

热处理对 CLAM 钢焊缝抗辐照损伤性能影响的研究

乔永丰¹, 雷玉成¹, 姚奕强², 朱 强¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

摘 要: 为提高中国低活化马氏体钢 (China low activation martensitic steel, CLAM) 焊缝抗辐照损伤及辐照硬化的能力, 采用 AFM、SEM、TEM、掠入射 X 射线衍射 (grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)、拉伸试验和纳米压痕技术等方法, 对热处理前后的 CLAM 钢焊缝在室温下经能量为 70 keV、剂量为 1×10^{17} ion/cm² 的 He⁺辐照后的辐照损伤情况及力学性能进行了研究。研究结果表明, 已热处理与未热处理 2 种焊缝经离子辐照后, 焊缝金属中均产生了空洞等微观缺陷。热处理后的 CLAM 钢焊缝具有晶粒组织更小、晶界密度更高的特点, 阻碍了微观缺陷的相互聚集, 焊缝内形成的缺陷分布更均匀、尺寸更小, 该焊缝在辐照前后始终具有更优异的力学性能。通过热处理工艺来细化焊缝晶粒, 提高焊缝抗辐照损伤及抗辐照硬化的能力, 是一种可行的思路与方法。

关键词: CLAM 钢; 辐照损伤; 辐照硬化; 纳米压痕

中图分类号: TG441.8; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2494-11

中国低活化马氏体钢 (China low activation martensitic steel, CLAM) 是我国研制的一种低活化铁素体/马氏体 (reduced activation ferritic/martensitic steel, RAFM) 钢, 已成为世界三大抗辐照低活化钢之一^[1]。CLAM 钢焊接性良好, 且具有优良的物理性能与化学性能, 目前已在快堆、改进气冷堆等堆型的元件包壳、管道等结构件中被大量选用。但反应堆内的强辐照环境, 会引起金属材料性能显著下降, 造成严重安全隐患^[2-3]。辐照后, 金属材料内部产生大量空洞、位错环、析出物等缺陷, 引起金属材料组织及结构变化, 使材料产生辐照硬化等现象, 最终造成金属材料的失效^[4-5]。针对这一问题, 国内外学者开展了大量研究。

研究发现, 辐照后材料组织发生变化, 产生大量微观缺陷, 是造成力学性能下降的主要原因^[6]。对于同种材料, 随着辐照剂量的增加, 缺陷密度也会增加, 力学性能持续下降^[7]。相较于母材, 辐照后焊缝内部产生的缺陷密度更高, 辐照后焊缝硬度的增量远高于母材^[8]。焊缝作为焊接构件的薄弱区域, 比母材表现出更差的抗辐照损伤性能^[9]。焊缝抗辐照损伤性能较弱, 严重制约了核电设备的预期服役寿命, 提升焊缝的抗辐照损伤性能是十分必要且紧迫的。

然而, 目前的研究仅局限于焊缝及母材抗辐照损伤性能的差异化对比, 并未对该问题提出有效的解决方案。热处理工艺是一种人为控制温度和冷却速度, 以获得预期组织和性能的金属热加工工艺, 在金属生产制备当中被广泛应用, 以提高工件的力学性能。本研究采用 AFM、SEM、TEM、掠入射 X 射线衍射 (grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)、拉伸试验和纳米压痕技术等方法, 对热处理前后的 CLAM 钢焊缝在室温下经 He⁺辐照后的辐照损伤情况及力学性能进行了分析表征, 研究了 CLAM 钢焊缝在辐照环境下抗辐照损伤性能及热处理工艺对辐照损伤的影响机制。进而, 提出通过热处理工艺细化焊缝晶粒, 从而提高焊缝抗辐照损伤能力的思路。为面向核电反应堆生产和可控核聚变建设提升焊缝抗辐照损伤性能提出了有效的解决方案。

1 实验方法

1.1 样品制备

试验所用 CLAM 钢由中国科学院核能安全技术研究所 FDS 团队提供, 炉批号: HEAT-1506, 材料化学成分见表 1。采用钨极惰性气体保护 (tungsten inert gas, TIG) 焊制备了试验所需焊缝, 焊接工艺参数和

收稿日期: 2022-06-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51875264)

作者简介: 乔永丰, 男, 1993 年生, 博士生, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88780190, E-mail: 2111905003@stmail.ujs.edu.cn

坡口加工形式如表 2 所示, 该参数及坡口形状被中国广核集团在核电设备建造过程中广泛使用。

焊接完成后, 对部分焊缝进行热处理 (980 ℃/1 h 后淬火(水冷)+600 ℃/2 h 回火(空冷))。使用 DK7745 型线切割机床对未热处理焊缝和已热处理焊缝取样, 取样位置如图 1 所示。组织、相分析试样规格为 10 mm×10 mm×1 mm, 拉伸试样尺寸如图 2 所示。样品经 180#~2000#的 SiC 砂纸手工打磨后, 使用颗粒度为 W1 (0.025~0.012 μm) 的抛光剂机械抛光。将抛光后的试样浸泡入丙酮和无水乙醇中进行超声波清洗, 干燥后使用 LC16B 型离子注入机在室温下, 用能量为 70 keV、束流为 60 μA、束斑面积为 50 mm×50 mm、剂量为 1×10¹⁷ ion/cm² 的 He⁺对样品进行辐照。然后配制由盐酸、丙三醇、硝酸与双氧水组成的金相腐蚀液, 各组分的体积分数为: 质量分数为 40%的盐酸 30%~35%, 质量分数为 68%的硝酸 15%~20%, 丙三醇 30%~35%, 质量分数为 30%的双氧水 15%~20%。将未辐照试样清洗并干燥后, 置入配制的金相腐蚀液中 2~3 min, 腐蚀完成后用于组织观察。

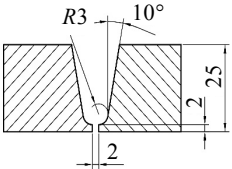
SRIM-2013 可以用来模拟计算辐照后入射离子的浓度分布和靶材原子的原子离位数:

$$\frac{\text{Range.txt}}{\frac{\text{atom/cm}^3}{\text{atom/cm}^2}} \cdot \text{Fluence} \left(\frac{\text{ion}}{\text{cm}^2} \right) \times 100 = \frac{\text{ion}}{\text{atom}} \times 100 = \text{at\%ion} \quad (1)$$

表 1 CLAM 钢化学成分

Table 1 Chemical composition of CLAM steel (ω/%)									
Cr	W	V	Mn	Ta	Ni	Si	S	C	Fe
8.9	1.44	0.02	0.35	0.15	0.02	0.08	0.003	0.12	Bal.

