

反应堆压力容器钢晶粒取向对辐照硬化的影响

李沛尧¹, 吕沙沙², 王海涛^{1a}, 陈良³, 李正操^{1b}

(1.清华大学 a.核能与新能源研究院, b.材料学院先进材料教育部重点实验室, 北京 100084;
2.北京师范大学 核科学与技术学院射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875;
3.上海交大-巴黎高科卓越工程师学院, 上海 200240)

摘要: **目的** 探究反应堆压力容器用钢中晶粒取向与辐照硬化的关系。**方法** 选用目前在反应堆压力容器广泛应用的 A508-3 钢, 首先, 采用 160 keV 铁离子对 RPV 进行室温辐照, 辐照损伤分别达 0.2、0.5、1.0、10 dpa。然后, 通过纳米压痕技术测量辐照前后样品标定区域的硬度。同时, 结合电子背散射衍射对辐照前后样品的硬度标定区域进行晶体取向分析。**结果** 实验对不同晶粒取向的纳米压痕数据进行统计分析, 发现当晶粒取向在[001]方向附近时硬度值最大, 而当晶粒取向远离[001]方向, 即取向距[001]的旋转角从 0°增大到 90°时, 硬度值逐渐减小。**结论** 揭示了 RPV 辐照硬化可能存在较强的取向依赖性, 为 RPV 的逆向设计提供基础。

关键词: 反应堆压力容器钢; 辐照硬化; 晶粒取向

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)01-0020-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.01.003

Effect of Grain Orientation of Reactor Pressure Vessel Steel on Irradiation Hardening

LI Pei-yao¹, LYU Sha-sha², WANG Hai-tao^{1a}, CHEN Liang³, LI Zheng-cao^{1b}

(1.a.Institute of Nuclear and New Energy Technology (INET), b.School of Materials Science and Engineering(SMSE), Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3.ParisTech Elite Institute of Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: This paper aims to investigate the relationship between grain orientation and irradiation hardening in reactor pressure vessel steels. Chinese A508-3 steel, which is currently widely used in reactor pressure vessels, is selected. 160 keV Fe-ion irradiation was performed on the pretreated RPV samples under room temperature. The irradiation damage was 0.2, 0.5, 1 and 10 dpa, respectively. Then the hardness was measured by nano-indentation technique on the marked areas of the samples

收稿日期: 2021-05-28; 修订日期: 2021-07-19

Received: 2021-05-28; Revised: 2021-07-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0702200); 国家自然科学基金(11975135)

Fund: Supported by the National Key R&D Plan of China (2017YFB0702200) and the National Natural Science Foundation of China (11975135)

作者简介: 李沛尧(1998—), 女, 博士生, 主要研究方向为 RPV 辐照损伤与模拟。

Biography: LI Pei-yao (1998—), Female, Ph.D candidate, Research focus: radiation effect and simulation of RPV.

通讯作者: 李正操(1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为核材料多尺度模拟, 材料辐照损伤。

吕沙沙(1991—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面改性与核材料辐照损伤。

Corresponding author: LI Zheng-cao (1975—), Male, Ph.D, Professor, Research focus: multi-scale computational simulation, materials radiation effect.

LYU Sha-sha (1991—), Female, Ph.D, Lecturer, Research focus: surface modification of materials, nuclear materials radiation effect.

引文格式: 李沛尧, 吕沙沙, 王海涛, 等. 反应堆压力容器钢晶粒取向对辐照硬化的影响[J]. 装备环境工程, 2022, 19(1): 020-025.

LI Pei-yao, LYU Sha-sha, WANG Hai-tao, et al. Effect of Grain Orientation of Reactor Pressure Vessel Steel on Irradiation Hardening[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(1): 020-025.

before and after irradiation. The grain orientation analysis was performed by electron backscatter diffraction on the marked areas of the samples that had been tested for nanoindentation before and after irradiation. The results of nanoindentation results with different grain orientations were statistically analyzed, and the correlation between radiation hardening and grain orientation was found. The nanohardness exhibited the highest value and the grain orientation was near the [001] direction, and It gradually decreased when the grain orientation was away from the [001] direction. Therefore, when the rotation angle of the orientation [001] increased from 0° to 90°, the nanohardness gradually decreased. It is found that the hardness of Chinese RPV steel related to its grain orientation, and there could be a strong orientation dependence of irradiation-induced hardening in it, which provides a basis for reverse design of RPV.

