

用离子注入抑制金属氢脆的研究

胡仁元

(北京师范大学低能核物理研究所)

近年来美国桑迪亚实验室 Myers 等应用离子束进行 Fe 中氢的缺陷和杂质捕获的实验研究, 为用离子注入抑制金属氢脆的可能性提供了重要实验和理论基础。

一、金属的氢脆

“氢脆”就是氢扩散到金属内部, 使金属原子结合力下降, 基体脆化, 或形成很脆的氢化物导致金属的脆断。氢几乎对所有金属都存在不同程度氢脆倾向, 使金属部件产生突然的脆性断裂。如航空及宇航工业上使用的高强度结构钢在低应力静负荷下产生的破坏就是由于含有微量的氢所引起的。

本世纪初人们就开始研究氢脆问题。过去研究的是在材料使用前就存在于金属中的内部氢脆问题, 一般是由于材料在冶炼、热加工、酸洗、电镀等过程中吸入了氢, 在应力和氢相互作用下产生脆性断裂。近年来由于新能源开发及尖端技术的发展, 才逐渐转向环境氢脆的研究, 即在氢气氛或其他含氢介质中材料使用时产生的脆性断裂。

内部氢脆、环境氢脆尽管氢来源不同, 但氢脆都是在压力作用下, 通过扩散(氢在金属中扩散率很高)把氢传送到裂纹前端, 形成氢气、 CH_4 气或形成脆的氢化物造成金属脆断。

二、金属中缺陷和杂质对氢的捕获和释放

对 Fe 基合金, 一般公认氢在合金中的传送是氢脆控制因素。金属中缺陷、溶质原子和沉淀对氢的捕获可以改变氢的传送率, 这是抑制

氢脆的一种有希望的手段。人们发现暴露于氢同时又有中子辐照的反应堆压力容器上, 由于辐照缺陷对氢的捕获而改善了其机械性质^[1], 因此研究氢在 Fe 中的迁移(特别在接近室温时), 研究这种迁移受到各种缺陷的影响是极为重要的。

研究缺陷对氢的捕获的关键是氢在铁中深度分布剖面探测。1980 年美国 Myers 等^[2]用 ^3He 激发核反应 $\text{D}(^3\text{He}, \text{p})^4\text{He}$, 通过测量反应后质子产额得到注入 Fe 中的 D 的分布。他们并用此核反应及 ^3He 束在单晶铁中的背散射沟道分析^[3], 确定了注入 D 在 Fe 点阵中的位置。

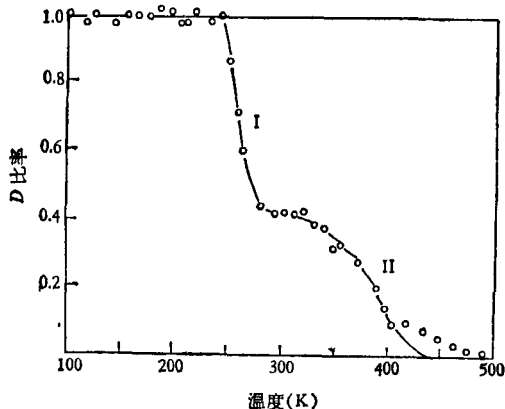


图 1 90K 下注入 D ($15\text{keV } 1.5 \times 10^{16}\text{D}^+/\text{cm}^2$) 后在线性升温中 D 的释放

图 1 为纯铁在 90K 温度下注入 D, 在线性升温过程中用核反应测量不同温度下 D 含量的相对比率。由图 1 可见, 在 260K 和 260K 有两个 D 含量急剧下降阶段 (I 阶段, II 阶段)。用包括适当捕获项的扩散方程求解拟合, 可以求出这两个阶段所对应的缺陷捕获焓(即缺陷-D 的结合焓)分别为 0.48eV 和 0.81eV。由于 D 在完整晶体 Fe 中扩散激活焓仅有 0.05eV, 因此