表 2 CLAM 钢 TIG 焊接参数

Table 2 TIG welding parameters of CLAM steel	
Item	Parameter
Shape of welding groove	
Welding current, I/A	80-120
Welding voltage, U/V	8-15
Filler metal	CLAM
Gas	99.9%Ar
Welding speed, v/mm·s ⁻¹	100-160

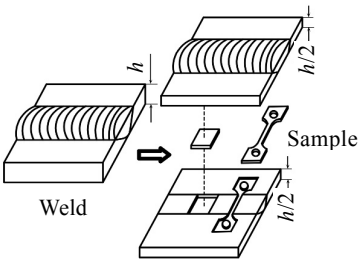


图 1 焊缝取样示意图

Fig.1 Schematic diagram of weld sampling

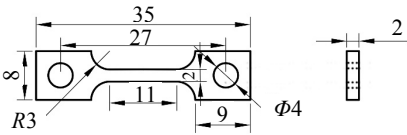


图 2 拉伸试样示意图

Fig.2 Schematic diagram of tensile sample

$$\frac{\frac{\text{Vacancy.txt}}{\text{vacancies}}}{0.1 \text{ nm} \cdot \text{ions}} \cdot 10^8 \left(\frac{0.1 \text{ nm}}{\text{cm}} \right) \cdot \text{Fluence} \left(\frac{\text{ion}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\# \text{ of vacancies}}{\text{atom}} = \text{dpa} \quad (2)$$

公式 (1) 和 (2) 说明了从 SRIM-2013 的输出文件中求出离子浓度和损伤量的计算方法。根据辐照参数与模拟结果计算出的辐照损伤和离子浓度沿深度的分布曲线如图 3 所示。

1.2 分析表征与性能测试

AFM 是一种具有原子级高分辨率的显微镜, 使用 MFP-3D 型 AFM 对样品辐照前后的表面三维形貌及粗糙度进行分析。SEM 可以用来观察分析辐照前后试样及拉伸试样的表面形貌, 使用 FEI NovaNano450

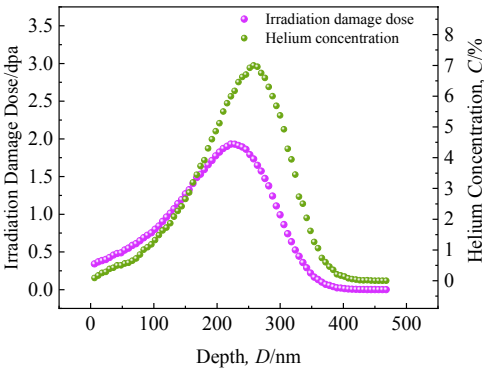


图 3 辐照损伤与氦浓度沿深度分布曲线

Fig.3 Distribution curves of irradiation damage dose and helium concentration along depth

型 SEM 对辐照前后的样品表面进行观察拍照。使用 FEI Tecnai G2 F30 S-TWIN TEM 对辐照诱发产生的氦泡进行观察, 并使用 Nano Measurer 1.2 对 TEM 下观察到的缺陷进行统计。GIXRD 可有效降低衬底信号对分析结果的影响, 使用日本理学 SmartLab 型 GIXRD 对辐照前后的试样进行物相分析。DDL100 型电子万能试验机被用来测试试样的拉伸性能。使用 Agilent Nano Indenter G200 型纳米压痕仪对辐照前后样品表面的硬度进行表征。

2 结果与讨论

2.1 AFM 结果分析

研究表明, 辐照会引起靶材表面粗糙度的变化, 随着辐照剂量的增加, 表面粗糙度也增加^[10]。采用 AFM 对未热处理及已热处理焊缝辐照前后的表面粗糙度进行了分析, 结果如图 4 所示。图 4a 和 4b

为 2 种焊缝辐照前的表面三维 AFM 形貌, 图 4c 和 4d 为 2 种焊缝辐照后表面三维 AFM 形貌, 图 4e 和 4f 为 2 种焊缝表面粗糙度统计图。最大值 Max 可以大致反映轮廓线峰顶偏离基准线的高度, 最小值 Min 则为轮廓线峰谷偏离基准线的深度, RMS 为粗糙度平均值的均方根, 可表征表面整体粗糙度。辐照前, 未热处理和已热处理焊缝表面粗糙度 Max 分别为 12.304 和 11.793 nm, 粗糙度 Min 分别为 -12.054 和 -11.753 nm, 粗糙度 RMS 分别为 3.499 和 3.592 nm。这表明, 在辐照前 2 种焊缝的表面粗糙度差别不大。辐照后, 未热处理和已热处理焊缝表面粗糙度 Max 分别为 47.416 和 31.309 nm, 粗糙度 Min 分别为 -30.216 和 -28.331 nm, 粗糙度 RMS 分别为 11.924 和 8.166 nm。这表明, 未热处理焊缝辐照后表面最粗糙, 是辐照前的 RMS 的 3.41 倍, 已热处理焊缝辐照后的表面粗糙度较小, 是辐照前的 RMS 的 2.27 倍。

