

文章编号: 1007-4627(2001)01-0050-06

金属材料中氦的扩散与氦泡的形核生长研究^{*}

张崇宏¹, 陈克勤¹, 王引书¹, 孙继光²

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 简述了金属材料中氦聚集行为的研究概况, 特别是本课题组近年来对奥氏体不锈钢中氦扩散及氦泡形核生长机制的研究结果, 并提出了这个领域有待解决的问题。

关键词: 离子注入; 金属材料; 氦扩散; 氦泡的形核与生长

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

在核能技术许多领域使用的金属材料中普遍存在着氦的产生及其引起的脆化问题, 如裂变堆、聚变堆内部核反应所产生的中子与结构材料的(n, α)反应会在材料中产生氦, 聚变堆的第一壁材料表面受氦、氘等离子体中聚变产物 α 粒子的轰击而造成氦的积累, 储存氦的金属容器中由于氦的高渗透性和 β⁻衰变会造成容器壁中高浓度氦(³He)的积累, 高通量散裂中子源中高能质子与靶、包壳、窗材料的(p, α)反应会在这些材料中产生高浓度的氦(见表1)^[1]。材料微结构分析表明, 引入材料中的氦达到一定浓度时会在材料的基体、位错、晶界、相界面形成纳米尺寸的析出相——氦泡。氦泡的形成会导致材料的延伸率、蠕变断裂时间、疲劳寿命显著变小, 称为氦脆(helium embrittlement)。它有多种表现形式, 如高温晶界型脆化, 低温脆化, 含氦的材料在焊接时焊缝处的脆化以及体心立方相为主的金属材料的韧—脆转变温度点的显著上升。最后一种情形尤其关系到新型的铁素体钢、钒基合金等几种低活性、抗辐照肿胀的结构材料在低温环境中的安全使用。

到目前为止, 尚无任何方法能够有效地克服上述的各种氦脆问题, 为了最终解决氦脆问题, 有必要对氦在金属中与各种缺陷的相互作用及氦的迁

移、聚集行为的机制作深入的探讨。

晶体中氦的行为本质上取决于氦原子在晶体不同位置的能量状态, 例如在纯镍中, 间隙位氦原子的形成能很高(2.6—4.5 eV), 说明氦在金属中极难溶解; 氦原子经间隙位的迁移能很低(0.14—0.35 eV), 说明氦原子容易经间隙位迁移; 氦-空位的结合能高(约2.3 eV), 且氦原子与位错、晶界以及氦原子之间具有正的结合能, 说明氦原子易被捕获于空位、位错、晶界等缺陷处, 也容易聚集而形成氦团簇^[1]。目前, 关于各种金属中氦原子的特征能量的大部分数据来自基于原子间相互作用势的计算机模拟, 实验测量数据有限(主要利用氦热释谱仪 THDS), 有待进一步丰富。

表1 不同环境的材料中氦的典型产生率

产生方式	产生率
快中子增殖堆中(n, α)反应	$5 \times 10^{-6} - 15 \times 10^{-6}$ 原子分数/a
聚变堆中(n, α)反应	$5 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$ 原子分数/a
氦容器中(t, He ³)反应	可高达 10^{-4} 原子分数/d
散裂中子源中(p, α)反应	可高达 10^{-4} 原子分数/d
α 离子注入	可高达几个 atoms%/h

在过去的30年里人们对金属中氦的析出相(氦泡)的形成机制做了大量的研究, 理论上利用 Smoluchovski 速率方程或基于原子间相互作用势的分子动力学方法进行微观机制的研究, 实验上主要利用离子加速器在材料中注入氦, 用透射电镜、

收稿日期: 2000-09-23

* 基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划裂变-聚变混合堆材料子课题(863-614-03-03); 中国科学院“九五”基础性研究重点项目(KJ952-S1-423); 北京大学重离子物理研究开放实验室基金资助

