



TAIJINSHU HAISUNSHANG DE
FENZI DONGLIXUE YANJIU

钛金属氢损伤的 分子动力学研究

张宝玲 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

钛金属氮损伤的 分子动力学研究

张宝玲 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

·北京·

内 容 提 要

在开发利用核能的过程中,金属的氦损伤一直是核材料领域非常关注的问题。本书在前人研究成果的基础上,采用分子动力学方法对钛金属的氦损伤进行了较深入系统的研究。全书主要内容包括:分子动力学方法、钛金属中氦泡的形成与融合、氦泡的释放、氦泡的状态方程、氦泡与纯高密度氦等。

本书可供从事核材料、辐照损伤等工作的研究人员使用,也可供大专院校相关专业的师生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛金属氦损伤的分子动力学研究 / 张宝玲著. — 北
京: 中国水利水电出版社, 2016. 12
ISBN 978-7-5170-5085-8

I. ①钛… II. ①张… III. ①钛-氦-损伤-分子动
力-研究 IV. ①TL34

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第325215号

书 名	钛金属氦损伤的分子动力学研究
作 者	TAIJINSHU HAISUNSHANG DE FENZI DONGLIXUE YANJIU 张宝玲 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 5.5印张 105千字
版 次	2016年12月第1版 2016年12月第1次印刷
定 价	20.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

| 前 言 |

在新能源领域，钛是一种很重要的材料。首先，它有很强的吸氢能力，是很好的储氢材料，另外，钛和钛基合金还常被用作核反应堆装置的结构材料。钛作为特殊用途的材料，通常会由于氢的衰变或中子辐照诱发 (n, α) 反应而在材料中引入大量的氢。氢是闭壳层原子，难溶于金属且原子半径较小，易于通过间隙迁移、空位、解离机制等一系列扩散方式在材料中发生聚集，形成氢泡。氢泡内的压强很高，可达 GPa 量级，这会严重破坏材料的微观结构和力学性能，从而对人类安全有效地开发利用新能源造成很大影响。因此，对钛晶体中的氢泡行为进行研究是很有必要的。

分子动力学模拟可以在原子层次上探明材料微结构的变化过程，找出氢对材料内部及其表面的破坏机制。因此，本书采用分子动力学方法研究了钛金属中的氢泡行为。首先研究了氢泡的形成、融合和释放，分析了这些过程中钛金属内部及表面微结构的变化，探明了氢对钛金属微结构的破坏机制。然后研究了氢泡的压强随氢密度、氢泡直径和温度的变化关系，确立了氢泡在 300~800K 温度范围的状态方程。最后对比了氢泡与纯高密度氢的热动性质，分析了二者之异同，并找出了引起二者之间差别的原因。主要创新点如下。

(1) 在接近金属表面处，氢泡在形成过程中，缺陷倾向于产生在靠近金属表面的一侧而不是均匀地分布在氢泡周围，并且，这些缺陷易于向金属表面漂移。在该过程中的某些时刻，氢泡周围的金属会恢复为完美晶格，同时，金属表面的原子数目增加。

(2) 由于氢泡内的高压和原子间的相互作用，两氢泡之间的金属原子会被发射，从而在二者之间形成一个通道，氢原子经该通道迁移，氢泡之间便发生了融合。金属块体内的两氢泡在融合过程中，氢泡周围会产生很多缺陷并逐渐向外扩展，大氢泡融合会在周围形

成位错环。当氦泡位于近表面处时，缺陷易于向表面漂移，氦泡周围缺陷较少。在室温条件下，两氦泡融合以后成哑铃状分布。在高温条件下，块体内的两氦泡融合以后由哑铃状向椭球形演化，近表面处的两氦泡则由哑铃状向半球形演化。

(3) 在释放温度下，氦泡不断膨胀，大量金属原子被推出格点并向表面运动，最终在金属表面形成突起。当突起达到材料的力学极限时，金属表面裂开。与此同时，氦泡破裂，氦释放开始。氦释放是一个瞬时的过程，释放量会在 70ps 以内达到 80%。由于氦的释放，金属表面形貌被改变，包括表面粗糙度的增加，氦原子的再沉积和表面孔的形成。在氦释放过程中，表面下的金属会逐渐向完备晶格演化。

(4) 钛金属中氦泡内的氦空位比不大于 3。氦泡的压强随氦泡半径的增大而减小，但压强与半径的乘积变化不大。氦泡压强的波动范围随氦泡半径的增大而急剧减小，随着温度的升高而明显增大。通过拟合模拟结果确立的氦泡的状态方程，可以较好地描述氦泡的热动性质。