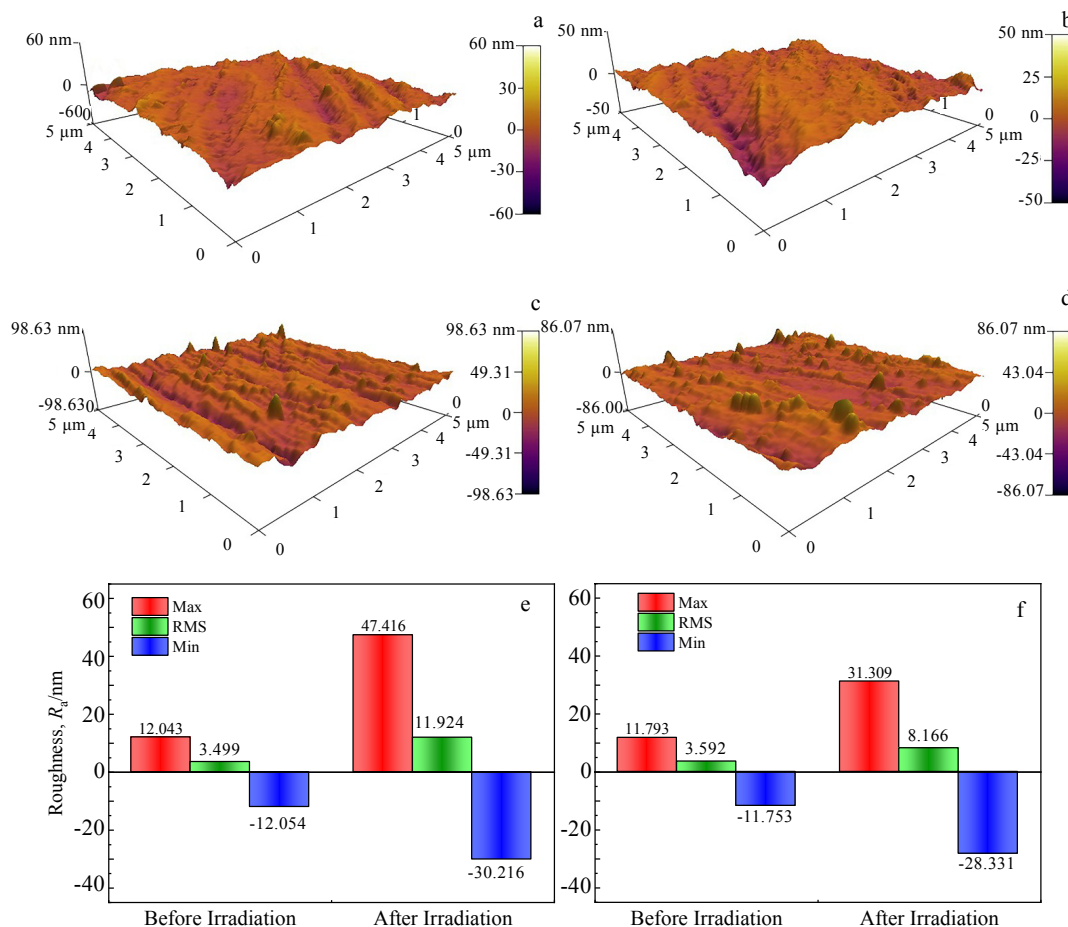


图 4 未热处理和已热处理焊缝辐照前后表面 AFM 形貌及粗糙度统计图

Fig.4 Surface AFM morphologies of the welds without (a, c) and with (b, d) heat treatment before (a, b) and after (c, d) irradiation; roughness statistical diagrams of welds without (e) and with (f) heat treatment

当靶材表面经高能粒子辐照时,处于表面或者近表面的原子遭入射粒子的轰击,从表面逸出,导致表面刻蚀,表面粗糙度增加^[11-12]。靶材表面经高能粒子轰击迅速升温,在靶材内部产生温度梯度,在材料内部形成热应力梯度,辐照点缺陷在热应力作用下发生聚集并迁移至材料表面形成空洞。2种焊缝当中经过热处理的焊缝晶粒尺寸更小,晶界密度更高。辐照时,晶界会成为缺陷阱并大量吸收点缺陷,阻止点缺陷之间的相互聚集,避免了材料表面生成较大尺寸的空洞。故辐照后已热处理焊缝表面的粗糙度小,这与 AFM 表征结果相符。

2.2 SEM 分析

采用 SEM 对未热处理和已热处理焊缝的晶粒尺寸进行表征,结果如图 5a 和 5b 所示。结果表明,未热处理焊缝平均晶粒尺寸更大,而已热处理焊缝平均晶粒尺寸更小。这是因为热处理时淬火过程中过冷度较大,促进了晶粒的形核,因此热处理后焊缝的晶粒尺寸相对较小。

2种焊缝辐照前后表面 SEM 形貌及空洞尺寸统计如图 6 所示。结果表明,辐照前 2种焊缝表面均未观察到缺陷存在。辐照后 2种焊缝表面都弥散分布着空洞。使用 Nano Measurer 软件对空洞的尺寸进行统计,结果如图 6e 和 6f 所示。未热处理焊缝辐照后表面空洞的平均尺寸为 26.2 nm,已热处理焊缝辐照后表面空洞的平均尺寸为 23.5 nm。统计结果表明,辐照后,与未热处理焊缝相比,已热处理的焊缝表面尺寸为 10~30 nm 的空洞数量有所增加,而尺寸为 30~60 nm 的空洞数量有所减少。表明经过热处理,晶粒尺寸更小的焊缝能更好地阻止空位团簇聚集、长大成为尺寸较大的空洞,其抗辐照损伤性能更优异。

辐照时,焊缝金属中形成空位,空位并非塌陷成为位错环,而是以三维的方式不断长大,在金属内产生空洞并引起随后的肿胀^[13]。Fan 等^[14]在 TEM 下观察到金属内部空洞尺寸较小。受分辨率制约,SEM 无法对 10 nm 以下的空洞进行有效表征。且离子辐照过程中,高能粒子轰击试样表面,试样表面的温度会高于其内部温度,由于温度梯度的存在,使空位缺陷向试样表面扩散,最终在试样表面形成空位团簇。空位团簇不断聚集、长大,最终在试样表面形成尺寸较大的空洞。

He 原子在 CLAM 钢中的溶解度和扩散激活能都较低,辐照过程中引入的 He 容易在焊缝金属内形成大量氦泡,如图 7 所示。图 7a 和 7b 为辐照后在未热处理与已热处理焊缝中观察到的氦泡,使用 Nano

Measurer 软件对氦泡的尺寸进行统计,结果如图 7c 和 7d 所示。未热处理焊缝辐照后内部氦泡的平均尺寸为 2.21 nm,其中最大尺寸为 4.3 nm,最小尺寸为 0.7 nm。已热处理焊缝辐照后内部氦泡的平均尺寸为 1.87 nm,其中最大尺寸为 4.0 nm,最小尺寸为 0.6 nm。氦泡的尺寸集中在 1.0~5.0 nm 之间,与 Bai 等^[15]在 TEM 下观察到的情况相似。结果表明,未热处理焊缝辐照后氦泡平均尺寸较大,而已热处理焊缝内氦泡平均尺寸较小。由于注入的 He⁺易在晶界处聚集形成氦泡,热处理后的焊缝晶粒尺寸更小,具有更高的晶界密度,使该焊缝中形成的氦泡更为弥散,因此已热处理焊缝中形成的氦泡平均尺寸更小。

2.3 GIXRD 图谱分析

图 8 为 2种焊缝辐照前和辐照后的 GIXRD 图谱。图 8a 为辐照前后的 GIXRD 全峰图谱,由 Jade 软件分析可知,2种焊缝在辐照前后均只有 (110)、(200) 和 (211) 晶面衍射峰,对应 CLAM 钢 (bcc 结构) 典型的 α 相特征峰,表明辐照后 2种焊缝中均无新相产生。

图 8b 为 α 相 (110) 晶面衍射峰局部放大图,表 3 为图谱特征参数统计结果。结果表明,在辐照前 2种焊缝的衍射峰峰位较低,其中未热处理焊缝的衍射峰峰位更低,衍射峰半高宽更大。通常晶粒组织越小,衍射峰半高宽越大,但热处理工艺中的回火工艺降低

