

还原剂可抑制阴极析氢反应。调节氯离子浓度至临界值以下可延缓点蚀诱发过程,同时控制 pH 值在 8.5-9.5 范围有助于维持钝化膜稳定性。除氧处理能显著降低阴极反应速率,而添加微量重金属离子如 Ce^{3+} 可改善表面膜保护性能。需特别注意各类添加剂间的协同效应,不当组合可能反而加速局部腐蚀。在封闭系统中,采用离子交换树脂去除有害离子是可行的工程解决方案。介质改性措施应与材料特性及工况条件相匹配,方能实现最优防护效果 [2]。

温度控制是调节 316L 不锈钢在海水环境中应力腐蚀开裂 (SCC) 敏感性的重要手段。温度升高会加速电化学反应速率,促进钝化膜破裂和氢渗透过程,因此将工作温度控制在 60℃ 以下可有效降低 SCC 风险。在温度变化频繁的工况中,需避免因热循环引起的热应力叠加机械应力。对于高温海水环境,采用冷却系统维持恒温状态比间歇降温更具防护效果。值得注意的是,温度梯度导致的局部电偶腐蚀也需要防范,均匀的温度分布有助于维持材料表面电化学性能一致性。在设备设计阶段应充分考虑传热路径对温度场的影响,避免形成高温应力集中区域。温度控制需与介质成分调节协同实施,方能实现最优防护效果。

4.2 材料优化

材料优化是提升 316L 不锈钢抗应力腐蚀开裂性能的根本途径。通过调整合金成分,增加钼含量可增强钝化膜稳定性,而降低碳含量能减少晶界碳化物析出。采用双相不锈钢或高纯奥氏体不锈钢等替代材料可显著改善耐蚀性。晶粒细化处理能够阻碍裂纹扩展路径,而适当的热处理工艺可消除不利相组织。表面改性技术如激光熔覆、离子注入等可在材料表层形成防护屏障。材料选择需综合考虑力学性能与耐蚀性的平衡,过高的强度反而可能增加 SCC 敏感性。在焊接工艺中,选用匹配的焊材和优化的焊接参数对保证接头耐蚀性至关重要。材料优化应与具体服役环境特性相结合,才能实现最佳防护效果。

4.3 应力管理

应力管理是控制 316L 不锈钢在海水环境中应力腐蚀开裂的关键环节。通过结构设计优化可降低局部应力集中系数,采用圆角过渡和均布载荷设计能有效缓解应力峰值。残余应力的消除尤为重要,可通过退火热处理或振动时效工艺实现。在服役过程中,保持工作应力低于临界应力强度因子 K_{ISCC} 是基本准则。对于承受交变载荷的构件,需特别注意疲劳应力与腐蚀环境的协同作用。预应力处理技术能在材料表层引入压应力,从而抑制裂纹萌生。在装配环节,应避免强制组装导致的附加应力。应力管理措施需结合材料特性和环境参数进行系统设计,才能达到预期的防护效果。

5 工程应用指南

5.1 防护对策

针对海水介质中 316L 不锈钢应力腐蚀开裂 (SCC) 的防护对策应采取多维度综合治理。在环境控制方面,需维持介质 pH 值在中性范围并控制氯离子浓度,同时通过热交换系统稳定工作温度。材料选择上宜采用高钼含量的改良型不锈钢或双相不锈钢,并对焊接接头进行固溶处理。结构设计应避免尖锐转角,采用有限元分析优化应力分布。定期实施无损检测可及时发现表面缺陷,阴极保护技术能有效抑制阳极溶解过程。对于关键承力构件,建议建立基于临界应力参数的服役寿命评估体系。防护涂层体系的选择需考虑与基材的相容性和长期耐久性。各防护措施应依据具体工况条件进行针对性组合,形成完整的防护方案 [3]。

5.2 案例

某海上平台 316L 不锈钢管道系统在服役三年后出现多处应力腐蚀开裂。经分析,开裂主要发生在焊接热影响区,该区域存在明显的残余应力和晶间贫铬现象。现场检测显示介质温度波动导致氯离子浓度周期性变化,加速了阳极溶解过程。针对该案例,工程团队采取了多重改进措施:选用 2205 双相不锈钢替换关键管段,对焊接工艺参数进行优化以降低残余应力,并在系统中加装在线腐蚀监测装置。改造后跟踪监测表明,新系统在相同工况下运行五年未出现 SCC 失效。该案例验证了材料选择、应力控制和环境监测相结合的综合防护策略的有效性。