(5) 氦-氦势函数的短程排斥部分对高密度氦压强的计算结果影响很大，较强的排斥作用会导致较高的计算压强。氦-金属相互作用势会影响金属中氦泡内的原子密度分布，最终导致氦泡与纯氦之间以及不同金属内的氦泡之间压强的差别，但是，随着温度升高，它们之间的差别会减小。分子动力学方法结合对关联函数方法可以较好地计算固氦的固-液相变曲线，利用 Exponential - six 势函数得到的熔融线与实验数据的吻合程度达到 500K，Lennard - Jones 势函数与实验数据的吻合程度达到 150K。

本书的相关研究得到了侯氢研究员和汪俊副研究员的大力帮助，本书的出版得到了“河南省高校科技创新团队支持计划”(NO. 16IRTSTHN017)和“河南省科技创新人才计划”(154100510011)的资助，特此表示感谢。

由于时间仓促，加之水平有限，书中欠妥甚至谬误之处在所难免，敬请读者批评指正，不吝赐教。

华北水利水电大学 张宝玲

2016 年 11 月

| 目 录 |

前言

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 金属中氮的引入	2
1.3 金属中的氮行为	3
1.4 金属中氮问题的研究历程	10
1.5 本书的研究内容及意义	12
参考文献	14
第2章 分子动力学方法	18
2.1 引言	18
2.2 分子动力学基本思想	18
2.3 运动方程和求解方法	20
2.4 周期性边界条件	22
2.5 势能截断半径与邻居列表	23
2.6 势函数	25
2.7 系综	28
2.8 本章小结	30
参考文献	30
第3章 钛金属中氮泡的形成与融合	32
3.1 引言	32
3.2 模拟方法	32
3.3 近金属表面处氮泡的形成	34
3.4 氮泡的融合	35
3.5 本章小结	43
参考文献	44
第4章 氮泡的释放	46
4.1 引言	46

4.2	模拟方法	46
4.3	氦的释放过程	47
4.4	氦释放对表面下金属的影响	50
4.5	氦释放对金属表面的影响	51
4.6	植入深度对氦释放及金属的影响	53
4.7	本章小结	55
	参考文献	55
第5章	氦泡的状态方程	57
5.1	引言	57
5.2	模拟方法	57
5.3	氦泡的状态方程	58
5.4	氦泡的压强波动分析	63
5.5	本章小结	64
	参考文献	64
第6章	氦泡与纯高密度氦	66
6.1	引言	66
6.2	模拟方法	66
6.3	势函数对纯高密度氦压强的影响	68
6.4	氦的相图	70
6.5	势函数对氦泡压强的影响	73
6.6	金属中的固态氦泡	76
6.7	本章小结	77
	参考文献	78

第 1 章

绪 论

1.1 引言

人类社会的发展是建立在能源消耗的基础之上的,从古到今,人类一直以化石燃料作为主要能源。随着科学技术和社会生产力的不断发展,人类对化石燃料的消耗量以指数形式增加,但是,化石燃料污染严重且储量非常有限,目前已接近枯竭。为解决以上问题,人类便踏上了开发利用新能源的征途。经过几十年的发展,新能源在世界总能源中已经占据了相当的比重,有关数据显示,截至 2006 年,仅核能发电提供的电力就占全世界总电力的 17%,使用核能发电的国家已经达到了 37 个^[1-3]。

在开发利用新能源的过程中,极端环境中的材料问题尤为突出。这些材料有些需要承受几百摄氏度甚至上千摄氏度的高温,有些需要承受强化学腐蚀。对于核反应堆的结构材料,它们必须暴露在各种射线的辐照中,这些射线的能量一般都比较高的,尤其是中子射线,高能射线会严重破坏材料的微观结构和力学性能,使材料变形、开裂,从而影响核装置的安全性和使用寿命^[4-8]。在核电站的发展过程中,元件破损造成放射性泄露已经导致了数次核电发展的起伏。近几年,美国能源部的报告中多次明确指出,极端环境中的材料问题面临很大的挑战,已成为新能源发展的一个瓶颈,探明并控制极端环境中材料的物理化学变化过程对安全有效地开发利用新能源至关重要^[9-11]。

由氦引发的材料表面起泡、鳞状剥落、空洞、脆化等现象是极端环境中最重要的材料问题之一,如图 1.1 所示。这些问题已经严重阻碍了核能的顺利发展,人们曾试图采用不同的方法去解决,但均没有取得令人满意的结果。多尺度模拟可以探明材料在不同时间和空间尺度的物理化学变化过程,已经成为研究极端环境中材料问题的主要手段,它所涉及的时间尺度可以从皮秒到上百年,空间尺度可以从电子层次到宏观样品^[11-12]。分子动力学模拟是多尺度模拟中的一种重要方法,它是在原子层次上研究材料微结构的变化和相的稳定性。因此,利用分子动力学这一有力的工具探明极端环境中材料微结构的变化过程,找出氦对材料内部及其表面的破坏机制,寻求合理可行的解决办法,最