KEY WORDS: reactor pressure vessel steel; irradiation hardening; grain orientation

反应堆压力容器 (reactor pressure vessel, RPV) 是反应堆的重要构件。它是将反应堆重要的堆芯部件与外部环境隔开的一道安全屏障。由于反应堆压力容器在服役期内不可更换, 其完整性决定了核电站的寿命^[1,2]。但由于 RPV 长期处于高温高压环境, 并持续受到高通量的中子辐照, 反应堆压力容器会发生辐照硬化脆化反应, 韧脆转变温度升高, 进而影响安全稳定运行和使用寿命^[3-6]。因此, 对反应堆压力容器辐照硬化脆化的机理及影响因素的研究一直都是人们关注的焦点。

国内外研究发现, 反应堆压力容器钢在辐照后产生的缺陷主要有三种类型^[7-9]: 1) 溶质原子沉淀, 主要以富 Cu 沉淀和富 Mn-Ni-Si 沉淀这两种形式存在^[10]。新型的反应堆压力容器用钢中, Cu 的含量已经减少很多, 因而富 Mn-Ni-Si 沉淀对辐照硬化脆化的影响不容忽视。目前对于富 Mn-Ni-Si 沉淀的辐照硬化脆化机制仍存在争议, 部分认为富 Mn-Ni-Si 沉淀是热力学稳定相^[11-13], 也有部分认为富 Mn-Ni-Si 沉淀是受到溶质偏析影响而形成^[14-16]。2) 基体损伤。基体损伤主要是由中子辐照级联碰撞引发的空位型缺陷和间隙原子型缺陷造成^[17]。3) 晶界偏析。主要是指磷在晶界处的偏析, 导致晶界结合能降低, 进而使反应堆压力容器钢发生辐照硬化脆化。在影响因素方面, 辐照温度、辐照注量、注量率、微观组织、屈服强度等与反应堆压力容器钢辐照硬度的变化关系都有被研究^[3,18-19]。有研究发现, 锆合金的硬化效果与晶体取向有明显关系^[20]; 也有针对无间隙原子钢的晶粒取向与纳米力学性能的关系的研究, 发现其杨氏模量和晶体取向有相关性^[21]; 目前仍没有反应堆压力容器钢表面晶粒取向对辐照硬化影响的研究。本研究中, 将通过纳米压痕测试和电子背散射衍射 (EBSD) 表征离子辐照前后国产反应堆压力容器钢 A508-3, 以探究其辐照硬度与取向的关系。

1 实验

选取国产 A508-3 作为实验材料。其主要成分按

照质量分数为: C 0.18, Mn 1.41, Ni 0.66, Mo 0.50, Si 0.22, Cr 0.17, Cu 0.041, P 0.008, 其余部分为 Fe。根据电子背散射衍射与辐照实验的尺寸要求, 利用线切割机把原始 RPV 钢料切割成 20 mm×10 mm×1 mm 的薄片状样品。使用 UNIPOL-802 自动精密研磨抛光机对线切割后的样品进行机械抛光。抛光时选用 400—3000 号砂纸。为避免机械抛光造成的应力层对后续硬度测试的影响, 并且保证样品表面平整度达到后续表征测试的要求, 样品在机械抛光后还需要进行电解抛光。本研究选择使用体积分数为 20% 的高氯酸和 80% 的酒精溶液作为电解液, 在直流电源电压为 15 V、电流为 1.5 A 的条件下, 对样品进行时间约为 40 s 的电解抛光。

本次研究的 Fe 离子辐照实验在北京师范大学的 HVE 400kV 离子注入机上完成, 选用 160 keV 的 Fe 离子作为入射离子。选取 8 个 20 mm×10 mm×1 mm 的 A508-3 钢片作为样品进行辐照实验。辐照剂量分别为 0.2 dpa ($1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)、0.5 dpa ($3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)、1.0 dpa ($6.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) 和 10 dpa ($6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), 温度为常温。另外选取两个未辐照 (即 0 dpa) 样品, 作为辐照硬化的对照组。

