

反应堆压力容器钢质子辐照研究进展

李承亮¹, 吴昊², 刘飞华¹, 晏井利²

(1. 中广核工程有限公司 核电安全监控技术与装备国家重点实验室, 广东 深圳 518172)

(2. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 相较于中子辐照, 质子辐照实验具有成本低、周期短、辐照参数可精准控制以及辐照后样品没有放射性以便于后续开展性能测试、微观组织表征等优点, 因此采用质子辐照实验的方式开展反应堆压力容器钢 (reactor pressure vessel, RPV) 辐照损伤效应的研究日益得到广泛应用。介绍了质子辐照实验的研究现状, 对比了质子辐照与中子辐照的优缺点, 讨论了质子辐照对材料微组织演变与力学及电磁性能的影响, 分析了 RPV 钢质子辐照损伤机理, 并评析了目前所取得的研究成果与存在的不足之处。最后提出了现阶段对国产 RPV 钢开展全面、系统的质子辐照实验研究工作的重要性与必要性。

关键词: 反应堆压力容器钢; 质子辐照; 微观组织; 纳米压痕硬度; 电磁性能

中图分类号: TL341 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0138-10

Progress in Proton Irradiation of Reactor Pressure Vessel Steels

LI Chengliang¹, WU Hao², LIU Feihua¹, YAN Jingli²

(1. Sate Key Laboratory of Nuclear Power Safety Monitoring Technology and Equipment,
China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518172, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Compared with neutron irradiation, proton irradiation experiment has the advantages of low cost, short period, precise control of irradiation parameters and no radioactivity of irradiated samples, which is convenient for facilitating subsequent performance testing and microstructures charactering. Therefore, effects of irradiation damage on the reactor pressure vessel steel have been studied widely by using the method of proton irradiation. In this paper, the research status of proton irradiation experiment was introduced, the advantages and disadvantages between proton irradiation and neutron irradiation were compared, how proton irradiation affects the microstructure development and mechanical, electro-magnetic properties of RPV steels were analyzed, the proton irradiation damage mechanism was discussed, and the current research achievements and shortcomings were also commented. Carrying out comprehensive and systematic research on the proton irradiation experiment is of great necessity and importance.

Key words: reactor pressure vessel steel; proton irradiation; microstructure; nano-indentation hardness; electro-magnetic properties

1 前言

反应堆压力容器 (reactor pressure vessel, RPV) 是核

电站最为关键的设备之一, 用于固定和包容堆芯, 使核燃料的裂变反应限制在一个密闭空间内进行。它长期在高温、高压、强辐照等恶劣的服役环境下运行, 是核电站的心脏, 也是核电站防止放射性物质泄漏的第二道安全屏障, 还是核电站在全寿期内唯一不可更换的大型设备。因此, RPV 的安全运行寿命决定了核电站的服役的寿命与其经济性。在 RPV 服役期间, 快中子辐照损伤是引起 RPV 钢辐照损伤性能劣化、导致 RPV 可能发生脆断失效破坏的最主要因素。因此, 在核电材料设计、选材、性能分析与安全评价等领域, 通常需要评估 RPV 钢的辐照损伤效应。由于中子辐照实验具有成本高、周期

收稿日期: 2017-05-16

基金项目: 科技部国家重点研发计划“新一代压水堆核岛用钢及临氢化工大单重特厚板”项目 (2017YFB0305300); 国家自然科学基金“高注量辐照下 RPV 钢后期激增相析出机理研究”项目 (51571061)

第一作者: 李承亮, 男, 1982 年生, 研究员级高级工程师

通讯作者: 晏井利, 男, 1981 年生, 副教授,

Email: jlyan@seu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.08

长、样品带有高放射性以及辐照注量、温度相对不易精确控制等缺点，近年来逐渐流行采用加速器入射高能粒子的方式开展粒子辐照以替代中子辐照，用于研究 RPV 钢的辐照损伤效应，其中质子辐照实验是主要方式之一。本文将对国内外利用质子辐照对 RPV 钢开展材料辐照损伤效应的研究进展展开论述，旨在为国内相关工作的开展提供建议和参考。

2 材料的辐照效应

材料的辐照效应是射线粒子(快中子、质子、重离子、电子及 γ 射线等)与材料物质相互作用造成的材料物理性能、力学性能及微组织结构的变化。RPV 钢受到快中子($E>1$ MeV)轰击后，被撞原子产生离位现象，同时原晶格阵点位置变成一个空位，而被撞原子经过串级碰撞后滞留在晶格之间成为一个间隙原子，进而与空位形成 Frenkel 对。由于快中子能量较大，而金属原子的离位阈值一般在 18~30 eV 之间，因此一个快中子可连续击出多个离位原子，直至中子逸出或能量耗尽为止。首个被撞原子称为初级离位原子(PKA)，它本身吸收了较高的能量，所以它也能导致二级、三级以至更多级的串级碰撞效应。图 1 是材料辐照损伤的示意图。

质子辐照替代中子辐照的关键是：希望材料在质子辐照后，产生与中子辐照尽可能相同的辐照损伤效果，由此产生一个问题，即如何对两者的实验结果开展比较。章征柏等^[1]提出通过测量辐照影响来判断两种辐照结果的差异，并指出两者最大的差异是离子辐照下的缺陷分

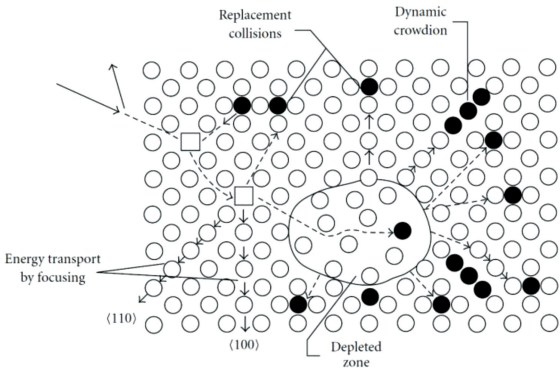


图 1 RPV 钢辐照损伤示意图
Fig. 1 Schematic of neutron damage for RPV steels

布与材料的深度方向有关，而中子辐照可以在材料的整个材料深度方向上产生相对比较均匀的分布。万强茂等^[2]研究认为：相比于同等能量的重离子辐照，质子辐照能够穿透更深，辐照损失均匀区更宽，而且大部分质子会溢出，故能减轻掺杂效应。重离子辐照后会在材料内部留下杂质离子，杂质离子与空位等形成复合体，这会给辐照缺陷的研究造成干扰，故质子辐照可以用于研究高注量辐照的一些现象，替代中子辐照实验。刘可等^[3]详细比较了中子辐照与质子辐照后材料性能的变化，从辐照后引起的元素偏析、微结构变化、辐照硬化等方面评估质子替代中子辐照的可行性。结果表明：质子能够很好地模拟中子辐照。当选择到合适的入射离子能量、辐照剂量、束流密度、温度时，质子辐照可替代中子辐照实验。中子辐照与质子辐照的特点对比如表 1 所示。

