

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.031

退火温度对钨中 He 相关缺陷演化影响的研究

卢晓波¹, 刘莉², 郑明秀², 王康¹, 张元元¹, 邓爱红¹

(1. 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064; 2. 西南民族大学计算机科学与技术学院, 成都 610041)

摘要: 本文通过离子注入向钨体中注入能量为 100 keV 氦离子, 并利用 X 射线衍射(XRD)以及慢正电子束分析(SPBA)手段研究了不同退火温度下氦在钨体中的行为以及相关缺陷的演化。实验结果表明: 低温退火并未改变相关缺陷的类型, 样品 S 参数的下降表明低温退火导致了缺陷浓度的降低; 当退火温度达到 700 °C 时, 样品 S-W 参数线性分布的变化表明缺陷类型逐渐发生改变; 随着退火温度的进一步升高, He 相关缺陷的演化程度加剧并向更深处迁移。

关键词: 钨; 氦; 离子注入; 空位型缺陷; 慢正电子束

中图分类号: TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0605-04

Study on the effects of the evolution of helium-related defects in tungsten under different annealing temperatures

LU Xiao-Bo¹, LIU Li², ZHENG Ming-Xiu², WANG Kang¹,
ZHANG Yuan-Yuan¹, DENG Ai-Hong¹

(1. College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. College of Computer Science and Technology, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: In this paper, the helium ions with the energy of 100 keV were implanted into tungsten. The behavior of helium and evolution of the related defect under different annealing temperatures were studied by XRD and slow positron beam analysis (SPBA). The results showed that the defect type is not changed at lower annealing temperature, and the decline of S parameter manifested that the lower temperature annealing led the decrease of defect concentration. As the annealing temperature approaching to 700 °C, the change of the linear distribution of S-W parameter indicated that the type of defect has been altered. While the further increment of annealing temperature, the evolution of helium-related defects is aggravated, and these defects migrate to deeper region in the tungsten samples.

Keywords: Tungsten; Helium; Ion implantation; Vacancy-type defect; Slow positron beam analysis

1 引言

在核能领域和储氦器件的研究中, 通过核反应以及氦衰变产生的 He 会严重影响到材料的安全性能和使用寿命, 因此 He 在金属材料内的行为成为相关研究中一个备受关注的热点。由于钨固有

的物理特性如良好的热导率、高熔点、低溅射率等, 被选为国际热核聚变实验堆中面临等离子体的第一壁材料^[1-4], 其将承受高热负荷以及等离子体的强烈冲刷, 例如氢离子、氦离子、中子等。在离子辐照后, He 将被引入到钨金属内。由于 He 是满壳层惰性元素, 因而不溶于钨基体内, 易在钨中迁移

收稿日期: 2016-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(11275132, 11675114)

作者简介: 卢晓波(1990-), 男, 四川自贡人, 硕士, 主要从事钨中氦相关缺陷的研究。E-mail: luxiaobo823@126.com

通讯作者: 邓爱红。E-mail: ahdeng@scu.edu.cn

或被钨中的缺陷捕获,形成 He-空位复合体,进而形成 He 泡等,最终导致钨金属的肿胀、起泡及侵蚀^[5-9]等. 因此钨中 He 行为及 He 相关缺陷的演化成为当前备受关注的问题之一.

关于氦在材料中的行为研究始于二十世纪六十年代,英国 Barnes^[10]首先发表了不锈钢在裂变堆中受 He 辐照后在其晶界上会形成小 He 泡,同时高温会使小 He 泡逐渐迁移合并并在晶界上形成大 He 泡,最终造成材料的肿胀脆化等现象^[11-13]. 法国的 Debelle 研究组^[14]发现 He 离子的注入会引入空位型缺陷,其浓度随注量的升高而上升,但缺陷类型不随注量发生改变;同时 He 离子在注入后会被空位捕获形成相对稳定的 He-空位复合体以及 He 团簇^[15];当退火温度达到 527~573 K 时,单空位开始迁移,在退火温度为 900 K 时,高 He 注量(10^{20} m^{-2})的钨中越接近表面的空位团簇越大,而对低 He 注量(10^{19} m^{-2})的钨样品,空位团簇比较均匀地分布在距离表面 100 至 300 nm 深度范围内^[16],当退火温度到达 1500 K 时,He 原子会从单空位中逐渐解吸^[17].

