

# 利用 APT 研究 RPV 模拟钢中相界面 原子偏聚特征

Characterization of Atom Segregation at Phase  
Interfaces in RPV Model Steel by APT

张植权<sup>1</sup>,周邦新<sup>1,2</sup>,蔡琳玲<sup>1</sup>,王均安<sup>1,2</sup>,刘文庆<sup>1,2</sup>

(1 上海大学 材料研究所,上海 200072;

2 上海大学 微结构重点实验室,上海 200444)

ZHANG Zhi-quan<sup>1</sup>,ZHOU Bang-xin<sup>1,2</sup>,CAI Lin-ling<sup>1</sup>,

WANG Jun-an<sup>1,2</sup>,LIU Wen-qing<sup>1,2</sup>

(1 Institute of Materials,Shanghai University,

Shanghai 200072,China; 2 Laboratory for Microstructures,

Shanghai University,Shanghai 200444,China)

**摘要:** 提高了 Cu 含量的核反应堆压力容器(RPV)模拟钢经调质处理(880℃保温 0.5h,水淬;660℃保温 10h)以及 400℃时效 1000h 后,采用原子探针层析技术(APT)研究了碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体,富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体以及富 Cu 相/碳化物界面处溶质或杂质原子的偏聚特征。结果表明:在碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面处 P 原子偏聚最明显;在富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处 Ni 原子偏聚最明显,Mn 原子也有微弱的偏聚;在富 Cu 相/碳化物界面处未发现溶质或杂质原子的偏聚现象。不同相界面处原子偏聚不仅与界面本身微观结构有关,也与相界面附近化学特性有关。

**关键词:** 核反应堆压力容器;模拟钢;原子偏聚;原子探针层析技术;相界面

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.09.015

**中图分类号:** TL341 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)09-0089-05

**Abstract:** The specimens of nuclear reactor pressure vessel (RPV) model steel with higher Cu content were firstly austenitized at 880℃ for 0.5h, water quenched, then tempered at 660℃ for 10h, and finally aged at 400℃ for 1000h. The state-of-the-art atom probe tomography (APT) was employed to investigate the segregation of solute or impurity atoms at the interfaces of carbide/ $\alpha$ -Fe matrix, Cu-rich phase/ $\alpha$ -Fe matrix and Cu-rich phase/carbide, respectively. The results indicate significant segregation of phosphorous at the interface of carbide/ $\alpha$ -Fe matrix. Obvious segregation of nickel and weak segregation of manganese can be found at the interface of Cu-rich phase/ $\alpha$ -Fe matrix. No solute or impurity atoms segregation is observed at the interface of Cu-rich phase/carbide. Atom segregation at different interfaces depends not only on the microstructure of the interfaces themselves, but also on the chemical environment in the vicinity of the interfaces.

**Key words:** nuclear reactor pressure vessel; model steel; atom segregation; atom probe tomography; phase interface

工程应用的金属材料主要为多相材料,相界面的分布形态以及化学特性对材料的强韧性<sup>[1,2]</sup>、高温蠕变<sup>[3,4]</sup>和应力腐蚀<sup>[5]</sup>等性能具有较大影响。溶质或杂质原子在相界面的偏聚会降低相界面能量,并影响相界面的迁移以及相组织的稳定性,对材料的腐蚀和高温力学性能等都会产生重要影响。原子探针层析技术 (Atom Probe Tomography, APT) 是一种定量显微成分分析方法,它可以直观表征不同原子

在三维空间的分布情况,并精确地给出不同元素在指定体积范围内的浓度,因而是研究界面原子偏聚的理想方法。

目前,全球绝大多数压水堆核电站的反应堆压力容器(Reactor Pressure Vessel, RPV)都用 Mn-Mo-Ni 低合金高强度铁素体钢(A508-III)制成。在长期服役工况下,由于中子辐照损伤以及高温(288℃)长时间时效的共同作用,RPV 钢中的杂质 Cu 原子会以细小弥

