



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION



现代原子核物理

金属和金属氟化物中的氦



王隆保 罗顺忠 彭述明 编著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

2013 年度国家出版基金项目“现代原子核物理”

金属和金属氟化物中的氦

王隆保 罗顺忠 彭述明 编著

 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书作者的研究领域包括材料科学和工程、核物理和放射化学,并均有负责“重大基础性应用课题”的研究经历。全书共 20 章,介绍了氦(He)在金属和金属氟化物中的表现形式、扩散机制和稳定性等内容。

作者在写作过程中致力于有深度、选择恰当和有新意的学科交叉、融和,使得本书适用于不同技术领域材料科学和工程研究者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

金属和金属氟化物中的氦/王隆保,罗顺忠,彭述明编著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2015.6

ISBN 978-7-5661-1068-8

I. ①金… II. ①王…②罗…③彭… III. ①金属氦
IV. ①O521

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 132055 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787 mm × 1 092 mm 1/16
印 张 45.5
字 数 1 160 千字
版 次 2015 年 6 月第 1 版
印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷
定 价 200.00 元

<http://press.hrbueu.edu.cn>

E-mail: heupress@hrbueu.edu.cn

序 言

原子核物理学(简称核物理学、核物理或核子物理)是 20 世纪新设立的一门物理学学科,是研究原子核的结构及其反应变化的运动规律的物理学分支。它主要有三大领域:研究各类次原子粒子与它们之间的关系,分类与分析原子核的结构,并带动相应的核子技术进展。原子核物理的研究内容包括核的基本性质、放射性、核辐射测量、核力、核衰变、核结构、核反应、中子物理、核裂变和聚变、亚核子物理和天体物理等。它研究原子核的结构和变化规律,射线束的产生、探测和分析技术,以及同核能、核技术应用有关的物理问题。

原子核物理内容丰富多彩,是物理学非常活跃的研究领域,一百多年来共有七十多位科学家因原子核物理领域的优异成绩而获得诺贝尔奖。并且原子核物理是一个国际上竞争十分激烈的科技领域,各国都投入大量人力、物力从事这方面的研究工作。它是一门既有深刻理论意义,又有重大实践意义的学科。

在原子核物理学产生、壮大和巩固的全过程中,通过核技术的应用,核物理与其他学科及生产、医疗、军事等领域建立了广泛的联系,取得了有力的支持。核物理基础研究又为核技术的应用不断开辟新的途径。人工制备的各种同位素的应用已遍及理工农医各部门。新的核技术,如核磁共振、穆斯堡尔谱学、晶体的沟道效应和阻塞效应,以及扰动角关联技术等都迅速得到应用。核技术的广泛应用已成为科学技术现代化的标志之一。

核物理的发展,不断地为核能装置的设计提供日益精确的数据,从而提高了核能利用的效率和经济指标,并为更大规模的核能利用准备了条件。截至 2013 年 3 月,全世界有三十多个国家运行着 435 座核电机组,总净装机容量为 374.1 GW,核能的发展必将为改善我国环境现状做出重要贡献。

“现代原子核物理”出版项目的内容包括激光核物理、工程核物理、核辐射监测与防护等理论与技术研究的诸多方面。该项目汇集和整理了我国现代原子核物理领域最新的一流水平的研究成果,是我国该领域科学研究、技术开发的一个系统全面的出版项目。

值得称道的是,“现代原子核物理”项目汇集了国内核物理领域的多位知名学者、专家毕生从事核物理研究所积累的学术成果、经验和智慧,将有助于我国核物理领域的高水平人才培养,并进一步推动核物理有关课题研究水平的提高,促进我国核物理科学研究向更高层次发展。该项目的出版将有助于推动我国该领域整体实力的进一步提高,缩短我国与国外的差距,使我国现代原子核物理研究达到国际先进水平。

该系列丛书较之已出版过的同类书籍和教材,在内容组成、适用范围、写作特点上均有明显改进,内容突出创新和当今最新研究成果,学术水平高,实用性强,体系结构完整。“现代原子核物理”将是我国该领域的一个优秀出版工程项目,它的出版对我国现代原子核物理研究的发展有重要的价值。

该系列丛书的出版,必将对我国原子核物理领域的知识积累和传承、研究成果推广应用、我国现代原子核物理领域高层次人才培养、我国该领域整体研究能力提高与研究向更深与更高水平发展、缩短与国外差距、达到国际先进水平有重要的指导意义和促进作用。

我衷心地祝贺“现代原子核物理”项目成功立项出版。

潘自强

中国工程院院士
中核集团科技委主任
二〇一三年十月

前 言

金属缺陷捕陷气体原子是冶金学家早就注意到的自然现象。金属缺陷捕陷氢原子和氦(He)原子是典型例子。随着核电以及聚变核技术研究的发展,核结构材料中的氢和 He 已成为挥之不去的著名有害元素。金属中捕陷态氢原子和 He 原子的位形和能量、捕陷能和捕陷结构、氢和 He 的交互作用以及金属中 He 的自捕陷是重要的学科问题,受关注的程度几十年不减。20 世纪 60 年代以来,西方核大国相继研究具有高储氦固 He 能力的金属氟化物氦源材料,我国亦进行了相关研究。因为研究内容涉及核大国研发战略核武器和有限寿命部件延寿的需要,公开发表的结果还较少,相关研究的需求十分紧迫。正是这些背景催生了本书的编写和出版。

