

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.06.019

# W-K合金中空位型缺陷的浓度和尺寸研究

张元元, 刘南顺, 张培源, 邓爱红

(四川大学物理学院, 成都 610064)

**摘要:** W-K合金具有熔点高, 抗热冲击性能强, 抗氦等等离子辐照能力强等众多优点, 特别是钾泡的形成能稳定晶界、充当钉扎点和细化晶粒的作用, 从而改善了W-K合金材料的性能。由于正电子寿命谱分析技术对纳米尺度的空位型缺陷极为敏感, 因此本文采用该方法测量了正电子在不同钾含量下W-K合金的寿命值大小和相应的强度, 并依据正电子湮没的两态捕获模型, 对拟合的正电子寿命成分进行数据处理, 同时对钾泡浓度和尺寸的变化情况进行了分析和讨论。

**关键词:** W-K合金; 空位型缺陷; 正电子湮没寿命谱

**中图分类号:** TG146.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2019)06-1113-05

## Study on the concentration and size of vacancy defect in W-K alloy

ZHANG Yuan-Yuan, LIU Nan-Shun, ZHANG Pei-Yuan, DENG Ai-Hong

(College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** W-K alloy has many advantages, such as high melting point, the resistance to thermal shock, and excellent resistance to helium hydrogen plasma irradiation. The key is the formation of potassium bubbles which can stabilize the grain boundary, acting as pinning point and refine grain of W-K alloy, and thus the properties of materials can be greatly improved. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PLAS) is extremely sensitive to the concentration and size of nanoscale defects. In this paper, the values of positron lifetime in W-K alloy at different potassium contents were measured by using the method of positron annihilation lifetime spectroscopy. According to the two-state capture model, the positron lifetime spectrum was fitted as two-lifetime component, and the data were processed and used to analyze the change of concentration and size of potassium bubble in the W-K samples.

**Keywords:** W-K alloy; Vacancy-type defect; PALS

## 1 引言

金属钨具有高熔点、高热导率、低氦滞留和对轻元素低的溅射产量等众多优点, 因此它一直被作为热核聚变反应堆中第一壁和偏滤器的最佳候选材料之一<sup>[1-3]</sup>。然而, 纯钨作为候选材料并不完备, 作为第一壁和偏滤器材料, 钨不得不面临诸如高热流、高热负荷、高强度中子流以及氦和氢同位素辐

照等<sup>[4-5]</sup>极其严苛的环境, 这些因素会导致钨材料具有较低的抗氧化能力、低的延展性以及较高的脆转变温度(DBTT)等特点, 最终材料将发生再结晶、脆裂和辐照损伤等一系列问题, 这将严重影响聚变堆中第一壁材料的稳定性并降低相关部件的使用寿命<sup>[6]</sup>。因此, 提高和强化钨材料的性能已经成为国内外研究热核聚变反应堆中面向等离子体材料领域的热点问题之一。

收稿日期: 2018-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(11675114, 11275132)

作者简介: 张元元(1991-), 女, 山西省忻州市人, 硕士, 主要研究领域为钨合金辐照损伤机理。

通讯作者: 邓爱红. E-mail: ahdeng@scu.edu.com

常见的提高材料抗辐照能力的方式有两种:第一种是使用超细颗粒和纳米晶粒制备钨材料,从而改善材料的延展性;第二种是通过调节钨合金成份改变材料的微观结构,实现对材料的固溶强化(如 W-Re alloys)<sup>[7,8]</sup>、氧化物弥散强化(ODS)<sup>[9-12]</sup>和钾泡强化<sup>[13-15]</sup>等. 由于钾具有低熔点、易挥发等性质,钨基中掺入 K 后, K 会通过蒸发形成钾泡,使得掺 K 的钨基材料具有较好的低温韧性、耐腐蚀性<sup>[16]</sup>和极好的机械性质<sup>[17-22]</sup>. 同时,钾泡在钨材料中还能起到钉扎位错和抑制再结晶的作用,从而提高钨材料的抗辐照性能<sup>[23]</sup>.

