, Q_i 和 Q_j 分别是晶界与溶质原子 i 和 j 的结合能. 当应力施加于晶界时, 假定应力的方向垂直于晶界, 则晶界与溶质原子的结合能可表示为 $Q^\sigma = Q - p\Delta V$ (这里 Q 是没有应力时的结合能, p 是施加的张应力 (+) 或压应力 (-), ΔV 是杂质原子的体积). 自由碳、剂量速率和取向对 α -Fe 中辐照引起的 P 偏析的影响示于图 1. 辐照在 200—300 °C 区间引起一个 P 的偏析峰; 在较低的温度例如 200 °C 以下, 虽然辐照造成更大的损伤但杂质的扩散系数小, 因而引起的偏析小; 在较高的温度例如 400 °C, 扩散系数增大但由于缺陷的湮灭辐照损伤反而减小. 应当注意这里提到的扩散被辐照增强了. 峰的位置与辐照条件和材料有关. 另一个峰由平衡偏析引起. 图 1a 表明, 随着自由 C 含量的增加, 由于存在着 P 和 C 之间的位点竞争即 C 能够优先占据晶界位置, 辐照引起的晶界 P 偏析减小. 随着剂量速率的减小, 辐照引起的 P 偏析峰向低温区移动 (图 1b). 不同的 Σ 值 (描述晶界特征的参量) 相应于不同的晶界能. 式 (1) 中的取向偏差因子 α 是晶界能的函数. 于是可以计算辐照在具有不同 Σ 值的晶界引起的 P 偏析. 在低 Σ 的晶界例如 $\Sigma 3$, P 的偏析小 (图 1c). 张应力增加晶界 P 偏析而压应力抑制晶界 P 偏析 (图 1d). 图 1 中的 P 偏析比率是辐照引起的晶界 P 偏析与 P 的体浓度之比.

2.2 辐照引起的较大原子的偏析

对较大原子采用 Goodwin 和 Faulkner 模型^[18,19]. 辐照过程中生成了间隙原子和空位, 但模型只考虑间隙原子-溶质原子复合体的贡献. 对这一问题的详细讨论参看文献 [19]. 对较大的溶质原子, 结合能是负的 (见图 2), 并假定溶质原子受间隙原子排斥, 溶质原子的迁移与间隙原子相反, 在二元合金中辐照引起的较大原子在晶界的最大偏析 (这里未考虑位点竞争) 可以表示为

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_g} \left[1 + \frac{L(t_f) B G F(\eta)}{A D_p k_{d-p}^2} \exp\left(\frac{E_f^p}{kT}\right) \right] \quad (3)$$

