

氦、氘对纯铁辐照缺陷的影响*

姜少宁¹⁾ 万发荣^{1)†} 龙毅¹⁾ 刘传歆²⁾ 詹倩¹⁾ 大貫惣明²⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (北海道大学工学研究院, 札幌 060-8628, 日本)

(2012年12月26日收到; 2013年5月6日收到修改稿)

在核聚变堆的辐照环境中, 核嬗变产物氦、氘对结构材料的抗辐照性能将产生很大的影响. 本实验采用离子注入和电子辐照模拟研究了氦和氘对具有体心立方结构的纯铁的影响. 采用离子加速器在室温分别对纯铁注入氦离子和氘离子, 经 500 °C 时效 1 h 后在高压电镜下进行电子辐照. 结果表明: 室温注氦和室温注氘的纯铁在 500 °C 时效后分别形成间隙型位错环和空位型位错环. 在电子辐照下, 间隙型位错环吸收间隙原子而不断长大, 而空位型位错环吸收间隙原子不断缩小. 通过计算位错环的变化速率发现, 空位型位错环比间隙型位错环吸收了更多的间隙原子, 即室温注氘纯铁的位错偏压比室温注氦纯铁的偏压参量大, 这意味着相同实验条件下空位型位错环对辐照肿胀的贡献大于间隙型位错环对辐照肿胀的贡献. 利用氦-空位复合体和氘-空位复合体的结构, 分析了注氦和注氘后在纯铁中形成不同类型位错环的原因.

关键词: 氦, 氘, 辐照损伤, 位错环

PACS: 68.37.Lp, 61.72.Ff

DOI: 10.7498/aps.62.166801

1 引言

相比核裂变能, 核聚变能具有污染小及近乎无限的资源, 引起了人们的广泛关注. 核聚变反应堆中产生的氘氚聚变反应会释放出具有 14 MeV 能量的中子, 从而在聚变堆结构材料中造成严重的辐照损伤^[1]. 此外, (n, p), (n, α) 核嬗变反应放出大量的气体元素氢、氦, 这些氢、氦的存在对结构材料的抗辐照性能将产生很大的影响^[2]. 了解这些气体原子对材料辐照损伤的行为对研究开发核聚变堆结构材料十分重要. 但是高中子通量下的材料辐照实验难度很大, 因此作为模拟辐照实验, 可以借助于电子辐照技术^[3]. 利用超高压透射电子显微镜对材料进行电子辐照时, 其离位损伤能够产生纯粹的 Frenkel 点缺陷对, 而没有级联效应, 从而可以简化缺陷团簇与辐照点缺陷的相互作用. 通过分析这些点缺陷与缺陷团簇的相互作用, 有可能了解缺陷团簇的性质^[4]. 利用超高压透射电子显微镜还可以进

行原位观察^[5], 从而可以对缺陷团簇的形成过程有更多的理解.

过去的研究表明, 具有体心立方结构的材料会表现出比较好的抗辐照性能^[6]. 未来的核聚变反应堆的结构材料有可能采用体心立方结构的材料, 如铁、钒、钨等. 所以, 研究体心立方结构材料的辐照行为, 对于发展核聚变技术具有重要的意义. 一般的辐照实验中, 在纯铁中观察到的位错环都是间隙型位错环, 这些间隙型位错环在电子辐照下不断长大^[7]. 但 Huang 等^[8] 研究发现, 室温注氢纯铁在 500 °C 时效后形成了空位型位错环. 作为氢同位素研究的一个内容, 有关室温注氘纯铁中位错环的研究较少. 此外, 对注氦材料的研究多是氦泡的模拟研究^[9-11], 而针对实验的数据较少^[12], 但纯铁中氦与铁的相互作用需要实验验证. 本实验通过离子注入和电子辐照, 研究室温注氦、注氘纯铁 500 °C 时效形成的位错环的类型及其变化. 并分析辐照下氦、氘与辐照缺陷的相互作用, 从而探讨氦、氘对

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011GB108002)、国家自然科学基金 (批准号: 50971030, 11275023, 51071021) 和日本学术振兴会 Asia-Core 计划资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn

核聚变堆结构材料辐照损伤的影响.

