

核用钛合金辐照效应的研究现状与展望

胡爽^{1,2}, 万明攀^{1,2}, 朱特³, 曹兴忠³

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

(2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

(3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 钛合金因具有高比强度、低密度、耐腐蚀性、抗氧化性、高温稳定性以及低中子截面等特点, 逐渐被用作船舶和空间核动力装置的关键部件。为提高钛合金抗辐照性能, 推进钛合金在核工程领域广泛应用, 不少研究人员在钛合金辐照效应等关键问题研究上做出了很大努力。本文回顾了钛及钛合金在核领域的发展与辐照效应研究, 全面综述了不同粒子辐照(中子、离子等)下, 多种先进钛合金中辐照缺陷演变及相互作用机制, 还总结了服役条件(温度、应力、辐照)对钛合金的硬度、拉伸、疲劳以及蠕变等力学性能的影响规律。最后, 基于目前核用钛合金研究现状, 展望了未来钛合金辐照效应的研究方向和改善抗辐照性能的发展趋势。

关键词: 核用钛合金; 辐照效应; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TL34; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0232-11

随着全球能源危机日益加剧, 核能作为一种高效、优质能源, 备受世界各国瞩目^[1]。我国在核能领域已取得显著成就, 核电发电量位居世界前列, 但其发电量仅占全国总发电量的5%, 与世界平均水平及实现碳中和目标下预测的占比(约20%)相比, 仍有很大提升空间^[2]。核用结构材料的设计、选择和应用是核能装备稳定安全运行的关键^[3-4]。钛合金因具有高比强度、低密度、耐腐蚀性、抗氧化性、高温稳定性以及低中子截面等特点, 在轻型核动力装置和核废物处理设备核能工程中受到广泛关注。尽管钛合金并非传统的核用材料, 但有系统的性能数据、成熟的生产能力, 使其有望成为新一代核能工程的结构材料和中小功率核动力装置反应堆外壳的候选材料^[5-6]。核用结构材料在服役过程中会产生离位损伤、相变、肿胀、蠕变以及核嬗变等辐照效应^[7-8], 不同程度降低钛合金的力学性能, 对核装备安全运行和寿命产生影响。因此, 本文系统总结不同辐照环境下核用钛合金的组织演变、力学性能退化过程及其机理, 提出核用钛合金性能的潜在发展方向, 为开发具有优异抗辐照损伤性能的钛合金提供新的视角和策略。

1 钛合金在核领域的应用

1.1 核电站中的应用

钛及钛合金常被用于压水堆(PWR)二次冷却回路的冷凝器管(如图1)、汽轮机叶片、换热器、连接用法兰

和反应堆系统的连接器等结构材料, 建造一座氢-水反应堆装置所需的钛消耗量约为1350吨钛半成品^[9-11]。

日本学者将TiAl合金设计为稳态托卡马克反应堆的包层结构材料^[12]。包层模块以厚度分为2个区域: 可更换包层(30 cm)和永久包层(20 cm)。可更换包层内含繁殖单元, 可以吸收高能中子, 从而在反应堆中产生新的核燃料如氚, 同时还可以吸收中子以控制反应, 2个运行年后进行更换。为了减少放射性废物的量, 永久包层与可更换包层分开, 并在核电寿命内留在反应堆中。TiAl合金不仅具有良好的高温性能, 而且具有良好的抗辐射性和低中子活化度^[13]。此外, Ti-6Al-4V和Ti-5Al-2.5Sn合金已被作为核聚变反应堆中屏蔽罩模块的柔性连接件, 工作温度为150~260 °C, 中子辐照剂量不超过0.2 dpa^[14]。美国将火箭运载器核动力发动机用于执行外太空航天器推进任务, 利用反应堆加热液氢、反应堆冷却剂和推进剂, 功率超过1100 MW, 全功率运行时稳态温度范围为-250~2500 °C。考虑将CP Ti、Ti-6Al-4V和Ti-8Al-1Mo-1V等合金作为反应堆核心外低温(<-200 °C)运行的结构材料^[15-16]。快速发展核电的同时必然会产生大量的高放射性核废料。高强且耐腐蚀的钛合金被应用到美国尤卡山核废料深地处置法中一道重要的屏障^[17]。核废料容器被一个自支撑的邮箱形钛合金防滴罩覆盖。防滴罩可保护核废料容器免受岩石坠落冲击, 并阻碍核废料容器与水滴的直接接触。通过模拟中国北山核废料处

收稿日期: 2024-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(12065005, 12265008)

作者简介: 胡爽, 男, 1999年生, 博士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: hushuang@126.com

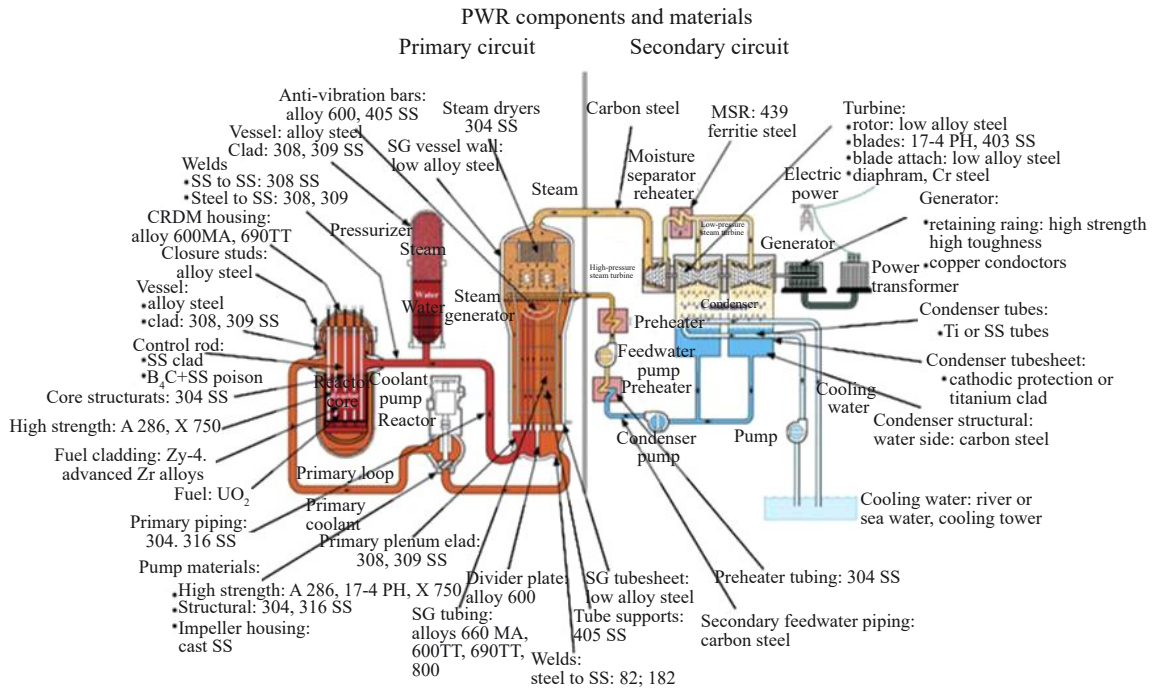


图1 压水堆零部件和材料示意图
Fig.1 Schematic diagram of PWR components and materials^[11]