为了更进一步研究不同退火温度对钨中 He 相关缺陷演化的影响,本文在样品中注入相同能量和注量的 He 离子,并进行不同温度的等时退火处理,随后利用 XRD 以及慢正电子束分析方法^[18](slow positron beam analysis, 简记为 SPBA),并结合 VEPFIT^[19]程序对实验测得的 S 参数进行拟合分析.

2 实验材料及方法

2.1 样品制备

实验选用的样品为商用的粉末冶金钨,其纯度为 99.95 wt.%(包含杂质如:Fe、C、Mo 等),密度为 19.35 g/cm^3 ,尺寸规格为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,经单面抛光后,样品在酒精中超声清洗,烘干后在北师大低能物理所注入能量为 100 keV 的 He 离子,注量均为 $3.5 \times 10^{21} / \text{m}^2$,等温退火时间为 30 min,样品编号及相应的退火温度如表 1.

表 1 不同温度退火的钨样品

Tab. 1 The W samples at different annealing temperatures

样品编号	A	B	C	D	E	F
退火温度(°C)	未退火	300	500	700	900	1100

2.2 样品测量

样品的 XRD 测量是在四川大学 DX-1000 型

X 射线衍射仪上完成的,该设备采用铜的 Ka 线为入射光,仪器测量精度为 0.002° ,使用 2 θ 模式扫描,步长为 0.02° ,扫描角度范围为 20° 至 80° . 样品的 SPBA 测量是在北京高能所慢正电子束流研究平台上完成的,采集到 γ 能谱总的峰值能量范围是 504.2~517.8 keV,常使用 S 和 W 两个参数来表征 γ 光子在材料中的湮没特性. S 参数定义为能量范围在 510.24~511.76 keV 内的计数与总的峰值(504.2~517.8 keV)计数之间的比率,S 参数反应了低动量电子即价电子或传导电子的动量信息. W 参数定义为能量范围在 513.6~517.8 keV 和 504.2~508.4 keV 内的计数与总的峰值(504.2~517.8 keV)计数之间的比率,W 参数反应了高动量电子即芯电子的动量信息^[20]. 当正电子被空位型缺陷捕获时,正电子与高动量核芯电子湮没的概率降低,因此 S 参数增大,W 参数降低. 采用 ^{22}Na 放射源作为正电子源,入射到样品的慢正电子能量为 0.18~20 keV 连续可调. 本文采用如下的经验公式^[21]来估算正电子的注入深度:

$$R = \left(\frac{40}{\rho} \right) E^{1.6} \quad (1)$$

式中 R 为注入深度(单位 r), ρ 为材料密度(单位 g/cm^3), E 为入射正电子能量(单位 keV).

3 结果与讨论

3.1 不同温度退火钨样品的 X 射线衍射分析

图 1 为不同温度退火的 A、B、C、D、E 和 F 六组样品的 XRD 图谱. 由图 1 可知钨样品衍射峰分别都出现在 40.415° 、 58.355° 以及 73.327° . 通过对比钨的 PDF 卡片可以确定样品中钨的类型为 α -W,其所对应的晶面分别为 (110)、(200) 以及 (211),并且不同温度退火的样品中均未有其他新的衍射峰出现. 对比未退火样品 A,300 °C 退火样品 B 的(110)晶面的衍射主峰峰强变小,而其他两个晶面的衍射主峰变大,说明了低温退火后有利于(200)以及(211)晶面的晶粒生长. 而样品 C 和 D 与样品 A 相比,相应衍射峰的峰强无明显变化,但出现轻微的向右偏移,可能是随着钨体中 He 相关缺陷如 He 空位复合体、He 泡等随温度的演化,导致样品结构发生微小的改变. 样品 E 和 F 的 XRD 图谱出现了一些小杂峰,它们可能是由于高温环境中样品表面的氧化造成的. 总体而言,不同温度退火对高能量注 He 钨样品晶粒的生长影响较小.