作者简介: 张崇宏(1967-), 男(回族), 甘肃临夏人, 博士, 从事反应堆结构材料辐照损伤研究。

正电子湮没谱仪、中子小角散射等多种方法做微结构分析。离子注入法的优点在于各种实验参量可精确控制,并且实验简捷,费用小。这方面一般存在两类实验:一类实验中样品首先在低温(室温)注入氮,然后在高温退火,称为 I_c+A 型实验,具体又分为等温定时退火和等时定温退火实验;另一类实验中样品直接在高温注入氮,称为 I_h 型实验。对于 I_c+A 型实验,样品中注入氮形成的细小结构在退火过程会显著改变,因此这类实验主要提供氮泡生长过程的信息;而对于 I_h 型实验,由于在某个温度注入的初期氮泡的形核基本完成,后续氮的注入会使已形成的泡核稳定并使其长大,因此这类实验会提供氮泡形核阶段的信息^[2]。由于过去很长时间人们重视高温晶界型脆化问题,以往对氮泡形核生长的研究集中在高于 $0.5 T_m$ 的温区(T_m 为材料熔点的绝对温度),已建立了引起高温脆化的氮泡临界尺寸的理论,它对实验的解释相当成功。近年来,人们对低温区的氮脆现象,尤其散裂中子源中材料的脆化和体心立方材料韧-脆转变温度点的显著上升寄予特别关注,较低温区(低于 $0.5 T_m$)氮泡形核生长的研究显得越来越重要。

近年来,课题组充分利用国内的离子加速器和电镜等分析条件,在室温至 $0.5 T_m$ 的温区,对国产两种奥氏体不锈钢中氮的扩散及氮泡的形核生长作了系统的研究^[3-10]。

2 研究结果

2.1 不锈钢中氮扩散行为的质子弹性背散射分析

在室温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围的不同温度,在固溶预处理316L不锈钢与纯钼样品中注入了 120 keV 的 $^4\text{He}^+$ 离子,剂量为 $3\times 10^{21}\text{ He/m}^2$ 。使用 2.0 MeV 质子,在实验室散射角 164° ,用质子弹性背散射方法分析了各样品中氮的深度分布,分析结果如图1所示。可见,在固溶预处理的316L不锈钢样品中,氮的浓度峰值在 $\text{RT}-300\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围几乎保持恒定,但在温度高于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时迅速下降,表明在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 附近氮原子或氮泡的扩散机制发生了转变;由较低温区的非热的短程扩散机制转变为较高温区的高激活能的长程扩散机制。作为对比,纯钼样品中从 RT 到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围氮的浓度峰值没有发生变化,说明上述的机制转变与材料的熔点温度相关,在高熔点的

纯钼中(约 $2610\text{ }^\circ\text{C}$,比316L不锈钢熔点高约 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)直到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 仍没有发生转变^[16]。

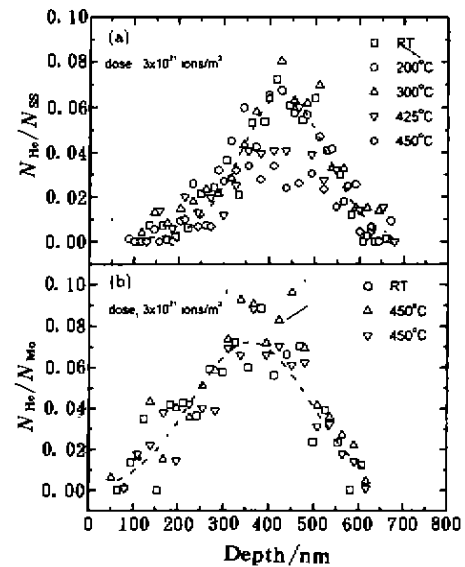


图1 120 keV 氮离子注入样品中氮原子浓度(原子比)的深度分布

(a) 316L 不锈钢 SA 样品, (b) 纯 Mo 样品。

2.2 不锈钢材料中氮泡微结构的透射电镜分析

2.2.1 实验

本项研究中采用了奥氏体型的316L不锈钢(分为 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 固溶预处理和 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 固溶加 20% 冷轧预处理两种类型)和低活性的 Fe-Cr-Mn(W, V) 不锈钢样品。在一台 1.7 MV 串列静电加速器的高温注入终端完成了氮的注入,氮离子束的能量为 2.5 MeV 。离子注入实验分为两种类型:

(1) 恒温注入实验 分别在室温和 $200, 300, 350, 400, 500$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 各恒定温度注入氮,各温度点的注入剂量为 $2.5\times 10^{21}-3\times 10^{21}\text{ He/m}^2$,由TRIM计算得到,对应氮的浓度峰值以原子分数计在 $9\times 10^{-2}-10\times 10^{-2}$ 之间,离位损伤峰值在 $10-12\text{ dpa}$ (移位次数/原子)之间。

(2) 阶梯变温注入实验 注入过程样品(只采用固溶预处理类型)的温度作二阶段升温变化,有两个实验点,分别为 $\text{RT}, 600\text{ }^\circ\text{C}$ (注入剂量 $3\times 10^{19}-2.5\times 10^{21}\text{ He/m}$,浓度峰值以原子分数计在 $10^{-2}-0.1$ 之间)和 $300-550\text{ }^\circ\text{C}$ (注入剂量 $6\times 10^{18}-2.5\times 10^{21}\text{ He/m}$,浓度峰值以原子分数计在 $2\times 10^{-4}-0.1$ 之间)。

2. 2. 2 结果

用透射电镜分析了各样品的截面试样中氦泡的微结构, 得到了氦泡的两个主要参数: 数密度(C_b)和平均有效直径(\bar{D}_b)。图2显示了在各样品中, 氦泡的两个参数随注入温度的关系。

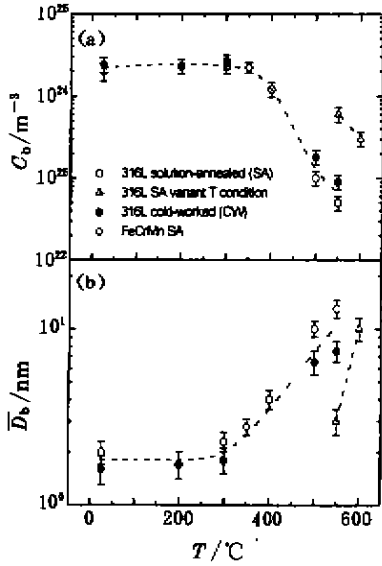


图2 氦泡的数密度(a)和平均有效直径(b)与样品温度的关系曲线

△为阶梯变温注入氦的样品中氦泡的数据, 表示为第二阶段样品温度的函数。所有数据点均取自各样品中氦泡数密度和平均有效直径的极大值, 对应氦原子沉积与离位损伤速率的峰值位置。

(1) 恒温注入实验的结果

由图2可见氦泡的微结构以300—400 °C为界, 明显分为两种形成模式, 说明在这个温度氦泡的形核生长机制发生了转变, 这与质子弹性背散射实验得到的氦的扩散机制的转变温度一致。

在低温模式, 氦泡的形核生长显然由某种低激活能的或非热的机制制约。如果假设氦泡的形成由氦原子的迁移过程制约, 那么氦原子的间隙位迁移是一种可能的制约机制(有效迁移能的实验值小于0.35 eV)。但是, 由于氦原子与空位的结合能高, 氦原子易被捕获于空位处, 上述机制将导致很高浓度的氦原子-空位复合物, 接近空位的饱和浓度 10^{26} 或 10^{27} m^{-3} , 远高于本实验测得的氦泡的数密度(约 10^{24} m^{-3})。这种显著的差异意味着大部分氦原子-空位复合物在透射电镜的分辨限以下, 只有很小一部分经某种非热的机制长大为透射电镜下可辨的氦泡。这种对由氦原子-空位复合物到氦泡转化