表 1 中子辐照与质子辐照对比

Table 1 The difference between neutron irradiation and proton irradiation

	Irradiation fluence rate	Irradiation fluence	Irradiation temperature	Radioactivity	Depth of uniform irradiation layer	Cost
Neutron irradiation	$\max 10^{-8} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	There are always some differences between actual and set value	It is difficult to control accurately	Strong radioactivity, and requires a hot laboratory	Up to 100 mm	Very high, domestic irradiation experimental reactor resources are very scarce
Proton irradiation	10^{-5} dpa/s	Accurate control	Accurate control	No radioactivity, and do not require radiation protection	Up to 0.001 mm	Cheaper

3 质子辐照研究现状

相对于传统的中子辐照实验，由于质子辐照实验具有较多的先天优势，近年来越来越受到重视，日益广泛地应用于核材料的辐照效应研究。研究热点多集中于辐照过程中材料的微观组织演化规律，如空位团簇等缺陷的形成、位错环及其演变规律等等。国内近年来开展的相关研究工作如表 2 所示。

3.1 质子辐照对材料微观组织的影响

3.1.1 点缺陷

牛广义等^[4]研究了质子辐照对 2Cr13 和 40Cr 钢微观组织和力学性能的影响，经过质子辐照，这两种合金钢内产生了大量的点缺陷，点缺陷有利于原子运动，促进了新位错和析出物的形成；点缺陷数量进一步增大，有利于其他缺陷的运动，促进了新位错和析出物的长大。王海振等^[5]研究了质子辐照 TiNi 合金的马氏体相变与功

表 2 近年来国内开展的质子辐照研究工作一览表
Table 2 Domestic research work of proton irradiation in recent years

No.	Researcher	Materials	Irradiation temperature	Irradiation fluence	Main conclusions
1	Niu Guangyi ^[4]	2Cr13, 40Cr steel	Room temperature	2×10^{14} , 10^{15} , 10^{16} n/cm ²	Point defects promote the formation and growth of new dislocations and precipitates.
2	Wang Haizhen ^[5]	TiNi alloy	350 K	$10^{14} \sim 10^{16}$ n/cm ²	The nano-hardness of irradiated layer increases with the increase of irradiation fluence.
3	Zhang Hongpeng ^[6]	Zr-702	Room temperature	$10^{15} \sim 10^{16}$ n/cm ²	Radiation hardening is responsible for the change of structure and properties of materials.
4	Ding Hui <i>et al.</i> ^[7]	SA508-III steel	Room temperature	0. 108, 0. 216, 0. 271 dpa	Observation and property Analysis of dislocation.
5	Miller <i>et al.</i> ^[8]	KS-01 weld metal	561 K	3.7×10^{16} n/cm ²	Manganese atoms are more distributed in the outer shell of Cu-rich clusters than Ni atoms.
6	Zu Xiaotao <i>et al.</i> ^[9]	Zr-4 alloy	623 K	2, 5, 7 dpa	Quantitative analysis of dislocation rings to determine the size and density of dislocation rings
7	Zhang Zhengbai <i>et al.</i> ^[11]	Martensitic steel	Room temperature	5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} n/cm ²	The increase of fluence has little effect on the growth of vacancy cluster, but leads to the increase of defect density.

能特性,通过对质子辐照后的材料组织性能观察发现,辐照能量在 90~170 keV 范围内时合金的组织形貌没有明显变化,见图 2^[10]。然而,作者发现,辐照层的纳米显微硬度随着辐照剂量的增大而增大,并将其原因归结于辐照产生的大量点缺陷。张宏鹏等^[6]认为 Zr-702 组织和性能变化的原因是辐照硬化,辐照硬化机制主要是固溶强化和缺陷强化,随着辐照注量的增加,一方面点阵畸变程度增加,另一方面,点缺陷通过运动而成为更大尺度的缺陷,使辐照硬化效果逐渐增强。

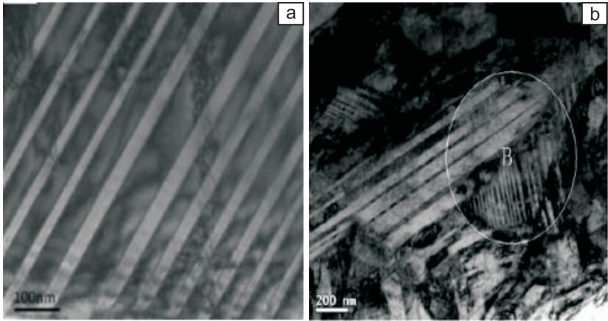


图 2 SA508-III 钢辐照前后的透射电镜(TEM)照片^[10]: (a) 辐照前, (b) 辐照后
Fig. 2 TEM image of SA508-III steels^[10]: (a) before irradiation, (b) after irradiation

3. 1. 2 位错环

黄鹤飞等^[11]的研究表明,随着质子辐照注量的增

加,材料内部会产生大量的点缺陷,而点缺陷聚集后崩塌又会形成位错环。丁辉等^[11]在研究质子辐照 SA508-III 钢产生的位错环的相关性质时发现,位错环大部分均匀分布在基体内,同时局部区域还可以看见位错环分布在位错线附近。随着注量进一步增大,位错线也逐渐消失,环形状愈发清晰,如图 3^[12]。另外,SA508-III 钢在质子辐照后 400 ℃ 下退火 30 min,发现位错环仍然存在,但是空位型的位错环在高温下并不会存在,之后在 500 ℃ 下退火 30 min,发现大部分位错环消失,由于该退火温度对应于位错环的回复温度,由此可推断通过 TEM 观察到的位错环是间隙型位错环。黄依娜等^[13]利用 TEM 像衬度变化判定位错环类型也具体说明了如何利用 TEM 衬度像变化判定材料中位错环类型,即采用所谓 inside-outside 方法来判断位错环为空位型位错环还是间隙型位错环。

