

调质处理对 CLAM 钢焊缝抗辐照性能的影响

雷玉成¹, 刘丹¹, 姚奕强², 丁祥彬², 朱强¹

(1. 江苏大学, 镇江, 212013; 2. 中广核研究院有限公司, 深圳, 518000)

摘要: 焊接是聚变堆包层装配的重要手段, 开展焊缝的离子辐照效应研究对于提高核反应堆核心部件的使用寿命具有重要意义. 为对比研究中国低活化马氏体钢 (China low activation martensitic, CLAM) 焊态焊缝和调质处理焊缝的离子辐照效应, 试验采用 150 keV 的 He⁺ 在室温下对 CLAM 钢焊缝进行离子辐照. 利用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和连续刚度纳米压痕技术 (continuous stiffness measurement, CSM) 等检测方法研究两种状态的焊缝辐照前后晶体结构和力学性能的变化. 结果表明, 在 15 dpa 辐照剂量下, 焊缝均出现了衍射峰的半峰宽宽化和衍射角向小角度偏移, 以及焊态焊缝的衍射峰强度降低; 焊缝的力学性能均有明显的辐照硬化和弹性模量降低. 但与焊态焊缝相比, 调质处理后焊缝的辐照效应相对较弱, 说明调质处理可以有效提高 CLAM 钢焊缝的抗辐照性能.

关键词: CLAM 钢焊缝; He⁺ 辐照; XRD 测试; 纳米压痕技术; 辐照损伤

中图分类号: TG 441.8

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20200528001

0 序言

能源是人类社会赖以生存和发展的基础, 核能作为储量丰富、低污染、高效率的能源而备受关注^[1]. 包层是核聚变堆中置于真空室面对等离子体的屏蔽层, 需承受 14.1 MeV 高能中子辐照产生的离位损伤 (超过 100 dpa). 此外核嬗变反应 (n,α)、(n,p) 所产生的氢和氦也将会在材料中迁移和积累, 影响材料的微观组织和性能.

为提高聚变堆材料的耐高温、耐腐蚀、抗辐照性能, 其他国家在 20 世纪 80 年代开始聚变堆包层结构低活化铁素体/马氏体钢 (reduced activation ferritic/martensitic, RAFM) 钢的研发, 包括欧洲的 Eurofer97、日本的 F82H 和 JLF-1、美国的 9Cr-2WVTa^[2] 等. RAFM 钢因其良好的力学性能、抗辐照肿胀特性以及相对成熟的工业技术基础, 被普遍认为是未来聚变示范堆和第一座核聚变电站的首选结构材料. 中国低活化马氏体 (CLAM) 钢是具有中国自主知识产权的一种 RAFM 钢, 成为世界三大抗辐照低活化钢之一^[3]. 焊接是聚变堆包层装配的重要手段, 而焊缝是薄弱区域^[4], 提高焊缝质量有重要意义.

现有的研究主要是针对 CLAM 钢母材辐照后微观结构和力学性能的变化^[5-6]. 在微观结构方面^[5-7], 主要探讨了辐照后产生的晶界偏析以及辐照缺陷, 发现含 Cr 碳化物随着辐照剂量的增加而增加, 且易在晶界处析出. He⁺ 辐照后, 单一型的空位团会长大成空洞缺陷, 而 V-He 复合体捕获 He 原子或空位型缺陷来促进气泡的形核与长大. 在力学性能方面^[8], 发现随着辐照损伤量的增加, 辐照硬化的效果更明显, 但最后会达到饱和值. 而关于 CLAM 钢焊缝经离子辐照后微观结构以及力学性能的变化研究鲜有报道. 文中将对对比研究 CLAM 钢焊态焊缝和调质处理焊缝经 He⁺ 辐照后材料内部晶体结构以及力学性能的变化.

1 试验方法

1.1 样品制备和离子辐照

试验所用的 CLAM 钢是由中国科学院核能安全技术研究所 FDS 团队提供的, 炉批号: HEAT-1506, 材料的化学成分见表 1.

