

高温注氢对钒合金微观结构的影响

张高伟, 万发荣[✉], 姜少宁, 孙锦秀, 李顺兴, 龙 毅, 詹 倩, 杨善武

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn

摘 要 研究了500℃高温条件下注氢对V-4Cr、V-4Ti和V-4Cr-4Ti三种合金微观结构的影响。在注氢实验之前,V-4Cr合金的基体清晰干净,而V-4Ti和V-4Cr-4Ti两种合金的基体中则出现很多相互平行和垂直的针状析出相,且大部分析出相周围都存在着位错。在500℃注氢实验之后,V-4Cr合金基体中出现大量的分布不均的黑色点状缺陷和缺陷簇,而V-4Ti和V-4Cr-4Ti两种合金的基体中除产生点状缺陷外,还出现高密度的气泡,且V-4Cr-4Ti合金中气泡的平均尺寸要稍小一些。另外,V-4Ti和V-4Cr-4Ti合金基体中原有的析出相在注氢实验之后都发生不同程度的溶解。在观察V-4Cr-4Ti合金基体中气泡分布规律时发现,在距离晶界25 nm的范围内几乎看不到气泡的存在,由此推断晶界的存在可以抑制氢气泡等辐照缺陷的产生。

关键词 钒合金; 注氢; 组织演变; 析出相; 气泡

分类号 TG146.4⁺13

Effect of hydrogen implantation at high temperature on the microstructural evolution of vanadium alloys

ZHANG Gao-wei, WAN Fa-rong, JIANG Shao-ning, SUN Jin-xiu, LI Shun-xing, LONG Yi, ZHAN Qian, YANG Shan-wu

School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT The microstructure evolution of V-4Cr, V-4Ti and V-4Cr-4Ti alloys was studied before and after hydrogen implantation at 500℃. Before hydrogen implantation the matrix of V-4Cr alloy is clean, while parallel and vertical needle-like precipitates exist in the matrix of the other two alloys, and there are a lot of dislocations around the precipitates. After hydrogen implantation at 500℃ a large amount of uneven-distributed black dot defects and defect clusters appear in V-4Cr alloy. Besides the black dot defects, a lot of bubbles are found in V-4Ti and V-4Cr-4Ti alloys, and the average size of bubbles in V-4Cr-4Ti alloy is smaller than that in V-4Ti alloy. In addition, the dissolution phenomena of the precipitates happen in the both alloys. There are very few bubbles found near the grain boundary in the range of 25 nm in V-4Cr-4Ti alloy, which probably indicate that the defects, such as bubbles, caused by irradiation can be restrained by the existing of grain boundaries in this material.

KEY WORDS vanadium alloys; hydrogen implantation; microstructural evolution; precipitates; bubbles

钒基合金是一种非常有潜力的核聚变堆第一壁和包层结构材料,不仅具有中子辐照下的低活化和低肿胀性能,还具有高导热性、优良的高温强度和高温韧性、耐液态金属腐蚀以及较低的脆转变温度等诸多

优点^[1-7]。进一步的研究表明^[6-7],V-4Cr-4Ti合金性能更为优异。

核聚变堆内的工作环境非常恶劣,结构材料会受到中子等高能粒子的直接影响^[8-12];此外,能量高达

收稿日期: 2015-02-05

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展专项资金资助项目(2011GB108002,2014GB120000);国家自然科学基金资助项目(51071021,51471026)

14 MeV 的中子还会引发 (n, p) 、 (n, α) 等核嬗变反应而产生氢和氦^[13-15], 它们会与材料中的辐照缺陷相互作用, 在材料中形成气泡, 甚至空洞, 进而对材料的微观结构和宏观性能产生影响^[16-21]. Sekimura 等^[20] 在研究氢和氦离子对钒合金辐照肿胀的影响时发现: 当只有重离子和氢离子进行辐照实验时, 氢离子对材料中空洞产生的影响不明显; 而当重离子同氢、氦两种离子同时进行辐照实验时, 材料中空洞的形成变得容易, 但作者没有单独进行氢离子的辐照研究工作. 李顺兴等^[21] 研究注氦对钒合金微观结构的影响, 研究结果表明, 室温注氦会使材料基体产生高密度点状缺陷和氦气泡, 基体中原来连续的析出相在注氦后会变得不再连续, 且析出相附近的位错消失.