本书编著者在原有氟物理、氟化学和氟工艺研究的基础上,在国家重点基金项目“金属氟化物的时效效应和延缓 He 析出的材料学机制”和几项国家基金项目的支持下,组建研究团队,并从 2002 年开始开展了低平衡压高性能储氦合金的研究。在相关课题研究过程中,在已有成果的基础上,汇集了国内外重要的研究成果写成本书。本书全面深入地给出了金属和金属氟化物中 He 行为的诸多问题,是不同学科领域研究者密切合作的结果。

本书共分 5 编 20 章。在金属中 He 的小团簇理论的概念和框架下,各章内容互相联系和补充,从不同层次论述金属和金属氟化物中的 He 行为、He 损伤和 He 效应。鉴于相关的学科内容和研究方法尚在进展中,本书对重要的研究结果进行了综述和归纳,并给出了详细的参考文献。与金属中的 He 损伤和 He 效应相比,金属的辐照损伤物理已臻完善。为此我们选择相关的内容作为附录,便于读者对照阅读。

第 1 编包括 3 章,侧重于金属缺陷捕陷气体原子的现象描述和金属中氢与单空位的交互作用、金属中氢的替换效应、金属中 He 的捕陷转换效应和自捕效应机制的描述。

第 2 编论述金属中 He 的小团簇理论。Wilson 的小团簇理论讨论原子层次的计算方法和结果,我们认为可以将其扩展为有普遍意义的 He 的小团簇理论,本书的全部章节都是在这概念下安排的。

第 3 编包括 5 章,从不同层面讨论了辐照金属中 He 的聚集和 He 效应,侧重现象—原理—应用的综合论述。其中第 9 章综述了辐照金属中 He 行为的重要研究结果。第 10 章、第 11 章和第 12 章讨论了相关的实验方法和原理。第 13 章综述了 He 对未来聚变反应堆结构材料性能的影响。

第 4 编包括 5 章,全编对氟和金属氟化物基本性质、新研究进展及成果的论述,重点是对与推进核聚变研究相关的氟工艺、氟效应和金属氟化物氦源材料研究。鉴于氟工艺和氟效应实验数据存在不确定性,本编注重选用权威实验室的研究结果,并注意与相关专著相

关联。其中第 18 章详细讨论了金属氟化物中 ^3He 的基本性质和金属氟化物的国内外研究现状。

针对发达国家对研发高性能储氟合金的关注,本书第 5 编讨论了编著者团队对于 Ti, Zr, Er 氟化物时效效应和高性能 Ti 基合金储氢(氘、氟)材料的研究进展,读者可将其与第 18 章内容对照阅读。

在本书出版之际,编著者感谢国家基金委靳达申老师、车向先老师对我们研究工作的支持和帮助。在编写过程中得到数十名科研人员和研究生在科研、资料收集以及文稿撰写等方面的帮助。

编著者

2014 年 10 月 25 日

导 论

氦(He)位列元素周期表0族气体元素之首,不与其他元素反应。事实上,He气体的基本组成单元是单个元素,从来没有制成过He的稳定化合物,仅在特定条件下观察到瞬间存在的氟化氦离子。毫无疑问,这种最轻惰性气体的化学惰性确实出色。

金属中的He具有让人们津津乐道的独特性质,核能和高技术领域中He的身影无处不在,是这类领域的著名元素。金属缺陷捕陷气体原子是冶金学家们早就注意到的自然现象。金属缺陷捕陷氢原子和He原子是典型例子。随着核技术的发展,核结构材料中的氢和He已成为挥之不去的著名有害元素。捕陷态氢原子和He原子的位形、能量、捕陷能和捕陷结构以及氢和He的交互作用是重要的学科问题,受关注程度几十年不减。

研究金属缺陷捕陷气体原子需要知道这一过程的原子过程。20世纪七八十年代,美国和德国的学者运用离子注入和快离子沟道效应研究了晶态中氢和氘的原子行为。在加拿大和德国的研究组运用离子注入和热解吸方法研究了金属中He的原子行为。相关能量的理论计算当数美国Sandia国家实验室Wilson等人的工作。这期间的研究结果为该领域的发展奠定了基础。

人们曾经预测,对于没有引入缺陷的情况,例如,低能注He以及通过氚(T)衰变引入了 ^3He 的临氚样品和新鲜的金属氟化物样品,在一定的温度下He将通过简单的间隙扩散方式扩散出样品。的确,依Kornelsen的报道,在接近液氮的温度下,经低能注He的钨样品中已没有He存在了。Wagner等的研究表明,亚阈注入钨中的He在约96 K时是可迁移的。这是一般现象吗?人们从Thomas等关于氚的研究得到启示。他们的研究表明,直至加热到500 °C,金属氟化物中由氚衰变生成的 ^3He 还有约98%(原子分数)被保留在晶格中。在临氚的结构材料Ni中(经很好退火处理的纯净多晶冷加工样品和单晶样品)也观察到了如此强的包容He的现象,仅在较低的热解吸温度下观察到少量的He释放,而且初始 ^3He 含量较少样品(时效时间短)的释放量要相对大些。这表明金属和金属氟化物有很强的固He能力和特殊的固He机制。

这些关于He存在状态的基础性研究也与West和Raw发现的低温氢脆相关。他们研究发现,含氚和含 ^3He 的不锈钢样品的韧性降低比仅含氢样品要大得多。有实验数据表明,当原子分数相同时,He降低结构材料性能的作用要比氢大3~4倍。20世纪80年代建立了与仔细计算和严格的实验结果相一致的自捕陷模型和金属中He小团簇理论的概念。自捕陷机制描述了He在无损金属中的行为,适用于所有金属和金属氟化物。

金属缺陷捕陷气体原子和金属中He的自捕陷是金属中He的基础学科内容,是金属中He小团簇理论的理论基础。本书在这一框架下,从五方面论述金属和金属氟化物中的He是恰当的。