散的富 Cu 相形式析出,引起材料韧脆转变温度升高,严重威胁反应堆的安全运行。因此,RPV 钢的辐照脆化现象受到广泛关注,国内外对此进行的大量研究<sup>[6-9]</sup>表明,RPV 钢的脆化程度与中子辐照注量、杂质原子 Cu 的含量以及 P 原子在界面处的偏聚有关。但由于中子辐照实验费用高,且实验操作难度大,因此,许多研究人员也采用热时效的方法来研究 RPV 钢中纳米富 Cu 相的析出过程<sup>[10-12]</sup>,通过长时间等温时效,观察 RPV 显微组织的变化,并与辐照条件下进行对比。由于 Cu 在商用 RPV 钢中的含量较低,一般少于 0.07%(原子分数,下同),仅通过热时效的方法使富 Cu 相析出需要相当长的时间,为了加速富 Cu 相的析出,以缩短实验时间,本研究采用将 Cu 含量提高至 0.49%的模拟钢,在对热时效后的 RPV 模拟钢试样进行 APT 分析时,观察到富 Cu 相在碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面处析出,进而分析了溶质和杂质原子在碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体、富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体以及富 Cu 相/碳化物不同相界面处的偏聚行为。

1 实验材料与方法

实验所用 RPV 模拟钢是在 A508-III 钢成分的基础上提高了杂质 Cu 含量并降低了 Mo 含量,其化学成分见表 1。配好的原料经真空感应炉冶炼,铸锭质量约 40kg,再经热锻热轧制成 4mm 厚的板材,用电火花线切割得到尺寸为 4mm×30mm×30mm 的小样品,在 880℃保温 0.5h 后水淬,随后在 660℃保温 10h 进行调质处理,最后样品在 400℃时效 1000h。

APT 分析时,需将试样制备成曲率半径小于 100nm 的针尖状,先用电火花线切割机从试样中心部

位切割出尺寸为 0.5mm×0.5mm×30mm 的方形细棒,然后分别以体积分数 25%的高氯酸乙酸和 2%的高氯酸 2-丁氧基乙醇为电解液,利用电解抛光分两步制备针尖状样品。用 LEAP 3000 HR 型三维原子探针采集实验数据,样品冷却至 50K,脉冲频率 200kHz,脉冲分数为 20%,采集的数据最后通过 IVAS 3.6.0 软件进行分析。APT 试样详细制备步骤及分析原理可参阅文献[13]。

表 1 RPV 模拟钢的化学成分(原子分数/%)

Table 1 Chemical compositions of RPV model steel (atom fraction/%)

| Cu    | Ni    | Mn    | Si    | P     | C     | S     | Mo    | Fe  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 0.490 | 0.750 | 1.560 | 0.610 | 0.047 | 0.950 | 0.011 | 0.006 | Bal |

2 结果与讨论

2.1 时效样品中原子分布特征的观察

图 1 是 400℃时效 1000h 的样品经 APT 分析后得到的 C,Fe,Cu,Mn,Ni,P 和 Si 原子的三维空间分布图,分析尺寸为 183nm×105nm×110nm,其中每一个点代表检测到的一个原子。可以看到 Fe,P 和 Si 分布比较均匀,C 和 Mn 在样品尖端同一处聚集,Mn 是弱碳化物形成元素,可溶于碳化物形成合金碳化物。在 APT 分析的体积内,得到了 4 个富 Cu 相,其中一个富 Cu 相中还有 Mn 和 Ni(图 1 中箭头所示)的富集现象。研究表明,在富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处会出现 Mn 和 Ni 的偏聚现象,这应该与 Mn 和 Ni 偏聚后能降低界面能有关<sup>[14,15]</sup>。为了便于比较界面处原子浓度与基体中的差别,表 2 给出了模拟钢时效 1000h 后

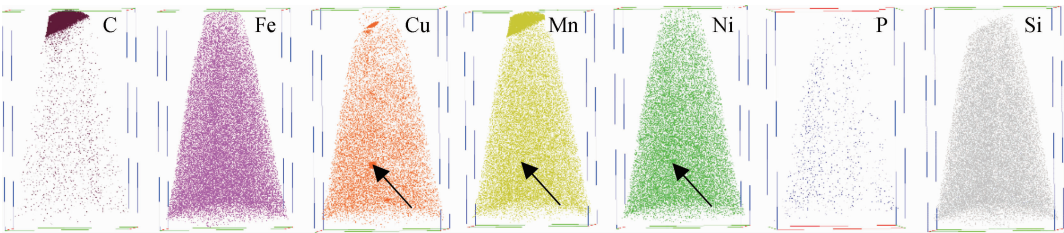


图 1 RPV 模拟钢调质处理后在 400℃时效 1000h 样品中不同元素的原子分布图

Fig.1 Atom distribution maps of RPV model steel specimen after aging 1000h at 400℃

