

离子束技术在金属中氦行为研究中的应用

李玉璞 王佩璇 马如璋 张国光

(北京科技大学材料物理系)

刘家瑞 朱沛然 邱长青 徐田冰 杨 锋

(中国科学院物理研究所)

结合我们近期的研究工作,本文介绍和讨论了离子束技术在金属中氦行为研究中的应用,还介绍和讨论了氦在金属中的基本特性,如氦的捕获、迁移和氦泡结构等。

近年来随着核能工程的进展,人们逐步发现在金属中氦有三种非平衡的聚积来源:一种是渗入贮氦容器中的氚(半衰期为12.35年,放出低能的 β 粒子)衰变而成氦;另一种是受控热核聚变堆第一壁材料,由于受逃逸出等离子体区域的氦离子轰击而聚积氦;第三种是聚变、裂变两类反应堆堆材料,由于受中子轰击产生 (n,α) 反应而聚积氦。在第一种情况下,氦损伤可视为氦同位素引起的附加损伤,就每一原子来考虑,它比氢损伤更严重^[1]。对后两种情况,除辐照损伤外,材料中由于氦的聚积还产生严重的氦损伤。这种氦脆现象不但会使材料寿命降低,还会给检修(如焊接)带来严重困难。因此,研究氦在金属中的行为,如氦的捕获、迁移、氦泡的成核与长大以及氦诱导的材料性能退化已日益受到重视。

离子束技术已被应用于材料科学中的许多领域并在迅速发展。离子束技术应用于金属中的氦研究主要有两个方面:其一是使用离子注入技术在短时间内模拟氦的长期辐照和聚积效应;其二是采用离子束分析技术研究氦在金属中的分布、扩散等行为。

一、模拟氦的长期辐照和聚积

氦的积累率如下:裂变堆材料中约300 ppm/年,聚变堆材料中约20 ppm/年,而贮氦容

器,可高达100 ppm/天^[2]。采用离子注入技术,直接向金属中注入氦离子,在数小时内即可达10000 ppm,因此可在短时间内模拟出几年的氦轰击及积累效应。离子注入的优点还在于试验重复性好,束流参数及靶温可以在一个很广的范围内变化^[3]。

值得指出,在贮氦材料中的³He的积累过程中, β 衰变过程不产生晶格的位移损伤。如需模拟出相应的情形,则需采用“亚阈注入”技术,使注入时氦离子传递给基体原子的最大动能小于基体原子的位移阈能,即满足

$$T = 4m_1m_2E_0/(m_1 + m_2)^2 < E_d, \quad (1)$$

这里 m_1, m_2 分别为氦和基体原子的质量; E_0 为注入的氦离子能量; E_d 为基体原子的位移阈能,对不同的金属原子,其值一般为20—40 eV。以³He注入金属钽为例, $E_0 < 480$ eV时,方能满足“亚阈注入”条件。

注入的氦离子停留在固体里,按照碰撞过程的统计理论,最终形成的深度分布为高斯分布^[4]

$$N(x) = (\phi/2.5\Delta R_p) \cdot \exp[-(x - R_p)^2/\Delta R_p^2], \quad (2)$$

其中 ϕ 为注入剂量, R_p 和 ΔR_p 分别为离子的投影射程及歧离。 R_p 和 ΔR_p 的值可采用TRIM程序^[5]计算。表1为用上述程序计算的不同能量的³He离子注入铁中的 R_p 和 ΔR_p 的值。

表1 ${}^4\text{He}$ 离子在铁中的投影射程 R_p 和射程歧离 ΔR_p

能量 (keV)	0.1	1	10	100	1000	10000	30000
$R_p(\text{nm})$	0.8	4.6	41.9	307.5	1620	26970	161070
$\Delta R_p(\text{nm})$	1.6	7.4	40.2	100.6	158.3	1290	7960

我们研究了 30—170keV ${}^4\text{He}$ 注入 SS316L 型不锈钢后形成的 ${}^4\text{He}$ 分布。结果表明，在靶温低于室温或等于室温下注入氦离子时，实验测量得到的 R_p 和 ΔR_p 的值与用上述程序计算得到的理论值相近；而在较高靶温（如 400℃）下注入氦离子时，由于发生了辐照增强扩散效应，形成的分布已非高斯型了（见图 1）^[6]。

