

文章编号: 1007-4627(2006)02-0215-06

用离子辐照模拟研究反应堆结构材料中 金属/金属界面原子扩散行为*

魏孔芳^{1,2}, 王志光^{1,*}

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 介绍了利用载能离子辐照模拟研究反应堆结构材料中金属/金属界面原子扩散行为的实验进展, 特别是辐照参数(如辐照剂量、辐照温度、核能损、电子能损以及膜结构等)对界面原子扩散行为的影响, 并对可能的机理进行了简要的评述。

关键词: 辐照剂量; 辐照温度; 电子能损; 核能损; 金属/金属界面; 原子扩散

中图分类号: O571 **文献标识码:** A

1 引言

核能是世界能源的主要发展方向之一, 在未来社会经济发展中将扮演越来越重要的角色。但是, 新型高效的核反应堆建设面临结构材料问题的制约。如反应堆第一壁材料长期(>10 a)工作于强辐射(强中子流、 α 离子、裂变碎片)、高温、随时间变化的热和机械负载等非常苛刻的环境中, 导致材料的微观结构变化。包括结构材料焊接界面处原子扩散引起的成分偏析和相变等, 可使材料的化学稳定性降低而出现连接界面分离、韧性-脆化转变温度上升和断裂韧度下降(材料韧性劣化)等宏观性能的显著恶化, 严重影响反应堆的运行安全。因此, 研究和发现可工作于反应堆苛刻环境中的、具有优异机械性能、化学稳定性和界面焊接特性的材料引起了材料科学家的广泛关注。其中材料结合界面的抗强辐射特性是研究的热点和前沿课题之一。

载能中子穿过材料时, 主要通过和靶原子核的弹性碰撞损失能量; 而载能离子穿过材料时, 主要通过和靶原子核的弹性碰撞和与靶原子核外电子的非弹性碰撞两个几乎独立的过程损失能量。通过与靶原子核发生弹性碰撞损失的能量, 称为核能损 S_n ; 通过与靶原子核外电子发生非弹性碰撞损失的

能量, 称为电子能损 S_e 。核能损可使靶原子直接发生位移而引起原子定向增强扩散。由于与中子速度相同的离子轰击可比中子轰击产生的原子位移率高几个数量级^[1], 因此可用载能离子模拟高剂量中子辐照条件下, 材料焊接界面处的原子扩散行为, 评价候选结构材料的性能, 为反应堆建设提供有效的技术保证。

自1972年 Lee 等^[2]开始用能量为 keV 的 P 离子辐照 Pd/单晶硅界面探索界面原子混合现象以来, 人们进行了大量的实验来研究载能离子辐照引起的界面原子扩散行为。本文通过典型实例介绍了载能离子辐照引起的金属/金属界面原子扩散行为的实验进展, 并对可能的机理进行了简要的评论。

2 离子辐照引起金属/金属界面扩散行为的实验研究

大量实验结果表明, 离子辐照条件下金属/金属界面的扩散行为与辐照离子的能量、线性能量损失、辐照剂量、辐照温度和界面状况等参量有关。

2.1 离子辐照剂量效应

实验证明, 金属/金属界面的扩散行为随辐照

收稿日期: 2005-11-20; 修改日期: 2006-02-17

* 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(10125522)

作者简介: 魏孔芳(1981-), 女(汉族), 甘肃兰州人, 博士研究生, 从事重离子与材料科学研究。

联系人: 王志光, E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn

剂量的增加而增强。Desimoni 等^[3]用 360 keV 的 Ar⁺ 辐照 100 nm Fe/100 nm Cu 双层膜, 通过 RBS/XRD 分析发现, 辐照剂量较小时, Fe/Cu 界面没有混合; 辐照剂量较大时, 出现界面混合。Kac 等^[4]在室温下用 163 MeV 的 Au¹⁵⁺ 辐照 Fe/Cr 多层膜, 通过 CEMS 谱分析也发现界面混合现象随辐照剂量的增加而更加剧烈。Thorné 等^[5]在 100 K 温度下用不同离子(N—Xe) 辐照 Fe/50 nm Zr 和 Ni/50 nm Zr 双层膜, 发现表征界面混合量的特征参数 σ^2 随着辐照剂量的变化线性增加(如图 1 所示), 即界面混合量随辐照剂量的增加而线性增加。Datta 等^[6]在室温下用 300 keV 的 Kr 离子辐照双层膜 40 nm Au/30 nm Ni 后也获得了相同的结果。Leguay 等^[7]在 80 K 温度下用 GeV 量级的重离子辐照 Ti/Ni 双层膜, 发现辐照剂量小于 7×10^{10} ion/cm² 时, 几乎没有发生界面扩散; 辐照剂量大于 10^{13} ion/cm² 时, Ni-Ti 混合层的厚度随着剂量的增加从未辐照前的 0—2 nm 增加到 5—9 nm(如图 2 所示)。