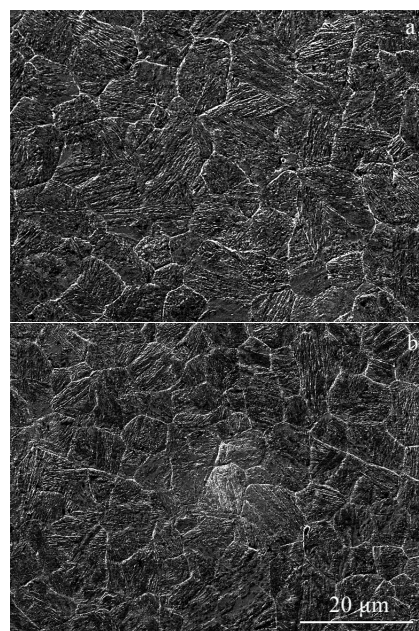


图5 热处理前后的焊缝 SEM 组织

Fig.5 SEM microstructures of welds without (a) and with (b) heat treatment

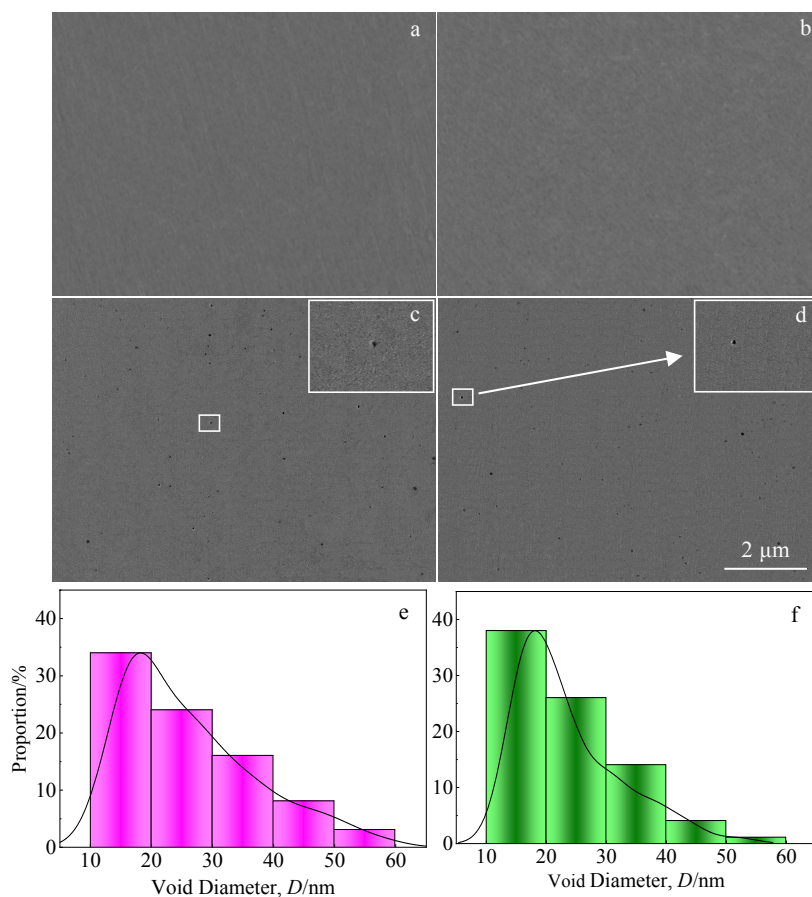


图 6 未热处理和已热处理焊缝辐照前后表面 SEM 照片及空洞尺寸统计图

Fig.6 Surface SEM images of the welds without (a, c) and with (b, d) heat treatment before (a, b) and after (c, d) irradiation; statistical diagrams of voids diameter for the welds without (e) and with (f) heat treatment after irradiation

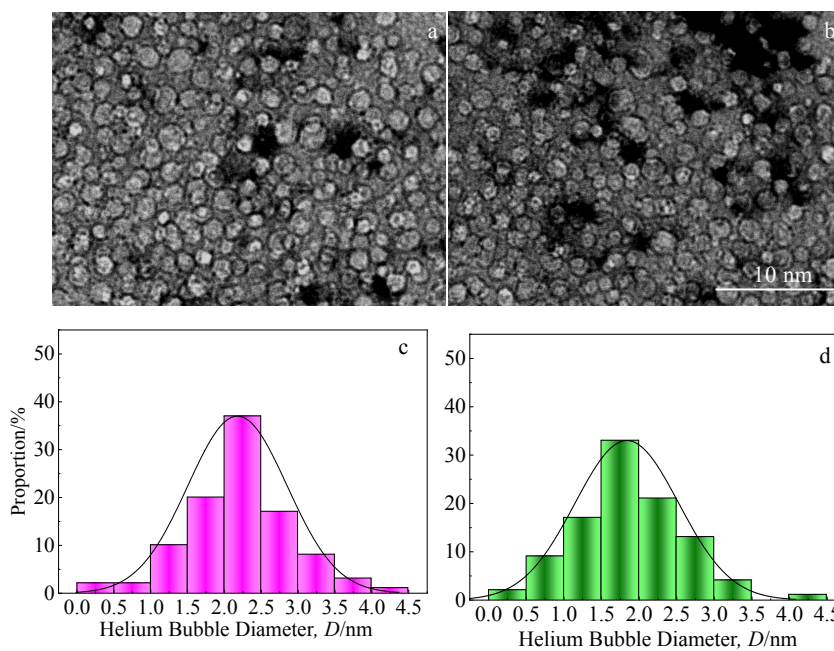


图 7 辐照后未热处理和已热处理焊缝中氦泡 TEM 照片及尺寸统计

Fig.7 TEM images (a, b) and size statistical diagrams (c, d) of helium bubble for the welds without (a, c) and with (b, d) heat treatment after irradiation

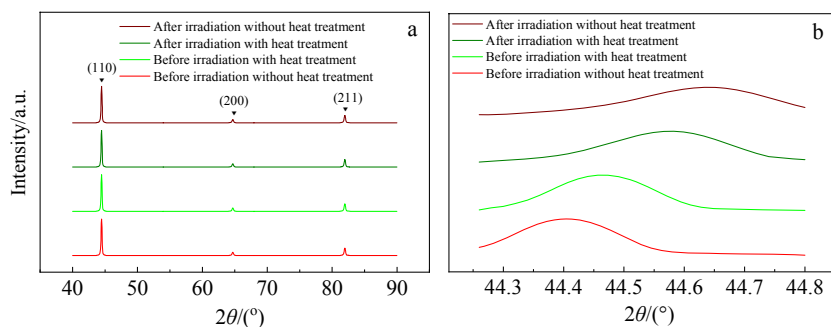


图 8 未热处理和已热处理焊缝辐照前后 GIXRD 图谱

Fig.8 GIXRD patterns of different welds before and after irradiation: (a) full peak diffraction patterns and (b) diffraction patterns of (110) crystal plane