目前, 氢对钒合金微观结构的辐照影响并不十分明确, 还需要进一步的研究. 本实验利用高能离子加速器向钒合金注氢的方法, 模拟研究氢离子对钒合金微观结构的辐照影响, 以期为未来钒合金的应用提供更多的数据参考.

1 实验材料及方法

以高纯钒、高纯钛和高纯铬为原材料, 其化学成分见表 1, 利用非自耗真空电弧炉熔炼得到 V-4Cr、V-4Ti 和 V-4Cr-4Ti 三种合金铸锭. 为使铸锭成分尽可能均匀, 每种合金反复熔炼多次, 其最终化学成分如表 2 所示.

表 1 原材料的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of the raw materials

原材料	V	Cr	Ti	Fe	Al	Si	Ni	Mn
钒	>99.99	—	—	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002
钛	—	—	>99.99	<0.003	<0.001	<0.001	<0.001	—
铬	—	>99.99	—	<0.0015	<0.001	<0.002	<0.001	—

表 2 合金铸锭的化学成分(质量分数)
Table 2 Chemical composition of the alloy ingots

合金	杂质元素			合金元素		
	C	N	O	Cr	Ti	V
V-4Cr	—	—	—	4.12	—	余量
V-4Ti	—	—	—	—	4.34	余量
V-4Cr-4Ti	0.037	0.0020	0.58	4.18	4.16	余量

将熔炼得到的钒合金铸锭线切割为 0.3 mm 厚的薄片, 并机械减薄至 0.1 mm 以内. 然后, 将薄片冲成 $\phi 3$ mm 的小圆片, 封在真空石英管中, 在 1000 °C 下退火 2 h 后, 水冷至室温, 最后将小圆片进行电解双喷减薄, 最终获得透射电镜样品. 电解液为 1:5:1 (体积

比) 的硫酸、甲醇和乙二醇单丁醚. 电解减薄的实验条件为: 电压 40 V, 电流 40 mA, 温度 -20 °C.

注氢实验在 LC-4 型高能离子注入机上完成. 离子源注入电压为 58 keV, 注入剂量为 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 注入温度为 500 °C. 利用透射电子显微镜分析钒合金在注氢前后微观结构的变化. 透射电子显微镜型号为 JEOL-2100, 加速电压为 200 kV.