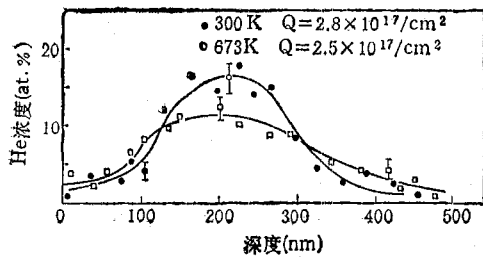


图1 不同靶温下, 70keV $3 \times 10^{17} {}^4\text{He}^+/\text{cm}^2$ 注入 SS316L 型不锈钢后形成的 ${}^4\text{He}$ 深度分布 (Q 为被捕获的氦含量)

采用通常的注入能量（~几十—几百 keV），注入的氦将集中于 $1\mu\text{m}$ 内的表层（见表

1）。这虽然对人们研究金属中氦的基本特性及氦离子的辐照效应影响不大，但对研究氦诱导的某些种类的力学性能的退化是不利的；然而如采用几十 MV 的回旋加速器将氦离子加速到几十 MeV，则可在几百 μm 的金属基体中形成氦分布，这么厚的样品，可基本满足研究蠕变、拉伸和疲劳等力学性能的需要^[7]。

二、用离子束分析技术研究金属中氦的特性

目前被广泛用于分析金属中氦含量及分布的方法只有离子束分析技术。表 2 列出了各种氦分析方法的比较^[8-11]。

核反应分析法是利用一定能量的人射粒子 a ，打到靶核 A 上引起 $A(a,b)B$ 反应，测量出射粒子的能谱和产额，可以确定被分析样品中元素种类和含量。不少研究者采用 ${}^3\text{He}$ 做注入实验，然后以 $\sim 1\text{MeV}$ d 粒子作为入射束，打到靶中的 ${}^3\text{He}$ 上发生核反应。在两个不同的接收角度分别放两个探测器，一个探测反应产物质子以确定 ${}^3\text{He}$ 的含量；另一个测量反应产物 ${}^4\text{He}$ 粒子的能谱以确定 ${}^3\text{He}$ 的深度分布。这样可使探测灵敏度约为 10ppm，深度分辨率约为 40 nm(Nb)。

以 2.2—3.0MeV 的质子作为入射束打到含

表2 分析 He 的离子束分析技术

待分析元素	分析方法	入射粒子能量 (MeV)	可分析深度 (nm)	深度分辨率 (nm)	灵敏度 (ppm)	参考文献
${}^3\text{He}$	*核反应 ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$	0.5—3.0(d)	~ 10000	$\sim 40(\text{Nb})$	~ 10	[8]
${}^4\text{He}$	核反应 ${}^4\text{He}({}^{10}\text{B},n){}^{13}\text{N}$	3.5—5.0(B)	~ 1000	$\sim 60(\text{Al})$	$\sim 10^4$	[9]
${}^4\text{He}$	核反应 ${}^4\text{He}({}^7\text{Li},\gamma){}^{11}\text{B}$	2.0—4.0(Li)	~ 3000	$\sim 30(\text{Ni})$	$\sim 10^4$	[10]
${}^3\text{He}$ 或 ${}^4\text{He}$	质子弹性散射	2.2—3.0(p)	~ 10000	$\sim 70(\text{Ni})$	$\sim 10^4$	[11]
${}^3\text{He}$ 或 ${}^4\text{He}$	弹性反冲分析法	$\sim 30({}^{35}\text{Cl})$	~ 1000	$\sim 30(\text{Cu})$	~ 10	[9]
${}^3\text{He}$ 或 ${}^4\text{He}$	前冲散射-反冲符合法	~ 18 (${}^3\text{He}$ 或 ${}^4\text{He}$)	~ 200000	$\sim 300(\text{Ni})$	~ 1	[9]

* 共振法与能谱法结合

氦的样品上,由于质子能量超过其与氦核间的库仑势垒,所以与氦核发生核弹性散射的截面较卢瑟福散射截面约大300—400倍.测量质子背散射能谱,可以确定氦的含量及深度分布.该方法可分析约 $10\mu\text{m}$ 表层内的氦分布,分析灵敏度约为 10^4ppm ,样品倾斜为 60° ,深度分辨率约为 $40\text{nm}(\text{Ni})$.我们已使用该方法分析了不锈钢中注入的氦含量及分布^[6].

