

文章编号: 1007-4627(2015)S1-0069-05

核材料辐照损伤协同效应的研究

张艳文, 王 绪, 唐美雄, 赵子强

(北京大学重离子物理研究所核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871)

摘要: 通过拉曼光谱、沟道背散射、原子力显微镜、透射电子显微镜、红外光谱等一系列测试手段对 ZrO_2 , SiC 和 ODS 钢三种核材料的多束辐照行为进行表征, 研究离子束的协同效应对核材料辐照损伤的影响。 ZrO_2 双束辐照肿胀和损伤是两个单束辐照的线性叠加, SiC 双束同时辐照的拉曼光谱比双束先后辐照有更大的主峰半高宽的变化, ODS 钢的三束辐照有最大的肿胀和硬化。综合分析得出双束同时辐照比先后辐照具有更明显的协同效应, 三束辐照 ODS 钢的损伤最严重, 比三个单束损伤之和大, Si 离子与 He, H 的协同效应最明显。多束辐照能较好地模拟实际反应堆中的辐照环境。这些研究结果对于核材料在实际反应堆中的中子辐照行为具有一定的参考意义。

关键词: 核材料; 多束辐照; 协同效应; 辐照损伤

中图分类号: TL341 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.S1.69

1 引言

核材料面临比较复杂的工作环境, 一方面承受着高能离子 (keV) 如氦、氢及氘的同位素的辐照, 导致表面溅射和轻原子的表面注入; 另一方面由于高能中子 (14 MeV) 的嬗变核反应引起核材料内部格点间隙中存在大量的嬗变原子如氢和氦原子等。用中子辐照核材料研究辐照性能的变化需要在核反应堆堆芯中进行, 整个辐照及辐照性能测试需要较长的时间周期。用加速器产生的离子束辐照可以模拟反应堆的中子辐照对材料产生的辐照损伤。带电粒子加速器的广泛应用是为了快速获得材料抗辐射性和物理性质变化的信息。几乎所有已知的辐照效应和影响这些效应的物理细节都可以通过很好的控制实验条件对带电粒子束的辐照结果进行重复和检验。加速器产生带电粒子具有较高的损伤率 ($10^{-2} \sim 10^{-4}$ dpa/s) 与反应堆产生的损伤率 ($10^{-6} \sim 10^{-8}$ dpa/s) 相比达到相应的损伤剂量需要较短的时间。

单离子束辐照一般用重离子模拟中子产生的辐照损伤^[1-4]或者用 He 模拟核嬗变产生的 He^[5-10]。目前核材料的辐照过程多数是由新类型的加速器(双束或三束)完成的。用重离子辐照核材料来模拟反应堆中子辐照产生的缺陷, 并同时注入氢和氦离子来模拟中子辐照发生核嬗变产生的氢和氦, 可以替代核反应堆中子辐照

对材料造成的损伤情况, 并有可能揭示辐照对材料的损伤机理、辐照产生的缺陷及氢和氦的协同作用机理等物理原理。

Fe 和 He 离子的双束辐照 ODS 钢的实验表明 He 离子的辐照量在 260 appm 就可产生明显的 He 泡^[11], 而单束 He 离子辐照产生起泡现象的 He 辐照剂量 (约 3 000 appm) 要远高于双束的 He 值^[12]。在高剂量的 H 和 He 离子的双束辐照下^[13]损伤的产生与 He 发生相互作用 He 泡密度增加直径减小。Zhang 等^[14]发现到达相当的肿胀量下双束辐照与中子辐照的 appm/dpa 比值最接近, 单束惰性气体 Ne 原子辐照或者 He 原子辐照需要更高的 appm/dpa。这些现象都表明损伤与 He 之间存在相互协同的效应。在三束辐照下^[15]协同效应对辐照硬化也有较为明显的影响, 在不考虑空位与位错复合的情况下随着 He 含量的增加硬度增加延展性降低, 点位错和位错环的束密度随着移位损伤的增加而增加。Fe-Cr 合金在三束辐照下有最大的肿胀而且 He 和 H 的双束辐照肿胀比单束都要大^[16]。研究表明 He 对空位的形核非常重要^[17-18]。双束辐照 ZrO_2 单晶的情况与 ODS 钢表现出明显的区别, Ou 等^[19]发现 Zr+He 双束辐照样品没有 He 泡。单束辐照 He 样品有 He 泡, 由于低剂量 He 辐照不产生空位缺陷 He 聚集在间隙位形成 He 泡。双束同时辐照下, He 原子获得活化能而逸出