表 2 RPV 模拟钢在 400℃时效 1000h 基体中各元素的原子分数

Table 2 The atom fraction of different elements in  $\alpha$ -Fe matrix for RPV model steel specimen after aging 1000h at 400℃

| Cu    | Ni    | Mn    | Si    | P     | C     | S     | Mo    | Fe  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 0.240 | 0.610 | 1.110 | 0.670 | 0.042 | 0.070 | 0.007 | 0.005 | Bal |

APT 分析时得到  $\alpha$ -Fe 基体中各元素的原子分数。由于 400℃时效后已有富 Cu 相和碳化物析出,因而  $\alpha$ -Fe 基体中 Cu 和 C 的原子分数已有明显降低,Mn 会偏聚在碳化物和富 Cu 相中,Ni 会偏聚在富 Cu 相中,因而  $\alpha$ -Fe 基体中 Mn 和 Ni 的原子分数也有所下降。

从图 1 中还可以看到有 2 个富 Cu 相在碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面处析出。为了更清楚地观察碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面处各元素的分布情况,选取局部特征区域放大后进行分析,所选区域如图 2(a)中方框所示。图 2(b)显示碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面附近 C, Fe, Cu, Mn, Ni, P 和 Si 原子的分布图,分析区域尺寸为  $10\text{nm} \times$

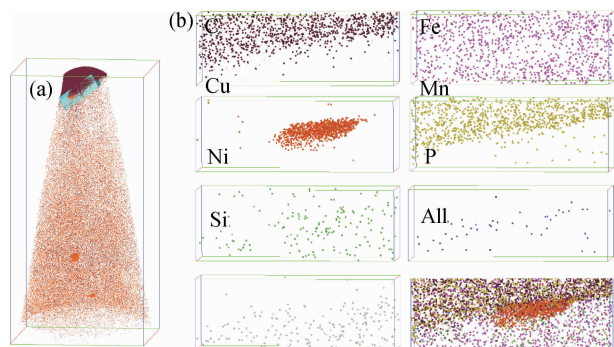


图 2 选取的特征区域(a)以及特征区域内 C, Fe, Cu, Mn, Ni, P 和 Si 原子的空间分布图(b)

Fig. 2 The selected interest region (a) and atom distribution maps of C, Fe, Cu, Mn, Ni, P and Si (b)

$10\text{nm} \times 29\text{nm}$ 。可以观察到 C 和 Mn 富集在一处,形成合金碳化物, Si 从碳化物中被排挤出来,分布在  $\alpha$ -Fe 基体中, P 在碳化物和  $\alpha$ -Fe 基体界面处偏聚非常明显,而 Ni 在富 Cu 相周围偏聚比较明显。为了精确表征相界面处各种原子的偏聚情况,需对界面附近的成分进行定量分析。

## 2.2 相界面上原子偏聚的分析

由于相界面一般为曲面,所以选择以界面法向为轴向的圆柱形区域进行相界面附近成分的分析,并沿圆柱体轴向进行成分数据采集。选择区域如图 3(a)所示,左侧圆柱体穿过富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体以及富 Cu 相/碳化物界面,右侧圆柱体穿过碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面。为了更清楚地显示分析成分时圆柱体与各相界面的位向关系,将图 3(a)顶端部位放大,并分别从不同观察角度展示了分析圆柱体与各相界面的位向关系,如图 3(b)所示。可以看出,所选圆柱体的轴向与各相界面的法向基本平行,图中灰色薄片部分代表碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面。所选择的成分分析圆柱体直径为  $8\text{nm}$ ,长  $20\text{nm}$ 。

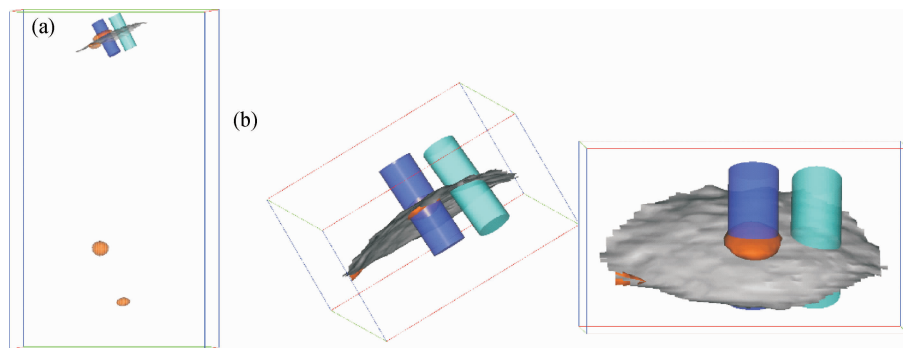


图 3 碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体、富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体以及富 Cu 相/碳化物界面处成分分析时圆柱体的位置示意图(a)以及不同角度放大后示意图(b)