金属中He具有很高的形成能,He不溶于金属但容易被金属包容。正是这种性质导致了金属的He损伤或He效应。高温下即使He浓度很低也会在晶界处聚集成泡,导致严重的高温脆性。借用Kulcinski的话:辐照损伤是聚变能商业化的第二个最大障碍。

由于 He 在固体中的溶解焓高达几电子伏,这意味着材料中任何一种机制产生的 He 都是高度过饱和的。金属和冶金学家面对金属中的 He 都会有不知所措的感觉,因为用常规方法得不到金属-He 合金(核技术的应用多少改变了这种状态)。中子与结构材料原子核间的相互作用不仅产生离位损伤,而且发生核嬗变反应生成外来元素。在各种产物中,He 气体扮演重要角色,因为它们在很低的浓度下也能损伤基体的性能。在反应堆建设早期,核燃料中惰性气体的影响就极受关注,但直到 20 世纪 60 年代才开始关注结构材料中由 (n, α) 反应生成的 He。1965 年, Barnes 首先观察到受辐照钢由于氦在晶界聚集引发的高温氦脆。20 世纪 70 年代中期可控热核聚变技术的进展推动了该领域的发展。人们很快看到,高能聚变中子产生 He 的速率远高于快中子裂变反应堆。随着散裂中子源技术的发展,人们发现窗口和屏蔽材料中包容着 (p, α) 反应生成的高浓度 He。

核技术中的典型 He 生成速率

与此同时还开展了氚衰变成³He 的相关研究。其研究最早可追溯到 20 世纪中后期,研究的金属有 Er, Pd, Ti, Zr, U, Sc, Li, V 和 Ni 等。金属氟化物中³He 行为的研究对于高技术含氚部件和聚变能源的实现都极其重要。许多世界级研究机构对金属氟化物中³He 的位形、He 泡的形成机制、He 的加速释放和机制、He 释放与浓度和温度的关系以及金属氟化物中的 He 损伤和缺陷结构等方面进行了大量研究并获得了重要的结果。在众多的研究机构中,尤其以美国 Sandia 实验室的工作最为系统和深入,该实验室专门成立了 Physics and Chemistry of Metal Tritides Working Group(物理和化学金属氟化物工作组),并在 2004 年、2006 年、2007 年、2008 年和 2010 年先后召开“Hydrogen and Helium Isotopes in Materials Conference”(材料中的氢和氦同位素交流会)。交流会上讨论了金属氟化物的时效行为、固 He 机理和制备工艺对金属氟化物薄膜性能的影响。从相关会议报道情况来看,美国将持续投入大量的人力物力从理论和实验两方面开展相关的研究工作,主要基于物理过程和材料行为研究相关的理论,推动新型金属氟化物的研发和应用。

尽管该领域的研究开展得很早,而且相关结果已获得应用,但公开发表的应用结果还较少。随着聚变堆研发的进展,氚储存和氚工艺的配套研发变得更紧迫,这种情况已在变化。

20 世纪末,在美国召开了两次聚变反应堆材料主题会议(1979 年,迈阿密;1981 年,西雅图),ASTM 编辑了辐照对材料性能影响的论文集。分别在德国(1974 年,卡尔斯鲁厄)、法国(1979 年,阿雅克肖)、英国(1983 年,布赖顿)召开了三次反应堆材料会议。从出版的论文集看,大部分研究涉及的是核材料的性能,关于金属中 He 的基础性研究较少,但看得出对于基础性研究内容有迫切需求。1979 年在英国哈维尔召开了金属和离子固体中惰性气体专题讨论会。此后,在有关核反应装置、聚变堆材料及氚工艺等大型定期国际会议以及材料科学与工程会议上 He 都列为重要的专题。SF. Png 编辑了论文集,按 R1-R6, E1-E20, T1-T8 列出了文献目录和分类(序号前面 R 表示评述类文章, E 表示实验类文章, T 表示基础类文章)。论文集涉及的 He 问题大至为三类:

- (1) 单 He 原子和小团簇的性质;
- (2) He 泡的形成及性质;
- (3) He 导致的宏观性能变化。

这种分法看起来有人为因素在里面,但应该是合理的,因为它们涉及的理论和实验方法都不同。

金属中 He 的小团簇理论

Ullmaier 在 1983 年图示了金属中 He 原子、小 He_nV_m 团、He 泡的性质,给出了小团簇理论的概念,包含了金属中 He 泡形核长大理论及 He 效应的重要内容以及对应的理论和实验研究方法。

Trinkaues 在 1981 年给出了类似的分类(但有侧重),图示了 He 原子间的相互作用、He 原子与金属原子的相互作用、He 泡分类、He 泡形核长大动力学及相关的研究方法。半径约 1 nm 的较稳定的小团簇(n 约为 50 ~ 100, m 约为 50)为原子泡核,为 He 泡形核和长大的孕育阶段。当 He - 空位团半径大于 1 nm 后,进入非理想气体 He 泡阶段(1 ~ 100 nm)和理想气体 He 泡阶段(>100 nm)。纳米尺寸的非理想气体 He 泡为超高压 He 泡。