目前,已经有一些关于 W-K 合金中缺陷的研究. 其中, Pintsuk 等人<sup>[17]</sup>利用电子束轰击方式研究 W-K 合金的热冲击性能,结果表明 W-K 合金表现出良好低温韧性的同时具有较高的再结晶温度,这避免了其它弥散强化的 W 材料在提高 RCT 的同时导致 DBTT 迅速攀升的缺点<sup>[24]</sup>. 唐军课题组<sup>[25]</sup>通过低能氦等离子体对 W-K 材料进行辐照,发现 K 对位错的钉扎作用及 K 泡与 He 泡气压的竞争对 He 泡的迁移、合并和长大起到了抑制作用,使得 W-K 合金较纯 W 具有更好的 He 等离子体辐照稳定性. 此外,研究表明相比于纯钨而言, W-K 合金明显地改善了材料的力学性能和抗热冲击性能<sup>[26-27]</sup>. 因此, W-K 合金被认为是聚变材料应用中具有潜力的 PFM 候选材料之一<sup>[16,28]</sup>.

一般商业 W-K 合金的晶粒和 K 泡尺寸较大,而 SPS 方法制备的 W-K 合金使其晶粒和 K 泡的尺寸得到有效的控制. 为了更全面的研究影响 W-K 合金中缺陷的因素,本文借助于 PLAS 对采用 SPS 烧结技术制备的不同钾含量的 W-K 合金进行研究,通过寿命谱的分析研究其中钾泡的浓度和尺寸大小的变化.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

实验样品采用了唐军课题组用 SPS 烧结出的不同钾含量的 W-K 合金<sup>[29]</sup>,其钾含量分别为:46、82 和 122 ppm,作为正电子寿命谱测量的样品,样品的直径为 15 mm,厚度为 2 mm. 实验采用<sup>22</sup>Na 正电子源,为了确保正电子均在样品中湮没,需要在正电子源的两侧都放置 W-K 合金样品,形成类似于三明治的结构,以防止正电子在空气中湮没,同时为防止正电子穿过样品,也要让 W-K 合金样品的厚度为正电子注入深度(约为 12.8  $\mu\text{m}$ )的 3~5 倍以上,避免

正电子在其它材料中湮没而干扰实验结果.

### 2.2 样品测量

本文采用武汉大学的快-快符合正电子寿命谱仪对相关样品进行了测试,正电子湮没寿命谱的测量均在室温下进行,谱仪的时间分辨率约为 220 ps,为了减小的统计误差,每个谱的累积计数都达到了  $2 \times 10^6$  以上.

对同一组不同钾含量的三个样品在放置相隔半年均进行了两次重复测量. 在扣除源修正情况下,用 POSITRONFIT 软件程序对上述样品进行了拟合,具体的拟合数据见表 1 和 2.

## 3 结果与讨论

表 1 和表 2 为正电子湮没寿命谱解谱程序 POSITRONFIT 对实验得到的寿命谱数据拟合得到的结果.

表 1 不同钾含量的 W-K 合金的正电子寿命拟合数据(第 1 次)

Tab. 1 Positron lifetime fitting data for W-K alloys with different potassium contents

钾含量/ppm (样品编号)	$\tau_1$ /ns	$I_1$ /%	$\tau_2$ /ns	$I_2$ /%
46(1-1-1)	0.1342	87.4	0.3739	12.6
46(1-1-2)	0.1316	86.64	0.3764	13.36
82(2-1-1)	0.1348	89.35	0.4145	10.65
82(2-1-2)	0.1334	88.07	0.3914	11.93
122(3-1-1)	0.1428	81.15	0.3728	18.85
122(3-1-2)	0.1426	80.46	0.3682	19.54

表 2 不同钾含量的 W-K 合金的正电子寿命拟合数据(第 2 次;相隔半年)

Tab. 2 Positron lifetime fitting data for W-K alloys with different potassium contents