Fig. 3 The location of selected cylinder for the composition analysis at the interfaces of carbide/ $\alpha$ -Fe matrix, Cu-rich phase/ $\alpha$ -Fe matrix and Cu-rich phase/carbide (a) and magnified region from two different angles (b)

图 4 为碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面附近各元素的成分分布图。设定 Fe 成分曲线的上下平台平均值所对应的距离为相界面,并在图中用虚线标出。从图 4(b)可以发现, P 原子在碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面处偏聚非常明显,其最高原子分数约为  $1.35\%$ ,为基体中平均原子分数的 31 倍。P 原子的偏聚会降低相界面的界面能以及减少基体晶格畸变,但同时也会减弱相界面处  $\alpha$ -Fe 原子与碳化物的结合力,从而使材料脆性增大韧性降低<sup>[16]</sup>,导致材料韧脆转变温度升高。从图 4(b)还可以看出, Cu 和 Si 在碳化物中的浓度明显低于基体中的浓度,这可能是因为碳化物形成过程中, Cu 和 Si 原子被排挤出碳化物,但它们在基体中的扩散速率

较慢,从而使 Cu 和 Si 原子在靠近界面处的基体中富集。Caballero 等<sup>[17]</sup>发现,在马氏体回火过程中, Si 最后会从碳化物中排挤出来。从图 4(c)中发现杂质 S 原子在碳化物中的原子分数约为  $0.92\%$ ,而在基体中的原子分数近乎为 0。这是因为 Mn 与 S 有较强的亲和力,因而 Mn 原子在碳化物中富集后也会富集 S 原子。从图 4(c)中同时发现界面处没有 Ni 原子的偏聚,其在碳化物与基体中分布较均匀。

图 5 为碳化物/富 Cu 相界面以及富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面附近各元素的成分分布图。从图 5(a)可以看出, Fe 原子在碳化物区域的原子分数保持在  $64\%$ ,靠近左侧界面时, Fe 原子分数下降,进入富 Cu 相后达

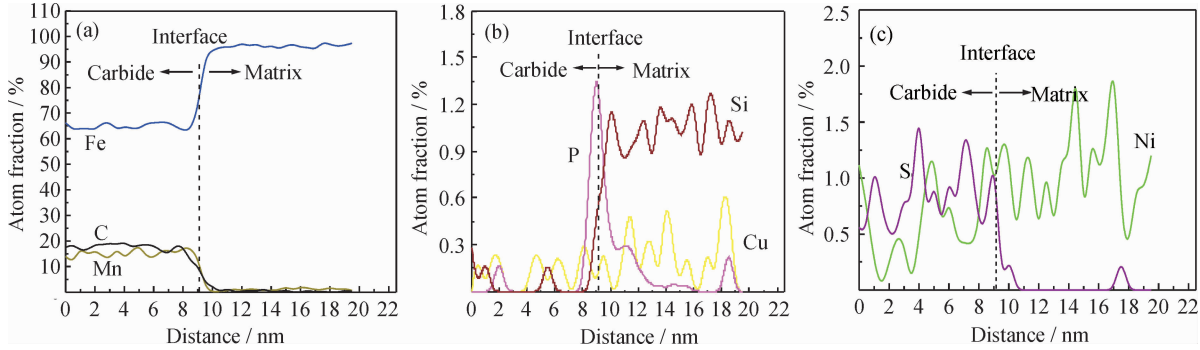


图 4 碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面附近 Fe, Mn, C (a), Cu, P, Si (b) 以及 Ni, S (c) 元素成分分布图  
Fig. 4 The composition profiles of Fe, Mn, C(a), Cu, P, Si(b), Ni, S(c) near the interface of carbide/ $\alpha$ -Fe matrix

