

Fe-Cr-Mn(W, V) 合金焊接热影响区的辐照损伤 及诱发的晶界元素偏析 *

胡本芙

木下博嗣 高桥平七郎

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083) (北海道大学新能源工学研究中心, 札幌 060, 日本)

摘 要 采用电子束辐照研究裂变-聚变混合反应堆预选结构材料 Fe-Cr-Mn(W, V) 合金的焊接热影响区 (HAZ) 组织损伤, 测定损伤组织和晶界处的合金元素浓度变化. 实验结果表明: 低温下剂量达 10 dpa, 合金奥氏体组织稳定, 未发现空洞形成和第二相析出; 然而在高温下, 剂量达 4.8 dpa 就明显出现低密度微小空洞, 并出现晶界移动现象. 其次, 在低温下, 晶界附近大尺寸溶质原子 Cr 和 Mn 贫化, 而小尺寸原子 Si, V, Ni, W 等富集; 在高温下, 小尺寸溶质原子在晶界处的浓度变化规律难以用原子尺寸效应解释. 并讨论了出现这些现象的原因及理论依据.

关键词 辐照损伤, 晶界, 偏析, 热影响区

中图法分类号 TL341

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)10-1090-05

IRRADIATION DAMAGE AND RADIATION INDUCED SEGREGATION AT GRAIN BOUNDARIES OF THE WELDING HEAT AFFECTED ZONE IN Fe-Cr-Mn(W,V) ALLOY

HU Benfu

School of Materials Science and Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

Hiroshi KINOSHITA, Heishichiro TAKAHASHI

Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

Correspondent: HU Benfu, professor, Tel: (010)62333037, Fax: (010)62327283

Manuscript received 1999-05-21, in revised form 1999-07-19

ABSTRACT The irradiation damage and radiation induced segregation at grain boundaries of the welding heat affected zone in Fe-Cr-Mn(W,V) alloy for fusion-fission mixed reactor have been studied by electron irradiation. Experimental results show that the void formation and precipitation phase were not observed at low temperature and 10 dpa, and the austenite in alloy remained stable. However the low density fine voids formed and migration of grain boundaries were observed at high temperature and 4.8 dpa. The concentration profiles of elements show that in the vicinity of the grain boundary occur over size Cr and Mn depletion and under size Si, V, Ni and W enrichment at low temperature, however at high temperature under size Ni and Si are also depleted at grain boundaries. The reason for the occurrence of these phenomena in welding heat affected zone of Fe-Cr-Mn(W,V) alloy is discussed.

KEY WORDS irradiation damage, grain boundary, segregation, heat affected zone

核裂变-聚变混合反应堆采用金属结构材料, 不可避免地要施行焊接组合, 而且在运行中一旦反应堆发生材料方面事故和破损, 常要采用焊接修补技术. 焊接组合的金属结构材料, 在反应堆中承受辐照时, 焊接各部以及焊缝等均可能发生组织损伤, 特别是焊接热影响区是焊接部的薄弱环节,

其组织损伤变化和行, 直接影响着反应堆寿命. 因此, 研究焊接热影响区 (heat affected zone, HAZ) 的辐照损伤以及相稳定性是对反应堆金属材料焊接件质量评价的基本要求.

1 实验方法

Fe-Cr-Mn(W, V) 合金采用真空感应炉熔炼, 经锻造或棒后, 进行退火处理 (950 °C, 1 h) 及固溶处理 (1100 °C, 1 h). 试样尺寸为 10 mm×10 mm×55 mm, 中间切口, 打断后沿切口处采用钨极惰性气体 (Ar) 保护电弧焊法 (TIG) 进行焊接, 而后进行消除应力热处理. 沿试样横向切

