

含铒不锈钢屏蔽材料中第二相的析出行为研究

赵 勇¹, 刘云明¹, 谷明非², 潘钱付¹, 王玉容¹, 吴 裕¹

(1. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610213; 2. 中国核动力研究设计院核反应堆系统
设计技术重点实验室, 四川 成都 610213)

摘 要: 利用金相显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)对含铒不锈钢中第二相的析出行为进行了研究。结果表明: 不锈钢中第二相以 Ni-Er 系为主, 存在两种元素组成一致但含量差异明显的第二相, 两种第二相中 Ni、Er 摩尔分数之比均为 2:1; 不锈钢中第二相大部分呈长条状, 沿晶界呈网状析出, 其析出数量随着 Er 含量的增加呈直线上升的趋势, 当 Er 含量由 1.62% 增加至 7.45% 时, 第二相的析出面积百分数由 7.0% 增至 24.5%; 第二相塑性较基体组织差, 两者无法协同变形, 外力作用导致第二相破碎、断裂, 从而引起了微裂纹的萌生和发展。

关键词: 不锈钢; 铒; 第二相; 析出

中图分类号: TF76, TG142.7

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)02-0163-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.029

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Precipitation Behaviors of Second Phase in Er-containing Stainless Steel Shielding Material

Zhao Yong¹, Liu Yunming¹, Gu Mingfei², Pan Qianfu¹, Wang Yurong¹, Wu Yu¹

(1. National Key Laboratory of Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: The precipitation behaviors of the second phase in Er-containing stainless steel were investigated by means of optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The second phase in stainless steel is mainly Ni-Er system, there are two second phases with the same elements but showing obviously different content, and the molar fraction ratio of Ni and Er in the two second phases is 2:1. Most of the second phases in stainless steel are rod-like and precipitate along the grain boundaries, their amounts increase linearly with increasing the Er content. When the mass fraction of Er increases from 1.62% to 7.45%, the area percentage of the second phase increases from 7.0% to 24.5%. The plasticity of the second phase is worse than that of the matrix, thus the two phases cannot deform synergistically. Consequently the external force causes the second phase to break and fracture, which leads to the initiation and development of micro-cracks.

Key words: stainless steel, Er, second phase, precipitate

收稿日期: 2019-08-26

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2018GZ0510)。

作者简介: 赵 勇(1989—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事核燃料及材料研发, 联系电话: 028-85903854, E-mail: xiaoyongmlh@163.com。

0 引言

在反应堆工程和核技术应用中,辐射屏蔽要面对各种射线的考验,中子是一种不带电的粒子,其本身具备超强的穿透力,会对人体和设备造成毁灭性的伤害。目前国内外所使用的中子屏蔽材料种类繁多^[1],其中含硼不锈钢^[2-4]是传统金属基中子屏蔽材料的典型代表,是目前辐射防护中用量最大的材料之一。当然相较硼元素,天然钷元素(Gd)具有超高的热中子吸收截面(49 700 barns),是天然硼元素的 65 倍,同时它吸收中子后无氦气产生,因此被选作为硼元素的替代元素而添加到不锈钢^[5-9]中,以美国为代表的主要核电发达国家和地区对以不锈钢为基体的含 Gd 材料已开展了部分研究工作^[6-9],但这种含 Gd 不锈钢因大量第二相的存在导致其塑性急剧下降,因此加工成型能力成为了限制其发展的重要因素。其实除了 B 和 Gd 两种元素外,具有较大中子吸收截面的钕(Er)元素也具有成为不锈钢基材料中屏蔽元素的可能,但目前关于含 Er 屏蔽材料的研究报道还很少,因此笔者聚焦 Er 元素,研究了钕含量对含钕不锈钢中第二相析出行为的影响机制,旨在为开发新型功能结构一体化屏蔽材料提供技术指导。

1 试验方法

本试验选用高纯金属铬(99.9%)、金属镍(99.9%)、金属硅(99.9%)、电解锰(99.9%)、金属钕($Er \geq 99.9\%$)和纯铁(99.9%),在真空非自耗电弧熔炼炉中进行 3 次反复熔炼后得到成分均匀且满足