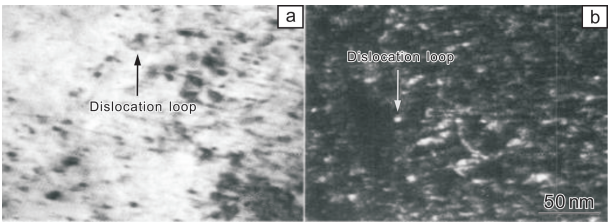


图 3 TEM 观察到的 RPV 钢质子辐照后位错环的明场像和暗场像^[12]
Fig. 3 The bright field and dark field image of dislocation loop of RPV steel after proton irradiation observed by TEM^[12]

祖小涛等^[9]通过明场像照片进一步对质子辐照产生的位错环进行定量分析来确定位错环的大小和密度。通过比较未辐照与在不同注量下辐照的样品的明场像,发现位错环的数量、密度和尺寸随质子辐照注量的增加有增加的趋势,但位错环的尺寸在一定的注量下出现饱和,而在不同温度下,位错环的数量、密度和尺寸随注量变化的趋势也不相同。

3.1.3 空位团簇

正电子湮没技术反映正电子所在处的电子密度或电子动量分布信息,特点是对原子尺度缺陷十分敏感,可探测极低浓度的微小缺陷,因此该表征技术可很好地解决 TEM、三维原子探针等表征方法不能给出空位、空位-溶质原子对等基体缺陷信息的不足^[14]。近年来,许多研究者采用正电子湮没谱学研究了 RPV 钢及其模拟钢的辐照损伤效应。

王荣山等^[14]指出,SA508-III 钢经质子辐照后,其显微硬度随着注量的增加而增大,这主要是由于辐照产生的空位、微孔等基体缺陷对位错运动起到了钉扎的作用,从而使材料的硬度上升,产生辐照硬化。另外,根据正电子湮没的研究结果,随着辐照注量的增加,钢中有单空位或双空位产生,并在数量上逐渐增多并趋于饱和,辐照后钢中微孔的平均直径随着注量增加呈现先增加后稳定的趋势。章征柏等^[1]在研究质子辐照产生的缺陷时使用正电子湮没技术发现,随着质子辐照注量的增加,与缺陷密度成正比的 K 值逐渐增大,继续增大注量,缺陷尺寸会出现饱和。这可能是由于 H^+ 能量较低、质量较轻,每次碰撞传递给材料原子的能量较小,初级撞出的原子级联碰撞产生的损伤也小,所以质子辐照产生的空位团尺寸较小,增加注量对空位团的长大影响不明显,主要导致缺陷密度的增加,同时 H^+ 与空位缺陷有着很强的相互作用。

3.1.4 富铜团簇

富铜团簇的形成机理可以分别从热力学和动力学的角度来阐述。热力学上认为,由于过饱和的可移动空位的存在,辐照加强扩散、加速 Cu 原子沉淀,从而形成富 Cu 团簇;动力学上认为,通过可移动点缺陷与溶质原子之间的流量耦合产生由辐照引发的富 Cu 团簇^[10]。也有文献认为,由于合金元素与空位之间存在束缚能,合金元素均有可能被空位缠绕在最近邻和次近邻的位置,即所有元素都可能被空位捕获形成空位-合金元素复合体,但空位团簇首先与铜原子结合形成富 Cu 沉淀相^[15]。

朱娟娟等^[16]用三维原子探针(three-dimensional atom probe, 3DAP)研究 RPV 模拟钢中富铜原子团簇的析出,发现在析出的富铜原子团簇中观察到了 Mn 和 Ni,有时

团簇中还含有 P 和 Si 元素,如图 4 所示。Mn 和 Ni 还在团簇和基体金属的界面处发生明显的富集,这可能是阻碍富铜原子团簇长大的主要原因。万强茂等^[2]的研究也说明富 Cu 团簇的结构是以 Cu 为核心,其他溶质原子 Mn、Ni、Si 偏聚在其周围。Miller 等^[17]发现在富 Cu 原子团簇的外壳结构中 Mn 原子比 Ni 原子在外围分布得更加密集。

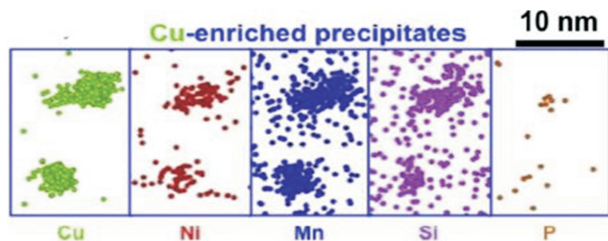


图4 采用 3DAP 观察的质子辐照后的富铜团簇^[2]

Fig. 4 The copper rich clusters after proton irradiation using 3DAP^[2]

3.2 质子辐照对材料力学及电磁性能的影响

3.2.1 纳米压痕硬度

质子辐照后的合金钢在宏观力学性能方面表现为辐照硬化、脆化,而辐照硬化现象通常采用显微硬度法进行表征^[18]。纳米压痕技术在 2 nm 至几百微米范围内可精确控制压痕深度,从而大大方便了质子辐照损伤层材料力学性能的表征^[19]。纳米压痕测试时取样材料包括了辐照层和基体层,所得纳米硬度综合反映了取样材料的复合硬度^[2]。

王海振等^[5]研究表明:合金钢辐照层的纳米显微硬度 H 和模量 E 随辐照质子能量或剂量的增加逐渐升高,辐照导致合金表面硬化。张宏鹏等^[6]对辐照前后的 Zr-702 钢进行了纳米压痕硬度测试,结果发现未辐照样品的硬度恒定在某个值,辐照后样品的显微硬度相较未辐照样品,其显微硬度明显增大。随着测试深度的增加,在远离辐照影响区的位置辐照前后硬度区域一致;在不同注量的质子辐照后,表层质子射程范围内纳米显微硬度略有上升。现有研究表明,随着质子辐照注量的增加,合金钢材料的纳米显微硬度增加,也就是辐照硬化逐渐增加,并随着压痕深度的增加,硬度逐渐与合金基体硬度一致。

万强茂等^[2]比较了未经辐照和经质子辐照的 SA508-III 钢纳米硬度与压痕深度关系,发现未辐照的 SA508-III 钢纳米硬度与压痕深度的曲线变化趋势符合 Nix-Gao 模型,而质子辐照后的试样分成了辐照层和基体层,辐照后的样品已经不能当做均匀体系,而纳米硬度综合反映了取样材料的复合硬度,因此辐照试样纳米硬度随压痕深度变化关系偏离 Nix-Gao 模型。Fujii 等^[20]在研究辐照过程中束流速率