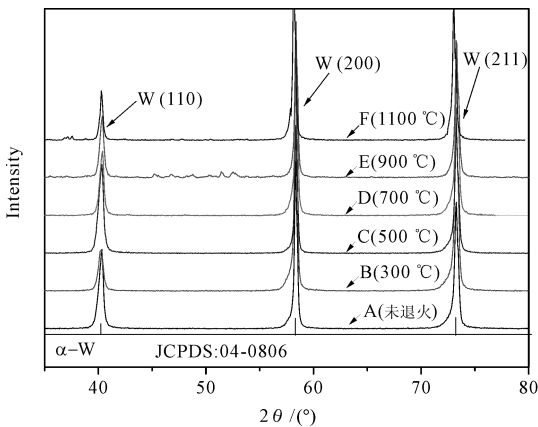


图 1 不同温度退火钨样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the W samples under different annealing temperatures

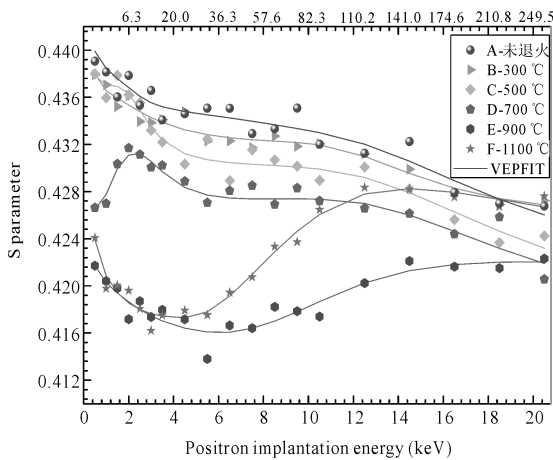


图 2 不同温度退火钨样品的 S-E 曲线图

Fig. 2 The S-E curves of the W samples at different annealing temperatures

3.2 不同温度退火钨样品的慢正电子束分析

图 2 为不同退火温度样品的 S-E 曲线图, 其中实线为 VEPFIT 拟合后的结果. 当正电子能量小于 2 keV 时表征的是钨体表面层的相关缺陷, 样品在经过抛光后并不能完全消除缺陷, 并且在离子注入时由于束斑的不均匀也会使表面粗糙程度增加, 所以在分析时暂时不考虑表面 S 参数结果. 我们对注入能量为 100 keV 的样品进行了 SRIM 模拟, 能量为 2~19 keV 范围的正电子主要表征的是钨体中 He 相关缺陷层. 从图 2 可以看出 A、B、C 和 D 样品的 S 参数值随深度的增加而逐渐减小; 而且当注入深度一样时, 它们的 S 参数值随退火温度升高, 呈现逐渐下降的趋势. 与 A、B、C 和 D 样品相比, 样品 E 的 S 参数值变为最低. 同时 E 和 F 样品的 S 参数值随深度的增加开始增加; 当注入深度一样时, 1100 °C 退火样品 F 与 900 °C 退火样品 E 相比, S 参数值出现一定的回升, 呈现上升的趋势.

