

注氘低活化马氏体钢在电子辐照下的缺陷行为

黄依娜¹, 万发荣^{1,2}, 乔建生¹, 肖鑫¹, OHNUKI Somei³, HASHIMOTO Naoyuki³

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院 材料物理与化学系, 北京 100083;

2. 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083; 3. 北海道大学 工学部, 日本 札幌 060-8628)

摘要: 低活化铁素体/马氏体(RAFM)钢被视为国际热核聚变反应堆以及聚变反应堆的第1壁候选结构材料之一, 很多国家均在研究不同的 RAFM 钢, 中国低活化马氏体(CLAM)钢的研究亦正在进行。核聚变会产生氢、氦、氘及氚, 这些气体元素与辐照缺陷结合在一起, 对材料的辐照性能会产生较大影响。本文对注氘后不同温度下的辐照后微观结构进行研究。试验利用日本北海道大学的 JEOL-1300 高压电子显微镜研究注氘 CLAM 钢从室温到 873 K 在 1 250 keV 电子辐照下的微观结构变化。研究结果表明, 在电子辐照下, 注氘产生的缺陷团会出现消失和长大两种现象, 意味着间隙型与空位型位错环在注氘过程中同时产生。并研究了注氘产生的空洞。

关键词: 低活化钢; 氘; 辐照损伤; 位错环; 空洞

中图分类号: TL61.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6931(2010)06-0681-05

Behavior of Defects in Deuterium Ions Implanted Reduced Activation Martensitic Steel Under Electron Irradiation

HUANG Yi-na¹, WAN Fa-rong^{1,2}, QIAO Jian-sheng¹, XIAO Xin¹,
OHNUKI Somei³, HASHIMOTO Naoyuki³

(1. Department of Material Physics and Chemistry, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Lab of New Energy and Technology, Beijing 100083, China; 3. Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan)

Abstract: Reduced activation ferritic/martensitic (RAFMs) steel is considered as the primary candidate of structural materials for the first wall of International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) and fusion power reactors, many countries are developing different kinds of RAFM steels such as F82H and JLF-1 in Japan, 9Cr2WVTa in USA, EUROFER 97 in Europe and so on. Research on China low activation martensitic (CLAM) steel is also undergoing. The neutrons with energy of 14 MeV would produce a large number of crystal defects and in turn cause serious irradiation damages. At the same time, the neutron irradiation will also produce transmutation reactions of (n, p)

收稿日期: 2009-05-26; 修回日期: 2009-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50771017, 50971030); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2008cb717802); 日本学术振兴会据点大学交流计划资助项目; 日本 A-core 计划资助项目

作者简介: 黄依娜(1981—), 女, 四川内江人, 博士研究生, 材料物理与化学专业

* 通信作者: 万发荣, 电话/传真: 010-62333724, E-mail: wanfr@mater.usrb.edu.cn

and (n, α) and results in the formation of helium or hydrogen in materials. These gas atoms may promote the damage behavior during irradiation. This work used ion accelerator to implant ions of deuterium into CLAM steel at room temperature, followed by annealing at high temperature to make the defects develop into large dislocation loops. High voltage microscopy JEOL-1300 was used to investigate the microstructural change in deuterium ions implanted CLAM steel under 1 250 keV electron irradiation at temperatures from room temperature to 873 K. Under the electron irradiation, both of growth and shrinkage of the defect clusters produced by deuterium ions implantation were observed. The results show that both interstitial loops and vacancy loops are formed during the deuterium implantation because the first formed at lower annealing temperature is growing continuously under electron irradiation while the second formed at higher temperature is shrinking due to electron irradiation. The voids produced by the implantation were also studied.