收稿日期: 2014-11-12; 修改日期: 2015-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91226202); 国家重点基础研究发展计划项目(973计划)(2010CB832904, 2010CB832902)

作者简介: 张艳文(1986-), 男, 河北保定人, 助理研究员, 博士, 从事材料辐照效应的研究; E-mail: zhangyanwen415@163.com

通信作者: 赵子强, E-mail: zqzhao@pku.edu.cn.

空位的效应明显比 He 与空位的形核作用强。二者是相互竞争的机制。

核材料在实际反应堆中受到辐照损伤和核嬗变产生的 He 影响,其协同效应影响辐照损伤和肿胀。探索高效可靠的实验方法并深入研究先进核能系统中材料结构与性能演化规律与机制成为迫切需要解决的问题。

2 实验

选取三种不同类型的核材料: ODS 钢, 单晶 SiC, Y_2O_3 稳定型单晶 ZrO_2 。用北京大学重离子研究所 2×6 MV 串列加速器, 4.5 MV 静电加速器产生三束或双束在室温下对材料进行辐照。所选取的粒子能量剂量等参数如表 1 所列。用维氏硬度仪测量样品硬度的变化, 透射电镜 (JEM-200CX) 观察样品形貌, 并测量样品的拉曼光谱 (JY HR800, 514 nm 激发波长)、红外光谱 (Thermo Fisher)。样品台阶高度由原子力显微镜 (Agilent 5500) 进行测试。辐照产生的损伤由背散射/沟道谱 (北京大学 2×1.7 MV 串列加速器产生 2.022 MeV He^+) 进行表征。应用 SRIM 模拟程序^[20]对入射离子的射程以及损伤分布进行模拟计算。

表 1 辐照材料、粒子、能量和相应的剂量

辐照材料	辐照粒子	能量	剂量/(ions/cm ²)
单晶 YSZ	Ar^+	300 KeV	$5 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{16}$
	He^+	100 KeV	$8 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$
单晶 SiC	Si^{3+}	18 MeV	1.7×10^{15}
	He^+	2.2 MeV	5×10^{14}
ODS 钢	Si^{4+}	21 MeV	3.4×10^{15}
	He^+	2.2 MeV	1.4×10^{14}
	H^+	3 MeV	5×10^{18}

3 结果和讨论

3.1 双束辐照单晶 ZrO_2 的肿胀和损伤

图 1(a) 为单晶 ZrO_2 的 AFM 图^[21], 在辐照过程中用锋利的刀片对 ZrO_2 表面进行部分遮挡, 辐照后在辐照区域与未辐照区域会形成明显的台阶。在同一块样品上形成 4 个不同的辐照区域分别为原始样品, 单束 He 辐照, 单束 Ar 辐照, 双束辐照。图像大小为 $50 \mu m \times 50 \mu m$, 台阶高度的误差为 ± 1 nm。图 1(b) 为与 (a) 中 3 条直线相对应的台阶图^[21]。单束或双束辐照都会使 ZrO_2 表面发生严重肿胀。由图 1(b) 可以看出双束辐照的台阶高度是两个单束辐照台阶高度之和。双束辐照并没有明显的协同作用产生。观测到的肿胀来源于沿着离子的入射方向。垂直于离子入射方向的肿胀很小可以忽略, 这是离子辐照的各向异性引起的。样品表