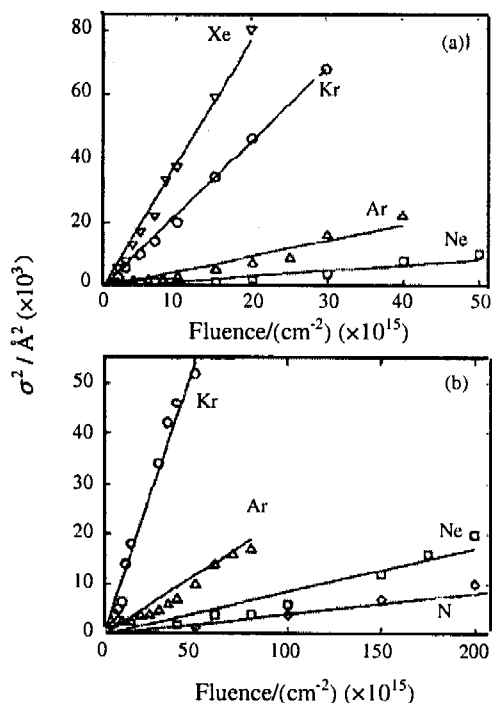


图 1 离子辐照引起的 Ni/Zr (a) 和 Fe/Zr (b) 界面混合特征参数 σ^2 随着辐照剂量的变化^[5]

实验还发现, 辐照剂量不仅影响在多层膜中新相的形成, 还会影响形成新相的结构。例如, Amirthapandian 等^[8]用 130 keV Ar⁺ 在室温下辐照

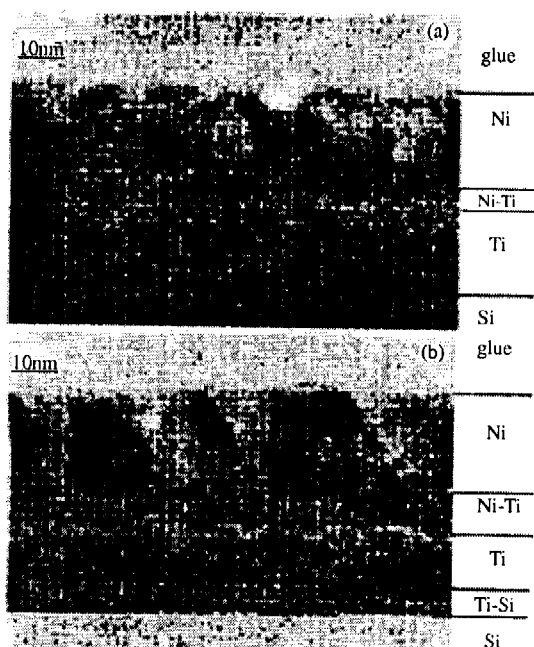


图 2 离子辐照引起的 Ni/Ti 界面混合^[7]
(a) 辐照前, (b) 辐照后。

20 nm Ag/(5 nm Co/20 nm Ag)₄ 多层膜, 发现辐照剂量小于 1×10^{16} ion/cm² 时, 无界面结构变化, 而辐照剂量达到 7×10^{16} ion/cm² 时, Ag/Co 多层膜中出现了 hcp 亚稳相和非晶态相。Yang 等^[9]在室温下用 200 keV Xe 离子辐照 Fe/Cu 多层膜, 发现辐照剂量为 8×10^{14} ion/cm² 时, 多层膜中有非晶态 Fe₇₀Cu₃₀ 出现, 辐照剂量增大到 5×10^{15} ion/cm² 时, 又有 Fe₅₀Cu₅₀ 准晶相出现(如图 3 所示)。从图 3 可以看到一系列衍射线, 经分析发现它们既不是 Fe 和 Cu 的, 也不是氧化物的衍射线, 而是新相-准晶相的衍射线。