6 结论

综上所述,确立了海水介质中 316L 不锈钢应力腐蚀开裂的临界条件判定准则,阐明阳极溶解与氢脆的协同作用通过电化学-力学耦合驱动裂纹失稳扩展。环境参数、材料特性与应力状态的多维交互决定了断裂阈值。基于裂纹尖端局域化腐蚀动力学与氢扩散行为的协同建模,提出了涵盖环境调控、材料优化及应力管理的综合防护体系。该预测模型通过量化临界应力强度因子、氢渗透通量与腐蚀速率间的非线性关系,为海洋装备的 SCC 风险评估与寿命预测提供了理论框架及工程决策依据。

参考文献

- [1] 张华,李志刚,王磊.海水环境中316L不锈钢应力腐蚀开裂行为及机理研究[J].中国腐蚀与防护学报,2022,42(5):356-364.
- [2] 陈晓明,吴建波,刘海涛.海洋环境下奥氏体不锈钢氢脆敏感性影响因素研究[J].材料工程,2023,51(8):112-120.
- [3] 李明,赵国强,周卫东.基于多场耦合的海洋装备用不锈钢应力腐蚀寿命预测模型[J].机械工程材料,2024,46(2):45-53.

Study on Heavy Ion Irradiation Effects and Hardening Mechanisms in Multi-Principal Element Pyrochlores

Minghao Zhao

Institute of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu, 211106, China

Abstract

The safe disposal of high-level radioactive waste (HLW) represents a critical challenge for the sustainable development of nuclear energy. Pyrochlore ceramics are regarded as an ideal matrix for immobilizing actinide nuclides due to their exceptional chemical stability. However, conventional pyrochlores are susceptible to amorphization under intense irradiation fields, leading to structural failure. This study designed and fabricated four types of multi-principal element titanate pyrochlores (#1-#4). Utilizing 31 MeV Kr ion irradiation experiments combined with XRD, Raman spectroscopy, and Vickers hardness testing, the influence mechanisms of phase structure on irradiation-induced amorphization and hardness were systematically investigated. The results demonstrate that single-phase pyrochlores exhibit superior irradiation resistance, retaining partial crystalline diffraction peaks up to a fluence of $1.36 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. In contrast, dual-phase materials experienced more severe amorphization and more significant irradiation hardening. Raman spectra revealed that irradiation intensifies lattice distortion and induces an order-disorder transition (pyrochlore $\rightarrow$ fluorite). This research elucidates the correlation mechanism between phase structure regulation and irradiation resistance, providing a theoretical basis for designing irradiation-tolerant waste form matrices.

Keywords

Pyrochlore, Heavy ion irradiation, Nuclear waste immobilization, Irradiation hardening, High-entropy ceramics

多主元烧绿石重离子辐照效应与硬化机制研究

赵铭浩

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 中国·江苏 南京 211106

摘 要

高放废物 (HLW) 的安全处置是核能可持续发展的关键挑战之一, 烧绿石陶瓷因优异化学稳定性被视为锕系核素理想固化基材。然而, 传统烧绿石在强辐照场下易发生非晶化, 导致结构失效。本研究设计制备四种多主元钛酸盐烧绿石 (#1-#4), 通过 31 MeV Kr 离子辐照实验, 结合 XRD、拉曼光谱及维氏硬度测试, 系统研究相结构对辐照非晶化与硬度的影响机制。结果表明: 单相烧绿石抗辐照稳定性更高, 在注量 $1.36 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 下仍保留部分晶体衍射峰, 双相材料则非晶化程度更严重且辐照硬化更显著。拉曼光谱表明, 辐照加剧晶格畸变并诱导有序-无序转变 (烧绿石相 $\rightarrow$ 萤石相)。本研究阐明相结构调控对抗辐照性能的关联机制, 为抗辐照固化基材设计提供理论依据。

关键词

烧绿石陶瓷; 重离子辐照; 核废料固化; 辐照硬化; 高熵陶瓷

1 引言

高放废物 (High-Level Radioactive Waste, HLW) 的安全长期处置是核能可持续发展的关键挑战。理想的固化基材需兼具优异的化学稳定性、高包容能力和卓越的抗辐照性能。人造岩石 (Synthetic rock, Synroc) 中的烧绿石结构陶瓷 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) 因其对锕系核素的高固溶度、良好化学稳定性及结构可调被视为极具前景的候选材料 [1]。然而, 传统单主元烧绿石陶瓷在实际 HLW 处置的强辐照场下, 易于发生