的改变对 SA533B 钢的影响时发现,束流速率较快的辐照束使得辐照硬化的效应更为明显。朱卉平等^[21]采用 Fe 离子辐照 T91 钢研究辐照条件对材料硬度的影响时发现,钢的硬化量随着注量的增加先增高后降低,在其中在某个注量处出现了硬化量的饱和值,同时也发现辐照温度的变化也会使得硬化曲线趋势不同。刘可等^[3]将未辐照的 Ni 基合金和质子辐照后的合金进行纳米压痕试验并进行比较,

发现辐照后的合金硬度随着压痕深度增大而增大,未辐照的合金硬度随着压痕深度变化不大。随着压痕深度的增大,合金的硬度值逐渐趋于一致,即逐渐趋向于与合金基体的硬度一致。他将纳米压痕试验的结果和通过 TEM 观察到的大量的点缺陷结合起来解释了辐照硬化效应。近年来国内开展的质子辐照试验纳米压痕研究工作如表 3 所示。

表 3 部分纳米压痕试验结果
Table 3 Some nano-indentation test results

No.	Researcher	Materials	Irradiation temperature	Irradiation fluence	Main conclusions
1	Wang Haizhen <i>et al.</i> ^[5]	TiNi alloy	350 K	$10^{14} \sim 10^{16}$ n/cm ²	The nano-hardness H and modulus E of the irradiated layer of alloy steel gradually increase with the increase of energy or fluence of irradiated protons.
2	Zhang Hongpeng <i>et al.</i> ^[6]	Zr-702	Room temperature	$10^{15} \sim 10^{16}$ n/cm ²	The nano-hardness of the irradiated sample is constant, and the microhardness of the irradiated sample is obviously higher than that of the irradiated sample.
3	Wan Qiangmao <i>et al.</i> ^[2]	SA508-III steel	Room temperature, 523 K, 563 K	0.054, 0.108, 0.163 dpa	Nix-Gao model was used to describe the effect of irradiation on the hardness of materials.
4	Liu Ke <i>et al.</i> ^[3]	Ni based alloy	623 K	2, 5, 7 dpa	The results of nanoindentation tests combined with a large number of point defects observed by TEM analysis the irradiation hardening effect.

3.2.2 电阻率

质子辐照对合金钢电性能的影响主要通过电阻率或电导率的变化来表征。电阻率是材料本身的一个固有属性,材料的电阻率主要由材料的晶格结构决定,对晶格内的各种缺陷敏感性极高。利用质子对合金材料进行辐照时,高能 H⁺入射束穿过材料,与晶格原子发生级联碰撞,使晶格中的原子发生移位而在材料中产生大量的点缺陷,同时在原来正常的晶格结点位置产生空位^[22],因而对材料的电阻率会产生一定的影响。

一般来说,点缺陷的存在会增大对运动电子的散射作用,导致质子辐照层电阻率的增大。黄鹤飞^[11]在对 TiNi 合金质子辐照后的电阻率研究中发现,随着辐照注量和辐照能量的增加, TiNi 合金表面辐照层的电阻率都会随之单调增大。对此现象作者解释为: TiNi 合金经质子辐照后,在材料的辐照层(表层)会诱发形成大量的点缺陷,结合 SRIM2012 软件的模拟结果,可以验证质子辐照后合金内部的确产生了大量的点缺陷,点缺陷的存在会增大对传导电子的散射作用,从而引起辐照层电阻率的增大。封向东^[22]在质子辐照对 Zr-Sn-Nb 合金性能影响的研究中也发现,电阻率随着辐照注量的增加而增大。

对此现象,作者结合辐照前后的 TEM 电镜照片发现,辐照后材料内部出现大量的点缺陷,亦可说明合金辐照后产生的大量点缺陷是电阻率升高的主要原因。在一些研究中,也发现部分合金在质子辐照后电阻率发生反常变化,这种情况多出现在辐照前合金为无序状态的情况下,这种电阻率反常现象主要是由于辐照后合金内部缺陷的短程有序化和点缺陷-空位的复合,降低了对传导电子的散射作用^[23]。Cu 基合金(Cu-Mn, Cu-Zn 等)在质子辐照下即会出现电阻率的反常现象。

辐照产生的其他缺陷,如位错、空洞和气泡等,也能引起材料电阻率的改变。Singh 等^[24]研究得出: 600 MeV 质子辐照纯铝至 0.2 dpa,观察到了空洞和气泡的形成,这些空洞所包含的空位数相当于浓度为 10⁻⁴,使电阻率增加 0.01~0.026 nΩ·m。

3.2.3 磁性能

由前面章节分析知,质子辐照过程在材料辐照区域诱发生成了大量的缺陷,而缺陷的状态会影响到材料内部微观应力场的大小,进而使材料的磁畴结构及磁性能发生变化;同时,缺陷的存在还会影响磁畴的运动方式,进一步影响材料的磁化行为。而磁性材料的技术磁性能

如矫顽力、磁导率等均属于组织结构敏感参量。质子辐照后磁性材料的上述磁性能均会受到影响。针对质子辐照后材料各项磁性能的变化，多位学者进行了相关的研究工作。杨丽^[25]研究发现，Fe-Al 合金经质子辐照后矫

顽力随着辐照注量的增加而增大，饱和磁感应强度未有明显的变化，剩余磁感应强度和磁导率呈下降趋势；同时得出，高能质子辐照时材料的损伤比低能量时要大，如图 5 所示^[25]。

