

2.5MeV 的 He^+ 离子辐照 316L 不锈钢中 氦泡的形核与生长研究^{*}

张崇宏 陈克勤[†] 王引书

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

孙继光

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(1997 年 1 月 27 日收到)

利用透射电子显微镜分析了 0.3—0.5 T_m 温区 (T_m 为材料熔点) 316L 奥氏体不锈钢经高剂量氦离子辐照后辐照损伤峰区氦泡的形成行为。实验结果支持氦泡的双原子形核模型, 并证实氦泡的形成主要受制于自间隙子/氦置换机制扩散。材料中高密度位错的存在显著增强氦泡形核并抑制氦泡生长。与前人低剂量辐照实验结果的比较表明 0.3—0.5 T_m 温区氦泡形核机制不随辐照剂量或剂量率发生显著变化。

PACC: 6170Q; 6180J; 6630J

1 引 言

氦在金属材料中溶解度很低(约为 $10^{-5}\text{at}\%$), 一旦引入材料中就极易聚集, 形成纳米尺寸的氦泡(helium bubbles), 从而导致材料延性严重下降, 这种现象称为氦脆。氦脆对于核工程技术中某些重要场合构成很大危险, 如未来聚变反应堆中 14 MeV 中子与第一壁或构件材料组元的 (n, α) 反应将在材料中生成高浓度氦, 生成速率高达每年 $(5—30) \times 10^{-3}\text{at}\%$; 长期使用的贮氚容器中由于氚的高扩散性和 β^- 衰变也将导致高浓度氦的积累。氦脆问题的有效解决依赖于对氦泡形核生长机制的透彻理解。

近十几年来, 关于氦泡的形核生长与温度、剂量、剂量率等参量的关系, 人们已做了大量实验与理论研究。实验上, 主要利用离子注入手段在材料中引入氦, 借助透射电子显微镜、正电子湮没分析技术和小角散射等多种测试手段研究氦泡结构与泡内状态。实验发现普遍存在两个明显不同的温区, 分界点大约在 0.5 T_m (T_m 为材料熔点), 两个温区氦泡的形核生长呈现不同的表观激活能, 对应不同的形成机制^[1]。相应地, 理论上提出了关于高温区域的多原子形核机制(multi-atomic nucleation)和 Oswald 熟化生长机制, 以及关于低温区域的双原子形核机制(di-atomic nucleation)和气体驱动生长机制(gas-driven

^{*} 国家自然科学基金及国家高技术研究发展计划资助的课题。

[†] 通讯联系人。

growth)、氦泡迁移合并生长机制(migration and coalescence)等^[2,3]。

由于高温区域注氦材料的晶界型脆化首先引起人们重视^[4],以往关于氦泡形核生长的研究集中于高温区域,现有的理论与实验符合较好;而关于低温区域氦泡形核生长的实验研究尚不足^[1]。有研究显示在未来聚变堆中某些结构材料可能在低至 100 ℃ 的温度使用,因此低温区域氦泡形核生长的研究 also 具有重要意义。

本项工作着重研究低于 0.5 T_m 温区 316L 不锈钢中氦泡的形成规律,探讨高剂量氦离子辐照条件下氦泡形核生长的主要机制,并比较材料的预处理(固溶和冷轧)对氦泡结构的影响。

2 实 验

实验选用国产 316L 奥氏体不锈钢(T_m≈1800 K),其成分见表 1。样品分固溶和冷轧两种预处理类型。固溶样品在 1050 ℃,2 Pa 下经历 1 h 退火,冷轧样品在同样的固溶处理后再经历冷轧 20%。辐照前,样品被加工为 5 mm×10 mm 长方形,表面进行机械抛光,厚度约为 0.3 mm。

样品的氦离子辐照实验是在北京大学重离子物理开放研究实验室,利用 2×1.7 MeV 串列静电加速器的高能离子注入装置进行的。样品被固定在靶室中一个可调位置的样品台表面。温度由直流电加热样品台 中的钨丝控制,由固定在样品表面的 NiCr/AlCr 热电偶测量。氦离子束流由 x-y 三角波电压控制均匀扫描,由置于样品正前方的一个中空法拉第杯测量,对于稳定参数的束流,该法拉第杯的截留/透过比近似为一定值,在辐照前后经标定可得到该比值。

表 1 316L 奥氏体不锈钢成分

成分	C	Mn	Si	S	P	Mo	Ni	Cr	Fe
含量/wt%	0.03	1.41	0.29	0.01	0.02	2.25	14.14	17.22	64.63

