

高能电子辐照下 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金的缺陷演变原位研究及缺陷迁移能计算*

刁斯喆¹⁾²⁾ 张一帆³⁾ 赵芳茜¹⁾ Seung Jo Yoo⁴⁾
Somei Ohnuki¹⁾ 万发荣¹⁾ 张勇⁵⁾ 詹倩^{1)2)†}

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (北京科技大学, 核电安全技术与装备全国重点实验室, 北京 100083)

3) (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

4) (Center for Research Equipment, Korea Basic Science Institute, Daejeon 34133, Korea)

5) (北京科技大学, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2024 年 10 月 22 日收到; 2025 年 1 月 10 日收到修改稿)

高熵合金中的缓慢扩散效应与严重的晶格畸变效应理论上会阻碍辐照诱导的点缺陷的移动, 从而抑制尺寸较大的缺陷团簇的形成, 这使得该类合金在核材料领域中受到越来越多的关注。本文以 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金为研究对象, 利用 1.25 MV 的超高压电子显微镜, 对高能电子辐照过程中的缺陷与析出相随辐照温度和时间的形成与演化行为进行原位观察及系统性研究。根据 3 种高温辐照温度下的饱和缺陷密度与缺陷生长率的统计数据, 获得 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金的间隙原子迁移能与空位迁移能两个本征参数, 讨论该合金较高的缺陷迁移能与合金中各元素的离位阈能以及原子尺寸错配的关系。同时, 系统表征了 723 K 高能电子辐照下位错环的形态与分布规律, 发现全位错环与不全位错环可同时产生, 且两者在生长过程中不存在系统性的差异。

关键词: $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金, 高能电子辐照, 缺陷迁移能, 辐照诱导缺陷与析出

PACS: 61.82.-d, 61.72.J-, 61.80.Fe, 61.80.-x

DOI: [10.7498/aps.74.20241481](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241481)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241481](https://cstr.ustb.edu.cn/32037.14.aps.74.20241481)

1 引言

高熵合金是由 5 种或 5 种以上主元素以接近等物质的量比组成的复杂合金体系^[1]。该体系的出现颠覆了传统金属合金通常由一种或两种主要元素和少量的合金元素组成传统思维。通过引入多种元素并实现随机分布, 高熵合金为开创全新的合金体系和调控材料性能提供了全新的途径。该类型合金相比较于传统金属合金具有明显的 4 个特点,

即热力学上的高熵效应、动力学上的迟滞扩散效应、结构上的晶格畸变效应以及性能上的“鸡尾酒”效应^[2]。其中, 严重的晶格畸变效应和缓慢扩散效应理论上可以阻碍辐照诱导的点缺陷(间隙原子与空位)的移动, 阻碍尺寸较大的缺陷团簇的形成, 这使得这种合金在核电站用材料领域具有潜在的应用前景进而受到广泛的关注^[3-5]。

$\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金, 是一种典型 fcc 结构的单相固溶体^[6], 具有良好的延伸率^[7]、显著的抗剪切性能^[8]、较高的拉伸屈服强度^[9]等优异的

* 国家磁约束聚变能发展研究专项(批准号: 2019YFE03130002) 和国家自然科学基金(批准号: 11775018) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: qzhan@mater.ustb.edu.cn

性能,使其在先进核能系统用材料领域受到越来越广泛的关注。对于 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金在核材料领域的研究主要集中在利用离子加速器来研究其辐照损伤行为。*Chen* 等^[10]在300 °C下对同为面心立方结构的 CoCrFeMnNi , $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金以及316SS不锈钢进行同损伤量的原位离子辐照实验。3种材料中,均引入了高密度的位错环,但仅 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金出现了短程有序的相分离现象,认为是由于其较大的原子错配与较小熵-焓比造成的。通过纳米压痕硬度结果以及微观结构演化分析,高熵合金与316SS在300 °C下具有相似的辐照响应。因此,*Chen* 等^[10]认为高熵合金中缓慢扩散和高构型熵等有利于抗辐照性的特征,在低辐照温度下对微观结构演化中作用可能不大。而当辐照温度提高到500 °C后, $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金由于空位流动性的增强,相比较于300 °C辐照时的短程有序现象,出现了长程有序 L1_2 相的转变。同时,在3种材料中, $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金中的辐照诱导位错环的尺寸最大,密度最小。这可能是由于该合金具有较大的晶格畸变和较低的空位扩散率^[11]。*Diao* 等^[12]探讨了 H^+ 离子预辐照对 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金在 He^{2+} 离子辐照下微观结构演变的影响。该研究表明, H^+ 预辐照导致微观结构中位错环和堆垛层错的形成,同时减小了氮气泡的密度并增大了位错环的密度。这些发现表明, H^+ 辐照诱导的缺陷和高熵合金中的固有效应在后续 He^{2+} 辐照过程中起到了重要作用。*Yang* 等^[13]通过3 MeV金离子辐照实验,研究 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 在不同温度下(250 °C, 350 °C, 500 °C以及650 °C)的辐照引起的缺陷行为和相稳定性。发现随着辐照温度升高,位错环的平均尺寸增大,密度减小。同时,位错环类型也由主要的不全位错转变为不全位错与全位错共存。这与传统面心立方结构材料现象相似,与温度对间隙原子、空位以及它们团簇的迁移率和热稳定性的影响有关。在500 °C下, L1_2 相的析出受到抑制,这与重离子辐照诱导级联过程有关。

可见,材料的辐照响应与辐照诱导的间隙原子、空位等初级缺陷的迁移及稳定性有关。1000 kV以上的超高压电子显微镜,可以原位观测并记录高能辐照源产生的弗伦克尔缺陷对(Frenkel pairs)这种初级缺陷的形成与演化过程。利用超高压电子显微镜进行电子辐照,能够对辐照诱导的缺陷以及析出相的形成与演化过程进行动态的追踪,从而得

到非常直观的数据。另外,辐照电子一般只通过与靶原子进行一次碰撞产生空位与自间隙原子,通常不会产生重离子辐照过程中出现的级联效应^[14],可以更加直观地反映点缺陷对位错环等二次缺陷的影响。

本文以真空悬浮熔炼法制备的 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金^[6]为研究对象,利用超高压电子显微镜原位研究不同辐照温度下的缺陷与析出相的形成与演化行为,获得点缺陷包括间隙原子与空位在该材料中的迁移能。真空悬浮熔炼法制备的该合金在微观结构上呈现出高度的均匀性和一致性,形成单相固溶体,且存在超过10 μm的晶粒。因此,在利用该合金在原位电子辐照观察缺陷演变过程中,可以避免晶界以及固有析出相等界面对辐照诱导点缺陷湮灭、聚集以及迁移行为的影响。