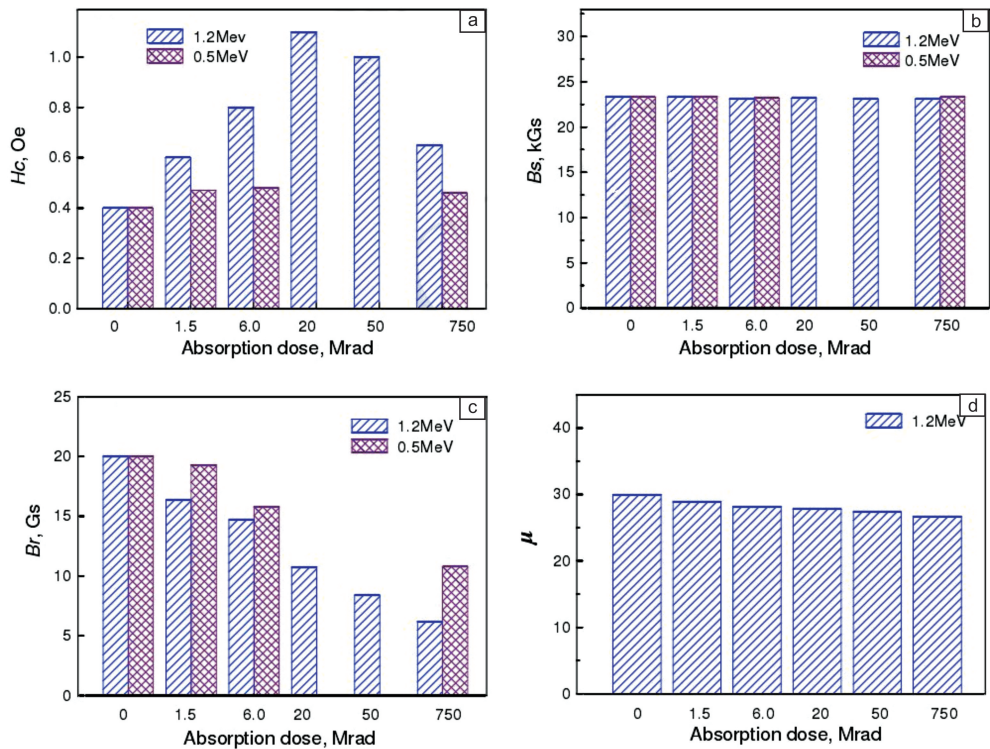


图 5 1.2 与 8 MeV 质子辐照对 Fe-Al 合金技术磁性能的影响^[25]

Fig. 5 The effects of 1.2 and 8 MeV proton irradiation on the magnetic properties of Fe-Al alloy^[25]

Sery 等^[26]在研究 1.5 和 4 MeV 质子辐照对质量分数 5%Mo 坡莫合金的影响时也发现了相似的规律：辐照后合金的矫顽力增大、剩磁和磁导率均降低，高能量粒子辐照导致材料性能发生的变化比低能量的大。

杨丽^[25]在对 NdFeB 稀土永磁体质子辐照损伤行为的研究中从磁滞回线中发现，NdFeB 合金辐照后同样出现矫顽力 H_c 增加的规律，而剩磁 B_r 和饱和磁感应强度 B_s 的变化则不太明显，如图 6 所示^[25]。对此规律作者的解释为：质子辐照过程中产生的原子离位会改变磁性原子的局域环境，使原子间磁交换作用发生变化，进而改变原子磁矩，最终导致磁化强度的变化。辐照造成的晶格损伤会破坏晶体的取向，从而使剩磁和矫顽力发生变化，而材料内部存在的缺陷等结构不均匀区会导致其技术磁性能的改变。

刘艳红^[27]在对 Fe-Co、Fe-Ni 和 Fe-Al 这 3 种铁基软磁合金进行 8 MeV 质子辐照研究时发现，3 种合金质子辐照后矫顽力均增大，饱和磁感应强度均变化不大，如图 7 所示^[27]。而软磁合金的矫顽力是结构敏感参数，质子辐照在合金中产生多种缺陷，缺陷的存在会使点阵发

生畸变，形成微观的应力场，阻碍畴壁的位移，从而增加材料的矫顽力。软磁合金的饱和磁感应强度是结构不敏感参数，只与材料成分有关，因而辐照产生缺陷等结构变化对它的影响不明显。

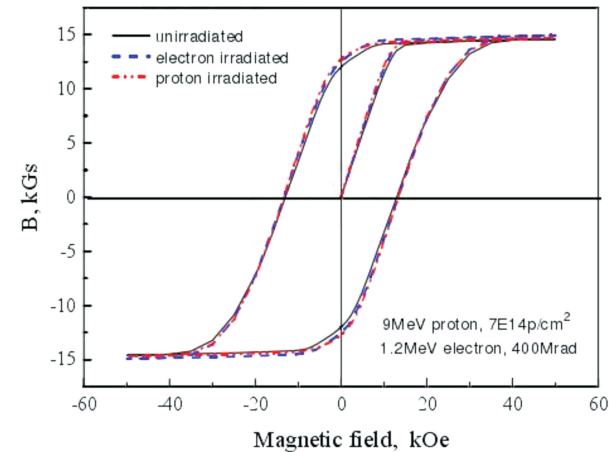


图 6 电子与质子辐照后 NdFeB 合金磁滞回线^[25]

Fig. 6 The hysteresis loop of NdFeB alloy after electron and proton irradiation^[25]

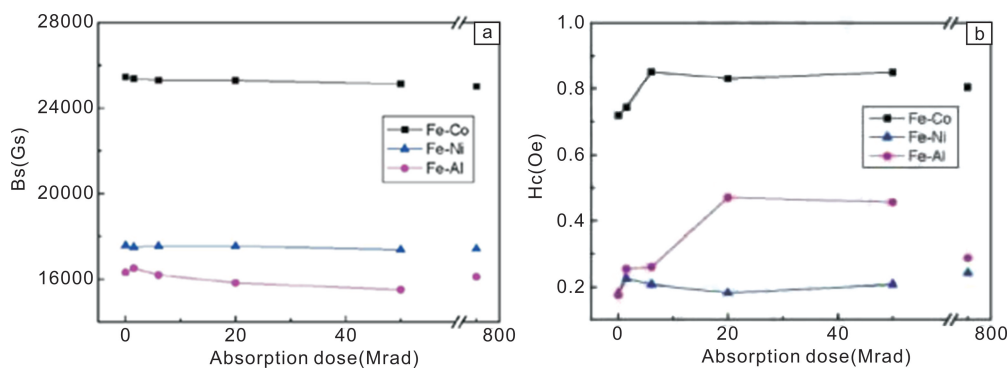


图 7 质子辐照对 3 种合金磁性能的影响: (a) 饱和磁感应强度, (b) 矫顽力^[27]

Fig. 7 The effects of proton irradiation on the magnetic properties of three alloys: (a) saturation magnetization, (b) coercive force^[27]