2 实验

试样采用纯度为 99.9995% 的高纯铁, 经电弧熔炼及机械减薄后, 制成厚度约为 100 μm , 直径为 3 mm 的圆片. 为消除制样过程中可能产生

的应力, 将圆片密封在真空石英管内进行热处理 (700 $^{\circ}\text{C}$ /0.5 h/空冷). 随后利用电解双喷法制备透射电镜样品. 离子注入实验采用中国科学院半导体研究所的 LC-4 型高能离子注入机, 注入离子分别为 He^+ 和 D_2^+ , 注入剂量均为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 注入温度为室温. 离子注入能量采用 SRIM (stopping range of ions in matter) 软件计算, 如图 1 所示.

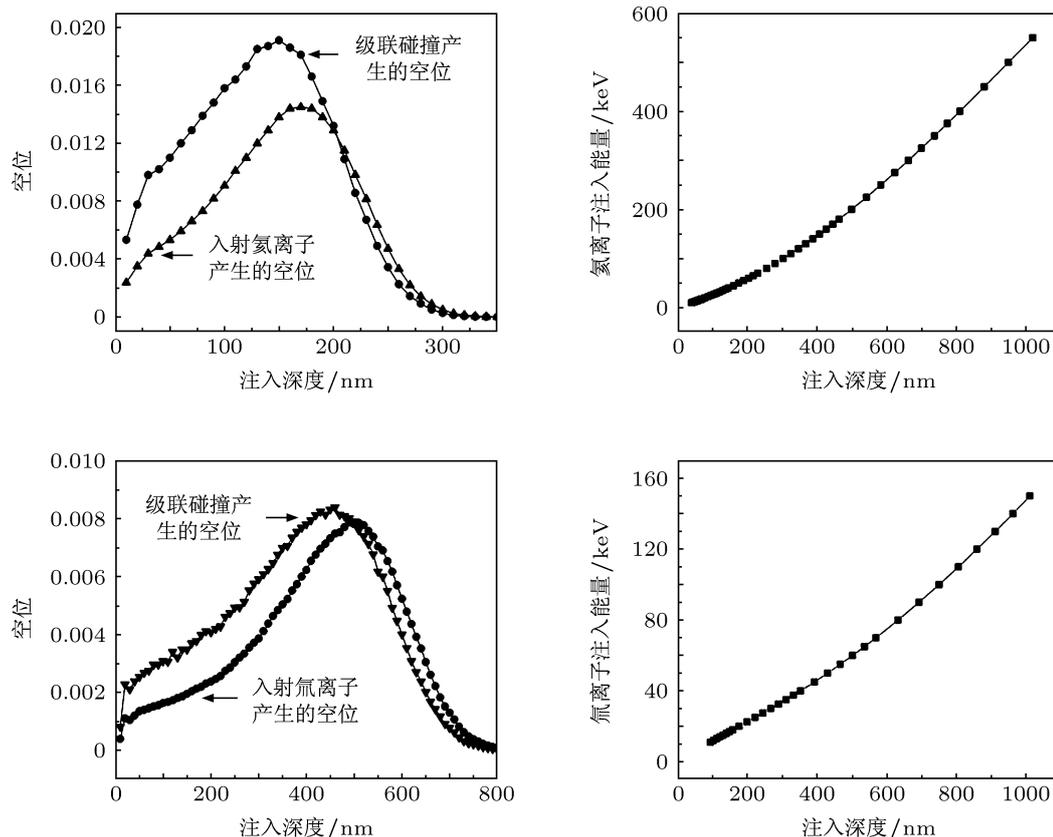


图 1 铁中氦离子和氘离子的注入能量与注入深度

为了保证相同剂量的氦离子和氘离子注入纯铁中产生相同的辐照损伤, 离子注入需要产生相同的空位. 氦离子注入后 240 nm 处与氘离子注入后 400 nm 处产生的空位数量相同. 氦离子注入后 25 nm 处也产生同等数量的空位, 但位错等缺陷一般存在于 300 nm 左右的深度, 较薄的区域即便产生损伤, 位错也容易逃逸. 根据以上分析, 最终确定注氦纯铁加速电压为 100 keV, 注氘纯铁加速电压为 58 keV. 离子注入后的样品在超高压透射电镜的加热试样台中时效. 根据文献 [8], 借鉴课题组前期实验中的时效温度, 选择 500 $^{\circ}\text{C}$ 时效 1 h. 随后进行电子辐照, 由于低活化铁素体/马氏体钢在核聚变堆中的工作温度可能在 500 $^{\circ}\text{C}$ 附近, 因此电子辐照的温度选择 500 $^{\circ}\text{C}$. 时效及电子辐照采用日本北海道

大学的 JEM-ARM1300 型超高压透射电子显微镜, 加速电压为 1250 kV, 辐照损伤速率为 1.7×10^{-3} dpa/s.