* 国家 863 计划资助项目

收到初稿日期: 1999-05-21, 收到修改稿日期: 1999-07-19

作者简介: 胡本芙, 男, 1937 年生, 教授

取 10 mm×10 mm×0.5 mm 板状片 (图 1), 经表面清洗、砂纸研磨、抛光和化学减薄处理后, 在试样上沿母材、焊缝区及热影响区 (HAZ)(包括熔化线) 冲出直径 3 mm 厚 0.15 mm 的圆盘状试片, 进行双喷电解穿孔制样, 供超高压电镜辐照、观察使用。

电子束辐照在超高压电子显微镜 (H-1300) 上进行, 电子束照射区选择低晶面指数 (110) 包括一条晶界在内, 边辐照边观察组织损伤变化, 并随时拍照, 记录组织损伤变化特征。辐照温度分别为 573, 623, 723 K, 辐照剂量为 0—10 dpa, 辐照速度为 1.7×10^{-3} dpa/s。辐照后用 EDS 测定 10 dpa 辐照区晶界附近合金元素浓度分布, 同时用计算机特定

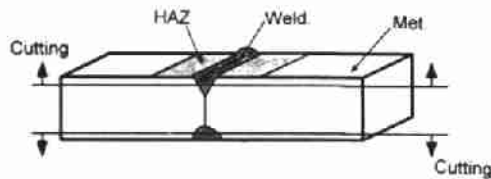


图 1 试样的焊接方法 (TIG) 和电子辐照取样部位
Fig.1 Welding method (TIG) and specimen for HVEM

程序绘制浓度 - 距离变化曲线。

用 TIG 自动焊接装置进行焊接, 当电极、电流和电压一定, 393 K 时, 熔池中心的温度约为 2500 K, 边缘约为 2000 K, 两处温差约为 500 K, 熔池表面温度稳定。

2 实验结果

2.1 HAZ 辐照损伤组织观察

图 2a—i 分别给出不同温度和不同辐照剂量下的 HAZ 损伤组织。573 K 时, 辐照初期观察到位错和层错型位错环 (图 2b), 剂量达 10 dpa 时未发现空洞 (图 2c); 623 K 时, 随辐照剂量增至 10 dpa, 位错环很快转化为位错线和位错网络, 亦未发现空洞 (图 2f); 但在 723 K, 4.8 dpa 辐照时, 低密度微小空洞形成 (图 2h), 且随辐照剂量增加空洞尺寸变大, 10 dpa 时 (图 2i) 空洞直径达 3.37 nm, 数密度为 $(2.18 \times 10^{21})/\text{m}^3$ 。

2.2 HAZ 辐照诱发晶界移动

图 3 给出 723 K 时不同辐照剂量下 HAZ 损伤组织变化。1.2 dpa 时, 观察到辐照诱发的晶界移动, 晶界附近位错少, 且存在贫位错区域; 3.6 dpa 时, 移动晶界碰到析出