要求($19Cr-9Ni-2Mn-1Si-xEr, x=0,2,4,6,8$)的 5 个钮扣锭,编号分别为 E0、E2、E4、E6 和 E8。

从每个钮扣锭内部取 10 g 屑样用于化学成分分析;从钮扣锭中部取 5 mm×5 mm×3 mm 的金相样,依次经研磨、抛光后在扫描电镜(SEM)下观察,获取第二相的形貌、尺寸、分布等信息,同时通过能谱仪(EDS)获得基体及第二相的元素组成和含量;其次,将上面的金相样品经王水腐蚀后在金相显微镜(OM)下观察其金相组织,获取晶粒和第二相的相对大小和分布情况。试验中钮扣锭的化学成分见表 1,除 Er 以外,其余元素含量基本满足成分要求。

表 1 各样品的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the samples %

编号	Si	Mn	Cr	Ni	Er
E0	0.90	1.76	19.65	9.88	0.00
E2	0.92	1.71	19.77	9.86	1.62
E4	0.91	1.69	19.35	9.89	3.73
E6	0.90	1.63	19.53	9.85	5.86
E8	0.88	1.50	19.25	9.87	7.45

将钮扣锭采用碳钢框架包覆,经多道次热轧(800 ℃保温 1 h)后减薄至 2 mm 厚,从轧制薄片上取 5 mm×5 mm×2 mm 的金相样,依次经研磨、抛光后在扫描电镜(SEM)下观察,获取第二相的特征。

2 结果及讨论

图 1 为样品 E0~E8 的铸态金相组织。图 1(a)为典型的铸态组织,晶粒粗大且尺寸差异较大,无第二相的存在。

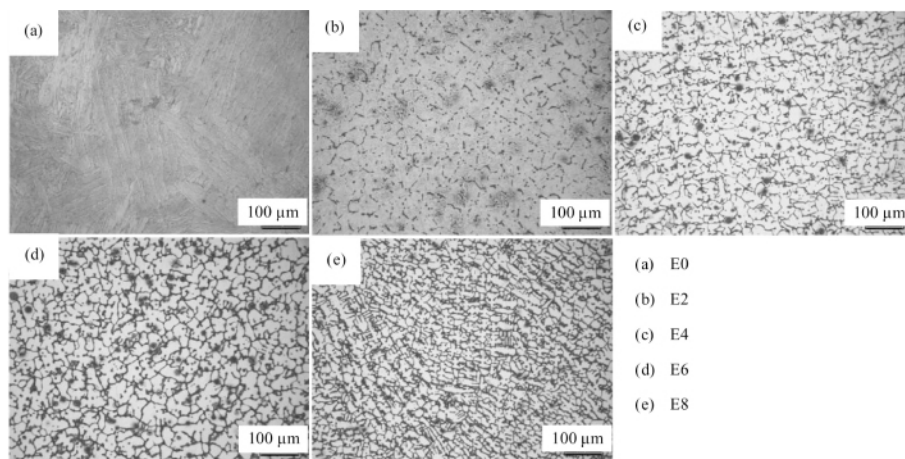


图 1 不同样品的铸态组织

Fig.1 As-cast Microstructures of different samples

图 1(b) ~ (e) 中,随着基体中 Er 元素的添加,黑色第二相开始在晶粒内部和晶界析出,其析出量随着 Er 含量的增加而逐渐递增,并在晶界呈网状分布,同时铸态组织晶粒随着基体中 Er 含量的增加而逐渐细化,说明稀土元素 Er 的引入可促进第二相的析出并细化晶粒。

图 2 为扫描电镜背散射(BSE) 模式下 E2~E8 样品中基体和第二相的元素组成和含量。在扫描电镜 BSE 模式下,基体和第二相颜色差异明显,两者清晰可辨。由能谱分析结果得知,第二相由 Si、Cr、Mn、Fe、Ni 和 Er 等元素组成,其中以 Er、Ni、Fe、Cr 为主; 其次,基体与第二相的元素组成差异主要体现在 Er 元素上,基体中基本上不含 Er。

针对第二相,图 2(a-d) 中均出现了两种颜色差异较大的第二相,其中亮白色第二相位于浅灰色第二相的内部,即前者被后者包裹,依据能谱分析结果,亮白色第二相中 Er、Ni 两种元素含量(Er: 39.49%~46.05%、Ni: 25.35%~30.69%) 均比浅灰色第二相中 Er、Ni 两种元素(Er: 19.48%~20.41%、Ni: 13.75%~17.36%) 含量高,而亮白色第二相中 Fe、Cr、Si、Mn 四种元素含量均比浅灰色第二相中 Fe、Cr、Si、Mn 四种元素含量低,但两种颜色第二相中 Ni、Er 两种元素的摩尔分数比值均约 2 : 1。图 2(a) 中图谱 5 所示的第二相元素含量出现较大变化,可能是样品制备过程中第二相剥落所致。