面没有观测到气泡或剥落现象。引起肿胀的原因有以下几点: 首先, 离子注入引起 ZrO_2 密度的变化, 从而产生肿胀; 其次肿胀与离子辐照产生的弗兰克对有关, 肿胀随着弗兰克对的增加而增加, 当弗兰克对形成位错环和空洞时, 肿胀出现非线性效应。除此之外, 材料表面的溅射表面的碳污染等都会影响台阶高度的测量。Zang 等^[22]也发现在室温辐照下台阶的高度与离子辐照的剂量呈线性关系。

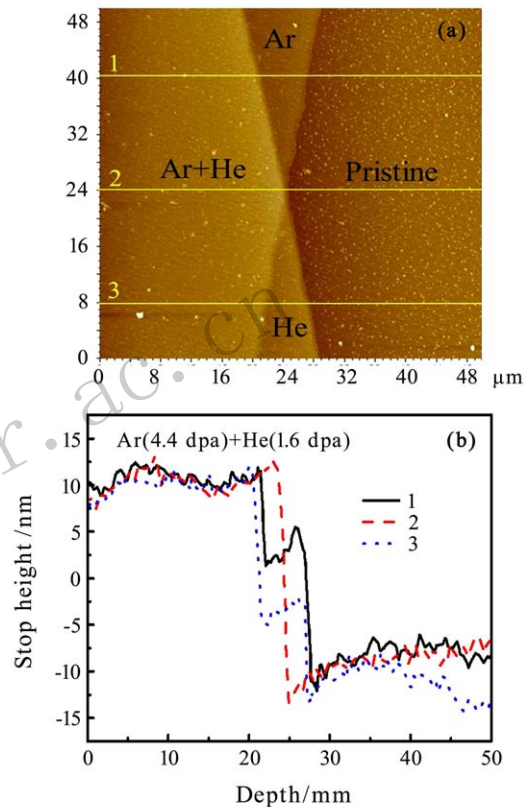


图 1 (在线彩图) 双束辐照 ZrO_2 的 AFM 图

图 2 为 ZrO_2 双束辐照的 RBS/C 谱和 SRIM 计算得到的谱^[21]。RBS, TEM 和 SRIM 计算双束辐照形成的损伤分布均一致。说明协同作用不会对损伤的位置产生影响。双束辐照的损伤与两束单束辐照损伤之和基本相同, 这也说明双束辐照 ZrO_2 基本没有协同作用的影响。在 TEM 图 $0 \sim 100$ nm 范围出现损伤耗尽层, 可能这部分损伤都移向表面位置。SRIM 计算得到的最大损伤位置在 200 nm 这与 RBS 和 TEM 的结果一致。Ou 等^[19]也发现了类似的现象。RBS 和 SRIM 计算得到的损伤峰的范围略有不同。在 $0 \sim 100$ nm RBS 测得的损伤范围小于 SRIM 计算, 这可能由于损伤耗尽层的影响。在 $500 \sim 600$ nm 范围 RBS 测得的损伤范围大于 SRIM 计算而且有较长的拖尾, 这可能由于 RBS 解谱程序的误差引起的。

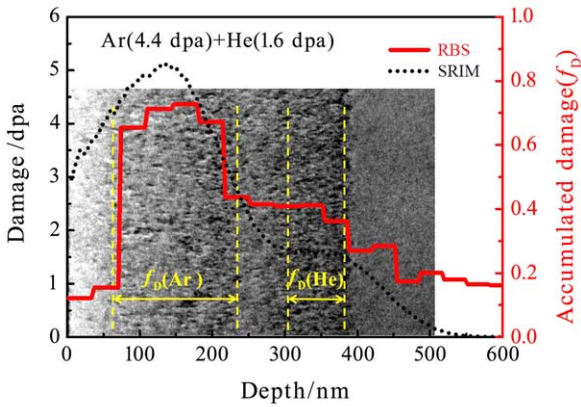


图 2 (在线彩图) 双束辐照ZrO₂的RBS, TEM和SRIM计算得到的的损伤分布

3.2 双束辐照SiC的辐照损伤

图3(a)为原始和辐照SiC的一阶拉曼光谱^[23], 767, 788, 970分别为6H-SiC的三个主峰^[24]。图3(b)为原始和辐照SiC的二阶拉曼光谱^[23], 二阶拉曼