辐照实验选用能量为 2.5 MeV 的 He⁺ 离子,进行以下三个温度点的辐照:400,500,550 ℃。在每个温度点,一块固溶和一块冷轧样品被同时辐照至相同剂量。具体实验参数见表 2。辐照过程温度波动范围±5 ℃,束流测量的误差在 30% 以内。

表 2 各温度点辐照实验参数

通量/(ion/m ²)	流强/(ion/m ² s ⁻¹)	每个基体原子平均 离位次数 dpa(max)*	氦浓度峰值* C _{He} (max)/at%	氦产生率峰值* P _{He} (max)/at% s ⁻¹
2.5×10 ²¹	(3.2—3.8)×10 ¹⁶	9	10	(1.2—1.5)×10 ⁻⁴

* 表中 dpa(max), C_{He}(max)和 P_{He}(max)为 TRIM 计算结果,对应离子射程末端辐照损伤峰区。

将每块辐照后样品在 NiCl₂/NiSO₄ 的酸性溶液中作电镀处理,使表面形成 1.5 mm 厚度致密镍层。用钨丝切片机切制截面样品,再经磨坑和离子减薄制成适合透射电子显微镜观测的试样。

样品微结构分析在北京有色金属研究总院测试研究所 JEM-200FX 透射电子显微镜

上进行.观测了每块样品中氦泡的形貌及其在氦离子射程上的分布情况.依透射电子束在楔形样品上的等厚干涉条纹数目估计观测区的试样厚度.统计测量了离子射程末端的辐照损伤峰区氦泡的数密度(单位体积样品中氦泡数目)和氦泡的平均有效直径.各样品中氦泡数密度测量误差约为 30%,氦泡平均有效直径的测量误差小于 1 nm.

3 结 果

图 1 为经 550 ℃ 辐照固溶样品的截面低倍像.在 Ni/SS 边界以下不锈钢基体中有一平行黑带,为辐照损伤峰区.各样品中辐照损伤峰区氦泡的典型形貌如图 2—图 4 所示.