2 实验方法

本实验采用的 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金具体制备工艺如下:在高纯氩气气氛下,使用真空悬浮熔炼技术,用高纯度(质量分数大于99%)Fe, Co, Cr, Ni, Al纯单质元素制备铸锭。为确保化学均匀性,将铸锭至少重熔3次,随后在1373 K下均匀化2 h,并在1173 K下锻造^[6]。

利用双喷法制备原位观察用透射样品,具体步骤如下:利用机加工将块状样品切成直径为3 mm,厚度为500 μm的圆盘状,随后使用不同目数砂纸,随厚度变薄逐次使用更高目数砂纸机械减薄至100 μm厚度。达到厚度要求的样品,使用Struers TenuPol-5全自动电解双喷仪进行双喷减薄。具体电解双喷参数:电压30 V,双喷温度233 K,电解液为10%高氯酸乙醇溶液(体积分数)。

本文所使用的超高压电子显微镜为韩国基础科学研究院(Korea Basic Science Institute, KBSI)所属的JEM-ARM 1300型超高压电子显微镜。该电镜的加速电压为1000—1300 kV,最大分辨率0.12 nm。 α , β 轴的最大倾转角度均为±60°。同时,配置了原位加热装置,最高可支持900 °C的原位加热实验。本实验中,电子加速被设定为1.25 MV,电子束流范围为 6.8×10^{20} — 1.1×10^{23} e⁻/(m²·s)。分别在室温与高温(673—823 K)辐照温度条件下进行原位电子辐照实验,其中,高温辐照时升温速率为20 K/min,并在达到设定温度稳定30 min后进

行样品的原位辐照观察.

3 结果与讨论

3.1 不同温度电子辐照下的缺陷演化

FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金在 673 K, 723 K 以及 773 K 温度下, 缺陷随着电子辐照时间的演化行为如图 1 所示 (原位辐照视频见补充材料 S1 (online)). 电子剂量率为 $6.8 \times 10^{20} e^-/(\text{nm}^2 \cdot \text{s})$, 所有的电子辐照实验电子束方向均平行于 {011} 晶带轴, 并使用 $g = 200$ 的“双束”衍射衬度条件对辐照诱导缺陷进行观察与记录. 在经历短时间的“孵育期”后 ($< 1 \text{ min}$), 在不同温度条件下, 电子辐照诱导的点缺陷开始成核长大. 辐照初始阶段, 大量黑点状缺陷弥散分布在基体中, 这类缺陷为高能电子诱导的弗伦克尔缺陷对中未自行湮灭的自间隙原子通过扩散聚集形成的自间隙原子 (self-interstitial atom, SIA) 团簇. 随着辐照时间的延长, SIA 逐渐演化为自间隙弗兰克位错环 (Frank loop) 与全位错环 (perfect loop) 等“二次缺陷”, 并且没有出现明显的晶体结构转变以及第二相析出

的现象. 具体的 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金在电子辐照过程中的位错环演化与生长行为将在 3.3 节详尽分析. 当辐照温度达到 823 K 时, 并未观察到明显缺陷的产生. 空位的迁移率随温度升高而升高, 在该温度下, 由空位运动引起的空位-自间隙相互湮灭反应变得更加活跃, 自间隙原子减少, 意味着自间隙原子之间通过扩散聚集成缺陷团簇所需要的平均扩散路径增大. 同时, 由于高熵合金的晶格畸变与迟滞扩散效应的影响, 更增加了自间隙原子形成缺陷团簇的难度. 因而该温度下并未观察到明显的黑点状缺陷现象.

图 2(a) 展示了不同温度下辐照诱导的缺陷尺寸随辐照时间变化的结果, 不同温度条件下的缺陷的平均尺寸均随着辐照时间的增加而增大. 其中, 在 723 K 温度条件下, 缺陷的平均尺寸最大, 在 15 min 辐照后为 $(18.3 \pm 7.3) \text{ nm}$. 在 673 K 和 773 K 温度条件下, 初期辐照时间内, 两种温度下缺陷的平均尺寸相差很小. 但随辐照时间的延长, 673 K 温度下, 平均缺陷尺寸趋于稳定. 经过 15 min 辐照后, 673 K 与 773 K 辐照温度下的缺陷平均尺寸分别为 $(7.2 \pm 2.5) \text{ nm}$ 与 $(10 \pm 3.9) \text{ nm}$. 图 2(b) 为经 15 min

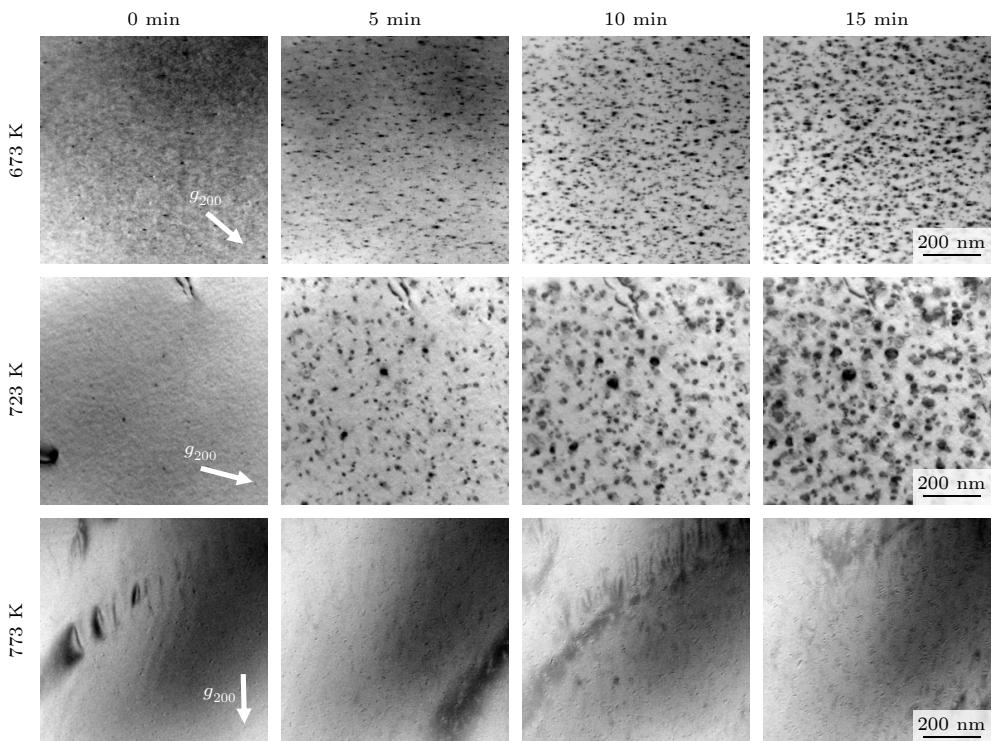


图 1 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金在不同辐照温度条件下原位电子辐照过程中缺陷的产生与生长, 电子束方向均平行于 {011} 晶带轴, 并使用 $g = (200)$ 的“双束”衍射衬度条件进行记录

Fig. 1. Production and growth of defects in FeCoCrNiAl_{0.3} high entropy alloy during *in-situ* electron irradiation at different irradiation temperature, the electron beam directions are parallel to the axis of the {011} with $g = (200)$.