2 实验结果及讨论

2.1 注氢前

V-4Cr 合金在注氢之前, 其基体清晰干净, 呈单一的固溶体相, 如图 1(a) 所示; V-4Ti 和 V-4Cr-4Ti 两

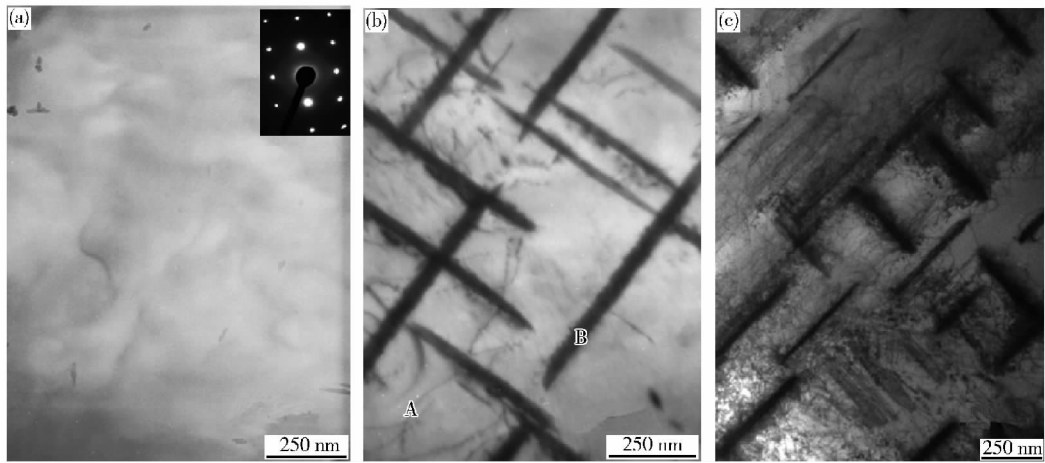


图 1 三种钒合金的透射电镜明场形貌. (a) V-4Cr; (b) V-4Ti; (c) V-4Cr-4Ti

Fig. 1 TEM bright field images of three vanadium alloys: (a) V-4Cr, (b) V-4Ti, (c) V-4Cr-4Ti

种合金的基体中均出现大量相互平行和垂直的针状析出相,如图 1(b) 和(c) 所示,但 V-4Cr-4Ti 合金中析出相尺寸较 V-4Ti 合金要明显更小一些。很多析出相的附近存在着高密度的位错,而有些析出相附近的位错

数量很少,例如在 V-4Ti 合金中,如图 2 所示。析出相的存在会对位错产生明显的钉扎作用,因此即使 V-4Ti 和 V-4Cr-4Ti 合金经过退火处理,基体中仍然有大量的位错存在。

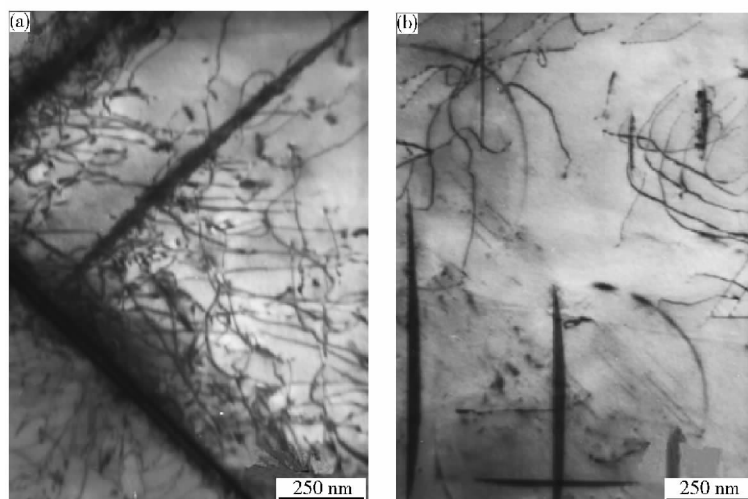


图 2 V-4Ti 合金经退火处理后不同区域的位错分布

Fig. 2 Dislocation distribution in different zones in V-4Ti alloy

V-4Ti 合金透射样品在某一区域倾转不同角度后,该处析出相的形貌和取向特点基本没有变化,如图 3 所示,可以确定此析出相为针状结构,文献[21]表明该析出相沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长。Nita 等^[22]在 V-4Cr-3Ti 和 V-4Cr-1Ti 也发现相似的析出相,不过析出相是在中子辐照实验之后形成的。图 4 能谱分析结果表明,针状析出相(位置 B)中 Ti 的含量远远高于基体(位置 A)中 Ti 的含量,V 的含量较基体有所降低,另外还发现一定量的 N、O 元素及少量的 C 元素存在。很多研究^[22-27]都有类似的发现,并将这种富钛、含有一定量碳、氮、氧等杂质元素的析出相称为 Ti-CNO 相,这类

析出相的化学成分、数量和形态不尽相同,可能与原材料的成分、制备工艺以及热处理方法等因素有关^[25-27]。析出相会降低合金中杂质原子,但过大的尺寸会对材料的性能产生不利影响^[28],比如使材料的韧性转变温度升高,塑性和韧性降低等。

2.2 注氢后

为研究在高温条件下氢离子辐照对钒合金微观结构的影响,将合金的透射电镜样品加热到 500 °C 并进行注氢实验,其注入剂量为 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。由 SRIM 程序可以模拟得到在实验条件下将氢注入纯钒后氢离子的深度分布规律。由 SRIM 程序可以模拟得到在实