Ullmaier 等于 1984 年给出了金属中 He 泡孕育形核、He 泡形核、稳态长大和非稳态加速长大阶段的特征,图示了基体和晶界处 He 原子和含 He 非稳态团簇的行为,试图说明建立 He 对聚变堆结构材料性能影响的理论模型需要分析的系列步骤。第一部分涉及含 He 点缺陷性质的内容。对于复杂的合金系和包层结构,需要获得精确的 He 生成速率值和离位速率值,以及准确的点缺陷扩散系数(DV 和 DI)。更困难的问题是获得 He 在晶界的扩散数据以及复杂合金中各种捕陷结构对 He 迁移的影响。He 与杂质、位错的结合能仅为零点几电子伏,高温时可以忽略。存在不连贯沉淀相时,特别是析出相与基体之间有较大错配的情况就不一样了,这种状态可能是一种非常有前景的抑制氦脆的冶金方法。尽管如此,先期形成的 He 原子团和 He 泡是捕陷迁移 He 的最有效的位置。下一关键步骤是考虑晶体内部泡密度的演化,首先应考虑如何建立与 He 产生速率、He 含量、温度、微观结构和时间的函数关系。Ullmaier 等运用这种方法给出了聚变条件下不锈钢结构件的寿命预测模型。

以上三个图表均产生于 20 世纪七八十年代。这时期是金属中 He 研究的最活跃时期,也是研究结果最丰富的时期。分布于世界的许多研究组针对金属中 He 的多个方面进行了深入的研究。例如,美国的 UCSB, UCLA 和 ORNL, 欧洲的 Harwell, Risø, FZ Jülich 和 PSI, 以及苏联的 Hurchatov Institute 等。

表列研究内容涉及三种层次(微观、介观和宏观)。研究方法大致为两类:

- (1) 不同层次理论计算;
- (2) 实验研究和理论分析。

两类方法各具优势,相互补充推进研究的进展。计算材料学的理论基础大体分为三个层次。

一是宏观热力学理论,它不涉及原子结构和电子的相互作用,是以大量质点所组成的系统为对象,以热力学的两个定律为基础,研究热运动形态与其运动形态间的相互联系及相互转化的宏观方法。由于使用经验参数,它对金属和合金的理论描述以及预测都很不错,因而有着相当广泛的用途。

二是原子层次理论,它涉及晶体结构、原子的运动以及原子间的相互作用,但未直接考虑电子的相互作用,其物理实质比热力学理论深刻但逊色于电子理论。这种方法主要通过势函数描述原子间的相互作用。体系的总能量由体系中所有原子间相互作用总和决定,进

而得到体系的其他性质。计算结果准确性取决于势函数的准确性。

三是电子层次理论,它深入到了原子结构的电子层次,不仅考虑原子核之间的相互作用,原子核与电子间的相互作用,而且考虑电子间的相互作用。因此其物理学实质非常深刻。电子理论基于量子力学第一原理计算,通过解多电子薛定谔方程式得出体系的总能量。

从金属中 He 的研究进程可以看出,几种层次研究工作并存,并一直伴随至今。金属中 He 的小团簇理论是 20 世纪 60 年代和 70 年代发展、建立起来的,涉及的是原子层次的理论计算,原子间作用势的建立采用的是原子层次计算,也考虑了固体的电子效应。

早期的原子理论计算

20 世纪 80 年代,原子层次的理论计算(两体势)取得了进展,相继提出和完善了金属中 He 的自捕陷机制。自捕陷机制描述了 He 在无预损伤金属中的行为,适用于金属和金属氟化物。

20 世纪 50 年代,Rimmab 用气体原子间的作用势和 Cu - Cu 间作用势的平均值作为气体原子和基体原子间的作用势(早期的经验势)。Wilson 等早期使用半经典的两体势,用刚性原子近似描述 He 原子与金属原子的相互作用。

1967 年,Wedepohl 给出了基于准量子力学的气体 - 金属原子作用势。1971 年,Wilson 和 Bisson 改进了作用势的计算方法,免去了平均和拟合等步骤。这种势与惰性气体对势符合得很好,可用来描述气体和金属原子间的相互作用。这类基于原子间相互作用的势函数称为经验势(EPs)。

Wilson 等于 1972 年和 1983 年间发表了多篇论文。他们的计算结果表明,金属晶格中的 He 原子能够相互成团,小的 He 原子团就能诱发晶格畸变,产生空位和近自间隙缺陷,引发这一反应的临界 He 原子数并不大。对于 FCC(面心立方)结构的镍,5 个间隙 He 原子能引发生成 1 个晶格空位和近自间隙原子。8 个 He 原子成团产生 2 个这样的缺陷。16 个间隙 He 原子则可开创 5 个以上的自间隙空位对。自间隙原子优先在 He 原子团簇的一侧聚集,而不是沿 He 原子团周围均匀分布。随着 He 原子团浓度增加,He 原子与原子团的结合能增大,表明 He 原子的自捕陷未饱和是自发的过程。重要的是自间隙原子的稳定化作用促成了不需要自间隙原子脱陷的 He 泡长大机制。

Wilson 等依据这些原子结合能数据的速率理论成功比较了氦时效实验结果,采用速率理论动力学模拟了 Thomas 等的氦时效现象,获得的结果是一致的,受人们关注的自捕陷机制日臻完善。

这以后,Wilson,Bisson 和 Baskes 等相继发表了《关于 He 在金属中的自捕陷》(1981 年)、《He 在金属中的自捕陷动力学》(1983 年)和《金属中 He 的小团簇理论》(1983 年)等文章,综述了那个时期的卓有成效的研究工作。他们使用参数化的或第一原理得出的两体势计算金属中 He 原子的能量。这种方法虽有一定的局限性,但其研究结果奠定了 He 泡形核和长大的理论基础。

Wilson 在《小团簇理论》一文中提出了小团簇原子的概念。《小团簇理论》讨论的是原子层次的计算方法和结果,我们认为可以将其扩展为有普遍意义的 He 的小团簇理论。本书在这一概念下讨论金属中空位型 He 缺陷的性质,既有理论意义又有实际意义。Wilson

