

304 奥氏体不锈钢离子辐照后超显微硬度和微结构变化

Micro-hardness and Micro-structure Changes of 304 Austenitic Stainless Steel after High Energy Ion Irradiation

李红梅¹, 杨 武², 蔡 旭¹

(1 上海交通大学 材料学院, 上海 200030; 2 上海材料研究所, 上海 200437)

LI Hong-mei¹, YANG Wu², CAI Xun¹

(1 Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2 Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

摘要: 对 304 奥氏体不锈钢进行固溶处理及随后的铁离子和氦离子辐照, 并对三种处理试样进行超显微硬度测量和透射电镜下微观组织的观察。结果发现, 相同的辐照能量和剂量下, 两种离子辐照的硬化效果和微结构有较大的差异。铁离子辐照后试样的较浅层的硬化效果更显著, 氦离子辐照后试样的较深层硬化效果更高些; 铁离子辐照后试样表层辐照缺陷主要由高密度位错和位错缠结构成, 氦离子辐照后表层辐照缺陷主要由细小致密的黑斑构成。

关键词: 304 不锈钢; 离子辐照; 硬度; 微结构

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)07-0011-04

Abstract: 304 austenitic stainless steel was annealed and irradiated by Fe^+ or He^+ ions. Micro-hardness of three-kind specimens was measured and their micro-structures were observed with transmission electron microscope (TEM). The results showed that the hardening effect and micro-structure of irradiated specimen were different although the energy and dose of Fe^+ ions were as same as the energy and dose of He^+ ions. The specimen irradiated by Fe^+ ions exhibited higher hardness in the place near the surface and specimen irradiated by He^+ ions showed higher hardness in deeper surface layer. Dislocation and dislocation tangles could be observed for specimen irradiated by Fe^+ ions while very small black dot can be seen for specimen irradiated by He^+ ions.

Key words: 304 stainless steel; ion irradiation; micro-hardness; micro-structure

304 奥氏体不锈钢因具有良好的力学性能, 在核电工业中得到较广泛的应用。但是核反应堆这一特殊的服役环境给材料造成的辐照损伤和对性能的影响已日益引起人们的关注。300 系列不锈钢在此环境下服役过程中会出现的应力腐蚀破裂 (SCC) 现象, 由于辐照促进应力腐蚀破裂 (IASCC) 与其它因素 (如材料、环境、应力状态等) 相互间作用复杂, 还由于 IASCC 研究的耗时长、耗费大、实验实施难等特点, 所以对其萌生、扩展直至破断整个过程的规律尚缺乏深入的和统一的认识^[1-3]。

辐照模拟研究由于具有周期短、效率高、耗费低且实验方案容易实施等特点, 所以近年 IASCC 辐照模拟研究正在国外逐步掀起。该方法采用其它粒子如电子、质子或离子辐照, 模拟中子辐照。奥氏体不锈钢的辐照模拟实验研究虽已取得不少进展, 但许多理论问

题还在进一步的探讨之中^[4-6]。

本研究以 304 奥氏体不锈钢为研究对象, 经高能 Fe^+ 或 He^+ 离子辐照, 随后对受辐照薄层的硬化程度进行测试比较, 结合对试样近表层微观结构的观察, 比较铁离子辐照和氦离子辐照对辐照硬化和微结构影响的差异, 并进一步从原理上进行分析。

1 实验方法

1.1 样品准备

将 304 不锈钢薄板 (成分见表 1) 线切割成 10mm × 10mm 的方片, 试样表面先用砂纸磨光, 随后封装于石英管中 (抽真空至 1.33Pa), 经 1050℃ 固溶处理, 再经电化学抛光后留待辐照用。离子辐照在中国科学院半导体研究所自制的离子辐照机进行。具体的辐照条件是: He^+ 离子辐照能量是 500keV, 离子束束流是

60μA, 剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$; Fe^+ 离子的辐照能量是 500keV, 离子束束流是 20μA, 剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 。经计算^[7], He^+ 离子的辐照损伤速率是 $5 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$, 损伤量是 36dpa; Fe^+ 离子的辐照损伤速率是 $1 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$, 损伤量是 16dpa。