的非热机制的研究是一个有意义的方向。

对于高温模式, 氦泡的形核生长显然受制于高激活能的机制。数密度和平均有效直径对应的表观激活能分别为1.0 eV 和0.37 eV, 小于氦原子从空位的解离能(约3 eV), 说明高温模式不受制于氦的热解离机制。上述表观激活能与一种辐照增强扩散方式——氦原子-自间隙子置换机制符合较好: 数密度对应的表观激活能接近空位迁移能的1/2, 而平均有效直径对应的表观激活能接近空位迁移能的1/4。

氦原子-自间隙子置换机制是复合的机制, 可看作氦原子的间隙位迁移机制的扩展——由于自间隙子/空位的复合, 捕获于空位处的氦原子被发射到间隙位, 并经间隙位迁移。因此, 这种机制相应的有效扩散系数为

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} = \frac{C_{\text{He}}}{C_{\text{He}} + C_{\text{He}}} D_{\text{He}} \quad (1)$$

其中 C_{He} 和 C_{He} 分别为氦原子在间隙位和置换位的浓度, D_{He} 为自间隙子经间隙位扩散系数(不锈钢中约 $10^{-5} \exp(-E_m^i/k_b T) \text{ m}^2/\text{s}$, E_m^i 为自间隙子的迁移能, k_b 为 Boltzmann 常数)。将上式代入描述氦泡形核生长的普适速率方程, 并做数值计算, 得到了不同注入浓度下氦泡参数随注入温度的关系(见图3)。可见, 计算得到的氦泡参数大致以300—400 °C为界, 明显分为两个温区模式, 这与实验结果定性一致。

由图3看出, 低温区域, 氦的原子分数其理论为 $10^{-2} - 0.1 \text{ atoms}$, 这与实验值存在较大差异, 数密度的理论值比实验值高一个数量级以上, 而平均有效直径的理论值远小于实验值, 说明存在其它的非热机制促进了氦泡的生长。keV 级能量的重离子在金属中形成的热峰会增强氦泡的迁移合并, 从而促进了氦泡的生长, 但这种机制在 MeV 级能量的氦离子辐照的不锈钢材料中是否为主要机制, 尚待探讨。另外, 高温区在以往的氦泡生长模型中假设了氦泡核可以经吸收氦原子或空位而连续生长, 但氦泡的生长还应存在一个压力的限制, 高于某个压力极限时氦泡反而会“挤出”氦原子而收缩, 这个压力极限可粗略估计为 $P^c \approx E_f/V_{\text{He}}$, 其中 E_f 为间隙氦原子的形成能, V_{He} 为氦原子的体积。室温附近氦泡经冲出位错环机制而连续生长的条件是

$$P^{LP} < P^c, \quad (2)$$

P^{LP} 为冲出位错环的最小压力, 由此得到不锈钢中氦泡连续生长的临界半径为 0.5-1 nm.

图 3 中计算得到的氦泡半径落在这个临界半径的范围内, 说明在模型中有必要考虑氦泡发生连续

生长的这个条件. 这意味着只有很少一部分氦泡的核心经偶然地捕获多余的空位而满足连续生长的条件, 最终成为透射电镜下可以分辨的氦泡, 而大部分氦泡的核心不能充分地生长.