非晶化导致结构失效, 危及固化体长期安全性 [2]。因此, 提升烧绿石陶瓷的抗辐照性能至关重要。研究表明, 基于高熵理念的多主元设计是改善陶瓷性能的有效策略 [3]。通过引入多种尺寸的阳离子形成多主元烧绿石可增强晶格畸变与构型熵, 有望抑制辐照损伤缺陷的迁移积累和非晶化过程。然而, 多主元烧绿石相结构差异对其辐照响应及力学性能的影响机制尚不明确。

本研究制备了四种多主元钛酸盐陶瓷 ($\text{SmGdDyErYb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $(\text{NdSmEuHoLu})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $(\text{LaNdErYbLu})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $(\text{LaNdSmYbY})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)。通过系统表征其在 31 MeV Kr 离子辐照前后的相结构和维氏硬度, 重点探究相结构差异对辐照诱导结构演变及辐照硬化效应的影响, 旨在揭示相结构调控对

【作者简介】赵铭浩 (2000-), 男, 中国河南驻马店人, 硕士, 从事放射性废物固化用陶瓷研究。

提升材料抗辐照性能的关键作用，为设计与优化高辐照稳定性核废料固化基材提供理论依据。

2 实验方法

2.1 原料及配方

根据烧绿石基陶瓷的物相形成特性，本研究采用真空热压烧结法制备高致密陶瓷块体，实验原料使用分析纯的稀土氧化物 (RE_2O_3 , $\text{RE}=\text{La}$ 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Y) 和二氧化钛 (TiO_2)，以上原料均购自上海阿拉丁科技股份有限公司。多主元钛酸盐陶瓷具体组成如表 1 所示。

表 1 多主元钛酸盐陶瓷的成分、阳离子半径比和化学无序度

编号	化学式	$R_{\text{RE}}/R_{\text{Ti}}$	$\delta_{\text{size}}(\%)$	$\delta_{\text{mass}}(\%)$
#1	$(\text{SmGdDyErYb})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.702	3.36	4.84
#2	$(\text{NdSmEuHoLu})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.734	4.5	7.07
#3	$(\text{LaNdErYbLu})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.731	7.05	9.46
#4	$(\text{LaNdSmYbY})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.769	5.84	19.89

2.2 样品制备

将表 1 所示材料按化学计量比称量，并于 100°C 干燥 2 h 以去除水分。随后，以无水乙醇为分散介质，使用高能球磨机在 500 转每分钟的转速下球磨 24 h，获得混合粉末。采用 SG-XS1700 型马弗炉对该混合粉末进行预烧结 (1100°C ，保温 24 h)。预烧结后的粉末在相同球磨参数下进行二次球磨 12 h。将所得预烧结粉体置于 FHP-828 型真空热压炉中进行致密化烧结：在真空度 10^{-3} Pa 、 1200°C 烧结温度下，施加 50 MPa 压力并保温保压 30 min。烧结后的陶瓷块体先后采用 320 目至 2000 目的碳化硅砂纸进行粗磨，再使用金刚石悬浮液抛光至镜面。

2.3 辐照实验

将抛光后的样品送至中国科学院近代物理研究所进行 Kr 离子辐照实验。实验条件为：离子束流能量为 31 MeV，辐照注量设定为 $6.82 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ 和 $1.36 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ ，辐照温度为 350°C ，真空度为 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。

2.4 性能表征

X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 使用 Malvern Panalytical 公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪多功能平台进行测试。测试使用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶 ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$)，扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ ，扫描范围为 10° - 80° 。拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 采用 HORIBA HR Evolution 型高分辨率拉曼光谱仪表征，入射激光波长设定为 532 nm。使用维氏硬度仪测量多主元陶瓷材料的表面维氏硬度 (Vicker hardness)，测试参数为载荷 1 kg，保载时间 10 s。