讨论了因缺陷结构复杂性导致的诸多问题,给出了准确的结论和对以后工作的展望,至今仍有意义。

由于原子间作用势研究的不断发展,已得到了简单金属中 He 迁移和自捕陷的可信计算结果。已计算了很多含 He 缺陷的能量参数,包括 He 的间隙扩散激活能,He 与空位、He 与 He 和其他稀有气体(包括间隙和替代位)的结合能,He 与化学活性杂质(C,O,N)的结合能,He 与位错的结合能(包括刃位错和螺位错),He 与晶界的结合能,甚至包括 He 在裂纹尖端附近的溶解和扩散等。计算中使用了很多种原子间作用势,很多计算结果已被实验证实。显而易见,处理这些简单金属中的简单过程的最重要问题是缺少真正的实验确定的纯金属和无缺陷块体材料中 He 的间隙扩散激活能。当缺陷更复杂时,问题变得更有趣,计算也更复杂。虽然从总体看问题已经简化到最少,但由于受计算能力限制,仍然存在大量问题。虽然自捕陷理论已经通过计算和实验建立起来了,但是依然存在诸多未知问题,例如,间隙原子在某一时刻会不会有一个或多个被冲出去;形成团簇间隙环的柏格斯矢量是怎样的,它与团簇尺寸的关系如何等。

由于功能更强大的计算设备的出现,已能够计算更大团簇的性能,使我们有可能建立一个理论,将原子理论与现在发展起来的连续或宏观的模型联系起来。如果这样,我们就能够计算泡中 He 的压力与所包含的 He 原子数目的关系;也能够计算更复杂金属或简单合金中 He 的性能。我们鼓励在这个复杂但是仍然有原子尺度缺陷存在的领域的基础性实验研究。

发展中的小团簇理论

辐照条件下材料的行为是典型的多尺度现象,因为几个小时或几年微观尺度的演化是由原子尺度的缺陷在皮秒级时间中的演化引起的。预测性的模拟金属的现象需要运用多种模型,这些模型涉及不同的时间和尺寸范围。

第一原理方法是指基于物理定律,不掺杂任何经验参数,完全通过对量子理论的多体薛定谔方程求解来获得体系的性质。这种方法需要大量的计算,所以最多只能计算几百个原子的超胞。

分子动力学(MD)是一种通过解一系列的原子运动方程来模拟体系状态随时间演化的理论计算方法。体系的总能量由原子间相互作用总和决定。该方法广泛应用于研究缺陷在纳秒级时间范围内的性质。

蒙特卡洛方法(MC)的基本思想是把待研究的问题转化为求某事件的概率、某随机变量的数学期望或与概率和数学期望有关的量。动态蒙特卡洛方法(KMC)被用来模拟长时间范围内(几个小时或更长)材料微观结构的演化。

基于速率理论的团簇动力学已应用于辐照条件下更长时间范围内的材料行为的模拟。该方法只需要很少的计算资源,可以研究一个反应器寿命长度的时间范围,是这种方法最突出的优点。由于输入数据的限制,团簇动力学方法不能处理缺陷之间的空间关联,因为这种方法的基本假设是缺陷在空间中的分布是均匀的。

近期的理论计算

1980年,Stott等在密度函数理论的基础上,提出了准原子理论。他们将杂质离子与其电子屏蔽云看作为一个整体,称之为一个准原子,准原子的能量是它浸入其中的基体电子密度的函数。Nørskov等提出了类似的有效介质理论(EMT)。该理论也是计算嵌入一个杂质原子或多个原子到非均匀基体中的能量,将该能量近似地用嵌入一个原子于均匀电子气中嵌入原子所在处的基体电子密度 $\rho(r)$ 的函数表示。

1982年,Manninen等运用有效介质理论计算了间隙He和替位He在钾、钙及3d过渡金属中的形成能。

1985年,Nielsen等运用有效介质理论计算了几种FCC和BCC(体心立方)金属中单个He原子的能量,并比较了晶格弛豫和晶格固定情况下的能量变化,晶格弛豫后间隙He的形成能降低,空位处He的形成能升高。

1998年,龙德须和彭述明等利用有效介质理论计算了He原子在间隙位的嵌入能、在替代位的嵌入能、相邻间隙位之间的马鞍点处的嵌入能和间隙与相邻替代位之间的马鞍点处的嵌入能。利用四个嵌入能得到He与空位的结合能以及两个与He扩散相关的扩散势垒,即间隙方式扩散势垒和He从空位到相邻间隙位的扩散势垒,计算值与他们的实验值相一致。

Whitmore在1976年采用非线性自洽屏蔽理论的赝势(PP)计算了间隙He原子在金属Al和Mg中的稳定性。八面体位形比四面体位形稳定。

Seletskaya等在2008年运用第一原理方法计算了多种BCC过渡金属中He原子的能量,对于所有的BCC金属,He在空位处的形成能几乎是一样的,比间隙He的形成能小很多。He原子在四面体间隙比八面体间隙更稳定,而且间隙He的形成能大小主要由基体的电子结构决定,与基体原子尺寸无关。

Fu等在2005年运用第一原理方法计算了BCC Fe中He的能量,与Wilson的结果不同,间隙He原子在四面体比八面体位置稳定,且间隙He的扩散激活能很低,约为0.06 eV。Fu等近些年发表了多篇关于 α -Fe中He行为的论文,详细论述了Fe中He原子的位形、能量及迁移机制。