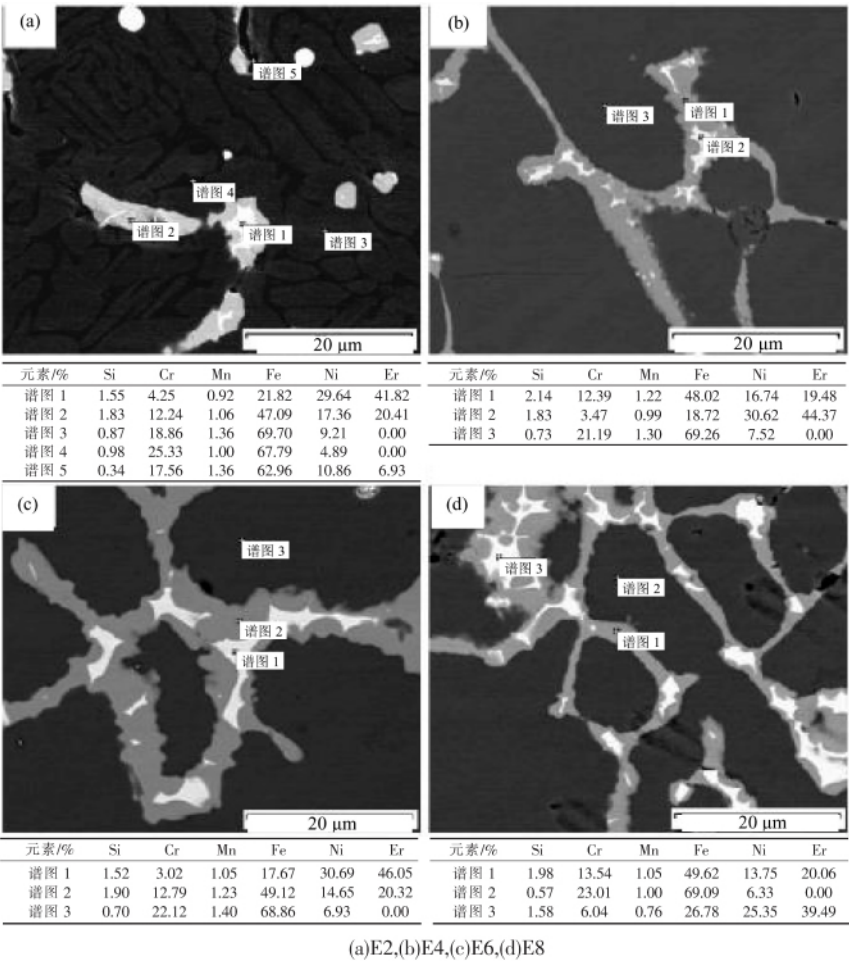


图 2 基体和第二相的元素组成和含量

Fig.2 Compositions and Contents of the matrix and the second phase

针对基体组织,图 2(a) 中也出现了颜色差异不太明显的两相,元素组成相同,其中以深灰色基体为主,Cr、Ni 含量分别为 18.86%和 9.21%,同时基体中

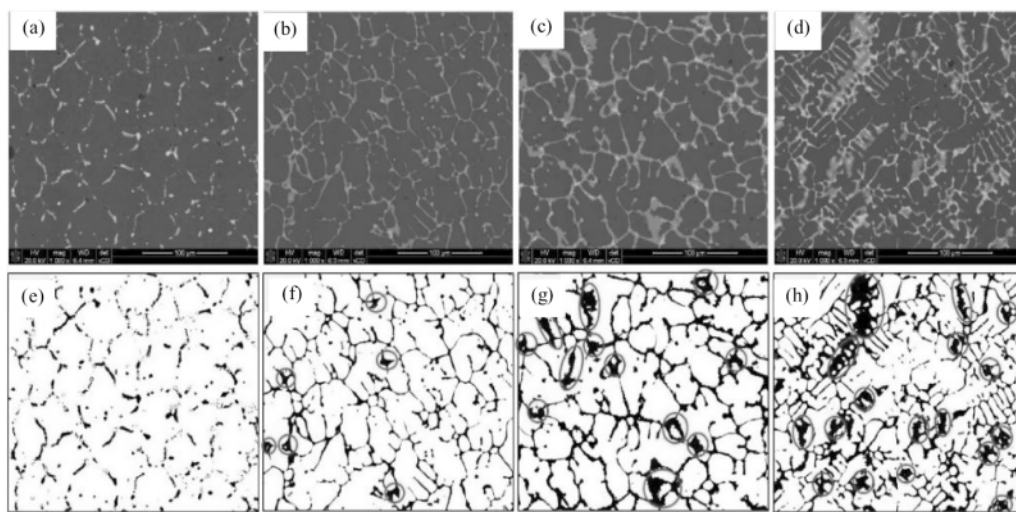
还存在部分疑似“晶界”的黑色基体组织,Cr、Ni 含量分别为 25.33%和 4.89%,从 Cr、Ni 含量来看,前者为奥氏体,后者为铁素体,说明当 Er 含量为

1.62%时,基体组织由原来的单相奥氏体组织转变成了奥氏体+铁素体两相组织。

图2(b-d)中,当Er元素添加量进一步增加时,并无上述图2(a)中的现象出现,基体组织颜色基本一致。

图3(a-d)为扫描电镜BSE模式下第二相的析出特征,图3(e-h)为采用ImageJ软件将图3(a-d)进行处理后所得,旨在将第二相单独提取出来。

图3(a)中,当Er含量为1.62%时,第二相形貌以椭圆颗粒状和细小长条状为主,主要在晶界析出但不连续;图3(b-d)中,当Er含量分别为3.73%、5.86%和7.45%时,第二相主要以长条状在晶界呈网状析出,使得铸态组织晶界清晰呈现出来,同时随着基体中Er含量的上升,长条状第二相的析出宽度依次递增,并出现部分片状第二相且数量和面积也随之增加,如图3(f-h)中圆圈所示。