置地区的自然环境,研究分析不同钢和钛合金的腐蚀行为,结果表明钛合金作为未来核废料容器材料更有发展前景^[18]。

1.2 核舰艇中的应用

俄罗斯将大量钛合金板材、管材、锻件应用在核潜艇上,且技术位居世界领先地位^[19]。1970年服役的阿尔法级核动力攻击潜艇以其高度自动化、快速航行、利用质量轻、低磁性及抗腐蚀的钛合金耐压壳体而闻名。1976年开始建造更大体积和弹药载荷的台风级战略核潜艇。采用钛合金双壳结构设计,使用高达9千吨的钛合金。不仅减轻了构件的质量,还具有良好的隔音效果^[20]。此外,俄罗斯在破冰船的核动力系统中管路、热交换器、冷凝器等广泛使用钛合金,牌号包括 ПТ-3В、ОТ4-1В、ПТ-1М、ПТ-7М等^[21]。中国和美国等国家主要将钛合金应用在航空航天、舰船以及海洋深潜器^[22]。中国研制的船用钛合金主要有低强钛合金、中强钛合金和高强钛合金,最典型的应用在自主研制的“蛟龙”号载人深潜器上。美国的船用钛合金包括纯钛、Ti-3Al-2.5V、Ti-6Al-4V、Ti-5Al-1Zr-1Sn-1V-0.8Mo-0.1Si等,主要用于舰船结构件、紧固件、泵、阀、深潜器耐压壳体。

2 核用钛合金的研究现状

2.1 核用钛合金的发展

目前,西方发达国家都在快速开发新型耐辐照、强塑性良好的放射性快速衰减核用钛合金用于反应堆壳体、热交换器、蒸汽发生器等结构。俄罗斯首先对反应堆壳

体用钛合金提出使役性能和合金成分设计要求^[5]:室温抗拉强度高于850 MPa,使用温度下屈服强度高于450 MPa;需加入 α 稳定元素(Al)和中性强化元素(Zr, Sn)保证热稳定性;添加原子半径与钛接近,并且当温度达到 $0.3 T_m \sim 0.4 T_m$ 时扩散迁移率较低的 β 稳定元素保证热加工能力和抗氢脆稳定性,最重要的还需具备较弱的放射性吸收和快速诱导放射性衰变。研究表明半衰期较长核素(如Nb、Fe、Cu、W等)都不适合添加,而V、Cr、Zr半衰期很短,并且当Ti中同时含有V和Cr时,具有最大的放射剂量衰变速度。考虑到大尺寸装备结构、宽厚度、大量焊接以及许多结构无法进行热处理的特点,发展出Ti-Al-V、Ti-Al-V-Zr、Ti-Al-Zr-Mo、Ti-Al-V-Mo、Ti-Al-V-Mo-Zr系等 α 和近 α 钛合金作为核动力装置壳体和高接触压力阀门等结构材料^[23]。国内核用钛合金的研制主要有西北有色金属研究院、西北工业大学等单位。以西北有色金属研究院自主研发的核用Ti35合金为基础,制备适合核乏燃料后处理穿地阀波纹管用的耐腐蚀极薄壁钛无缝管材^[24-26]。解决了现有波纹管用极薄壁不锈钢管材在严苛工况下使用寿命短的问题,目前已应用于核乏燃料后处理厂。基于俄罗斯等国家的研究经验和数据,设计出高冲击韧性低活化的Ti-Al-V-Zr-Cr系新型抗辐照钛合金,经过100年中子辐照后的剩余 γ 辐射功率为 $1 \times 10^{-2} \text{ Sv/h}$ ^[27-28]。为满足核乏燃料后处理关键设备制造高质量焊材所需,研发出新型耐蚀钛合金焊丝。焊丝材熔敷金属室温强度 $\geq 350 \text{ MPa}$,延伸率 $\geq 25\%$,在8 mol/L沸腾硝酸中的耐腐蚀速度小于 0.1 mm/a ^[29]。国内新型核用

钛合金研究起步较晚,还没有形成一定的规模和相应的标准,后续需要通过新工艺和新技术改善已有的合金,同时开展新合金的研究。

2.2 辐照对钛合金微观结构的影响

2.2.1 位错与空洞等辐照缺陷的演变及影响因素

Zháňal 等^[30]在不同温度条件下对粗晶(CG)和超细晶(UFG)钛进行了中子辐照,其中辐照剂量为 0.3 dpa。研究发现,在 25 和 300 °C 的温度下,未经辐照的粗晶钛的位错结构和晶粒尺寸几乎无差异。然而,经过辐照的粗晶钛内部存在着高密度且均匀分布的缺陷簇/位错环,且在某些晶粒内,缺陷分布呈现出选择性取向,如图 2a~2d 所示。而对于超细晶钛,辐照后出现了高密度的位错,如图 2e~2f 所示。在室温下辐照后,其显微组织变化并不明显。

然而,在 300 °C 的条件下,无论是未辐照还是辐照过的样品,都出现了回复现象,即位错密度的减少和晶粒的轻微增长。因此,晶粒尺寸对辐照引入的缺陷簇/位错环的分布和密度有显著影响。

当加入多种合金元素后观察到不同的辐照效应。室温辐照等轴晶 Ti-6%Ta(质量分数)合金时,随 γ 射线辐照剂量增加(0~200 kGy),位错环密度和尺寸先增加后减少,100 kGy 时达到峰值,200 kGy 后迅速降低^[31]。原因主要是 Ta 原子增加了晶格畸变,对位错滑移产生阻碍且促进缺陷聚集形成团簇。当位错环密度变高后相互作用增强,内部位错环的数量将减少。Guo 等^[32]添加 Ta 和 V 制备了一种低活性 Ti-5Ta-1.6V 合金,室温下 80 keV He

离子辐照时,发现辐照肿胀率显著低于 CP Ti。表明 Ta 和 V 原子可抑制辐照肿胀,这是由于 Ta 原子尺寸较大,易于与空位相互作用,增强空位与间隙原子的重组,降低空位的迁移率,抑制空洞的生长,降低辐照肿胀率。因此,可以发现合金元素可以减轻钛合金的辐照效应。

除晶粒尺寸和合金元素外,辐照条件和显微组织也会影响缺陷的形成与演变。低剂量或室温辐照时,TiAl 合金中形成平面缺陷簇和位错环^[33-34]。在高铌 TiAl 合金中形成非晶层^[35-36]。对 He 离子辐照后 Ti-47%Al(原子分数)合金中的缺陷比例进行估计,发现缺陷簇随剂量的增加而增加^[37]。在相同温度辐照时,He 离子辐照形成的缺陷密度比电子辐照的约高 1 个数量级。此外,使用 Cu 和 Ti 离子分别对 Ti-6Al-4V 合金进行辐照,Cu 离子辐照仅形成位错环和位错缠结^[38],而 Ti 离子辐照还形成了空洞^[39]。并且辐照温度的增加促进了空位和间隙原子的运动和聚集,Ti 离子辐照后 $\langle a \rangle$ 型位错环和空洞平均直径逐渐增加。另外空洞在不同显微组织中的分布存在明显差异^[40-41]。如图 3a 和 3b,对于双峰结构 TiAl 合金,大尺寸 α_2 相中的空洞分布不均,小尺寸 α_2 相中空洞直径小但密度远高于大尺寸 α_2 相。与双峰结构相比,双相($\alpha_2+\gamma$) TiAl 合金的空洞又有所不同,如图 3c 和 3d。 α_2 和 γ 相中都观察到空洞,但空洞只在部分 γ 相中出现。与 α_2 相比, γ 相中的空洞直径更小密度更高^[42]。随辐照温度升高,1073 K 辐照时 TiAl-2%W(原子分数)合金中 α_2 处存在少部分氦泡,1273 K 时氦泡密度和尺寸明显增加,并且在 γ 相中没有发现氦泡(图 4)^[43]。除单一粒子辐照外,将