表 1 实验用 304 奥氏体不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of austenitic stainless steel in test

Element	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	P	Fe
Mass fraction/ %	18.33	8.49	1.08	0.54	0.066	0.009	0.024	Bal

1.2 超显微硬度测试

辐照后试样表面薄层的显微硬度用 Fischerscope H 100VP 微力学探针测试, 载荷最大值选为 20mN, 保

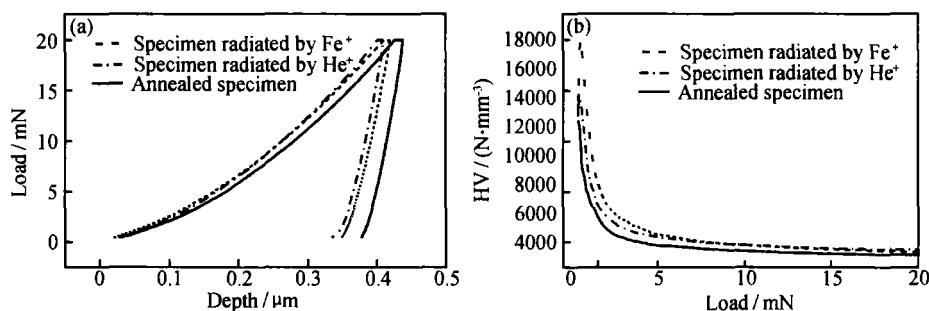


图 1 试样的超显微硬度曲线 (a) 载荷-压入深度变化曲线; (b) 载荷-硬度变化曲线

Fig. 1 Micro hardness curves of specimens (a) load depth curves; (b) load hardness curves

图 1a 是载荷-压入深度变化曲线。由图 1a 可见, 未经离子辐照的试样在同样大小的受载和卸载条件下, 压入深度最深, 而经离子辐照的试样压入深度则较浅。仔细比较该加载载荷-压入深度曲线可发现, 载荷从初始值至 7.5mN 段, 经铁离子辐照的试样的压入深度较经氦离子辐照的试样的深度浅些, 载荷在 7.5~12.5mN 段, 两种离子辐照试样的深度几乎相同。载荷从 12.5mN 上升至 20mN, 经铁离子辐照的试样压入深度小于经氦离子辐照的试样压入深度, 且差异随载荷增加更趋显著。在随后的保载过程和载荷下降过程中, 经氦离子辐照试样的压入深度都大于经铁离子辐照的试样压入深度。

图 1b 是载荷-硬度变化曲线。此图由图 1a 通过计算转换得到。由图 1b 可见, 初始载荷下, 未经离子辐照的试样硬度最低, 经铁和氦离子辐照的试样硬度稍高, 且两者间无明显差异, 载荷继续增至 7.5mN 段, 经铁离子辐照试样的硬度保持最高, 硬化效应显著, 而经氦离子辐照的试样的硬度次之, 未经离子辐照的试样的硬度最低。在 12.5~20mN 段, 经铁离子辐照的

载 5s, 随后卸载。在试样表面或辐照表面随机测得 10 个数据点, 取其平均值, 最后得到该试样的硬度曲线。

1.3 透射电镜观察

由于本实验离子辐照后试样的损伤层很薄, 且集中在试样的较表层, 所以本实验在制作透射电镜观察样品的时候, 主要采用从非辐照面向辐照面单向减薄、保留辐照表层的方法; 实验所用透射电镜型号是 HITACHI 800(175kV)。

2 实验结果

本研究共测得固溶试样、经氦离子和铁离子辐照试样两组曲线, 每组各三条, 见图 1。

试样的硬度渐渐低于经氦离子辐照的试样硬度, 但仍然高于未经离子辐照的试样的硬度。

以上结果显示离子辐照的硬化效应明显。结合比较离子辐照的实验条件可发现, 铁离子和氦离子的辐照能量和剂量虽然相同, 但铁离子辐照的硬化效应较氦离子辐照的试样更显著, 但硬化效应沿入射方向向基体内部扩散的层深较浅。