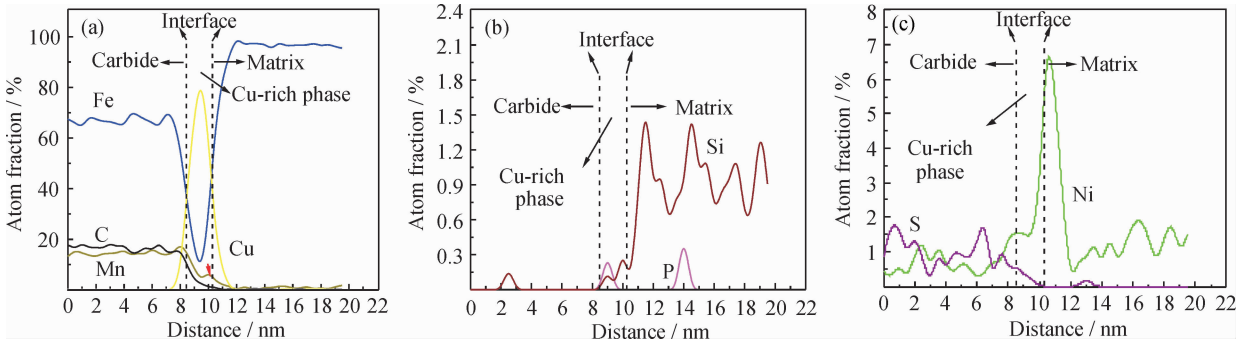


图 5 碳化物/富 Cu 相以及富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面附近 Fe, Mn, C (a), Cu, P, Si (b) 以及 Ni, S (c) 元素成分分布图  
Fig. 5 The composition profiles of Fe, Mn, C(a), Cu, P, Si(b), Ni, S(c) near the interface of carbide/Cu-rich phase and Cu-rich phase/ $\alpha$ -Fe matrix

到最低,当进入  $\alpha$ -Fe 基体后 Fe 的原子分数保持在 97%。Cu 原子在碳化物区域中的原子分数几乎为 0,靠近界面时,Cu 浓度逐渐增加到最大值后开始下降,最后在基体中浓度保持在一个很低的值。设定 Cu 浓度分布曲线与 Fe 浓度分布曲线相交处为富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面,并在图中用虚线标出。图 5(a)中 Mn 和 C 浓度分布曲线与图 4(a)中 Mn 和 C 浓度分布曲线走向基本一致,但可以观察到 Mn 原子在富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处只有微弱偏聚,在图 5(a)中用红色箭头标出。从图 5(b),(c)中可以看到,只有 Ni 原子在富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处有明显偏聚,其最高原子分数为 6.65%,约为基体中的 10.9 倍。徐刚等<sup>[18]</sup>在采用 APT 分析富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处溶质或杂质原子偏聚情况时,发现 Ni, Mn, P 和 C 原子在该界面处均有偏聚,其中 Mn 的偏聚倾向最大。这与本次研究结果的差别较大,原因可能是本次研究中,该富 Cu 相是在富 Mn 的碳化物和  $\alpha$ -Fe 基体界面处形核析出,在合金渗碳体周围会有 Mn 和 C 元素的贫化,因而使得 Mn 和 C 原子在富 Cu 相和  $\alpha$ -Fe 基体界面处偏聚不明显。由于 P 原子在碳化物和  $\alpha$ -Fe 基体界面处偏聚倾向较大,这会造成 P 原子在该界面附近区域的贫化,因此导致 P 原子在富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处偏聚也

不明显。这说明原子在界面上的偏聚特征不仅与原子特征及界面的结构特征有关,还会与周边的环境特征有关。如果该种环境会造成某种元素成分的贫化,那么该种元素原子的偏聚倾向也会发生变化。同时,从图 4 和图 5 中都可以观察到 Si 原子从碳化物中被排斥挤出后,在靠近富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处的基体一侧富集,平均原子分数约为 0.91%;碳化物中富集了 Mn 后,S 原子在碳化物中也发生了富集,平均原子分数约为 0.92%。

从图 5 可以看出,各种原子在富 Cu 相/碳化物界面处均未发生偏聚。Takeuchi 等<sup>[19]</sup>发现,碳化物与面心立方结构的相结合紧密,富 Cu 相也是面心立方结构,因而两相原子之间结合紧密,相界面原子排列较规则,界面能低,其他原子在该界面处不容易产生偏聚。

### 3 结论

(1)P 原子在碳化物/ $\alpha$ -Fe 基体界面处偏聚非常明显,但未发现其他原子在该界面处有明显偏聚。在富 Cu 相/ $\alpha$ -Fe 基体界面处 Ni 原子偏聚最明显,Mn 原子只有微弱的偏聚,但未发现其他原子的偏聚现象。在