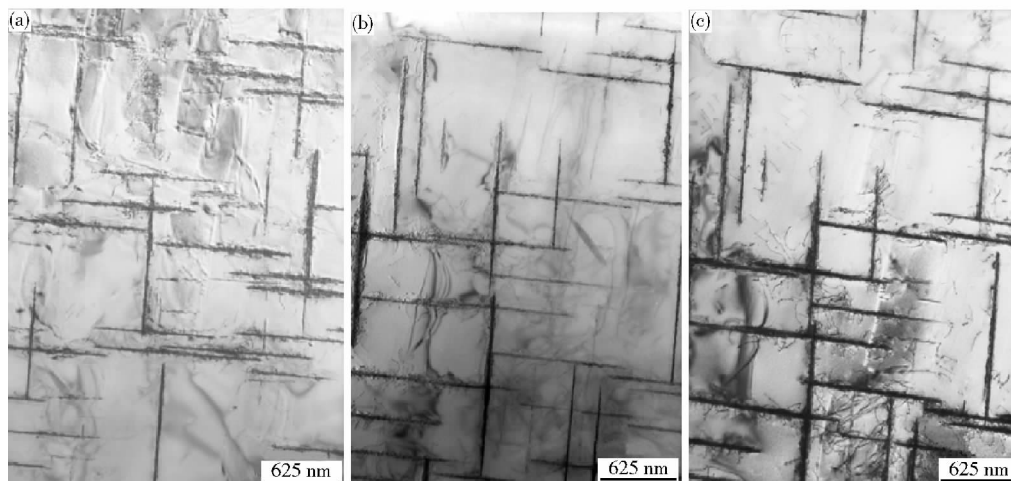


图 3 V-4Ti 合金同一位置倾转不同角度后的透射电镜形貌。(a) 7.2°; (b) 17.6°; (c) 29.3°

Fig. 3 TEM bright field images of V-4Ti alloy in different angles in one place: (a) 7.2°; (b) 17.6°; (c) 29.3°

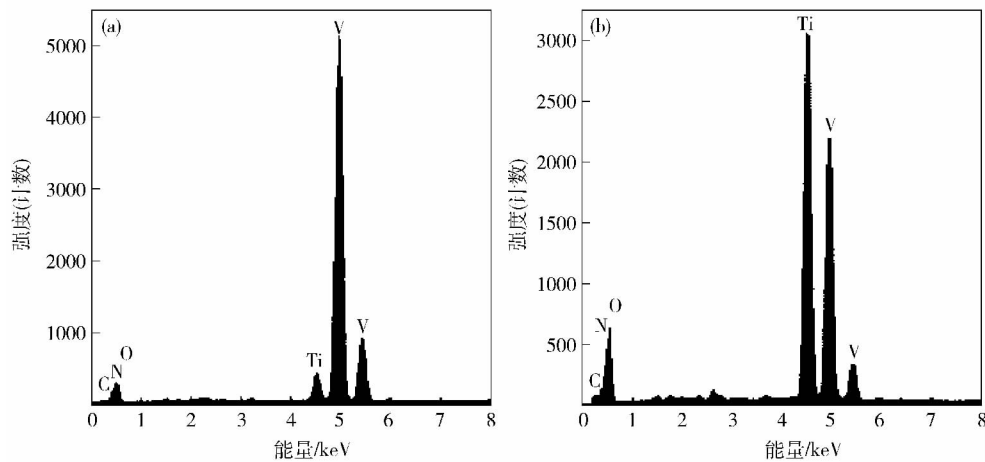


图 4 图 1(b) 中点的能谱分析. (a) 点 A; (b) 点 B

Fig. 4 EDS spectra of points in Fig. 1(b): (a) point A; (b) point B

验条件下将氢注入纯钒后氢和空位缺陷分别随样品深度的分布规律,如图 5 所示.