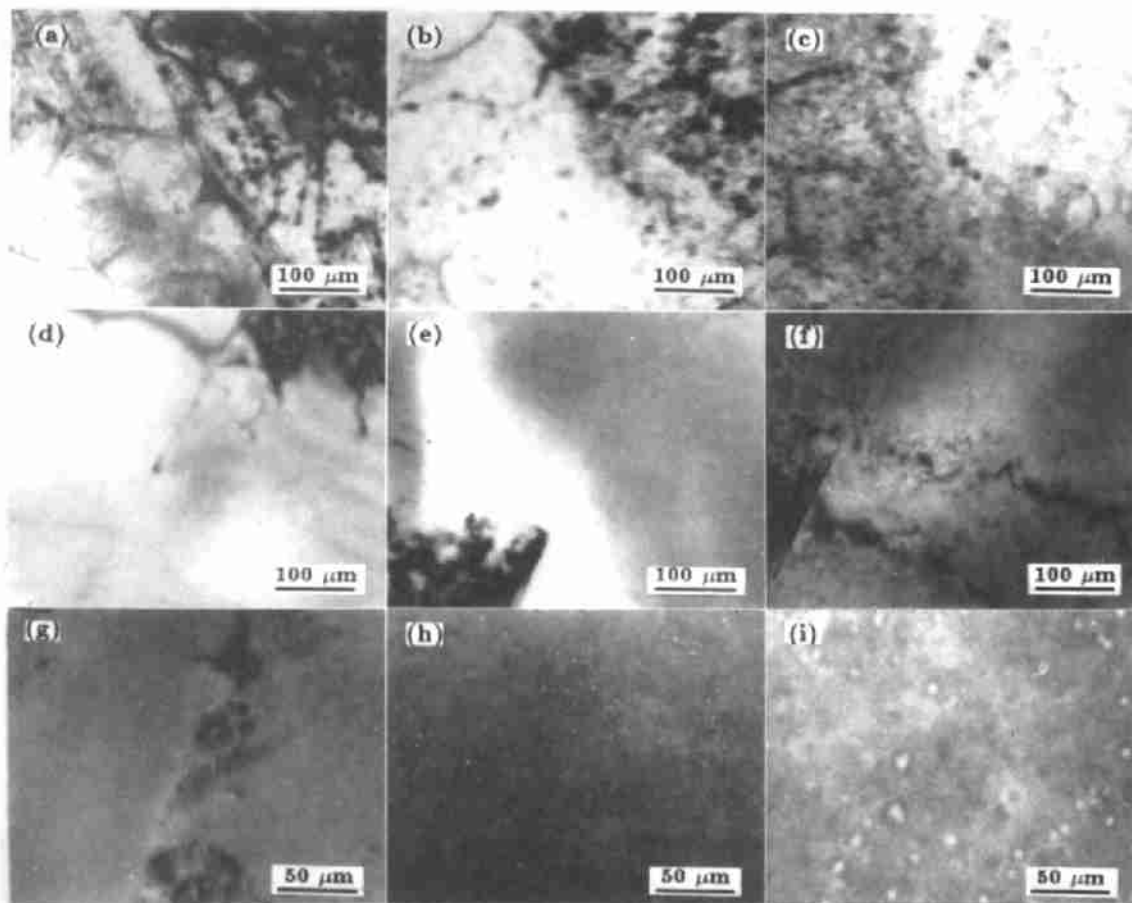


图 2 不同辐照温度下 Fe-Cr-Mn(W, V) 合金组织变化

Fig.2 Microstructural changes under electron irradiation in Fe-Cr-Mn-N(W,V) alloy at 573 K(a—c), 623 K(d—f) and 723 K(g—i)