终提高材料抵御氦问题的能力，这对于安全、健康、顺利地开发利用新能源来说是极其重要的。

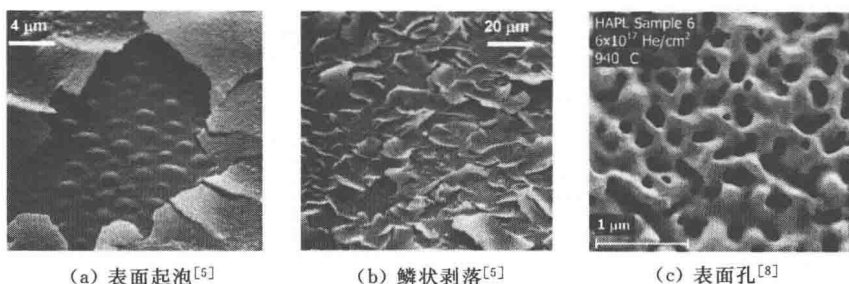


图 1.1 氦对材料的破坏

1.2 金属中氦的引入

惰性元素氦通常会以不同的方式引入到核材料中^[13-18]。

(1) 在裂变反应堆中，重原子核在中子的轰击下发生裂变，裂变过程中又产生新的中子，形成链式反应，因此，反应堆的结构材料不可避免地会受到中子的辐照。在中子的辐照下，材料会发生 (n, α) 核嬗变反应，即金属材料的原子吸收一个中子后，放出一个氦核，从而在金属中引入氦，这在快中子增殖堆中表现尤为显著。

(2) 对于聚变堆，人类要攻克的第一目标是氘-氚聚变，因为与其他聚变反应相比，氘-氚聚变的反应截面较大，点火温度较低，比较容易实现，并且它释放的能量也很大。氘-氚聚变的反应式为



放出的中子的能量高达 14MeV，这些高能的中子和逃离等离子区的氦粒子不断轰击聚变反应装置的第一壁，从而在第一壁中引起氦的积累。

(3) 氚是一种重要的聚变核燃料，但是地球上的氚含量极低，并且多以氧化物的形式存在。对于实验所需的大量的氚，人们一般采用中子轰击金属锂的方法获得，得到的氚可以储存在容器中，也可以以金属氚化物的形式加以储存，后者更为普遍。氚核很不稳定，容易发生自然衰变，放出 β 射线、氦和反中微子，反应式为



所产生的电子的最大能量为 18.582keV，平均能量为 5.685keV， ${}^3\text{He}$ 的平均能量为 1.03eV。因此，氚的衰变会引起氦在容器壁中或储氚材料中的积累。

(4) 在高通量散裂中子源中, 高能质子通过与包壳、靶、窗材料等发生 (p, α) 反应产生氦。

(5) 一些材料具有 α 放射性, 自发产生的 α 粒子会滞留在自身晶格中, 这种现象通常称为材料的自辐照效应。人们对金属铀的自辐照效应研究最多, 因为金属铀在核武器和航天能源中有重要的实用价值, 并且, 它的 α 放射性较强。

在实验室中, 为了研究氦在材料中的行为, 必须人为地把氦引入到材料中。采用中子辐照、氚衰变和离子注入的方法均可把氦引入到材料中, 但是, 前面两种方法往往不被采用, 因为中子辐照具有放射性, 不便于操作, 而氚衰变很慢, 所需的实验周期过长。相比之下, 离子注入的方法简单安全、操作方便, 并且很容易在材料中引入所需浓度的氦, 比较适合实验室研究。

1.3 金属中的氦行为

1.3.1 晶体缺陷^[19-21]

晶体中的缺陷会对氦的行为产生重要影响, 因此, 下面先简单介绍几种金属中的缺陷。

在晶体中, 原子的排列是一个完美的空间点阵, 所有的原子均位于格点位置。在这个空间点阵中, 如果某一个格点缺少了原子, 我们就称之为空位; 如果在间隙位置多了一个原子, 我们就称之为间隙原子。空位和间隙原子是晶体中最小的缺陷, 都被称作点缺陷。另外, 晶体中的原子在不断地做热运动, 有时邻近晶体表面的原子会跳到晶体的表面从而在晶体内产生一个空位, 称作肖特基缺陷; 有时处于格点的原子会跳到间隙位, 从而同时产生一个空位和一个间隙原子, 称作弗伦克尔缺陷对。