2.2 辐照温度效应

辐照温度对于金属/金属界面的扩散行为的影响比较复杂。图 4 给出了不同温度下 7.5×10^{15} ion/cm² 的 Xe⁺ 辐照 Cu/Ti 后, Cu 的 AES 深度分布谱^[10]。由图可见, 随着温度的增加混合率变大。Leguay 等^[4]用 GeV 量级的 Pb 离子在温度为 80 和 300 K 时辐照 Ti/Ni 双层膜, 发现 Ni 在 Ti 中的扩散随温度的升高而增加, 300 K 辐照的样品中 Ti 和 Ni 混合层的厚度大约是 80 K 辐照的 4 倍。但是, Averbach 等^[11]在不同辐照温度下用 1.0 MeV Kr 辐照 120 nm Cu/100 nm Bi 双层膜发现, 在 7 K 下辐

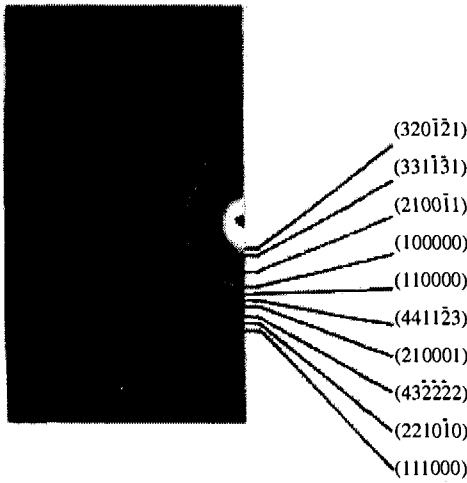


图 3 5×10^{15} ion/cm²辐照 Fe₇₀Cu₃₀多层膜的 SAD 图^[9]

照射样品可以观察到界面扩散现象,而在 295 K 下辐照样品时没有出现可观测的界面扩散。

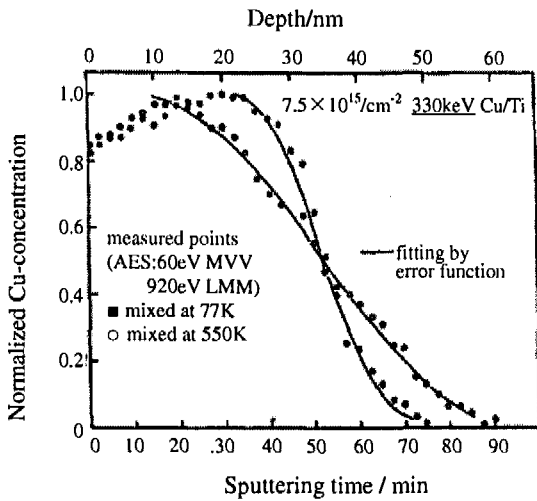


图 4 不同温度下 7.5×10^{15} ion/cm²的 Xe⁺辐照 Cu/Ti 后, Cu 的 AES 深度分布谱^[10]

在辐照过程中如果有新相形成,新相的结构及所占的百分比也与温度有关。例如 Mieille 等^[12]用 350 keV Kr⁺离子在辐照温度 $T_{irr} < 15, 77, 125$ 和 180 K 条件下辐照 Au/In 双层膜发现, $T_{irr} \leq 125$ K 时有非晶态相形成,而 $T_{irr} = 180$ K 时有序 AuIn₂合金相形成。Iztok Arcon^[13]用 330 keV Kr 离子在不同温度下辐照 20 nm Fe/30 nm Al 多层膜发现,室温辐照未观测到界面混合,300 °C 辐照下观测到 Fe-Al 相出现且 Fe-Al 相所占百分比为 20%,当辐照温度为 500 °C 时 Fe-Al 相所占的百分比达到 50%。

2.3 核能损效应

界面扩散行为与入射离子穿过材料时沉积的能量有关。一系列实验结果表明,低能离子辐照条件下,金属/金属界面处原子混合率与核能损 S_n 成正比。例如, Thorné 等^[5]在 100 K 温度下用 keV 能量的离子(N—Xe,核能损 25—440 eV/Å)辐照 Fe/50 nm Zr 和 Ni/50 nm Zr 双层膜,实验得到界面处原子混合率随核能损的增加而线性增加(如图 5 所示)。Shi 等^[14]的研究表明,77 K 温度下 40—900 keV 的 He, Ne, Ar 和 Xe 辐照 Sb/Ni 双层膜,混合率 $\kappa = d\sigma^2/d\Phi$ 与核能损 S_n 成线性关系,而 Pb 辐照时, κ 与 S_n 不满足线性关系(见图 6)。Datta 等^[6]在室温下用 300 keV Kr²⁺辐照 40 nm Au/30 nm Ni 双层膜则发现,混合率 κ 与 S_n^2 成线性关系。混合率 κ 与核能损 S_n 不满足线性关系可能是由电子能损的贡献引起的。