(a),(d),(g) 0.0 dpa (b),(e),(h) 4.8 dpa (c),(f),(i) 10 dpa

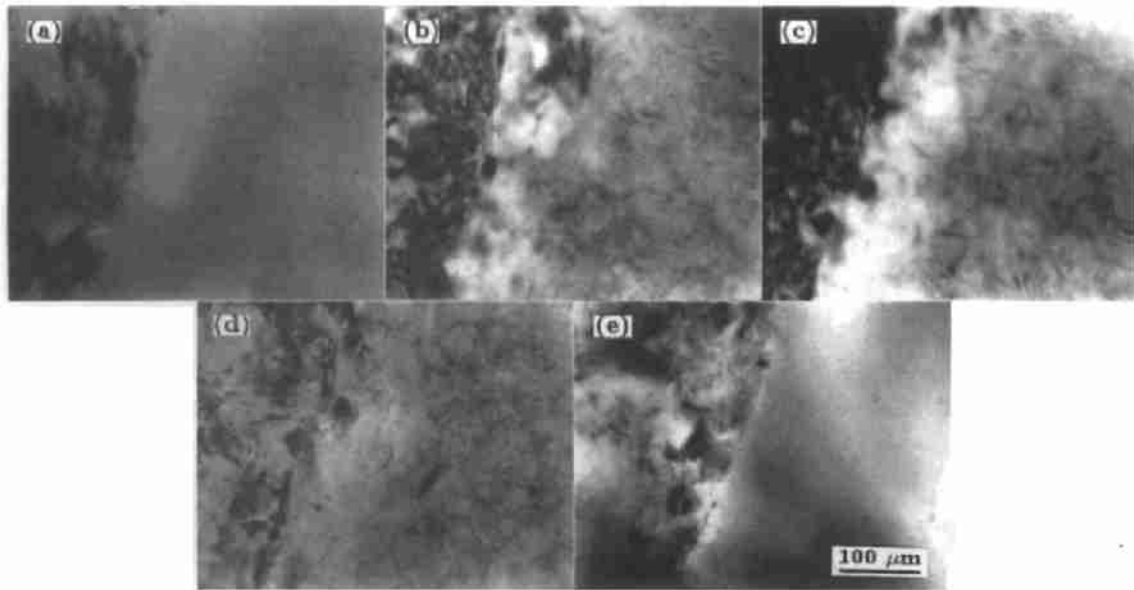


图3 723 K 不同辐照剂量下 Fe-Cr-Mn(W,V) 合金组织变化和晶界移动

Fig.3 Microstructural changes and grain boundary migration under irradiation in Fe-Cr-Mn-N-(W,V) alloy at 723 K
(a) 0.0 dpa (b) 1.2 dpa (c) 3.6 dpa (d) 7.2 dpa (e) 10 dpa

物 ($M_{23}C_6$), 由于析出物的阻止作用晶界发生弯曲, 部分晶界未移动; 7.2 dpa 时, 被阻晶界断开, 越过析出物向前移动; 10 dpa 后晶界又完整地继续移动, 此时移动的晶界附近几乎未见位错. 经测定, 晶界移动距离约为 57 nm.

2.3 HAZ 辐照诱发晶界偏析

在 573 和 723 K 下经 10 dpa 辐照后, 测定辐照区内的合金元素浓度变化. 图 4a,b 分别给出分析结果. 从图可见, 573 K 时, 晶界处比基体 Fe 原子尺寸大的 Cr, Mn 浓度呈减少趋势; 723 K 时, Cr, Mn 浓度在移动后的晶界处也明显减少, 且晶界附近 Cr, Mn 浓度波动较大.

573 K 时 (图 5a), 比基体 Fe 原子尺寸小的 Si, Ni 和 V 在晶界处浓度增加, W 在晶界的浓度有增大趋势; 可是在 723 K 时 (图 5b), 由于晶界发生移动, 在晶界附近 Ni 和 Si 浓度减少, V 和 W 浓度增加且起伏较大. 这可能是焊接 HAZ 组织损伤的特点.

3 讨论

3.1 HAZ 辐照空洞形成

从 HAZ 各温度辐照结果得出, 低温 573 K 时, 经辐照的合金奥氏体组织是稳定的, 仅观察到少量二次缺陷集合体和位错环, 剂量达 10 dpa 亦未观察到空洞; 但在 723 K 高温辐照, 剂量为 4.8 dpa 时就清楚观察到低密度微小空洞, 且随辐照剂量增加空洞长大. 而文献 [1,2] 报道未经焊接和经拉伸实验变形的该合金, 在 723 K 辐照下均无空洞形成, 所以该合金在正常固溶状态下具有优良的抗辐照性能.

根据电子束辐照空洞形成机理^[3]可知:

首先, 构成母相的原子被电子束照射产生空位和间隙原

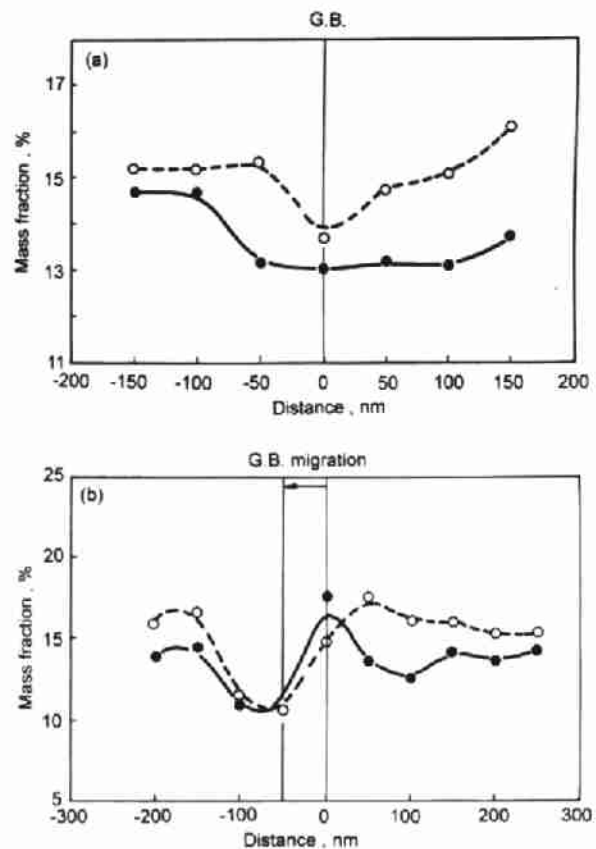


图4 573 和 723 K, 10 dpa 辐照后 Fe-Cr-Mn(W, V) 合金 HAZ 的晶界溶质元素浓度的变化

Fig.4 Concentration of Cr and Mn at grain boundary (G.B.) in HAZ of Fe-Cr-Mn(W,V) alloy irradiated to 10 dpa

—●— Cr —○— Mn
(a) 573 K (b) 723 K

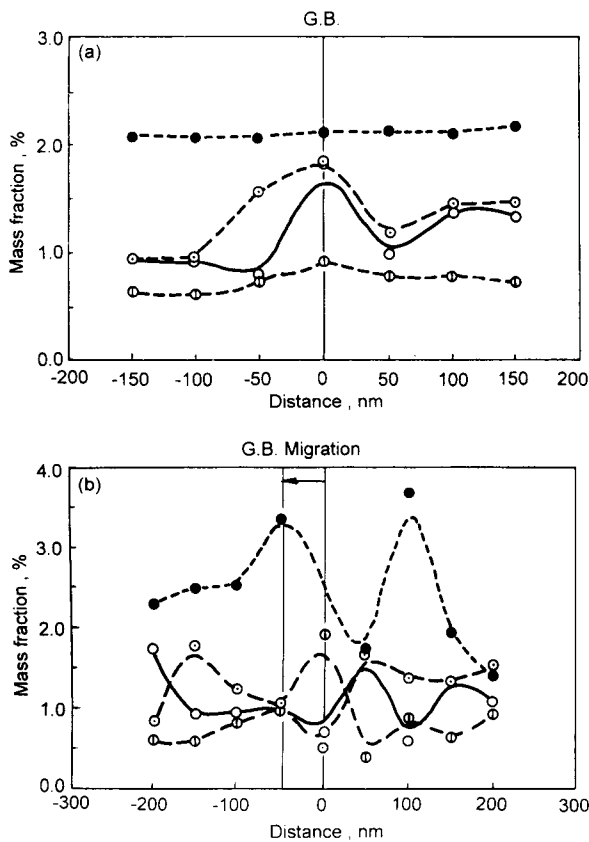


图5 573和723 K 10 dpa辐照后Fe-Cr-Mn(W, V)合金HAZ的晶界溶质元素小尺寸原子的Si, Ni, V和W的浓度变化
Fig.5 Concentration of Si, Ni, V and W at grain boundary (G.B.) in HAZ of Fe-Cr-Mn(W,V) alloy irradiated to 10 dpa