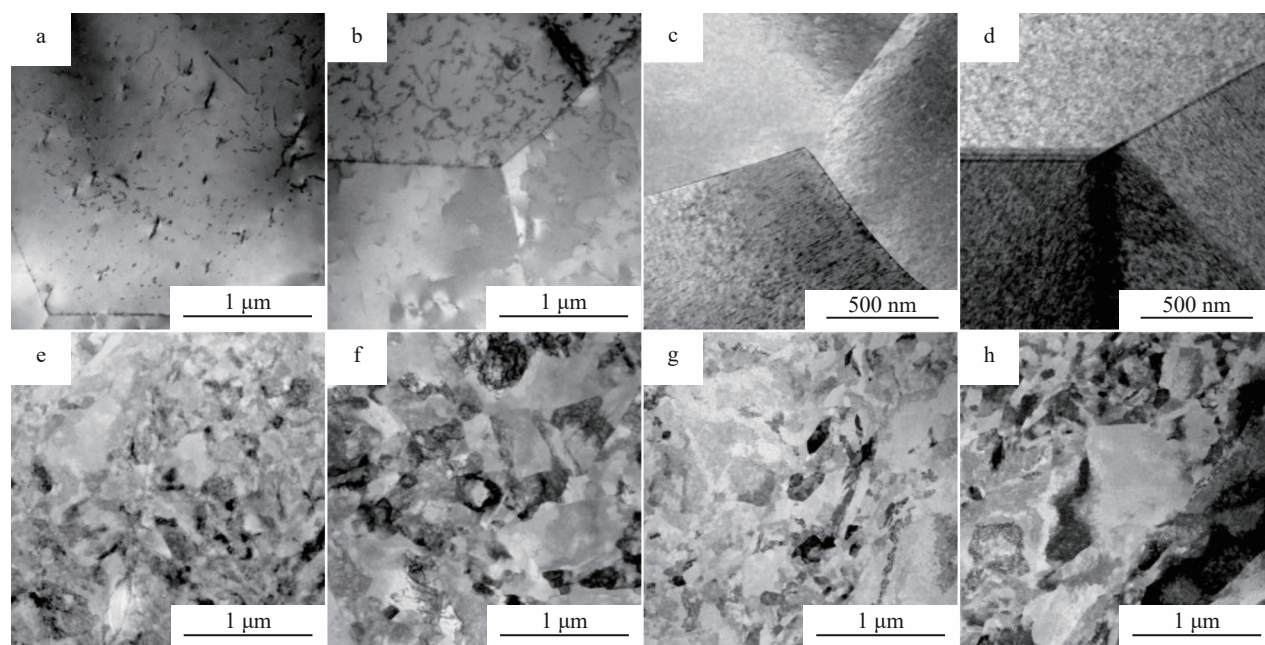


图2 钛合金在不同温度下中子辐照缺陷的TEM照片

Fig.2 TEM micrographs of non-irradiated (a-b, e-f) and irradiated (c-d, g-h) CG Ti (a-d) and UFG Ti (e-h) at different temperatures: (a, c, e, g) 25 °C; (b, d, f, h) 300 °C^[30]

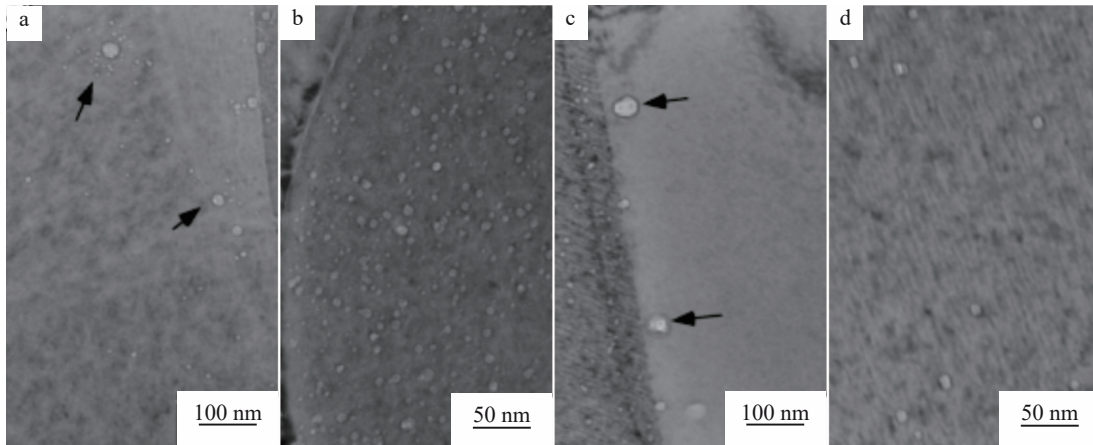


图3 辐照后双峰结构中大尺寸和小尺寸 α_2 -Ti₃Al 中的空洞和辐照后双相结构中 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 中的空洞(箭头为辐照前存在的制造孔隙)

Fig.3 Cavities in irradiated bimodal structure of large size (a) and small size (b) α_2 -Ti₃Al and cavities in irradiated dual phase structure of γ -TiAl (c) and α_2 -Ti₃Al (d) (pores existing prior to irradiation, as indicated by arrows)^[41]

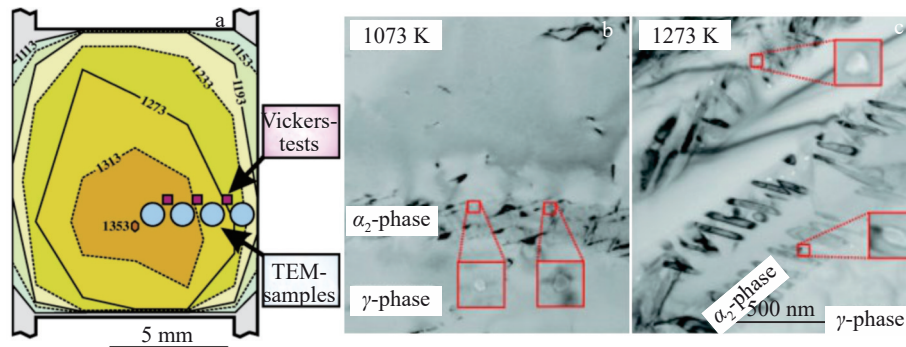


图4 红外测温仪下辐照 TiAl 样品的平均温度分布与 1073 和 1273 K 辐照后的微观结构

Fig.4 Average temperature distribution of the TiAl irradiated sample measured by an infrared pyrometer (a) and microstructures of the TiAl samples after irradiation at 1073 (b) and 1273 K (c)^[43]

Ti-6Al-4V 试样在室温下预先注入 He 离子,随后在 420 °C 进行 Fe 离子辐照^[44]。当辐照至 37.5 dpa 时,空洞逐渐呈现双态尺寸分布,<a>型位错环的平均直径和密度随损伤剂量的增加变化不大。因此,位错和空洞等辐照缺陷的演变与钛合金的晶粒尺寸、合金元素以及组织形貌密切相关。同时,辐照条件显著影响辐照缺陷的形成、密度以及尺寸。基于上述辐照缺陷的演变和影响因素,可以反向设计特定服役条件下低辐照效应的核用钛合金。

Ma 等^[45]采用分子动力学模拟研究发现,随初级离位原子能量增加,Ti35 合金中 Frenkel 对数量逐渐增加且与入射方向和温度无关;但在每个入射方向下,随温度升高 Frenkel 对数量呈下降趋势;在任何情况下,空位比间隙更容易聚集形成团簇。Huang 等^[46]则发现在 4.0 单原子标准位移之前,缺陷聚集逐渐增加,之后趋于相对稳定,且其比例并不直接依赖于辐照剂量。He 等^[47]的研究表明温度增加促进点缺陷簇的形成,但由于在相对较高的温度

下缺陷加速复合,减少了缺陷数量。间隙和空位簇的聚集率随初级离位原子能量的增加而增加,但由于间隙的较高迁移性,间隙簇的增加略大一些。与纯 Ti 相比,Al 和 V 的存在有利于间隙簇的形成,间接阻碍空位簇的产生。另外 Al 和 V 削弱了空位的扩散能力,降低空位的簇分数。