辐照后, 使用尖端为金刚石玻氏压头的 Keysight technologie G200 纳米硬度测试仪测量辐照硬化。为分析不同辐照剂量的样品硬度随深度的变化趋势, 各选取一个未辐照和不同辐照剂量的样品进行纳米压痕测试。为探究各个辐照剂量的样品硬度与表面晶粒取向的关系, 对所有样品施加 2 mN 的力 (压入深度约在 150~200 nm 范围内), 保载 5 s, 每个样品压痕点数为 20。为方便后续电子背散射衍射寻找目标区域, 先对样品目标区域进行划痕标记。纳米压痕测试时, 在划痕标记附近按照 5×4 的排布方式选取 20 个测试点。进行纳米压痕时, 要选择表面平整的部分进行压痕, 且避开划痕处, 以防划痕影响硬度测量结果。测试点之间的距离要适中, 尽量避免多个测试点在同一晶粒的情况。

最后, 对所有未辐照和辐照后样品标定区域的纳米压痕点所在晶粒进行晶粒取向标定, 使用电子背散

射衍射(Electron Back-Scatter Diffraction, 简称 EBSD)进行测试。用专业软件对图像质量图(IQ图)和反极图(IPF图)进行处理,记录每个压痕处的晶体学信息,并通过软件分析得到每个压痕的三个欧拉角。为使晶界的影响最小化,数据点需要距离晶界至少两个压痕长度。

2 结果及分析

用 SRIM 软件模拟计算了 160 keV 的 Fe 离子入射 Fe 基体的能量沉积过程。SRIM 模拟结果表明,离子的入射深度基本都在 150 nm 以下,当深度在 30 nm 左右时,基体材料的辐照损伤达到最大值。

室温辐照前后的 RPV 钢的纳米压痕硬度随深度变化曲线如图 1 所示。各样品的硬度最大值在深度 25~50 nm 左右,与 SRIM 模拟结果吻合很好。所有样品的硬度-深度曲线均呈现先增加后减小的趋势。随着压入深度的增加,硬度下降趋势十分明显。未辐照样和辐照剂量为 0.2 dpa 的样品的硬度最大值所对应的深度与其余样品不同。这可能是因为这两个样品测量时受表面效应以及仪器误差影响较大。此外,通过图 1 可知,样品深度为 150~200 nm 时,硬度远高于未辐照部分,这证实辐照引起了硬化现象。

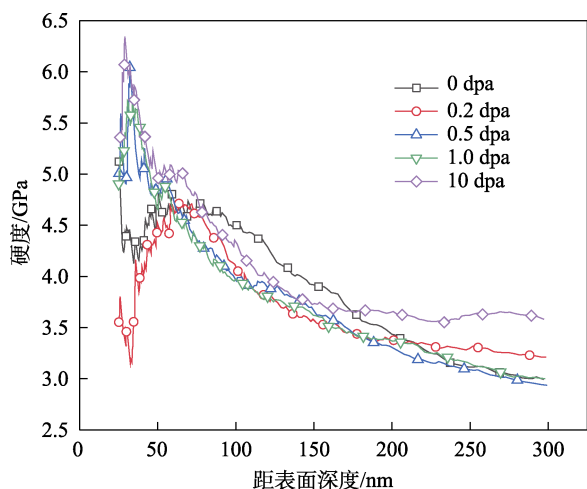


图 1 RPV 钢辐照前后纳米压痕硬度随深度变化曲线
Fig.1 Nano-indentation hardness of the RPV steel changes with depth before and after Fe-ion irradiation

考虑到纳米压痕测试在硬度较浅(<100 nm)时用力较小,易受周围干扰,导致实验数据不准确。基于图 1 数据,对所有样品施加 2 mN 的力(样品压入深度约在 150~200 nm 范围内)所得到的纳米压痕硬度的数据是具有一定的可信度的。将上述纳米压痕硬度测试结果,按照各个辐照剂量的不同分类取纳米压痕硬度的平均值,如图 2 所示。所有辐照后样品均发生了辐照硬化。但是硬化效果在辐照剂量小于 1 dpa 时不明显。辐照剂量为 10 dpa 时,硬度极大地增加,辐照硬化效果十分明显。