Key words: low activation steel; deuterium; irradiation damage; dislocation loop; void

在开发聚变能的研究中,除对聚变核物理方面的研究外,反应堆用结构材料的研究是一非常重要的内容^[1]。

自 20 世纪 80 年代开始,在世界范围内就已广泛开展关于核聚变反应堆用结构材料的研究,并提出了 3 种候选结构材料:钒合金、碳化硅/碳化硅复合材料和低活化铁素体/马氏体(RAFM)钢^[2-3]。作为核聚变反应堆的结构材料,抗辐照性能是一重要指标。钒合金和碳化硅/碳化硅复合材料虽有很多极具吸引力的特性,如优良的高温热物理性能和低的感生放射性^[4],但由于 RAFM 钢辐照后具有出色的抗肿胀性能和低成本等原因,目前被认为是首选聚变堆结构材料^[5]。在铁素体/马氏体钢中,采用 W 和 Ta 代替常用的 Mo、Ni 和 Nb 可显著降低材料的辐照感生放射性,且不改变合金的性能,采用这种方法研制出的合金称为低活化铁素体/马氏体钢^[6-8]。目前,发展核能的各国均在致力于开发自己的 RAFM 钢,如美国的 9Cr2WVTa^[9]、欧洲的 EUROFER 97^[1]以及日本的 JLF-1 和 F82H 等。

中国在对 JLF-1 和 EUROFER 97 成分改良的基础上,已发展自己的 RAFM 钢,即中国低活化马氏体(CLAM)钢^[10]。

核聚变产生的 14 MeV 高能中子在材料中会产生 (n, p) 、 (n, α) 等核嬗变反应,从而产生大量氢、氦。另外,核聚变燃料的氘、氚也可能进入材料。这些气体元素与辐照缺陷结合在一

起,对材料的辐照性能会产生巨大的影响^[11]。

离子注入的铁中一般会形成大量的间隙型位错环。但氢离子注入的铁在高温时效后,却发现有空位型位错环存在^[12]。经研究,认为氢被辐照产生的点缺陷捕获后,可能形成不同种类的氢与缺陷的复合体^[13-14],其中,氢与空位复合体的各向异性可能是导致空位型位错环形成的原因。

然而,在 CLAM 钢中,这种氢离子辐照产生的空位型位错环的行为如何变化,以及核聚变环境中存在着氢、氘和氚,这些氢同位素对空位型位错环的形成有无影响至今尚未研究。曾有对氢与空位的相互作用进行数值模拟计算的报道^[15]。但该工作不能导出空位型位错环形成的结论。至于氘、氚等氢同位素与辐照点缺陷的相互作用,至今仍未见报道。本研究旨在分析氘离子注入对 CLAM 钢的微观组织的影响。

1 实验

通过真空感应加热熔炼炉熔炼实验用 CLAM 钢(成分列于表 1^[10])。为保证钢中杂质的低含量,原料均采用高纯金属,实验材料在 1 473 K 热加工成直径 30 mm 圆棒。热处理工艺为:在 1 253 K 下保温 30 min 后室温水冷淬火,在 1 023 K 下保温 90 min 后空冷回火。将热处理后的试样制作成透射电镜试样再进行氘离子注入和高压电镜的电子辐照实验。透射电

镜试样的制作方法是:用线切割在经过热处理后的 CLAM 钢上切下 0.2 mm 厚薄片,手动减薄至 0.1 mm 以下,然后冲成直径 3 mm 圆片,

最后用电解双喷法制成透射电镜试样,双喷减薄液为 5% 的高氯酸酒精溶液。

表 1 不同铁素体/马氏体钢成分
Table 1 Contents of different RAFM steels

RAFM 钢	$w/\%$								
	Cr	W	V	Ta	Mn	Si	C	N	B
JLF-1	9.0	2.0	0.2	0.07	0.45	0.08	0.10	0.05	
EUROFER97	8.5	1.1	0.2	0.1	0.45	0.05	0.12	0.02	<0.001
CLAM	9.1	1.5	0.21	0.16	0.41		0.10		

加速器注氘实验在离子注入机上进行。离子源为 30 keV D_2^+ , 到达试样注量为 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 注入温度为室温。