Zu等在2009年运用第一原理方法计算了多种FCC和BCC金属中He原子的相对稳定性。在BCC金属中,He原子在四面体位置比八面体位置稳定;而在FCC金属中,He原子在间隙位置的相对稳定性无规律性。

向鑫和陈长安等于2009年运用密度泛函理论计算了大量He原子存在时He在Al中不同位置(包括晶界和位错)的能量并预测了Al中He原子行为。

Koroteev等于2009年运用第一原理方法计算了锆中He原子的稳定性。对于BCC(体心立方),FCC(面心立方)和HCP(密排六方)三种结构的锆,间隙He在四面体位置均比八面体位置稳定。

Ganchenkova等在2009年运用第一原理方法计算了HCP Be中He的稳定性,发现间隙He在两个相邻八面体共有面面心或两个相邻四面体共有面面心较稳定,形成能约为5.8 eV。

吴仲成和彭述明等在2003年用有效介质理论和第一原理方法计算发现,HCP Ti中,间隙He在八面体位置比四面体位置稳定。

王永利等在 2010 年对于较大超胞的 Castep 计算表明,He 原子在 Ti 晶体相邻八面体共有面的面心位置(FC)的形成能最低,是相对稳定的位形,有趣的是计算出的替位 He 的形成能略高于间隙 He 的形成能,提示应对 Ti 中 He 的行为进行更深入研究。

Mansur 和 Stoller 等在 1983—1985 年间依据空位吸收速率、空位发射速率和自间隙原子吸收速率推导了气泡长大速率的方程,并将其用来模拟 He 作用下的空腔长大和聚集行为。这些已建立的理论适用于金属中 He 浓度较低的情况,可以用来建立辐照条件下聚变堆结构材料行为的模型,这些情况下 He 是由(n, α)俘获反应生成的。

因为第一壁结构材料中的 He 浓度很高,这些结果还不能解释高温等离子体与壁材料表面相互作用(PSI)产生的 He 问题。He 原子能够直接注入面对高温等离子体的金属结构部件,形成高密度 He 泡。高密度小 He 泡的压力很高,能够发射 SIA 和 SIA 团。SIA 团簇塌陷成晶间位错环,He 泡长大。实际上,透射电子显微镜(TEM)下观察到了注 He 时(镜下注入)从高压 He 泡中冲出的 SIA 团簇(环)。

He 泡形核早期的行为与基体材料和结构密切相关,聚变反应下奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的 He 效应是一个引人关注的例子。Caturla 等采用 Fu 等人的能量数据,运用实体动力学蒙特卡洛方法(OKMC)模拟自间隙原子团迁移对 He 扩散的影响。Borodin 等于 2009 年运用晶格动力学蒙特卡洛方法(LKMC)模拟了 Fe 中 He - 空位团的动态行为。Torre 和 Fu 等用动态蒙特卡洛方法模拟了电子辐照 Fe 样品的性能回复过程。

Morishita 和 Sugano 等在 2003 年运用第一原理、分子动力学和蒙特卡洛方法研究了 Fe 中自缺陷团、空位型 He 缺陷团的长大和收缩机制、寿命和迁移行为,研究内容包括点缺陷团间的结合能和缺陷团的发射。

Morishita 和 Sugano 等在 2006 年考虑了所有点缺陷的吸收和发射速率,应用热力学理论计算了包含 He 泡和点缺陷(空位、He 原子和自间隙原子)系统的总自由能以及形成一个 He 泡的激活能势垒,分析了 He 对 He 泡形成的影响;在平衡和辐射条件下对空位、He 原子和自间隙原子流入、流出 He 泡的速率进行了估算,给出了 BCC Fe 中 He 泡形核和长大机制(路线图),并与分子动力学和动态蒙特卡洛方法结果进行比较。路线图考虑了所有点缺陷的发射,为了简化没有包括缺陷团簇的发射。这些结果已用于指导高性能辐照合金研制。

Schaldach 等在 2004 年讨论了 He 对空腔形核的影响,运用速率方程描述了 He 泡的形成动力学,论述了纯 Ni 中 He 生成量随辐照剂量的变化。提出了基础和标准溶解度的概念,并引入连接实际溶解度的比例参数。给出了不同镍含量奥氏体不锈钢 He 的生成速率。

Zhang Y 在 2004 年建立了 FCC Fe 中 He 原子的扩散模型,给出了相关的速率方程和有效扩散系数概念。分析了稳态空位浓度、SIA 浓度、间隙 He 原子浓度和替位 He 原子浓度随温度的变化、晶格结构对有效扩散系数的影响、辐照条件对有效扩散系数的影响以及显微结构对有效扩散系数的影响。这些研究内容对理解 He 泡的形核和长大机制很有帮助。

辐照金属中的 He 聚集和 He 效应

与计算相比,含 He 缺陷的实验研究较为困难,能够应用的方法也不多,这里简要说明几种实验技术的特点和可用范围。除了等离子显微镜(FIM),可能还有正电子湮灭(PA)(E10, E11)、微扰角关联(PAC)(E8)、沟道定位技术(CI)和示差膨胀法(DD),没有其他实验方法可以直接表征固体中单 He 原子的行为。在计算的支持下,已经证明离子注入和热

解吸谱(THPS)或渗透测量是获得金属中 He 原子性质的有效方法,并获得广泛应用(E1, T3, E2, E3, E5, E19)。

He 泡的能量主要用其体积和压力表征。除理论计算外,气泡的体积和压力(或密度)也能通过实验研究获得。透射电子显微镜是研究 He 泡的直接方法(R2, E4, E6, E7, E12, E13, E17)。近年来其他的技术也获得成功应用,并获得了有价值的综合信息。这些技术包括小角中子散射(R2)和 X 射线衍射(SAS)(E18)、正电子湮灭(PAS)(E10, E11)、相对长度和相对晶格参数测定(比膨胀测量)(E9)和电子能量损失谱测定等(E13, E14, T8, T9)。