(a):E2,(b):E4,(c):E6,(d):E8;(e~h)ImageJ处理后的第二相,与(a~d)一一对应

图3 扫描电镜(BSE)下第二相的析出特征

Fig.3 Precipitation characteristics of the second phase under scanning electron microscopy (BSE)

图4为样品E0~E8中第二相的析出面积百分数,结果来源于ImageJ软件(处理图3(a-d)所得)。当Er含量由1.62%增至7.45%时,第二相面积百分数由初始7.0%增加到24.5%,即随着基体中Er含量的上升,第二相的析出面积百分数随之呈近似直线上升的趋势。

为了进一步分析第二相的析出特征,利用扫描电镜对典型析出相进行局部面扫描,结果如图5所示。图5中A、B、C分别代表亮白色第二相、浅灰色第二相以及黑色基体。根据Cr、Ni、Fe、Er、Si和Mn等元素面扫描分布结果可得,第二相(A和B)为富Ni、Er、Si相,基体(C)为富Cr、Fe、Mn相;同时,第二相A和B的元素含量差异在各元素面扫描分布图中清晰可见,特别是Cr、Fe、Ni和Er四种元素,第二相A中Ni含量和Er含量明显比B中高,而Cr含量和Fe含量刚好相反。

图6为样品E2~E8经热轧后基体中第二相的分布特征,基体组织晶粒沿着轧制方向延伸,而大部

分长条状第二相因轧制外力作用由原来的连续整体发生了断裂和破碎,同时第二相断裂处出现了微裂纹,说明第二相与基体变形能力不一致,在外力作用下两者无法发生协同变形,而且第二相与基体相比,塑性差,导致第二相破碎、断裂,从而促进了裂纹的萌生和发展。