电子辐照实验在高压电镜上进行,电镜的加速电压为 1 250 kV,电子束流强度为 1.2 nA,辐照损伤率为 $2 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$,辐照温度为室温、773、823 和 873 K。通过原位观察的方法研究 CLAM 钢在室温电子辐照下的变化以及在 773、823、873 K 3 个温度下各时效 2 h 后的微观结构及其在电子辐照下的变化。

将室温注氘后的试样在高温下时效,可看到尺寸较大的位错环。图 3a 为室温注氘试样在 773 K 时效 120 min 后的缺陷状态。与室温注氘后的情况(图 2a)相比,缺陷尺寸大,数密度大幅减小。这表明,在高温时效时,部分空位与间隙原子复合,缺陷淹没;部分间隙原子结合形成大的缺陷原子团。同时可看到,随着 773 K 时的电子辐照,这些位错环不断长大。这些位错环均为间隙型位错环。电子辐照虽同时产生间隙原子和空位,但间隙原子较空位更

2 实验结果与讨论

在室温下进行氘离子注入后的试样中可观察到大量的缺陷团(图 1)。这些缺陷团密度大、尺寸小,有的还相互纠缠在一起以至于难以区分。同时注入的氘有可能被这些缺陷所捕获而较稳定地存在于试样中。

图 2 所示为室温下注氘后试样电子辐照缺陷变化的过程。缺陷团的数密度因辐照剂量的增大而增加,但尺寸并未随剂量的增加而显著变大。

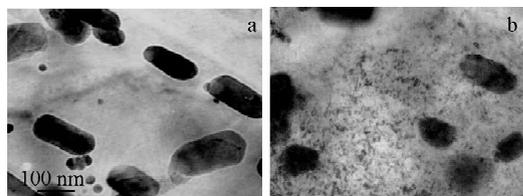


图 1 室温注氘后 CLAM 钢内部的微观机构
Fig. 1 Microstructure of CLAM implanted with D_2^+ ions at room temperature
a——注氘前;b——注氘后

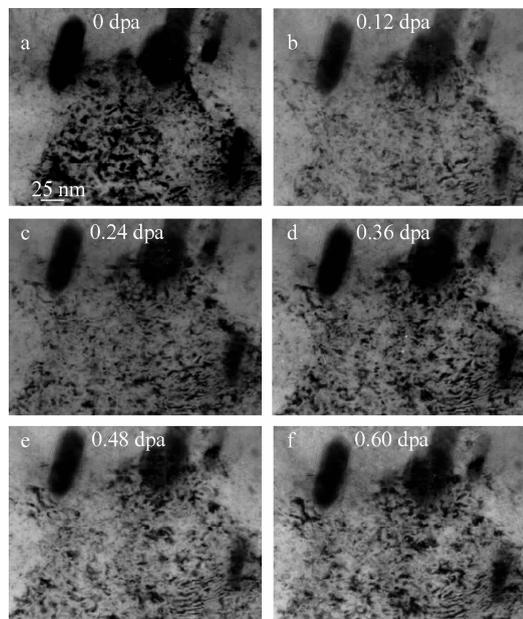


图 2 室温注氘试样在室温下电子辐照时缺陷团变化过程
Fig. 2 Defect clusters' changing process in CLAM implanted with D^+ ions under electrons irradiation at room temperature

易迁移,这些间隙型位错环能吸收电子辐照时产生的间隙原子,从而不断长大。

将室温注氘试样升温,在 823 K 时效 120 min 后,会形成空位型位错环。在辐照前,将试样时效 120 min 是为了让位错环或间隙原子充分反应,消除“退火效应”。在电子束辐照下,这种空位型位错环会吸收电子在辐照时产生的间隙原子,从而使得空位型位错环不断缩小,以至最后消失,如图 4 中位错环 A、B。随着电子辐照剂量的增加,在试样中形成新的间隙型位错环(图 4 中的位错环 C),这些间隙型位错环随着电子辐照剂量的增加而不断长大。