3 结果及分析

材料受到高能粒子辐照后可以产生微观结构的变化, 这是由于高能粒子和材料的点阵原子实发生一系列碰撞, 从而在材料内部产生大量的点缺陷. 图 2 为室温注氦和室温注氘前后纯铁样品的微观结构. 离子注入后, 两种样品中均产生了大量的缺陷. 这些缺陷尺寸小, 密度大, 在电镜照片中呈现为黑斑. 注入的离子将被这些缺陷捕获, 从而比较稳定地存在于试样中.

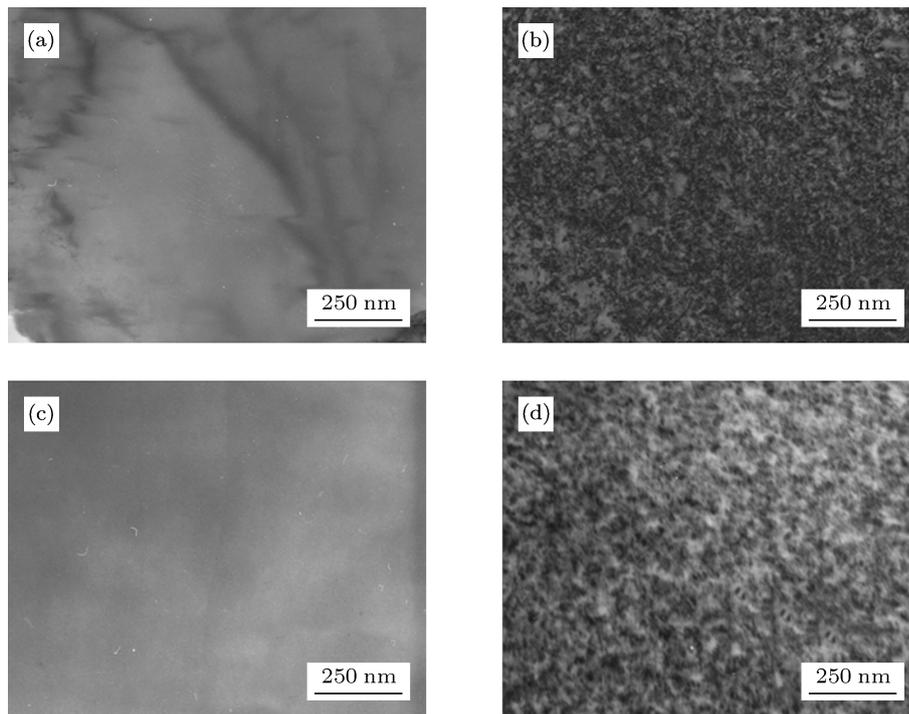


图2 室温注氮及室温注氦前后纯铁的微观形貌 (a) 注氮前; (b) 注氮后; (c) 注氦前; (d) 注氦后

离子注入产生的缺陷在高温下扩散、聚集, 形成较大尺寸的缺陷. 温度足够低时, 缺陷只是密度增加但尺寸不变, 在电镜下呈现为黑斑 (black dots) 形貌. 温度高时, 缺陷可以长大成位错环, 位错环又可以和电子辐照时产生的纯 Frenkel 点缺陷对相互作用^[13]. 通过分析这些作用, 可以研究所形成的位错环的性质. 室温注入离子后形成的高密度小尺寸的缺陷经 500 °C 时效, 会互相聚集长大成低密度大尺寸的位错环. 在电子辐照下, 这些位错环进一步吸收电子辐照产生的点缺陷而发生变化. 由于注入的离子不同, 在电子辐照下位错环发生的变化也可能有所不同.

图 3 表示室温注氮纯铁在电子辐照下位错环的变化过程. 双束衍射条件下, 根据等厚条纹和消光系数计算了样品的深度, 观察深度选择 240 nm 处. 在 500 °C 时效 1 h 后 (如图 3(a) 所示), 位错环的平均尺寸约为 50 nm. 随着电子辐照剂量的增加, 位错环的尺寸逐渐增大. 到 2.86 dpa 的辐照剂量 (如图 3(g) 所示), 位错环的平均尺寸约为 90 nm.