对 5 mm 厚的试件开 60° V 形坡口, 并用无水乙醇和丙酮进行焊前坡口清理. 采用 TIG 对试板进行焊接, 焊接参数如表 2 所示. 为改善焊接接头的组织和性能, 有效消除焊接变形, 对部分试板进行了焊后调质处理^[9] (980 °C/0.5 h 淬火 (水冷) + 760 °C/

表 1 CLAM 钢的化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of CLAM steel

C	Cr	W	V	Mn	Ta	Ni	Si	S	P	Fe
0.12	8.9	1.44	0.20	0.35	0.15	0.02	0.08	0.003	<0.0005	余量

表 2 CLAM 钢焊接参数
Table 2 Welding parameters of CLAM steel

焊层	焊接电流 <i>I/A</i>	焊接电压 <i>U/V</i>	焊接速度 <i>v/(mm·s⁻¹)</i>	氩气流量 <i>q/(L·min⁻¹)</i>
打底焊	120			
盖面焊	125	12	1	10

2 h 回火 (空冷)). 最后在试板的焊缝区切下尺寸为 10 mm × 8 mm × 2 mm 的试样, 进行表面抛光留以离子辐照.

离子辐照试验在武汉大学 LC16B 特种离子注入机中完成, 样品通过专用夹具放置在辐照靶室中, 辐照温度为室温, 辐照能量为 150 keV, 辐照剂量为 3.5×10^{17} ions/cm², 经计算得出辐照时间约为 6 h. 图 1 为采用 SRIM2013 程序计算的氦浓度分布和采用 Kinchin-Pease 模型^[10] 计算的 0~800 nm 区域的辐照损伤分布, 由图 1a 可知氦浓度峰值约 420~450 nm 处, 图 1b 中辐照损伤峰值约 380 nm 处, 损伤量为 15 dpa.

1.2 XRD 测试

为研究 CLAM 钢焊缝辐照前后晶体结构的变化, 对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试, 测试仪器为 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪, 入射线为 Cu-K α , 加速电压 40 V, 扫描步距为 0.02°, 扫描角度为 10°~120°, 扫描速度为 4°/min, 采用连续扫描方式.

1.3 纳米压痕硬度测试

离子辐照损伤层只有几百个纳米, 常规的硬度测量方法难以进行辐照效应表征. Oliver 等人^[11-12] 提出了一种基于纳米尺度的测量方法, 即纳米压痕技术, 可以有效地表征样品辐照区硬度和弹性模量的变化. 测试仪器为 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪, 采用 Berkovich 压头和载荷分辨率为 50 nN. 试验采用 CSM 连续刚度测试, 每个样品选取了 8 个测试点, 每点的最大压入深度为 1 000 nm, 样品的泊松比取 0.25.

采用 Nix-Gao 模型^[13] 和扩展薄膜/基体模型的方法分析数据, 即对数据处理得到一个 H^2 为纵轴, $1/h$ 为横轴的曲线, 曲线在纵轴的截距为材料近表

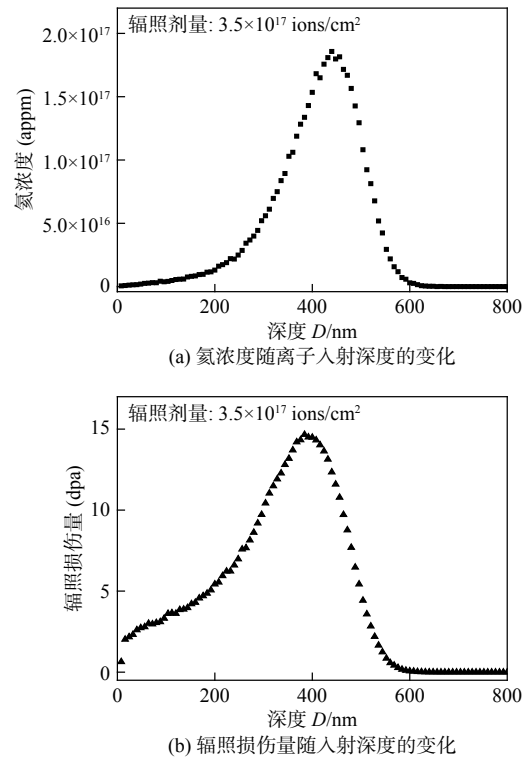


图 1 注入的氦浓度分布和辐照损伤量分布

Fig. 1 Distribution of injection helium concentration and radiation damage. (a) helium concentration dependence of depth; (b) irradiation damage dependence of depth

层的真实硬度值 H_0 . 图 2 描述了纳米压痕压头压入被辐照材料的过程, 其中 t_0 为辐照层厚度; d 为压痕对角线长度; θ 为压头锥面与样品表面之间的夹角; h 为压痕深度; A 为总的投影面积 ($A = A_s + A_l$).