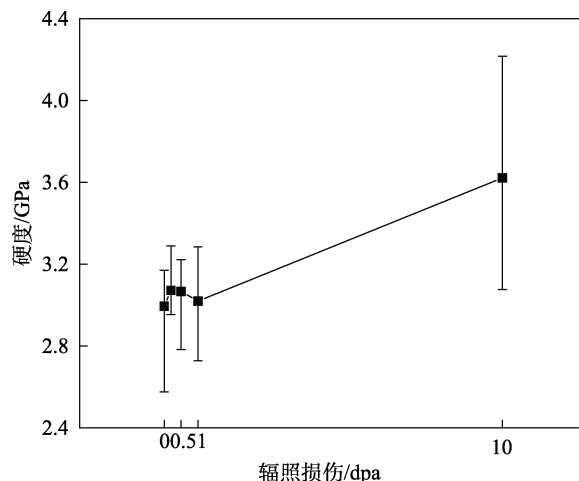


图 2 RPV 钢辐照前后硬度随辐照损伤的变化
Fig.2 Hardness of the RPV steel changes with irradiation damage before and after Fe-ion irradiation

利用 EBSD 对晶粒及表面信息进行观测,各样品 EBSD 结果如图 3 所示。发现 RPV 钢 A508-3 晶粒尺寸小、密度高,本身有一些位错和第二相晶界,可以吸收辐照产生的间隙原子和空穴^[22]。辐照并没有导致缺陷和应力的明显增加,硬度几乎不变。当辐照剂量超过了某一临界值时,钢本身吸收的缺陷已经饱和,继续离子辐照便会产生大量缺陷,演化成位错环,硬度发生突变。除此之外,在高辐照剂量下会形成新的原子团簇,导致缺陷类型增多。

将纳米压痕测试得到的硬度数据和电子背散射衍射中得到的取向数据一一对应起来。将 IQ 图和 EBSD 测试所得取向图重叠,标定纳米压痕测试点的取向。如果压痕点离晶界过近,距离小于两个压痕的长度时,压痕的数据受到周围晶界的影响,不能反映晶粒本身的硬度。因此,不使用此压痕的数据,将统计出的硬度-取向数据表示在反极图(IPF)中,并以色阶区分硬度,如图 4 所示。接近[001]方向处的点的硬度比远离[001]方向的点的硬度大。对比辐照剂量不同但取向相同的点时,例如各图中左下角接近[001]的点,发现在晶粒为同一取向时,硬度会随着辐照剂量的增大而变大。

为了方便观察,绘制硬度随距[001]方向旋转角的变化散点图,如图 5 所示。随着晶粒取向距[001]方向的旋转角从 0° 至 90° 时,硬度在减小,且这种非线性的减小与辐照剂量无关。这明确证实了取向与辐照硬化有联系。

纳米压痕所造成的 150~200 nm 深度的形变可分为弹性形变和塑性形变,因此,对形变和取向之间的关系分以下两部分进行讨论。

1) 弹性形变的取向依赖性,主要原因为杨氏模量存在取向依赖性。以 10 dpa 样品为例(其合格样本点较多),晶粒取向接近[001]方向的弹性模量平均值约为 278.5 GPa,距[001]取向约为 45° 的样本点的