钾含量/ppm (样品编号)	$\tau_1$ /ns	$I_1$ /%	$\tau_2$ /ns	$I_2$ /%
46(1-2-1)	0.1230	74.66	0.2938	25.34
46(1-2-2)	0.1231	74.62	0.2962	25.38
82(2-2-1)	0.1225	76.62	0.3152	23.38
82(2-2-2)	0.1233	75.68	0.3052	24.32
122(3-2-1)	0.1428	73.20	0.3334	26.80
122(3-2-2)	0.1403	72.42	0.3326	27.58

利用正电子湮没的两态捕获模型<sup>[30]</sup>对相应数据进行了分析,其中  $\tau_1$  值为正电子在自由晶格内的湮没,有时也有单空位的湮没加权,而  $\tau_2$  值在实验中则主要是正电子在空位型缺陷中的湮没. 按两

态捕获模型可由公式(1)计算出钨钾合金中正电子的平均寿命  $\tau_{av}$ ,

$$\tau_{av} = \tau_1 \times I_1 + \tau_2 \times I_2 \quad (1)$$

同时,正电子的体寿命值和捕获率  $\kappa$  可分别通过下面的公式(2)和(3)计算出来,通过捕获率和已知的捕获系数可计算出样品中缺陷的浓度,另外根据束缚态寿命与体寿命的比值  $\tau_d/\tau_b$  的判定标准,可以估计出缺陷的大小.

$$\tau_b = \frac{\tau_1 \tau_d}{\tau_d - \tau_{av} + \tau_1} \quad (2)$$

$$\kappa = I_2 \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) = \mu C_d \quad (3)$$

金属中单空位的捕获系数一般在  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$  范围内,因暂时无法获得 W-K 样品的捕获系数,故用金属中单空位捕获系数的上下限来估算,并据此计算出样品中空位团浓度值的范围.对于体

积较大的空位团,正电子的捕获系数更大,相应估算出的 W-K 合金中的空位团浓度值会更低一些.

通常有  $\tau_2 = \tau_d$ ,且处在缺陷态中的正电子寿命会变大,故可由  $\tau_d/\tau_b$  值来估计缺陷大小.一般而言有如下判定准则:寿命比值  $\tau_d/\tau_b$  在 1.1~1.3 范围时,相应的缺陷属于单空位范畴;该比值在 1.3~1.4 范围时,对应的缺陷为双空位;当该比值大于 1.5 时,相应缺陷尺寸属于空位团范畴.

在对表 1 和表 2 中的数据进行上述计算和整理后可以分别得到表 3 和表 4 的结果,其中样品的编号第 1 个数字代表的是不同钾含量样品的编号,第 2 个数字代表的是两次不同的测试时间,第 3 个数字代表的是同一次测试中的两次重复测量,同时也将四次测量的正电子平均寿命结果随钾含量的变化绘制在图 1 中.

表 3 W-K 合金样品第 1 次测试的数据处理结果

Tab. 3 Data processing results of the first test for the W-K alloy samples

钾含量/ppm (样品编号)	平均寿命/ns	体寿命/ns	捕获率/ns <sup>-1</sup>	极大浓度/cm <sup>-3</sup>	极小浓度/cm <sup>-3</sup>	$\tau_d/\tau_b$
46(1-1-1)	0.164 4	0.146	0.601 8	$3.70 \times 10^{17}$	$3.70 \times 10^{16}$	2.561
46(1-1-2)	0.164 3	0.144 1	0.660 4	$4.06 \times 10^{17}$	$4.06 \times 10^{16}$	2.612
82(2-1-1)	0.164 6	0.145 2	0.532 9	$3.28 \times 10^{17}$	$3.28 \times 10^{16}$	2.854
82(2-1-2)	0.164 2	0.144 8	0.589 7	$3.63 \times 10^{17}$	$3.63 \times 10^{16}$	2.703
122(3-1-1)	0.186 1	0.161 6	0.814 2	$4.95 \times 10^{17}$	$4.95 \times 10^{16}$	2.307
122(3-1-2)	0.186 7	0.162	0.839 6	$5.13 \times 10^{17}$	$5.13 \times 10^{16}$	2.273

