

合金添加剂 Si 和 Ti 对 316 不锈钢 辐照肿胀作用的研究

俞方华 郑万辉

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

王承宝

孙继光

赵卓雍

(上海合金厂, 上海 201800)

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要 用 HVEM 在 1 MeV 和 550°C 下原位研究了 Si 和 Ti 对 316 不锈钢辐照肿胀的影响。含 1% Si 的 316 钢在辐照剂量 ≤ 11 dpa 时和含 0.1% Ti 的一样, 能强烈抑制辐照肿胀。但在 > 11 dpa 后, 含 1% Si 的 316 钢肿胀率远大于未含添加剂的对比钢样品, 含 0.5% Ti 能完全抑制辐照空洞产生, 但诱导了 Ti 析出物, 1% Si 和 0.1% Ti 的联合作用, 也能完全抑制辐照空洞产生, 但同样有少量 Ti 析出物。

关键词 辐照肿胀, 合金添加剂, 电子辐照, “316”不锈钢, Si, Ti

为满足聚变-裂变混合堆对结构材料抗辐照肿胀的要求, 对用作备用材料的 316 奥氏体不锈钢的性能仍然有进一步改进的必要。已有的实验和理论计算表明, 添加 $> 0.05\%$ Ti 能降低 316 不锈钢(以下简称 316 钢)的辐照肿胀率^[1-4], 所以研究它的抗肿胀机理有意义。虽然 Si 对 316 钢辐照空位的产生和其对性能的影响有过不少研究^[5], 但 Si 对 316 合金的肿胀作用以及 Si 和 Ti 的联合作用还不清楚, 也需要进一步研究。

有关聚变裂变核反应堆等先进堆用材料的辐照肿胀实验, 普遍地受到辐照源的限制, 即缺少高通量的 14.1 MeV 快中子源。如要达到阈值通量 $3 \times 10^{22} \text{n/cm}^2$, 须辐照 10 年时间。本研究采用两步法, 即在低剂量($10^{14} \sim 10^{15}$)的 14.1 MeV 快中子束及 20 MeV 快中子束辐照下研究合金添加剂对 316 钢辐照损伤影响, 然后经初步筛选并选择若干抗辐照样品在 1 MeV 的 HVEM(高压电镜)下进行较高剂量的电子束辐照肿胀实验。报告了 Si 和 Ti 对 316 钢的辐照肿胀的影响, 原位观察了含合金添加剂的 316 钢电子束辐照肿胀过程, 研究和讨论了 Si、Ti、以及 Si+Ti 对 316 钢抗肿胀作用机理。

1 实 验

1.1 实验样品

真空熔炼 316 钢(化学成分(wt%): Ni 12.06, Cr 16.95, Mn 0.16, S 0.0080, C 0.01, 余量 Fe)后, 分别取 0.5kg 并添加少量的 Ti 和 Si(0.1 wt% 和 1wt%) 在小型真空炉内(3.5×10^{-3} Pa)熔炼浇铸成小锭子, 热轧和冷轧成 0.5 mm 厚的带钢, 切割成 20 mm \times 20 mm 小片并磨平。

国家自然科学基金课题

参加本课题的还有彭郁卿

收稿日期: 初稿 1995-01-06, 修改稿 1995-03-30

在 1050℃ 真空固溶退火 (5×10^{-3} Pa) 2 小时。用于 HVEM 辐照样品经金相砂纸研磨, 减薄至 0.1 mm, 再经电解双喷减薄做成电镜薄膜样品。

1.2 HVEM 电子束辐照

HVEM 辐照在 1 MeV 的电子束下进行。使用 SHH 型侧插单向倾转加热台, 电子束相对晶体的入射方位是 [110] 方向。辐照时样品温度控制在 550℃。辐照区样品厚度用晶界条纹法测量, 约 500 nm。辐照电子束中心强度为 1.5×10^{20} e/cm² s, 取位移截面 $\sigma_d = 40$ b, 则在电子束直径 1 μm 范围内位移束率 $K = \phi\sigma_d$, 其中 ϕ 是电子束流的强度。可计算出电子辐照剂量 $D = Kt$, 式中 t 是辐照时间, 实验取 $K = 22$ dpa/h。在 HVEM 下原位观察辐照肿胀过程并拍摄显微照片, 根据照片上辐照中心区的空洞的形貌、尺寸和数目, 可以计算出肿胀率等数据。