表 3 图 8 中(110)晶面 GIXRD 衍射峰特征参数统计结果

Table 3 GIXRD peak analysis of (110) crystal plane in Fig.8

Sample	Diffraction angle, $2\theta/(\circ)$	Offset, $\delta/(\circ)$	Full width at half maxima, $w/(\circ)$	Broadening rate, $\kappa/\%$
Before irradiation without heat treatment	44.419	0.212	0.227	47.6
After irradiation without heat treatment	44.631		0.335	
Before irradiation with heat treatment	44.463	0.124	0.214	25.2
After irradiation with heat treatment	44.587		0.268	

了焊缝金属内部的应力, 反而使已热处理焊缝的衍射峰半高宽更小。辐照后 2 种焊缝的衍射峰峰位角呈不同程度的升高。其中未热处理焊缝的峰位角偏移量为 0.212° , 已热处理焊缝的峰位角偏移量为 0.124° 。辐照引起的晶格变化使衍射峰的半高宽也发生变化^[16]。对于未热处理焊缝, 宽化率为 47.6%; 对于已热处理焊缝, 宽化率为 25.2%。由布拉格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

其中: d 为 CLAM 钢焊缝的晶面间距, θ 为衍射角, n 为反射级数, λ 为 X 射线波长。当 θ 变大时, 晶面间距 d 将变小, 反之晶面间距 d 将变大。焊接完成后, 在冷却过程中焊缝收缩, 内部产生拉应力, d 变大, 导致 θ 变小。热处理后, 拉应力降低, d 开始减小, 导致 θ 变大。故在辐照前, 已热处理的焊缝衍射峰峰位角更高, 未热处理焊缝的衍射峰峰位角更低。辐照后, 未热处理焊缝衍射峰峰位角更高, 而已热处理焊缝衍射峰峰位角更低。这表明 2 种焊缝经离子辐照后, 未热处理焊缝晶面间距更小, 已热处理焊缝晶面间距更大。离子辐照时, 入射离子与靶材原子发生非弹性碰撞, 导致局部升温并热化。同时辐照过程中的级联碰撞会在辐照损伤区诱导生成大量间隙原子和空位^[17]。空位会聚合形成空位团簇并塌陷, 导致晶面间距增大; 间隙原子会大量聚集造成晶面间距减小。焊缝金属中辐照产生的空位和间隙原子在晶体中的扩散能力并不相

同^[18]。间隙原子会优先在辐照区域扩散, 聚集形成间隙原子团簇, 使晶面间距减小, 导致衍射峰向高角度偏移, 该演化过程如图 9 所示^[19]。晶面间距减小, 晶格产生畸变, 晶格畸变能升高。晶格畸变能升高引起材料内能增加, 微观应力增大, 阻碍位错运动, 宏观上表现为金属硬度和强度升高, 韧性和塑性下降。已热处理焊缝辐照后的峰位角偏移量更小, 表明热处理后焊缝晶粒较小和晶界密度高的特点阻止了间隙原子的扩散、聚集, 能有效阻碍晶格产生畸变。

2.4 拉伸试验结果分析

不同焊缝辐照前后的抗拉强度如图 10 所示。辐照前及辐照后, 未热处理焊缝的抗拉强度始终最低, 已热处理焊缝的抗拉强度始终最高, 表明热处理工艺对焊缝的抗拉伸性能有所提升。金属经高能粒子轰击后, 在内部产生大量缺陷, 使金属的硬度增加, 造成力学性能的降低^[20]。本研究中离子辐照入射深度较浅, 且存在辐照热应力的干扰, 使辐照前及辐照后同类焊缝的抗拉强度差别较小。故抗拉伸性能并不能表征辐照对焊缝硬化程度的影响, 需要更加微观的方法来表征。辐照引起焊缝表面硬度发生变化, 使拉伸后表面形貌产生不同。使用 SEM 对拉伸后试样的表面形貌进行了观察, 结果如图 11 所示。图 11a 和 11b 分别为未热处理和已热处理焊缝辐照前拉伸后的表面形貌, 表面部分区域出现滑移线。图 11c 和 11d 分别为未热处理和

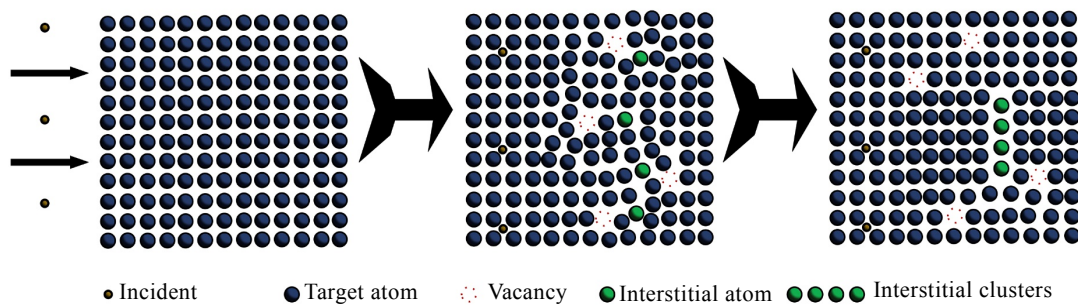


图 9 原子受辐射后的碰撞-迁移-扩散示意图

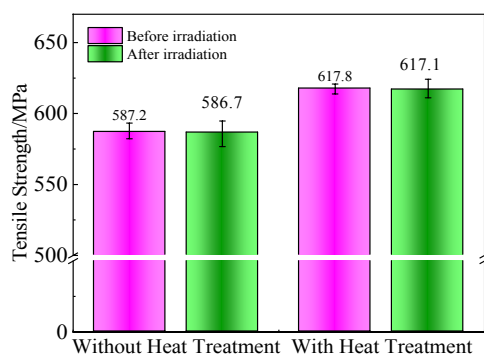
Fig.9 Schematic diagram of atom collision-migration-diffusion after irradiation^[19]

图 10 不同焊缝辐照前后拉伸强度对比图

Fig.10 Comparison diagram of tensile strength of different welds before and after irradiation

已热处理焊缝辐照后拉伸后的表面形貌, 表面呈现出褶皱状形态, 并观察到微裂纹的存在, 表明辐照对试样表面的力学性能产生了影响。在 2 种焊缝中未热处理焊缝表面的沟壑较深、微裂纹数量更多, 已热处理焊缝表面的沟壑较浅、微裂纹更少, 表明热处理后焊缝的塑性、韧性更好, 其抗辐照损伤性能也更好。