辐照后, 3种温度条件下, 电子辐照诱导的缺陷的尺寸分布。在673 K辐照温度下, 15 min辐照后, 依然存在尺寸仅几纳米的缺陷。在此温度下, 自间隙原子与空位的迁移受限是使其缺陷尺寸较小且变化不大的可能原因。723 K时, 尺寸分布相对分散, 几乎不存在尺寸小于5 nm以下的缺陷, 存在一定比例尺寸超过30 nm缺陷。

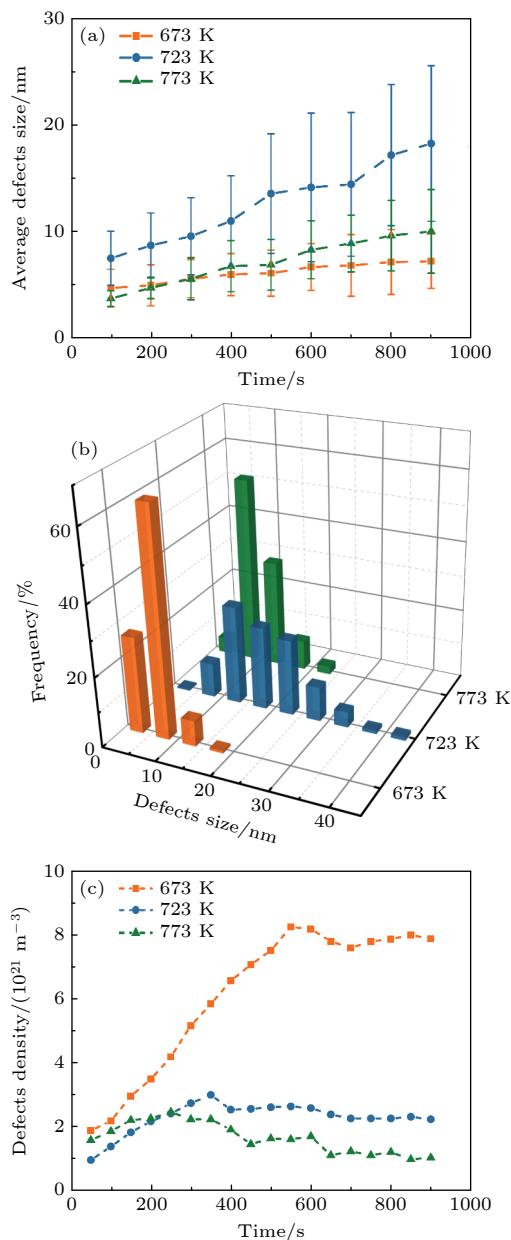


图2 (a) 辐照诱导缺陷平均尺寸随辐照时间的变化;
(b) 经15 min电子辐照后, 3种不同辐照温度下缺陷尺寸分布;(c) 辐照诱导缺陷密度随辐照时间的变化

Fig. 2. (a) Variation of average size of irradiation induced defects with irradiation time; (b) the size distribution of defects at three different irradiation temperatures after 15 min electron irradiation; (c) variation of irradiation induced defect density with irradiation time.

缺陷密度随辐照时间变化的统计结果如图2(c)所示。在673 K和723 K温度下, 辐照初期, 缺陷密度随辐照时间的变化呈现出近似线性的增长规律。随辐照时间的增长, 缺陷密度逐渐趋于饱和状态。而在773 K时, 缺陷密度初期略有增大, 随后逐渐减缓, 相比于其他两种辐照温度, 最先达到缺陷的饱和状态。这可能的原因是空位在该温度下的高迁移率减缓了自间隙原子的聚集, 导致间隙原子聚集形成团簇或位错环的概率减小。同时, 不同温度下, 缺陷密度到饱和时所需用的时间也是差别很大的。在673 K辐照温度下, 缺陷密度最高, 且在10 min辐照后缺陷达到饱和状态。而在较高辐照温度723 K与773 K下, 辐照5 min左右, 缺陷密度基本已达到饱和状态。经统计, 673 K, 723 K与773 K辐照温度下的样品, 饱和缺陷密度分别为: $8.25 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $3.01 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 与 $2.48 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 。随辐照温度的升高, 辐照诱导缺陷的饱和浓度降低。在空位迁移率高的情况下, 空位在基体中积累时, 由空位运动引起的空位间隙相互湮灭反应变得有效。饱和缺陷浓度与电子辐照过程种点缺陷的产生率以及空位-自间隙原子的复合率有关^[15]。饱和缺陷浓度会随着点缺陷产生率的增大而增大, 随着空位-自间隙原子复合率的增大而降低。随温度升高, 空位更加活跃, 更大的概率与自间隙原子相互复合湮灭。同时, 结合773 K辐照温度下的样品, 空位的高热运动能力, 使其缺陷增长速度随辐照时间逐渐减缓这一现象。可以看出, 在这3种辐照条件下, 空位-自间隙原子复合率为影响饱和缺陷浓度的主导因素。

同时, 位错环在辐照过程中的合并及受到表面效应的影响, 也会对辐照过程中缺陷尺寸与密度变化产生一定的影响。图3(a1)–(a5)、图3(b1)–(b5)分别为在723 K辐照温度下, 位错环随着电子辐照时间的延长而产生的合并以及湮灭过程。图3(d), (e)分别为图3(a)中1, 2两个位错环在合并过程中尺寸随辐照时间的变化。在辐照初期, 两者沿{111}晶面的生长速率接近, 2–2.1 nm/min。随着辐照时间的延长, 两个位错环合并、继续长大, 其生长速率降低约1.70 nm/min, 如图3(f)所示。此外, 在此辐照条件下, 间隙型位错环随在辐照过程中演化为“马蹄形”缺陷的现象被观察到, 如图3(c1)–(c5)所示, 类似的现象也在纯Ni的高温电子辐照过程中被观察到^[16]。该现象可解释为: 在辐照过程中,

