

DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2019-0011

一种新型核级 FeCrAl 合金的离子辐照行为

吴伟松¹, 张瑞谦², 冉广¹, 王辉², 雷鹏辉¹, 孙永铎²,
王清³, 黄金池¹, 周哲辉¹, 朱勇辉²

(1.厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2.中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610041; 3.大连理工大学材料科学与工程学院 教育部三束材料改性重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用 400 keV 的 Fe⁺ 离子在 400 °C 下对一种新型核级 Fe₁₃Cr₄Al 合金进行了辐照, 利用透射电镜 (TEM) 和纳米显微硬度仪分析及测试了其辐照前后的微观结构和硬度值。结果表明: Fe⁺ 离子辐照在合金基体中形成了大量位错环而未形成明显尺寸的空位团。随辐照剂量的增加, 位错环尺寸不断增大, 位错环体密度先增加, 后趋于饱和, 数值稳定在 $3.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ 。辐照未使合金基体非晶化, 但导致 Laves 析出相发生非晶化转变。随辐照剂量的增加, 析出相中 Nb、Mo、Ta 和 Cr 4 种元素的含量呈减少趋势, 而 Si 的含量却逐渐增加。在 60~100 nm 深度范围发生明显辐照硬化现象, 临界深度值 $h_c = 100$ nm。辐照硬化值与辐照剂量呈幂函数关系: $\Delta H_{\text{irr}} = 0.4288(d)^{0.2311}$; 而与微观组织参量 (ND)^{0.5} 呈正相关: $\Delta H_{\text{irr}} = 55.36(ND)^{0.5}$ 。

关键词: FeCrAl 合金; 离子辐照; 燃料包壳; 辐照硬化

中图分类号: TG139.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2019)06-0088-09

Ion irradiation behavior of a new type of nuclear grade FeCrAl alloy

WU Wei-song¹, ZHANG Rui-qian², RAN Guang¹, WANG Hui², LEI Peng-hui¹,
SUN Yong-duo², WANG Qing³, HUANG Jin-chi¹, ZHOU Zhe-hui¹, ZHU Yong-hui²

(1.College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2.Science and

Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China;

3.Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education),

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new type of nuclear grade Fe₁₃Cr₄Al alloy was irradiated by 400 keV Fe⁺ ions at 400 °C. Microstructure and microhardness of the alloy before and after irradiation were analyzed by transmission electron microscopy and nanoindenter, respectively. The results show that a large number of dislocation loops are formed in the alloy matrix after irradiation by 400 keV Fe⁺ ions, and the vacancy cluster with clear size is not formed. With the increase of the irradiation dose, the size of the dislocation loop increases, while their density increases first and finally tends to a saturated value of $3.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$. The Fe⁺ ions irradiation does not amorphize the alloy matrix, but results in an amorphization transition of the Laves phase. The content of Nb, Mo, Ta and Cr in the precipitated phase decrease with the increase of the irradiation dose, while the content of Si gradually increases. There is the obvious irradiation hardening in the depth range of 60~100 nm, and the critical depth value (h_c) is 100 nm. The irradiation-hardening value is in a power-function relationship with the irradiation dose: $\Delta H_{\text{irr}} = 0.4288(d)^{0.2311}$, and shows positive correlation with the microstructure parameter: $\Delta H_{\text{irr}} = 55.36(ND)^{0.5}$.

Keywords: FeCrAl alloy; ion irradiation; fuel cladding; irradiation hardening

收稿日期: 2019-01-04; 修订日期: 2019-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(U1867201, U1832112), 厦门大学能源学院发展基金(2018NYFZ01)

作者简介: 吴伟松(1993—), 主要从事反应堆燃料包壳的辐照行为研究, E-mail: wuweisong0710@163.com。

通信作者: 冉广(1978—), 教授, 博士生导师, 主要从事材料辐照行为研究、新材料研发和构件寿命评估, 电话: 05922185278, E-mail: gran@xmu.edu.cn。

引用格式: 吴伟松, 张瑞谦, 冉广, 等. 一种新型核级 FeCrAl 合金的离子辐照行为[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(6): 88-96.

WU Wei-song, ZHANG Rui-qian, RAN Guang, et al. Ion irradiation behavior of a new type of nuclear grade FeCrAl alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(6): 88-96.

FeCrAl 合金因其具有优异的抗高温氧化性、抗辐照性与高温力学性能,以及 FeCrAl 合金燃料包壳可以解决在高温蒸汽环境下发生锆水反应带来的氢爆危险,提高了核反应堆事故容错能力与安全性,而被核工业界认为是传统锆合金燃料包壳的优良替代品^[1-4]。

由于反应堆内工况的苛刻性与复杂性,传统的高温 FeCrAl 合金不能满足使用要求,因此提出了核级 FeCrAl 合金的概念。其研制主要是通过调节合金化学成分和优化制备工艺参数,以获得满足在核电堆芯苛刻环境中的使用性能^[1-2]。核级 FeCrAl 合金主要分为两代:第一代主要是 Fe、Cr、Al 和 Y 4 种元素锻造加工而成的 FeCrAl 合金;第二代是在第一代合金基础上添加 Mo、Nb、Ta、Si、Ti 和 Zr 等合金化微量元素后制备而成的 FeCrAl 合金^[3]。此外,目前也在发展通过机械合金化工艺制备的氧化物弥散强化 FeCrAlY 合金^[2]。