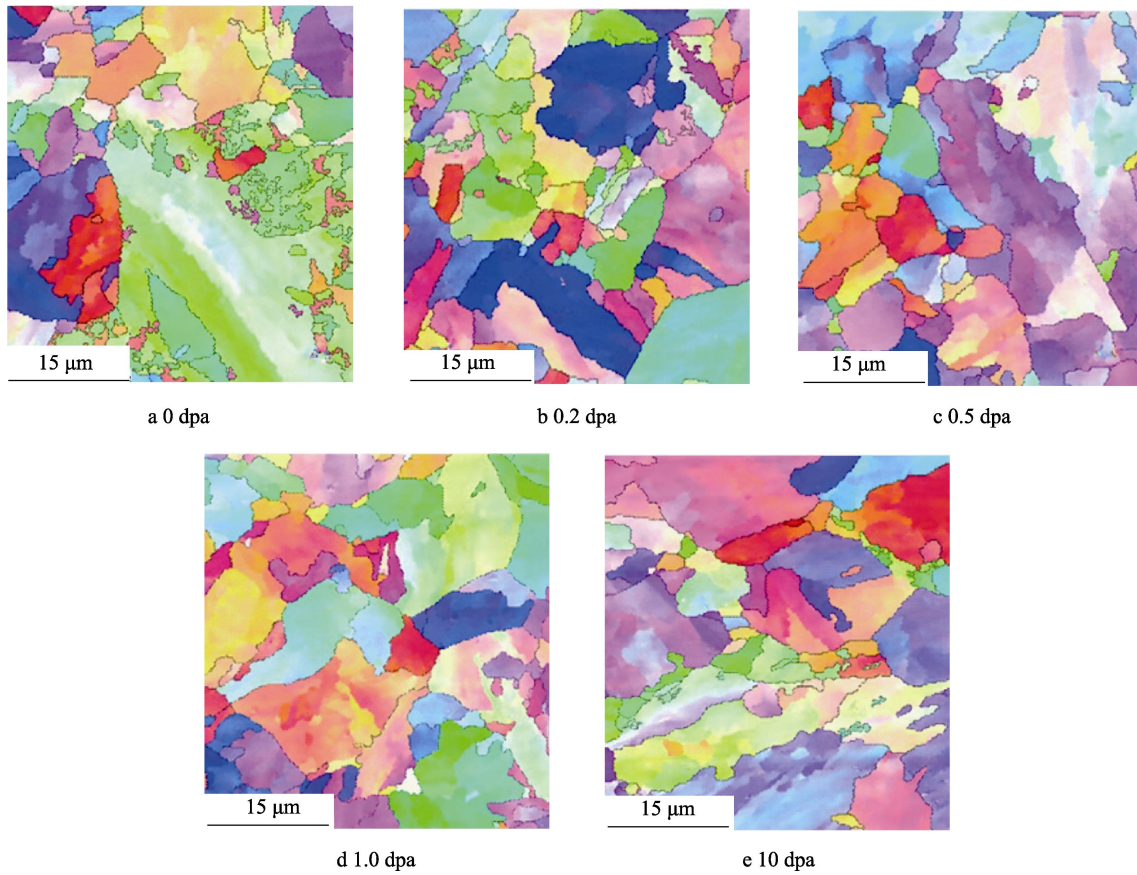


图 3 EBSD 扫描结果
Fig.3 Electron backscatter diffraction analysis

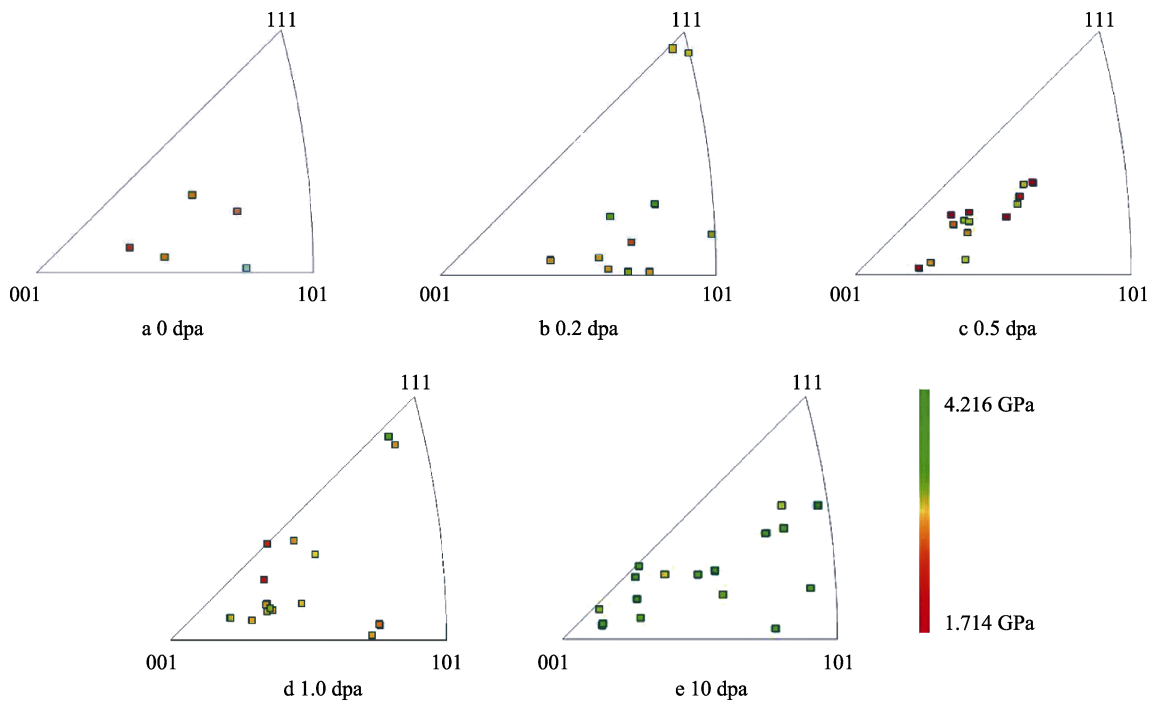


图 4 基于反极图 (IPF) 的纳米硬度有色分布
Fig.4 Inverse pole figure (IPF) based color-coded nanohardness distribution map

弹性模量平均值为 249.3 GPa。除此之外，还有研究表明，在超低碳无间隙原子钢 (IF 钢) 中杨氏模量存在取向依赖性^[21]。

2) 塑性形变的取向依赖性与滑移系统有关。滑移系统容易激活，硬度变小。滑移系统的开动难易与 Schmid 因子 m 有关。根据 Schmid 定律， m 越小，分

切应力越小, 滑移难以开动。如果在[001]方向的 m 较小, 远离[001]方向的 m 在逐渐增大, 那么目前的硬度变化是符合规律的。在制备过程中减少 RPV 钢中特定晶粒取向, 如[001]附近取向, 则 RPV 钢整体的辐照硬化程度将降低, 抗辐照性能得到提升。

由于纳米压痕测试在硬度较浅 ($<100\text{ nm}$) 时用力较小, 易受周围环境干扰, 可能导致实验数据不够

准确。在压痕深度处于 $100\sim 150\text{ nm}$ 范围内时, 仍然会产生系统误差。下一步工作考虑使用更高能量的粒子进行辐照, 辐照损伤层加厚, 纳米压痕更深, 便能减少产生系统误差的可能性。此外, 可以增加纳米压痕测试点的数量, 并对辐照前后, 同一表面晶粒取向的硬度增量进行统计分析, 对表面晶粒取向对辐照硬化的影响了解得更加深入。