当晶体的一个部分作为一个单元相对于其相邻的部分滑动时, 滑移区与未滑移区之间的边界称为位错, 它是晶体在一维方向上的线缺陷。通常认为晶体中位错的形成与空位有关。实验上发现, 高温下晶体中会出现较多的空位缺陷, 这些缺陷可能会由于晶格畸变的作用而聚集在一起, 形成微观的片状空隙。当温度降低时, 空隙附近的原子可能会发生坍塌和重排, 就形成了一个位错环。

面缺陷是发生于整个界面上的广延缺陷。晶体中的面缺陷种类很多, 这里主要介绍一下晶粒间界, 它在固体材料中广泛存在, 并且对晶体的性质有多方面的重要影响。众所周知, 晶体有单晶和多晶之分, 在单晶体中, 所有的原子都按照同一个取向排列, 不存在晶粒间界。但是, 在多晶体中, 原子排列的取

向不是单一的，在两个取向不同的晶粒的边界上，原子的排列会发生较大的畸变，这就称为晶粒间界，简称为晶界。

体缺陷是一些亚微观甚至宏观的缺陷，如包裹体、裂纹、气孔等，它们对晶体的性质有严重的影响。

1.3.2 金属中氮的能量状态

氮原子在金属中的捕陷、迁移、聚集等行为与它的能量状态密切相关，它总是倾向于从势能高的状态向势能低的状态转变。在金属中所处的位置不同时，氮原子的能量有较大差别，如图 1.2 所示^[22]。由图 1.2 还可得到以下能量关系：

$$E_s^f = E_i^f + E_V^f - E_V^b \quad (1.3)$$

$$E_V^d = E_V^b + E_i^m \quad (1.4)$$

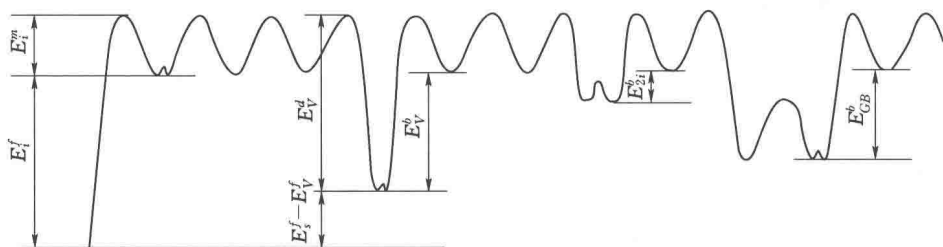


图 1.2 金属中氮的能量状态示意图

E_i^f —间隙氮的形成能； E_s^f —替位氮的形成能； E_i^m —间隙氮的迁移能； E_V^d —氮原子从空位离解所需的能量； E_V^f —空位的形成能； E_V^b —氮-空位结合能； E_{2i}^b —两个氮原子处在一个间隙位的结合能； E_{GB}^b —氮与晶界的结合能

基于这些能量关系，依据热力学平衡条件，可以推导出金属中替位氮与间隙氮的浓度之比为

$$\frac{C_s}{C_i} = N \exp\left(-\frac{E_s^f - E_i^f}{k_B T}\right) \gg 1 \quad (1.5)$$

式中： N 为平均每个基底原子对应的间隙位数； k_B 为玻尔兹曼常量； T 为绝对温度。

由于 $E_s^f < E_i^f$ ，因此， $C_s \gg C_i$ ，即金属中替位氮的数目远大于间隙氮的数目。

表 1.1 为单个氮原子在部分 fcc、bcc 金属中的一些特征能量值，这些数据主要是通过计算机模拟得到的，是建立在已知的原子间势函数的基础之上的^[13,23]。由表 1.1 可以看出，氮原子处在间隙位的形成能很高，为 2~6eV，

而间隙氮的迁移能很低, 为 $0.1 \sim 0.5 \text{ eV}$ 。最近, Becqurt 和 Domain^[24] 通过从头算法获得的氮在钨中的扩散迁移能更低, 仅为 0.06 eV ; 汪俊等^[25] 通过分子动力学模拟获得的氮在钨中的迁移能为 0.166 eV , 所以, 氮原子很容易在晶格中迁移。氮-空位的结合能很高, 为 $2 \sim 4 \text{ eV}$, 因此, 氮原子在迁移过程中很容易被空位捕获形成替位氮原子。除此之外, 氮原子之间也易于发生聚集成团簇。