2.2.2 偏析与相的演变

辐照诱导偏析(RIS)是金属材料辐照时产生的扩散驱动现象^[48]。RIS 的发生与点缺陷和辐照温度有关。点缺陷影响溶质原子的扩散行为,温度过低,空位缓慢移动,空位重组将成为主导机制。但在一定温度下,辐照效应可忽略不计。因此,RIS 发生在这 2 个条件之间的温度范围^[49]。钛合金受到辐照后在晶界或其他缺陷处没有单一的 RIS 现象,一般伴随着相变或相分解的发生。低温下对 Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn 进行辐照后发现 Ti 元素在 <5 nm 的空间尺度内成分波动达到 10%(原子分数),且从 β 相中析出纳米尺度的马氏体 α' 相和 ω 相^[50]。在 430

和 450 °C 对 Ti-6Al-4V 分别进行 Ti 和 Cu 离子辐照后在 α 相内均析出大量 β 相沉淀物,同时析出相尺寸的增加和密度随着辐照温度的升高而降低^[39]。因此,认为两相合金比单相合金在辐照下更易形成沉淀物^[38]。室温下剂量大于 2.2×10^{14} n/cm² 的 Xe 离子和剂量为 1.1×10^{16} n/cm² 的 Ar 离子辐照 TiAl 合金时都发生了相变^[34,51]。为了更直观地研究辐照钛合金的相变行为,采用准原位 TEM 观察室温下 Ti-50.6%Ni (原子分数) 形状记忆合金 (shape memory alloy, SMA) 的相稳定性^[52]。如图 5, 400 kV 电子辐照后初始 R 相消失; 电压越高, R 相消失越快, 但在 340 kV 以下未观察到上述现象。因此, 340 kV 认为是 R 相消失的临界加速电压, 并且相变在辐照几秒钟后发生, 与热效应的原子扩散无关, 而是由于加速电子使原子从其晶格位点位移而导致的。

考虑到嬗变反应((n, α), (n, p), n 为中子, α 为 α 粒子, p 为质子)产物氢和氦会导致钛合金肿胀、氢脆等力学性能恶化现象。An 等^[53]采用正电子湮灭谱学对纯钛和 Ti-Mo 合金进行了 H 离子辐照和充氢研究, 发现 H 离子浓度、辐照温度和离子注入能量均促进纯钛中 $H_m V_n$ 的形成。在室温辐照下, 随着辐照剂量增加, 级联区 $H_m V_n$ 的形成降低正电子湮灭速率, 抑制 S 参数增加。高温辐照后纯钛中空位型缺陷浓度降低, 部分氢原子从级联区向径迹区 (TR) 扩散, 在 TR 区形成大量的 $H_m V_n$, 空位型缺陷浓度的降低和有效开空间缺陷的减少使得正电子湮灭率降低, 且氢离子辐照形成的 $H_m V_n$ 阻碍了空位型缺陷的迁移和聚集。此外, 加入 Mo 元素可以增加合金中氢的固溶度, 减小氢化物形成和缺陷浓度, 从而降低了合金的氢脆和裂纹形成敏感性^[54]。

2.3 辐照对钛合金力学性能的影响

2.3.1 辐照诱导的硬化

辐照后钛合金发生明显的辐照硬化, 而辐照硬化程

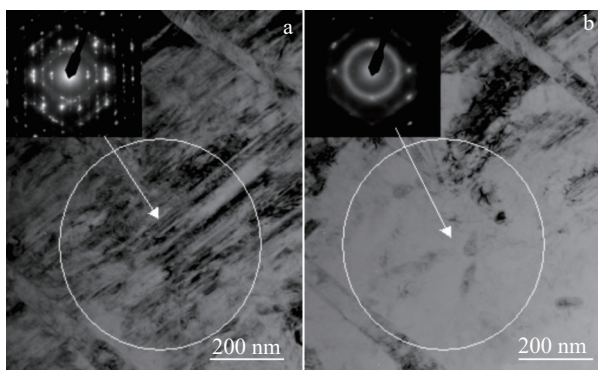


图5 400 kV 原位电子辐照前后 Ti-50.6%Ni(原子分数)SMAs 样品的微观结构和 SAED 花样

Fig.5 Microstructures and SAED patterns of Ti-50.6at% Ni SMAs sample before (a) and after (b) in-situ electron irradiation at 400 kV^[52]

度取决于损伤剂量、辐照温度、缺陷密度以及微观结构等因素。Jin 等^[44]对 Ti-6Al-4V 合金进行双离子 (He 和 Fe) 辐照。辐照导致近表面区域纳米硬度比未辐照时更高, 并且随剂量的增加硬度逐渐升高。辐照诱导的空洞和位错环是辐照硬化的主要因素^[55]。然而, 425~1333 K 温度范围内用 He 离子辐照 TiAl-2%W (原子分数) 合金时, 其硬化程度表现为非单调增加趋势, 硬化与软化交替进行^[43], 如图 6。425 K 辐照后硬度增加约 10%, 这是由位移损伤形成的“黑点”和缺陷团簇的增加导致^[40]。随辐照温度增加, 硬度降低并在 943 K 时达到原始样的值, 表明退火过程中在不断地消除部分缺陷, 缺陷密度的持续下降也证明了这一趋势^[56]。随温度进一步升高, 硬度反而再次增加, 这与高温辐照 (>1200 K) 下空洞的形成有关, 如图 4 所示。

研究表明不同微观结构具有不同的抗辐照能力, 进而对整体硬化产生不同程度的贡献。Wu 等^[35]在室温和 773 K 下对由多相组成的高铌 TiAl 合金分别进行 He 离子辐照, 各相的纳米硬度如图 7 所示。室温辐照后, A- α_2/γ 片层结构, B- γ 相以及 C- β 相平均硬度分别提升 23.7%、32.02% 和 11.3%。辐照硬化源于产生的辐照缺陷, 如氦泡团簇和位错^[43,57]。与 α_2/γ 和 γ 相比, β 相室温下抗辐照能力最强, γ 相最弱, 而 α_2 相介于 γ 相和 β 相之间, 说明辐照硬化的敏感性与晶体结构有关。然而, 在 773 K 辐照时, 3 种相的平均硬度反而出现下降, 表明没有发生辐照硬化现象, 这是因为辐照缺陷不稳定被位错吸收导致。此外, 高铌 TiAl 合金辐照硬化的降低或消失的最终温度与文献[58]中的结果不同, 这主要是由于合金成分决定的相组成的变化导致。

2.3.2 辐照对钛合金拉伸性能的影响

低温辐照时 (≤ 0 °C), 点缺陷和团簇迁移能力相对弱的情况下, 钛合金的力学性能受到极端温度和辐射条件的影响^[15-16]。在平均剂量为 1×10^{18} n/cm² 和 -196.15 °C 条件下对锻材和板材 Ti-5Al-2.5Sn 超低间隙元素 (extra-

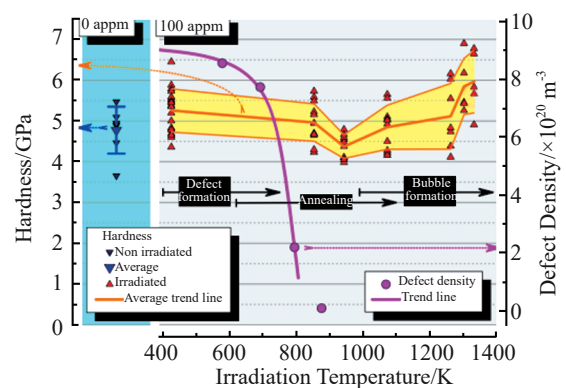


图6 TiAl 合金硬度和缺陷密度随辐照温度的变化曲线
Fig.6 Hardness and defect density as a function of the irradiation temperature of TiAl alloy^[43]