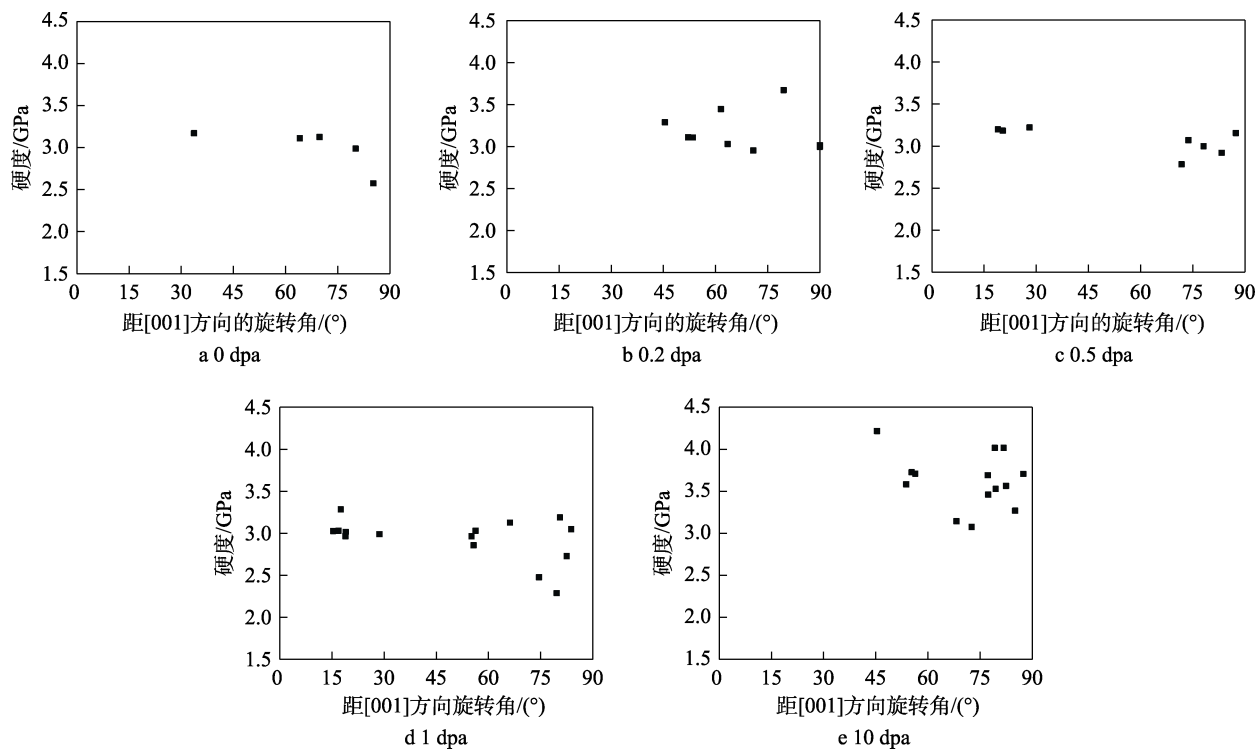


图5 样品硬度随距(001)的旋转角散点图

Fig.5 Nanohardness plotted as a function of rotation angle from the (001) pole in all of the experimental specimens

3 结论

1) RPV 用钢 A508-3 的硬度会随着辐照剂量的增大而变大, 但是低辐照剂量时的硬化效果不明显; 在高辐照剂量时, 硬度出现极大地增加。

2) RPV 钢 A508-3 的硬度与其晶粒取向有关, 存在较强的取向依赖性。在不同辐照剂量下, 距[001]旋转角从 0° 增大到 90° 时, 硬度在逐渐减小。

3) 调整 RPV 钢工艺和制备过程, 通过控制特定晶粒取向, 如减少[001]附近取向, 则 RPV 钢整体的辐照硬化程度可能会降低, 抗辐照性能得到提升。本研究可以为逆向设计 RPV 钢提供思路。

参考文献:

- [1] MESLIN E, LAMBRECHT M, HERNÁNDEZ-MAYORAL M, et al. Characterization of Neutron-Irradiated Ferritic Model Alloys and a RPV Steel from Combined APT, SANS, TEM and PAS Analyses[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 406(1): 73-83.
- [2] ZINKLE S J, WAS G S. Materials Challenges in Nuclear Energy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 735-758.
- [3] 李承亮, 陈骏, 刘飞华, 等. 辐照损伤对反应堆压力容器钢硬度的影响[J]. 材料导报, 2017(S1): 184-187, 197. LI Cheng-liang, CHEN Jun, LIU Fei-hua, et al. Irradiation Damage Effects on the Hardness Properties of Reactor Pressure Vessel Steels[J]. Materials Review, 2017(S1): 184-187.
- [4] LEE B S, HONG J H, YANG W J, et al. Master Curve Characterization of the Fracture Toughness in Unirradiated and Irradiated RPV Steels Using Full- and 1/3-Size Pre-Cracked Charpy Specimens[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2000, 77(10): 599-604.
- [5] 徐刚, 蔡琳玲, 冯柳, 等. 富 Cu 团簇的析出对 RPV 模拟钢韧-脆转变温度的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(6): 753-758. XU Gang, CAI Lin-ling, FENG Liu, et al. Effect of the Precipitation of Cu-rich Clusters on the DBTT of RPV Simulated Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(6): 753-758.