诸多较为间接的方法亦被应用。紫外光吸收谱(UVAS)偏移可用来表征小 He 泡的 He 密度(偏移是高密度 He 激发引起的)。观测含 He 样品熔化或 λ 转变时的热量可以确定较大 He 泡中的低 He 密度。核磁共振实验时晶格弛豫时间随温度的变化可以用来研究 He 泡的相变(某一温度下弛豫时间突然变化是由泡中 He 密度分布状态引起的)。来自 He 泡周围应变场的 Huang 漫散射(MDS)被用来分析 He 泡的压力。He 泡能量的信息(He 原子和 He 泡间的结合能)可通过热解吸谱(THPS)得到。声发射技术能够给出位错环发射过程的信息。不同技术适用于表征不同尺寸的 He 泡。例如,透射电子显微镜适于观察非理想气体 He 泡。上述的观察技术均有一定的难度,应与相应的理论分析和计算模拟研究相结合,以便解释和评估实验结果。

定量模拟金属中含 He 缺陷的行为需要输入相关的能量参数,例如,稳态和非稳态位形的结合能和迁移能。通常采用的原子势函数计算和基于第一原理的电子结构计算仅能提供小组态的信息。对于较大的含 He 团簇,仍主要利用连续近似处理方法,如 He 的状态方程和线性连续弹性理论分析等方法来处理实验数据。

20 世纪 70 年代到 80 年代,分布于世界的许多研究组运用这类方法对金属中的 He 行为进行了系统研究,结果丰硕。1980 年已形成了 He 泡形核和长大的理论基础,其代表性学者包括 Greenwood, Barnes, Trinkaus 和 Ullnaier 等。

Greenwood 等在 1959 年发表了关于空位和位错对辐照材料中气泡形核和长大影响的文章,领先开展了金属中 He 的基础性研究。Barnes 在 1963 年发表了关于反应堆材料肿胀理论和气体释放的文章,亦具有领先性和实际意义。Barnes 在 1965 年首先观察到受辐照钢由于 He 在晶界聚集引发的高温氦脆现象。

He 对聚变反应堆结构材料性能的影响是这时期的另一篇代表作(Ullnaier 发表于 1983 年)。文章讨论了聚变反应堆结构材料中产生 He 的机理和预期的生成速率;论述了金属中 He 的基本性质;给出了聚变条件下不锈钢结构件的寿命预测模型;回顾了模拟聚变反应条件 He 的引入技术在一些细节方面的进展;讨论了一些典型奥氏体和马氏体钢性能恶化(如拉伸强度、蠕变和疲劳行为以及肿胀等)的实验结果,介绍了对这些实验结果进行理论分析的初步进展,对正在开展的低活化铁素体/马氏体钢的研发有借鉴作用。

Trinkaus 等人这时期发表了多篇文章。《金属中 He 泡能量和形成动力学》最具代表性(1981 年),有承前启后的作用。《辐照过程 He 在金属中的聚集》(2003 年)是经典的综述性论文。《不同实验条件的 He 泡形成》和《成团前后 He 原子的扩散和释放机制》是两篇以实验为主的论文,体现了原理现象应用间的连贯性并与相应的理论计算相呼应。

《辐照过程 He 在金属中的聚集》第一部分讨论了 He 原子在金属中的位形和能量及扩散机制。第二部分讨论了不断有 He 生成条件下 He 泡的生成及演化,给出了 He 泡形成与温度、He 的生成速率、晶格原子离位速率等的关系。第三部分讨论了退火时含 He 样品 He

泡的聚集和演化行为。第四部分讨论了不同实验条件下 He 泡的形成行为,给出相关参数的定性和定量关系式。第五部分讨论了金属中 He 泡的迁移和热解吸实验。第六部分讨论 He 泡的状态,分析了不同状态下 He 泡的能量及稳定性。第七部分介绍特殊形貌 He 泡,例如,He 片和 He 泡与位错环复合体的最新研究结果。第八部分讨论了 He 泡对金属机械性能的影响。最后部分对 He 的研究状况进行了有指导意义的评述和展望。导言撰稿人认为,十几年前的评述和展望仍有现时意义和指导意义,特别是对于聚变堆第一壁和包层结构材料而言,值得回顾。

辐照条件下 He 对材料性能的最主要影响是使其失去韧性,获得脆性。力学性能变化的直接原因是材料的显微结构发生了变化。引发显微结构变化的因素与材料中 He 生成和聚集的全过程相关,例如,He 原子在晶体中扩散、被缺陷捕陷和从其他缺陷离解、He 泡的形核及长大以及这些演化与材料力学性能变化的关系等。很显然,只有深入了解每个过程的行为细节和相关机制以及各过程间的因果关系才能对这一复杂过程做出有价值的评估。从目前的研究结果看还远达不到这样的程度。