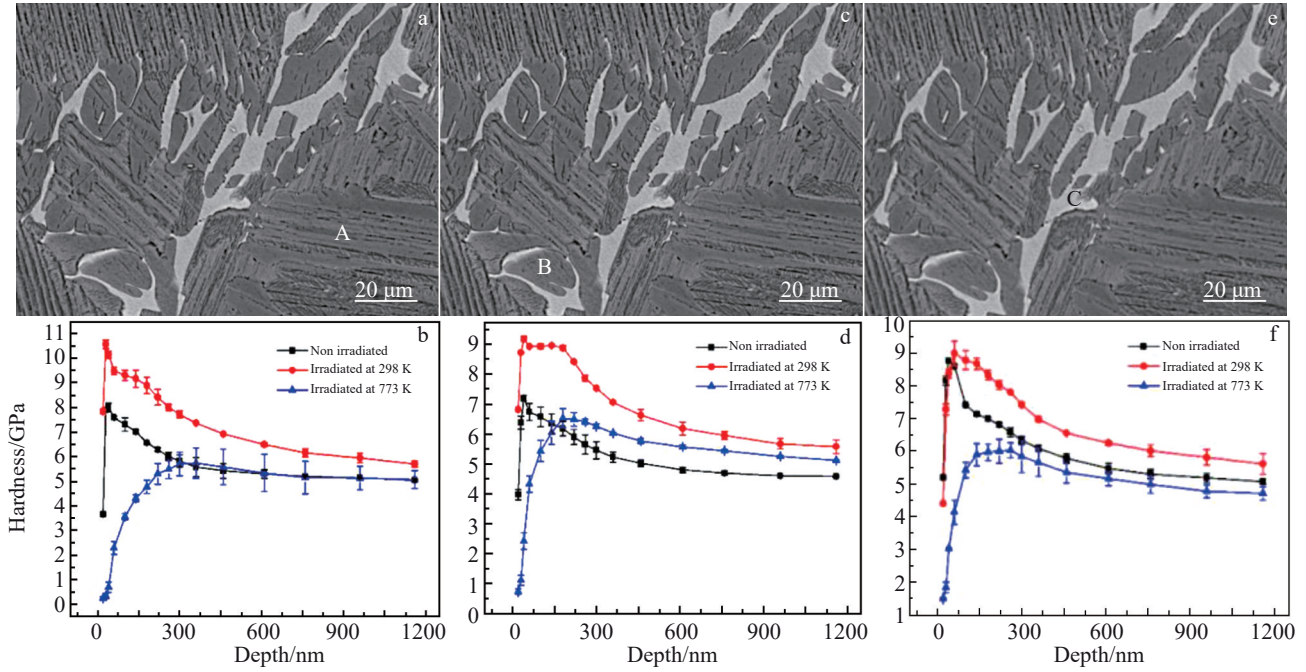


图7 TiAl合金纳米压痕试验中不同位置的显微组织和辐照前后 α_2/γ 片层、 γ 相、 β 相纳米硬度随深度的变化曲线

Fig.7 Microstructures of TiAl alloy at different positions in the nanoindentation tests: (a) A- α_2/γ lamella, (c) B- γ phase, and (e) C- β phase; curves of nanohardness with depth in the α_2/γ lamella (b), γ phase (d), and β phase (f) before and after ion irradiation^[35]

low interstitial, ELI, 如碳、氮、氧等)进行中子辐照后再等温拉伸。锻材的抗拉强度(UTS)和屈服强度(YS)都增加约5%,延伸率(EL)则从17.8%降至10%。随辐照温度的升高(-85.59 °C),EL降低的幅度较小(约1%)。对板材而言,-196.15 °C辐照后UTS和YS增加约3.5%,EL仅从17.4%降至15%。当辐照温度降低(-256.15 °C)的同时保持辐照剂量,如图8所示。钛合金强度显著增加,EL随之也都降低。除CP Ti辐照后保持较高EL之外,其他合金EL均低于8%,甚至低于5%。以上结果表明低温影响钛合金的辐照损伤,温度越低辐照损伤程度越高,辐射损伤的程度还与合金含量、微观组织有关^[59-60]。

室温至350 °C辐照时,点缺陷和团簇的迁移能力、显微组织、拉伸温度等因素对力学性能产生影响^[61-62]。室温下对Ti-5Al-2.5Sn合金、粗晶钛和超细晶钛进行中子辐照^[15]。室温拉伸时,Ti-5Al-2.5Sn和超细晶钛UTS和YS没有变化,EL略微降低(约1%)。粗晶钛YS的增幅约30%,EL降低约50%,发生明显硬化。不管在室温还是在300 °C,超细晶钛具有良好的抗辐照硬化能力。这归因于高密度位错和大角度晶界作为辐照缺陷的捕获器,从而防止缺陷积累。随着辐照温度升高,Ti-5Al-2.5Sn和Ti-6Al-4V等合金的YS和EL依旧分别增加和减少^[14,63-66]。其中,Ti-6Al-4V的硬化随辐照温度升高而显著,如图9a所示。这与辐照后在初生和次生 α 相中观察到非常细小的沉淀有关^[67-68]。Ti-5Al-2.5Sn合金在350 °C辐照后室温的YS略低于40 °C辐照,且EL相对较大(图

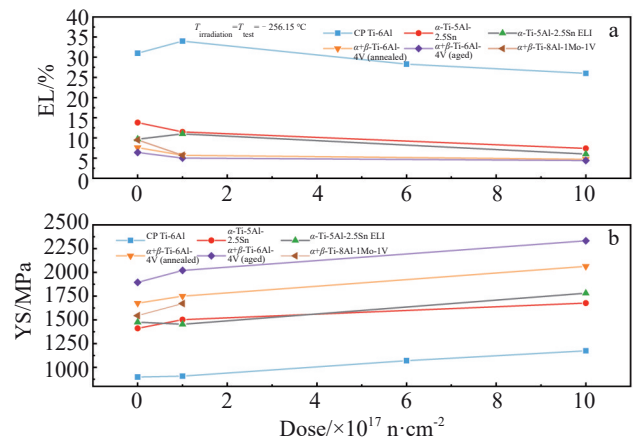


图8 低温下钛合金辐照前后EL和YS的变化曲线

Fig.8 Curves of EL (a) and YS (b) of titanium alloys before and after irradiation at low temperature^[16]

9a)。此外,辐照温度一定时(200 °C),与未辐照合金相比,当拉伸温度达到某个值(约466 °C),合金强度的增幅将会减小,塑性损失则显著增加^[69-70],如图9b和9c。说明辐照温度的升高不一定产生更明显的硬化行为。

相同辐照温度下,Ti-15Mo-5Cr合金在25、466以及566 °C拉伸时,YS和EL都降低,而在166 °C拉伸时,YS和EL则升高;在336 °C拉伸后出现YS和EL分别增加和减少^[70],如图9d。类似现象在Ti-6Al-4V和Ti中也出现^[71-73]。当使用N离子和H离子辐照Ti-6Al-4V合金时,