表 1.1

氮原子在部分金属中的特征能量

单位: eV

晶体结构	元素	E_i^f	E_i^m	E_V^f
fcc	Ni	4.52	0.43 (0.1) (0.35)	2.63
	Cu	2.03	0.45	2.15
bcc	V	4.61	0.13	3.20
	Fe	5.36	0.17	3.98
	W	5.47 (5.91)	0.24 (0.29)	4.39 (5.07)

1.3.3 氮的扩散

氮原子在基体晶格中的扩散一般分为以下几种 (图 1.3)^[13,16,26]。

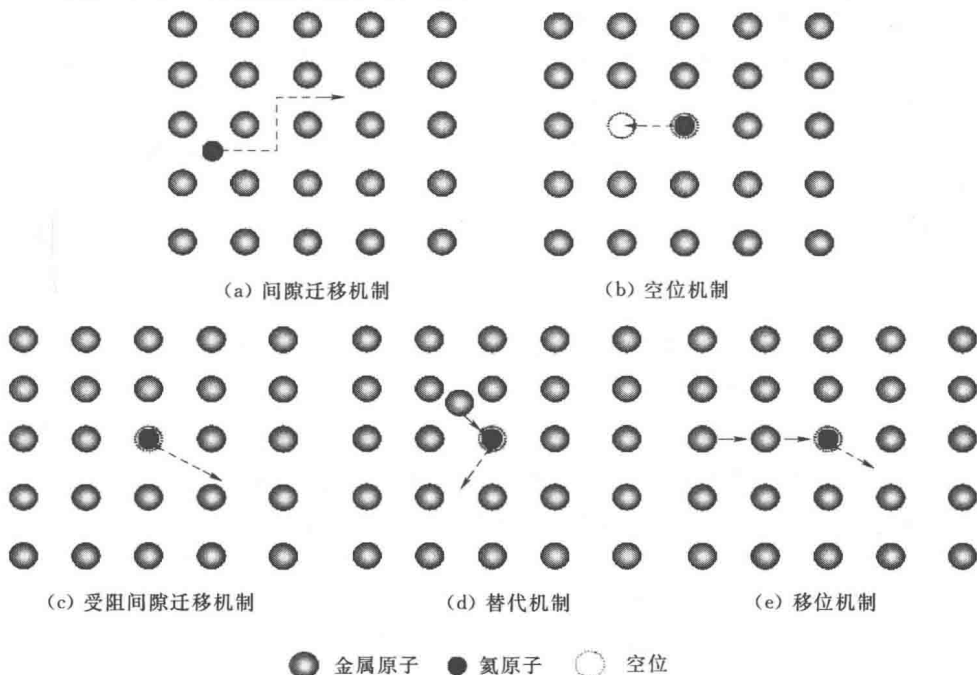


图 1.3 氮在金属中的几种扩散方式

(1) 间隙迁移机制。处于间隙位的氦原子从一个间隙位迁移到邻近间隙位, 这种迁移方式称为间隙迁移。氦原子通过金属的间隙位扩散时所需的激活能很低, 因此, 间隙迁移几乎能在任何温度下发生。实验中已经观察到, 经充分遇火处理的钨合金样品在 4.2K 超低温条件下也能发生氦的聚集和释放^[13]。另外, 该迁移方式一般只发生在金属中没有缺陷的区域, 因为氦原子与缺陷的结合能很高, 在有缺陷的区域, 它很容易被捕获。

(2) 空位机制。当替位氦相邻位置存在其他空位时, 替位氦原子会与相邻的空位交换位置而发生迁移, 这种迁移称为空位迁移, 它既可以看作是氦原子在迁移, 也可以看作是空位在迁移。

(3) 受阻间隙迁移机制。受阻间隙迁移机制又称为离解机制, 是指替位氦原子首先脱离替位位置到间隙位, 然后通过间隙迁移机制在材料中扩散, 直到被另一空位捕获。

(4) 替代机制。替代机制是指辐照产生的金属自间隙原子将替位氦原子推到间隙位, 从而产生一个空位, 自身再与空位复合。该机制又称为自间隙原子-氦原子替代机制。被推出的氦原子进入间隙位置以后, 通过间隙迁移机制在材料中扩散, 直至被缺陷俘获。

(5) 移位机制。替位氦原子受到邻近金属原子的碰撞而进入间隙位, 然后以间隙迁移机制的方式在材料中扩散, 当遇到另一空位时被俘获。

扩散势垒和扩散系数可以对扩散特征进行定量的描述, 是重要的热力学参数。扩散势垒是指氦从一个能量稳定点运动到另一个能量稳定点所需要克服的最小势垒高度, 即马鞍点处的势垒, 它是描述氦扩散难易程度的重要物理量。扩散系数是表征扩散快慢的物理量, 研究表明, 在固体中, 缺陷的扩散系数 D 、温度 T 、激活能 E_A 之间遵循以下关系:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