图 4 显示计算得到的空位和自间隙子浓度与温

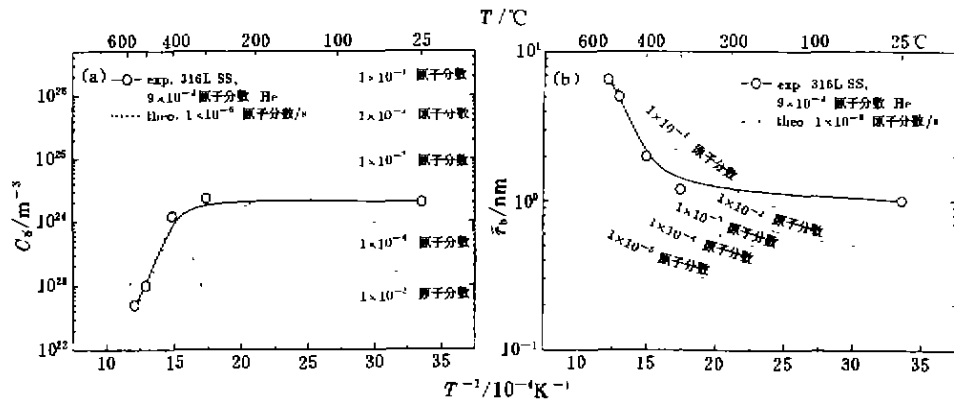


图 3 氦泡数密度(a)、平均有效半径(b)的计算结果与实验数据(2.5 MeV $^4He^+$ 离子注入)的比较

度的依赖关系. 可见, 在高于 300 C 的范围空位浓度随温度上升而迅速下降, 而自间隙子的浓度变化不明显, 说明在 300 $^\circ C$ 附近空位的活动性发生变化, 低于该温度的区域空位的迁移不显著而高于该温度的区域空位迁移显著.

遍呈现低温和高温两个模式. 该转变温度 T_m 主要与材料熔点有关, 在 $0.32-0.35 T_m$ 之间; 并且, 低温区域泡的平均有效直径都在 2 nm 附近, 不显著依赖于实验条件, 这一点尚无合适的理论解释.

在高温区域中(见图 2), 相同注入温度下冷轧

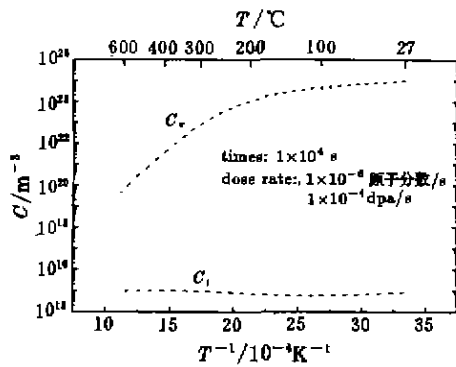


图 4 He 原子沉积的空位和自间隙子浓度随温度的变化曲线

我们将以往不同实验中经 He、Kr 离子注入或热中子辐照的金属样品中透射电镜所测到的气泡数据做了综合分析. 图 5 给出泡的数密度和平均有效直径随温度变化的曲线, 各曲线相应的实验条件见表 2, 其中 C_{Kr}^{max} , C_{He}^{max} 分别为样品中沉积的 Kr 和 4He 原子浓度的最大值, v_{He}^{max} 为样品中 4He 原子最大沉积速率. 尽管各实验中材料、粒子种类、辐照剂量、剂量率存在很大不同, 但图中各曲线普

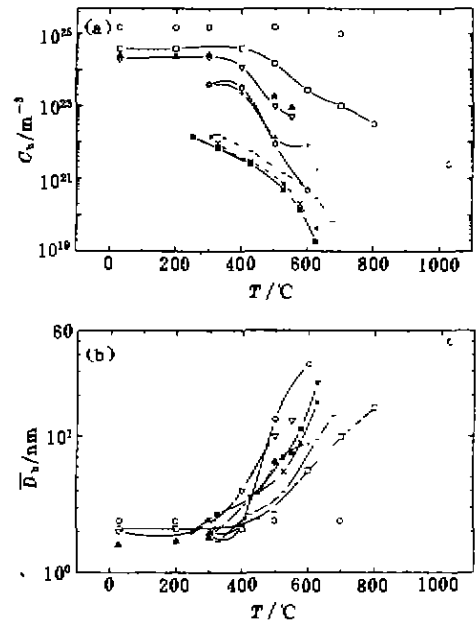


图 5 不同实验中观测到的惰性气体泡的数密度、平均有效直径随辐照时样品温度的关系
各符号对应的实验条件见表 2.