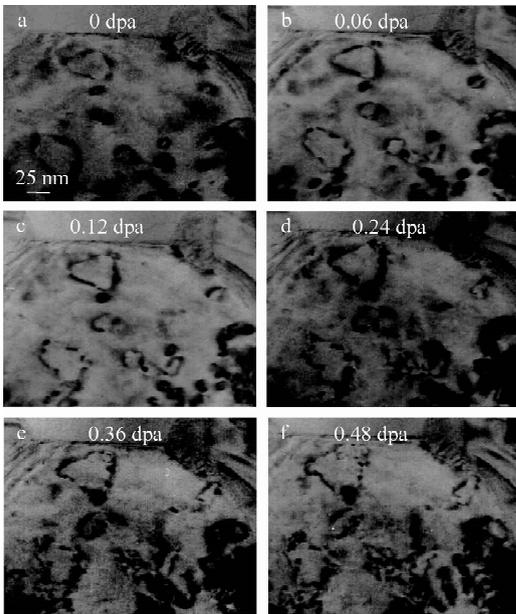


图 3 室温注氘试样在 773 K 时效 120 min 后电子辐照时位错环长大过程

Fig. 3 Dislocation loops' growth process in CLAM implanted with D^+ ions under electrons irradiation at 773 K

随着时效温度升高至 873 K,同样将试样时效 120 min,室温注氘试样中位错环的相对数密度和平均尺寸进一步减小。当温度达到 873 K 时,在晶界和晶体内部产生大量空洞,尺寸分布为 2~10 nm(如图 5 中 A、B、C、D 所示)。

根据本研究结果可认为,在注氘过程中,CLAM 钢中产生了大量间隙原子(I)、空位(V)以及间隙原子团(Is)和空位团(Vs)等缺陷,这

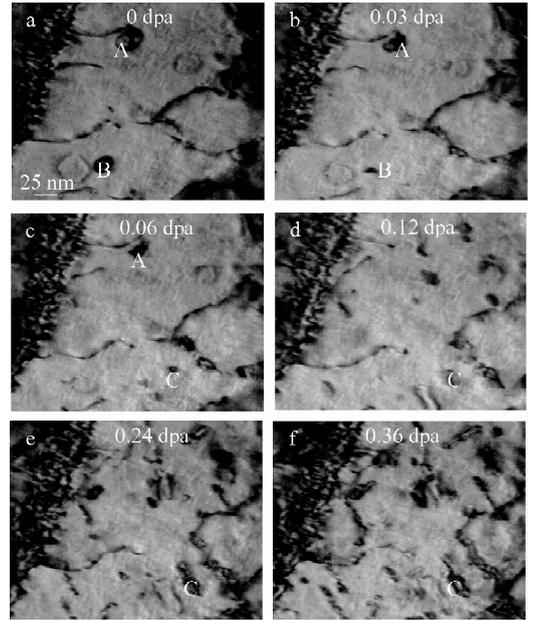


图 4 室温注氘试样在 823 K 下电子辐照时位错环缩小过程

Fig. 4 Dislocation loops' shrinkage process in CLAM implanted with D^+ ions under electrons irradiation at 823 K

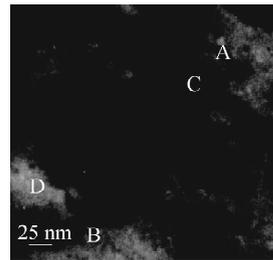


图 5 室温注氘试样在 873 K 时效的缺陷组织

Fig. 5 Microstructure of CLAM implanted with D^+ ions aged at 873 K

些缺陷与注入的氘离子形成了 D-I、D-V、D-Is、D-Vs 4 种氘和缺陷的复合体。在低温时效时,D-I 和 D-Is 两种复合体可自由移动并聚集为间隙型位错环。而当温度升到 823 K 后,D-V 复合体开始移动从而聚集形成了实验中观察到的空位型位错环。当用高能电子束辐照时,产生大量 Frenkel 点缺陷对,空位型位错环将会捕获这样的点缺陷对中的间隙原子从而出现了实验中观察到的位错环缩小的现象。当温度到达 873 K 时,D-Vs 复合体开始移动,聚集成实验