4 RPV 钢质子辐照损伤机理

国际上对 RPV 材料辐照损伤机理取得的研究共识主要有^[28-31]: ① 富 Cu 沉淀相主要是富 Cu 团簇, 以 Cu 为核心, 其成分还包括 Mn, Ni, Si 等合金元素; ② 基体损伤包括空位团簇、空洞、或位错环等; ③ P 元素在晶体内亚界面或晶界的偏析。由于现代纯净钢大大降低了 Cu, P 含量, 富 Cu 沉淀相和 P 偏析的作用变得微弱。因此, 可以将 RPV 钢在辐照后产生的缺陷具体细分为 6 类^[10]: 因溶质原子和点缺陷之间的联结而形成的溶质原子与点缺陷复合体、点缺陷聚集形成的点缺陷团簇(主要是空位团簇)、常在低铜的 RPV 钢中出现的溶质原子团簇、在较高铜含量的 RPV 钢中形成的富铜沉淀、高注量下才会形成的富含 Mn, Ni(和 Si)的沉淀以及 P, Si 等元素在位错或晶界上的偏析。近年来, 对于引起材料脆化的基体损伤的研究以及在高注量辐照下才会形成的后期激增相的研究逐渐成为热点。

4.1 高注量下后期激增相(LBP)的研究

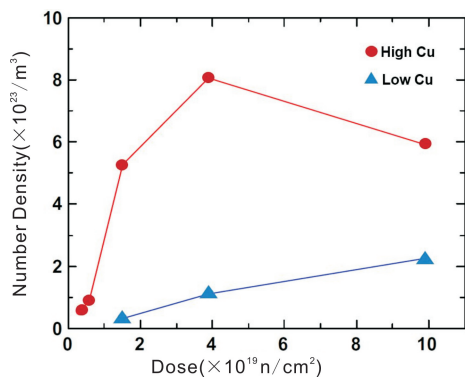
欧盟、美国、日本等地的科学家们开展了对于 LBP 的析出条件、团簇类型和注量影响的研究, 但由于研究对象成分的差异、研究手段和辐照注量的不同, 至今尚未得到大家公认的辐照脆化机理。一般地, 将质量分数 0.072% 称作富 Cu 团簇出现的阈值, 当基体本身的 Cu 质量分数大于 0.072% 时, Cu 原子易于聚集, 这样的 RPV 钢在辐照后会产生富 Cu 团簇。同样地, 当 Cu 质量分数低于 0.05% 的时候, 由于 Cu 原子难以聚集, 所以就不会观察到明显的富 Cu 团簇。这样的 Cu 含量限制并不会受到其他元素如 Mn, Ni, Si 的影响, Cu 质量分数超过 0.072% 的 RPV 钢, 可以在高注量条件下产生富 MnNiSi 团簇中含富 Cu 区的双相结构的团簇, 一般用 Cu-Mn-Ni-Si 的形式来表示, 而 Cu 质量分数低于 0.05% 的 RPV 钢, 在高注量辐照下只产生富 MnNi(Si)团簇, 不含富 Cu 区,

一般用 MNS 的形式表示。

在高注量辐照下产生的富 Mn-Ni-(Si)团簇或沉淀相可能成为辐照脆化的主要诱因, 这种只在高注量下才能形成的 LBP 一旦形成将会引起材料的二次硬化, 从而使材料的辐照脆化效应加深。RPV 钢的韧脆转变温度和上平台能量的变化可以最直观地体现材料的辐照脆化程度, 韧脆转变温度的上升和上平台能量的降低表明材料的辐照脆化程度加深。

Takeuchi 等^[32]发现高 Cu 钢表现出来的辐照脆化程度要远高于低 Cu 钢, 对于高 Cu 钢而言, 富 Cu 团簇较早形成并随着注量的增加, 其尺寸不断增大, 在质子辐照注量达到 $10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 数量级的时候, 开始形成双相结构 Cu-Mn-Ni-Si 的团簇。随着注量的继续提高, 团簇中的 Cu 含量逐渐减少, 但在质子注量数量级达至 $10^{18} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Cu 含量仍然不可忽视, 团簇尺寸同样随着注量增大而增大直至注量的数量级达至 $10^{18} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在质子辐照注量处于 10^{17} 至 $10^{18} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的数量级时, 随着注量的增大, 低 Cu 钢和高 Cu 钢的 LBP 尺寸和数量密度的变化不同, 其中高 Cu 钢中 LBP 的数量密度在起初由质子辐照注量 2.15×10^{17} 至 $8.60 \times 10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的变化过程中数量密度的增加幅度远超低 Cu 钢, 但之后数量密度随着注量的增加下降明显, 从而整体呈现出先增后减的曲线变化; 低 Cu 钢中 LBP 的数量密度虽然从一开始一直到质子辐照注量增至 $2.15 \times 10^{18} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的时候始终保持增大的趋势, 但最终的数量密度却仍与高 Cu 钢的差距明显, 数量密度变化趋势可见图 8^[33], 其中红色代表高铜钢, 蓝色代表低铜钢。总体来说, 高注量条件下 RPV 钢的辐照脆化程度受 LBP 数量密度的影响很大。

注量的提高固然可以在一定程度上增加 LBP 的体积分数和数量密度, 但可以发现注量引起的辐照脆化效应会出现饱和, 这主要是由于辐照所产生的点缺陷增多的同时, 空位与间隙原子相遇消失的缘故。另外, 从团簇

图8 团簇的数量密度随注量变化的趋势^[33]Fig. 8 The variation of the clusters density with the fluence^[33]

的形成机理上看, 过饱和可移动空位的存在、辐照加强扩散、加速原子沉淀, 这是辐照加强的作用, 通过可移动的点缺陷与溶质原子之间的流量耦合产生 LBP, 这是辐照引发的作用^[2]。可以说 LBP 是由辐照引发和辐照加强点缺陷流量的一种结合, 溶质原子和空位的减少必然导致 LBP 的减少。LBP 的形核位置问题也是影响 LBP 数量密度和体积分数的的重要因素, 尺寸较小的位错环被观察到成为 LBP 的有利的形核位置, LBP 在位错型缺陷处进行非均匀形核, 也有利于提高 LBP 的热力学稳定性。LBP 容易在缺陷处进行形核, 缺陷消失释放能量帮助溶质原子克服形核能垒。LBP 对位错型缺陷具有很强的亲和力, 具体表现为与没有位错型缺陷的合金相比, 溶质原子在合金中的溶解度有很大降低, 所以位错环的存在有可能使得沉淀更容易产生。不仅如此, 在位错环缺陷的存在下, Ni 含量决定了沉淀的热力学驱动力, 因此含高含量 Ni 钢更易在位错环处进行形核, LBP 拥有更大的数量密度和体积分数。