2 结果和讨论

2.1 Si 对 316 钢辐照肿胀的作用

含 1%Si 的 316 钢辐照肿胀曲线见图 1, 当辐照剂量小于 11 dpa 时, 其肿胀率很小。这是因为低剂量辐照时 Si 能抑制空位形成, 使空洞数目减少 (见图 2 b), 远对比样品 316 钢的少 (图 2 a), 但不能抑制空洞长大。可能辐照时产生的空位缺陷很容易复合成空洞, 空洞尺寸容易增加, 其直径远大于对比样品。此外图 2 b 上还有类似于析出物的黑斑, 当辐照剂量小于 13 dpa 时, 这些黑斑随着辐照剂量而增加; 当辐照剂量大于 13 dpa 时, 黑斑逐渐减少以至于消失。这些黑斑可能是电子辐照时诱导产生的位错环等缺陷, 但尚未证实。从图 3 可知辐照 7.3 dpa 时, 含 Si 316 钢的平均空洞尺寸虽然低于对比 316 钢, 但前者最大空洞尺寸已大于后者 (图 3 和 4)。当辐照剂量大于 13 dpa 时, 肿胀曲线上升, 这主要与辐照空洞尺寸增加较多有关。尽管空洞数目增加不多, 但中心区空洞密度增加较大 (图 5)。辐照剂量 > 10 dpa 时, 含 1%Si 316 钢的空洞

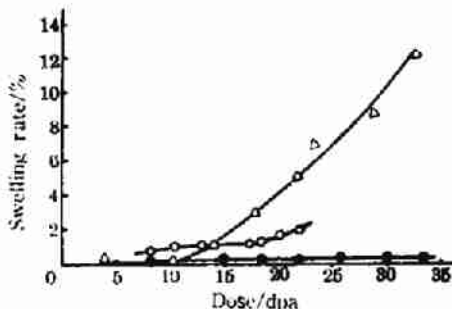


Fig 1. The effect of alloy additives Si and Ti on the swelling rate of 316 stainless steels under electron irradiation
(○) Pure 316 alloy
(△) 1%Si + 316 alloy
(●) 0.1%Ti + 316 alloy



Fig 2. Microphotograph of voids produced in steel by 1 MeV electron irradiation under low dose influence at 550℃
(a) 316 steel, 8 dpa, $\times 20$ K (b) 316 steel bearing 1%Si, 7.3 dpa, $\times 20$ K
(c) 316 steel bearing 0.1%Ti, 7.3 dpa, $\times 20$ K

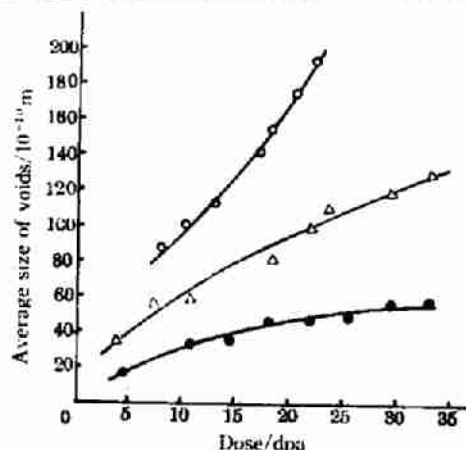


Fig 3. The effect of alloy additives Si and Ti on the average size of voids in 316 steel under electron irradiation
 (○) pure 316 alloy
 (△) 1%Si+316 alloy
 (●) 0.1%Ti+316 alloy