3 结果与讨论

3.1 多主元钛酸盐陶瓷的结构表征

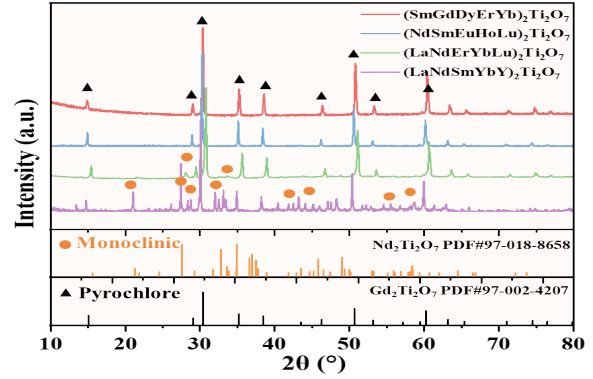


图 1 四种多主元钛酸盐陶瓷的 XRD 图谱

四种材料的 XRD 谱图如图 1 所示。通过与稀土钛酸盐标准 PDF 卡片对比，所有材料均在 2θ 为 29° 、 38° 、 46° 和 53° 附近观察到典型的烧绿石结构超晶格衍射峰，分别对应 (311)、(331)、(511) 和 (531) 晶面，表明四种材料均存在烧绿石结构。相比之下，#3 和 #4 材料在 2θ 为 21° 、 33° 和 42° 等多处出现明显的第二组衍射峰，归属于单斜相结构。这表明随着阳离子半径的增加，材料中烧绿石结构和单斜结构出现共存。化学无序度较大的材料内部晶格畸变更严重，其双相结构特征较为明显。综上，XRD 结果表明，通过调控组成元素的种类，可以实现对材料相结构的有效调控。

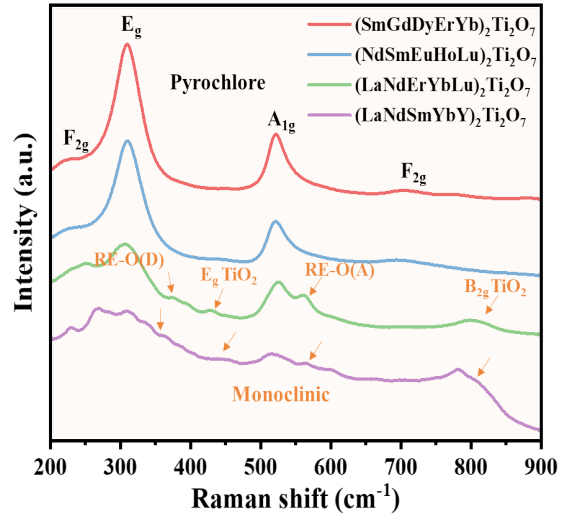


图 2 四种多主元钛酸盐陶瓷的拉曼光谱

烧绿石结构在 $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区间内存在 A_{1g} 、 E_g 和 F_{2g} 的拉曼振动峰，单斜结构在 $300\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 存在金属-氧键振动的特征峰 [4,5]。图 2 展示了四种多主元陶瓷的拉曼光谱。

所有材料均在 230 cm^{-1} (F_{2g})、 300 cm^{-1} (E_g)、 520 cm^{-1} (A_{1g}) 及 700 cm^{-1} (F_{2g}) 处观察到烧绿石相的典型振动峰,说明样品中存在烧绿石结构。而在 $300\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区间, #3 和 #4 材料呈现出明显额外的 RE-O 键振动峰,同时在 750 cm^{-1} 处检测到 B_{2g} 振动模式,这证实了两组材料中单斜相的存在,与 XRD 分析结果相一致。

3.2 多主元钛酸盐陶瓷辐照后的结构变化

离子辐照对多主元稀土钛酸盐陶瓷固化体的结构演化具有显著影响,通过拉曼光谱分析可深入揭示其微观损伤机制。图 3 展示了四种多主元钛酸盐陶瓷在经过不同注量下重

离子辐照后的拉曼光谱。可以明显观察到,四种材料的拉曼峰均发生宽化。随着辐照注量的增加,烧绿石相的 A_{1g} 、 E_g 和 F_{2g} 拉曼峰逐渐宽化和减弱。同时,位于 780 cm^{-1} 附近的萤石结构的 F_{2g} 振动峰显著增强。这表明辐照破坏了材料结构的有序性,晶格结构由有序烧绿石相逐渐向无序萤石结构转变 [6]。在高注量的重离子辐照下,双相材料的烧绿石与单斜相的特征峰几乎完全消失,形成较宽的鼓包,而单相烧绿石材料仍保留部分有序结构,这证明单一烧绿石相结构具有更强的抗辐照能力。