分析模型可描述为

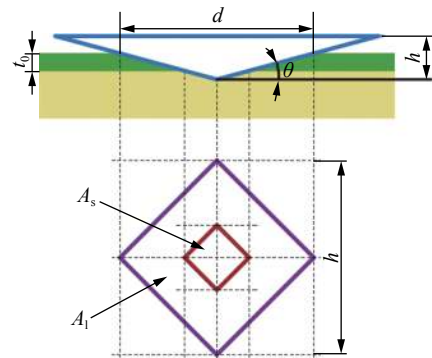


图 2 压头压入材料的剖面图和压头的俯视投影图
Fig. 2 Cross section and top view of indenter

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

为了直观地获得材料近表层辐照损伤区的硬度,将式(1)转换为

$$H^2 = H_0^2 \left(1 + \frac{h^*}{h}\right) \quad (2)$$

式中: H 是硬度, H_0 是材料近表层真实的硬度值, h^* 是依赖于材料和压头形状的特征尺寸长度。

图 3 为载荷—位移曲线,其中 h_{max} 为位移最大值, h_r 为残留压痕深度,鉴于压头并不是完全刚性的,引进了等效弹性量 E_r ,其可由卸载曲线得到

$$S = \left. \frac{dP_u}{dh} \right|_{h=h_{max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

即

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (4)$$

最后得到被测材料的弹性模量 E 为

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5)$$

式中: E_i , ν_i 分别为压头的弹性模量与泊松比; E , ν 分别为被测材料的弹性模量与泊松比; β 为与压头形状相关的常数。

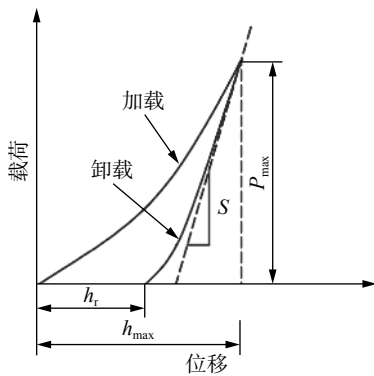


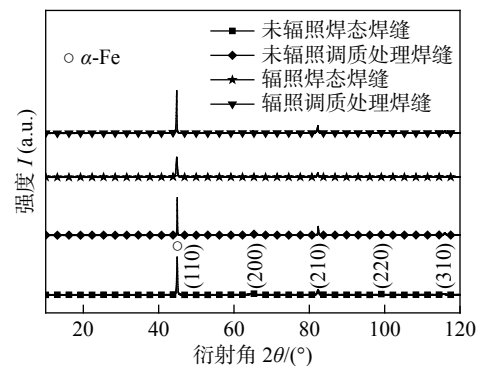
图 3 典型的载荷—位移曲线
Fig. 3 A typical load-displacement curve

2 试验结果与讨论

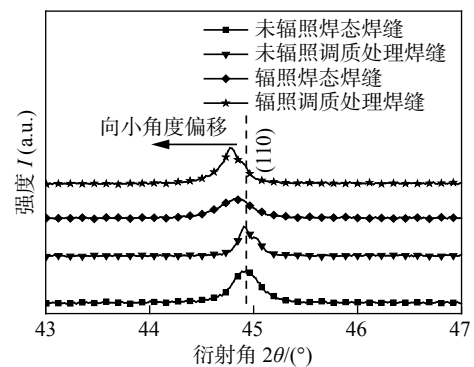
2.1 XRD 结果分析

图 4 为 CLAM 钢焊缝辐照前后的衍射光谱图,由图 4a 可以看出 CLAM 钢焊缝经 He^+ 辐照后没有发生相变,也没有新相产生,辐照前后均由单一的 $\alpha\text{-Fe}$ 相组成.图 4b 为 CLAM 钢焊缝辐照前后 (110) 面衍射峰的变化,并对其进行了统计,结果如表 3 所示.由表 3 可知辐照前后调质处理焊缝的