式中: D_0 为扩散常数; k_B 为玻尔兹曼常数。

有关氦在金属中的扩散, 人们已经进行过不少研究。吴仲成等^[27]研究了氦在钒和钛晶格中的扩散行为, 发现氦原子在完美的体心立方钒晶格中以沿着(100)晶面, 按照四面体间隙和八面体间隙交替直线发生扩散的方式是最可行的扩散方式, 符合间隙扩散机制, 该扩散方式的扩散势垒很小, 仅 0.03eV。另外, 氦在钛金属中的扩散势垒大于在金属钒中的扩散势垒, 使得氦在钛中扩散比在钒中困难。Lin Pei 等^[28]通过第一原理计算了钚中氦的扩散及聚集行为, 结果表明, 间隙氦在金属钚中以八面体-四面体-八面体的路径扩散, 扩散势垒也很小, 仅 0.13eV。陈敏等^[29]研究了氦在钛晶格中的扩散行为并计算了其扩散系数, 发现在钛晶格中氦的扩散具有明显的各向异性, 在 [001] 方

向上氦原子的扩散明显比 $[100]$ 和 $[010]$ 方向快。最近, 汪俊等^[25]考察了氦在钨中的扩散行为, 得到氦的扩散常数为 $2.21 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

氦在位错和晶界处的扩散也是人们十分关注的问题。氦原子与位错的结合能较高, 沿位错扩散的迁移能较低, 如在 $\alpha\text{-Fe}$ 中, 氦原子沿位错的迁移能为 $0.4 \sim 0.5 \text{ eV}$ ^[30]; 在镍金属中, 当氦原子沿位错芯扩散时, 其扩散激活能仅为体扩散激活能的一半。因此, 位错被普遍认为是氦发生快速扩散的通道。有关晶界对氦扩散的影响已有很长的研究历史, 但是观点不一。第一种观点是基于对镍晶体中氦扩散的观察, 他们发现在单晶和多晶镍中, 氦具有相同的扩散系数, 并因此认为晶界处不会加速氦的扩散^[13]。第二种观点是基于氦原子的能量分析, 当氦原子位于晶界处时, 其位能高于格点位置原子的能量, 而且, 与在单晶晶格内部相比, 它有较低的缺陷形成能和迁移能, 因此, 晶界应该是原子(或缺陷)扩散的快速通道, 比体内扩散高 $4 \sim 6$ 个数量级, 并且晶界的结构性质会影响那里点缺陷的运动^[12]。最近, Gao 等^[31]研究了 $\alpha\text{-Fe}$ 中晶界附近氦原子的扩散, 也发现氦原子的扩散与晶界的结构有明显的关系, 在 $\Sigma 11$ 晶界与 $\Sigma 3$ 晶界附近, 氦发生扩散的迁移能分别为 0.34 eV 和 0.28 eV , 扩散系数也不相同。有关晶界处氦的扩散有待进一步研究。

1.3.4 氦泡的形核

当金属中有空位时, 氦原子很容易和空位结合形成氦-空位簇 He_nV_m , 即 m 个空位结合了 n 个氦原子。另外, 大量的理论和实验研究表明, 即使在完美的金属中, 氦原子也会通过发射金属自间隙原子产生空位, 形成氦-空位复合物, 这种现象被称作氦的自捕陷, 简称为氦的自陷^[32-34]。氦的自陷是氦泡形核的前兆, 它使原本没有缺陷的金属产生了缺陷, 并形成了氦-空位复合物。氦-空位复合物是氦的不饱和缺陷, 它可以不断地捕获氦原子, 例如, 在钨中, 一个 HeV 复合物捕获氦原子个数达到 6 时其结合能依然很大^[12]。但是, 随着氦密度的增大, 氦-空位簇捕获氦原子的能力将会减弱, 当氦密度达到一定值时, 氦-空位簇就会发射金属自间隙原子从而在簇内产生更多空位, 空位的产生会使氦-空位簇捕获氦原子的能力得到增强。