对于第一代 FeCrAl 合金的微观组织特征、常规性能及抗辐照性能,国内外均有广泛深入的研究;但对于第二代 FeCrAl 合金的研究主要还停留在合金成分与工艺参数的优化,即研究化学成分与工艺参数对微观结构及常规性能的影响。在核电堆芯中服役材料的特殊性体现在辐照效应和辐照催生效应,难以或无法在非辐照环境中再现。辐照会导致材料脆化、肿胀、生长、晶界化学成分偏析、催生应力腐蚀开裂等。因此,研究第二代 FeCrAl 合金的辐照行为显得尤为重要。然而,至今其辐照行为研究依然处于起步阶段,特别是高剂量下的辐照行为研究缺乏。因此,本文将采用 Fe^+ 离子对 FeCrAl 合金进行辐照,随后采用 TEM 分析辐照前后的微观结构,以及采用纳米硬度仪测试辐照前后的显微硬度值,以研究其离子辐照行为。

1 实验材料及方法

本文选用的锻造 FeCrAl 合金的化学成分(质量分数,%)为 13Cr、4Al、2Mo、0.5Nb、0.2Si、0.4Ta、0.05Y、Fe 余量。对截取的 5 mm×5 mm×1 mm 的块体样品进行减薄、压片、抛光,并通过电化学双喷法制得 $\phi 3$ mm 的穿孔圆片,以用于离子辐照与 TEM 观察。利用一系列从粗到细的 SiC 砂纸和金刚砂抛光剂对 10 mm×10 mm×2.5 mm 的块体样品进行磨制与抛光至镜面,再使用 5% 高氯酸乙醇溶液进行电化学抛光以去除表面微划痕,制备得到用于离子辐照的块体样品,经过 Fe^+ 离子辐照后,测试其纳米硬度值。

离子辐照实验是在厦门大学核能研究所的 400 kV 离子注入机上进行的。在 400 °C 下采用 400 keV 的 Fe^+ 离子对 TEM 样品和块体试样进行辐照。为了防止辐照过程中样品升温过快, Fe^+ 离子的剂量率控制在 6.25×10^{11} ions/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)^[5]。图 1 为 SRIM 软件模拟计算的 FeCrAl 合金在 400 keV 的 Fe^+ 离子辐照 1×10^{14} ions/ cm^2 剂量后的位移损伤和入射 Fe^+ 离子浓度随深度的变化曲线。假设 TEM 样品观察区域的厚度为 100 nm,在这个区域内产生平均位移损伤 10、20 和 60 dpa (displacement per atom) 对应的辐照剂量分别为 6.9×10^{15} 、 1.4×10^{16} 和 4.2×10^{16} ions/ cm^2 。分三次对同一片 TEM 样品分别进行 10、10 和 40 dpa 位移损伤的辐照实验,并分别在其处于 0、10、20 和 60 dpa 的状态下对样品同一区域进行 TEM 观察;由于该方法是对 TEM 样品直接辐照,材料的表面效应会对辐照缺陷的产生具有一定影响。

TEM 观察与分析是在 200 keV 的 JEM-2100 场发射透射电镜上进行的;纳米硬度实验是使用北京大学物理学院的 G200 纳米压痕仪进行测试的。

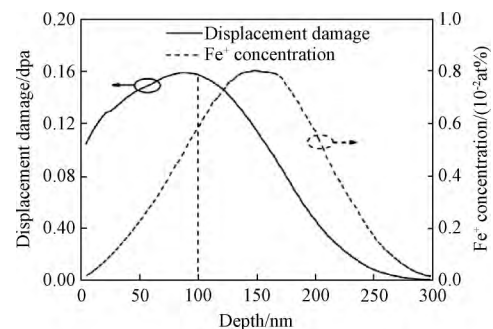


图1 计算模拟的 Fe₁₃Cr₄Al 合金经 400 keV、 1.0×10^{14} ions/ cm^2 剂量的 Fe^+ 离子辐照后所产生的位移损伤和入射的 Fe^+ 离子浓度随深度变化曲线

Fig.1 Displacement damage of simulated Fe₁₃Cr₄Al alloys irradiated by 400 keV Fe^+ with a fluence of 1.0×10^{14} ions/ cm^2 and variation curve of injected Fe^+ concentration with depth

2 实验结果

2.1 微观组织观察

图 2 为辐照前 FeCrAl 合金基体中的析出相的能谱(EDS)测试结果与选区电子衍射花样分析结果。图 2(a)、2(d)与 2(e)的 EDS 分析结果表明,Fe₁₃Cr₄Al 合金中添加的 Nb、Mo、Ta 和 Si 元素主要集中在析出相中。Y 元素由于含量较少和能谱仪分析的精度限制,未在析出相与基体中检测到。合金