弹性反冲与背散射分析^[9]的基本过程都是一种库仑相互作用的弹性散射过程,运动学关系服从能量与动量守恒原理.所不同的是弹性反冲探测方法中使用较重的带电粒子作为入射粒子,探测被反冲出来的较轻的靶原子(如He)的能谱,就能获得反冲元素的深度分布信息.由于在反冲粒子中,不仅有待测的轻元素(如He),还有基体材料元素的反冲和入射粒子的前向散射,根据重元素在物质中的阻止本领大于轻元素,因而可在探测器前加适当厚度的吸收膜,即可吸收质量大于He的其它粒子.几个—几十MeV的 ^{16}O , ^{19}F ,或 ^{35}Cl 等重离子均可作为入射粒子.用弹性反冲法可以测量固体中 ^3He 或 ^4He 的含量与分布.文献[12]中介绍了用该方法分析固体中氦分布的实验结果,对氦的分析,原理上与分析氦完全相同.

表2中所列的前冲散射-反冲符合法是弹性反冲分析方法的一种,但实验条件必须按特殊的条件选择.以He作为入射粒子垂直入射到含He元素的靶上时,散射的He和靶中反冲的He同时产生.如果与入射束夹角为 45° 的方向上出现反冲的He,则受动量守恒与能量守恒的限制,相关联的散射He必定在入射束的另一侧 45° 方向上出现.经过碰撞,这两束粒子得到的能量均为碰撞前的一半.如果在 $\pm 45^\circ$ 方向分别用相同的探测系统接收He,然后作符合能量分析,能够得到He元素的含量与深度分布信息,这就是前向散射-反冲符合法的基本思想^[9].由于该方法测的是前向散射的He粒子,所以样品必须是入射He粒子束能穿透的薄靶,再加上实验条件要求苛刻,故很少被采用.

物理

三、金属中氦的特性

人们通过采用氦离子注入技术、离子束分析技术,并结合其它技术进行研究后,对金属中氦的特性已有所认识.

计算机模拟^[13]显示氦原子处在金属中填隙位置的形成能非常高($\sim 4\text{eV}$);与之相比,He原子移入预存在的空位所需的能量却较低($\sim 1\text{eV}$),并且填隙氦原子的迁移能非常低($\sim 0.1-0.7\text{eV}$).这将导致金属中的氦通常和空位形成 He_nV_m 复合体.在 (n, α) 反应和氦注入的情形中,空位是由辐照产生的,氦极易被这些空位捕获;在氚衰变的情形中,氦可以自发地在金属基体中冲出空位及相应的自填隙原子^[14],进而使氦和空位形成复合体,以降低体系的能态.采用离子束技术可以从实验上确定氦小团的晶格位置、氦填隙扩散的激活能等参数.

Picraux和Vook^[15]将 $^3\text{He}(10^{15}/\text{cm}^2)$ 注入钨中后,以 0.5MeV d 粒子为入射束,测出了 $^3\text{He}(d, p)^4\text{He}$ 反应中绕 $\langle 100 \rangle$ 轴沟道角扫描的归一化产额曲线,发现与绕单空位的 ^3He 原子团的计算模型得到的产额曲线一致,类似于图2给出的氦原子组态.

在极低温($\sim 20\text{K}$)下通过“亚阈注入”或氚衰变将氦导入金属后,通过等速线性加热($1-2\text{K}/\text{min}$)使样品逐步升温;同时用离子束分析法测量金属中氦的含量,可以作出氦的释放量与退火温度的关系曲线,称之为氦的释放曲线.它通常呈若干个台阶型,对应于金属中存在不同的氦捕获态.通过与含捕获参数项的扩散方程的拟合,可以确定氦填隙扩散的激活能及其它捕获态的迁移激活能^[16].Poker等^[17]采用此技术得到Ni中氦填隙扩散的激活能为 0.1eV .

值得指出,以上测量需要很高的技术条件,故基本实验数据仍十分缺乏.