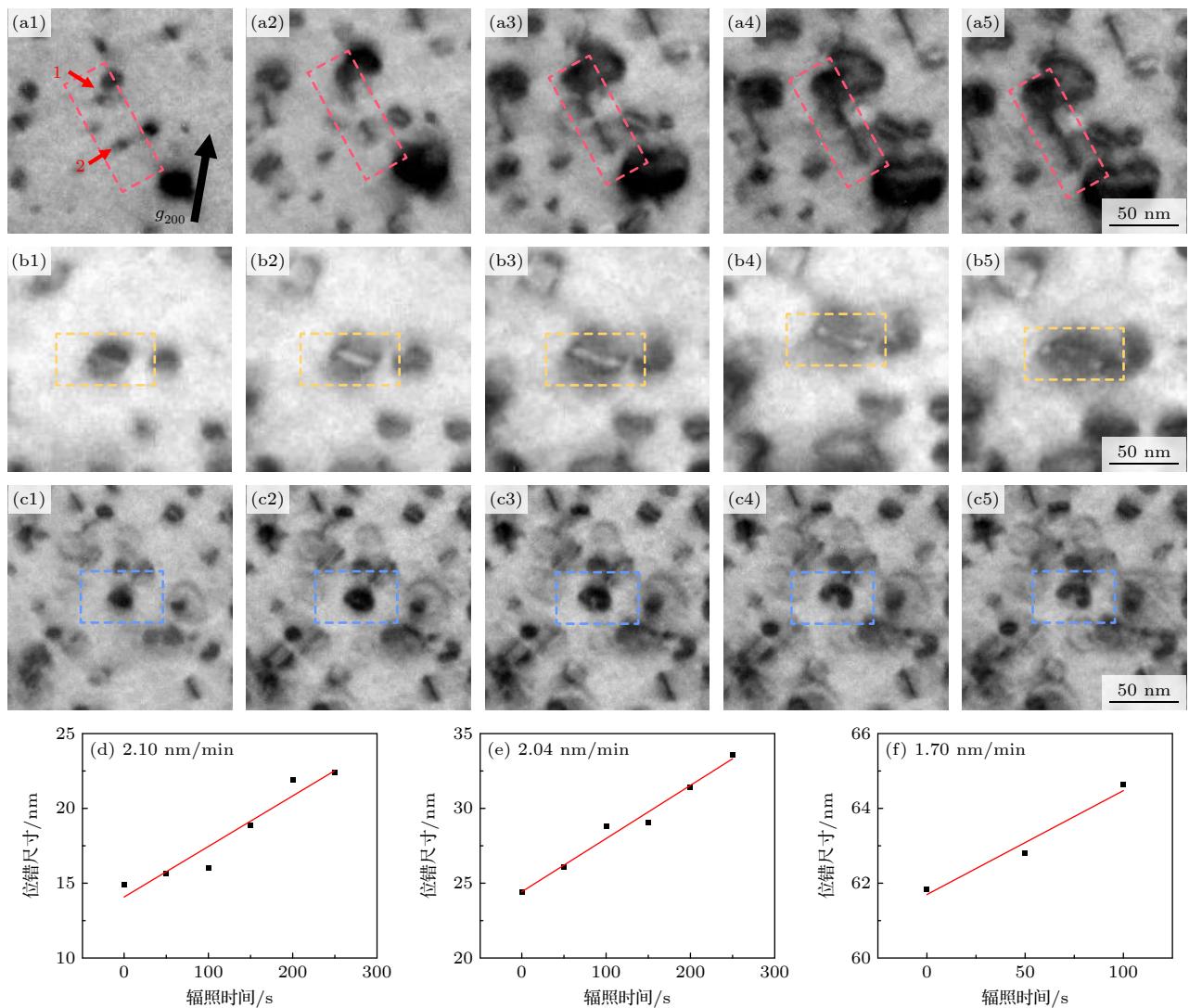


图 3 在 723 K 温度下, 原位电子辐照过程中具体的位错行为 (a1)–(a5) 弗兰克位错环的合并过程; (b1)–(b5) 长条状弗兰克位错环的湮灭过程; (c1)–(c5) “马蹄形”缺陷的形成过程; (d), (e) 分别为图 (a) 中 1, 2 两个位错环在合并过程中尺寸随辐照时间的变化; (f) 两位错合并后, 位错的生长行为与尺寸随辐照时间的变化

Fig. 3. Specific dislocation behavior during in-situ electron irradiation at 723 K: (a1)–(a5) The merging process of Frank loops; (b1)–(b5) the annihilation process of long Frank loops, (c1)–(c5) the formation process of ‘‘horseshoe’’ defect; (d), (e) the size changes of the two dislocation loops 1 and 2 in panel (a) with irradiation time during the merging process, respectively; (f) the growth behavior and size of two dislocations combined with irradiation time.

空位型位错环为在辐照诱导的间隙型位错环内堆垛层错处形核并生长, 两个位错环在各个方向上的生长速率均不相同, 在生长过程中会互相接触, 两个方向相反的位错会互相湮灭, 形成“马蹄形”的缺陷。这也证实了在 723 K 温度下, 空位的迁移率增大, 已经存在可聚集形成的空位团。

3.2 点缺陷的迁移能计算

自间隙原子与空位是电子辐照过程中直接产生的最主要的初级缺陷。初级缺陷迁移能的高低会对材料在高温下的耐辐照性能、材料结构稳定性以

及机械性能(如硬度、延展性、蠕变行为)等方面有着重要影响。同时, 在计算材料科学中, 精确的初级缺陷迁移能数值可以提高模拟结果的可靠性, 帮助预测材料在不同条件下的性能表现^[17]。根据自间隙原子与空位的形成能/迁移能的差异(也可称之为产生偏压/陷阱偏压), 这些初级缺陷在辐照过程中会聚集形成缺陷团簇、位错环、空洞等二次缺陷(偏压较大时)或空位与自间隙原子相互湮灭(偏压较小时)^[18]。因此, 研究初级缺陷的形成能与迁移能也是研究辐照形成的各种二次缺陷的基础。超高压电子显微镜可替代传统的物理特性测试,

子与空位迁移能,且该材料的点缺陷迁移能从比例上来讲是最为接近的.主要是由于高熵合金各元素原子随机占据晶体的点阵位置,使其具有较高的原子应力以及化学不均匀性,影响原子的有效迁移速率,导致电子辐照形成的点缺陷需要更高的能量才能迁移.

表 2 部分纯金属与核能系统候选材料的点缺陷迁移能数据

Table 2. Point defect migration energy data of some pure metals and candidate materials for nuclear power system.

材料	空位迁移能 E_{V}^{m} /eV	间隙原子 迁移能 E_{m}^{i} /eV
Fe	0.7	0.26
Cu	0.3	0.12
Au	0.44	0.19
Al	0.29	0.08
Ni	0.6	0.18
Fe-10Cr	0.66	—
FS2H	1.2	0.3
V-4Cr-Ti	1.0	0.5
316L	1.07	—
FeCoCrNiAl _{0.3} *	1.47*	1.09*

注: *为本文工作

此外, 较高的自间隙原子迁移能的原因可能也与 Al 原子在辐照过程中的迁移行为有关. 在高熵合金中各个元素的分布不呈现有序的周期性, 其局部晶格环境是随机的, 这会导致在电子辐照过程中, 由于各元素的离位阈能和原子质量的不同, 使得每种元素受到的损伤程度不一. 当原子处于晶格中的正常位置时, 它们呈现出最低的能量状态. 当高能电子与 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金中的原子产生弹性碰撞时, 如果电子能量大于原子的离位阈能, 就能够将原子撞击出原来的晶格位置, 形成一个弗伦克尔缺陷对. 如果原子的离位阈能越低, 那么就会更容易被激发和移动. Al 原子的平均离位阈能约为 25 eV, 而其余 4 种元素的平均离位阈能约为 40 eV. 因此, Al 元素在 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金中更容易被电子激发形成间隙原子.

FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金在电子辐照过程, 尽管产生了一定数量的空位, 但二次缺陷或析出相的形成方式主要通过间隙原子迁移的方式实现. 由于高熵合金的严重晶格畸变等影响, 间隙原子的扩散需要更大的能量. 尽管 Al 原子相比于 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金中其他 4 种元素的原子的电子层数少一

层, 但由于屏蔽效应、有效核电荷以及电子-电子排斥的不同, Al 的原子半径却是最大的, 为 143 pm. 而 Fe, Co, Cr, Ni 原子之间的原子半径相差很小, 分别为 126, 125, 128, 124 pm^[26]. 相比于其他原子具有较大的原子尺寸差, 使得间隙原子 Al 原子通过间隙机制扩散需要更大的迁移能. 这就很好解释了在本次电子辐照实验中, 计算出的 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金的间隙原子迁移能相比较于其他核能系统候选材料高出数倍, 但空位迁移能差别不大的原因.

一般来讲, 如表 2 所示, 间隙原子在金属中的移动速度远快于空位, 这会阻碍辐照引起的缺陷湮灭复合. 但是, Zhang 等^[27] 对 NiCoCrFe (Pd) 高熵合金的缺陷扩散行为进行第一性原理计算. 结果表明, 将 Pd 摹入 NiCoCrFe 基体合金中, 会使得空位与间隙原子的扩散率变得几乎相同. 这是由于 Pd 元素与合金中的其他元素较大的原子尺寸差造成的局部更大的晶格畸变, 它改变了扩散通道, 增加了间隙原子的能量势垒, 同时降低了空位的势垒. 使得间隙原子的迁移能增加, 而空位的迁移能降低, 可能的结果是使得缺陷更好的湮灭, 从而抑制空洞与肿胀的形成. 本文中通过电子辐照实验的方式也同样证明了在合金中其他几种元素原子尺寸相近的情况下, 通过添加具有较大原子尺寸差的 Al 元素使得间隙原子与空位的迁移能更加接近. 这种离位阈能与原子尺寸的错配可能是一种有效的方法, 可用来控制缺陷动力学并提高点缺陷的湮灭概率, 也可为后续设计耐辐照材料提供一种重要的思路.

3.3 电子辐照诱导位错环的动力学演变行为

位错环作为辐照产生的点缺陷和小缺陷团聚集的结果, 其可能会对材料的力学(如硬化和脆化)有着决定性的影响, 同时它可能导致材料的热稳定性降低、辐照蠕变以及辐照析出等问题. 因此, 对位错环的形成与演变的研究有助于深入了解辐照损伤的机制与发展过程, 预测和评估材料在辐照环境下的性能变化, 为材料的优化设计和安全使用提供理论依据.

3.3.1 间隙型位错环的演化

为了更直观观察电子辐照过程中具体位错环在 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金形成与演变行为, 将电

子剂量率提高至约 $2.7 \times 10^3 e^-/(\text{nm}^2 \cdot \text{s})$, 在 723 K 辐照温度下进行, 电子束方向与 $\langle 011 \rangle$ 晶带轴平行, 并使用 $g = (200)$ 的双束衍射衬度条件对辐照诱导缺陷进行观察与记录。图 5(a) 为原位记录两个位错环的形核完成后的生长并接触的过程。结合 Liu 和 Mitchell^[28] 对面心立方晶体结构的 Ni₃Al 有序合金经过高温电子辐照后的位错缺陷的表征结果, 图 5(a) 中 1# 所示位错环为沿 $\{111\}$ 晶面的边缘方向生长的伯氏矢量为 $1/3 \langle 111 \rangle$ 的弗兰克位错环, 图 5(a) 中 2# 所示位错环为沿 $\{111\}$ 晶面与 $\{112\}$ 晶面呈平行四边形的形状生长的伯氏矢量为 $1/2 \langle 110 \rangle$ 的全位错环。图 5(b) 为弗兰克位错环与全位错环长轴方向 (即弗兰克位错环沿 $\{111\}$ 晶面方向、全位错环沿 $\{112\}$ 晶面方向) 的尺寸随辐照时间的变化。在辐照初期, 弗兰克位错的长轴生长速率略高于全位错的长轴生长速率。当两位错逐

渐靠近的过程中, 由于位错在晶体中引入的晶格畸变导致局部应力场的影响, 导致两种位错环的生长速率均减缓。尤其是全位错的伯氏矢量更大, 这意味着更大的应力场和更高的能量, 使沿 $\{111\}$ 晶面生长的不全位错生长速率变化相对而言较大, 但两种位错环的生长不存在系统性的差异。经计算全位错环中沿 $\{112\}$ 晶面方向生长的位错为刃型位错, 弗兰克不全位错也属纯刃型位错。当两个位错环接触后, 它们的滑移面相交, 在相交点处位错运动受到更大的束缚。

图 5(c) 为在该实验条件下经 10 min 电子辐照后, 在与图 5(a) 中相同的衍射衬度条件下, 不同类型的位错环在集体中的形貌与分布双束明场相。弗兰克不全位错环与全位错环均在基体中被观察到, 且未观察到位错类型转变的现象, 由“inside-outside”方法确认, 位错环均为间隙型^[29]。全位错