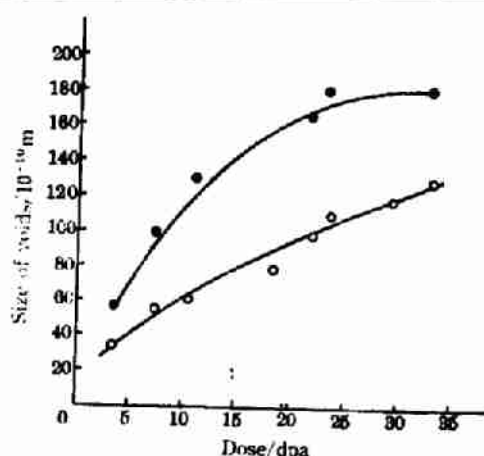


Fig 4. The effect of alloy additive Si on the maximum (●) and the average (○) size of voids in 316 steels

密度大于对比样品, 当辐照剂量 > 15 dpa 时, 含 1%Si 316 钢的空洞密度也大于含 0.1% Ti 316 钢, 所以其肿胀率较大。此外还观察到含 Si 316 钢所产生的空洞在辐照区内随机分布, 而且集中在辐照中心区, 不同于对比 316 钢有些空洞呈线性有序分布(这可能与固溶退火不充分有关, 但所有样品退火温度均相同)。含 Si 钢的最大空洞尺寸是小空洞的几倍(见图 4 和图 6 b)。辐照时原位观察到中心区小空洞优先生长, 当大于 22 dpa 后, 中心区外的小空洞长大也较快。由上述结果可知, Si 与空位相互作用较弱, 不能抑制空位复合长大成大空洞。但能阻止空位缺陷向中心区外扩散, 使辐照空洞主要分布在中心区域。这可能与处于晶格间隙位的 Si 原子能阻止空位扩散有关。

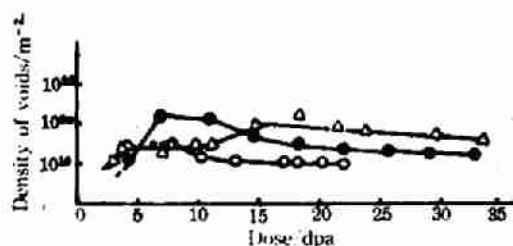


Fig 5. The effect of alloy additives Si and Ti on the density of voids in 316 steels
 (○) pure 316 alloy
 (△) 1%Si+316 alloy
 (●) 0.1%Ti+316 alloy

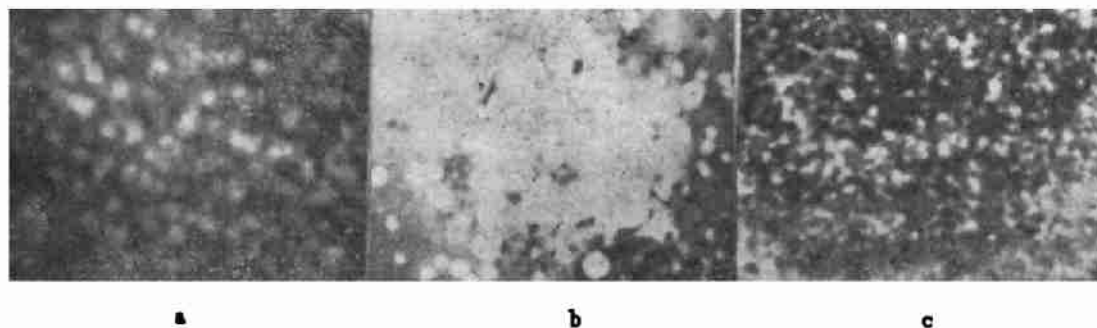


Fig 6. Microphotograph of voids produced in steel by 1 MeV electron irradiation to 22 and 33 dpa at 550°C
 (a) 316 steel without alloy additive, 22 dpa, ×20 K (b) 316 steel bearing 1%Si, 22 dpa, ×20 K
 (c) 316 steel bearing 0.1%Ti, 33 dpa, ×20 K