峰的出现说明原始SiC有较高的晶体质量。辐照分为单束Si³⁺ 单束He⁺, 先后辐照Si³⁺+He⁺ 和同时辐照Si³⁺& He⁺。图3(b)标出了Si-Si, C-C, Si-O振动。Menzel等^[25]提出SiC的辐照损伤程度可以由总体无序度1-A_{norm}来进行表征。表2为不同辐照类型样品的总体无序度。Si³⁺& He⁺的总体无序度比Si³⁺+He⁺要大, 这说明同时辐照的协同效应比先后辐照能产生更多的损伤。He不溶于SiC, 而且同时辐照He能与空位结合使C或者Si的空位趋于稳定从而减少空位的复合。因此同时辐照能产生更大的损伤。然而同时辐照和先后辐照产生的总体无序度都比两个单束的线性相加要小。这可能是由于双束辐照能产生更多的热效应从而使缺陷复合。对于4 MeV Au在室温下辐照SiC的有相似的损伤情况^[26]。对于单束Si辐照的SiC仍有微弱的单晶信号的出现, 这可能由于拉曼信号是损伤区和未损伤区的叠加^[27]。

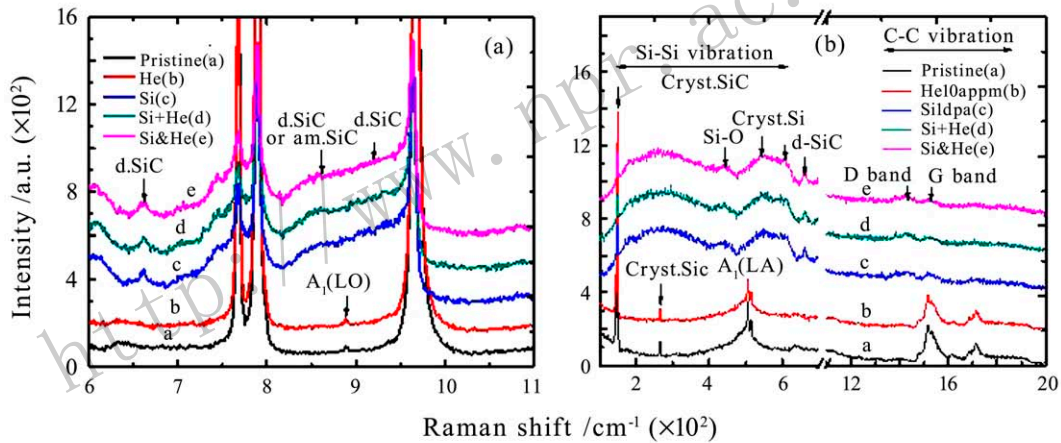


图 3 (在线彩图) 双束辐照SiC的拉曼光谱

表 2 不同辐照类型SiC的总体无序度

样品	总体无序度
He ⁺	0.138 ± 0.024
Si ³⁺	0.778 ± 0.023
Si ³⁺ +He ⁺	0.804 ± 0.031
Si ³⁺ & He ⁺	0.832 ± 0.026

图4为原始和辐照SiC的傅里叶变换反射光谱^[23]。798和970为原始样品的特征峰, He离子辐照后光谱出现干涉震荡, 这与Hobert等^[28]的研究一致, 该干涉震荡是由较弱的辐照损伤层引起的。图4(c)相比图4(b)有较强的干涉震荡, 是由于Si的辐照损伤更大。干涉震荡的数量反映了辐照损伤的位置和范围。同时辐照比先后辐照能产生更大范围的损伤, 这与拉曼研究的结果一