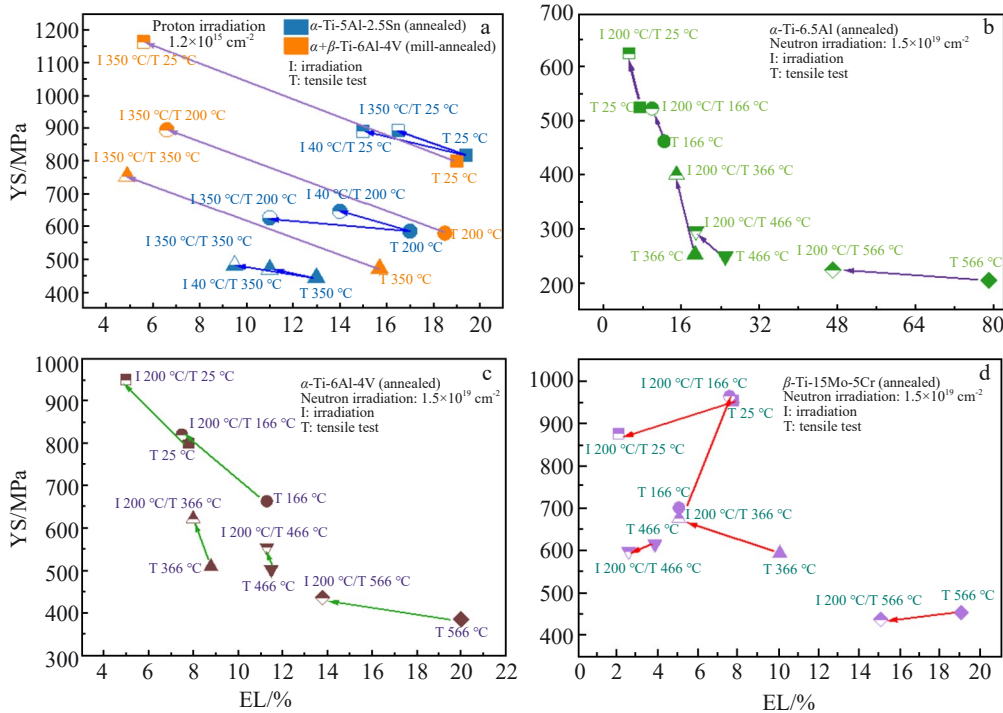


图9 25~350 °C 钛合金辐照前后YS和EL的变化曲线

Fig.9 Curves of YS and EL of titanium alloys before and after irradiation at 25–350 °C: (a) Ti-5Al-2.5Sn (annealed) and Ti-6Al-4V (mill-annealed); (b) Ti-6.5Al (annealed); (c) Ti-6Al-4V (annealed); (d) Ti-15Mo-5Cr (annealed)^[14,63-70]

室温下YS和EL都降低(图10a)。与N离子相比,H离子辐照后合金的拉伸性能下降程度更大,这与TiH引起的脆性有关^[71]。对于经过10~20 GPa爆炸冲击强化的纯钛,强度增加而塑性降低,如图10b。强化样经中子辐照后室温强度反而降低,塑性却增加,说明中子辐照能松弛大塑性变形钛的部分强度和塑性。

高温辐照时的力学响应如图11所示,辐照温度为550 °C,辐照剂量为 $5 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ 或者37 dpa^[74]。25~400 °C的拉伸温度下,Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si合金的强度最大增加约18%,这至少部分归因于时效效应。

在550 °C拉伸,Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si合金的强度几乎未受到辐照的影响,而Ti-6Al-4V合金则显示出强度的降低,这种软化是热效应导致。经过辐照后,这2种合金的EL损失大约为未辐照合金的75%~80%;然而,Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si合金仍保持着较高的辐照后延展性。

低温至高温辐照下,大部分钛合金在辐照后表现出硬化和脆化,特别是在 $\alpha+\beta$ 型合金中更为明显。同时,拉伸温度对不同钛合金的强度和塑性有着不同趋势的影响。因此,不同成分的钛合金在不同辐照或拉伸温度下表现出的强度和塑性的异常变化还需根据实际服役条件

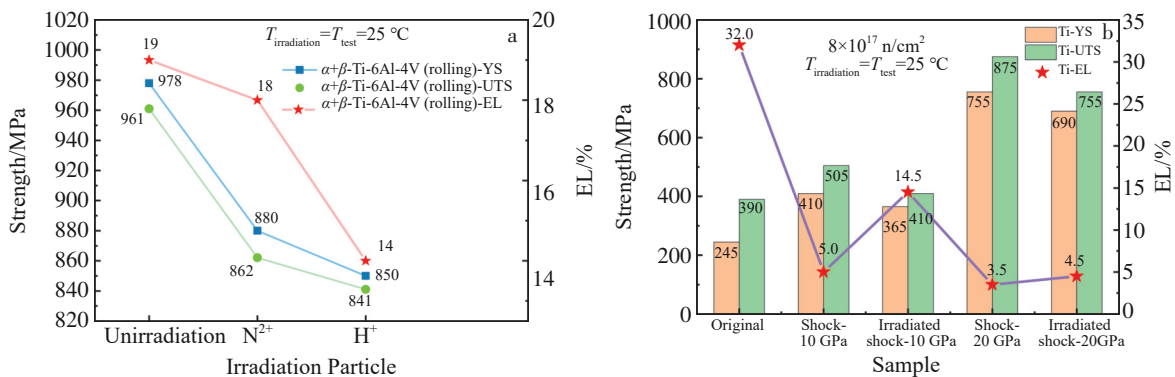


图10 室温下钛合金辐照前后强度和延伸率的变化曲线

Fig.10 Curves of strength and EL of titanium and its alloys before and after irradiation at room temperature: (a) Ti-6Al-4V (rolling); (b) Ti^[71-73]

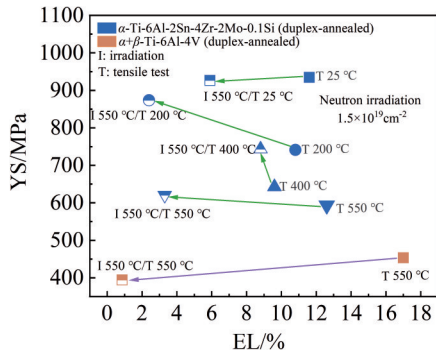


图11 高温下钛合金辐照前后YS和EL的变化曲线

Fig.11 Curves of YS and EL of titanium alloys before and after irradiation at high temperature^[74]

进行深入研究。

2.3.3 辐照对疲劳性能的影响

钛合金在辐照环境下发生硬化会影响循环加载下的疲劳性能。当未辐照 Ti-6Al-4V 和 Ti-5Al-2.5Sn 合金在 350 °C 下进行低周疲劳测试,大约 800 个循环周期前后,显示出循环软化和硬化^[75]。然而,350 °C/0.3 dpa 质子辐照后在总应变 1% 下进行等温低周疲劳测试,2 种合金都没有出现循环硬化。对比辐照后的疲劳性能,发现 Ti-5Al-2.5Sn 合金的疲劳寿命没有显著退化^[63]。当施加的总应变超过 1.2%,辐照明显降低 Ti-6Al-4V 合金的疲劳寿命。同样,在高应变范围内,中子辐照后 Ti-4Al-2V 合金的室温疲劳性能轻微恶化^[66]。然而,不同离子辐照后 Ti-6Al-4V 合金的疲劳性能差异却十分明显^[71,76],如图 12。造成显著差异的原因是 H 离子和 N 离子辐照对疲劳裂纹萌生产生了影响。H 离子辐照后的裂纹常在次表面处萌生,并且 H 离子与合金的原子或离子结合易形成 TiH。当 H 以 TiH_x (1<x≤2) 的形式存在时,不仅会降低疲劳强度,还会提高裂纹扩展速率^[77-79]。而 N 离子辐照,多数疲劳失效是由内部裂纹引起。此外,N 离子比 H 离子体积更大,扩散速度更慢,不能像 H 离子穿透在样品内

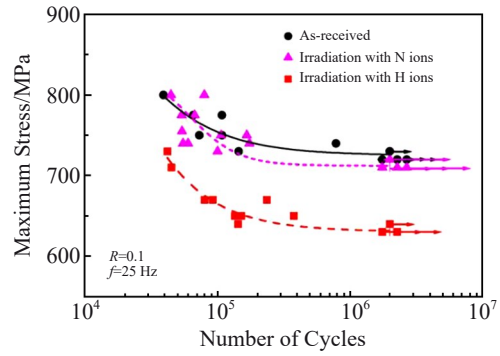


图12 Ti-6Al-4V 辐照前后的疲劳性能

Fig.12 Fatigue properties of Ti-6Al-4V before and after irradiation^[71]