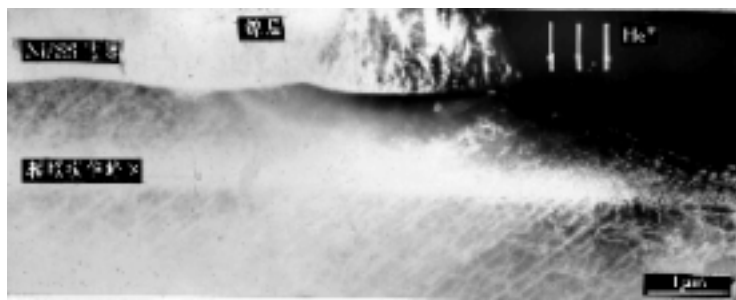


图 1 550 ℃、2.5 MeV 的 He^+ 离子辐照 316L 不锈钢固溶截面样品的典型低倍像
分界以下不锈钢基体中水平黑带为辐照损伤峰区

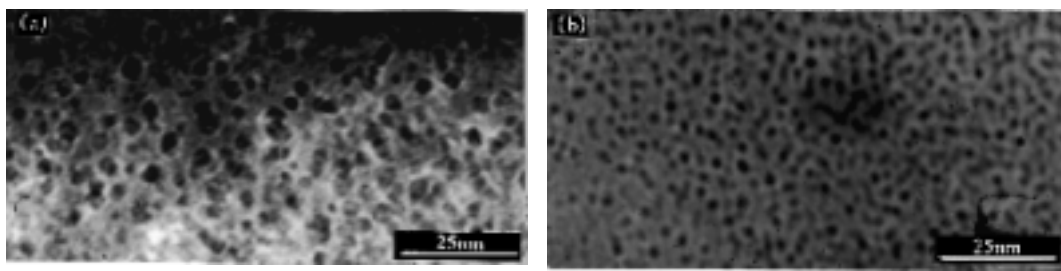


图 2 400 ℃、2.5 MeV 的 He^+ 离子辐照 316L 不锈钢(a)固溶样品和(b)冷轧样品中辐照损伤峰区氦泡的典型形貌

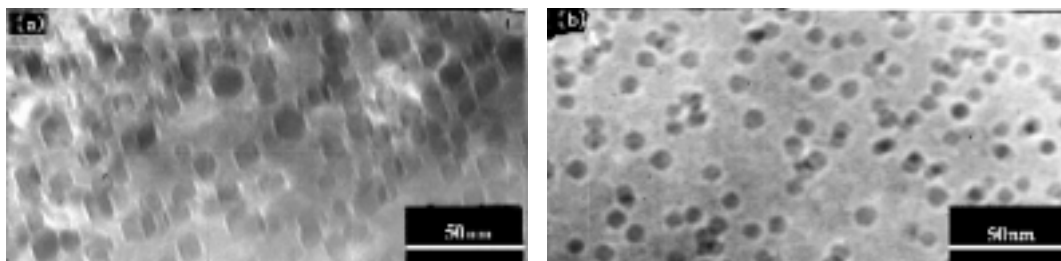


图 3 500 ℃、2.5 MeV 的 He^+ 离子辐照 316L 不锈钢(a)固溶样品和(b)冷轧样品中辐照损伤峰区氦泡的典型形貌

由图可见,随辐照温度的上升,氦泡数密度明显下降而平均尺寸显著增大,同一温度下固溶和冷轧样品中也有差异。

图 5 显示各样品的辐照损伤峰区氦泡数密度和平均有效直径随温度的变化关系,纵坐标为对数坐标,横坐标为温度倒数坐标.图 5 中由数据点拟合的直线斜率反映过程的表观激活能.经拟合得

$$E_{C_B}^{\text{act}} = 1.0 \text{ eV}, \quad E_{\bar{D}_B}^{\text{act}} = 0.37 \text{ eV}. \quad (1)$$

值得注意的是,图 5 显示,在每一温度,冷轧预处理样品中的氦泡数密度显著高于固溶处理样品,而冷轧预处理样品中的氦泡平均有效直径小于固溶处理样品.这表明,冷轧预处理在材料中引入的高密度位错(约为 10^{15} m^{-2})对氦泡形核有显著的增强作用,而对氦泡生长有抑制作用。

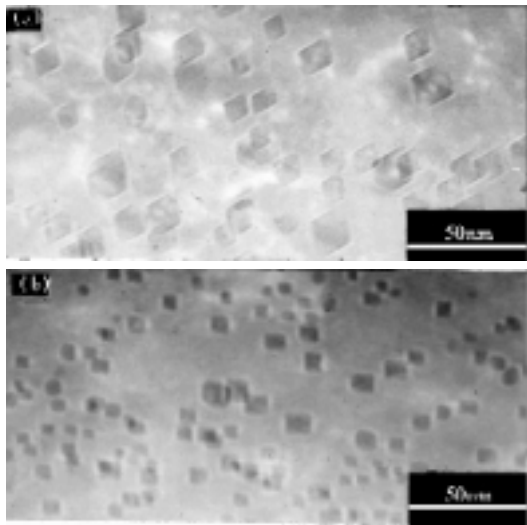


图 4 550 ℃, 2.5 MeV 的 He⁺ 离子辐照 316L 不锈钢(a)固溶样品和(b)冷轧样品中辐照损伤峰区氦泡的典型形貌

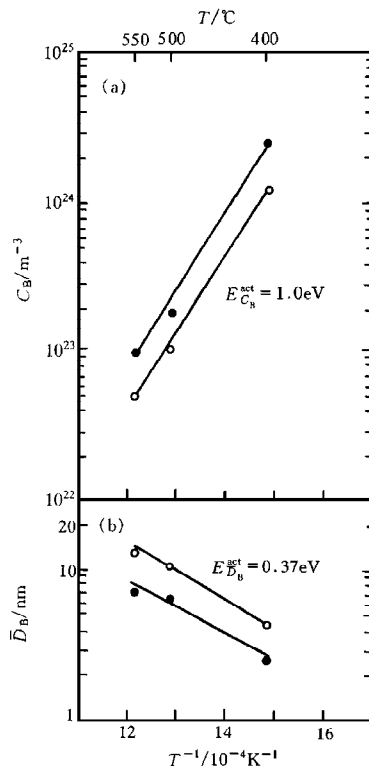


图 5 2.5 MeV 的 He⁺ 离子辐照 316L 不锈钢中辐照损伤峰区氦泡(a)数密度 C_B 和(b)平均有效直径 $\bar{D}_B$ 随温度的变化关系 ○表示固溶预处理样品;●表示冷轧预处理样品