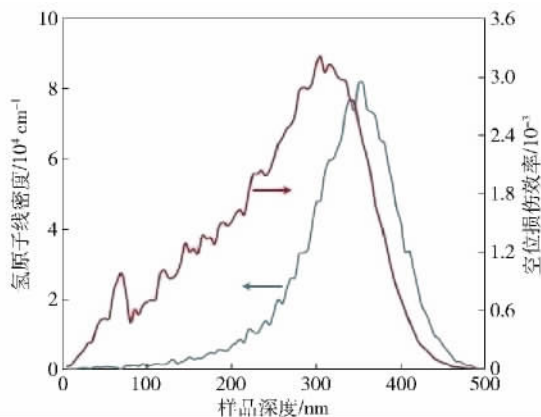


图 5 纯钒中氢的深度分布

Fig. 5 Depth distribution of hydrogen in pure vanadium

图 6 为 V-4Cr 合金在 500 °C 注氢后的微观形貌.

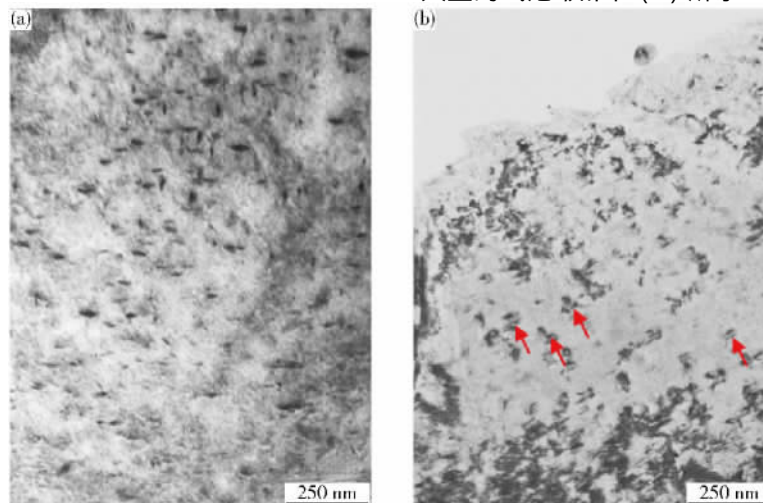


图 6 V-4Cr 合金在 500 °C 注氢后的透射电镜形貌. (a) 点状缺陷; (b) 缺陷簇

Fig. 6 TEM bright field images of V-4Cr alloy after hydrogen implantation at 500 °C: (a) dot defects; (b) defects clusters

由图 1(a) 可知: 在注氢前, 合金基体清晰干净, 没有位错或析出存在. 在 500 °C 注氢后, 基体中出现大量的黑色点状缺陷, 如图 6(a) 所示, 这与中子辐照实验中出现的点状缺陷类似^[10]; 在其他位置还发现分布不均的缺陷簇和少量位错环, 如图 6(b) 中箭头所示. 该合金中并未看到气泡存在, 可能是因为 Cr 元素的存在抑制了氢气泡的形成, 这还需要进一步的研究来确定.

图 7 和图 8 分别为 V-4Ti 和 V-4Cr-4Ti 两种合金在 500 °C 注氢后的透射电镜形貌. 从图 7(a) 可以看到, V-4Ti 合金在 500 °C 注氢之后, 在基体和针状析出相上都出现与 V-4Cr 基体中类似的黑色点状缺陷, 不过密度较小; 同时, 基体中原有的析出相都发生不同程度的溶解而变得不再连续, 如图 7(a) 中的箭头所示, 类似的情况也出现在钒合金的注氢实验中^[20], 具体原因还需要进一步的研究. 另外, 合金的基体中都出现大量的气泡, 如图 7(b) 所示. V-4Ti 合金中大部分气

泡呈椭圆形或长方形, 它们的尺寸主要集中在10 ~ 16 nm之间, 有些气泡要稍大一些, 尺寸达到20 nm. 气泡产生的原因可能是辐照过程中产生的大量空位缺陷

会俘获滞留在基体中氢, 在500 °C高温条件下, 空位发生迁移和聚集, 被缺陷所俘获的氢也随之迁移、聚集, 最终长大形成氢气泡.