表 4 W-K 合金样品第 2 次测试的数据处理结果

Tab. 4 Data processing results of the second test for the W-K alloy samples

钾含量/ppm (样品编号)	平均寿命/ns	体寿命/ns	捕获率/ns <sup>-1</sup>	极大浓度/cm <sup>-3</sup>	极小浓度/cm <sup>-3</sup>	$\tau_d/\tau_b$
46(1-2-1)	0.166 3	0.144 2	1.198	$7.36 \times 10^{17}$	$7.36 \times 10^{16}$	2.037
46(1-2-2)	0.167 0	0.144 5	1.205	$7.40 \times 10^{17}$	$7.40 \times 10^{16}$	2.049
82(2-2-1)	0.167 5	0.142 9	1.167	$7.18 \times 10^{17}$	$7.18 \times 10^{16}$	2.205
82(2-2-2)	0.167 5	0.144 2	1.175	$7.23 \times 10^{17}$	$7.23 \times 10^{16}$	2.116
122(3-2-1)	0.193 9	0.168 6	1.073	$6.53 \times 10^{17}$	$6.53 \times 10^{16}$	1.977
122(3-2-2)	0.193 3	0.166 9	1.137	$6.92 \times 10^{17}$	$6.92 \times 10^{16}$	1.992

正电子平均寿命在正电子寿命谱分析中占有很重要的地位,它可以反映样品的整体信息,材料中是否有缺陷的存在;同时,由于平均寿命与两寿命值大小和强度都有关系,通过它的变化也可以反映缺陷浓度和尺寸的变化.平均寿命由自由态寿命、缺陷态寿命和相应强度所确定,而自由态寿命的变化一般不大,自由态寿命强度与缺陷态寿命相加为 1,总的说来平均寿命可以由缺陷态寿命值和强度

所决定.由图 1 可以看出,同一组样品的两次重复测量变化很小,说明采用的正电子寿命谱仪的核电子学系统较稳定,同时两次测量的样品在钾含量为 46~82 ppm 之间,正电子的平均寿命变化很小;当样品中的钾含量在 82~122 ppm 之间,正电子的平均湮没寿命则出现了较大的变化,3 号样品的平均正电子寿命增大了超过 20 ps,说明样品中缺陷的类型或浓度发生了变化,很可能是缺陷尺寸变大或

浓度增加或二者共同作用的结果。

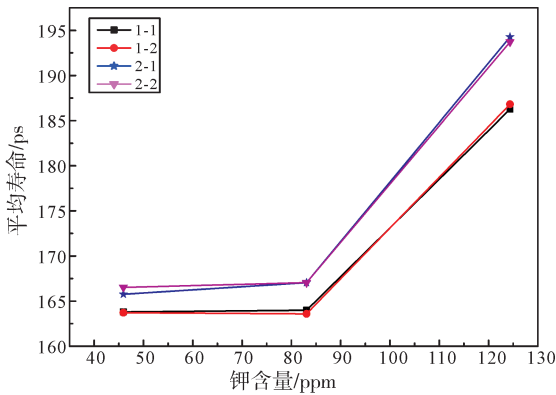


图 1 W-K 合金的正电子平均寿命随钾含量的关系曲线

Fig. 1 The value of the average positron lifetime in the W-K alloys with the potassium content