确定此二阶段D的释放为缺陷退捕获造成。图1中I阶段下降很陡和单一捕获强度(即单空位捕获)相符合,II阶段捕获可能与位错环,缺陷团相关。

除了上述离子辐照点阵损伤引起的大约有1%原子浓度捕获外,Kuminick等^[4]研究了冷加工铁在0.6eV结合焓上有 10^{-4} %原子浓度的捕获。Pressony等^[5]研究强氢化物生成元素Ti溶于Fe时和氢有0.2eV结合焓,非共格TiC沉淀在Fe中和氢有高达1eV结合焓的捕获。

Myers研究了Fe⁺, Kr⁺, Ti⁺, Y⁺离子注入Fe后对H的捕获^[6],结果如表1。

表1 不同元素注入Fe后D的释放温度和相应的捕获焓

| 注入元素 | 释放温度(K) | 捕获焓(eV) |
|--------|---------|-----------|
| Fe自注入 | 260和410 | 0.5和0.8 |
| Ti注入Fe | 280和440 | 0.55和0.85 |
| Kr注入Fe | 480 | 1.1 |
| Y注入Fe | 550 | 1.27 |

从表1可见,Y注入得到1.27eV最大捕获焓,在体心立方铁中Y原子比Fe原子大1.41倍,注入Y产生大量缺陷,Y和空穴相结合形成Y-空穴复合体能强烈捕获氢。这种缺陷捕获由于H对Y的化学亲和力而更加增强。

Thoue等^[7]用离子沟道效应研究了许多元素原子注入Fe后的点阵位置,他用参数 S_i 表示I杂质的替位率,他们发现杂质原子半径 R_i 和主体原子半径 R_H 之比,当 $1.2 \geq R_i/R_H \geq 1$ 时 $S_i = 1$,即处于完全替代状态,当 $R_i/R_H > 1.2$ 时, S_i 很快降低,替位率的降低使杂质-空穴复合体极易生成,因而大大增强了捕获能力。Y在Fe中 $R_i/R_H = 1.41$ 即属于这种情况。此外用穆斯堡尔效应也证实了复合体存在^[8]。

Kr原子尺寸比Fe大60%,可以产生Kr-空穴复合体。由于Kr是惰性气体,没有Kr-H结合,因此实验上Kr注入Fe后D的释放温度

低于Fe-Y合金70K,但仍在纯Fe自注入以上,这是双重机构之一起作用的结果。

Ti原子比Fe原子尺寸仅大17%,因此无稳定Ti-空穴复合体,但Ti和H的亲合力可能会增强和其他辐照缺陷的结合,因此比Fe自注入释放温度向上迁移约25K,这可以归结为Ti-H化学相互作用的结果。

三、用离子注入抑制金属氢脆的可能性

从以上实验分析可以看出,用离子注入解决氢脆问题的可能性是基于以下两个重要事实:

1. 离子注入导致的缺陷和杂质对H结合能相当大时,H将被捕获,H就不能达到如晶界这样一些潜在的脆断裂纹位置上,从而达到防止氢脆的目的。

2. 捕获H的实体是溶质原子而不是沉淀相,正因为如此才有可能允许更大的捕获浓度,从而影响材料中氢的传送。

因此,一定元素离子注入后形成对氢的捕获,可能是抑制金属氢脆有希望的手段,这种研究将引人注目。

参 考 文 献

- [1] H. Takaka et al., *J. Nucl. Mater.*, **71** (1978), 292.
- [2] S. M. Myers et al., *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 5710.
- [3] 陶 琨,物理, **11**(1982), 366.
- [4] A. J. Kuminick. and H. H. Johnson, *Acta Metall.*, **28** (1980), 33.
- [5] G. M. Pressony et al., *Metal. Trans.*, **A9** (1978), 1571.
- [6] S. M. Myers et al., *Appl. Phys. Lett.*, **5** (1980), 188.
- [7] L. Thoue et al., *Phys. Rev. B*, **20** (1979), 1789.
- [8] S. R. Reijlsena et al., *Radiat. Eff.*, **24** (1975), 145.