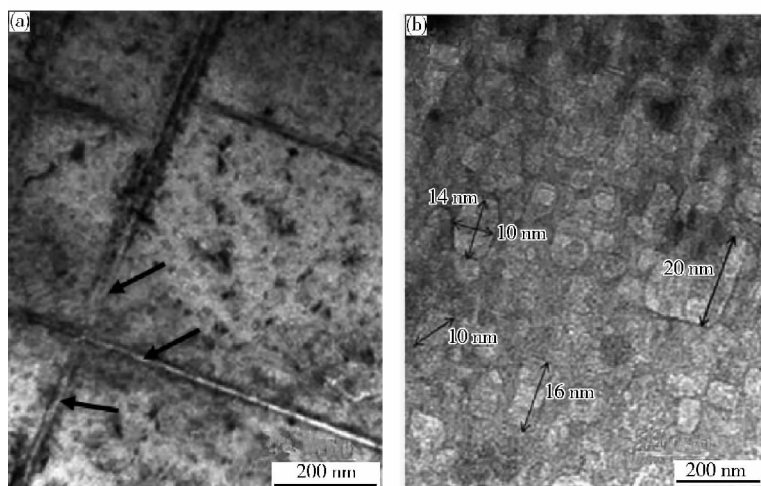


图7 V-4Ti合金在500 °C注氢后的透射电镜形貌. (a) 析出相的溶解; (b) 基体中气泡

Fig. 7 TEM bright field images of V-4Ti alloy after hydrogen implantation at 500 °C: (a) dissolution of precipitates; (b) bubbles in the matrix

V-4Cr-4Ti合金在500 °C注氢后, 除了黑色点状缺陷以及基体中原有的析出相发生不同程度的溶解外, 在其基体中也可以观察到大量的气泡, 但气泡的分布并不均匀, 晶内气泡多且致密, 而在晶界处则基本看不到气泡, 如图8(a)所示. 实验结果表明, 在距离晶界25 nm左右的范围内气泡非常少, 如图8(b), 这可

能是因为晶界具有强烈吸收空位等辐照缺陷的作用, 即位于晶界附近的空位等缺陷多被晶界俘获而湮灭, 被空位俘获的氢也会同时被释放掉, 由此推测细化晶粒尺寸和增加晶界密度有利于提高材料的抗辐照肿胀性能. 由图8(c)可知, 基体中形成的气泡多不规则, 尺寸均在20 nm以下.