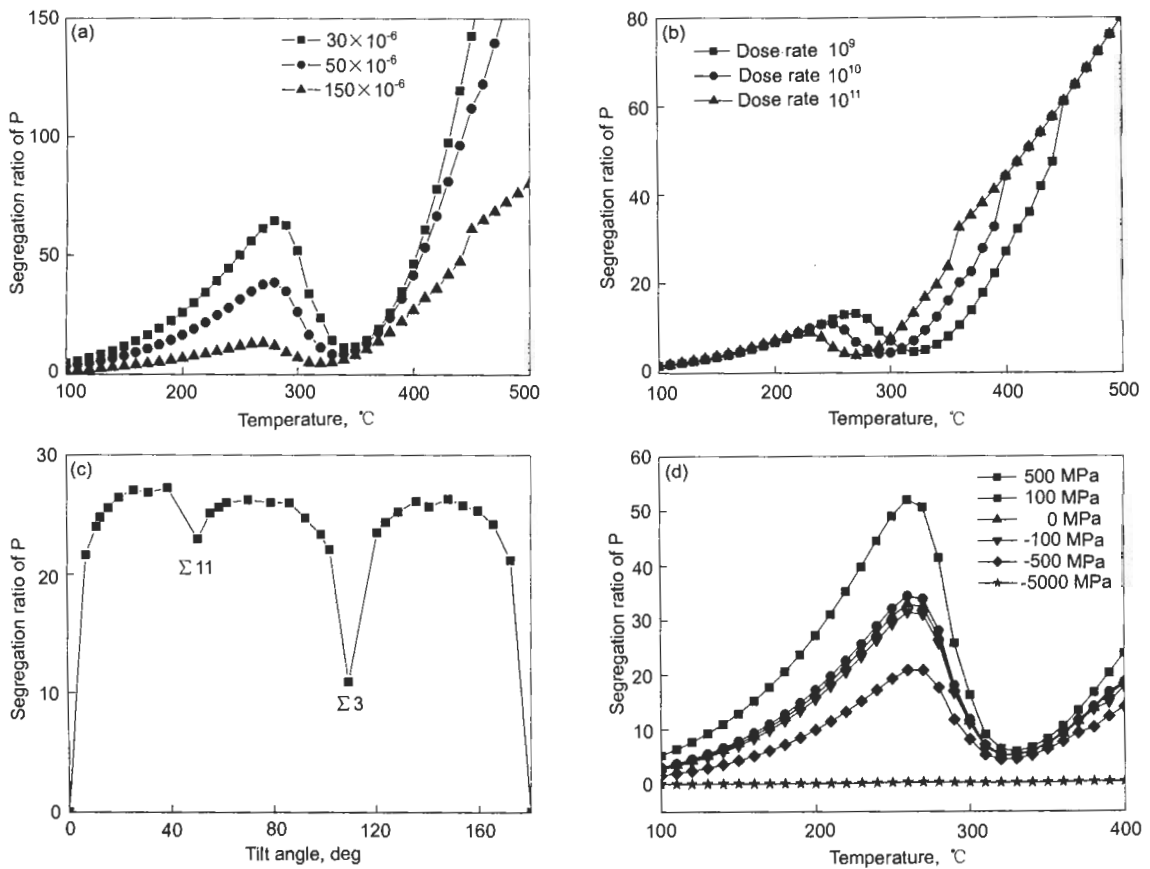


图 1 自由碳、剂量速率、取向和应力对辐照引起的晶界 P 偏析的影响

Fig.1 Effects of free carbon (a), dose rate (b), misorientation (c) and stress (d) on radiation induced segregation of P at GB

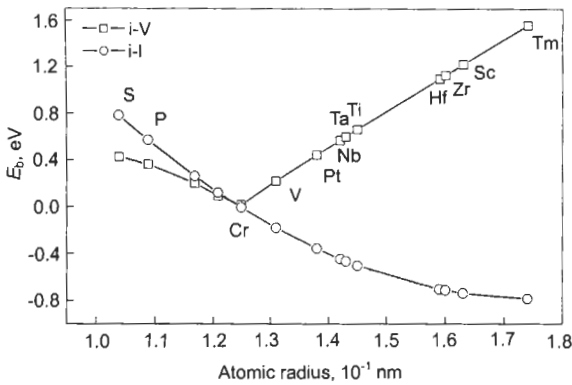


图 2 铁素体钢中杂质和点缺陷的结合能

Fig.2 The binding energies of impurity atoms (i) and point defects (V-vacancy, l-lattice (solution atom)) in ferritic steel

辐照引起偏析的时间依赖性为

$$C = C_g + (C_m - C_g) \left[1 - \exp\left(\frac{4D_c t}{\alpha'^2 d^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{D_c t}}{\alpha' d}\right) \right] \quad (4)$$

这里 D_c 是复合体的扩散系数, t 是辐照时间, α' 是 C_m/C_g 的比, d 是晶界厚度. 辐照引起偏析的浓度分布

由下式给出 [18]:

$$C_x = C_g \left[\beta + (1 - \beta) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_c t}}\right) \right] \quad (5)$$

这里 β 是 C_g/C 的比值, x 是与晶界的距离.