在 He_nV 复合物中, 为了使体系的能量最低, 氦原子的个数不同时, 氦原子在空位周围的分布也会有所变化。当 $n=1$ 时, 氦原子位于替位中心时其电子密度最小, 能量最低, 但是, 当 $n>1$ 时, 氦原子位于替位中心时的能量并不是最低的。Wilson 等^[35]研究了铜中单空位上氦原子的最低能量组态, 如图 1.4 所示。由图 1.4 可见, 当 $n=2$ 时, 两个氦原子在空位两侧呈对称分布; 当 $n=3$ 时, 3 个氦原子在空位周围呈等边三角形分布; 当 $n=4$ 时, 4 个氦原子恰好位于一个正四面体的 4 个顶点, 形成了四面体的结构。汪俊等^[34]研究

了氦在完备钛金属中的自陷行为，发现了相似的现象，两个氦原子相遇就会发射自间隙原子，形成一个稳定的氦的二聚体，氦原子在空位的两侧呈哑铃状分布；3个氦原子在空位周围呈等边三角形分布；4个氦原子围绕着空位构成四面体结构。

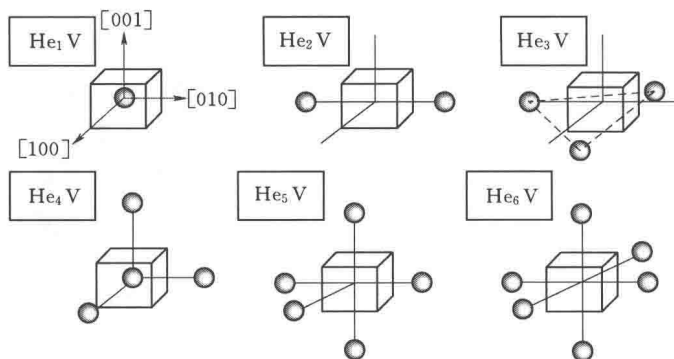


图 1.4 铜中单空位上氦原子的最低能量组态

氦-空位簇的形成和长大过程可以看作是氦泡的形核阶段，在该阶段，氦-金属相互作用对簇内所有氦原子的影响都很大。随着氦空位簇尺寸的增加，会逐渐形成纳米级的析出相——氦泡，与成核阶段相比，此时氦-金属相互作用的影响有所减弱。对于不同的金属，氦泡内的氦密度并不相同，即使是在同一种金属内，当实验条件不同时，氦泡内的氦空位比也有较大差别，如基底的温度、氦粒子的注入能量、氦粒子的剂量等^[36]。

1.3.5 氦泡的生长

小氦泡形成以后可以继续长大，主要的生长方式有以下几种^[12,15,26,37]。

(1) 当有氦原子迁移到小氦泡附近时，小氦泡就会通过吸收这些氦原子而继续长大。另外，小氦泡也会通过吸收新引入材料中的氦原子或者吸收空位而长大。

(2) 通过迁移-融合方式继续长大。在没有受到净驱动力时，氦泡在材料中的迁移是随机的，如果这些做随机运动的氦泡相遇了，它们就会合二为一，即通过融合变成一个更大的氦泡，如图 1.5 所示。

氦泡的随机运动是由金属原子的重排引起的，当金属原子不断地从氦泡表面的一个位置迁移到氦泡表面的另一个位置时，通常会引起氦泡中心位置的变化。金属原子的迁移方式有 3 种：蒸汽扩散、表面扩散和体扩散，以图 1.6 为例进行说明。假设有一个金属原子从氦泡的前表面迁移到后表面，那么蒸汽扩散就是指脱离前表面的金属原子在气泡内以气体扩散的形式逐渐扩散到后表

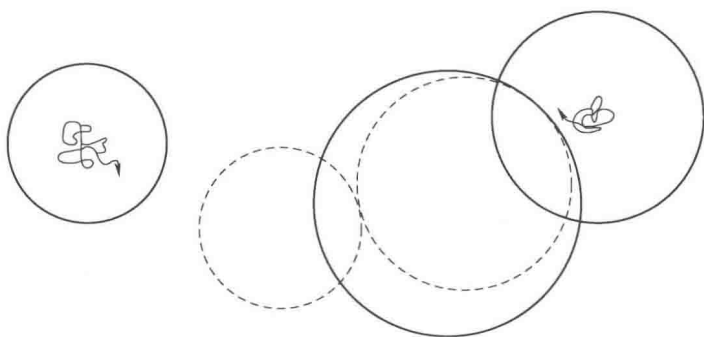
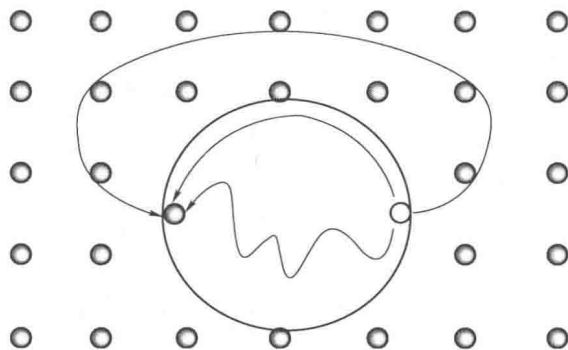
图 1.5 氦泡的迁移-融合^[26]