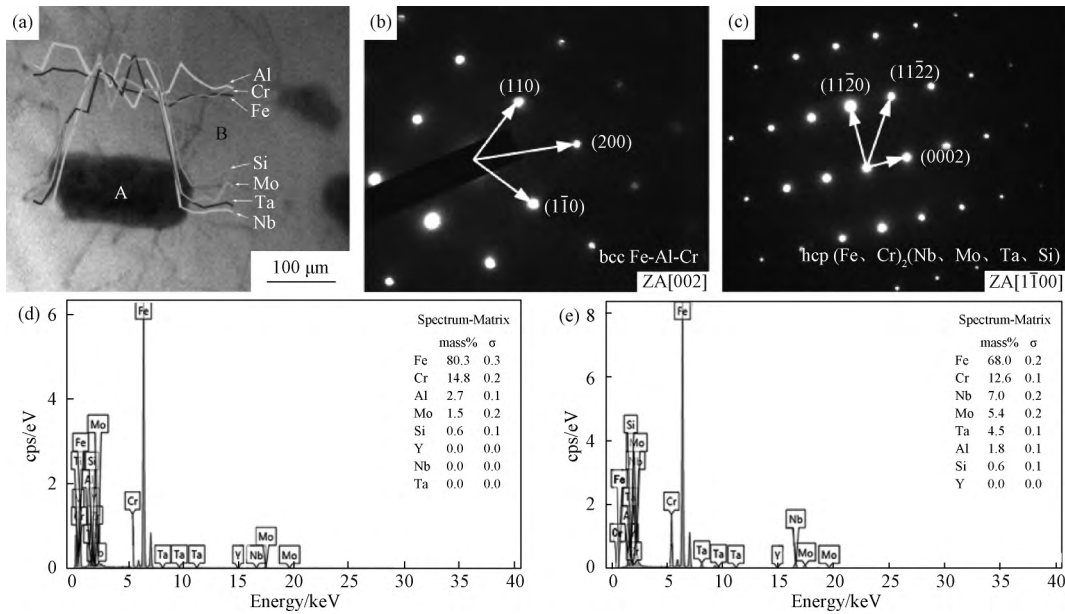


图 2 辐照前 Fe₁₃Cr₄Al 合金基体中析出相的能谱分析和选区电子衍射花样 (a) 能谱线扫描; (b) 和 (c) 分别为图 (a) 中基体 B 和析出相 A 的选区电子衍射花样; (d) 和 (e) 分别为图 (a) 中基体与析出相处能谱分析结果

Fig.2 EDS results and selected area electron diffraction (SAED) patterns of the as-received Fe₁₃Cr₄Al alloy

(a) EDS line scanning results; (b) and (c) SAED patterns of matrix B and precipitate A in Fig.(a);

(d) and (e) EDS results of the matrix and precipitate in Fig.(a)

中 Nb、Mo、Ta 和 Si 元素可通过固溶强化与第二相强化机制增加合金强度^[2,4,6]。结合图 2 (b) 和 2 (c) 的分析结果可知,合金基体为体心立方结构,析出相颗粒为密排六方结构的 Laves 相,为 (Fe、Cr)₂(Nb、Mo、Ta、Si) 相。

图 3 为 Fe₁₃Cr₄Al 合金的同一个区域经过不同

剂量 Fe⁺ 离子辐照后的 TEM 明场像和 SAED 花样。可以得知,随辐照剂量增大,合金内的晶界与位错线逐渐消失,其主要是由于晶界与位错作为能量势阱,辐照产生的点缺陷(空位和间隙原子)会向晶界与位错处迁移,造成其湮没消失^[7]。图 3 (e) 至 3 (h) 为同一析出相颗粒在不同位移损伤下的 TEM

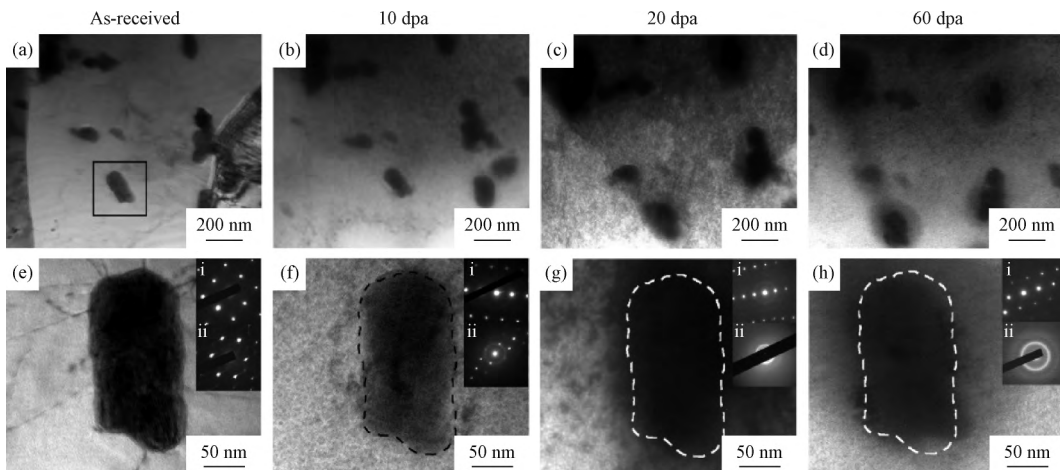


图 3 经过不同剂量的 Fe⁺ 离子辐照后的 Fe₁₃Cr₄Al 合金的 TEM 明场像和 SAED 花样 (a) 和 (e) 未辐照; (b) 和 (f) 辐照 10 dpa; (c) 和 (g) 辐照 20 dpa; (d) 和 (h) 辐照 60 dpa; 插图 (i) 和 (ii) 分别为基体与析出相的选区电子衍射花样

Fig.3 Bright field TEM images and SAED patterns of the as-received and irradiated Fe₁₃Cr₄Al alloy

(a) and (e) as-received; (b) and (f) irradiation with 10 dpa; (c) and (g) irradiation with 20 dpa; (d) and (h) irradiation with 60 dpa; inserted images (i) and (ii) are the SAED patterns of the matrix and the precipitate, respectively

明场像,随辐照剂量增大,析出相轮廓逐渐变模糊、甚至消失,表明辐照导致了析出相发生扩散溶解。同时随辐照剂量增大,黑斑与位错环向析出相与基体界面处聚集且数量增多。图 3(e)至 3(h) 右上角的插图(i)和(ii)分别为不同位移损伤下的合金基体与析出相的 SAED 花样。可以得知,Fe⁺离子辐照未使合金基体发生非晶化,而析出相逐渐非晶化。经过 10 dpa 辐照后,析出相颗粒的 SAED 花样中出现非晶晕环,表明析出相已开始发生非晶化转变;经过 20 dpa 辐照后,析出相已完全非晶化。研究结果表明,Fe₁₃Cr₄Al 合金基体中的 Laves 相在离子辐照下发生了非晶化转变,其在辐照过程中表现出结构不稳定。

图 4 为不同位移损伤下合金基体的明场像,其中图 4(a)、4(b)和 4(c)为欠聚焦;图 4(d)、4(e)和 4(f)为过聚焦。图 5 为基体中的位错环尺寸统计结