图 2 是固溶态试样透射电镜照片。图 2a 显示基体组织有不同位向晶粒组成, 晶粒内部有少量的粒状的碳化物或其它类型的化合物, 放大倍数更高些(图 2b), 可观察到数条位错线。

图 3 是经铁离子辐照试样的透射电镜照片。图 3a 与图 2a 比较后可发现, 经铁离子辐照的试样晶粒内部出现了较高密度的位错, 并有少量尺寸较大的黑斑(0.05~0.15μm 不等); 图 3b 显示, 晶粒内较白亮的部分可见不同长短的位错线和极细小的斑点, 黑斑的核心部分可见位错相互缠结的痕迹, 黑斑的外缘可见环型位错和向外发散的位错线; 图 3c 显示尺寸较大的空洞和有一定方向性的短小的位错。

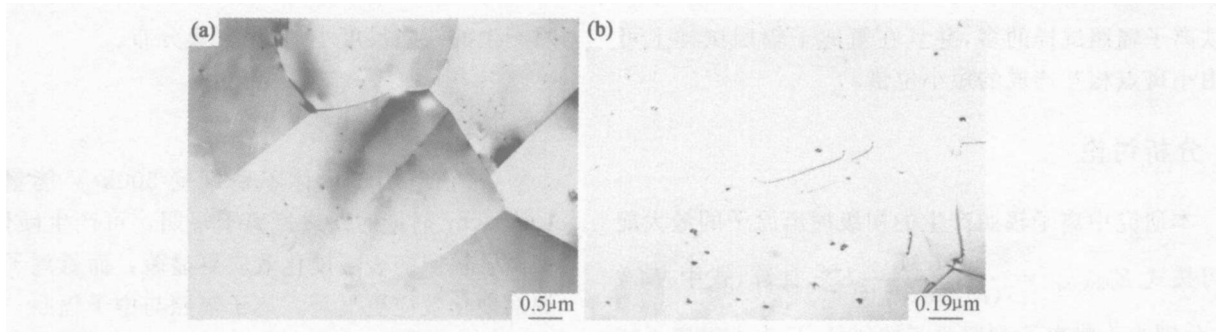


图 2 固溶处理试样的透射电镜照片
(a) 固溶处理试样多晶形貌; (b) 固溶处理试样晶内少量位错和化合物形貌

Fig. 2 TEM for annealed specimen

(a) grains feature for annealed specimen; (b) dislocations and compounds in grain for annealed specimen

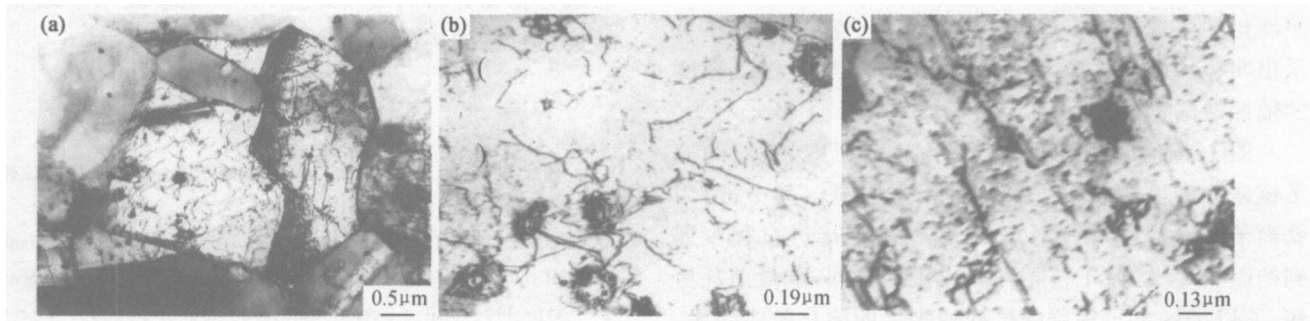


图 3 经铁离子辐照试样的透射电镜照片

(a) 铁离子辐照试样晶内出现大量位错; (b) 铁离子辐照试样晶内位错缠结; (c) 铁离子辐照试样晶内位错高倍像

Fig. 3 TEM for specimen irradiated by Fe^+

(a) large amount of dislocations in grain for specimen irradiated by Fe^+ ; (b) dislocation tangle for specimen irradiated by Fe^+ ; (c) dislocation graph magnified larger for specimen irradiated by Fe^+