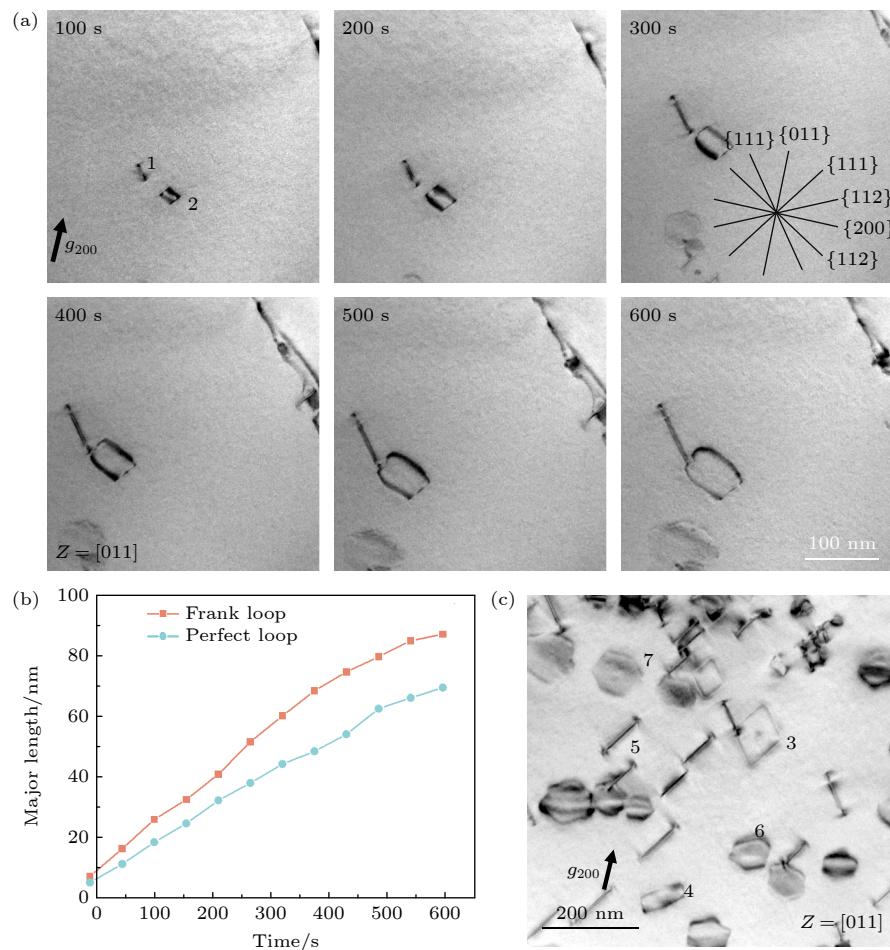


图 5 (a) 弗兰克不全位错与全位错形成与生长的过程; (b) 沿两个晶面生长的弗兰克位错环与全位错长轴方向的尺寸随辐照时间的变化; (c) 不同类型的位错环在基体中的形貌与分布

Fig. 5. (a) Production and growth of Frank loops and perfect loops; (b) variation of the size of Frank loop and perfect loop in the long axis with irradiation time; (c) the morphology and distribution of different types of dislocation rings in matrix.

环主要以两种不同的形状呈现。一种为四条边均沿 $\{111\}$ 晶面的边缘生长的菱形位错, 如图5(c)中3#位错环所示。Wang等^[30]利用原子模拟法对Ni基fcc结构合金中全位错环形成能进行计算, 菱形全位错的形成能最低, 在辐照过程中全位错倾向于呈现菱形。另一种为沿 $\{111\}$ 与 $\{112\}$ 晶面生长的长条状位错, 如图5(c)中4#位错环所示。弗兰克不全位错则呈现出三种不同的形状。超过半数的不全位错为沿 $\{111\}$ 晶面方向生长的细长条状位错, 如图5(c)中5#位错环所示, 该位错可确定(111)晶面为弗兰克不全位错的惯习面; 图5中6#位错环为沿 $\{112\}$ 晶面与 $\{011\}$ 晶面边缘方向生长的六边形不全位错。沿 $\{011\}$ 晶面与 $\{211\}$ 晶面相交处呈现为尖角状, 这是由位错环的生长产生的结果, 并通过位错核的解离来稳定。而沿两个 $\{211\}$ 晶面相交处为圆角, 这是由环的收缩引起的, 并由位错的弹性性能来稳定^[31]。同时, 存在一种近似正六边形不全位错, 如图5(c)中7位错环所示, 该位错环沿 $\{200\}$ 晶面与 $\{111\}$ 晶面方向生长。

根据对在此辐照条件下位错环类型的占比统计结果显示, 电子辐照诱导的全位错环数量在总位错环数量中占比较低。Nakanishi等^[32]利用分子动力学模拟研究了在面心立方晶体结构中, 堆垛层错对缺陷形成的影响。对于大部分的全位错环, 其边缘的两个部分位错, 存在堆垛层错(stacking fault, SF), 这导致其在较低的层错能下的形成能较低。而对于弗兰克不全位错的形成与层错能关系

不大。FeCoCrNiAl_{0.3}高熵合金堆垛层错能较大, 在辐照过程中, 形成堆垛层错的难度加大, 从而导致在实验结果中, 电子辐照诱导的全位错环的占比较低。

3.3.2 原子尺度空位型位错环的演化

为了更好地了解初级缺陷在辐照过程中的演化路径与聚集过程和相互作用, 在原子尺度下对电子辐照过程中的缺陷行为进行研究。该辐照在室温下进行, 电子剂量率约为 $1.06 \times 10^5 e^-/(\text{nm}^2 \cdot \text{s})$, 电子束方向与 $\langle 011 \rangle$ 晶带轴平行, 并在正带轴衍射衬度下进行观察与记录。

在原子尺度下, FeCoCrNiAl_{0.3}高熵合金在室温电子辐照条件下缺陷随辐照时间的变化如图6所示。可以观察到在密排面 $\{111\}$ 晶面上存在堆垛层错, 其会改变局部晶体结构的堆垛顺序。由图7(a), (b)可以看出, 该堆垛层错由伯氏矢量为 $1/3 \langle 111 \rangle$ 的空位型弗兰克不全位错引起。Chen等^[10]在室温条件下对面心立方结构Al-1.3Cu合金进行电子辐照来研究缺陷的演化的实验中, 也观察到了类似的空位型弗兰克不全位错的形成。图7(c)为引起该SF的示意图。弗兰克不全位错属纯刃型位错, 不能在滑移面上进行滑移运动, 但可以通过点缺陷的运动沿层错面进行攀移, 使层错面扩大或缩小。如图6所示, 在较短的辐照时间内(< 12 min), 随着大量空位聚集到弗兰克位错环上, 促进了SF不断沿 $\{111\}$ 晶面攀移。