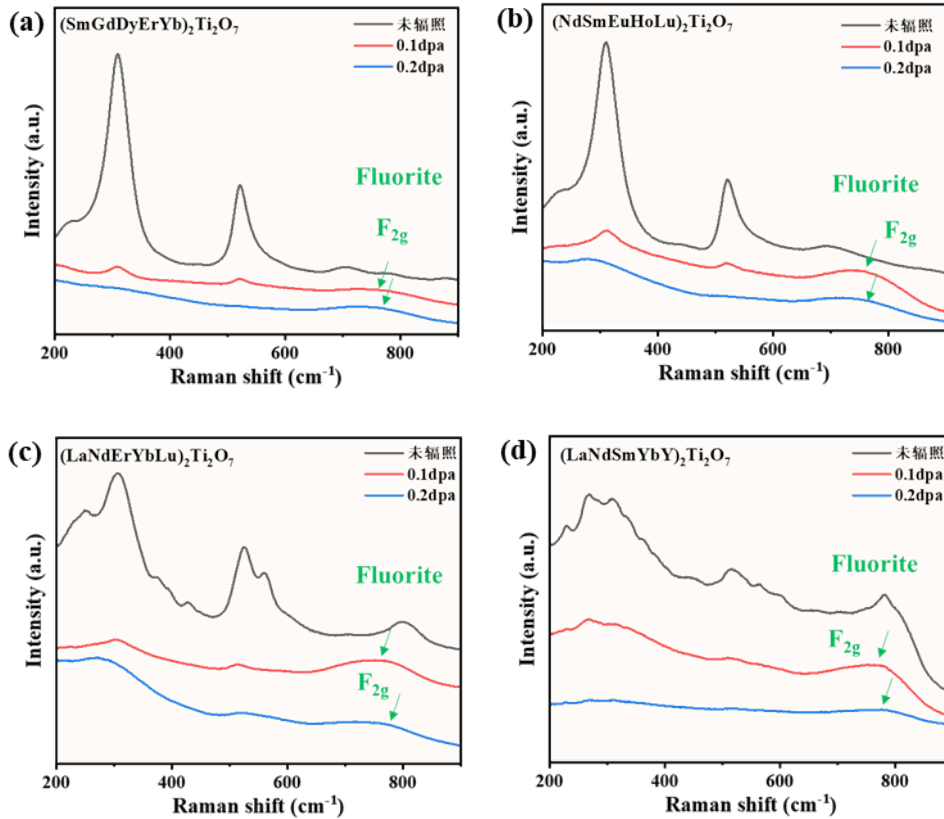


图 3 四种多主元钛酸盐陶瓷重离子辐照后的拉曼光谱

3.3 多主元钛酸盐陶瓷辐照后的结构变化

图 4 为四种多主元钛酸盐陶瓷重离子辐照前后的维氏硬度。通过对四种多主元稀土钛酸盐样品进行维氏硬度测试发现,在未辐照状态下,单相烧绿石结构样品因其较小的 A 位离子半径及较强的金属-氧键强,其维氏硬度高于双相结构样品。当 Kr 离子辐照剂量增至 $1.36 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ 时,所有样品的维氏硬度均达到峰值。其中,单相样品 #1 的硬度提升至 1001.838 Hv ,增幅达 4.54%,双相样品 #4 的硬度提升至 938.92 Hv ,增幅为 5.77%。结果表明,双相材料的辐照硬化效应更为显著。这源于双相材料对辐照损伤具有更高的敏感性。辐照硬化主要归因于高能离子轰击在晶体内部诱发的缺陷,加剧了晶格畸变程度。辐照诱导下,双相材料内部晶粒发生更显著的细化效应,进而导致单位体积内晶界密度

增加,提升辐照后材料的力学性能。

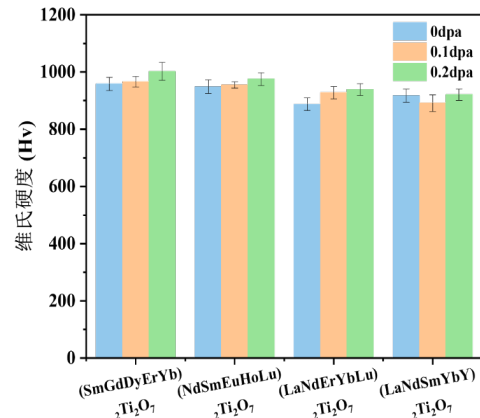


图 4 四种多主元钛酸盐陶瓷重离子辐照前后的维氏硬度