下面的评述是很不全面的,但有所侧重。例如,在描述过程和相关机制时侧重于建立它们之间的定量关系。另外,在分析演化过程时仔细考虑了相关参数的应用范围。可以说,在过去的年代,关于 He 泡形成的机制、相关参数以及高温氦脆的研究已取得很大的进展。但已有研究工作主要针对低缺陷密度均质金属,而且设定的退火温度高于回复的第 V 阶段,此时金属离位损伤的影响已小到可以被忽略。很明显,关于高温氦脆的认识是对问题作了简化处理的结果,涉及的温度范围对于实际的工艺过程也不是最有意义的。即使在这一温度范围内,给出的分析结果和数学模型也远不是定量的。也就是说还没有揭示 He 泡演化和材料脆性与温度、He 生成速率和 He 浓度间的定量关系。例如,在描述温度对 He 泡形核密度影响时仅仅考虑了温度对 He 原子从泡核热重溶和被临界尺寸泡核热吸收这一单一过程,而 He 在材料中的溶解度、扩散系数以及临界泡核尺寸和状态等参量对此过程的贡献仍然不清楚。在较低的温度下(围绕和低于阶段 V),离位损伤(通常伴随有 He 生成)会对基体显微结构产生更大的影响,特别是在 He 生成速率与离位速率比值相对低的情况下。这使问题变得更为复杂。

对于接近和仅略低于阶段 V 的温度,He 泡的形核和长大仍然受 He 控制,但对其基本细节并不完全清楚。例如,He 的扩散机制、He 生成条件下 He-空位团迁移及小 He 泡对泡形成的作用,以及泡密度与温度和 He 生成速率的关系等。进一步讲,对于这一温度区域,在许多重要的参数中[温度、He 生成和离位速率(或者速率之一),以及 He 生成速率与离位速率比值等],哪一个参数在孔洞形核中占主导作用还不清楚。

对于有工艺应用背景的金属和合金,晶体缺陷(如沉淀相、位错和晶界等)对气泡形成有重要影响,特别是在高温情况下。一些实验结果显示出其重要性,引起人们的关注,但相关的材料学问题,例如,位错及晶界结构对 He 泡形成和氦脆的影响还远没有进行系统研究。

在工程应用的温度范围内(阶段 III 和阶段 V 之间)则存在更多还不完全清楚的问题,特别是相对高的温度下。例如,已有清楚的实验现象表明高剂量辐照下发生的级联碰撞促使 He 从 He 泡离解并与 He 泡的结构变化相关,但对这一过程的模拟研究仍处于早期阶段。He 引起的低温硬化和低温脆性是个涉及面很宽的重要问题,但低温状态下材料硬化和脆性与温度、He 生成速率、离位剂量水平以及材料种类和结构等关系的研究才刚刚开始。

针对某些关键过程进行系统实验验证是很有必要的。例如,人们已对辐照下 He 的扩散机制进行了较深入的研究,但目前给出的研究结果基本上是基于理论设想的。定量地模拟 He 在金属中的行为需要输入一些重要的参数,例如,稳态和非稳态位形的能量,包括结合能和迁移能等。目前常常采用的基于第一原理的电子结构计算仅仅能提供小组态的信息,如 He 原子与空位及小空位团的相关信息。对于较大的 He-空位团,人们仍主要利用连续近似处理方法,如 He 的状态方程和线性连续弹性理论等。模拟金属中 He 聚集行为的进一步工作在于如何成功地将 He-空位复合体的能量、形成动力学的理论分析和数字处理结果与系统的分子动力学和蒙特卡洛模拟结果结合起来进行综合分析,以及正确设计相关细节的实验方法。这是前人对计算工作的展望,他们希望不断发展的理论计算能够解释上述问题。1982 年, Wilson 在《金属中 He 的小团簇理论》一文中做了类似的评述和展望,这应该不是巧合。

氦和金属氦化物中的 ^3He

本书第 4 编论述了金属中氦和 ^3He 的性质,内容侧重于基础性和通用性,并注意与相关专著相对应。全编分为 5 章,分别介绍了氢和氢同位素的性质、氦和氦工艺概述、金属中氢同位素的性质、金属氦化物中的 ^3He 和金属氦化物的缺陷结构。这些章节涉及了氦和金属氦化物中 ^3He 的重要内容。

氦是氢的放射性同位素,是重要的聚变核燃料,也是非动力核技术领域广泛应用的放射性同位素。氢有三种天然同位素,即普通氢、重氢、超重氢。普通氢又称氕(H),原子核中含有一个质子,是宇宙中含量最多的元素;重氢又称氘(D),原子核中含有一个质子和一个中子,约占氢含量的 0.015%;氚(T)具有放射性,原子核中含有一个质子和两个中子。其实氢同位素家族还包括更多的成员。如果将携带一个单位正电荷的基本粒子定义为氢同位素,则氢同位素的家族成员包括:

(1) 正电子素 Ps (正电子: e^+);

(2) μ 子素 Mu (正 μ 子: μ^+);

(3) 氕 ^1H (质子: p);

(4) 氘 $^2\text{H} = \text{D}$ (氘子: d);

(5) 氚 $^3\text{H} = \text{T}$ (氚子: t)。

^1H , ^2H 和 ^3H 是氢的三种重要天然同位素,各核素括号中的名称与符号表示相应的带正电核的核子。这些同位素在物理学中均扮演着重要角色。

氕、氘和氚各拥有一个质子,因此氚的主要化学性质与氕和氘相似。但它们的质量相差很大,同位素效应明显。氚扩大了通常使用的稳定氢同位素成员和进一步进行理论研究的可能性。氚在不同体系中的独特行为和其在科技中应用的特殊性,首先是因为氚核性质有别于氕核和氘核。

20 世纪 80 年代以来,金属氢化物技术在氢同位素的储存、纯化、分离、回收、泵送、压缩以及聚变核技术等方面获得广泛应用,与无流体机械泵(代替氚技术中的水银泵)的应用一起成为氚技术获得长足发展的两个最重要方面,这些技术进步有可能可靠而高效地满足人们对氚的需求。

为了保证在氚生产和使用过程中实现氚的高效、安全和不受污染的输运和储存,研制