$\tau_d/\tau_b$  则大致反应了钾泡的聚集程度和尺寸, 根据判定标准, 寿命值比值大于 1.5, 就可以认为是由空位团组成. 由表 3 和表 4 可以看出, 两次测量的三个样品中的  $\tau_d/\tau_b$  值均大于 1.5, 由此可以判断样品中的钾泡都属于空位团类型, 尺寸较大. 计算中所使用的捕获系数是单空位的捕获系数, 而空位团的捕获系数会更大, 相应的钾泡浓度均应偏小一点. 在低钾含量情况下, 随着钾含量的增加, W-K 合金样品中钾泡发生迁移和聚集等现象. 小尺寸的钾泡很可能合并成尺寸较大的钾泡, 从而导致钾泡的浓度变小, 而尺寸却变大, 因此, 表现出来的总体效果是正电子平均寿命变化不大. 随着钾含量的继续增加, 大尺寸钾泡可能破裂生成其他一些较小的空位团, 同时形成了更多的钾泡, 导致钾泡的浓度增大. 新形成的钾泡会合并样品中存在的单空位等小尺寸空位, 甚至可能从大尺寸的钾泡中分得部分空位, 致使部分大空位团尺寸有所减小. 因此, 3 号样品中正电子平均寿命明显的增加很可能主要是钾泡浓度增加的效果.

从对图 1 以及表 3 和表 4 的分析可知, 随着不同钾含量样品放置时间的加长, 总体而言, 样品的平均正电子寿命略有增加, 在样品中表现为钾泡尺寸有所减少, 但相应的缺陷浓度却有所增加.

## 4 结 论

本文用正电子湮没寿命谱方法对不同钾含量的 W-K 合金样品在放置半年前后的微结构变化进行了分析, 并得出以下结论. 钾含量为 82 ppm 的样品相比于 46 ppm 的样品平均正电子寿命值变

化不大; 钾含量从 82 ppm 升到 122 ppm 时样品的平均寿命增大了约 20 ps, 分析发现样品中钾泡的浓度上升是其主要诱因. 通过对不同钾含量样品放置前后的数据处理分析发现, 在低钾含量时, 随钾含量的增大, 钾泡发生集合并现象, 导致钾泡浓度下降, 尺寸增大; 在高钾含量时, 钾泡达到了饱和, 随钾含量的增大, 大尺寸钾泡无法继续合并, 并发生了部分破裂, 产生了新的小尺寸钾泡, 导致钾泡浓度增大, 部分钾泡尺寸减小. 同时随着不同钾含量样品放置时间的增加, 样品的平均正电子寿命整体有所增大.

## 参考文献:

- [1] Andreani R, Diegele E, Laesser R, *et al.* The European integrated materials and technology programme in fusion [J]. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333; 20.
- [2] Norajitra P, Boccaccini L V, Diegele E, *et al.* Development of a helium-cooled divertor concept: design-related requirements on materials and fabrication technology [J]. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333; 1594.
- [3] Wurster S, Baluc N, Battabyal M, *et al.* Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials [J]. *J Nucl Mater*, 2013, 442; S181.
- [4] Clark R E H. Nuclear fusion research: understanding plasma-surface interactions [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005: 3.
- [5] 郝嘉琨. 聚变堆材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 12.
- [6] Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A. Design of stable nanocrystalline alloys [J]. *Science*, 2012, 337; 951.
- [7] Wurster S, Gludovatz B, Pippin R. High temperature fracture experiments on tungsten-rhenium alloys [J]. *Int J Refract Met H*, 2010, 28; 692.
- [8] Romaner L, Ambrosch-Draxl C, Pippin R. Effect of rhenium on the dislocation core structure in tungsten [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104; 195503.
- [9] Battabyal M, Schäublin R, Spätig P, *et al.* W-2wt. %  $Y_2O_3$  composite: microstructure and mechanical properties [J]. *Mater Sci Eng: A*, 2012, 538; 53.
- [10] Veleva L. Contribution to the production and characterization of W-Y, W- $Y_2O_3$  and W-TiC materials for fusion reactors [D]. Lausanne: EPFL, 2011.
- [11] Yar M A, Wahlberg S, Bergqvist H, *et al.* Spark