2.3 较大原子对 FMD 和其它元素偏析行为的影响

在晶界的点缺陷浓度接近热平衡浓度时, 辐照在基体中产生额外的点缺陷 (空位和自间隙原子), 其中存留下来的称为自由移动点缺陷 (FMD), 它们与溶质原子形成复合体并向晶界迁移. 较小的溶质原子, 例如 P 原子, 与自间隙原子的结合能大于与空位的结合能, 于是形成 P-自间隙原子复合体并向晶界迁移, 这是辐照引起的偏析 (RIS). 较大的原子, 如 Cr 原子, 可以与自间隙原子形成复合体, 结合能是负的. 这种自间隙原子-间隙原子对从晶界移开, 是辐照引起的贫化 (RID). 用 Faulkner 等 [13] 提出的模型计算的 FMD 与不同溶质原子的结合能示于图 2. 众所周知, RIS 和 RID 通过式 (1) 中的校正因子 B 依赖于 FMD 的浓度. 较大的添加原子与空位有正的结合能, 结合能随添加原子半径的增大而增大. 这意味着具有较大原子半径的原子 (Zr, Hf) 比其它原子 (Ti, Ta, Nb, V) 更容易捕获空位. 通过添加的原子捕获空位使基体中

空位移动性减小并使空位-间隙原子重新复合增多, 于是 FMD 的数量减少, RIS 或 RID 也减小, 这与本实验的结果一致. 较大原子的添加对 FMD 数量的影响可以用下式估计:

$$\frac{C_{Fe} E_{Fe}^b}{C_{Hf} E_{Hf}^b} = \frac{B'_{Hf}}{B'} \quad (6)$$

这里 C_{Fe} 和 C_{Hf} 是 Fe 和 Hf 在基体中的浓度; E_{Fe}^b 和 E_{Hf}^b 分别是 Fe 和 Hf 与空位的结合能; B' 是 α -Fe 中自由移动缺陷浓度; B'_{Hf} 是添加 Hf 的材料中 FMD 的浓度, 计算的 $B'_{Hf} = 0.246B$, 这意味着 FMD 数量比未添加 Hf 时减少了约 3/4. 应当说明的是, 除了 FMD 受大原子存在的影响外, 式 (1) 中的重新结合项 $F(\eta)$ 和复合物的扩散系数 D_p 也被改变. 对此, 模型中尚未考虑.

3 研究结果和讨论

铁素体 E911 钢显示了条状马氏体的微观结构, 在 300 °C 辐照前有少量尺度为几十到几百纳米的富 Nb 碳化物. Hf 的注入没有引起明显的微观结构改变. 以下仅报道辐照前、后 E911 和 E911+Hf 样品的晶界成分测试结果.

P 在铁素体钢中是尺寸较小的元素. P 在基体中的浓度是 0.007%(质量分数, 下同); 实验测量了热处理引起的 P 在晶界的富集 (约 0.17%); 300 °C 辐照的 E911 样品中引起 1.66% 的晶界偏析; 在 E911+Hf 的样品中 P 在晶界的浓度被抑制到 0.3%. 见图 3.

Cr 在铁素体钢中是较大的元素. Cr 在基体中的浓度是 9.16%. 辐照前, 在晶界测量到的由热处理引起的 Cr 的富集 (+3.74%), 与 P 的情况相似; 在不含 Hf 的样品中, 辐照在晶界引起 Cr 的贫化 (-2.64%); 在含 Hf 的样品中 Cr 的贫化受到抑制 (-0.63%). 见图 4.