当氦与空位的复合体 He_nV_m 中氦与空位的个数 n 及 m 均大于1后,导致氦小团的体积增大.目前的电子显微镜水平能够分辨 ≥ 0.5

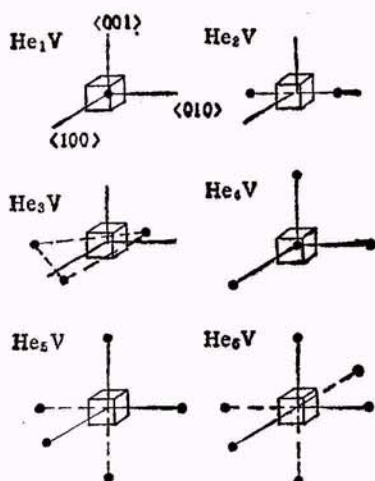


图2 Cu中一个空位捕获一至六个He原子时的最低能量组态(理论结果)



图3 70keV 3×10^{17} $^4\text{He}^+/\text{cm}^2$ 注入 SS316L 型不锈钢后形成的 He 泡的透射电子显微象

nm 的 He_nV_m , 这就是通常所说的氦泡. 图3是氦离子注入不锈钢后形成的氦泡结构^[6].

氦小团及氦泡有非常高的内压, 以半径为 1nm 的氦泡为例, 氦泡为平衡表面张力, 内压 $P = \frac{2\gamma}{r}$ ^[18], 这里 γ 为表面能, r 为氦泡的半径, 典型的平衡内压值 P 为 20kbar, 是大气压的 10^4 倍, 比实验室测量气体状态的氦的内压高一个量级^[18]. 故在如此高的内压下, 氦不能用理想气体(甚至范氏气体)的状态方程描述. 目前认为氦小团及小氦泡中的氦是象刚球一样密堆积的, Carnahan 及 Starling^[19] 导出的相应状态方程为

$$PV/NkT = (1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3, \quad (3)$$

其中 P 为内压, V 为氦泡的体积, N 为氦泡内的氦原子数, k 为玻耳兹曼常数, T 为温度, $y = \pi Nd^3/6V$, d 为氦原子直径.

参照文献[18], (3)式展开取 y 的一次幂(低密度极限)为

$$PV/NkT = 1/(1 - 4y). \quad (4)$$

令 $b = 2\pi d^3/3$, 得“范氏气体”形式的状态方程为

$$p(V - Nb) = NkT. \quad (5)$$

如考虑 b 是小量, 让 $b \rightarrow 0$, (5)式则为理想气体状态方程:

$$PV = NkT. \quad (6)$$

按目前的认识水平, 认为氦泡的半径越大, 氦泡内氦密度越低, 其内氦状态就越接近于由(5)式所描述的状态; 半径达 100nm 以上时, 其内的氦可按理想气体描述. 高压的氦泡, 通常会使得金属发生肿胀及氦脆^[2].

采用离子束技术得到的金属中捕获的氦与注入氦的剂量的关系如图4所示^[20]. 说明金属中有相应的氦饱和浓度. 如对 Ni, $n_{\text{He饱和}} \approx 0.3n_{\text{Ni}}$, 对 Nb, $n_{\text{He饱和}} \approx 0.6n_{\text{Nb}}$, 对应的氦注入剂量一般在 $10^{17} - 10^{18}/\text{cm}^2$ 之间, 此剂量称为临界剂量 ϕ_c . 注入剂量 $\phi \geq \phi_c$ 后, 注入时同时有大量的氦从金属中再发射出来, 金属表面也已开始起泡和剥落. 图5是我们在研究 He 注入不锈钢的过程中, 得到的表面氦气泡的扫描电镜照片, 显然是注入层的高应力及过压使氦泡发展放松成为大的氦气泡, 最终胀破. 氦的再发射及辐照引起的起皮、剥落, 将沾污等离子体区域, 故对受控热核聚变堆来说, 也是一个重要的研究课题.

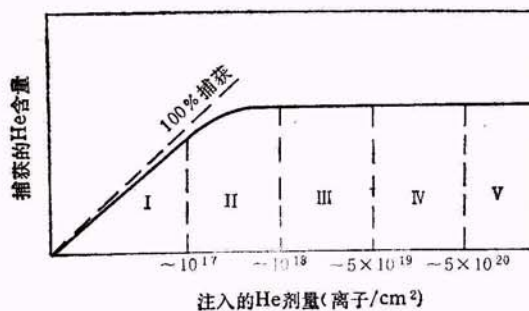


图4 通常的金属中注入氦时被捕获的氦的含量与注入剂量的关系曲线

I 为肿胀; II 为起泡、剥落; III 为泡和剥落处的溅射侵蚀; IV 为海绵状结构; V 为沟槽针眼状结构

(下转第 571 页)