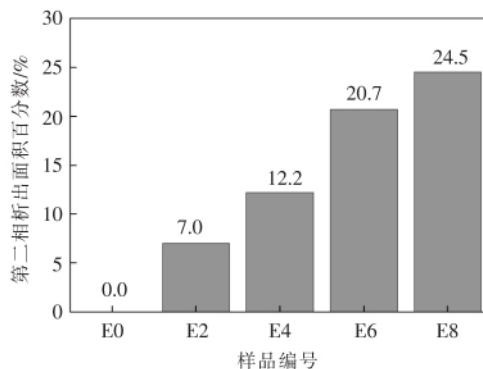


图4 不同样品中第二相析出面积百分数

Fig.4 Area percentage of second phase in different samples

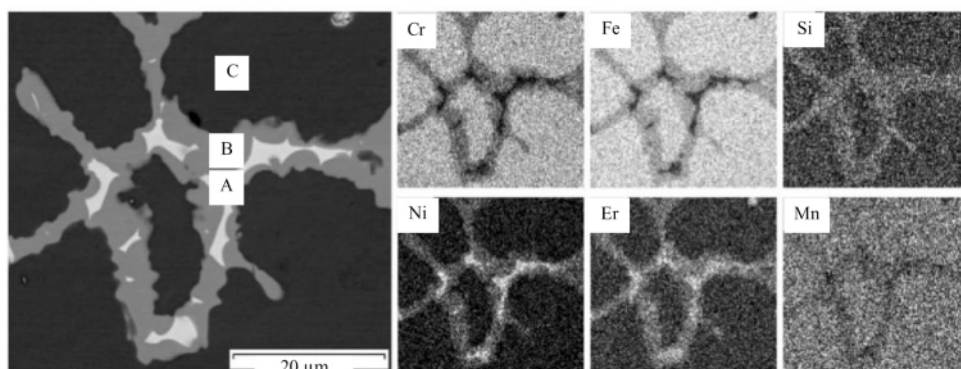
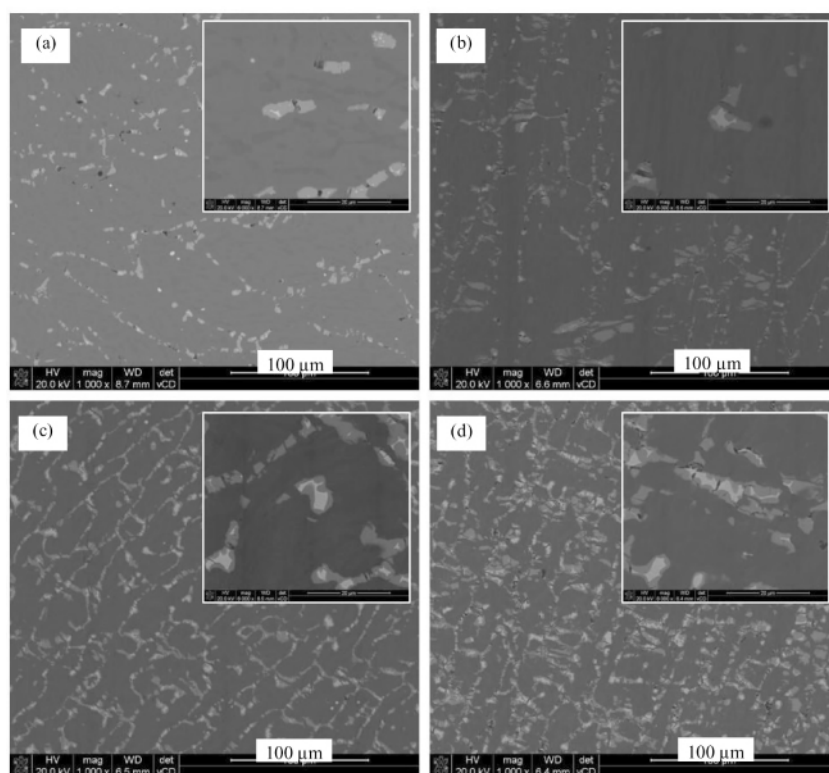


图 5 典型第二相的面扫描

Fig.5 Area scanning maps of typical precipitates



(a)E2, (b)E4, (c)E6, (d)E8

图 6 热轧后第二相的分布特征

Fig.6 Distribution characteristics of second phase in sample after hot rolling

3 结论

- 1) 不锈钢基体中存在两种颜色的第二相,两者元素组成一致,且 Ni、Er 摩尔分数之比均为 2 : 1。
- 2) 不锈钢中第二相大部分呈长条状,主要沿晶

界析出,同时其析出数量随着 Er 含量的增加呈直线上升的趋势。

- 3) 不锈钢中第二相塑性较基体组织差,两者无法协同变形,轧制外力作用下第二相发生破碎、断裂,从而引起了微裂纹的萌生和发展。

参考文献

- [1] Han Yi, Chen Faguo, Yu Weiyue, *et al.* Investigation of the research status of neutron shielding materials [J]. Materials Reports,

2015,29(2):483-488.