衍射峰强度均比焊态的高,半峰宽都相对较小,主要是因为焊缝经调质处理后晶粒较规则,结晶程度较好.此外,焊态焊缝经辐照后主衍射峰发生明显宽化,峰的强度明显下降.原因在于高能粒子辐照会在材料中引入高密度的空位等点缺陷,其在三维空间进一步演化聚集形成团聚簇,产生空洞,如图 5 所示,引起体积膨胀^[14-15],造成晶粒范围内微观应变,从而形成内应力. Lemine^[16] 曾提到晶格中内应力的增加会导致衍射峰宽化和强度降低.对图 5 中的空洞的尺寸和分布进行统计,发现辐照后焊态焊缝中空洞的平均尺寸约 3.1 nm,单位面积空洞数约 $2.18 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$,而调质处理焊缝空洞平均尺寸约 1.9 nm,单位面积空洞数约 $1.19 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$,对比得出调质处理后焊缝所产生的空洞尺寸和分布相对于焊态焊缝小很多,这与空洞产生的微观应变值的变化趋势是相吻合的,如图 6 所示.因此调质处理焊缝的半峰宽的宽化率显著低于焊态焊缝,且其衍射峰的强度在辐照后未出现下降,反而由于调质处理后焊缝表层晶粒细化,参与衍射的晶粒数增加致使衍射峰强度略有提高。



(a) 焊态焊缝和调质处理焊缝辐照前后的衍射光谱图



(b) 焊态焊缝和调质处理焊缝 (110) 晶面的衍射光谱图

图 4 CLAM 钢焊缝辐照前后的衍射光谱图

Fig. 4 The diffraction spectra of CLAM weld before and after irradiation. (a) diffraction spectra of CLAM weld; (b) diffraction spectra of main diffraction peak

表 3 XRD 统计获得的 CLAM 钢焊缝辐照前后衍射峰的变化

Table 3 The changes of diffraction peak of CLAM steel weld before and after irradiation were obtained by XRD

样品		半峰宽 $w/(\circ)$	宽化率 $\lambda(\%)$	强度 $I(\text{a. u.})$	衍射角 $2\theta/(\circ)$	峰的偏移 $\delta/(\circ)$
焊态焊缝	未辐照	0.252	43.3	1064	44.944	小角度偏移 0.154
	辐照	0.361		596	44.790	
调质处理焊缝	未辐照	0.146	28.1	1086	44.927	小角度偏移 0.118
	辐照	0.187		1199	44.809	