富Cu相/碳化物相界面处未发现溶质或杂质原子的偏聚现象。

(2)不同相界面处不同原子的偏聚倾向差别很大,这不仅与相界面的结构及原子种类有关,还与周边存在其他相的特性有关。

### 参考文献

- [1] HAN Q B, QIAN M L, WANG H. Investigation of solid/solid interface waves with laser ultrasonics[J]. *Ultrasonics*, 2006, 44: 1323—1327.
- [2] CHARLEUX M, POOLE W J, MILITZER M, et al. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel[J]. *Metallurgical and Material Transactions A*, 2001, 32(7): 1635—1647.
- [3] FUJIWARA M, UCHIDA H, OHTA S. Effect of boron and carbon on creep strength of cold-worked type 316 stainless steel[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, 13(8): 557—559.
- [4] LAHA K, KYONO J, SASAKI T, et al. Improved creep strength and creep ductility of type 347 austenitic stainless steel through the self-healing effect of boron for creep cavitation[J]. *Metallurgical and Material Transactions A*, 2005, 36(2): 399—409.
- [5] ASARO R J, TILLER W A. Interface morphology development during stress corrosion cracking[J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(7): 1789—1796.
- [6] MILLER M K, RUSSELL K F, SOKOLOV M A, et al. APT characterization of irradiated high nickel RPV steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 361(2—3): 248—261.
- [7] MILLER M K, RUSSELL K F, SOKOLOV M A, et al. Atom probe tomography characterization of radiation-sensitive ks-01 weld[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 320(3): 177—183.
- [8] ACOSTA B, DEBARBERIS L, SEVINI F, et al. Cu effects on radiation embrittlement of Ni-containing complex model alloys and the related potentials of the thermoelectric method[J]. *NDT&E International*, 2004, 37(4): 321—324.
- [9] 佟振峰,林虎,宁广胜,等. 低铜合金反应堆压力容器钢辐照脆化预测评估模型[J]. *原子能科学技术*, 2009, 43(增刊1): 103—108.  
TONG Zhen-feng, LIN Hu, NING Guang-sheng, et al. Prediction model on irradiation embrittlement of low copper alloy reactor pressure vessel steels[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2009, 43(Suppl 1): 103—108.
- [10] STYMAN P D, HYDE J M, WILFORD K, et al. Precipitation in long term thermally aged high copper, high nickel model RPV steel welds[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2012, 57: 86—92.
- [11] HYDE J M, SHA G, MARQUIS E A, et al. A comparison of the structure of solute clusters formed during thermal ageing and irradiation[J]. *Ultramicroscopy*, 2011, 111(6): 664—671.
- [12] PAREIGE P, RUSSELL K F, STOLLER R E, et al. Influence of long-term thermal aging on the microstructural evolution of nuclear reactor pressure vessel materials: an atom probe study[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 250(2—3): 176—183.
- [13] MILLER M K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [14] MILLER M K, SOKOLOV M A, NANSTAD R K, et al. APT characterization of high nickel RPV steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 351(1—3): 187—196.
- [15] XU G, CHU D F, CAI L L, et al. Investigation on the precipitation and structural evolution of Cu-rich nanophase in RPV model steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(7): 905—911.
- [16] LU Z, FAULKNER R G, FLEWITT P E J. The role of irradiation-induced intergranular phosphorous segregation in the ductile-to-brittle transition temperature in ferritic steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 437(2): 306—312.
- [17] CABALLERO F G, MILLER M K, GARCIA-MATEO C. Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(7): 2338—2343.
- [18] 徐刚,蔡琳玲,冯柳,等. 利用APT对RPV模拟钢中界面上原子偏聚特征的研究[J]. *金属学报*, 2012, 48(7): 789—796.  
XU Gang, CAI Lin-ling, FENG Liu, et al. Segregation of atoms on the interfaces in the RPV model steel studied by APT[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(7): 789—796.
- [19] TAKEUCHI T, KAMEDA J, NAGAI Y, et al. Study on microstructural changes in thermally-aged stainless steel weld-overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels by atom probe tomography[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415(2): 198—204.

**基金项目:**国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2011CB610503);国家自然科学基金重点资助项目(50931003);上海市重点学科建设资助项目(S30107)

**收稿日期:**2013-10-12;**修订日期:**2014-06-30

**通讯作者:**周邦新(1935—),男,中国工程院院士,主要从事核材料研究和开发,联系地址:上海市闸北区延长路149号上海大学材料研究所(200072),E-mail:zhoubx@shu.edu.cn