为了避免位错环在试样深度方向分布的影响, 随机选取了同一深度不同的区域进行辐照实验. 图 4 为同一样品另一区域在电子辐照下微观结构的变化. 与图 3 相似, 在 500 °C 时效后产生了尺寸为 20—60 nm 的位错环 (如图 4(a) 所示). 在电子辐照

下, 这些大尺寸的位错环继续长大, 当位错环的尺寸长大到一定值后, 发展为网状位错 (图中箭头所示). 位错环的最大直径 R_{\max} 由位错环的密度 ρ_L 决定^[14], 即 $(4\pi\rho_L/3)R_{\max}^3 = 1$.

室温注氮产生的缺陷在 500 °C 时效后长大成尺寸较大的位错环. 在电子辐照下, 位错环与电子辐照产生的缺陷相互作用而长大. 电子辐照产生了同等数量的间隙原子和空位, 由于间隙原子的迁移能比空位低, 更易于扩散并聚集, 因此位错环对间隙原子的吸引力一般都远大于对空位的吸引力^[15]. 位错环吸收的间隙原子总是比吸收的空位多. 根据同类位错环吸收同类缺陷长大的原理, 间隙型位错环吸收间隙原子后不断长大, 由此判定注氮产生的位错环为间隙型位错环^[16].

同样的实验条件下, 注氦对纯铁微观结构的影响与注氮的影响则有所不同, 如图 5 和图 6 所示. 室温注氦纯铁的观察深度约 400 nm.

由图 5 可以看出, 室温注氦纯铁在 500 °C 时效 1 h 后形成了尺寸较大的位错环 (如图 5(a) 所示), 尺寸约为 120 nm. 对这一区域进行电子辐照可以观察到, 随着辐照剂量的增加位错环不断缩小. 因为空位型位错环吸收间隙原子后不断缩小, 因此可以判断本实验中观察到的电子辐照下缩小的位错环为空位型位错环^[17].

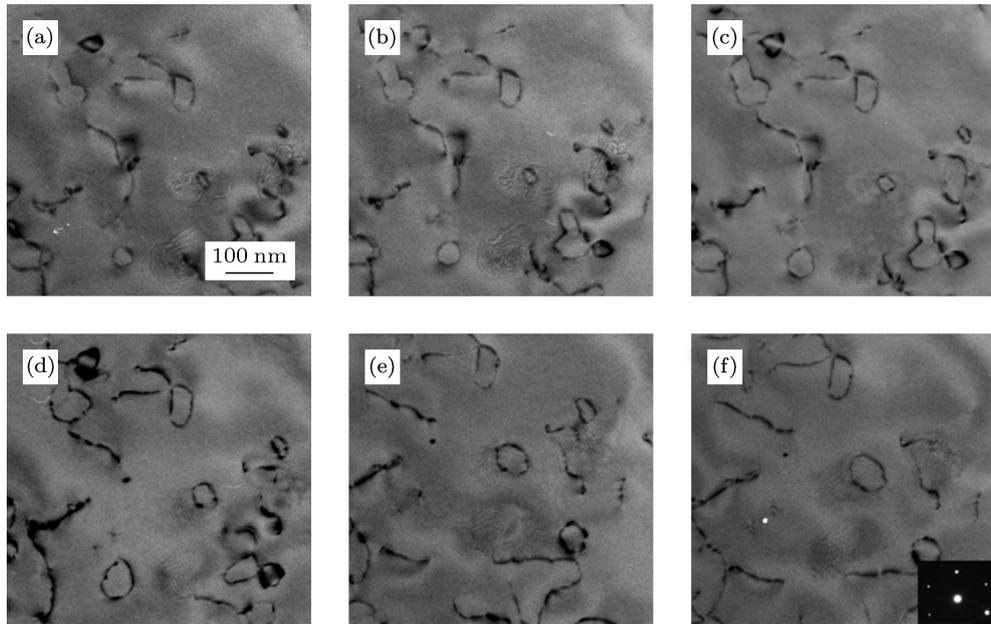


图3 室温注氦纯铁在 500 °C 电子辐照下位错环的长大过程 (a) 0 dpa; (b) 0.10 dpa; (c) 0.31 dpa; (e) 1.02 dpa; (f) 1.84 dpa; (g) 2.86 dpa