部形成氮化物。因此,N 离子辐照引起的缺陷导致合金性能中度下降^[71]。

2.3.4 辐照对抗蠕变性能的影响

Nygren^[80]对 Ti-6Al-4V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 和 Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.25Si 等合金进行中子辐照,发现 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 和 Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.25Si 的蠕变强度最高^[81],归因于合金中添加的少量 Si 改善了抗热蠕变性能。Chen^[40]和 Magnusson^[82]等研究了 Ti-46Al-2W-0.5Si 在 He 离子辐照下的抗蠕变性能。当在 300 和 500 °C 辐照时,瞬态蠕变应变速率明显增加且与温度无关,却与拉伸应力(20~350 MPa)呈线性相关。早期的实验和理论认为当热空位浓度可以忽略不计时,低温下辐照蠕变占主导地位,只有微弱的温度依赖性^[83-84]。辐照蠕变会使合金的热蠕变速率增加,甚至在无热蠕变条件下出现蠕变^[85]。因此,蠕变行为的差异可能跟“黑点”、空洞和位错环等缺陷有关。在更高温度下蠕变时,辐照对蠕变速率没有重大影响,除非辐照引起微观结构或成分的变化。如图 13,800 °C 辐照后与原始样品比较,辐照样显示更短的稳态蠕变阶段,并在几乎没有加速蠕变阶段的情况下发生断裂,最终蠕变寿命减少 10 倍或更多,推测可能发生由氦泡引起的氦脆化现

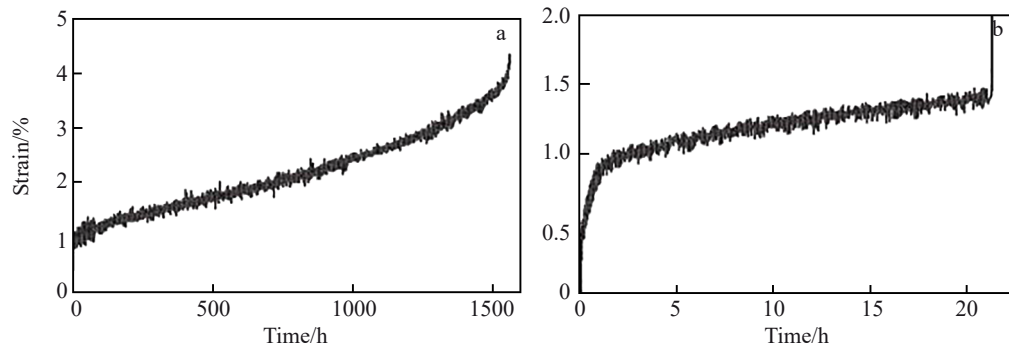


图13 800 °C 和 200 MPa 条件下未辐照和注入 129.7 appm He 的蠕变曲线

Fig.13 Creep curves of samples crept at 800 °C and 200 MPa: (a) non-irradiated and (b) irradiated with 129.7 appm He^[82]

象。因为辐照缺陷密度随温度的升高而显著降低^[56],而氦泡的形成则与高温促进氮-空位复合体聚集并长大后扩散有关^[43]。由于氦泡可以被视为预先存在的裂纹或孔洞,从而加速了断裂^[86]。

3 结论与展望

钛合金在轻量化、耐腐蚀等方面有很大优势,与其它金属一样,受到中子、离子以及电子辐照会形成空位、位错环、空洞和氦泡等缺陷,甚至发生辐照诱导偏析和相变,其抗辐照性能还有待研究和提升。同时钛合金辐照效应还取决于合金成分和微观结构,并影响着钛合金的力学性能,其辐照效应对力学性能的影响仍需加强研究。要实现钛合金在核能领域的广泛应用,今后建议在以下几方面进行研究,进一步揭示钛合金的辐照损伤机制,为提高钛合金的抗辐照性能提供理论依据。

1) 系统研究辐照参数对钛合金微观结构和力学性能的影响规律。虽然在宏观层面得出辐照必然导致硬化的结论,但是当改变辐照温度或其他参数时出现了相反的结果,目前没有对此反常现象进行研究。因此需要从更微观的层面对辐照缺陷与合金成分、微观结构之间相互作用规律和机制进行深入研究。

2) 发展先进表征技术多尺度研究钛合金辐照效应,以获得更精确的试验结果。特别是采用三维原子探针、同步辐射技术、正电子湮灭谱学技术和工业CT等表征技术研究钛合金在辐照条件下合金化学成分偏析、空位及空位团簇的演化规律和机制。

3) 研发新型抗辐照钛合金。利用氧化物弥散强化(ODS)合金的思路,研发新型ODS钛合金,并对ODS钛合金的辐照损伤效应进行深入研究,提升钛合金的抗辐照损伤能力,更好地推动钛合金在核领域的应用。

参考文献 References

- [1] Wang Yijun(王轶君), Yu Gongming(余功铭). *World Petroleum Industry*(世界石油工业)[J], 2022, 29(4): 78
- [2] Wang Conglin(王丛林), Chai Xiaoming(柴晓明), Yang Bo(杨博) et al. *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2023, 44(5): 1
- [3] You Han(尤 函). *Defence Science & Technology Industry*(国防科技工业)[J], 2006(4): 50
- [4] Qiu Zhichao(邱志超), Liu Hongshuai(刘宏帅). *Science & Technology Vision*(科技视界)[J], 2020(9): 230
- [5] Han Zhiyu(韩志宇), Xu Wei(徐 伟), Liang Shujin(梁书锦) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2015, 32(3): 7
- [6] Huang H, Yuan X T, Ma L J R et al. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2023, 55(6): 2298
- [7] Hoffelner W. *Irradiation Damage in Nuclear Power Plants*[M]. New York: Springer, 2020
- [8] Ye Yongqiang(叶勇强), Han Yuanfei(韩远飞), Zhao Min(赵 敏)

- et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2022, 42(6): 9
- [9] Leonov V P, Gorynin I V, Kudryavtsev A S et al. *Inorganic Materials: Applied Research*[J], 2015, 6(6): 580
- [10] Chuvil'deev V N, Nokhrin A V, Kopylov V I et al. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(24): 14926
- [11] Kenik E A, Busby J T et al. *Materials Science Engineering R: Reports*[J], 2012, 73(7-8): 67
- [12] Yamazaki S, Miura H, Koike H et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 1994, 25(1-3): 227
- [13] Zhu H L, Wei T, Carr D et al. *JOM*[J], 2012, 64(12): 1418
- [14] Rodchenkov B S, Evseev M V, Strebkov Y S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417(1-3): 928
- [15] Coombe J R, Shogan R P. *Nuclear Applications and Technology*[J], 1970, 9(3): 396
- [16] Younger C, Haley F. *Irradiation Effects at Cryogenic Temperature on Tensile Properties of Titanium and Titanium-Base Alloys*[M]. West Conshohocken: ASTM International, 1970
- [17] Wang J, Chen L, Su R et al. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*[J], 2018, 10(3): 411
- [18] Zhang Q C, Zheng M, Huang Y L et al. *Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2017, 52(6): 425
- [19] Jiang Chengyu(蒋成禹), Xu Jijin(徐济进), Yan Keng(严 铿) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2003, 20(6): 32
- [20] Zhao Yongqing(赵永庆). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(5): 1
- [21] Ning Xinglong(宁兴龙). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2003, 20(6): 28
- [22] Jiang Hong(江 洪), Chen Yayang(陈亚杨). *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2018(12): 11
- [23] Zhao Bin(赵 彬), Zhao Yongqing(赵永庆), Luo Yuanyuan(罗媛媛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2640
- [24] Xu J P, Liu C Z, Wu J P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 819: 141508
- [25] Xu J P, Liu C Z, Li H et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 568: 153873
- [26] Guo Dizi(郭荻子), Wu Jinping(吴金平), Yang Fan(杨 帆) et al. *China Patent*(中国专利), CN109396240A[P]. 2019
- [27] Zhao Bin(赵 彬). *Study on Composition Design and Application of New Structural Titanium Alloy Used for Nuclear Reactor*(核反应堆用新型钛合金设计及应用性能研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2020
- [28] Zhao Bin(赵 彬), Zhao Yongqing(赵永庆), Hou Zhimin(侯智敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1872
- [29] Wu Jinping(吴金平), Yang Yingli(杨英丽), Mao Xiaonan(毛小南) et al. *China Patent*(中国专利), CN103506772A[P]. 2014
- [30] Zháňal P, Krajňák T, Zimina M et al. *Metals*[J], 2022, 12(12): 2180