致。复合介电常数模型对这种红外反射率进行了详细的描述^[29-30]。

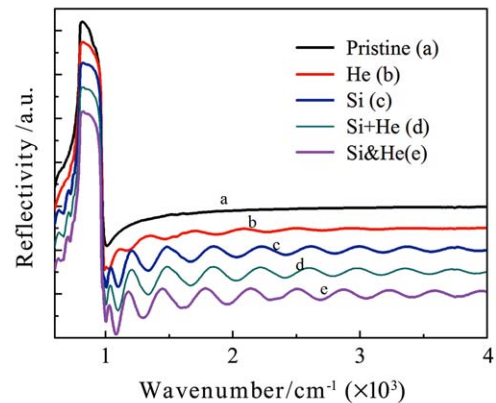


图 4 (在线彩图) 双束辐照SiC的傅里叶变换反射光谱

3.3 三束辐照 ODS 钢的肿胀和硬化

Si, He, H 三束对 ODS 钢进行辐照, 其中重离子 Si 和质子辐照用来产生损伤, He 辐照用来模拟核嬗变产生的 He。图 5(a) 为 ODS 钢辐照肿胀的数据图^[31], 单束 He 或 H 辐照并没有明显的肿胀, 图 5(a) 的插图表明三束辐照比单束重离子或双束有更明显的肿胀。Tanaka 等^[16]发现三束辐照 ODS 钢只有较小的肿胀约 0.01%, 与我们的结果 (2%~3%) 相差较大。该差异的主要原因是我们的三束辐照实验注入了较大剂量的 H 离子。H 离子在三束辐照中对空洞的长大起主要作用^[16]。重离子的辐照主要产生空位和移位原子, He 离子对空位的形核起主要作用, 大剂量的 H 离子辐照既可以产生多余的空位又可以促进空洞的进一步生长。三束辐照下空位, He 与 H 之间的协同作用对辐照肿胀有更

为明显的影响。12Cr 与 18Cr ODS 都有不同程度的肿胀产生说明协同效应对 ODS 钢是一种普遍的现象, 并且肿胀程度与 Cr 含量有关。图 5(b) 为 ODS 钢辐照前后维氏硬度的变化。单束 He 离子辐照没有明显的硬化现象, Hunn 等^[32]发现 He 离子辐照硬化与辐照剂量密切相关, 当 He 的损伤在 0.01 dpa 以下时, He 离子辐照产生的硬化现象并不明显, 这与我们的结果 (0.003 dpa He) 一致。ODS 的 TEM 结果^[33]表明辐照硬化主要由辐照产生的位错环 (290 °C) 以及辐照析出相 (400 °C) 引起, 单束 H 和单束 Si 辐照均能产生移位原子造成位错, 因此单束 H 和单束 Si 辐照均出现硬化现象。He+H 双束辐照比单束 H 辐照硬化明显可能由于 He 对 H 产生的位错移动有一定阻碍作用, 从而增强辐照硬化。三束辐照 ODS 钢的硬度增加最大, 这可能是由三束离子之间的协同效应造成的。