2.5 纳米压痕测试结果分析

为精确表征焊缝经离子辐照后表面硬度的变化, 采用纳米压痕技术对 2 种焊缝辐照前及辐照后表面硬度进行了测试, 结果如图 12 所示。2 种焊缝辐照前后载荷-压入深度曲线如图 12a 所示。为保证测量结果包含焊缝的不同位置, 纳米压痕试验将沿着试样对角线以相同间隔距离打点 5 次。测量结果表明, 辐照前, 在最大深度时, 未热处理焊缝和已热处理焊缝的最大载荷值分别为 74.73 和 55.64 mN。经离子辐照后, 在最大深度时, 未热处理焊缝和已热处理焊缝的最大载荷值分别为 140.46 和 110.78 mN。未热处理与已热处

理焊缝辐照前后最大载荷的差值分别为 65.73 和 55.14 mN。在压入深度相同的情况下, 已热处理焊缝的载荷低于未热处理焊缝的, 这是因为在热处理工艺过程中, 原子受热运动使焊缝中的部分位错消失, 位错数量的减少使滑移更容易产生, 在载荷变化较小的情况下, 压入深度就发生了较大的变化。辐照后, 焊缝内部因离子轰击而产生更多位错, 大量位错缠结使滑移更不容易产生, 在相同载荷下, 压入深度的变化就更小。故在压入深度相同时, 辐照后焊缝的载荷更高, 辐照前焊缝的载荷更低。未热处理焊缝的最大载荷差值更大, 已热处理焊缝的最大载荷差值更小, 表明 2 种焊缝中, 未热处理焊缝的辐照硬化效果更强, 已热处理焊缝的辐照硬化效果更弱。

未热处理与已热处理焊缝辐照前后纳米硬度-压入深度曲线如图 12b 所示。结果表明, 辐照前后焊缝中都存在明显的压痕尺寸效应, 即纳米硬度值随着压入深度的增加而减小, 最后纳米硬度值趋于稳定^[21]。在压入深度相同时, 同类焊缝辐照后纳米硬度远高于辐照前, 且无论辐照前还是辐照后, 未热处理焊缝的纳米硬度始终更高, 已热处理焊缝的纳米硬度更低。这表明已热处理焊缝的抗辐照硬化能力更优异, 在辐照前后硬度始终最低, 塑性、韧性最好, 具有更优异的力学性能。离子辐照后, 材料表层中引入大量缺陷, 这些缺陷阻碍了位错线的滑移, 增加了焊缝表面的硬度。同时辐照过程中焊缝中的 C 元素以碳化物 $M_{23}C_6$ (M 为 Cr 或 Fe) 的形式析出^[22], $M_{23}C_6$ 作为辐照增强析出物, 进一步增加了焊缝的表面硬度。因此, 在相同深度下, 辐照后的焊缝表面始终具有更高的硬度。

图 12c 是未热处理与已热处理焊缝辐照前后弹性模量-压入深度曲线。由于材料的均匀程度不一, 且晶粒存在各向异性的原因, 导致曲线不稳定且呈现出周期性波动^[23]。辐照前后未热处理焊缝的弹性模量更高,

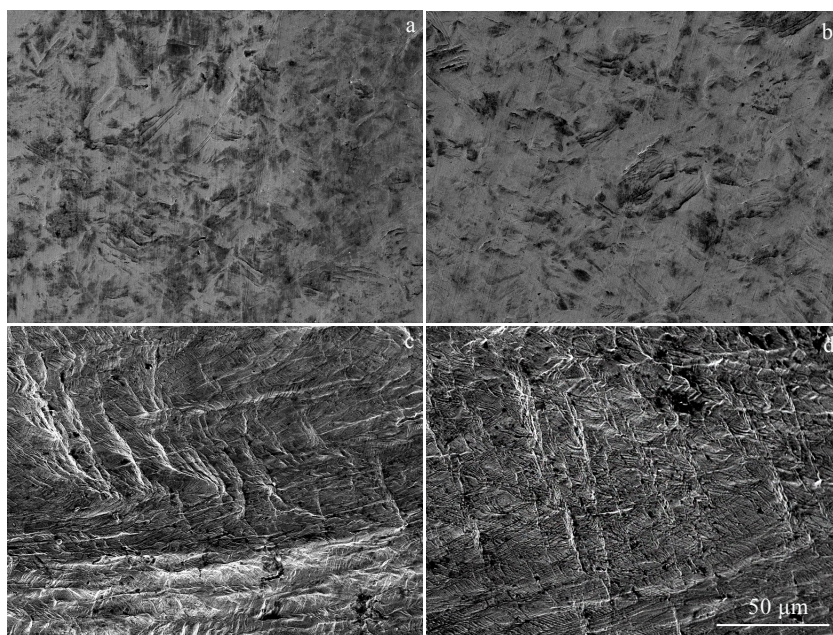


图 11 辐照前后未热处理和已热处理焊缝经拉伸后的表面 SEM 形貌

Fig.11 SEM morphologies of the stretched welds surface without (a, c) and with (b, d) heat treatment before (a, b) and after (c, d) irradiation

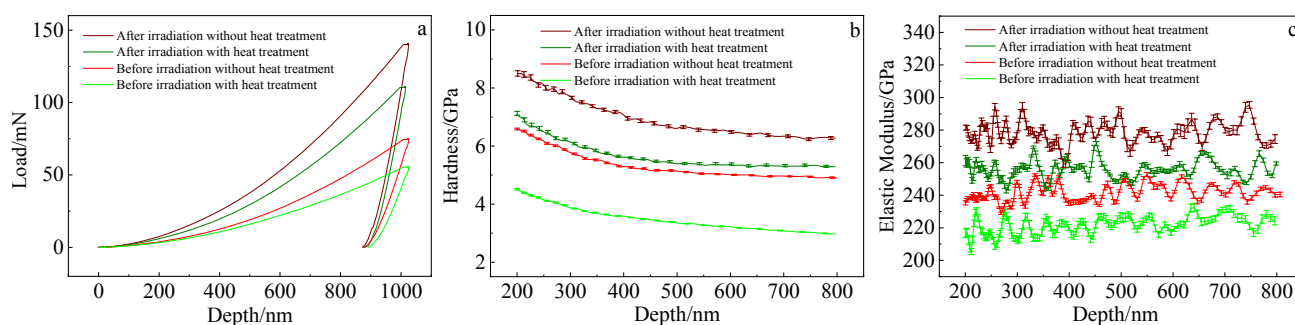


图 12 未热处理和已热处理焊缝辐照前后纳米压痕测试结果

Fig.12 Nano-indentation test results of different welds before and after irradiation: (a) load-depth curves, (b) nano hardness-depth curves, and (c) elastic modulus-depth curves