图 4 是氦离子辐照试样的透射电镜像, 图 4a 与图 3 a 比较可见, 氦离子辐照后, 个别晶粒仅局部区域内

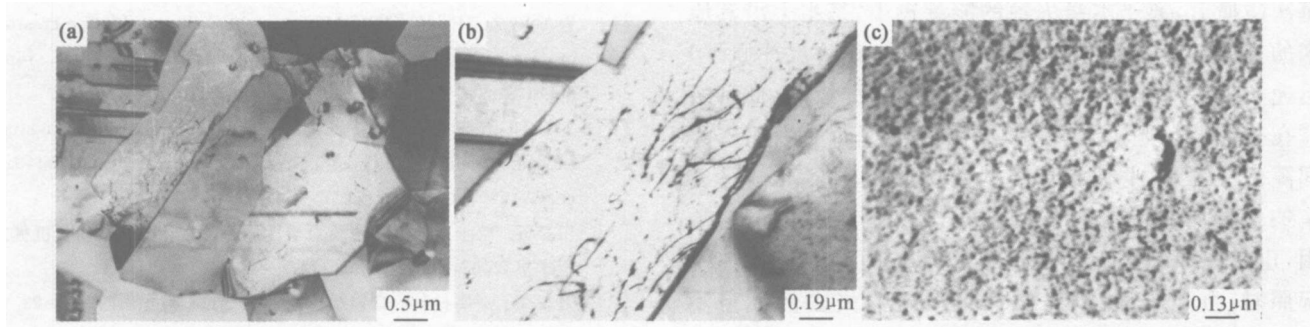


图 4 经氦离子辐照试样的透射电镜照片

(a) 氦离子辐照试样多晶形貌; (b) 氦离子辐照试样位错形貌; (c) 氦离子辐照试样黑斑形貌

Fig. 4 TEM for specimen irradiated by He^+

(a) grains feature for specimen irradiated by He^+ ; (b) dislocation feature for specimen irradiated by He^+ ; (c) black dots for specimen irradiated by He^+

有少量位错, 黑斑尺寸数量明显减少, 尺寸也相对较小; 图 4b 是将位错区域放大后的像, 与图 3b 不同, 该试样的位错线犹如树枝分杈状, 位错附近区域有数量

较多的细小黑斑; 图 4c 的放大倍数更大, 从中可见密集分布的斑点, 这些斑点的尺寸大致在 $0.01\mu\text{m}$, 将图 4c 与图 3c 比较, 氦离子辐照试样的小斑点数量显然较

铁离子辐照试样的多,并且在氦离子辐照试样上可见由小斑点相互连成的短小位错。

3 分析讨论

本研究中离子辐照产生的初级撞出原子的最大能量可按式 $E_{PKA, \max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E^{1/8}$ 计算, 式中, M_1 , M_2 分别为入射离子和靶原子的质量, E 为入射离子能量。计算可知, $E_{PKA, \max Fe^+}$ 是 $E_{PKA, \max He^+}$ 的近七倍, 平均能量 E_{p-Fe^+} 是 E_{p-He^+} 的近三倍, 初级撞出原子还可像入射粒子一样, 与其它晶格原子进行碰撞, 从而产生二次撞出原子, 甚至可能产生三次、四次撞出原子, 即产生所谓的碰撞级联。碰撞级联产生的晶体缺陷是辐照硬化的微观机制。本研究中, 经离子辐照的试样显示出明显的硬化效应, 说明试样表层出现了相当程度的辐照缺陷。

图 1a 显示在距表面 0.4 μm 的范围内, 它们的原子核碰撞产生的硬化效果还是相当明显。其中, 因为铁离子质量较氦离子大得多, 其在靶中行进过程中遇到的阻力更大, 原子核相互间作用更强烈, 能量消耗更快, 所以经铁离子辐照的试样较表层的硬化效应更大, 相比之下, 氦离子在靶中的穿透性更高, 经氦离子辐照的试样, 虽然硬化效果不如经铁离子辐照的试样, 但在与入射方向平行的深度距离上较经铁离子辐照的试样更深。