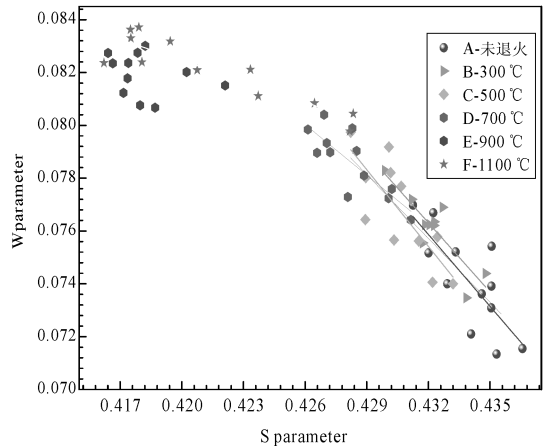


图 3 不同温度退火钨样品的 S-W 曲线图

Fig. 3 The S-W curves of the W samples at different annealing temperatures

图 3 为不同退火温度样品的 S-W 曲线图. 如果测量的 S-W 数据分布在一条直线上, 说明缺陷种类没有发生变化. 如果出现了几条直线, 则相应代表有几种类型的缺陷出现, 如果存在缺陷-杂质复合缺陷种类也被认为发生了变化, S-W 曲线将出现转折^[19]. 图 4 可知样品 A、B 和 C 的 S-W 数据点基本呈相同的线性分布, 而在 D 样品的 S-W 数据点的线性分布的斜率开始改变, 样品 E 和 F 的 S-W 数据点出现了复杂的转折, 表明这些样品中缺陷种类发生了变化.

总体而言, 在较低温度退火时, 样品 A、B 和 C 的 S 参数逐渐下降而 S-W 参数却呈相同的线性分布, 表明此时三组样品中的缺陷类型是一致的, 缺陷类型不变而 S 参数下降说明此时 S 参数值的下降是由于缺陷浓度的减小造成的, 其原因可能是退火增强了间隙 He 原子的扩散和捕获, 形成 He 空位复合体, 导致了相关的空位浓度减少; 同时在较低温度退火时, 单空位也会迁移合并, 导致单空位缺陷浓度降低, 而缺陷尺寸变化不大, 使得 S 参数减小. 样品 D 的 S 参数继续减小, 其 S-W 数据点所呈的线性分布开始改变, 表明此时样品 D 中缺陷的类型开始发生变化. 经过 900 °C 退火样品 E 的 S 参数较前四组样品的 S 参数出现显著的下降, 而同时 S-W 数据点呈现复杂的转折, 说明此时样品中可能存在不止一种缺陷, 其原因主要是由于温度进一步升高使得 He 空位复合体、小 He 泡不断迁移融合, 同时 He 空位复合体和 He 泡通过吸收其周围的高浓度单空位逐渐长大^[22], 因此缺陷浓度急剧下降, 使得 S 参数明显降低. 另外从图 2 中还可看出样品 E 中缺陷随深度的分布发生变化, S 参数值随着深度的增加而增加, 可能的原因是高温

退火导致空位型缺陷向更深处迁移。样品 F 在经更高温度退火后其 S 参数随着注入深度的增加出现一定幅度的上升,而 S-W 数据点也是呈现转折。可能的原因是此时退火温度已经接近氦原子从单空位解吸的温度 1500 K^[16],部分 He 原子可能从单空位中开始解吸使得空位缺陷的数目增加。

4 结 论

通过 XRD 以及慢正电子束分析方法(SP-BA),并结合 VEPFIT 程序对实验测得的 S 参数进行拟合研究了不同退火温度对钨中氦相关缺陷的影响,得出了以下初步结果:

(1) 低温退火后 S 参数值随温度和深度的增加而逐渐减小,同时由于相应的 S-W 参数线性分布与未退火样品一致,因此 S 参数的减小应归因于相关空位型缺陷浓度的减小,其原因主要是退火增强了间隙 He 原子的扩散和捕获,形成 He 空位复合体。

(2) 700 °C 退火后 S 参数继续减小,S-W 数据点所呈的线性分布开始改变,表明样品中缺陷的类型开始发生变化。

(3) 与低温退火相比,高温退火后 S 参数值随深度的增加出现一定的回升,He 相关缺陷增加并向更深处迁移,S-W 数据点也是呈现复杂的转折,表明样品中存在不止一种缺陷类型。

参考文献:

[1] Ueda Y, Lee H T, Ohno N, *et al.* Recent progress of tungsten R&D for fusion application in Japan [J]. *Phys Scr*, 2011, T145: 014029.