- [31] Li H, Liu C Z, Xu J P *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2022, 57(43): 20521
- [32] Guo X H, Li H, Wang J J *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*[J], 2023, 543: 165090
- [33] Song M H, Furuya K, Tanabe T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 271–272: 200
- [34] Song M, Mitsuishi K, Takeguchi M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307(2): 971
- [35] Wu Z, Zhang T B, Zhang F *et al.* *Metals*[J], 2022, 12(2): 335
- [36] Whittle K R, Blackford M G, Aughterson R D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(13): 4362
- [37] Nakata K, Fukai K, Hishinuma A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 240(3): 221
- [38] Wilkes P, Kulcinski G L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1978, 78(2): 427
- [39] Doriot S, Jouanny E, Malaplate J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 511: 264
- [40] Chen J, Jung P, Nazmy M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 352(1–3): 36
- [41] Miwa Y, Sawai T, Fukai K *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283–287(4): 273
- [42] Zhu H L, Wei T, Carr D *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2014, 18(5): 269
- [43] Pouchon M A, Chen J C, Hoffelner W. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*[J], 2009, 267(8–9): 1500
- [44] Jin P, Shen T L, Li J *et al.* *Vacuum*[J], 2023, 207: 111639
- [45] Ma L J R, Liu T T, Cai B *et al.* *Physica Status Solidi (B) Basic Research*[J], 2023, 260(4): 2200560
- [46] Huang H, Ma L J R, Liu T C *et al.* *Vacuum*[J], 2023, 211: 111952
- [47] He T, Li X, Qi Y *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2024, 56(4): 1480
- [48] Marwick A D. *Journal of Physics F: Metal Physics*[J], 1978, 8(9): 1849
- [49] Was G S, Busby J, Andresen P L. *Effect of Irradiation on Stress-Corrosion Cracking and Corrosion in Light Water Reactors*[M]. Materials Park: ASM International, 2006
- [50] Ishida T, Wakai E, Hagiwara M *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2018, 15: 169
- [51] Song M, Mitsuishi K, Takeguchinms M *et al.* *Philosophical Magazine Letters*[J], 2000, 80(10): 661
- [52] Zu X T, Wan F R, Zhu S *et al.* *MRS Online Proceedings Library* [J], 2003, 792(1): 17
- [53] An X D, Zhang H Q, Zhu T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(13): 8467
- [54] Wang Q Q, Liu X, Zhu T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2023, 48(15): 5801
- [55] Nix W D, Gao H J. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1998, 46(3): 411
- [56] Hishinuma A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 239(1–3): 267
- [57] Xin Y, Ju X, Qiu J *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2012, 87(5–6): 432
- [58] Wei T, Zhu H L, Ionescu M *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2015, 459: 284
- [59] Makin M M, Minter F J. *Journal of the Institute of Metals*[J], 1957, 85: 397
- [60] Lombardo J J, Dixon C E, Begley J A. *Annual Meeting of the American Society for Testing and Materials*[C]. Atlantic: American Society for Testing and Materials, 1967: 625
- [61] Gindin I A, Lapiashvili É S, Naskidashvili I A *et al.* *Strength of Materials*[J], 1973, 5(8): 952
- [62] Kayano H, Higashiguchi Y, Yajima S. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1977, 14(2): 117
- [63] Marmy P, Leguey T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 296(1–3): 155
- [64] Hoshiya T, Den S, Ito H *et al.* *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*[J], 1991, 55(10): 1054
- [65] Vainer L A, Deich A S, Kozhevnikov O A *et al.* *Soviet Atomic Energy*[J], 1990, 69(6): 1046
- [66] Rodchenkov B S, Kozlov A V, Kuznetsov Y G *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367–370: 1312
- [67] Tähtinen S, Moilanen P, Singh B N *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307–311: 416
- [68] Tähtinen S, Moilanen P, Singh B N. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2007, 367–370: 627
- [69] Higashiguchi Y, Kayano H, Miyake M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 104: 925
- [70] Tebus V N, Alekseev É F, Bobkov Y V *et al.* *Soviet Atomic Energy*[J], 1982, 53(4): 690
- [71] Zuo J H, Wang Z G, Han E H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(15): 3396
- [72] Singh B K, Singh V. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(16–17): 5336
- [73] Chikhradze N. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*[J], 2016, 44(5): 052015
- [74] Duncan D R, Puigh R J, Opperman E K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 104: 919
- [75] Marmy P, Leguey T, Belianov I *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283–287(4): 602
- [76] Bykov P V, Gilmutdinov F Z, Kolotov A A *et al.* *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*[J], 2004, 68(3): 508
- [77] Tobe Y, Tyson W R. *Scripta Metallurgica*[J], 1977, 11(10): 849
- [78] Pao P S, Feng C R, Gill S J. *Scripta Materialia*[J], 1998, 40(1): 19
- [79] Yeh M S, Huang J H. *Materials Science Engineering A*[J], 1998, 242(1–2): 96
- [80] Nygren R E. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 85–86: 861
- [81] Hammond C, Nutting J. *Metal Science*[J], 1977, 11(10): 474
- [82] Magnusson P, Chen J C, Hoffelner W. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(1): 60
- [83] Jung P, Ansari M I. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1986, 138(1): 40

- [84] Schilling W, Ullmaier H. *Materials Science and Technology*[J], 2013, 2(1): 48
2006, 22(4): 636
- [85] Reis A G, Reis D A P, de Moura-Neto M. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2013, 2(1): 48
- [86] Magnusson P, Chen J C, Hoffelner W. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40(12): 2837

Research Status and Prospect of Irradiation Effects of Titanium Alloys for Nuclear Applications

Hu Shuang^{1,2}, Wan Mingpan^{1,2}, Zhu Te³, Cao Xingzhong³

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Guizhou Key Laboratory for Mechanical Behavior and Microstructure of Materials, Guiyang 550025, China)

(3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Titanium alloys, characterized by their high specific strength, low density, corrosion resistance, oxidation resistance, high-temperature stability, and low neutron cross-section, are increasingly utilized as critical components in marine and space nuclear power systems. To enhance the radiation resistance of titanium alloys and advance their widespread use in nuclear engineering, considerable efforts have been made to address key issues related to the irradiation effects of titanium alloys. This paper reviews the development and irradiation effect studies of titanium and its alloys in the nuclear domain and provides a comprehensive overview of defect evolution and interaction mechanism of different advanced titanium alloys under various particle irradiations (such as neutrons and ions). Additionally, it summarizes the impact of service conditions (temperature, stress, and irradiation) on the mechanical properties of titanium alloys, including hardness, tensile strength, fatigue, and creep. Finally, based on the research status on titanium alloys for nuclear applications, the paper explores future research directions of irradiation effect and trends to improve irradiation resistance.

Key words: titanium alloys for nuclear applications; irradiation effect; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Wan Mingpan, Ph. D., Professor, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, E-mail: mpwan@gzu.edu.cn