果。可以得知,合金基体中无明显尺寸的空位团,表明即使在自离子辐照 60 dpa 情况下,Fe₁₃Cr₄Al 合金依然保持较好的完整性。其原因主要是体心立方结构中溶质原子易于迁移扩散,与空位湮没。同时合金中添加的 Si 元素扩散较快,可促进空位运动,进而降低空位过饱和度,最终抑制空位团的聚集生长^[8]。根据图 4 与图 5 可知,辐照产生的点缺陷随辐照剂量增加而发生明显迁移和聚合。10 dpa 时合金内部形成大量细小黑斑与位错环,90%的位错环尺寸位于 6~9 nm 范围。20 dpa 时由于黑斑的聚合与点缺陷的迁移,位错环尺寸增大,80%位错环尺寸处于 7~11 nm 范围内。当辐照增加至 60 dpa 时,位错环尺寸进一步增大,多数位于 10~15 nm 范围内。表 1 中不同位移损伤下合金基体中位错环尺寸(*N*)、体密度(*D*)的数值表明,随辐照剂量增加,位错环形核增多并长大。

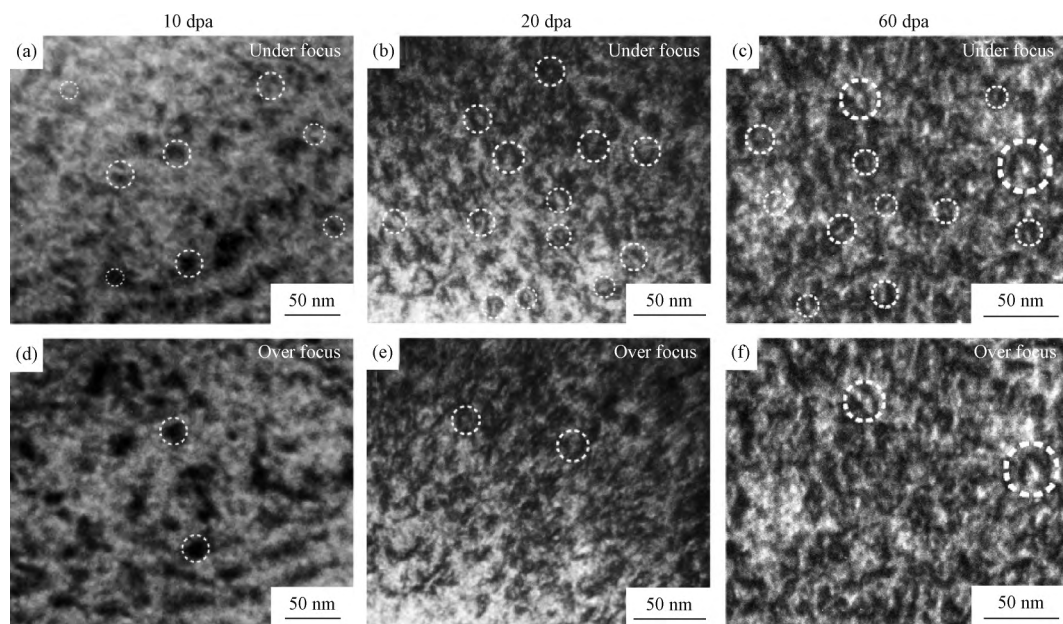


图 4 Fe₁₃Cr₄Al 合金经不同剂量的 Fe⁺离子辐照后的 TEM 明场像 (a) 和 (d) 10 dpa; (b) 和 (e) 20 dpa; (c) 和 (f) 60 dpa; 其中 (a)、(b) 和 (c) 为欠聚焦; (d)、(e) 和 (f) 为过聚焦

Fig.4 Bright field TEM images of the Fe₁₃Cr₄Al alloy irradiated with different ion fluence, (a) and (d) irradiated with 10 dpa; (b) and (e) irradiated with 20 dpa; (c) and (f) irradiated with 60 dpa; (a), (b) and (c) under-focused images; (d), (e) and (f) over-focused images

表 1 不同位移损伤下合金基体中的位错环参数

Table 1 Parameters of dislocation loops of the alloy at different displacement damage

Displacement damage /dpa	Average size <i>N</i> /nm	Volume density <i>D</i> /($\times 10^{22} \text{ m}^{-3}$)	(<i>ND</i>) ^{0.5} /($\times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$)
10	7.66	2.16	1.27
20	8.52	2.72	1.52
60	13.00	3.11	2.01

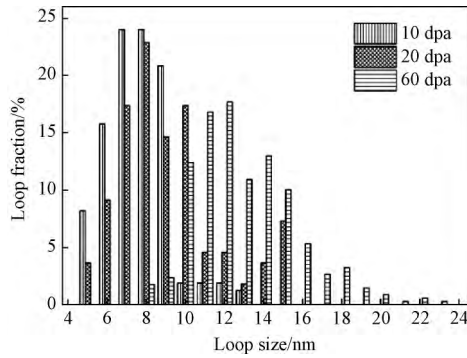


图5 辐照不同剂量的 Fe13Cr4Al 合金基体中的位错环尺寸统计分析结果

Fig.5 Statistical analysis results of the size of dislocation loops in the Fe13Cr4Al alloy irradiated with different ion fluence

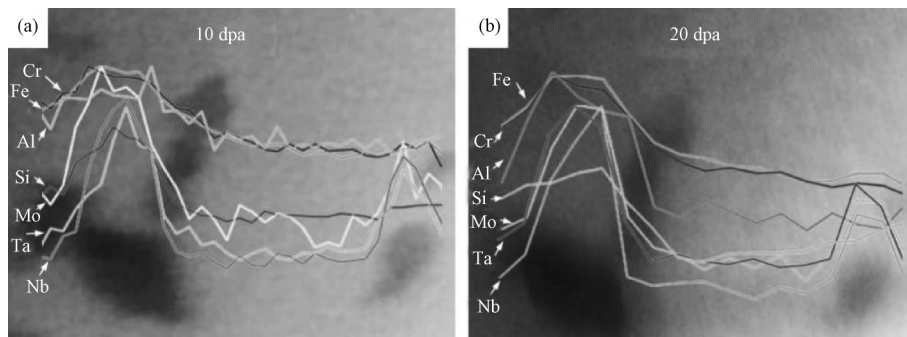


图6 不同位移损伤下的 EDS 测试结果

Fig.6 EDS results of the alloy at different displacement damage , (a) 10 dpa; (b) 20 dpa