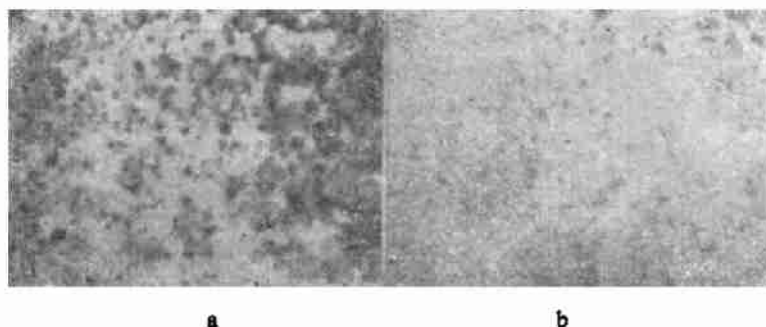


Fig 7. Microphotograph of Ti precipitate in steel irradiated by the electron microscope

(a) 316 steel bearing 0.5%Ti, 33dpa, 550°C, $\times 20\text{ K}$

(b) 316 steel bearing 0.1%Ti and 1%Si, 33dpa, 550°C, $\times 20\text{ K}$

2.2 Ti 对 316 钢辐照肿胀的作用

从图 1 可见含 0.1%Ti 的 316 钢肿胀率很低, 远比含 1%Si 的 316 钢和不含添加剂的 316 钢低得多。显微空洞照片表明空洞尺寸很小, 如图 2 c 和图 6 c 所示。辐照 33 dpa 时其空洞尺寸仍然比 316 钢低剂量辐照时还小。但空洞密度很高, 尤其是在 7~11 dpa 辐照剂量范围内(图 5)远高于对比 316 钢。当大于 15 dpa 后, 空洞密度低于含 1%Si 的 316 钢。图 3 中 c 曲线还表明含 0.1%Ti 的 316 钢的空洞生长最缓慢。因此认为 Ti-空位相互作用较强, 空洞长大速率较慢。由于 Ti 原子半径与 Fe、Cr、Ni 接近, Ti 处于合金中的晶格位。Ti 不能抑制晶格中辐照空位的扩散, 空洞的分布区仅小于对比 316 钢, 而大于含 Si 316 钢。

当含 0.5% Ti 时, 即使辐照剂量达到 33 dpa, 也没有观察到任何空洞缺陷, 与辐照前相比较, 只有微小颗粒的 Ti 析出物(可能是 TiC, 有待于进一步确证)。析出物的数目和生长速率与辐照剂量有关^[6]。当 dpa 增加时, 析出物颗粒密度也略有增加, 如图 7 a 所示。可见辐照产生的空位有利于 Ti 析出(如图 7 所示点状析出物)。辐照更有利于过饱和合金元素的析出^[7]。因此 Ti 添加量应该 < 0.5%, 以避免因合金元素的析出而引起结构材料的辐照硬化和辐照脆性。

2.3 1%Si 和 0.1%Ti 对 316 钢辐照肿胀性能的影响

含 1%Si 和含 0.1%Ti 的 316 钢电子束辐照后, 辐照剂量分别达到 22 dpa 和 33 dpa 时, TEM 也没有观察到任何空洞缺陷, 只有 Ti 析出物。辐照 22 dpa 后, 中心区的 Ti 析出物较少, 而边缘区较多。在辐照剂量增加时, Ti 析出物增加, 但辐照中心区 Ti 析出物减少, 同时边缘区的析出物颗粒度也随辐照剂量有所增加。可见含 Si 和 Ti 的 316 钢抗辐照性能优于只加 Si 或 Ti 的 316 钢。含 Si 的 316 钢中仅含 0.1%Ti 辐照后就出现 Ti 的析出物, 可见 Si 和 Ti 的复合作用远大于单一溶质原子与空位的作用能。因此, 在含 Si 钢中要避免 Ti 析出, 应该取 Ti 含量低于 0.1%。这有待于进一步研究。