中观察到的空洞。

注氦 CLAM 钢中的空位型位错环形成温度为 823 K,在 773 K 以及更低温度时,只能观察到间隙型位错环。而注氢纯铁中,在 723 K 时业已观察到空位型位错环的形成。这一空位型位错环的形成温度的提高,归因于 CLAM 钢与纯铁的材料效应不同还是氢与氦的同位素效应,还需进一步实验验证。

3 结论

氦离子注入 CLAM 钢试样后,在低温时效(573~723 K)时形成间隙型位错环,当时效温度升至 823 K 以后形成空位型位错环,当温度达到 873 K 时,空洞产生。氦注入纯铁中可形成 D-I、D-Is、D-V、D-Vs 4 种氦与缺陷的复合体。在低温时效时,前两种复合体聚集后形成间隙型位错环,而在高温时效时 D-V 复合体聚集后形成空位型位错环,D-Vs 聚集后形成空洞。

参考文献:

[1] MUROGA T, GASPAROTTO M, ZINKLE S J. Overview of materials research for fusion reactors[J]. *Fusion Eng Des*, 2002, 61-62: 13-25.

[2] FISCHER U, HAILEYESUS T J. Activation characteristics of a solid breeder blanket for a fusion power demonstration reactor[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 307-311: 798-802.

[3] TAVASSOLI A J. Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors—A review[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 302: 73-88.

[4] KLUEH R L, GELLES D S. Ferritic/martensitic steels-overview of recent results[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 307: 455-465.

[5] MANSUR L K, ROWCLIFFE A F, NANSTAD R K, et al. Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources: Similarities and differences[J]. *J Nucl*

Mater, 2004, 329-333: 166-172.

[6] JITSUKAWA S, TAMURA M, van der SCHAAF B, et al. Development of an extensive database of mechanical and physical properties for reduced-activation martensitic steel F82H[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 307-311: 179-186.

[7] KLUEH R L, EHRlich K, ABE F. Ferritic/martensitic steels: Promises and problems[J]. *J Nucl Mater*, 1992, 191-194: 116-117.

[8] TAVASSOLI A A F, ALAMO A, BEDEL L, et al. Materials design data for reduced activation martensitic steel type EUROFER[J]. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 257-258.

[9] KOHYAMA A, HISHINUMA A, GELLES D S, et al. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application[J]. *J Nucl Mater*, 1996, 233-237: 138-139.

[10] YU Jinnan, HUANG Qunying, WAN Farong. Research and development on the China low activation martensitic steel (CLAM) [J]. *J Nucl Mater*, 2007, 367-370: 97-101.

[11] HASEGAWA T, MIJIMA L. Fusion materials' handbook; Appendix 8[M]. [S. l.]: [s. n.], 1977.

[12] OHNUKI S, TAKAHASHI H, TAKEYAMA T, et al. Effect of injected hydrogen on defect cluster formation in electro irradiated austenitic stainless steel[J]. *J Nucl Mater*, 1985, 133-134: 459-462.

[13] 万发荣,朱晓峰,肖纪美,等. 氢对铁中缺陷行为的影响[J]. *物理学报*,1990,39:1 093-1 094. WAN Farong, ZHU Xiaofeng, XIAO Jimei, et al. Effect of hydrogen on the defect's behavior in pure iron[J]. *Physics Transaction*, 1990, 39: 1 093-1 094(in Chinese).

[14] 万发荣. 金属材料的辐照损伤[M]. 北京:科学出版社,1993:92-100.

[15] TATEYAMA Y, OHNO T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: An *ab initio* study[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67: 174 105.