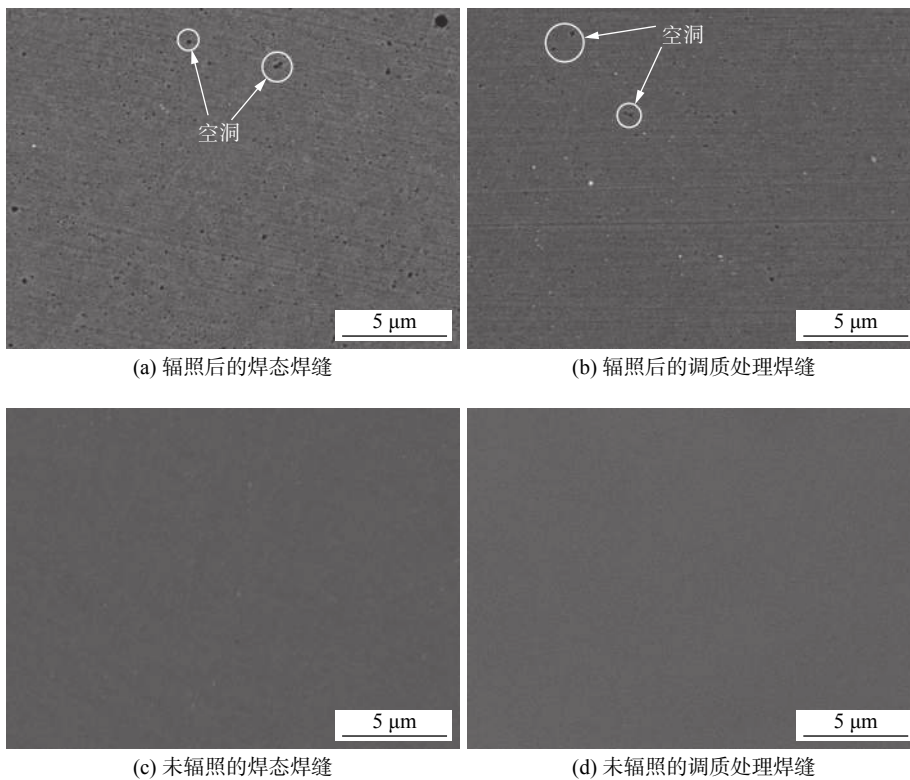


图 5 CLAM 钢焊缝辐照前后表面形貌扫描图

Fig. 5 Scanned surface morphology of the weld after irradiation of CLAM steel welds. (a) irradiated as welded weld; (b) irradiated tempered weld; (c) unirradiated as welded weld; (d) unirradiated tempered weld

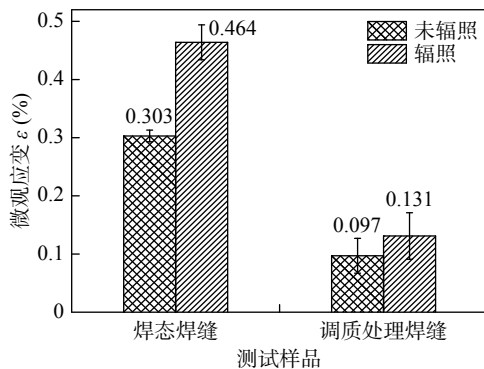


图 6 CLAM 钢焊缝辐照前后微观应变的变化

Fig. 6 Changes in the microscopic strain of CLAM steel welds before and after irradiation

由图 4b 可以看出焊缝经辐照后衍射峰出现了明显的向小角度偏移, 由表 3 统计, 焊态焊缝偏移了 0.154° , 调质处理后焊缝偏移了 0.118° , 调质处理后的焊缝偏移角度相对较小. 原因在于大剂量氦离子 (15 dpa) 的级联碰撞, 会导致辐照点缺陷 (空位) 数量急剧增加, 空位的聚集长大会导致晶面的坍塌而造成晶面间距的增加^[17]. 由布拉格方程知, 晶面间距与衍射角度成反比例关系, 因此衍射角向小角度偏移. 而焊缝经调质处理后马氏体板条发生了多边形碎化, 形成亚稳的位错亚晶界, 亚晶界可以俘获辐照产生的点缺陷, 加速空位与间隙原子的复合, 从而能有效地降低辐照缺陷的积聚, 在

一定程度上抑制辐照损伤^[18-19], 使得辐照后衍射角偏移程度较小.

2.2 纳米压痕测试分析

2.2.1 纳米硬度

由于反压痕尺寸效应(硬度随着压痕深度的增加而增加)以及材料表面缺陷对一开始纳米压痕测试的影响, 所以压痕深度小于 100 nm 的数据不参与计算分析, 选取 8 个测试点的平均值进行作图.

图 7 是载荷—压入深度变化曲线, 由图可见, 在同样大小的加载条件下, 未经离子辐照的调质处理焊缝压入深度最深, 而经离子辐照的焊态焊缝压入深度则较浅. 经 He⁺ 辐照后, 两种焊缝均出现了最大载荷的提高, 焊态焊缝由 106.98 mN 升高至 132.56 mN, 升高了 25.58 mN; 调质处理焊缝由 69.24 mN 升高至 87.16 mN, 升高了 17.92 mN. 每条曲线都呈现了一个个小台阶型的波动, 焊态焊缝辐照前后都较明显, 这是因为材料内部的大量位错, 位错的滑移使得载荷变化很小的情况下, 压入深度就有了比较可观的变化.