根据上述动态观察, Ti 析出的可能途径如下: 高能电子作用于合金产生空位缺陷, 合金中的 Ti 与空位形成 Ti-空位复合体(Complex), 后者再捕获 Ti, 形成 Ti 沉淀物, 从而占据空位缺陷。但是在既含(1%)Si 又含(0.1%)Ti 的 316 钢中, 情形又要复杂一些。由于 Si 能抑制空位缺陷向中心区扩散, 因而可能有利于 Ti 在中心区内捕获空位。而且 Ti-空位作用能大于 Si-空位作用能, 因而 Ti 可能与 Si-空位复合体作用取代 Si 形成 Ti-空位复合体, 继而再捕获 Ti 并在空位缺陷处析出。Ti 析出颗粒数减少, 与含 Ti 量相关。在辐照剂量大于 11 dpa 时, 析出物在中心区外也能观察到。

3 结 论

1. 含 1%Si 316 钢在低剂量电子束辐照时其肿胀率低于不含添加剂的 316 钢。当辐照剂量 >11 dpa, 尤其是高剂量辐照时, Si 不但不能抑制肿胀, 反而加速了合金肿胀。这与高剂量时 Si 既不能抑制空洞长大又不能减少空洞数目有关。

2. 含 0.1%Ti 就能使 316 合金肿胀率降得很低。Ti 能强烈抑制空洞长大, 尽管空洞数目很多。

3. 含 0.5%Ti 的 316 钢不产生辐照空洞缺陷, 辐照诱导了较多的 Ti 析出物颗粒, 可见含 Ti 量应低于 0.5%。

4. 含 1%Si 和 0.1%Ti 的 316 钢经 33 dpa 电子束辐照, 没有观察到任何空位缺陷。辐照诱导了少量的 TiC 析出物, 而 Ti 的析出将会影响 316 钢的机械性能, 因此为改善 316 钢抗肿胀性能, 又防止析出物沉淀, 应选择 Ti 含量大大低于 0.1%。

参 考 文 献

- 1 Krishan K, Nguyen N T. Radiat. Eff., 1986, 100(3-4): 249
- 2 Kiyotomo Nakaty et al. J. Nucl. Mater., 1987, 148: 185
- 3 Philippe Dubuisson, Report TEA-R-5363, 1986, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, France
- 4 Philippe Dubuisson, Report TEA-R-5334, 1986, *ibid*, 3
- 5 Catherine Corble, Colette Dimitrov, Pierre Moser in "Positron Annihilation", Edited by P G Coleman, S. C. Shama, L. M. Diana North-Holland Pub Comp., 1982, p 535
- 6 Agranovich V M, Kirsanov V V. in "Physics of Radiation Effects in Crystals", Edited by R. A. Johnson and A. N. Orlov Elsevier Science Pub. B. V., 1986, P 117
- 7 Russell K C. Prog. Mater. Sci., 1984, 28(229-434): 320

THE EFFECT OF ALLOY ADDITIVE Si AND Ti ON RADIATION SWELLING OF STAINLESS STEEL

Yu Fanghua Zheng Wanhui

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy, Shanghai 201800)

Wang Chengbao

(Shanghai Alloy Works, Shanghai 201800)

Sun Jiguang Zhao Zhuoyong

(Beijing General Research Institute of Non-Iron Research Beijing 100088)

ABSTRACT The effect of minor additive Si or Ti, as well as both Si and Ti on behavior of radiation swelling for 316 stainless steel alloy (316 SS), irradiated at 550°C, using high voltage electron microscope (HVEM) with 1MeV electron beam was studied, and the swelling morphology was observed in situ under HVEM. Silicon (1 wt%), as well as Ti (0.1 wt%) can inhibit radiation swelling when the dose is not more than 11dpa. The 316 SS bearing 1 wt% Si additive has even larger swelling rate than that of the alloy without any additive, when dose is more than 13 dpa. 0.5 wt% Ti additive can even completely prevent it from swelling under the dose up to 33 dpa, but there are some small Ti compound particles segregated on radiation area. Experimental results show that the synergistic effect of both Si and Ti can completely prevent 316 alloys from swelling under radiation dose up to 33 dpa, but there are also a little Ti compound particles segregated on the circle of central area, but the number and size of the particles increase slightly with the dose.

KEYWORDS Radiation swelling, Alloy additive, Electron radiation, 316 stainless steel, Si, Ti