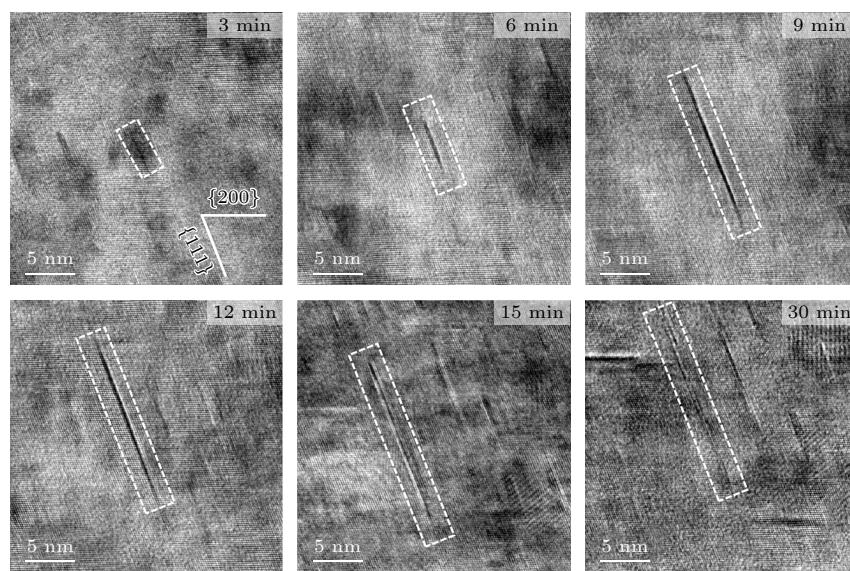


图6 FeCoCrNiAl_{0.3}高熵合金在原位电子辐照过程中缺陷的产生与生长的HRTEM

Fig. 6. HRTEM images of defect generation and growth in FeCoCrNiAl_{0.3} high entropy alloy during *in-situ* electron irradiation.

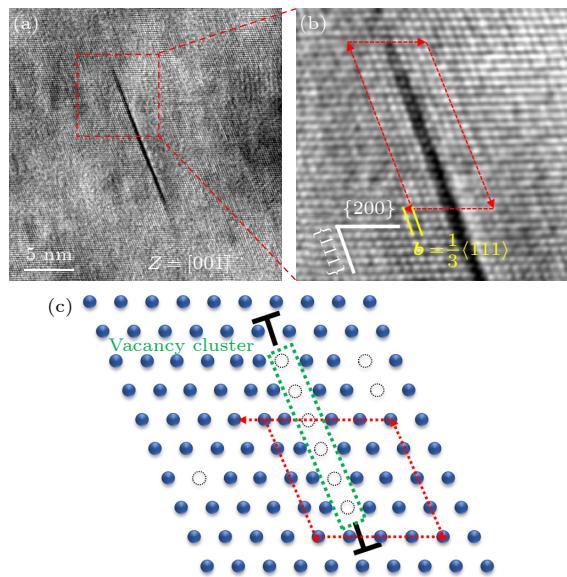


图 7 (a), (b) 辐照诱导空位型位错环 HRTEM; (c) 图 (a) 中的空位型位错环示意图

Fig. 7. (a), (b) HRTEM image of vacancy-type dislocation loop induced by irradiation; (c) schematic diagram of vacancy-type dislocation loop in panel (a).

一般来说, 辐照诱导的间隙原子在晶体内的迁移速率远远大于空位的迁移速率, 在高能电子的驱动下更容易形成间隙原子富集形成间隙型缺陷, 而在此实验条件下却形成空位型不全位错。在高熵合金这类“复杂”合金中, 间隙原子具有较高的迁移能, 如在 3.2 节计算的结果一样, 同时由于其晶格内原子分布的随机性, 所以其“一维”运动方向受到

阻碍, 在没有应力场等干扰下, 很难实现长距离的定向迁移, 呈“三维”的运动模式^[33], 很难在短时间内实现间隙原子的聚集。同时, 由于在样品很薄的区域内才能实现在原子尺度的缺陷演变观察, 因此表面作为缺陷阱的作用不可被忽略。由于间隙原子相对于空位的较大的迁移速率, 所以大量的间隙原子被表面吸收, 用以减小了表面的局部应力以及能量的不稳定性, 从而导致该实验中样品的间隙原子浓度很低。而{111}晶面作为面心立方晶体结构的密排面, 原子间距最小, 使得空位更容易在此晶面上聚集, 形成空位型弗兰克不全位错。

3.4 辐照诱导析出

核材料在服役过程中, 局部的非均匀第二相析出行为可能会导致强度、硬度、韧性等力学性能的降低, 一些第二相析出可能会吸收中子, 从而影响材料的辐照稳定性, 这些都会影响材料服役性能的损失。因此, 研究辐照过程中的相稳定性尤其是 FeCoCrNiAl_{0.3} 包含元素具有较大原子错配的高熵合金, 对高熵合金在核材料领域的体系研发与性能调控是十分必要的。

FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金以 3.3.2 节中辐照条件下经 30 min 电子辐照后 HRTEM 图像如图 8(a) 所示。在辐照诱导的缺陷附近出现部分摩尔条纹图像, 这是由具有微小晶格失配的基体与析出相重叠时会出现的图像。经标定图 8(a) 中摩尔条纹处

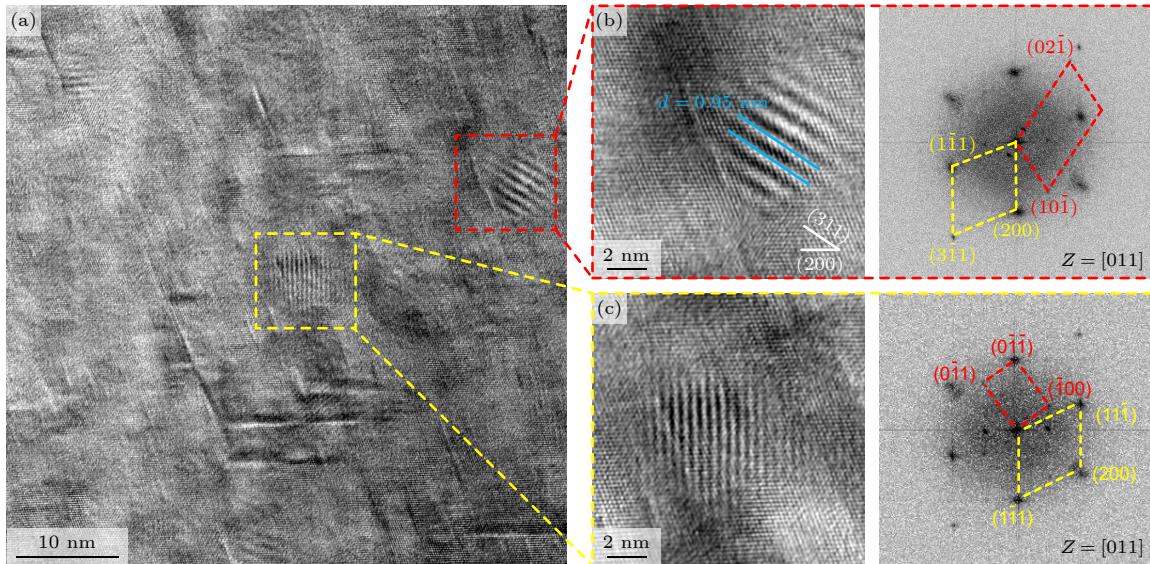


图 8 (a) 室温条件下辐照过程中 FeCoCrNiAl_{0.3} 高熵合金的 HRTEM; (b), (c) 辐照诱导与基体呈共格关系析出相

Fig. 8. (a) HRTEM image of FeCoCrNiAl_{0.3} high entropy alloy irradiated at room temperature; (b), (c) the precipitates induced by irradiation coherent with matrix.