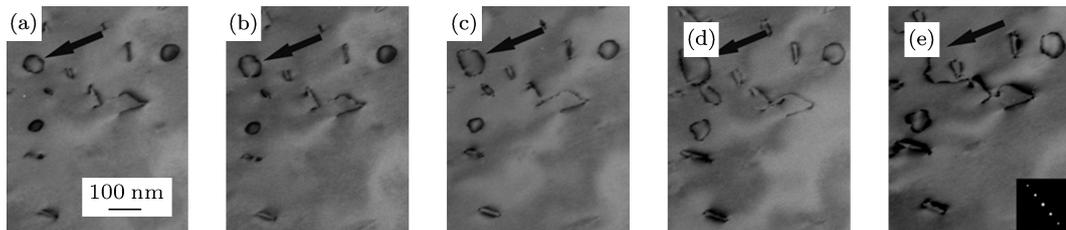


图4 室温注氦纯铁 500 °C 电子辐照后位错环的长大过程 (a) 0 dpa; (b) 0.31 dpa; (c) 0.92 dpa; (d) 2.04 dpa; (e) 3.06 dpa

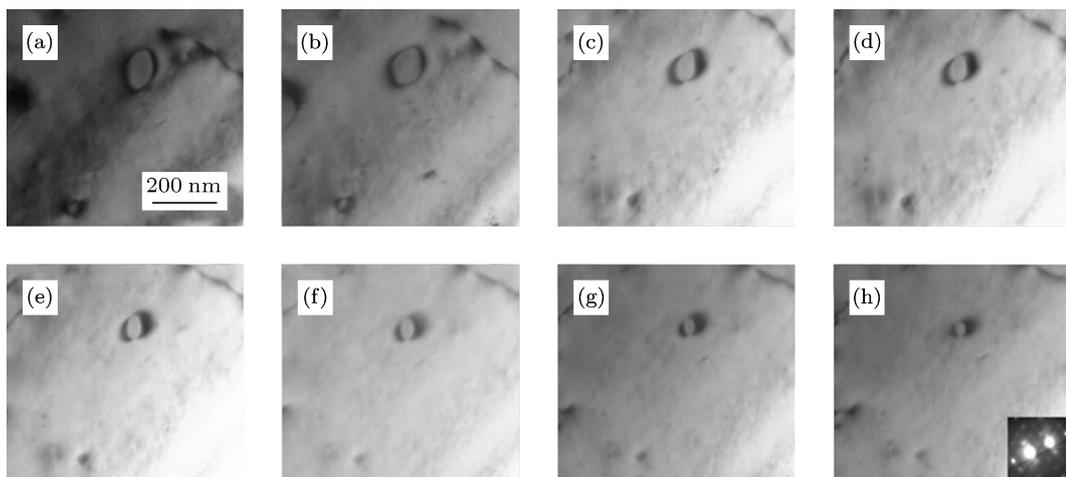


图5 室温注氦纯铁 500 °C 电子辐照后位错环的缩小过程 (a) 0 dpa; (b) 0.1 dpa; (c) 0.25 dpa; (d) 0.28 dpa; (e) 0.32 dpa; (f) 0.35 dpa; (g) 0.38 dpa; (h) 0.42 dpa