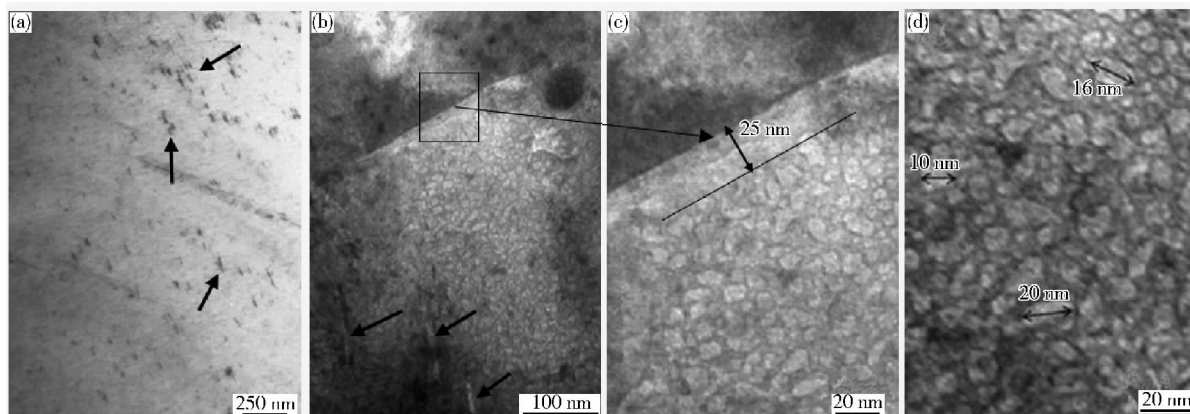


图8 V-4Cr-4Ti合金在500 °C注氢后的透射电镜形貌. (a) 点状缺陷; (b) 析出相的溶解; (c) 晶界附近气泡的分布; (d) 基体中的气泡

Fig. 8 TEM bright field images of V-4Ti alloy after hydrogen implantation at 500 °C: (a) dot defects; (b) dissolution of precipitates; (c) distribution of bubbles near the boundary; (d) bubbles in the matrix

3 结论

(1) 在注氢实验之前, V-4Cr合金的基体清晰干净, 没有析出和位错存在; 而V-4Ti和V-4Cr-4Ti两种合金的基体中都出现针状的Ti-CNO析出相, 析出相附近都有一定量的位错存在.

(2) 在注氢实验之后, 3种合金基体中都出现点状缺陷. 同时, V-4Ti和V-4Cr-4Ti合金基体和析出物

中还出现气泡; 但V-4Cr-4Ti合金中气泡的平均尺寸较小一些. V-4Cr合金基体中并没有看到气泡, 这可能是因为Cr元素抑制了气泡的产生. V-4Ti和V-4Cr-4Ti两种合金中原有的析出相在注氢后都发生了不同程度的溶解, 析出相周围的位错消失.