(韩毅,陈法国,于伟跃,等.中子屏蔽材料研究现状[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2015,29(2):483-488.)

- [2] Kurban M, Erb U, Aust K T. A grain boundary characterization study of boron segregation and carbide precipitation in alloy 304 austenitic stainless steel [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(6): 1053-1058.
- [3] Bastürk M, Arzmann J, Jerlich W, et al. Analysis of neutron attenuation in boron-alloyed stainless steel with neutron radiography and JEN-3 gauge [J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 341(2): 189-200.
- [4] Özbek I, Konduk B A, Bindal C, et al. Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant [J]. Vacuum, 2002, 65(3): 521-525.
- [5] Khan Z. Influence of gadolinium on the microstructure and mechanical properties of steel and stainless steel [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2012, 112(4): 309-321.
- [6] Robino C V, Michael J R, DuPont J N, et al. Development of Gd-enriched alloys for spent nuclear fuel applications—part 1: preliminary characterization of small scale Gd-enriched stainless steels [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2003, 12(2): 206-214.
- [7] DuPont J N, Robino C V, Michael J R, et al. Physical and welding metallurgy of Gd-enriched austenitic alloys for spent nuclear fuel applications—part I: Stainless steel alloys [J]. Welding Journal, 2004, 83(11): 289-300.
- [8] DuPont J N, Robino C V, Stephens Jr J J, et al. Preliminary microstructural characterization of gadolinium-enriched stainless steels for spent nuclear fuel baskets (title change from A) [R]. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs., Livermore, CA (US), 2000.
- [9] Schmidt M L, Del Corso G J, Klankowski K A, et al. Review of the development and testing of a new family of boron and gadolinium-bearing dual thermal neutron absorbing alloys—13026 [J] // WM Symposia, 1628 E. Southern Avenue, Suite 9-332, Tempe, AZ 85282 (United States), 2013.

编辑 杨冬梅

攀钢打造国内一流选钛智能生产线

选钛厂是攀钢钛产业的重要原料供给单位,钛精矿生产已达世界先进水平。在“两化融合”项目建设前,生产管理和执行中存在生产作业信息不能实时收集、及时有效共享,各个工序岗位操作人员进行正常生产的同时,还要对生产数据进行人工纸质记录,岗位操作负荷加重,不但数据的实时性和准确性无法保证,前后生产工序也不能有效串联,缺少厂级制造执行系统来支撑生产管理。同时,矿业公司层面对选钛厂的计划安排和生产管控都是依靠纸质或电子文档传递信息,无法有效、快捷地支撑矿业公司的整体、高效管控。针对这些情况,攀钢决定在选钛厂实施“两化融合”项目,进行MES系统及配套系统项目建设。

据了解,该项目由基础自动化、网络视频、MES系统三个部分组成,2018年7月立项建设,12月底开始施工,2019年12月项目交工验收。项目投用后,不仅实现了信息互联互通、数据共享、远程操作和可视化管理,更缓解了人员紧张的难题,提高了劳动生产率。

西部物联旗下星云智联根据攀钢“两化融合”规划,着手补齐选钛厂厂级生产管理信息化的空白和基础自动化的短板,通过手动改自动,增加现场检测仪表,集中监控,实现岗位人员优化。通过充分融合信息技术、制造技术、自动化技术、通信技术等,从提升技术、效率、质量、管理、效益等指标着手,打造国内一流的选钛智能生产线。选钛MES业务范围从接收矿业公司下达的生产计划开始,经全生产流程,到钛精矿销出为止。在各工序设备运行正常情况下,MES系统及时准确收集整理工序投入产出数据和质量数据,指导各工序严格按照标准要求组织生产。

据悉,2020年初正式投运的MES系统及配套系统建设项目,确实解决了生产现场人员紧张的难题,但运行中也还存在一些问题,需要在今后的使用过程中仔细摸索,逐步改进。目前,该厂正结合生产实际,对项目进行优化和完善,认真做好数据收集整理工作,力争早日完成选钛厂基础层、过程控制层与矿业公司MES执行层、企业计划层的相关功能的深度融合。

(摘自 http://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/1839)