用本文 2 节的模型计算了 P 和 Cr 的晶间偏析行为. Hf 的存在用修正的 B' 值来调节, $B' = BG$. 模拟时输

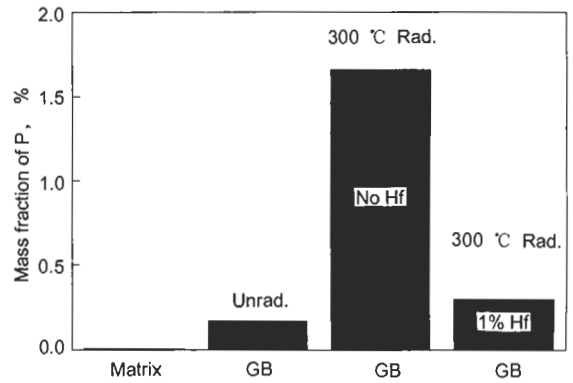


图 3 P 在辐照前和辐照后的 E911 钢及 E911+Hf 钢中的浓度
Fig.3 Phosphorus concentrations in unirradiated, radiated E911 and radiated E911+Hf steels

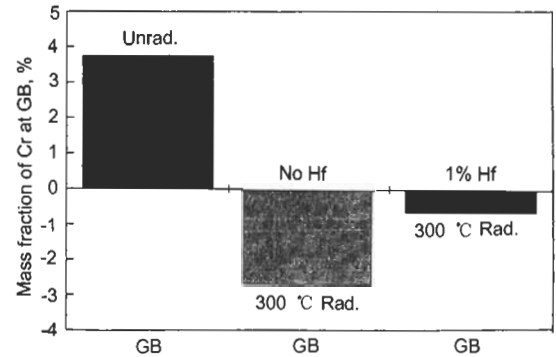


图 4 Cr 在辐照前和辐照后的 E911 钢及 E911+Hf 钢中的晶界浓度
Fig.4 Cr concentrations at GB in unirradiated, radiated E911 and radiated E911+Hf steels (negative concentration corresponding to depletion)

表 1 模型中使用的输入数据
Table 1 The input data used in the models

Parameter	P	C	Cr
Entropy constant associated with self-interstitial	1	1	1
Vacancy formation energy, eV	1.4	1.4	1.4
Self-Interstitial formation energy, eV	3.0	3.0	3.0
Self-interstitial-Impurity binding energy, eV	0.57	1.12	-
Impurity diffusion activation energy, eV	2.68	0.83	2.38
Self-interstitial-Impurity complex diffusion activation energy, eV	0.87	1.42	-
Self-interstitial migration energy, eV	0.3	0.3	0.3
Pre-exponential diffusion constant for impurities, m ² /s	7.12×10^{-3}	3.94×10^{-7}	1.48×10^{-4}
Pre-exponential diffusion constant for complexes, m ² /s	8×10^{-7}	8×10^{-7}	8×10^{-7}
Pre-exponential diffusion constant for self-interstitials, m ² /s	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}
Self-interstitial bias	1.1	1.1	1.1
Activation energy for dislocation recovery, eV	0.1	0.1	0.1
Equilibrium segregation parameter	0.775	0.775	-
Binding energy with grain boundary, eV	0.54	0.829	-
Grain boundary width, nm	1	1	1

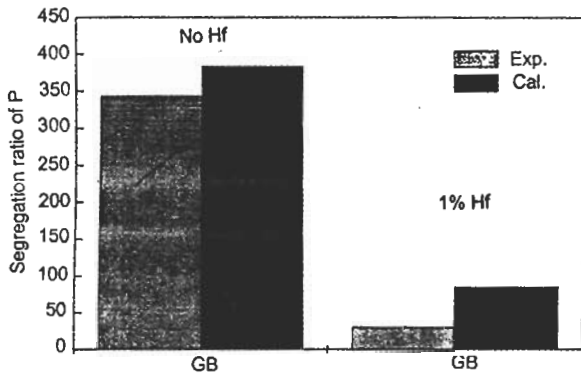


图 5 P 在晶界富集的实验数据与预测结果的比较

Fig.5 The comparison of experimental data and predicted results of P enrichment at GB