- plasma sintering of tungsten-yttrium oxide composites from chemically synthesized nanopowders and microstructural characterization [J]. *J Nucl Mater*, 2011, 412: 227.
- [12] Zhang X, Yan Q. Morphology evolution of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and crack characteristic in W- $\text{La}_2\text{O}_3$  alloy under transient heat loading [J]. *J Nucl Mater*, 2014, 451: 283.
- [13] Horacek O, Bartha L. Development of the bubble structure from selectively deforming potassium-pores in doped tungsten wires [J]. *Int J Refract Metals H*, 2004, 22: 9.
- [14] Schade P. 100 years of doped tungsten wire [J]. *Int J Refract Metals H*, 2010, 28: 648.
- [15] Faleschini M, Kreuzer H, Kiener D, *et al.* Fracture toughness investigations of tungsten alloys and SPD tungsten alloys [J]. *J Nucl Mater*, 2007, 367-370: 800.
- [16] Sheng H, Sun Z, Uytendhouwen I, *et al.* Temperature and deformation effect on the low and high angle grain boundary structure of a double forged pure tungsten [J]. *Int J Refract Met H*, 2015, 50: 184.
- [17] Pintsuk G, Uytendhouwen I. Thermo-mechanical and thermal shock characterization of potassium doped tungsten [J]. *Int J Refract Met H*, 2010, 28: 661.
- [18] Wesemann I, Spielmann W, Heel P, *et al.* Fracture strength and microstructure of ODS tungsten alloys [J]. *Int J Refract. Met H*, 2010, 28: 687.
- [19] Sheng H, Uytendhouwen I, Van Oost G, *et al.* Mechanical properties and microstructural characterizations of potassium doped tungsten [J]. *Nucl Eng Des*, 2012, 246: 198.
- [20] Rieth M, Hoffmann A. Influence of microstructure and notch fabrication on impact bending properties of tungsten materials [J]. *Int J Refract Met H*, 2010, 28: 679.
- [21] Gludovatz B, Wurster S, Hoffmann A, *et al.* Fracture toughness of polycrystalline tungsten alloys [J]. *Int J Refract Met H*, 2010, 28: 674.
- [22] Sasaki K, Yabuuchi K, Nogami S, *et al.* Effects of temperature and strain rate on the tensile properties of potassium-doped tungsten [J]. *J Nucl Mater*, 2015, 461: 357.
- [23] Hoffmann A, Wesemann I. Potassium doped tungsten beyond incandescent lamp wires [J]. *Growth*, 2011, 6: 10.
- [24] Rieth M, Dafferner B. Limitations of W and W-1%  $\text{La}_2\text{O}_3$  for use as structural materials [J]. *J Nucl Mater*, 2005, 342: 20.
- [25] Shu X Y, Huang B, Liu D P, *et al.* Effects of low energy helium plasma irradiation on potassium doped tungsten [J]. *Fusion Eng Des*, 2017, 117: 8.
- [26] Huang B, He B, Xiao Y, *et al.* Microstructure and bubble formation of Al-K-Si doped tungsten prepared by spark plasma sintering [J]. *Int J Refract Met H*, 2016, 54: 335.
- [27] Rieth M, Dafferner B. Limitations of W and W-1%  $\text{La}_2\text{O}_3$  for use as structural materials [J]. *J Nucl Mater*, 2005, 342: 20.
- [28] Lässer R, Baluc N, Boutard J L, *et al.* Structural materials for DEMO: The EU development, strategy, testing and modelling [J]. *Fusion Eng Des*, 2007, 82: 511.
- [29] Shu X Y, Qiu H X, Huang B, *et al.* Preparation and characterization of potassium doped tungsten [J]. *J Nucl Mater*, 2013, 440: 414.
- [30] 王少阶, 陈志权, 王波. 应用正电子谱学 [M]. 湖北: 湖北科学技术出版, 2008: 77.

**引用本文格式:**

中文: 张元元, 刘南顺, 张培源, 等. W-K合金中空位型缺陷的浓度和尺寸研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 1113.

英文: Zhang Y Y, Liu N S, Zhang P Y, *et al.* Study on the concentration and size of vacancy defect in W-K alloy [J]. *J Sichuan Univ; Nat Sci Ed*, 2019, 56: 1113.