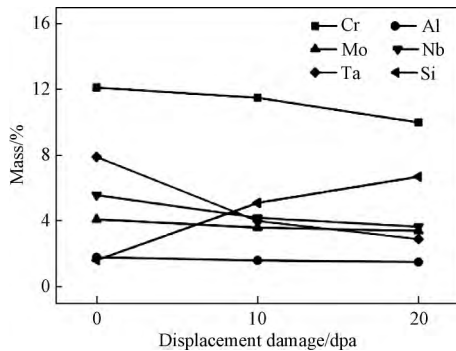


图7 析出相的元素含量随位移损伤的变化情况

Fig.7 The element content of the precipitates vs. displacement damage

米硬度值不断减小,可以归结于自离子辐照的硬度深度曲线本质上包含的3种深度依赖性效应:压痕尺寸效应(ISE)、软基体效应(SSE)和损伤梯度效应(DGE)^[9-11]。压痕尺寸效应可以利用基于几何位错概念(GND)的Nix-Gao模型来解释^[9,11-12]。对于软基体效应,Kasada等^[9,13]提出一种复合硬度模型来解释模型中临界深度值 h_c 位置处会出现软基体效应

2.2 辐照后能谱分析结果

图6为不同位移损伤下合金中的EDS测试结果。对比图6(a)和6(b)可知,辐照未使析出相内的元素组成发生明显变化。图7表明,随位移损伤增加,析出相中Nb、Mo、Ta和Cr四种元素含量呈减少趋势,而Si的含量却逐渐增加。辐照引起的析出相内元素含量的变化主要是不同种类的元素与辐照产生的点缺陷相互作用机制不同所致,而辐照导致析出相的非晶化转变也进一步加速了各类元素的迁移扩散。

2.3 纳米硬度测试结果

图8为不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的纳米硬度随深度的变化情况。可以得知,随深度增加,纳

的拐点,其取决于辐照硬化值。当深度超出临界深度值 h_c 时,未辐照区的软基体效应的影响就无法忽视^[10]。Liu等^[11]提出通过分析辐照与未辐照样品的相同深度处的平均纳米硬度值的比率(H_{Irr}/H_{Unirr}),可以确定临界深度值 h_c 。

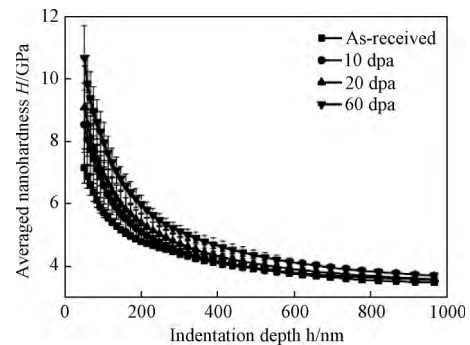


图8 不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的纳米硬度随深度变化情况

Fig.8 Variation of the nanohardness of the Fe13Cr4Al alloy with depth under different displacement damage

图9为不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的 $H_{Irr}/$

$H_{U_{irr}}$ 比率随深度的变化情况, 图 10(a) 为 40~170 nm 深度范围内的放大图。得知, 在 100 nm 深度位置处, 曲线出现了明显的拐点, 在 60~100 nm 范围内出现曲线平台, 这是合金辐照硬化导致的。因此, 临界深度值 $h_c = 100$ nm, 并选取 60~100 nm 范围内的数据来评估 Fe13Cr4Al 合金的辐照硬化行为^[9]。

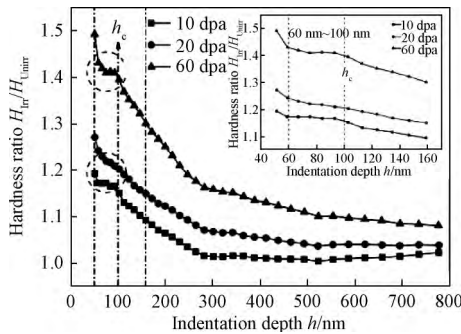


图 9 不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的 $H_{irr}/H_{U_{irr}}$ 比率随深度变化情况

Fig.9 Variation of $H_{irr}/H_{U_{irr}}$ ratio of the Fe13Cr4Al alloy with depth under different displacement damage

根据 Nix-Gao 模型^[9, 11-12, 14], 可得到纳米硬度与深度的关系式, 如下所示:

$$H = H_0 \left(1 + \left(\frac{h^*}{h} \right) \right)^{0.5} \quad (1)$$

式中: H_0 表示无限深度处的硬度值(宏观硬度), h^* 表示特征长度(尺寸效应参数), 反映材料受压痕尺寸效应的影响情况。图 10 为不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的 H^2 随 $1/h$ 的变化情况, 在大于 50 nm 范围内, 未辐照样品呈线性关系, 辐照样品呈双线性关系, 其中虚线为利用 60~100 nm 内数据模拟得到; 图中 100 nm 处的拐点位置与图 9 中 h_c 一致, 超过 h_c 的区域, 未辐照的软基体对材料硬度影响随深度愈加明显^[11]。结合式(1), 可以求出不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的 H_0 和 h^* 。

一般情况下, h^* 随材料位错密度的增大而减小, 即辐照使压痕尺寸效应减小^[9, 12-13]。表 2 展示了不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金纳米硬度数据值, 可知辐照导致 Fe13Cr4Al 合金 h^* 增大, 辐照样品受压痕尺寸效应影响更大, 这与一般情况相悖。Hosemann 等^[15] 指出压头产生的塑性变形区厚度多为压痕深度的 5 倍左右, 压头的塑性变形区若延伸至未辐照区, h^* 将是辐照区与未辐照区的综合结果, 其数值将大于未辐照样品。