已热处理焊缝的弹性模量更低。宏观上,弹性模量表示用单向应力状态下应力除以该方向的应变。由于硬度的增加,使辐照后的焊缝产生相同的形变所需的应力大于辐照前的焊缝,所以辐照后的焊缝具有较高的弹性模量。热处理工艺能有效降低焊缝的硬度,使热处理后的焊缝具有较低的弹性模量。微观上,弹性模量表征原子间结合力的大小,反映出材料抵抗弹性形变的能力。焊缝经辐照后,金属内部产生高密度点缺陷,产生点阵畸变,晶体的内能增加,辐照后焊缝的弹性模量升高。由于热处理后的焊缝获得了较小的晶粒组织,降低了点阵畸变程度,晶体的内能增加较少,使热处理后的焊缝具有较低的弹性模量。

辐照可以使金属以 2 种不同的方式产生硬化^[24-25]。辐照可以使一个位错在其滑移面上开始运动所需要的启动应力增加,这种通过造成位错启动阻力增加而使金属硬度增加的方式称为源硬化。当一个位错在其滑移面上移动时,还可能被接近或处在滑移面上经辐照产生的障碍物所阻碍,这种通过阻碍位错继续移动而使金属硬度增加的方式称为摩擦硬化。

源硬化理论认为,一个位错产生运动需要克服的应力就是其中的 Frank-Read 源 (F-R 源) 的去钉扎应力^[26],如图 13 所示。当外加应力增大时,位错线的半径由图 13a 中的 $R=\infty$ 开始减小,减小到最小值 $R=l/2$ 时,此时外加应力 $\sigma=\sigma_{FR}=2Gb/l$ 。当剪应力超过 σ_{FR} 时,

弯曲的位错就会变成图 13c 中的形状, 此时的位错线半径又开始逐渐增大。当弯曲的位错半径继续增大到 O 和 O' 点相遇, 此时符号相反的 2 段位错接触后湮灭消失, 正在逐渐长大的位错线就断开并放出一个新的位错环, 原来的位错线将继续增殖, 形成解扎, 如图 13d 所示。对于辐照后的金属, 之所以会发展出源硬化来, 主要是因为辐照后金属内 F-R 源附近产生了缺陷团, 增大了位错解扎应力。

摩擦硬化理论认为, 析出物会对运动的位错产生阻滞作用^[27]。如果析出物足够稳定, 位错线在析出物

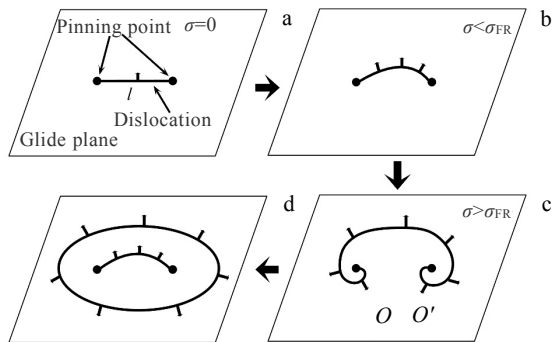


图 13 源硬化过程示意图

Fig.13 Schematic diagram of source hardening process

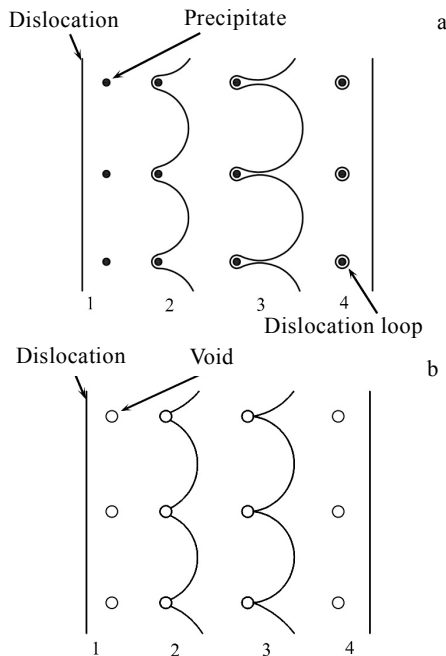


图 14 摩擦硬化过程示意图

Fig.14 Schematic diagram of friction hardening process: (a) dislocation cutting through precipitates; (b) dislocation cutting through voids

的阻滞作用下就会产生弯曲, 当弯曲部分不断增大并相遇时, 符号相反的两段位错就会相互湮灭、复合。在交互作用下, 析出物周围会形成一个小的位错环, 复合后的位错线会继续沿着滑移面运动, 直到遇到下一个障碍物, 该过程如图 14a 所示。一个刃型位错线的张力^[28]为:

$$\Gamma \approx \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (4)$$

式中: R 为晶粒半径, r_c 为位错核半径。

剪切应力可表示为:

$$\sigma_s = \frac{\Gamma}{bR} \quad (5)$$

将式 (4) 代入 (5) 中, 并令 $R=l/2$, l 为障碍物间隔, 则有:

$$\sigma_s \approx \frac{Gb}{2\pi l} \ln\left(\frac{l}{2r_c}\right) \quad (6)$$

考虑障碍物的密度为 N , 位错环的平均直径为 d ,

则有 $l=(Nd)^{\frac{1}{2}}$, 得:

$$\sigma_s = \alpha Gb\sqrt{Nd} \quad (7)$$

式中: $\alpha \approx \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{l}{2r_c}\right)$

当运动的位错被空洞切断时, 空洞本身并不发生变化。位错切过空洞时, 位错线弯曲的弧与空洞表面的切线相垂直, 使位错运动所需要的临界应力与切过共格沉淀物所需要的临界应力完全一致。与位错切过析出物不同, 位错切过空洞之后, 并没有位错环留在空洞周围, 该过程如图 14b 所示。位错线切过空洞的阻力为^[29]:

$$F = \frac{U_v}{R} = \sigma_s bl \quad (8)$$

式中: U_v 为空洞内的弹性应变能, R 为空洞半径, l 为滑移面上空洞的间距。

由于单位体积螺旋位错的弹性能量为:

$$W = \frac{Gb^2}{8\pi^2 r^2} \quad (9)$$

故可得弹性应变能为:

$$U_v = \int_{r_c}^R 4\pi r^2 W dr = \frac{Gb^2}{2\pi} (R - r_c) \approx \frac{Gb^2 R}{2\pi} \quad (10)$$

将式 (8) 代入式 (10), 得:

$$\sigma_s \approx \frac{Gb}{2\pi l} \quad (11)$$

源硬化理论中位错启动时的解扎应力和摩擦硬化中位错切过障碍时所需要的剪切应力, 都与内部障碍物间距 l 成反比^[30]。焊缝金属经离子辐照后, 金属内部产生大量析出物和空洞, 使 l 不断减小, 进而增大