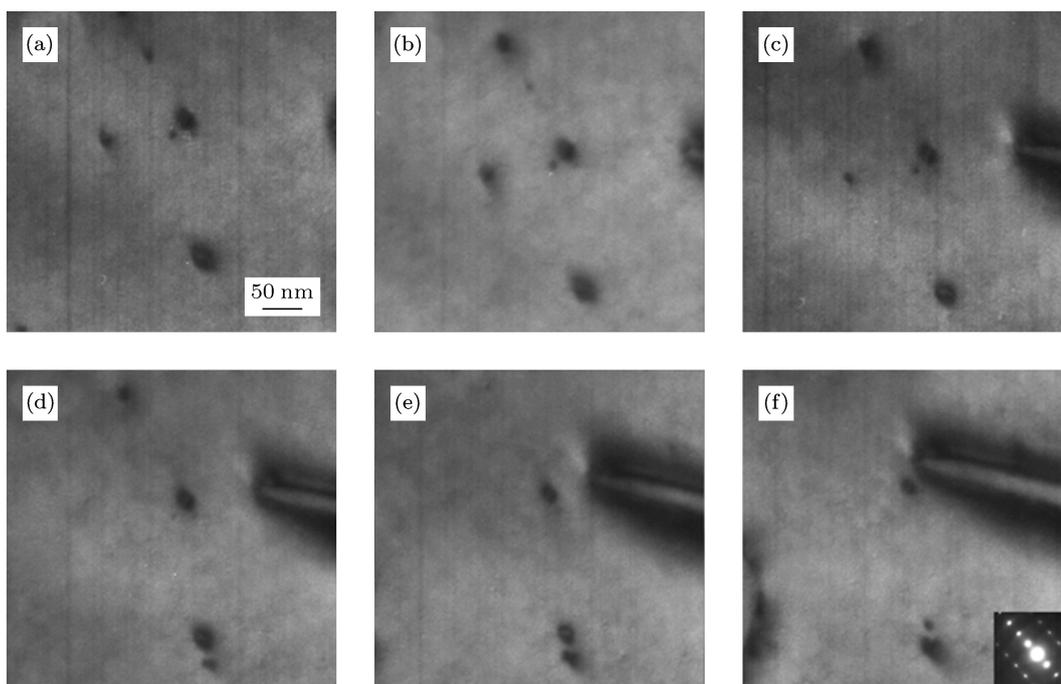


图6 室温注氘纯铁 500 °C 电子辐照后位错环的缩小过程 (a) 0.31 dpa; (b) 0.44 dpa; (c) 0.60 dpa; (d) 0.70 dpa; (e) 0.84 dpa; (f) 1.00 dpa

图6为室温注氘纯铁另一辐照区域的结果。图中的空位型位错环随着电子辐照剂量的增加逐渐缩小,但缩小速率很慢,位错环完全消失需要约0.70 dpa的辐照剂量。另外,在缩小的空位型位错环旁边,随着辐照剂量的增加,新生成了不断长大的位错环,这在以前的很多文献中都提到过^[18],在纯电子辐照下会产生不断长大的间隙型位错环。

由于位错环吸收的间隙原子比空位多,在基体中剩余的空位也会越积越多,空位浓度达到一定过饱和后,会沿三维方向聚集在一起形成空洞,出现所谓的辐照肿胀,导致材料脆化。因此,研究位错环对间隙原子和空位的吸收数量的差别,即偏压参量*S*,对探讨材料的辐照损伤具有重要的意义。偏压参量公式如下:

$$s = \frac{z_{id} - z_{vd}}{z_{id}}, \quad (1)$$

其中, z_{id} , z_{vd} 分别表示位错对间隙原子和空位的吸收截面积(单位为: nm^2)。根据(1)式可知,偏压参量越大,说明单位时间内位错环吸收的间隙原子越多。吸收了更多的间隙原子,位错环的变化速率(长大或者缩小)也会随之增大。因此,虽然无法准确计算位错环吸收的间隙原子和空位的数量,但可以通过位错环的长大或缩小速率判断偏压参量的大小,根据偏压参量可以比较位错环吸收的间隙原子数量

的多少。将室温注氘纯铁和室温注氘纯铁在电子辐照下位错环的尺寸随辐照剂量的变化进行对比,来估算两种试样中位错环的长大或缩小速率,如图7和图8所示。

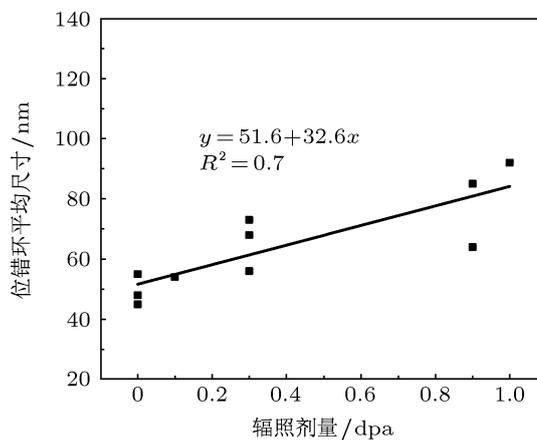


图7 注氘纯铁在电子辐照下辐照剂量与位错环的关系

同一试样中不同的位错环在尺寸上稍有差别,但它们的变化速率基本相同。在计算了不同辐照剂量下位错环的尺寸之后,进行了数据拟合。根据图7和图8中注氘、注氘纯铁位错环的拟合直线及其公式可知,注氘纯铁中位错环的缩小速率比注氘纯铁中位错环的长大速率大得多(变化速率与斜率的绝对值成正比),这说明注氘纯铁中空位型位错环的

偏压参量比注氦纯铁中的间隙型位错环大. 结合偏压理论可以判定, 相同实验条件下, 注氦纯铁中空位型位错环对辐照肿胀的贡献要大于间隙型位错环对辐照肿胀的贡献.