上述两种离子在相同的辐照能量和相同的辐照剂量下, 对奥氏体不锈钢固溶态试样的微观结构的影响出现不同。主要原因在于铁离子较重, 其进入基体后, 每次碰撞后, 离子本身失掉的能量较小, 基本上沿其原来的方向继续运动^[9]。被撞击的原子(称为反冲原子)迅速与邻近原子发生碰撞, 形成一个小的级联, 此种级联在持续的辐照过程中, 因空位聚合进而崩塌而产生间隙位错环, 这些位错环发生交互作用, 从而出现了密集的位错网络^[10], 这便是图 3b 较大的斑点的形成原因, 也是辐照硬化近表面硬度较高的原因。当氦离子辐照时, 由于质量较轻, 虽然每次碰撞失去的能量不大, 但是离子受到原子的散射较强, 运动方向改变很大的角度, 所以, 离子在固体中的轨迹呈锯齿形, 每个级联在轨迹附近, 级联的形状类似球形, 各级联相互分开, 结果表现为图 4c 所示的各自独立的密集细小斑点, 所以辐照后硬化效果较弱, 但硬化层深度较深的原因。

由此可见, 离子辐照引起的位错密度变化程度与辐照离子的品种有关, 在辐照能量和剂量相同的情况下, 重离子辐照产生的位错密度高, 易缠结; 轻离子辐

照产生的缺陷尺度小, 且呈密集分布。

4 结论

(1) 核电用奥氏体不锈钢受 500keV 能量和 $1 \times 10^{17} n/cm^2$ 剂量的铁或氦离子辐照, 可产生硬化效应, 铁离子辐照的表层硬化效应更显著, 而氦离子辐照的深层硬化效应更显著。离子辐照与中子辐照一样, 可产生硬化效应, 硬化效果与选择的离子品种有关。

(2) 经铁离子辐照后试样表层的缺陷主要由较高密度的位错和由位错缠结构成的黑斑组成, 并可观察到空洞的存在。经氦离子辐照后试样表层的缺陷主要表现为密集分布的细小斑点, 并可观察到细小斑点连接成短位错的迹象。

参考文献

- [1] 杨武, 张美杰, 赵国珍. 304 不锈钢在高温水中的应力腐蚀破裂[J]. 金属学报, 1991, 27 B(2): 116-120.
- [2] YANG W, ZHAO G, ZHANG M, et al. An AES investigation of the surface films formed on stress corrosion test specimens of type 304 stainless steel in high temperature water [J]. Corrosion Science, 1992, 33(1): 89-102.
- [3] NISHIMURA SUNDJONO. Effects of chromate and molybdate on stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steel in hydrochloric acid solution[J]. Corrosion, 2000, 56(4): 361-370.
- [4] KIMOTO T. Effects of composition and helium injection on dislocation loop development in pure Fe-Ni-Cr alloys under Ni ion irradiation [J]. Journal of Nuclear Materials, 1993, 203: 164-171.
- [5] WANG Z, JIN Y, HOU M, et al. Modeling of damage creation in metallic materials under swift heavy ion irradiations[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 169: 98-105.
- [6] ZHANG X L, JIN J C, WANG P D, et al. Stress corrosion studies of ion implanted austenitic steel[J]. Journal of materials science, 1999, 34: 2159-2162.
- [7] 田家万. 两步压入法—薄膜力学性能的可靠测量方法[J]. 机械工程学报, 2003, 39(36): 71-74.
- [8] 万发荣. 金属材料的辐射损伤[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [9] 王广厚. 粒子同固体相互作用物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [10] 胡传. 表面处理技术手册[M]. 北京: 工业大学出版社, 2000.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划专项经费(G19990650)和上海市自然科学基金项目(00ZE14013)

收稿日期: 2004-09-23; 修订日期: 2005-02-26

作者简介: 李红梅(1959-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为材料的组织结构与性能, 联系地址: 上海交通大学材料学院(200030)。