了位错运动的阻力, 使焊缝金属的硬度不断增加。析出物和空洞的形成, 本质上是点缺陷的扩散迁移并聚集成体积较大的缺陷。扩散发生时, 形成的析出物和空洞的体积与参与扩散的点缺陷体积相同, 即:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 K = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (12)$$

因此:

$$r = RK^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

式中: R 为晶粒半径, r 为析出物或空洞的半径, K 为点缺陷的占比。对于析出物, K 与溶质原子的占比和辐照剂量成正比。对于空洞, K 与辐照剂量成正比。

辐照时 2 种焊缝中析出物及空洞在三维空间内的分布和形核概率随机且相同, 即 2 种焊缝中, 相邻两缺陷中心的距离 L 相同。此时满足关系:

$$l = L - 2r \quad (14)$$

将式 (13) 代入式 (14), 得:

$$l = L - 2RK^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

将式 (15) 代入式 (6) 和式 (11), 得:

$$\sigma_s \approx \frac{Gb}{2\pi(L - 2RK^{\frac{1}{3}})} \ln \left(\frac{L - 2RK^{\frac{1}{3}}}{2r_c} \right) \quad (16)$$

$$\sigma_s \approx \frac{Gb}{2\pi(L - 2RK^{\frac{1}{3}})} \quad (17)$$

根据金属的晶粒尺寸, 可计算出位错启动时的解扎应力和位错切过障碍时所需要的剪切应力, 可求出不同晶粒尺寸焊缝在辐照后的硬化程度。2 种焊缝中, 已热处理焊缝中析出物及空洞尺寸最小, 相邻两缺陷边缘的距离最大, 即 l 最大, 使已热处理焊缝中位错切过缺陷所需的应力最小, 辐照后的硬度也最小。

3 结 论

1) 辐照后, 焊缝表面均产生空洞等微观缺陷。已热处理的焊缝晶粒较小、晶界密度较高, 抑制了缺陷团的长大, 使辐照后的焊缝表面粗糙度增量最小, 表面空洞尺寸与内部氦泡尺寸最小, GIXRD 图谱的衍射峰峰位角偏移量和宽化率也最小。

2) 辐照后 2 种焊缝的表面硬度增加。已热处理焊缝经拉伸后表面产生的微裂纹最少, 且无论辐照前及辐照后, 已热处理焊缝表面硬度始终最低, 具有较好的抗辐照硬化能力。

3) 晶粒组织更细小、晶界密度更高的已热处理焊缝具有更优异的抗辐照损伤能力, 在核电生产建设中

可以通过对焊缝进行热处理, 细化晶粒、增加晶界密度, 提高焊缝的抗辐照损伤性能。

参考文献 References

- [1] Wang Wenxuan(王文轩), Lu Guangda(陆光达), Zhang Guikai(张桂凯) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(5): 1314
- [2] Nishiyama Y, Onizawa K, Suzuki M et al. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(16): 4510
- [3] Song Ruokang(宋若康), Zhang Lin(张琳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4141
- [4] Pang L L, Tai P F, Chang H L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 558: 153 357
- [5] Xia L D, Huo X J, Chen H et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(4): 1139
- [6] Xu C, Chen W Y, Chen Y R et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 509: 644
- [7] Chen W Y, Li M M, Kirk M A et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 471: 184
- [8] Gao J, Song P, Huang Y J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 524: 1
- [9] Hong Min(洪敏), Wang Shanlin(王善林), Sun Wenjun(孙文君) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1455
- [10] Kelemen M, Schwarz-Selinger T, Mutzke A et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 555: 153 135
- [11] Huang X C, Feng Y, Dou Y K et al. *Scripta Materialia*[J], 2016, 113: 114
- [12] Bao Hongwei(包宏伟), Li Yan(李燕), Ma Fei(马飞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1100
- [13] Surh M P, Sturgeon J B, Wolfer W G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(2-3): 217
- [14] Fan C C, Annadanam R G S, Shang Z X et al. *Acta Materialia*[J], 2020, 201: 504
- [15] Bai J J, Li J J, Fu C L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153 241
- [16] Lemine O M. *Superlattices and Microstructures*[J], 2009, 45(6): 576
- [17] Bonny G, Konstantinovic M J, Bakaeva A et al. *Acta Materialia*[J], 2020, 198: 1
- [18] Liu Z Y, He B, Qu X et al. *Chinese Physics B*[J], 2019, 28(8): 114
- [19] Tschopp M A, Horstemeyer M F, Gao F et al. *Scripta*

- Materialia*[J], 2011, 64(9): 908
- [20] Fukumoto K, Mabuchi T, Yabuuchi K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153 296
- [21] Mattucci M A, Cherubin I, Changizian P *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 207: 116 702
- [22] Jin S X, Guo L P, Luo F F *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68(2): 138
- [23] Badji R, Chauveau T, Bacroix B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 575: 94
- [24] Murty K L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 270(1-2): 115
- [25] Tanigawa H, Klueh R L, Hashimoto N *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 231
- [26] Xu S Z, Xiong L M, Chen Y P *et al. Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2016, 96: 460
- [27] Jiang S N, Yu C W, Zheng P F *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 544: 152 712
- [28] Guo Liping(郭立平), Luo Fengfeng(罗凤凤), Yu Yanxia(于雁霞). *Dislocation Loops in Irradiated Nuclear Materials*(核材料辐照位错环)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2017: 187
- [29] Frost B R T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1977, 68(1): 124
- [30] Tanimoto H, Mizubayashi H, Teramae N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1994, 211-212: 136

Effect of Heat Treatment on Radiation Damage Resistance of Weld Joint of CLAM Steel

Qiao Yongfeng¹, Lei Yucheng¹, Yao Yiqiang², Zhu Qiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. China General Nuclear Power Corporation, Shenzhen 518000, China)

Abstract: In order to improve the irradiation damage resistance and irradiation hardening resistance of the welds of China low activation martensitic (CLAM) steel, the CLAM steel welds without and with heat treatment exposed to He⁺ with energy of 70 keV to a dose of 1×10^{17} ions/cm² at room temperature were analyzed by AFM, SEM, grazing incident X-ray diffraction (GIXRD), tensile test and nano-indentation techniques. The results show that micro defects such as voids are formed in the two kinds of weld metals after ion irradiation. After heat treatment, the weld of CLAM steel has the characteristics of smaller grain structure and higher grain boundary density, which hinders the mutual aggregation of micro defects. The defects formed in the heat treated weld are distributed more evenly and smaller in size, the weld always has better mechanical properties before and after irradiation. It is a feasible idea and method to refine weld grains through heat treatment process for improving the resistant ability of weld irradiation damage and irradiation hardening.

Key words: CLAM steel; irradiation damage; irradiation hardening; nano-indentation

Corresponding author: Lei Yucheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88780190, E-mail: yclei@ujs.edu.cn