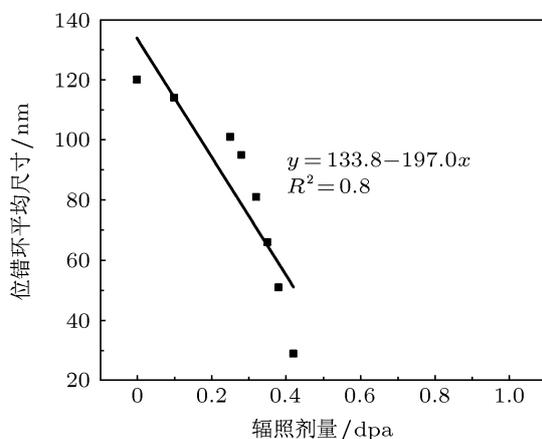


图8 注氦纯铁在电子辐照下辐照剂量与位错环的关系

注氦纯铁中形成间隙型位错环, 而注氦纯铁中形成空位型位错环. 氦离子注入后, 试样中除了产生间隙原子和空位之外, 还会产生间隙原子团(Is)和空位团(Vs). 这四种缺陷都可以成为氦的陷阱. 因此, 氦离子注入后试样中可能存在D-I, D-V, D-Is, D-Vs四种氦和缺陷的复合体^[19]. 低温时效(300—450 °C)时, D-I和D-Is两种复合体开始移动并聚集在一起形成间隙型位错环. 当时效温度高于450 °C时, D-V复合体开始移动. 450—500 °C范围内, D-V复合体聚集在一起形成空位型位错环. 电子辐照下, 这些空位型位错环吸收间隙原子而不断缩小, 以至最后消失.

D-V复合体聚集生成的二次缺陷是空位型位错环而不是空洞的原因, 可能与氦在空位处被俘获的位置有关. 离子沟道实验表明^[20], 铁中氦在空位处被俘获的位置不是空位的中心而是空位旁边的

八面体间隙附近. 这样, 氢与空位结合形成的复合体将呈哑铃状, 具有明显的各向异性. 这些哑铃状的H-V复合体将沿某一平面聚集, 最后形成空位型位错环. 注氦试样时效形成间隙型位错环的原因也可以用He-V复合体的结构来解释. 氦在空位的中心处被俘获, He-V复合体基本上为各向同性, 它们聚集时易于形成表面能更低的三维的空洞^[21].

以前, 对于注氦纯铁中形成的空位型位错环, 利用透射电镜的Inside-Outside实验方法测定了位错环的柏氏矢量等参数^[8]. 本文中的注氦纯铁中的空位型位错环和注氦纯铁中的间隙型位错环, 也应该利用Inside-Outside方法测定它们的柏氏矢量等参数. 但是, 该实验的工作量较大, 有待后续工作完成.

4 结论

室温注氦纯铁在500 °C时效形成了间隙型位错环, 而室温注氦纯铁在500 °C时效形成空位型位错环. 在电子辐照下, 两种位错环均吸收了迁移速率更快的间隙原子而变化; 间隙型位错环不断长大, 空位型位错环则不断缩小. 室温注氦纯铁中的空位型位错环的缩小速率远大于室温注氦纯铁中间隙型位错环的长大速率, 这说明空位型位错环的偏压参量大于间隙型位错环的偏压. 形成不同类型的位错环的原因可能是氢和氦在铁中空位处被捕获的位置不同. 氢和氦分别与空位形成He-V和D-V复合体. 氦在空位的中心处被捕获, He-V复合体基本上为各向同性, 它们聚集时易于形成表面能更低的三维的空洞. 氦在空位处被捕获的位置是空位旁边的八面体间隙附近. D-V复合体呈哑铃状, 具有明显的各向异性. 这些哑铃状的D-V复合体将沿某一平面聚集, 最后形成二维的空位型位错环.