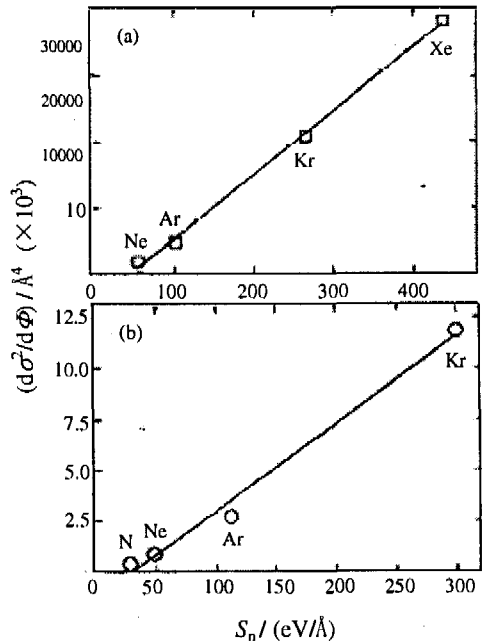


图 5 混合率 $d\sigma^2/d\Phi$ 随核能损 S_n 的变化^[5]—拟合曲线, (a) Ni/Zr, (b) Fe/Zr。

2.4 电子能损效应

Wang 等^[15]首先在能量为 GeV 量级离子辐照 Cu/聚四氟乙烯实验中发现电子能损 S_e 也能引起界面扩散。随后的一些实验证明,电子能损也可以引起金属/金属界面的扩散^[7,16-20]。在 高能离子辐照 Fe/Tb 多层膜界面的实验研究^[19]中发现, bcc 结构

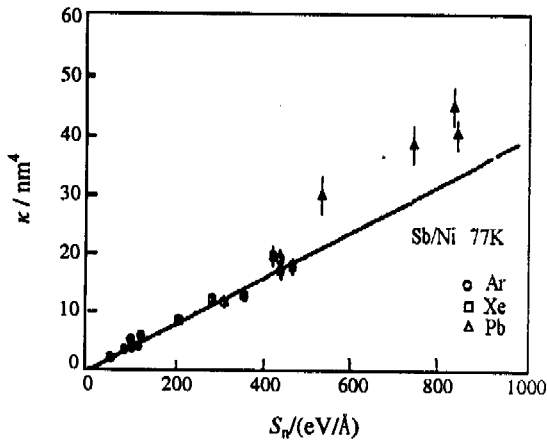


图 6 77 K 温度下, 不同离子辐照引起的 Sb/Ni 双层膜界面混合率 κ 随核能损 S_n 的变化^[14]

Fe 层的 Fe/Tb 多层膜界面状态的变化与电子能损值之间有依赖关系: $S_e < S_{e1} \approx 25$ keV/nm 时, 没有观察到界面混合; $S_{e1} < S_e < S_{e2} \approx 45$ keV/nm 时, 出现界面混合, 界面结构的变化与辐照剂量有关; $S_e > S_{e2}$, 界面混合, 且 Fe 层变为无序状态。

Leguay 等^[7] 研究表明, GeV 量级的重离子辐照 Ti/Ni 双层膜情况下, 强电子激发/电子能损引起的界面原子扩散混合率可比由弹性碰撞/核能损引起的界面原子扩散混合率高 2 个数量级以上。

这些都表明, 强电子激发可以引起增强的金属/金属界面原子扩散。

2.5 膜结构的影响

人们对膜结构对界面扩散行为的影响也进行了实验研究。Kopcewicz 等^[21] 用 200 keV Ar^{2+} 辐照晶态 Fe/Zr 双层膜和多层膜 (30 nm Fe/30 nm Zr)₄, 实验结果显示, 随着辐照剂量的增加, Zr 层较厚的双层膜的界面混合强, 且容易出现非晶态合金。Li 等^[22] 用 200 keV Xe 离子辐照总厚 40 nm 的 Ag/Co 多层膜 (分为 6 层和 12 层两组), 研究了单层膜厚度和界面数对界面扩散行为的影响。实验发现, 辐照过程中 (Ag/Co)₆ 多层膜中没有观察到结构变化, 而当辐照剂量为 5×10^{14} ion/cm² 时, (Ag/Co)₁₂ 多层膜中有 Co₅₀Cu₅₀ 的准晶相出现。Yang 等^[23] 用 200 keV Xe 离子辐照 Fe/Cu 多层膜, 证明膜的成分对界面扩散行为的影响。Fe/Cu 多层膜总厚 50 nm, 分为 16 层。当辐照剂量为 5×10^{15} ion/cm² 时, 成分为 Fe₇₀Cu₃₀ 的