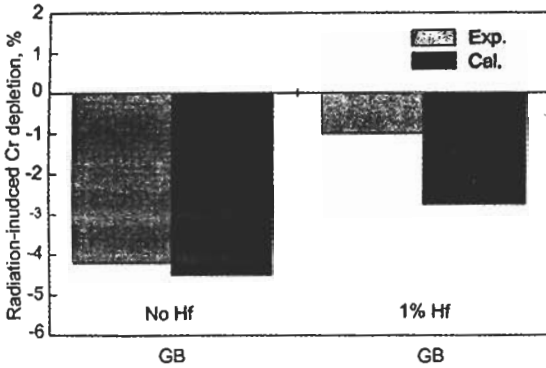


图 6 Cr 在晶界贫化的实验数据与预测结果的比较

Fig.6 The comparison of experimental data and predicted results of Cr depletion at GB

入的参数示于表 1, 结果分别在图 5 和图 6 给出. 这里实验数据按照 Faulkner 等的晶粒分析褶合法做了校正^[20], 因为 FEGTEM 测量的空间分辨率有限, 在贫化的情况下, 偏析的溶质原子在晶界的实际浓度应当远高于和远低于测量的值. 在考虑了 FMD 浓度 B 在 Hf 存在时的变化后, 计算结果与实验数据一致.

4 结论

辐照在 E911 钢中引起较小原子 (P) 在晶界的富集和较大原子 (Cr) 在晶界的贫化. 这一现象可以用添加较

大的原子 Hf 来抑制. 提出了 Hf 对自由移动点缺陷数目影响的估算方法, 结合本文作者以前提出的模型, 预测了辐照引起铁素体钢中元素的偏析行为. 预测结果与实验数据很好地一致.

参考文献

- [1] English C A, Ortner S R, Gage G, Server W L, Rosinski S T. *ASTM STP 1405*, 2001
- [2] Shoji T, Suzuki S, Raja K S. *J Nucl Mater*, 1998; 258-263: 241
- [3] Kato T, Takahashi H, Izumiya M. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 921
- [4] Kato T, Takahashi H, Izumiya M. *J Nucl Mater*, 1992; 189: 167
- [5] Kato T, Takahashi H, Izumiya M. *J Atom Energy Soc Jpn*, 1992; 34: 889
- [6] Fournier L, Sencer B H, Was G S, Simonen E P, Bruemmer S M. *J Nucl Mater*, 2003; 321: 192
- [7] Shigenaka N, Ono S, Isobe Y, Hashimoto T, Fujimori H, Uchida S. *J Nucl Sci Technol*, 1996; 33: 577
- [8] Watanabe H, Muroga T, Yoshida N. *J Nucl Mater*, 1996; 239: 95
- [9] Dumbill S, Hanks W. *Proc 6th Int Symp on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System—Water Reactors*, San Diego, CA, The Minerals, Metal & Materials Society, 1993: 521
- [10] Lu Z, Faulkner R G, Sakaguchi N, Kinoshita H, Takahashi H, Flewitt P E J. *J Nucl Mater*, 2004; 329-333: 1017
- [11] Lee E H. *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 1999; 151B: 29
- [12] Faulkner R G, Flewitt P E J, Lu Z. *ASTM STP 1447*, 2004
- [13] Faulkner R G, Song S H, Flewitt P E J. *Mater Sci Technol*, 1996; 12: 904
- [14] Ackland G J, Mendeleev M I, Srolovitz D J, Han S, Barashev A V. *J Phys: Condens Matter*, 2004; 16: S2629
- [15] Barashev A V. In: Ghoniem N M ed., *Proc 2nd Int Conf on Multiscale Materials Modelling*, Los Angeles, California, USA: Mechanical & Aerospace Eng Dept, UCLA, 2004: 483
- [16] Faulkner R G, Song S, Flewitt P E J, Victoria M, Marmy P. *J Nucl Mater*, 1998; 255: 189
- [17] Faulkner R G, Jones R B, Lu Z, Flewitt P E J. *Philos Mag*, 2005; 85: 2065
- [18] Goodwin C C. *PhD Dissertation*, Loughborough University, UK, 1998
- [19] Goodwin C C, Faulkner R G, Fisher S B. *ASTM STP 1325*, 1999
- [20] Faulkner R G, Morgan T S, Little E A. *X-Ray Spectrom*, 1994; 23: 195