4 分析与讨论

4.1 氦泡的形成机制

关于低温区域氦泡的形成,已有的双原子形核模型假设基体中两个氢原子相遇就能形成稳定泡核,即不存在氦泡形核的临界尺寸;这样,氦泡的形成过程主要受氢的扩散制约,而不像更高温区域主要受氢的热解离制约^[1-3].依双原子形核模型,氦泡密度 C_B , 平均直径 $\bar{D}_B$ 与氢产生率 P_{He} 和氢有效扩散系数 $D_{\text{He}}^{\text{eff}}$ 之间存在以下关系:

$$C_B \propto (P_{\text{He}}/D_{\text{He}}^{\text{eff}})^{\alpha}, \quad \overline{D}_B \propto (D_{\text{He}}^{\text{eff}}/P_{\text{He}})^{\beta}, \quad (2)$$

其中指数 α, β 随泡内不同状态在一定范围内变化;对于两个极端状态:1)理想气体状态平衡泡, $\alpha=1/2, \beta=1/4$; 2)高压气体非平衡泡, $\alpha=3/7, \beta=1/7$.

氦有效扩散系数 $D_{\text{He}}^{\text{eff}}$ 因不同扩散机制而异. 氦的辐照增强扩散存在两种典型机制:自间隙子/氦置换机制(self-interstitial/He replacement mechanism)^[5,6] 和空位机制(vacancy mechanism)^[7]. 对于自间隙子/氦置换机制:

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} \approx D_v; \quad (3)$$

对于空位机制:

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} \approx D_v c_v, \quad (4)$$

其中 D_v 为空位扩散系数, c_v 为空位浓度. 将(3), (4)式分别代入(2)式, 就得到在两种扩散机制分别占优势情形 $C_B, \overline{D}_B$ 对应的表观激活能, 如表 3 所示.

表 3 各种扩散机制下 $C_B, \overline{D}_B$ 对应的表观激活能

	$E_{C_B}^{\text{act}}$	$E_{\overline{D}_B}^{\text{act}}$
自间隙子/氦置换机制	αE_v^M	βE_v^M
空位机制	$\alpha E_v^M/2$	$\beta E_v^M/2$

注: E_v^M 为空位迁移能, 对于 316L 不锈钢 $E_v^M=1.3 \text{ eV}^{[1,10]}$, 系数 α, β 在一定范围内变化, 对于两个极端状态:1)理想气体状态平衡泡, $\alpha=1/2, \beta=1/4$; 2)高压气体非平衡泡, $\alpha=3/7, \beta=1/7$.

镍中氦泡形成的研究也得出相同的结论^[8].

(1)式中 $E_{C_B}^{\text{act}}$ 实验值较理论值偏大 $0.3\text{—}0.4 \text{ eV}$, 在误差范围内仍不可忽略. 说明还存在某种热激活机制加速了氦原子或氦泡的活动性. 一种可能的机制是氦泡的迁移合并^[9]. Fell 等^[10] 基于速率方程的模拟计算表明, 即使泡核的迁移率比氦原子迁移率小 3 至 4 个数量级, 氦泡的迁移合并也将导致终态氦泡数密度显著下降以及表观激活能相应偏大. 但最近我们专门的实验研究表明, 约含 10 个氦原子的氦泡的迁移率比氦原子迁移率约低 7 个数量级, 则推断包含 2 个氦原子的泡核的迁移率比氦原子迁移率约低 5 至 6 个数量级, 因而不足以对氦泡形成过程产生显著影响^[11].

另一种可能机制是在接近 $0.5 T_m$ 的温度泡核的部分热解离. 氦从泡核中热解离的激活能为

$$E_{\text{diss}} = E_b + E_i^M, \quad (5)$$

其中 E_b 为泡核中氦原子结合能, E_i^M 为氦的间隙扩散激活能. 以往基于原子作用势假设的模拟计算表明氦泡中氦原子结合能随氦泡尺寸的减小而减小, 对于双原子泡核约为 $0.3\text{—}0.5 \text{ eV}^{[12,13]}$. 取 $E_i^M=0.4 \text{ eV}^{[14]}$, 则(5)式中解离能数值与(1)式中 $E_{C_B}^{\text{act}}$ 实验值一致. 同时, (1)式中 $E_{C_B}^{\text{act}}$ 实验值远小于氦原子从空位的解离能(约为 2.4 eV), 所以该温区仍属双原子形核范畴. 目前, 由于尚缺乏泡核中氦结合能的实验数据, 泡核的部分热解离是否为可能机制尚不能作出定论.