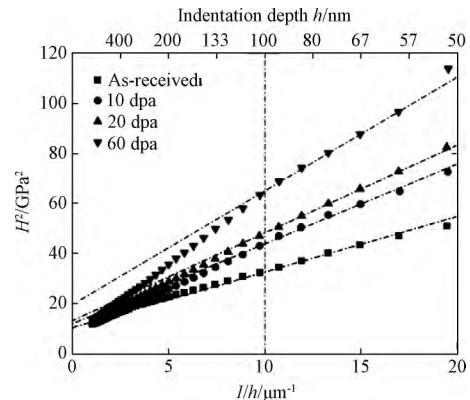


图 10 不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的 H^2 因子随 $1/h$ 的变化情况

Fig.10 H^2 vs. $1/h$ of the Fe13Cr4Al alloy under different displacement damage

表 2 不同位移损伤下 Fe13Cr4Al 合金的纳米硬度参数
Table 2 Parameters of the nanohardness of the Fe13Cr4Al alloy under different displacement damage

	H_c /GPa	H_0 /GPa	$\Delta H_{ISE(h)}$	h^* /nm	ΔH_{irr} /GPa
As-received	5.71	3.32		195	
10 dpa	6.57	3.46	2.39	262	0.72
20 dpa	6.87	3.61		273	0.87
60 dpa	7.96	4.47		225	1.10

Kareer 等^[12] 指出对于未辐照样品和辐照样品, 特定深度 h 位置处的纳米硬度值 H_h 、压痕尺寸效应产生的硬度值 $\Delta H_{ISE(h)}$ 、辐照硬化值 $\Delta H_{irr(h)}$ 和无限深度处硬度值 H_0 之间存在关系如下:

未辐照样品:

$$H_h = \Delta H_{ISE(h)} + H_0 \quad (2)$$

辐照样品:

$$H_h = \Delta H_{ISE(h)} + \Delta H_{irr(h)} + H_0 \quad (3)$$

假设对于同种材料, 特定深度位置处 $\Delta H_{ISE(h)}$ 是不变的, 则可根据式(2) 得出不同深度处 ΔH_{ISE} 值, 再根据式(3) 得出不同深度处的辐照硬化值 $\Delta H_{irr(h)}$, 实验中以临界深度 h_c 处的辐照硬化值来反映材料的辐照硬化情况。辐照硬化值 ΔH_{irr} 随辐照剂量的变化主要是辐照缺陷决定的。

3 分析与讨论

3.1 辐照诱发相的不稳定性

辐照能诱发析出相的不稳定性, 使其晶体结构混乱、无序化, 甚至导致析出相溶解消失。其根本原因可以归结为辐照改变了物相中点缺陷浓度与流动性, 点缺陷与合金元素相互作用, 进一步导致元素的迁移

与再分配^[16]。本文中辐照诱发析出相的不稳定性,其原因可以概括为以下几个方面:

1) 由于 Laves 相与体心立方的基体相密度存在差异,高能粒子轰击时,致使两相间所含原子被高能粒子相互挤入,相界面原子相互混合,相界轮廓不再清晰;

2) 辐照导致析出相晶体结构无序化,破坏了溶质原子原本周围稳定的应力场,使其处于一种不稳定的环境中,易于迁移,而高温又加速了溶质原子的运动;

3) 析出相颗粒为密排六方结构、合金基体相为体心立方结构,两种物质的晶格常数相差较大,易形成非共格相界,加剧析出相的不稳定性;

4) 辐照产生的空位与间隙原子等点缺陷会向析出相迁移,因而析出相位置处较基体具有更高的点缺陷浓度,点缺陷能与溶质原子相互作用,促进溶质原子的迁移,两相间点缺陷浓度、同种原子浓度之间的差异又进一步加速了溶质原子的流出,这种缺陷浓度梯度差引起的溶质原子迁移扩散的现象称之为反 Kirkendall 效应,也是导致辐照偏析的主要原因。胡本芙、Wiedersich、Anthony 等^[7,16-18]对反 Kirkendall 效应有详细的研究。

Fe13Cr4Al 合金中大尺寸溶质元素有 Cr、Nb、Mo 和 Ta,辐照后在缺陷聚集的析出相处,这几种元素主要与空位相互作用以置换位置的方式向基体迁移,致使辐照后析出相内这几种元素含量减少;小尺寸溶质元素 Si,则主要与间隙原子相互作用,同间隙原子形成哑铃状复合体一同向析出相位置迁移,导致析出相处 Si 元素含量升高。

3.2 辐照硬化

辐照使材料内部产生位错环、空位团等辐照缺陷,引起材料结构改变,导致辐照硬化、辐照脆化和辐照肿胀等,辐照缺陷阻碍位错运动是 Fe13Cr4Al 合金辐照硬化的根本原因^[19-21]。

图 11 表明,随辐照剂量增加,Fe13Cr4Al 合金基体中的位错环尺寸及体密度不断增加。在 0~10 dpa 范围内增速较大;大于 10 dpa 时,增速减缓,此时位错环体密度逐渐达到饱和,趋于一定值 $3.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$,但位错环尺寸依旧增大。Haley 等^[22]指出,对于 bcc 结构的 FeCrAl 合金,低辐照剂量时,由于位错环密度与陷阱密度较低,辐照产生的点缺陷团簇更易于作为位错环形核核心;当辐照剂量升高,辐照产生的新缺陷团簇易于与已产生的缺陷团簇聚集以形成