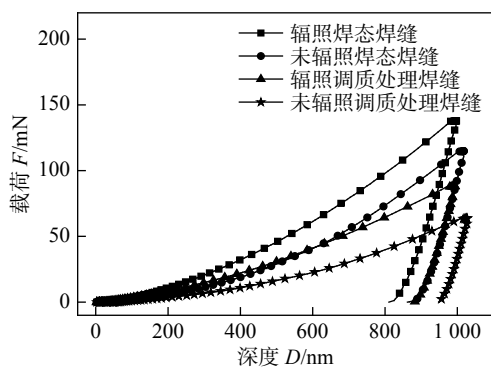
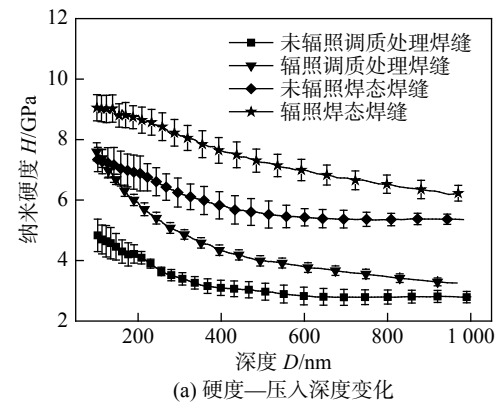


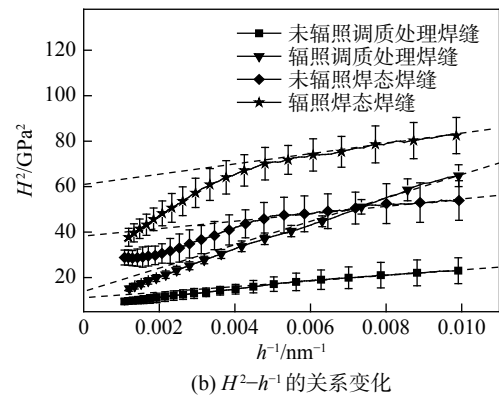
图 7 CLAM 钢焊缝辐照后载荷随压入深度的变化
Fig. 7 The change of the irradiation load of CLAM steel weld with the pressing depth

图 8a 是硬度—压入深度变化曲线, 由图可见, 当压痕深度大于 100 nm 时, 压痕尺寸效应(硬度值随着压痕深度的增加而减小)非常明显, 两种焊缝均产生辐照硬化. 图 8b 为 H^2-h^{-1} 曲线, 发现调质处理后焊缝保持较好的线性, 主要是因为调质处理可以使焊接变形得到有效恢复. 利用式 (2), 对图 8b 中的近表层数据进行线性拟合, 如虚线所示, 统计出辐照后的真实硬度值 H_0 , 如图 9 所示, 对比得到调质处理焊缝的辐照硬化明显低于焊态焊缝. He⁺ 注入材料引起辐照硬化有两个原因: 一是离子辐照后, 在材料表层中引入了大量的缺陷(空位、间隙原子)或尺寸很小的缺陷团, 阻碍位错运动, 起到

了硬化作用. 二是氦和空位结合生长成的氦泡, 钉扎位错, 阻碍位错运动, 从而增加材料的硬度^[20]. 而 CLAM 钢焊缝在调质处理过程中马氏体板条间的 C 元素以 $M_{23}C_6$ 型碳化物的形式析出, 弥散分布在基体中, 这些弥散相界面可以俘获点缺陷和 He 原子, 增强 Frenkel 对的复合, 从而有抗辐照硬化的能力^[21].



(a) 硬度—压入深度变化



(b) H^2-h^{-1} 的关系变化

图 8 CLAM 钢焊缝辐照前后硬度随压入深度变化
Fig. 8 The changing hardness of CLAM steel welds with depth before and after irradiation. (a) hardness dependence of depth; (b) H^2 dependence of h^{-1}