表 2 图 5 中各实验的主要参数及说明^[14]

材料	离子种类	符号	能量 (MeV)	通量 (m^{-2})	C_{He}^{max} (10^{-6} 原子分数)	$^{27}He^{max}$ (10^{-6} 原子分数 $\cdot s^{-1}$)	T_m/K	T_{tr}/T_m
Mo	4He	○	0.25—0.06	1×10^{21} — 3×10^{21}	10^3	—	2 880	0.34
Zr	Kr	□	0.2	1×10^{20}	$10^5 (C_{Kr}^{max})$	—	2 130	0.32
316L SA	4He	∇	2.5	2.5×10^{21}	9×10^4	1.2—1.5	1 800	0.34
316L CW	4He	△	2.5	2.5×10^{21}	9×10^4	1.2—1.5	1 800	0.34
316L SA	热中子	◇	—	—	2 200	—	1 800	0.35
316L CW	热中子	+	—	—	2 200	—	1 800	0.35
Ni	4He	*	28	—	100	2.5×10^{-3}	1 720	—
Ni	4He	.	28	—	100	1.4×10^{-2}	1 720	—
Ni	4He	—	28	—	100	7.2×10^{-2}	1 720	—

预处理样品较固溶预处理样品具有更高的数密度和更小的平均有效直径,而在低温区域,两种预处理的样品中氦泡的结构没有显著差异;说明材料的冷轧预处理只对高温模式具有显著的作用——增强氦泡的形核而抑制其生长,而对低温模式没有明显的作用.我们基于位错处氦原子的捕获和氦泡的形核模型对这一点作了解释^[10].

(2) 阶梯变温注入实验的结果

图 2 所示阶梯变温注入实验的两个数据点都是首先在低温区域(RT 和 300 °C)注入低浓度的氦(仅仅占第二阶段注入量的 1/100—1/500),然后在高温区域(600 °C 和 550 °C)继续注入氦至高浓度(约 10^{-5} 原子分数).显然,该实验点比恒温 550 °C 注入的实验点具有更高的数密度和更小的平均有效直径,说明第一阶段很小浓度氦的注入对氦泡终态结构具有出乎意料的影响——显著增强了氦泡的形核,从而抑制其生长,比上述材料的冷轧预处理的类似作用更为明显.尤其是,300 °C 低浓度注氦,然后 550 °C 高浓度注氦实验点的氦泡参数不能表示为 300 °C 和 550 °C 恒温实验点的氦泡参数依两阶段剂量的加权平均,而明显接近 300 °C 恒温实验点的氦泡参数,说明在第一阶段,低温、低浓度氦的注入导致了高浓度的氦泡核心的形成,并且它们在第二阶段高温注入下仍然是相当稳定的生长核心,从而导致该实验中氦泡具有比恒温 550 °C 注入实验更高的数密度和更小的平均有效直径^[9].近年来,国外有些研究机构发现材料中位错环和空洞在变温辐照下也有类似的行为^[11].

此结果具有重要的实际意义,它要求在离子辐

照实验中应严格控制温度波动,否则会使结果有很大不确定性,而更重要的是,它表明实际辐照材料中微结构的变化具有复杂性,如反应堆中随输出功率的变化,材料温度会频繁波动,因而不能简单地以恒温实验的结果作线性外推,而应做专门系统的研究^[11],目前的研究尚不足以提供全面的理解.

3 结论

对金属材料中氦的扩散与聚集行为的研究关系到核能领域材料的氦脆问题的解决.近年来,我们用加速器离子注入方法和透射电镜、质子弹性背散射分析手段研究了室温至 600 °C 范围奥氏体不锈钢中氦的扩散与氦泡的形核生长行为.研究发现,氦泡的扩散聚集以约 400 °C 为界存在两个明显不同的模式:低温模式,它受某种小激活能的或非热的机制制约;高温模式,它受氦的长程迁移机制制约.与前人对纯 Mo、纯 Zr 中气泡的透射电镜分析的数据对比表明该分界点是普遍存在的,发生于 $0.33 T_m$ 至 $0.35 T_m$ 之间.样品的冷轧预处理显著影响氦泡的高温模式——增强氦泡的形核而抑制氦泡生长,但对氦泡的低温模式无显著影响.