—○— Si —●— Ni —①— V —●— W
(a) 573 K (b) 723 K

子, 形成 Frank 缺陷对. 与空位移动速度相比, 间隙原子移动速度更快, 相互容易聚集, 并形成间隙原子型位错环. 一旦形成间隙环后, 它将继续吸收间隙原子而长大, 使母相中间隙原子浓度降低, 相对空位浓度就升高, 其结果促使空位相聚形成空位串. 当空位串长大至一定尺寸且变得稳定时, 它吸收空位大于放出空位, 则形成空洞. 可是, 在实际合金中, 空洞的形成和长大行为要考虑溶质原子的效应, 因为溶质原子与空位和间隙原子会产生相互作用, 其扩散迁移速度受到强烈影响. 特别是 C, N, O 等间隙溶质元素经常吸附在空洞表面, 减少表面张力, 影响空洞进一步长大^[4]. 焊接时, 熔池中液态金属处于过热状态, 合金元素尤其是 C, N 等轻元素烧损比较严重, 并且也使得 HAZ 中碳化物部分发生溶解, 从而使焊缝和 HAZ 间形成 C, N 的高浓度梯度. 在随后焊后热处理时, 加速 C 和 N 自 HAZ 向焊缝的扩散迁移, 造成 HAZ 中 C, N 浓度比基体低. 经实验测定, HAZ 中 C 和 N 浓度分别低于基体 0.09% 和 0.03%. 故高温辐照时, HAZ 中空位扩散速度加快, 同时 HAZ 中空洞表面

张力因吸附 N, C 量的减少而增大, 更容易捕获空位促使空洞长大. 因此, 高温辐照至 4.8 dpa 时就观察到了空洞.

其次, 焊接时熔池中心与边缘存在一定温度梯度, 冷却时 HAZ 内保存的残余应力也可促进高温时空洞的形成.

3.2 辐照诱发 HAZ 晶界偏析

从图 4 结果看出, 各温度下 Cr, Mn 在晶界处浓度均减少, 且随温度升高 Cr, Mn 浓度的减少程度增加. 如: 与基体成分相比, 573 K 时, Mn 减少约 3.3%, Cr 减少不明显; 而 723 K 时, Mn 减少约 6%, Cr 减少 1.6%.

图 5a 给出在 573 K 辐照后晶界处 Si, Ni, V 及 W 的浓度变化, 显然, 前三种元素在晶界处浓度增加, Ni 和 Si 更加明显; 图 5b 给出这些元素在 723 K 时晶界偏析结果, W 和 V 的浓度增加, Si 和 Ni 的浓度减少, 且晶界附近各元素浓度变化波动很大.

根据电子辐照诱起晶界偏析理论^[5], 经辐照的合金中产生大量空位和间隙原子, 它们在向尾间移动过程中与溶质原子发生相互作用, 合金中 Cr, Mn 与 Fe 相比是大尺寸原子, 以换位方式优先与空位相互作用可降低点阵畸变, 故 Cr 和 Mn 与空位相互作用较为强烈, 优先与空位相互交换, 空位移向尾间而消失, 而 Cr 和 Mn 从尾间离开造成晶界贫化. 反之, 比基体 Fe 原子小的溶质原子 Ni, Si, V 和 W 优先与间隙原子发生相互作用降低点阵畸变, 间隙原子带着溶质原子以混合哑铃状组态向晶界迁移, 导致晶界处 Ni, Si, V 和 W 浓度增加. 图 4, 5a 的实验结果可以用上述理论加以解释.

但是, 高温辐照诱发晶界移动, 这对含量较少的小尺寸溶质原子晶界偏析行为影响很大 (图 5b). 这是因为焊接时, 熔合区固-液界面合金元素的扩散转移是激烈的, 此时溶质原子浓度分布决定于该元素在固-液相中扩散系数和分配系数. 如在 Fe(δ) 中, W, Si, Ni 和 V 元素的平衡分配系数在 0.83—0.95 之间, 而其扩散系数是 C 的扩散系数的 10^{-3} — 10^{-4} , 使得这些元素在熔合区浓度分布呈跳跃变化^[6], 因而造成邻近 HAZ 的化学成分不均匀性. 正是这种化学成分不均匀性导致高温晶界偏析不同于低温晶界偏析规律, 其辐照诱发晶界偏析不能用原子尺寸效应有效地加以解释.