图 1.6 氦泡表面金属原子的 3 种迁移方式

面,在该过程中,氦泡的形状会被改变。表面扩散是指脱离前表面的金属原子通过氦泡的表面逐渐迁移到后表面。体扩散是指金属原子脱离前表面,进入到基体中,然后在氦泡附近的晶格中逐渐迁移直至达到氦泡的后表面。

氦泡的迁移速率 D_b 与温度和发生迁移的方式有关。在等温条件下,氦泡的迁移速率如下。

$$\text{表面扩散:} \quad D_b(\text{s.}) \sim D_s(1/r)^4$$

$$\text{体扩散:} \quad D_b(\text{vol.}) \sim D_v(1/r)^3$$

$$\text{蒸汽扩散:} \quad D_b(\text{v. t.}) \sim D_g(1/r)^n$$

其中: $n=2$ 时为平衡态氦泡, $n=3$ 时为非平衡氦泡; D_s 、 D_v 、 D_g 分别为表面、空位和气相金属原子的扩散系数。D. Kaletta^[37] 计算了温度为 1000K 时氦泡在铌和钒中分别以以上 3 种方式扩散时的扩散系数,并与辐射条件下进行了对比,氦泡半径分别为 1nm 和 10nm,其结果见表 1.2。由表 1.2 可以看出表面扩散是最快的扩散方式,另外,与没有辐照的情况相比,在辐照条件下氦泡扩散加快。在一般的热化条件下氦泡迁移的激活能约 2eV,而在辐射条件下,

氦泡迁移的激活能仅约 1eV 。

表 1.2 1000K 时氦泡在 Nb 和 V 的扩散系数

项目	扩散方式 /(m^2/s)	Nb		V	
		1nm	10nm	1nm	10nm
热化	D_b (vol.)	10^{-23}	10^{-26}	10^{-21}	10^{-24}
辐射	D_b (vol.)			10^{-14}	10^{-17}
热化	D_b (v. t.)	10^{-36}	10^{-39}	10^{-29}	10^{-32}
热化	D_b (s.)	10^{-18}	10^{-22}	10^{-19}	10^{-23}
辐射	D_b (s.)			10^{-12}	10^{-16}

(3) 通过熟化机制长大。在金属中，大、小氦泡之间的压强是有差别的，氦泡越大，压强越小。当大、小氦泡并存于材料中时，它们之间氦原子的浓度梯度会导致小氦泡内的氦原子脱离小氦泡并逐渐扩散至大氦泡，从而使大氦泡继续长大。

在以上 3 种生长方式中，第一种和第二种比较容易发生，在实验中也很容易观察到。对于熟化机制，一般认为在很高的温度下才会发生。

Evans 等^[38]观察了金中氦泡的布朗运动，认为在 1000K 以下表面扩散机制决定着氦泡的迁移；张镭等^[39]研究了氦泡在不锈钢中的生长情况，发现在温度升至 800K 以后氦泡尺寸急剧增大，他们认为氦泡是通过由表面扩散机制主导的迁移融合而迅速长大的。Vassen 等^[40]研究了金属镁和金属钛中氦泡的迁移，他们认为在镁中发生表面扩散的温度范围为 523~653K；在钛中，表面扩散的温度范围为 623~773K，熟化机制的温度范围为 973~1073K。Chernikov 等^[41]利用透射电镜等手段观察了接近镍表面和镍块体内氦泡的生长情况，发现退火过程中 (873~1273K) 氦泡发生膨胀，接近表面处的氦泡的膨胀速率要比块体内氦泡的膨胀速率快得多。他们认为这是由于块体内氦泡处于过压状态，氦泡主要通过表面扩散发生迁移融合而长大，而在接近表面处空位比较充分，处于过压状态的氦泡可以得到弛豫，氦原子会重新溶解和扩散，即熟化机制为主导。实际上，氦泡的长大机制非常复杂，除了温度以外，它还与基体中氦原子的浓度和基体中缺陷的浓度等多种因素有关。

1.4 金属中氦问题的研究历程

人们对金属中氦行为的研究已经有了 50 多年的历史^[42]。1965 年 6 月，Barnes 在《Nature》上发表了一篇名为《Embrittlement of Stainless Steels and Nickel-Based Alloys at High Temperature Induced by Neutron Radiation》