与恒温注入氦的固溶预处理 316L 样品的电镜分析结果相比,在阶梯变温注入氦的样品中,在第一阶段(室温或 300 °C)小剂量氦的注入显著影响了终态的氦泡微结构,即增大了氦泡数密度而减小了氦泡的尺寸,说明在第一阶段小剂量氦的注入所形成的氦泡核心在随后高温下氦的大剂量注入阶段仍具有相当的稳定性.

参 考 文 献:

- [1] Ullmaier H. Introductory Remarks-Helium in Metals [J]. Rad Eff, 1983, 78: 1-10.
- [2] Singh B N, Trinkaus H. An Analysis of the Bubble Formation Behaviour under Different Experimental Conditions [J]. J Nucl Mater, 1992, 186: 153-165.
- [3] Chen K Q, Yang S H, Wang Z G, *et al.* The Analysis of Microstructure of Helium Bubbles in 316L SS Induced by 3.02 MeV He Ion Irradiation [J]. J Nucl Mater, 1992, 191-194: 737-741.
- [4] Chen K Q, Wang Y S, Quan J M, *et al.* The Formation of Helium Bubbles in 316L SS Irradiated with Helium Ions at Different Temperatures [J]. J Nucl Mater, 1994, 212-215: 345-351.
- [5] 王引书, 陈克勤, 张崇宏, 等. 高温下 He⁺ 离子辐照 316 L 不锈钢中氦泡的形成研究 [J]. 核技术, 1996, 19(1): 5-8.
- [6] Wang Y S, Chen K Q, Zhang C H, *et al.* The Formation of Helium Bubbles in 316L SS Irradiated with Helium Ions at 873 K [J]. J Nucl Mater, 1996, 240: 70-74.
- [7] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, *et al.* Formation of Bubbles in Helium Implanted 316L SS at Temperatures between 25 C and 550 C [J]. J Nucl Mater, 1997, 245: 210-216.
- [8] 张崇宏, 陈克勤, 王引书, 等. 2.5 MeV 的 He⁺ 辐照 316L 不锈钢中氦泡的形核生长研究 [J]. 物理学报, 1997, 46(9): 1774-1781.
- [9] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, *et al.* Thermal Stability of He-vacancy Clusters in He-ion Irradiated 316L SS at 550 C [J]. Nucl Instr and Meth, 1998, B135: 256-259.
- [10] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, *et al.* Temperature Dependence of Bubble Structures in Stainless Steels Irradiated with 2.5 MeV He⁺ ions [J]. J Nucl Mater, 1998, 258-263: 1623-1627.
- [11] Sagara A, Muroga T, Motojima, *et al.* Materials Design and Related R & D Issues for the Force-free Helical Reactor (FFHR) [J]. J Nucl Mater, 1998, 258-263: 2079-2082.

Diffusion of Helium and Nucleation-growth of Helium-bubbles in Metallic Materials*

ZHANG Chong-hong¹, CHEN Ke-qin¹, WANG Yin-shu¹, SUN Ji-guang²

(1 Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2 General Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Studies of diffusion and aggregation behaviour of helium in metallic materials are very important to solve the problem of helium embrittlement in structural materials used in the environment of nuclear power. Experimental studies on helium diffusion and aggregation in austenitic stainless steels in a wide temperature range have been performed in our research group and the main results obtained are briefly summarized. The mechanism of nucleation-growth of helium-bubbles has been discussed and some problems to be solved are also given.

Key words: ion implantation; metallic material; helium diffusion; nucleation and growth of helium bubbles

* **Foundation item:** Foundation of the Hybrid Reactor Committee (863-614-03-03); Scientific Foundation of "9.5" Fundamental Research from the Chinese Academy of Sciences (KJ952-S1-423); Foundation from the Heavy Ion Physics Institute of Beijing University