3.3 焊接 HAZ 辐照诱发晶界移动

扩散引起晶界移动 (diffusion induced grain boundary migration, DIGM) 现象早已被证实, 它是由于溶质原子流向晶界使晶界附近产生溶质原子浓度差异而引起的^[7]. 同样, 辐照亦会引起晶界附近溶质原子浓度变化, 此时晶界移动是辐照诱起晶界显著偏析的结果^[8,9]. 在晶界移动中, 起主导作用的主要是小尺寸溶质原子与间隙原子相互作用, 使晶界处浓度增加; 而大尺寸溶质原子与空位相互作用, 使溶质原子远离晶界, 则不会对晶界移动做出贡献^[10]. 低温时, 点缺陷移动速度低, 间隙原子相互结合机会多, 容易形成大量缺陷集合体和位错环等二次缺陷, 它们可以作为新的尾间

吸收大量点缺陷,从而使流入晶界的点缺陷数量降低,故晶界发生移动所需必要的点缺陷流入晶界减少,引起晶界移动困难.

可是在高温辐照时,一方面位错环等二次缺陷形成较晚,位错环尺寸也大(图3),大尺寸位错环作为新尾间,位错偏压较弱,吸收点缺陷能力降低.另一方面微小空洞形成并长大,使很多空位消耗在基体内,则间隙原子和小尺寸溶质原子相互作用机会增加,它们以哑铃状组态拖着大量间隙原子流入晶界,造成晶界显著偏析,晶界移动所需的点缺陷得到充分保证,从而发生晶界移动.特别是HAZ中残余应力的不平衡性在高温下影响明显,既促进溶质原子扩散,同时促使小尺寸溶质原子晶界浓度的变化显著,如图5b所示结果.

4 结论

(1) Fe-Cr-Mn(W,V)合金焊接HAZ在623 K以下辐照时奥氏体组织稳定且具有优良抗肿胀性能.

(2) 焊接HAZ辐照后,晶界处Cr和Mn浓度减少,且随温度增加晶界浓度减少程度增大.573 K时,Si,Ni和V在晶界处浓度增加;而723 K时,在晶界处W和V的浓度增加,而Ni和Si的浓度减少.

(3) 高温723 K辐照时,焊接HAZ的化学成分不均匀

性和残存应力不平衡性引起晶界移动.

本实验在日本北海道大学新能源工学研究中心新世纪先进材料实验室、极限材料工学超高压电镜室进行,得到各位先生热情帮助,谨致谢忱.

参考文献

- [1] Hu B F, Takahashi H, Takeyama T. *Acta Metall Sin*, 1988; 24: A180
(胡本美, 高桥平七郎, 竹山太郎. 金属学报, 1988; 24: A180)
- [2] Hu B F, Takahashi H. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1996; 18(6): 143
(胡本美, 高桥平七郎. 北京科技大学学报, 1996; 18(6): 143)
- [3] Kiritani M, Yoshida N, Tanaka H, Machara Y. *J Phys Soc Jpn*, 1974; 38: 1667
- [4] Kana F, Arai Y, Fukuya K. *J Nucl Mater*, 1993; 203: 151
- [5] Okamoto P R, Wiedersich H. *J Nucl Mater*, 1974; 53: 336
- [6] Matsuta F. *Weld Metallurgy*. Tokyo: Japan Industry News Agency, 1972: 62
(松田福久. 焊接冶金学. 东京: 日刊工业新闻社, 1972: 62)
- [7] King A H. *Int Met Rev*, 1987; 32: 173
- [8] Nakata K, Katano Y, Masaoda I, Shiraishi K. *J Nucl Mater*, 1985; 133 & 134: 575
- [9] Kato T, Takahashi H. *J Nucl Mater*, 1992; 189: 167
- [10] Ahworth M A, Morris D I R, Tones I P. *J Nucl Mater*, 1992; 189: 289