稳定的位错环。因而,随辐照剂量增加,位错环形核率增加。当位错环数量达到阈值时,辐照产生的缺陷团簇更易于与已形成的位错环汇聚,致使位错环粗化、尺寸增加、形核率降低,位错演变也逐渐由位错环形核阶段转变到位错环长大阶段。继续辐照,位错环不断长大,而位错环形核率不断下降,位错环数量饱和、趋于定值。

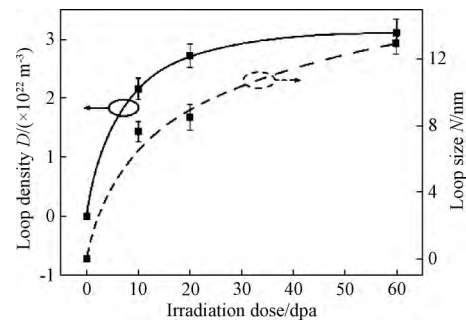


图 11 Fe13Cr4Al 合金基体中的位错环体密度与尺寸随辐照剂量的变化情况

Fig.11 The volume density and size of dislocation loops of the Fe13Cr4Al alloy vs. irradiation dose

位错环尺寸与体密度直接反映材料辐照后结构损伤变化,弥散障碍硬化(DBH)^[21]模型解释了辐照硬化与材料微观结构的变化关系,指出辐照硬化值和位错环体密度与位错环尺寸乘积的平方根成正比,即:

$$\Delta H_{\text{irr}} = a(ND)^{0.5} \quad (4)$$

式中: N 为位错环平均尺寸, D 为位错环体密度, a 为比例系数。图 13(a) 给出了基于表 1 与表 2 的 ΔH_{irr} 与 $(ND)^{0.5}$ 的拟合曲线,得出比例系数 $a = 55.36 \text{ GPa} \cdot \text{nm}$ 。即本论文的函数关系为: $\Delta H_{\text{irr}} = 55.36(ND)^{0.5}$ 。

图 12(b) 为拟合得到的辐照硬化值 ΔH_{irr} 随辐照剂量的变化曲线。Kareer 等^[12]指出辐照硬化值与位移损伤量呈幂函数关系,即:

$$\Delta H_{\text{irr}} = m(d)^n \quad (5)$$

式中: d 为位移损伤量, m 、 n 均为常数;可以得知,本研究中的 $m = 0.4288$, $n = 0.2311$ 。即本论文的函数关系为: $\Delta H_{\text{irr}} = 0.4288(d)^{0.2311}$ 。根据图 13(b) 可知在 0~10 dpa 内, ΔH_{irr} 增长较快;大于 10 dpa 后, ΔH_{irr} 增长速度逐渐减缓。SRIM 模拟结果表明材料内辐照损伤随深度是变化的,结合式(5)的关系可有效反映材料内不同深度处辐照硬化情况。

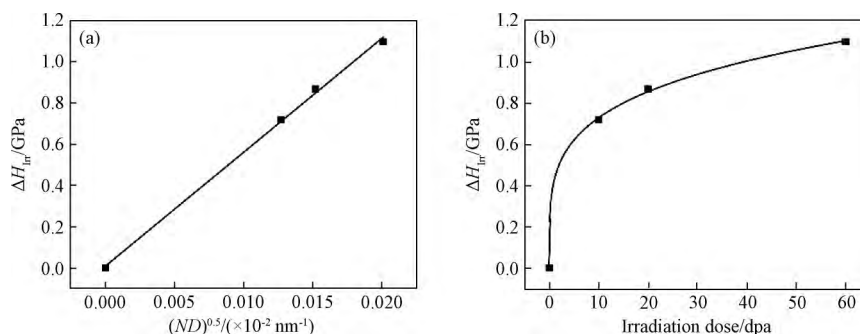


图 12 辐照硬化值 ΔH_{irr} 随 (a) $(ND)^{0.5}$ 和 (b) 辐照剂量的变化情况

Fig.12 The irradiation hardening value ΔH_{irr} as a function of $(ND)^{0.5}$ (a) and irradiation dose (b)

4 结论

1) Fe13Cr4Al 合金经 400 keV 的 Fe^+ 离子 400 °C 辐照不易产生空位团, 随辐照剂量的增大, 位错环尺寸与体密度不断增大, 0~10 dpa 范围内, 合金位错环尺寸与体密度增速较大, 大于 10 dpa, 增速减缓, 位错环数量趋于饱和, 体密度数值稳定于 $3.2 \times 10^{22}/m^3$ 。位错环等缺陷向相界面集中, 相界、晶界轮廓逐渐模糊;

2) 辐照导致 Laves 析出相发生非晶化转变, 并逐渐向基体扩散溶解, 10 dpa 时, 析出相开始发生非晶化转变, 20 dpa 时已完全非晶化; 辐照也致使合金

内元素发生辐照偏析, 析出相内富集的 Cr、Nb、Mo、Ta 等大尺寸溶质元素向基体内迁移扩散, 小尺寸溶质元素 Si 向析出相迁移聚集;

3) 辐照导致 Fe13Cr4Al 合金压痕尺寸效应影响增大, 并在 60~100 nm 深度范围发生明显辐照硬化现象, 临界深度值 $h_c = 100$ nm; 随辐照剂量的增加, 辐照硬化值增大, 且与辐照位移损伤量呈幂函数关系: $\Delta H_{irr} = 0.4288(d)^{0.2311}$; 辐照硬化的产生与合金内位错环的演变相关, 辐照硬化值 ΔH_{irr} 与 $(ND)^{0.5}$ 呈正相关: $\Delta H_{irr} = 55.36(ND)^{0.5}$ 。