- [1] Klueh R L, Nelson A T 2007 *J. Nucl. Mater.* **371** 37
 [2] Hunn J D, Lee E H, Byun T S, Mansur L K 2000 *J. Nucl. Mater.* **282** 131
 [3] Wolfeden A 1976 *Micron* **7** 55
 [4] Osetsky Y N, Bacon D J, Serra A, Singh B N, Golubov S I 2000 *J. Nucl. Mater.* **276** 65
 [5] Gao Y Z, Sun G R, Zhang T H, Ji C Z, Yang J H 1990 *Chin. Phys. Lett.* **8** 82
 [6] Zinkle S J 2004 *APS Division of Plasma Physics 46th Annual Meeting Savannah, GA, November 15–19, 2004*

- [7] Arakawa K, Mori H, Ono K 2002 *J. Nucl. Mater.* **307–311** 272
 [8] Huang Y N, Wan F R, Jiao Z J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036802 (in Chinese) [黄依娜, 万发荣, 焦志杰 2011 物理学报 **60** 036802]
 [9] Deo C S, Okuniewski M A, Srivilliputhur S G, Maloy S A, Baskes M I, Michael R J, Stubbins J F 2007 *J. Nucl. Mater.* **361** 141
 [10] Stewart D M, Osetsky Y N, Stoller R E, Golubov S I, Seletskai T, Kamenski P J 2010 *Philos. Mag.* **90** 935
 [11] Zheng H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 389 (in Chinese) [郑晖 2007 物理学报 **56** 389]
 [12] Chen J, Jung P, Hoffelner W, Ullmaier H 2008 *Acta. Mater.* **56** 250

- [13] Alonso E, Caturla M J, Díaz de la Rubia T 2000 *J. Nucl. Mater.* **276** 221
- [14] Gary S W 2007 *Fundamentals of Radiation Materials Science* (New York: Springer) p144
- [15] Gilbert M R, Yao Z, Kirk M A, Jenkins M L, Dudarev S L 2009 *J. Nucl. Mater.* **386–388** 36
- [16] Trinkaus H, Singh B 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 229
- [17] Jiao Z J 1998 *M. S. Dissertation* (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [焦志杰 1998 硕士学位论文 (北京: 北京科技大学)]
- [18] Wolfenden A 1998 *Micron* **9** 211
- [19] Wan F R, Zhu X F, Xiao J M, Yuan Y 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 1093 (in Chinese) [万发荣, 朱晓峰, 肖纪美, 袁逸 1990 物理学报 **39** 1093]
- [20] Myers S M, Richards P M, Wampler W R 1985 *J. Nucl. Mater.* **165** 9
- [21] Yao B, Edwards D J, Kurtz R J, Odette G R, Yamamoto T 2011 *Fusion Reactor Materials Program* Oak Ridge, US, December 31, 2011 pp85–89

Effects of helium and deuterium on irradiation damage in pure iron*

Jiang Shao-Ning¹⁾ Wan Fa-Rong^{1)†} Long Yi¹⁾ Liu Chuan-Xin²⁾
Zhan Qian¹⁾ Ohnuki Somei²⁾

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

2) (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan)

(Received 26 December 2012; revised manuscript received 6 May 2013)

Abstract

Productions of transmute elements (hydrogen and helium) have great influences on the resistance to irradiation damage in structural materials for fusion reactor. The evolution of irradiation damage in bcc iron is investigated with ion implantation and electron irradiation. Pure iron implanted by He⁺ or D⁺ ions at room temperature are aged at 500 °C for 1 h, then irradiated by electrons under high voltage electron microscope. The results show that interstitial loops (*i*-loop) and vacancy loops (*v*-loop) are formed in He⁺-implanted iron and D⁺-implanted iron respectively. Under electron irradiation, due to the absorption of interstitials atom, *i*-loop grows up while *v*-loop shrinks. According to the rate of variation of dislocation loop, *v*-loop absorbs more interstitial atoms, i.e., the dislocation bias of D⁺-implanted iron is larger than that of He⁺-implanted iron, which means that the *v*-loop has the more contributions to irradiation swelling than *i*-loop. The causes of the different natures of dislocation loops formed in D⁺-implanted iron and He⁺-implanted iron are analyzed by the structures of He-V and D-V complexes.

Keywords: helium, deuterium, irradiation damage, dislocation loop

PACS: 68.37.Lp, 61.72.Ff

DOI: 10.7498/aps.62.166801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011GB108002), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50971030, 11275023, 51071021), and the Asia Core University Program of Japan Society for the Promotion of Science.

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