(3) 观察V-4Cr-4Ti合金基体中气泡的分布规律时发现, 在距离晶界25 nm范围内气泡数量很少, 而在远离晶界的晶粒内部则观察到大量气泡, 由此推测晶

界可能会吸收和释放辐照产生的空位等缺陷,进而抑制气泡的形成。

(4) 细化材料的晶粒尺寸和增加晶界密度可能有利于提高材料的抗辐照肿胀性能。

参 考 文 献

- [1] Smith D L, Billone M C, Natesan K. Vanadium-base alloys for fusion first-wall/blanket applications. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2000, 18(4): 213
- [2] Sato S, Tanaka T, Hori J, et al. Radioactivity of the vanadium-alloy induced by D - T neutron irradiation. *J Nucl Mater*, 2004, 329: 1648
- [3] Kurtz R J, Abe K, Chernov V M, et al. Critical issues and current status of vanadium alloys for fusion energy applications. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 70
- [4] Yu X Z, Song Y Q, Cui S, et al. Status and progress of research on structural materials for fusion reactors. *Mater Rev*, 2008, 22(2): 68
(于兴哲, 宋月清, 崔舜, 等. 聚变堆用结构材料的研究现状与进展. 材料导报 2008 22(2): 68)
- [5] Odette G R, Lucas G E, Donahue E, et al. Fracture toughness and micromechanics in a V-4Cr-4Ti alloy. *J Nucl Mater*, 1996, 233: 502
- [6] Chung H M, Loomis B A, Smith D L. Properties of V-4Cr-4Ti for application structural components as fusion reactor. *Fusion Eng Des*, 1995, 29: 455
- [7] Taylor N P, Forty C B A, Petti D A, et al. The impact of materials selection on long-term activation infusion power plants. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 28
- [8] Matsui H, Tsai H, et al. Mechanical behavior and microstructural evolution of vanadium alloys irradiated in ATR-A1. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 492
- [9] Hamilton M L, Toloczko M B. Effect of low temperature irradiation on the mechanical properties of ternary V-Cr-Ti alloys as determined by tensile tests and shear punch tests. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 488
- [10] Kazakov V A, Ostrovsky Z, Goncharenko Y, et al. Features of radiation damage of vanadium and its alloys at a temperature of 330-340 °C. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 727
- [11] Gelles D S. Microstructural examination of V-(3% -6%) Cr-(3% -5%) Ti irradiated in the ATR-A1 experiment. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 344
- [12] Watanabe H, Yoshida N, Nagasaka T, et al. The microstructure and hardness changes of neutron irradiated weld joint of vanadium alloy. *J Nucl Mater*, 2011, 417(1): 319
- [13] Fedorov A V, Buitenhuis G P, van Veen A, et al. Helium desorption studies on vanadium and V-5Ti and V-3Ti-1Si alloys and their relevance to helium embrittlement. *J Nucl Mater*, 1996, 227(3): 312
- [14] Chen J M, Qiu S Y, Yang L, et al. Effects of oxygen, hydrogen and neutron irradiation on the mechanical properties of several vanadium alloys. *J Nucl Mater*, 2002, 302(2): 135
- [15] Wan F R. *Irradiation Damage of Metallic Materials*. Beijing: Science Press, 1993
(万发荣. 金属材料的辐照损伤. 北京: 科学出版社, 1993)
- [16] Matsushima T, Satou M, Hasegawa A, et al. Tensile properties of a series of V-4Ti-4Cr alloys containing small amounts of Si, Al and Y, and the influence of helium implantation. *J Nucl Mater*, 1998, 258: 1497
- [17] Liu X, Yamada T, Yamauchi Y, et al. Helium retention of vanadium alloy after energetic helium ion irradiation. *Fusion Eng Des*, 2004, 70(4): 329
- [18] Kano F, Arai Y, Fukuya K, et al. The effect of hydrogen on microstructural changes using dual ion irradiation. *J Nucl Mater*, 1993, 203(2): 151
- [19] DiStefano J R, De Van J H, Röhrig D H, et al. Reactions of hydrogen with V-Cr-Ti alloys. *J Nucl Mater*, 1999, 273(1): 102
- [20] Sekimura N, Iwai T, Arai Y, et al. Synergistic effects of hydrogen and helium on microstructural evolution in vanadium alloys by triple ion beam irradiation. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 224
- [21] Li S X, Wan F R, Yang S W, et al. Precipitation behavior of the alloy elements and effect of deuterium implantation on the microstructure evolution of vanadium alloys // *Progress Report on China Nuclear Science & Technology*. Guiyang, 2011: 133
(李顺兴, 万发荣, 杨善武, 龙毅. 钒合金中合金元素的析出及注氘对其微观结构的影响//中国核科学技术进展报告. 贵阳 2011: 133)
- [22] Nita N, Anma Y, Matsui H, et al. Irradiation induced precipitates in vanadium alloys studied by atom probe microanalysis. *J Nucl Mater*, 2007, 367: 858
- [23] Heo N J, Nagasaka T, Muroga T, et al. Effect of impurity levels on precipitation behavior in the low-activation V-4Cr-4Ti alloys. *J Nucl Mater*, 2002, 307: 620
- [24] Nishimura A, Iwahori A, Heo N J, et al. Effect of precipitation and solution behavior of impurities on mechanical properties of low activation vanadium alloy. *J Nucl Mater*, 2004, 329: 438
- [25] Nagasaka T, Muroga T, Hino T, et al. Impurity behavior in V-4Cr-4Ti-Y alloys produced by levitation melting. *J Nucl Mater*, 2007, 367: 823
- [26] Chen J M, Muroga T, Nagasaka T, et al. Precipitation behavior in V-6W-4Ti, V-4Ti and V-4Cr-4Ti alloys. *J Nucl Mater*, 2004, 334(2): 159
- [27] Li Y F, Luo C, Wang Z G, et al. Microstructure of V-4Cr-4Ti alloy fabricated by vacuum arc remelting of consumable electrode. *Chin J Nonferrous Met*, 2008, 18(5): 805
(李鱼飞, 罗超, 王志钢, 任大鹏, 等. 真空自耗电弧重熔 V-4Cr-4Ti 合金的微观组织结构. 中国有色金属学报 2008, 18(5): 805)
- [28] Sakai K, Satou M, Fujiwara M, et al. Mechanical properties and microstructures of high-chromium V-Cr-Ti type alloys. *J Nucl Mater*, 2004, 329: 457