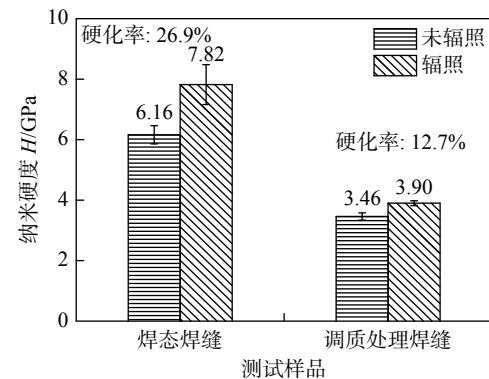


图 9 辐照前后焊缝的硬度比较
Fig. 9 Comparison of weld hardness before and after irradiation

2.2.2 弹性模量

图 10a 是弹性模量—压入深度变化曲线, 由于

材料的均匀程度不一, 导致曲线不稳定且呈周期性波动. 由图 10b 统计得到辐照后焊态焊缝的弹性模量由 261.57 GPa 下降到 220.10 GPa, 调质处理焊缝由 256.3 GPa 下降到 223.4 GPa, 对比得出调质处理后弹性模量下降较少. 弹性模量微观上是表征原子间结合力(能量)的大小, 反映的是材料抵抗弹性变形的能力. 材料经离子辐照后会产生高密度的空位和间隙原子等点缺陷, 这些缺陷会使周围的原子的自由膨胀和收缩受到限制, 造成点阵畸变. 而畸变会使晶体的内能增加, 原子处于热力学不稳定状态, 活动能力增加, 从而导致表征晶体中原子间结合力的弹性模量降低^[22]. 而焊缝经调质处理后, 能减少辐照产生的点缺陷, 从而降低了弹性模量的减少量.

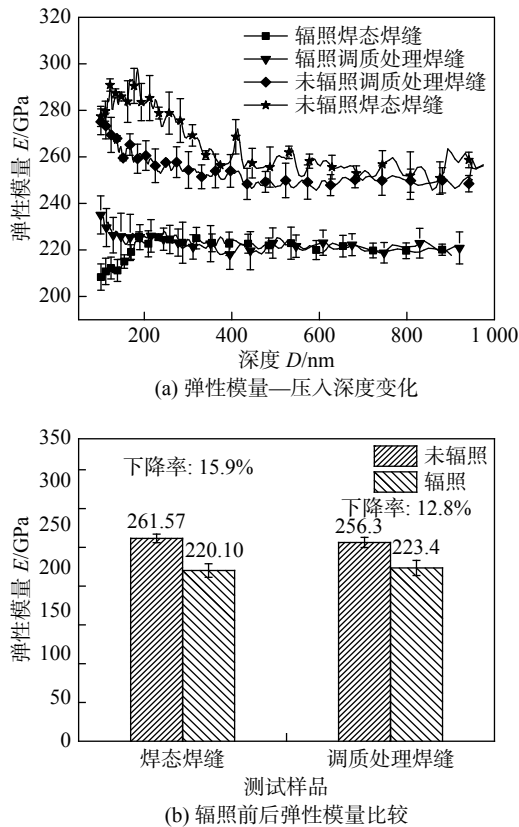


图 10 CLAM 钢焊缝辐照前后弹性模量的变化

Fig. 10 Changes of CLAM steel welds before and after irradiation. (a) elastic modulus dependence of depth; (b) comparison of elastic modulus

3 结论

(1) 在晶体结构方面, 辐照后 CLAM 钢焊态焊缝和调质处理焊缝的衍射峰宽化率分别为 43.3%, 28.1%, 而衍射角分别向小角度偏移了 0.154° , 0.118° ,

焊态焊缝的衍射峰强度大幅下降.

(2) 在力学性能方面, 辐照后 CLAM 钢焊态焊缝和调质处理焊缝的硬化率分别为 26.9% 和 12.7%, 弹性模量的下降率为 15.9% 和 12.8%.

(3) 调质处理焊缝经离子辐照后, 其衍射峰的宽化率较低, 向小角度偏移量较小, 且辐照硬化量和弹性模量下降量都相对较小, 说明调质处理可以有效地提高焊缝的抗辐照性能.