Mag. A 40 779

- [21] Kiritani M, Takata H 1978 *J. Nucl. Mater.* **69** 277
- [22] Liu P P, Bai J W, Ke D, Wan F R, Wang Y B, Wang Y M, Ohnuki S, Zhan Q 2012 *J. Nucl. Mater.* **423** 47
- [23] Kato T, Takahashi H, Izumiya M 1991 *Mater. Trans.* **32** 921
- [24] Hayashi T, Fukumoto K, Matsui H 2002 *J. Nucl. Mater.* **307** 951
- [25] Hashimoto N, Tanimoto J, Kubota T, Kinoshita H, Ohnuki S 2013 *J. Nucl. Mater.* **442** S796
- [26] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [27] Zhang B Z, Zhang Z, Xun K H, Asta M, Ding J, Ma E 2024 *Proc. Nati. Acad. Sci.* **121** e2314248121
- [28] Liu H C, Mitchell T 1982 *J. Nucl. Mater.* **107** 318
- [29] He M R, Wang S, Jin K, Bei H B, Yasuda K, Matsumura S, Higashida K, Robertson I M 2016 *Scr. Mater.* **125** 5
- [30] Wang X X, Niu L L, Wang S 2018 *J. Nucl. Mater.* **501** 94
- [31] Brown L, Spring M, Ipohorski M 1971 *Philos. Mag.* **24** 1495
- [32] Nakanishi D, Kawabata T, Doihara K, Okita T, Itakura M, Suzuki K 2018 *Philos. Mag.* **98** 3034
- [33] Lu C Y, Niu L L, Chen N J, Jin K, Yang T N, Xiu P Y, Zhang Y W, Gao F, Bei H B, Shi S 2016 *Nat. Commun.* **7** 13564
- [34] He M R, Wang S, Shi S, Jin K, Bei H B, Yasuda K, Matsumura S, Higashida K, Robertson I M 2017 *Acta Mater.* **126** 182

In-situ study of defect evolution and calculation of defect migration energy of FeCoCrNiAl_{0.3} high-entropy alloy under high-energy electron irradiation*

DIAO Sizhe¹⁾²⁾ ZHANG Yifan³⁾ ZHAO Fangqian¹⁾ Seung Jo Yoo⁴⁾

Somei Ohnuki¹⁾ WAN Farong¹⁾ ZHANG Yong⁵⁾ ZHAN Qian^{1)2)†}

1) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*State Key Laboratory of Nuclear Power Safety Technology and Equipment,*

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

4) (*Center for Research Equipment, Korea Basic Science Institute, Daejeon 34133, Korea*)

5) (*State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 22 October 2024; revised manuscript received 10 January 2025)

Abstract

The sluggish diffusion and severe lattice distortion effects in high-entropy alloys (HEAs) theoretically impede the movement of radiation-induced point defects, thereby effectively suppressing the formation of larger defect clusters and ultimately enhancing the radiation resistance of materials. Current research on the radiation resistance of HEAs primarily concentrates on the qualitative analysis of the migration behaviors of radiation-induced defects, while the quantitative research on the energy barriers of the migration behavior of point defects is still limited. As a representative HEA system, FeCoCrNiAl-based alloy exhibits exceptional properties, including enhanced ductility, remarkable shear resistance, high tensile yield strength, and excellent oxidation resistance. In this study, FeCoCrNiAl_{0.3} alloy is selected as a model material and in-situ observations are conducted by using a 1.25-MV high-voltage electron microscope (HVEM) to systematically investigate the temporal evolution of irradiation-induced defects and precipitates at different temperatures. Based on the statistical data of saturated defect number density and defect growth rates under three irradiation temperatures, two intrinsic parameters of the alloy, i.e. interstitial atom migration energy and vacancy migration energy, are determined to be 1.09 eV and 1.47 eV, respectively. The higher interstitial atomic migration energy may be related to the incorporation of Al that has a smaller threshold energy and exhibits a larger atomic radius difference than the other elements in the alloy. In addition, the morphology and distribution of dislocation loops formed at 723 K and high-energy electron irradiation are characterized in detail, demonstrating the coexistence of perfect dislocation loops and Frank dislocation loops, both of which grow along different crystal planes. No systematic difference in growth process between the two types of loops is observed.

Keywords: FeCoCrNiAl_{0.3} high entropy alloy, high-energy electron irradiation, defect migration energy, irradiation induced the defects and precipitation

PACS: 61.82.-d, 61.72.J-, 61.80.Fe, 61.80.-x

DOI: [10.7498/aps.74.20241481](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241481)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241481](https://cstr.ustb.edu.cn/32037.14.aps.74.20241481)

* Project supported by the National MCF Energy R&D Program (Grant No. 2019YFE03130002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11775018).

† Corresponding author. E-mail: qzhan@mater.ustb.edu.cn



高能电子辐照下 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 高熵合金的缺陷演变原位研究及缺陷迁移能计算

刁斯喆 张一帆 赵芳茜 SeungJo Yoo SomeiOhnuki 万发荣 张勇 詹倩

In-situ study of defect evolution and calculation of defect migration energy of $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ high-entropy alloy under high-energy electron irradiation

DIAO Sizhe ZHANG Yifan ZHAO Fangqian Seung Jo Yoo Somei Ohnuki WAN Farong ZHANG Yong ZHAN Qian

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 74, 076103 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241481

CSTR: 32037.14.aps.74.20241481

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241481>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Fe-C合金在辐照条件下基体缺陷演化的OKMC模拟

OKMC simulation of matrix defect evolution of Fe-C Alloy under irradiation

物理学报. 2022, 71(16): 168703 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220090>

相场法研究 $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ 高熵合金富Cu相析出机理

Phase-field-method-studied mechanism of Cu-rich phase precipitation in $\text{Al}_x\text{CuMnNiFe}$ high-entropy alloy

物理学报. 2023, 72(7): 076102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222439>

用正电子湮没技术研究H/He中性束辐照钨钼合金中缺陷的演化

Defects in H/He neutral beam irradiated potassium doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2021, 70(16): 167803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210438>

中子辐照诱导钨再结晶的模拟研究

Simulation of neutron irradiation-induced recrystallization of tungsten

物理学报. 2023, 72(16): 162801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230531>

InP中点缺陷迁移机制的第一性原理计算

First-principles calculations of point defect migration mechanisms in InP

物理学报. 2024, 73(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240754>

强激光驱动高能极化正负电子束与偏振伽马射线的研究进展

Review on laser-driven high-energy polarized electron and positron beams and γ -rays

物理学报. 2021, 70(8): 087901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210009>