将表 3 与(1)式表观激活能实验值比较知, 对应理想气体平衡泡情形、自间隙子/氦置换机制的表观激活能理论值与实验值接近, 而对应空位机制扩散的理论值远小于实验值; 说明在研究的温度范围内, 氦泡形成主要由自间隙子/氦置换机制扩散制约. 前人对同一温区纯

4.2 与低剂量氦离子辐照实验结果的比较

以下将我们的实验结果与该温区前人低剂量辐照奥氏体不锈钢的实验结果作一比较. 各实验的主要参数见表 4. 由(2)式知, 氦泡数密度和平均有效直径与氦产生速率 P_{He} 有关, 因此, 一种比较方法是将各实验的 C_B , $\overline{D}_B$ 数据依(2)式对 P_{He} 作归一化处理, 得到对应 $P_{\text{He}} = 1 \times 10^{-4} \text{at\%} \cdot \text{s}^{-1}$ 的归一化结果. 取 $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/4$, 归一化后数据见图 6 所示.

表 4 氦离子辐照实验的主要参数

图 6 标识符	材料	$P_{\text{He}}/\text{at\%} \cdot \text{s}^{-1}$	$C_{\text{He}}/\text{at\%}$	每基体原子平均 离位次数 dpa	文献
△	304 SS	1.3×10^{-6}	1.95×10^{-2}	3	[15]
□	316 SS	1.18×10^{-5}	0.14	70	[16]
■	316 SS	1.18×10^{-5}	2×10^{-3}	1	[16]
○	316L SS(固溶)	1.3×10^{-4}	10	9	本工作
●	316L SS(冷轧)	1.3×10^{-4}	10	9	本工作

由图 6(a)可见, 不同实验所测氦泡数密度 C_B 对 P_{He} 作归一化处理后相关性很好, 尤其在低于 600 ℃ 范围我们的结果与文献[15]结果的良好相关性说明, 在很大剂量范围($(1.95 \times 10^{-2} - 10) \text{at\% He}$)氦泡形核机制基本保持不变, 并且氦产生速率是影响形核速率的关键参数; 而在 600 ℃ 以上, 图 6(a)中所示 C_B 对应表观激活能显著增大(约为 2.2 eV), 接近氦原子从空位的解离能, 表明已进入多原子形核温区, 氦泡形核受氦的热解离控制.

图 6(b)显示, 各实验所测氦泡平均直径 $\overline{D}_B$ 对 P_{He} 作归一化处理后相关性差, 说明氦产生速率不是影响氦泡生长的唯一关键参数, 剂量和离位损伤程度(dpa)对氦泡生长过程也有显著影响.

4.3 位错对氦泡形成的影响

由图 5 可见, 在所研究的每个温度点冷轧样品中氦泡数密度 C_B 显著高于固溶样品, 而氦泡平均直径 $\overline{D}_B$ 显著小于固溶样品. 图 7 显示 500 ℃ 辐照样品中氦泡在位错线上的优先分布, 表明冷轧预处理在材料中引入的大量位错为氦泡形核提供了适宜位置. 这与前人对纯铝的研究结果一致^[17].

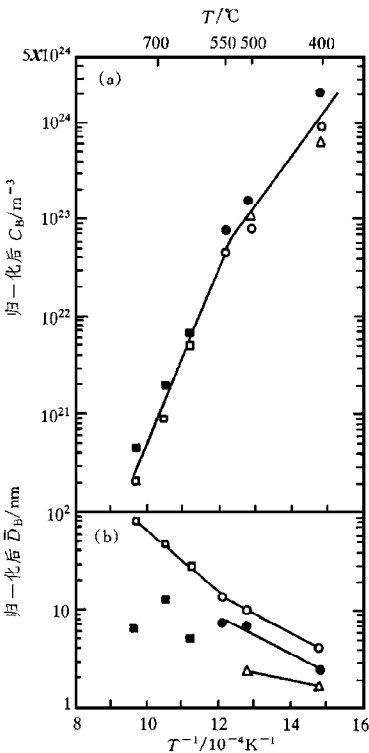


图 6 不同实验所测氦泡 (a) 数密度 C_B 和 (b) 平均有效直径 $\overline{D}_B$ 对氦产生速率 P_{He} 作归一化处理后的氦泡数据随温度的变化关系 各种符号对应实验参数见表 4

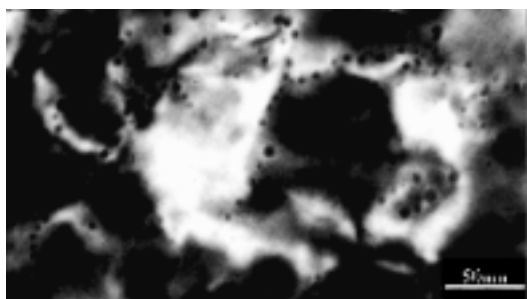


图 7 500 °C, 2.5 MeV 的 He^+ 离子辐照 316L 不锈钢
冷轧预处理样品中氦泡在位错线上的分布.