[2] Frauenfelder R. Solution and diffusion of hydrogen in tungsten [J]. *J Vac Sci Technol*, 1969, 6: 388.

[3] Lhuillier P E, Belhabib T, Desgardin P, *et al.* Helium retention and early stages of helium-vacancy complexes formation in low energy helium-implanted tungsten [J]. *J Nucl Mater*, 2013, 433: 305.

[4] Federici G, Anderl R, Brooks J N, *et al.* Tritium inventory in the ITER PFC's: predictions, uncertainties, R&D status and priority needs [J]. *Fusion Eng Des*, 1998, 39: 445.

[5] Ullmaier H. Introductory remarks—helium in metals [J]. *Radiat Eff Defect S*, 1983, 78: 1.

[6] Sychev V V, Vasserman A A, Kozlov A D, *et al.* Thermodynamic properties of helium [M]. New York: Springer-Verlag, 1987.

[7] Henriksson K O E, Nordlund K, Krasheninnikov A, *et al.* The depths of hydrogen and helium bubbles in

tungsten: a comparison [J]. *Fusion Sci Technol*, 2006, 50: 43.

[8] 王佩璇,宋家树.材料中的氦及氚渗透[M].北京:国防工业出版社,2002:11.

[9] Iwakiri H, Yasunaga K, Morishita K, *et al.* Microstructure evolution in tungsten during low-energy helium ion irradiation [J]. *J Nucl Mater*, 2000, 283: 1134.

[10] Barnes R S. Embrittlement of stainless and nickel-based alloys at high temperature induced by neutron radiation [J]. *Nature*, 1965, 206: 1307.

[11] Sumerling R. Formation of intergranular voids and cracks in an irradiated austenitic steel tensile-tested in the temperature range 650 °C- 850 °C [J]. *Nature*, 1966, 211: 512.

[12] Robert E, Barnes R S. An investigation of swelling in an irradiated boron-steel control rod [J]. *J Nucl Mater*, 1962, 7: 292.

[13] Rich J B, Walters G P, Barnes R S. The mechanical properties of some highly irradiated beryllium [J]. *J Nucl Mater*, 1961, 4: 287.

[14] Debelle A, Barthe M F, Sauvage T, *et al.* Helium behaviour and vacancy defect distribution in helium implanted tungsten [J]. *J Nucl Mater*, 2007, 362: 181.

[15] Debelle A, Barthe M F, Sauvage T. First temperature stage evolution of irradiation-induced defects in tungsten studied by positron annihilation spectroscopy [J]. *J Nucl Mater*, 2008, 376: 216.

[16] De Backer A, Ortiz C J, Domain C, *et al.* Spatial effects in the 800 keV ³He implantation in W followed by isochronal annealing at 900 K [J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2013, 303: 87.

[17] Debelle A, Lhuillier P E, Barthe M F, *et al.* Helium desorption in ³He implanted tungsten at low fluence and low energy [J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2010, 268: 223.

[18] Mills J A P, Wilson R J. Transmission of 1-6-keV positrons through thin metal films [J]. *Phys Rev A*, 1982, 26: 490.

[19] Jensen K O, Walker A B, Bouarissa N, *et al.* Positron beams for solids and surfaces [C]. *AIP Conf Proc*, 1990, 218: 19.

[20] 王少阶,陈志权,王波,等.应用正电子谱学[M].武汉:湖北科学技术出版社,2008:40.

[21] Shedden B A, Kaul F N, Samandi M, *et al.* The role of energetic neutrals in reactive magnetron sputtering of nitrogen-doped austenitic stainless steel coatings [J]. *J Nucl Mater*, 1997, 97: 102.

[22] 王康,邓爱红,刘莉,等.掺 He 钛膜中 He 泡的演化研究[J].物理学报,2012,61:366.