参 考 文 献

- [1] 周军, 邱绍宇, 杜沛南, 等. 耐事故燃料包壳用 FeCrAl 不锈钢的研究进展 [J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 47-51.
ZHOU Jun, QIU Shao-yu, DU Pei-nan, et al. Research process in the FeCrAl alloy for accident tolerant fuel cladding [J]. Materials Review, 2017, 31(S2): 47-51.
- [2] 刘俊凯, 张新虎, 辉迪. 事故容错燃料包壳候选材料的研究现状及展望 [J]. 材料导报 A, 2018, 32(11): 1757-1778.
LIU Jun-kai, ZHANG Xin-hu, YUN Di. A complete review and a prospect on the candidate materials for accident-tolerant fuel claddings [J]. Materials Review A, 2018, 32(11): 1757-1778.
- [3] Yamamoto Y, Pint B A, Terrani K A, et al. Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 467: 703-716.
- [4] Sun Z Q, Edmondson P D, Yamamoto Y. Effects of Laves phase particles on recovery and recrystallization behaviors of Nb-containing FeCrAl alloys [J]. Acta Materialia, 2017, 144: 716-727.
- [5] Chen W Y, Li M M, Zhang X, et al. In situ TEM study of G-phase precipitates under heavy ion irradiation in CF8 cast austenitic stainless steel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 464: 185-192.
- [6] Sun Z Q, Bei H B, Yamamoto Y. Microstructural control of FeCrAl alloys using Mo and Nb additions [J]. Materials Characterization, 2017, 132: 126-131.
- [7] 吕铮, 刘春明. 快中子反应堆核心结构材料的辐照损伤 [J]. 材料与冶金学报, 2011, 10(3): 203-208.
LÜ Zheng, LIU Chun-ming. Irradiation damage of structural materials for fast reactor application [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2011, 10(3): 203-208.
- [8] 赵飞, 乔建生, 黄依娜, 等. 硅对低活化马氏体钢电子辐照行为的影响 [J]. 原子能科技学报, 2008, 42(1): 15-21.
ZHAO Fei, QIAO Jian-sheng, HUANG Yi-na, et al. Effect of silicon on electron irradiation behavior in China low activation martensitic steels [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(1): 15-21.
- [9] Li S L, Wang Y L, Dai X Y, et al. Evaluation of hardening behaviors in ion-irradiated Fe-9Cr and Fe-20Cr alloys by

- nanoindentation technique [J]. *Journal of Nuclear Materials* 2016 478: 50–55.
- [10] Kasada R, Takayama Y, Yabuuchi K, et al. A new approach to evaluate irradiation hardening of ion-irradiated ferritic alloys by nano-indentation techniques [J]. *Fusion Engineering and Design* 2011 86 (9/11): 2658–2661.
- [11] Liu X B, Wang R S, Ren A, et al. Evaluation of radiation hardening in ion-irradiated Fe based alloys by nanoindentation [J]. *Journal of Nuclear Materials* 2014 444 (1/3): 1–6.
- [12] Kareer A, Prasitthipayong A, Krumwiede D, et al. An analytical method to extract irradiation hardening from nanoindentation hardness–depth curves [J]. *Journal of Nuclear Materials* 2018 498: 274–281.
- [13] Kasada R, Konishi S, Yabuuchi K, et al. Depth-dependent nanoindentation hardness of reduced-activation ferritic steels after MeV Fe-ion irradiation [J]. *Fusion Engineering and Design* 2014 89 (7/8): 1637–1641.
- [14] Nix W D, Gao H J. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity [J]. *Journal of the Mechanics and Physics Solids* 1998 46 (3): 411–425.
- [15] Hosemann P, Kiener D, Wang Y, et al. Issues to consider using nano indentation on shallow ion beam irradiated materials [J]. *Journal of Nuclear Materials* 2012 425(1/3): 136–139.
- [16] 胡本芙, 木下博嗣, 柴山环树, 等. 双束同时辐照对低活性 Fe-Cr-Mn (W, V) 合金相稳定性影响 [J]. *核科学与工程* 2004 24 (3): 258–263.
HU Ben-fu, KINOSHITA H, SHIBAYAMA T, et al. Effect of dual-beam irradiation on the phase stability in low activation Fe-Cr-Mn alloys [J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering* 2004 24 (3): 258–263.
- [17] Muroga T, Yoshida N, Kttajima K. EDS investigation of solute–precipitate interactions in ferritic steels under irradiation [J]. *Ultramicroscopy* 1987 22: 281–288.
- [18] 胡本芙, 高桥平七郎, 竹山太郎. 铁-铬-锰奥氏体合金辐照诱起相界面合金元素偏析 [J]. *北京钢铁学院学报* 1987 9 (3): 36–43.
HU Ben-fu, TAKAHASHI H, TAKEYAMA T. Radiation-induced segregation at precipitate-matrix interface in Fe-Cr-Mn austenitic alloy [J]. *Journal of Beijing University of Iron and Steel Technology* 1987 9(3): 36–43.
- [19] 邓平, 彭群家, 韩恩厚, 等. 国产核用不锈钢辐照损伤研究 [J]. *金属学报* 2017 53(12): 1588–1602.
DENG Ping, PENG Qun-jia, HAN En-hou, et al. Study of irradiation damage in domestically fabricated nuclear grade stainless steel [J]. *Acta Metallurgica Sinica* 2017 53 (12): 1588–1602.
- [20] 司乃潮, 万浩, 葛俊杰, 等. CLAM 钢辐照效应的研究 [J]. *江苏科技大学学报* 2017 31(4): 405–412.
SI Nai-chao, WAN Hao, GE Jun-jie, et al. Study of irradiation effects in CLAM steel [J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology* 2017 31 (4): 405–412.
- [21] Edwards D J, Simonen E P, Bruemmer S M. Evolution of fine-scale defects in stainless steels neutron-irradiated at 275 °C [J]. *Journal of Nuclear Materials* 2003 317 (1): 13–31.
- [22] Haley J C, Briggs S A, Edmondson P D, et al. Dislocation loop evolution during in-situ ion irradiation of model FeCrAl alloys [J]. *Acta Materialia* 2017 136: 390–401.