- [6] GUROVICH B, KULESHOVA E, SHTRROMBAKH Y, et al. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of VVER-1000 RPV Steels under Re-irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 456: 373-381.
- [7] 李正操, 陈良. 核能系统压力容器辐照脆化机制及其影响因素[J]. *金属学报*, 2014, 50(11): 1285-1293.
LI Zheng-cao, CHEN Liang. Irradiation Embrittlement Mechanisms and Relevant Influence Factors of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(11): 1285-1293.
- [8] ODETTE G R, YAMAMOTO T, WILLIAMS T J, et al. On the History and Status of Reactor Pressure Vessel Steel Ductile to Brittle Transition Temperature Shift Prediction Models[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 526: 151863.
- [9] VAN DUYSSEN J C, DE BELLEFON G M. 60th Anniversary of Electricity Production from Light Water Reactors: Historical Review of the Contribution of Materials Science to the Safety of the Pressure Vessel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 484: 209-227.
- [10] ODETTE G R, LUCAS G E. Recent Progress in Understanding Reactor Pressure Vessel Steel Embrittlement[J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1998, 144(1-4): 189-231.
- [11] MAMIVAND M, WELLS P, KE Hui-bin, et al. CuMnNiSi Precipitate Evolution in Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels: Integrated Cluster Dynamics and Experiments[J]. *Acta Materialia*, 2019, 180: 199-217.
- [12] LIU C L, ODETTE G R, WIRTH B D, et al. A Lattice Monte Carlo Simulation of Nanophase Compositions and Structures in Irradiated Pressure Vessel Fe-Cu-Ni-Mn-Si Steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 238(1): 202-209.
- [13] SHU Shi-peng, WELLS P B, ALMIRALL N, et al. Thermodynamics and Kinetics of Core-Shell Versus Appendage Co-Precipitation Morphologies: An Example in the Fe-Cu-Mn-Ni-Si System[J]. *Acta Materialia*, 2018, 157: 298-306.
- [14] PASCUET M I, MONNET G, BONNY G, et al. Solute Precipitation on a Screw Dislocation and Its Effects on Dislocation Mobility in Bcc Fe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 519: 265-273.
- [15] BONNY G, TEREITYEV D, ZHURKIN E E, et al. Monte Carlo Study of Decorated Dislocation Loops in FeNiMnCu Model Alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 452(1-3): 486-492.
- [16] KE Jia-hong, KE Hui-bin, ODETTE G R, et al. Cluster Dynamics Modeling of Mn-Ni-Si Precipitates in Ferritic-Martensitic Steel under Irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 498: 83-88.
- [17] 张天慈, 王海涛, 李正操, 等. 国产 RPV 钢铁离子辐照脆化行为的正电子湮灭研究[J]. *金属学报*, 2018, 54(4): 512-518.
ZHANG Tian-ci, WANG Hai-tao, LI Zheng-cao, et al. Positron Annihilation Investigation of Embrittlement Behavior in Chinese RPV Steels after Fe-Ion Irradiation[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(4): 512-518.
- [18] MORITA K, ISHINO S, TOBITA T, et al. Use of High Energy Ions for the Mechanistic Study of Irradiation Embrittlement in Pressure Vessel Steels Using Fe-Cu Model Alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 304(2-3): 153-160.
- [19] LAMBRECHT M, MESLIN E, MALERBA L, et al. On the Correlation between Irradiation-Induced Microstructural Features and the Hardening of Reactor Pressure Vessel Steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 406(1): 84-89.
- [20] YANG H L, KANO S, MCGRADY J, et al. Surface Orientation Dependence of Irradiation-Induced Hardening in a Polycrystalline Zirconium Alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 209-213.
- [21] 吴园园, 张珂, 董登超. IF 钢晶体取向与纳米力学性能的原位分析[J]. *冶金分析*, 2018, 38(6): 1-6.
WU Yuan-yuan, ZHANG Ke, DONG Deng-chao. In-Situ Analysis of Crystal Orientation and Nano-Mechanical Property of IF Steel[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 1-6.
- [22] ODETTE G R, ALINGER M J, WIRTH B D. Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 471-503.