5 结 论

在 400 至 550 °C 范围氦离子辐照 316L 不锈钢实验表明, 氦泡的形成主要受自间隙子/氦置换机制扩散制约. 依双原子形核模型将不同的氦离子辐照实验所测氦泡数密度对氦产生速率作归一化处理后得到很好的相关性, 表明不同辐照条件奥氏体不锈钢中氦泡形核机制的一致性, 并且氦产生率和氦有效扩散系数是影响氦泡形核的关键参量.

在 400 至 550 °C 范围材料的冷轧预处理显著增强氦泡形核并抑制氦泡生长, 冷轧预处理在材料中引入的高密度位错为氦泡形核提供了适宜位置.

本研究部分得到北京大学重离子物理开放研究实验室基金的资助. 实验所用 316L 不锈钢样品由中国核动力研究设计院第四研究所盛钟奇研究员提供. 在此一并致谢.

- [1] B. N. Singh and H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.*, **186**(1992), 153.
- [2] H. Trinkaus, *Radiat. Eff.*, **78**(1983), 189.
- [3] H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.*, **133 - 134**(1985), 105.
- [4] R. S. Barnes, *Nature*, **206**(1965), 1307.
- [5] H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.*, **118**(1983), 39.
- [6] N. M. Ghoniem, S. Sharafat, J. M. Williams and L. K. Mansur, *J. Nucl. Mater.*, **117**(1983), 96.
- [7] A. J. E. Forman and B. N. Singh, *J. Nucl. Mater.*, **141 — 143**(1986), 672.
- [8] V. Zell, H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.*, **212 — 215**(1994), 358.
- [9] E. E. Gruber, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967), 243; F. A. Nichols, *J. Nucl. Mater.*, **30**(1969), 143.
- [10] M. Fell and S. M. Murphy, *J. Nucl. Mater.*, **172**(1990), 1.
- [11] Zhang Chonghong, Chen Keqin, Wang Yinshu and Sun Jiguang, in *Proceedings of 4th Japan/China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering*, H. Takahashi (eds.), Sapporo, Japan, Aug. 26—28, (1996).
- [12] J. Th. M. de Hosson, L. Caspers, A. Van Veen, *Radiat. Eff.*, **78**(1983), 25.
- [13] W. D. Wilson, C. L. Bisson, M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 5616.
- [14] F. Carsughi, *Investigations on Helium Bubble Structure in Metals by Neutron Scattering and Electron Microscopy*,

Degree Thesis, (1992), Jül-2652, Institut für Festkörperforschung, Jülich, Germany.

- [15] W. J. Choyke, J. N. Mcgruer, J. R. Townsend, J. A. Spitznagel, N. J. Doyle and F. J. Venskytis, *J. Nucl. Mater.*, **85-86**(1979), 647.
- [16] K. Farrell and N. H. Packan, *J. Nucl. Mater.*, **85-86**(1979), 683.
- [17] B. N. Singh and T. Leffers, *J. Nucl. Mater.*, **125**(1984), 287.

THE FORMATION OF HELIUM BUBBLES IN 316L STAINLESS STEEL IRRADIATED WITH 2.5 MeV He^+ IONS

ZHANG CHONG-HONG CHEN KE-QIN WANG YIN-SHU
(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

SUN JI-GUANG
(General Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)
(Received 27 January 1997)

ABSTRACT

Specimens of 316L stainless steel are irradiated with 2.5 MeV He^+ ions at temperatures of 400, 500 and 550°C, respectively. For each implantation the dose and dose rate are separately 2.5×10^{21} ion/m² and $(3.2-3.8) \times 10^{16}$ ion/m²s⁻¹. Bubble structures are investigated with cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM). The measured apparent activation energies provide evidence that the formation of bubbles is controlled by He diffusion via the self-interstitial/He replacement mechanism. Good agreement is found between our results and other low-dose experimental data, indicating that the underlying mechanism holds constant for different implantation conditions. The pre-implantation cold-working enhances significantly the nucleation of bubbles, and the dislocations are favorable sites for bubble nucleation in the investigated temperature range.

PACC: 6170Q; 6180J; 6630J