4.2 纳米尺度微观组织演变的研究

国际上对 RPV 钢高注量辐照损伤研究分两部分, 一部分采用 3DAP 研究 LBP 相形貌, 另一部分采用 TEM 研究位错环, 较少将两种技术结合起来对 LBP 相进行系统的深入的研究。日本的 K Fujii 和 K Fukuya 两位科学家在最新的研究中很好地将 TEM 和 3DAP 两项技术手段结合起来, 探讨了通过 TEM 观察到的析出物和通过 3DAP 观察到的团簇之间的关系^[33]。试验在 TEM 中观察到了 M6Ni16Si7 (M: Mo 或 Mn) 和 Ni3Si 两种析出物, 通过 3DAP 发现了 MNS 和 Ni-Si 两种团簇形式, 根据尺寸和 Mn 含量将观察到的 Ni-Si 团簇和 MNS 分为 3 类: 分别是尺寸小于 5 nm 的团簇、尺寸大于 5 nm 但不含 Mn 的团簇、尺寸大于 5 nm 且含 Mn 的团簇。Meslin 等^[34]将通过 TEM 观察到的位错环和 3DAP 观察到的沉淀相的数量密度相比较, 发现它们的数量级相差 10^3 m^{-3} , 也就是说

大部分沉淀相与位错环没有很大的关系。

利用 TEM 特别是先进的高分辨 TEM 可以对辐照前后材料的团簇及析出相形貌、分布以及结构进行观察分析, 而采用 3DAP 技术则可以在材料的局部区域进行原子分布情况分析, 有助于对团簇的形成、元素组成及其演化情况进行分析。将 TEM 和 3DAP 技术相结合, 综合利用二者的长处, 可以更好地对辐照前后材料中团簇与析出相的形成与演化、形貌及分布等进行系统、详细的分析研究。

4.3 合金元素对沉淀相的影响

Wells 等^[35]发现合金中 Cu, Ni 含量的多少对于 LBP 的数量密度有着很大的影响, 沉淀相的数量密度随着 Mn, Ni, Si 含量的增多而增大, 其中 Cu 和 Ni 的含量起到了较为重要的作用, 两种元素的含量分别在不同的辐照阶段占据着主导作用, 主要体现在沉淀相的数量密度和尺寸的表征上。随着 RPV 钢中 Cu 含量的增多, 沉淀相的数量密度和尺寸均增大, 在低含量铜和高含量铜中 Ni 元素对于沉淀相数量密度影响很大, 而在中等含量铜中, 沉淀相体积分数的微小上升仅是由于 Cu 的互促沉淀析出作用所引起。在更高注量条件下, Cu 含量对 MNS 数量密度的影响减弱, 而此时随着 Ni 含量的增多, MNS 的数量密度明显增大。在更高注量条件下, 沉淀相的尺寸随着 Cu 含量的增多有着微弱的增加, 而数量密度却在高含量 Cu 中下降明显, 这或许是因为沉淀相开始粗化的原因。Cu 元素的存在能够起到互促沉淀作用, 并且在较低注量条件下也能够使溶质原子溶进由 Cu 催化的沉淀相中, 尤其是在 Cu 原子过饱和的条件下, 催化效应愈加明显, 也就是说 Cu 元素在较低注量下能够起到促进 MNS 沉淀相形核的效用。在含过饱和含量 Cu 的钢中, Cu-Mn-Ni-Si 沉淀相能够快速析出, 等 Cu 原子析出完毕, 在更高注量条件下, Mn-Ni-Si 沉淀相也会持续长大, 此时 Ni 原子对沉淀相的形核作用显得尤为明显, Si 原子含量较低, 主要起到权衡沉淀相中 Mn 和 Ni 的相对含量的作用, 用以保证沉淀相的体积分数不受影响。王荣山等^[14]在进行 SA533B 钢辐照脆化的影响因素分析时发现, 在 SA533B 钢中 Cu 元素的析出伴随着 Ni, Mn 等合金元素, 见图 9^[20]。Ni 和 Mn 的析出团簇往往会成为 Cu 元素析出的形核位置, 因此 Ni 和 Mn 对辐照脆化的影响是通过对富 Cu 沉淀的贡献而产生作用的。

Meslin 等^[36-38]发现 Fe-0.1Cu 和 FeMnNi 合金在 0.2 dpa 时 LBP 的数量密度之和也不如 FeCuMnNi 合金中产生的 LBP 的数量密度, 从而可以表明 Cu 与 Mn, Ni 之间确实存在协同作用, 而这种协同作用在一定程度上增加了 LBP 的数量密度。杨文斗^[39]研究发现 Ni 对 RPV

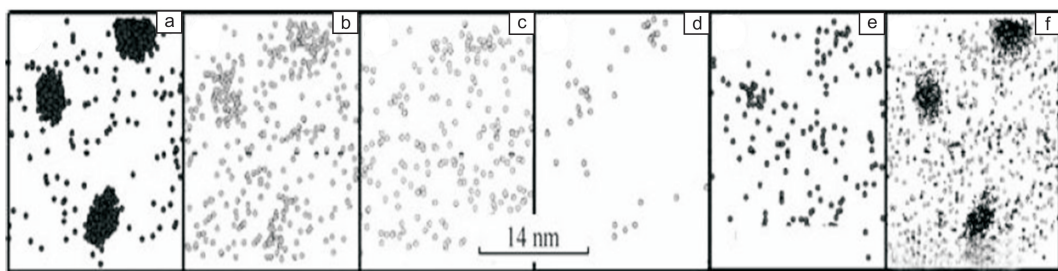


图 9 采用 3DAP 对质子辐照后 SA533B 钢观察到的析出团簇^[20]

Fig. 9 The precipitation clusters observed in SA533B steel after proton irradiation using 3DAP^[20]