多层膜中有 Fe₅₀Cu₅₀ 准晶相出现; 成分为 Fe₅₀Cu₅₀ 的多层膜中有非晶相、Fe₅₀Cu₅₀ 准晶相、fcc 结构亚稳相同时出现。Teillet 等^[19] 和 Juraszek 等^[20] 在 高能离子辐照 bcc 结构 Fe 层的 bcc-Fe/Tb 和非晶态 Fe 层的 a-Fe/Tb 多层膜的研究中发现, a-Fe/Tb 多层膜出现界面混合的电子能损阈值约为 30 keV/nm, 比 bcc-Fe/Tb 的 25 keV/nm 要高。

3 离子辐照引起金属/金属界面扩散机制研究

核能损引起材料界面混合的研究历史已超过 30 年, 基本的原子转移过程比较清楚, 可用碰撞混合模型和弹性碰撞热峰模型表述。

碰撞混合模型考虑了各向异性的反冲混合和各相同性的级联碰撞引起的混合, 得出混合率 κ 与线性能量沉积 S_n 成线性关系^[24]:

$$\kappa = \frac{1}{3} \Gamma_0 \xi \frac{S_n R_D^2}{N E_D}$$

其中, $\Gamma_0 = 0.608$, ξ 是运动学因子, $R_D \approx 1$ nm 是 Frenkel 对的复合半径, E_D 是位移能, N 是原子数密度。该模型仅考虑了原子的运动学特性, 而忽略系统的化学特性。选择合适的位移能, 只能解释个别金属/金属界面混合现象, 不能解释大多数实验结果。为此, 人们又提出了弹性碰撞热峰模型: 固体材料中的局部范围内瞬间出现的大量原子的移动, 携带能量(热量)的原子移动形成热峰, 其温度分布满足经典的热扩散方程。该模型考虑了热力学参数, 如混合焓 ΔH_{mix} 和内聚能 ΔH_{coh} 等, 得出混合率 κ 公式可表示为^[25]

$$\kappa = \frac{1}{2} \kappa_1 \frac{S_n^2}{N^{5/3} \Delta H_{\text{coh}}^2} \left(1 + \kappa_2 \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{coh}}} \right),$$

其中 κ_1 和 κ_2 是经验值。利用该模型, 比较好地解释了 300 keV Kr 和 Xe 离子辐照在 Au/Cu 中引起的混合要比 Cu/W 中大约 10 倍, Hf/Ni 的混合率要比 Hf/Ti 高等实验现象^[26]。

但是, 上述两个模型都不能很好地解释高能重离子辐照引起的金属/金属界面混合现象。因此, 科学家开始探索电子能损在金属/金属界面混合中的作用。目前主要采用电子能损引起的非弹性碰撞

热峰模型, 试图解释电子能损引起的金属/金属界面混合。该模型认为^[27-29], 入射离子通过非弹性碰撞将能量沉积于靶电子系统, 被加热的电子通过电子-电子和电子-声子相互作用在电子和点阵原子两个子系统中转移交换能量。通过电子-声子相互作用传给点阵原子的能量使点阵原子温度升高至材料的熔点以上, 沿离子路径形成局域熔化, 其中的原子快速迁移导致扩散。若离子穿过材料内部界面, 则界面两侧原子穿过界面引起混合。根据该模型, 王志光等^[28,29]用三维数值模拟计算的方法, 定性和半定量地解释了金属/金属界面混合, 特别是对于电子能损不敏感的材料也可出现界面混合的现象。薄膜厚度的减小可以增强薄膜金属/金属界面混合的程度, 或者说, 引起薄膜金属/金属界面混合的电子能损阈值随薄膜厚度的减小而降低。应该指出, 电子能损引起的金属/金属界面扩散行为的研究仍处于揭示现象和积累数据的起步阶段, 虽

然非弹性碰撞热峰模型在某种程度上部分定量地解释了一些金属/金属界面混合现象, 但还需要进行深入的研究。

4 结束语

考虑到反应堆焊接界面及堆辐照环境的特殊性, 人们试图通过研究离子辐照参数与金属/金属界面扩散行为之间的关系, 建立用离子辐照模拟研究反应堆结构材料中金属/金属界面原子扩散行为的技术。研究表明, 通过选择合适的离子辐照参数, 可以快速模拟堆环境中材料界面的原子扩散行为。如果能够建立比较完善的电子能损引起原子扩散的机理和定量关系, 利用高能重离子辐照将大大加速反应堆环境中材料界面原子扩散行为的模拟研究进程。