参考文献

- [1] Holdren J P. Fusion energy in context: Its fitness for the long term[J]. Science, 1978, 200: 168 – 180.
- [2] 黄群英, 郁金楠, 万发荣, 等. 聚变堆低活化马氏体钢的发展 [J]. 核科学与工程, 2004, 24(1): 56 – 64.
- [3] Huang Qunying, Yu Jinnan, Wan Farong, *et al.* The development of low activation martensitic steels for fusion reactor[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2004, 24(1): 56 – 64.
- [4] Abdou M A, Morley N B, Molentsev S, *et al.* Blanket/first wall challenges and required R&D on the pathway to DEMO[J]. Fusion Engineering and Design, 2015, 100: 2 – 43.
- [5] Ramu Murugan, Prabhu Venugopal, Thyla Pudukkarai Ramaswami, *et al.* Studies on the effect of weld defect on the fatigue behavior of welded structures[J]. China Welding, 2018, 27(1): 53 – 59.
- [6] Xin Y, Qiu J, Ju X, *et al.* Microstructural evolution of the China Low Activation Martensitic (CLAM) steel irradiated by H and He ion beams[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009, 267(18): 3166 – 3169.
- [7] Liu P P, Zhao M Z, Zhu Y M, *et al.* Effects of carbide precipitate on the mechanical properties and irradiation behavior of the low activation martensitic steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 579: 599 – 605.
- [8] Liu P P, Zhan Q, Fu Z Y, *et al.* Surface and internal microstructure damage of He-ion-irradiated CLAM steel studied by cross-sectional transmission electron microscopy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 859 – 864.
- [9] Jiang Siben, Peng Lei, Ge Hongen, *et al.* He and H irradiation effects on the nanoindentation hardness of CLAM steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455(1-3): 335 – 338.
- [10] 胡杰, 姜志忠, 黄继华, 等. 热处理工艺对 CLAM 钢电子束焊缝显微组织与冲击韧性的影响 [J]. 焊接学报, 2012, 33(11): 67 – 71.
- [11] Hu Jie, Jiang Zhizhong, Huang Jihua, *et al.* Effect of heat treatment on microstructure and impact toughness of CLAM steel electron beam weld[J]. Transactions of the China Welding Institu-

- tion, 2012, 33(11): 67 – 71.
- [10] Stoller R E, Toloczko M B, Was G S, *et al.* On the use of SRIM for computing radiation damage exposure[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013, 310: 75 – 80.
- [11] Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(1): 3 – 20.
- [12] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 6(7): 1564 – 1583.
- [13] Nix William D, Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1998, 46(3): 411 – 425.
- [14] Lee E H, Mansur L K. Relationships between phase stability and void swelling in Fe-Cr-Ni alloys during irradiation[J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(7): 1977 – 1986.
- [15] Stubbins J F, Garner F A. Swelling and microstructure of high purity nickel irradiated with fast neutrons in EBR-II[J]. Journal of Nuclear Materials, 1992, 191-194: 1295 – 1299.
- [16] Lemine O M. Microstructural characterisation of nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR[J]. Superlattices and Microstructures, 2009, 45(6): 576 – 582.
- [17] Wan H, Si N C, Chen M K. Strain and structure order variation of pure aluminum due to helium irradiation[J]. RSC Advances, 2016, 5: 75390 – 75394.
- [18] Bringa E M, Monk J D, Caro A, *et al.* Are nanoporous materials radiation resistant[J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3351 – 3355.
- [19] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, *et al.* An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Materialia, 2002, 50(18): 4603 – 4616.
- [20] Ullmaier H. The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials[J]. Nuclear Fusion, 1984, 24(8): 1039 – 1083.
- [21] Kim I, Hunn J, Hashimoto N. Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe ion irradiation with simultaneous helium injection[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000(250): 264 – 274.
- [22] 于忠奇, 李雪春, 崔有山, 等. 塑性变形中晶体缺陷的变化对材料弹性模量的影响 [C]//2002 年中国机械工程学会年会. 制造业与未来中国——2002 年中国机械工程学会年会论文集. 北京: 机械工业出版社, 2002: 122 – 125.
- Yu Zhongqi, Li Xuechun, Cui Youshan, *et al.* Influence of crystal defect on elastic modulus of material during plastic deformation[C]//Annual meeting of China Mechanical Engineering Society in 2002. Manufacturing and the Future of China-Proceedings of the Annual meeting of the China Society of Mechanical Engineering in 2002. Beijing: China Machine Press, 2002: 122 – 125.

第一作者简介: 雷玉成, 1962 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为先进连接方法、焊接过程控制和模拟。发表论文 150 余篇。Email: yulei@ujs.edu.cn.

(编辑: 周珍珍)