钢辐照的影响与 Cu 含量及质子注量的高低有关,可以说 Ni 和 Cu 对 RPV 钢辐照的影响相辅相成,当 Ni 质量分数大于 1.2% 时, Cu 对 RPV 钢辐照效应的影响也会增大,即使 Cu 的质量分数低于 0.05% 也会产生很明显的辐照脆化现象。Jiao 等^[40]对此做出了解释, Ni 可以降低形核的应变能和 LBP 核心与基体之间的界面能,从而降低 LBP 的形核能,并且它在提高 LBP 的数量密度的作用上远高于 Mn。Cu-Ni 合金中的富 Cu 团簇比起 Cu 合金具有更大的数量密度和更为细小的 LBP 尺寸,这其实也是源于 Cu 与 Ni 的协同作用。有人建立起热动力学模型来说明这一点,他们发现强的 Ni-Mn 结合键和较低的 Fe-Mn/Ni 表面能导致这些原子在纳米级的富 Cu 团簇中相互之间进行富集,而这种富集的结果带来的时 LBP 体积分数的增加和材料辐照脆化程度的加深^[30]。从化学势的角度看,由于在高 Cu 钢中,富 Cu 团簇中的 Mn, Ni, Si 原子的化学势相比于基体来说要高,所以它们更容易析出形成化学势更低的 LBP。

5 结 语

随着我国核电能源的安全、高效发展与反应堆压力容器国产材料的批量化应用,亟需对国产 RPV 钢的辐照脆化效应开展研究,从而探索辐照损伤过程中材料微观组织结构的演变规律,掌握材料辐照损伤的微观机理。质子辐照实验手段与现代分析仪器,如高分辨透射电镜、三维原子探针与正电子湮没技术的发展与不断完善,为开展国产 RPV 钢辐照损伤微观组织演变的研究工作提供了基础,尽快开展全面、系统的材料质子辐照性能研究工作,有助于我们深入理解国产 RPV 钢的辐照脆化效应,为 RPV 的长寿命设计与安全服役提供指导。

参考文献 References

[1] Zhang Zhengbai (章征柏). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009: 76.
[2] Ding Hui (丁 辉), Wang Qiangmao (万强茂), Shu Guogang (束国刚), et al. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2013, 54(02):

234-240.
[3] Liu Ke (刘 可). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, 2015: 135.
[4] Niu Guangyi (牛广义). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Yanshan: Yanshan University, 2014: 69.
[5] Wang Zhenhai (王海振). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 66.
[6] Zhang Hongpeng (张宏鹏). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 43.
[7] Ding Hui (丁 辉), Lei Jing (雷 静), Shu Guogang (束国刚), et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报) [J], 2014, 35(2): 51-56.
[8] Miller M K, Russell K F. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2007, 371 (1-3): 145-160.
[9] Zu Xiaotao (祖小涛), Zhu Sha (朱 莎), Wang Lumin (王鲁闵), et al. *Nuclear Power Engineering* (核动力工程) [J], 2004(1): 50-53.
[10] Wang Qiangmao (万强茂), Shu Guogang (束国刚), Wang Rongshan (王荣山), et al. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2012, 48 (08): 929-934.
[11] Huang Hefei (黄鹤飞), Radiguet B, Pareige P. *Materials Review* (材料导报) [J], 2013(23): 106-112.
[12] Wang Rongshan (王荣山), Xu Chaoliang (徐超亮), Liu Xiangbing (刘向兵), et al. *China Metallurgy* (中国冶金) [J], 2014(07): 1-5.
[13] Huang Yina (黄依娜), Wan Farong (万发荣), Jiao Yejie (焦治杰). *Acta Physica Sinica* (物理学报) [J], 2011, 60(3): 503-514.
[14] Zhou Kai (周 凯), Li Hui (李 辉), Wang Zhu (王 柱). *Acta Physica Sinica* (物理学报) [J], 2010(07): 5116-5121.
[15] Qiao Jiansheng (乔建生), Yang Wei (杨 文). *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术) [J], 2012(04): 480-486.
[16] Zhu Juanjuan (朱娟娟). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Shanghai: Shanghai University, 2008: 49.
[17] Miller M K, Russell K F, Sokolov M A, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2003, 320(3): 177-183.
[18] Hug E, Prasath Babu R, Monnet I, et al. *Applied Surface Science* [J], 2017, 392: 1026-1035.
[19] Hosemann P, Swadener J G, Kiener D, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2008, 375(1): 135-143.
[20] Fujii K, Fukuya K, Hojo T. *Journal of Nuclear Science & Technology*

- [J], 2013, 372(3): 786–791.
- [21] Zhu Huiping (朱卉平). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Lanzhou: The Institute of Modern Physics (IMP) of the Chinese Academy of Sciences, 2015: 144.
- [22] Feng Xiangdong (封向东), Zu Xiaotao (祖小涛), Wang Zhiguo (王治国). *Journal of Sichuan University* (四川大学学报) [J], 2002, 39(2): 277–280.
- [23] Zhang Ping (张平). *Electronic Product Reliability and Environmental Testing* (电子产品可靠性与环境试验) [J], 1994(2): 12–15.
- [24] Singh B N, Leffers T, Victoria M, *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 1986, 141–143: 743.
- [25] Yang Li (杨丽). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 74.
- [26] Sery R S, Gordon D I. *Journal of Applied Physics* [J], 1963, 34(4): 1311–1312.
- [27] Liu Yanhong (刘艳红). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 49.
- [28] Ballesteros A, Ahlstrand R, Bruynooghe C, *et al. Nuclear Engineering and Design* [J], 2012, 243: 63–68.
- [29] Eason E D, Odette G R, Nanstad R K, *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2013, 433(1–3): 240–254.
- [30] Odette G R, Nanstad R K. *Radiation Effects and Defects in Solids* [J], 1998 (144): 189–231.
- [31] Massoud J, Bugat S, Marini B, *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2010, 406(1): 2–6.
- [32] Takeuchi T, Kuramoto A, Kameda J, *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2010, 402(2–3): 93–101.
- [33] Fujii K, Fukuya K. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2016, 469: 82–88.
- [34] Tissot O, Pareige C, Meslin E, *et al. Scripta Materialia* [J], 2016, 122: 31–35.
- [35] Wells P B, Yamamoto T, Miller B, *et al. Acta Materialia* [J], 2014, 80: 205–219.
- [36] Meslin E, Radiguet B, Loyer-Prost M. *Acta Materialia* [J], 2013, 61(16): 6246–6254.
- [37] Meslin E, Lambrecht M, Hernández-Mayoral M, *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2010, 406(1): 73–83.
- [38] Meslin E, Radiguet B, Pareige P, *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2010, 399(2–3): 137–145.
- [39] Yang Wendou (杨文斗). *Nuclear Safety* (核安全) [J], 2012(3): 1–11.
- [40] Jiao Z B, Luan J H, Zhang Z W, *et al. Acta Materialia* [J], 2013, 61(16): 5996–6005.

(编辑 张雨明)