参考文献:

- [1] 王志光. 原子核物理评论. 2006, **23**(2): 155.
- [2] Lee D H, Hart R R, Kiewit D A, *et al.* Phys Stat Sol, 1973, **15a**: 645.
- [3] Desimoni J, Echeverria G, Punte G. J Phys: Condens Matter, 2000, **12**: 4 713.
- [4] Kac M, Toulemonde M, Jaworski J, *et al.* Vacuum, 2005, **78**: 661.
- [5] Thorné L, Jagielski J. Nucl Instr and Meth, 1995, **B106**: 65.
- [6] Datta D, Bhattacharyya S R. Nucl Instr and Meth, 2003, **B212**: 216.
- [7] Leguay R, Dunlop A, Dunstetter F, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1997, **B122**: 481.
- [8] Amirthapandian S, Panigrahi B K, Srivastava A K, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2003, **B212**: 140.
- [9] Yang G W, Lai W S, Lin C, *et al.* Appl Phys Lett, 1999, **74**(22): 3 305.
- [10] Rauschenbach B, Posselt M, Gr tschel R, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1992, **B69**: 277.
- [11] Averbach R S, Okamoto P R, Bally A C. Nucl Instr and Meth, 1985, **B7/8**: 556.
- [12] Mieille W, Plewnia A, Ziemann P. Nucl Instr and Meth, 1993, **B80/81**: 424.
- [13] Arčon Izlok, Mozetič Miran, Zalar Anton, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2003, **B199**: 222.
- [14] Shi F, Weber T, Bolse W, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1993, **B80/81**: 120.
- [15] Wang L, Angert N, Trautmann C, *et al.* Sci Technol, 1995, **9**: 1 523.
- [16] Paul Amitesh, Gupta A, Chaudhari S M, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1999, **B156**: 158.
- [17] Jaouen C, Michel A, Pacaud J, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1999, **B148**: 176.
- [18] Srivastava S K, Kumar Ravi, Gupta A, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2006, **B243**: 304.
- [19] Teillet J, Richomme F, Fnidiki A. Phys Rev, 1997, **B55**: 11 560.
- [20] Juraszek J, Fnidiki A, Teillet J, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1998, **B146**: 244.
- [21] Kopcewicz M, Jagielski J, Grabias A, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1997, **B127/128**: 141.
- [22] Li Z C, Li Z F, Liu B X. J Phys: Condens Matter, 2001, **13**: L367.
- [23] Yang G W, Lai W S, Lin C, *et al.* J Appl Phys, 2000, **87**: 7 232.
- [24] Alejandro C S, Manuel M, Cheang-Wong J C, *et al.* Mat Sci Eng, 2003, **B100**: 297.
- [25] Johnson W L, Cheng Y T, Rossum M V, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1985, **B7/8**: 657.
- [26] Cheng Yang-tse. Mater Sci Eng, R: Reports, 1990, **5**: 45.
- [27] Wang Z G, Dufour C, Paumier E, *et al.* J Phys: Condensed Matter, 1994, **6**: 6 733.
- [28] Wang Z G, Dufour C, Euphrasie S, *et al.* Nucl Instr and Meth,

2003, B209: 194.

B67: 155 414.

[29] Mieskes H D, Assmann W, Grüner F, *et al.* Phys Rev, 2005,

Behavior of Atom-diffusion at Metal/Metal Interface in Reactor Structural Materials Simulated Using Energetic Ion Irradiations *

WEI Kong-fang^{1,2}, WANG Zhi-guang¹(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Atom diffusion at metal/metal interfaces is very important for property of reactor structural materials, which can be simulated by using energetic ion irradiations. The present situation of experimental studies on atom diffusion at metal/metal interfaces induced by energetic ion irradiations is reviewed. The influence of experimental parameters such as the irradiation dose, irradiation temperature, electronic energy loss, nuclear energy loss and the interface structure on the intermixing is emphatically introduced. In addition, the possible mechanisms of metal/metal intermixing are also briefly described.

Key words: irradiation dose; irradiation temperature; electronic energy loss; nuclear energy loss; metal/metal intermixing; atom diffusion

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholar (10125522)