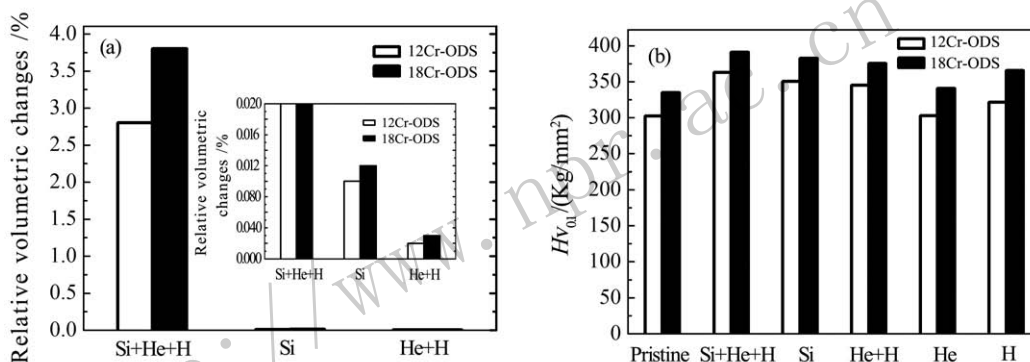


图 5 三束辐照 ODS 钢的肿胀和硬化

4 总结

对反应堆候选核材料 ODS 钢, 单晶 SiC 和 Y₂O₃ 稳定型 ZrO₂ 进行不同种类的多束辐照实验, 研究协同效应对核材料的影响。双束先后辐照 ZrO₂ 没有明显的协同效应, Si 和 He 同时辐照 SiC 比先后辐照能产生更大的损伤。He 能稳定地与空位等损伤结合, 同时双束辐照的过热效应也会令更多的缺陷与间隙原子复合。对 ODS 钢进行力学性能和肿胀的测量, 发现材料有辐照硬化和辐照肿胀的现象, 其中三束辐照下材料肿胀硬化最大, 多束会比单束辐照造成更为严重的损伤。三束辐照的 Si 离子与 He 和 H 具有最明显的协同作用。

参考文献:

- [1] DEBELLE A, THOMÉ L, BOULLE A, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2012, **277**: 14.
- [2] MOLL S, DEBELLE A, THOMÉ L, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2012, **286**: 169
- [3] JAGIELSKI J, THOMÉ L. Appl Phys A, 2009, **97**: 147.
- [4] JIANG W, ZHANG Y, WEBERW J. Phys Rev B, 2004, **70**: 165208.
- [5] YANG Tengfei, HUANG Xuejun, GAO Yuan, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2012, **420**: 430.
- [6] KURI G, DÖELI M, GAVILLET D. Nucl Instr Meth B, 2006, **24**: 445.
- [7] WISS TAG, HIERNAUT J P, DAMENP M G, *et al.* Journal of Nuclear Materials 2006, **352**: 202
- [8] SASASE M, ITO Y, ASU D Y, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2003, **209**: 179.
- [9] CHEN J, JUNG P, TRINKAUS H. Phys Rev B, 2000, **61**: 12923.
- [10] OLIVIERO I E, BEAUFORT M F, BARBOT J F. Appl Phys, 2003, **93**: 231.
- [11] KIM I S, HUNN J D, HASHIMOTO N, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2000, **280**: 264.
- [12] CHEN J, JUNG P, HOFFELNER W, *et al.* Acta Materialia, 2008, **56**: 250.
- [13] MURASE Y, NAGAKAWA J, YAMAMOTO N, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 1998, **255**: 34.

- [14] ZHANG Chonghong, JANG J, KIMM C, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2008, **375**: 185
- [15] LEE H, HUNN J D, HASHIMOTO N, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2000, **278**: 266.
- [16] TANAKA T, OKA K, OHNUKI S, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2004, **329**: 294.
- [17] YUTANI K, KISHIMOTO H, KASADA R. Journal of Nuclear Materials, 2007, **367**: 423
- [18] KISHIMOTO H, YUTANI K, KASADA R, *et al.* Fusion Eng Des, 2006, **81**: 1045.
- [19] OU Xin, KOGLER R, ZHOU Hongbo, *et al.* Phys Rev B, 2012, **86**: 224103.
- [20] ZIEGLER J F, BIRSACK J P, LITTMARK U The Stopping and Range of Ions in Solids/[EB/OL]. [2012-06-15]. <http://www.srim.org>.
- [21] ZHANG Yanwen, WANG Xu, LIU Shiyi, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2015, **342**: 52.
- [22] ZANG Hang, GUO Daxi, SHEN Tielong, *et al.* Journal of Nuclear Materials 2013, **433**: 378.
- [23] WANG Xu, ZHANG Yanwen, LIU Shiyi, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2014, **319**: 55.
- [24] FELDMAND W, PARKER J H, CHOYKEW J, *et al.* Phys Rev 1968, **170**: 698.
- [25] MENZEL R, GARTNER K, WESCH W, *et al.* J Appl Phys 2000, **88**: 5658.
- [26] SORIEUL S, COSTANTINI J M, GOSMAIN O L, *et al.* J Phys: Cond Matter, 2006, **18**: 5235.
- [27] CHAABANEH N, DEBELLE A, SATTONNAY G, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2012, **286**: 108.
- [28] HOBERT H, DUNKEN H, MENZEL R, *et al.* J Non-Cryst Solids, 1997, **220**: 187.
- [29] HOLMR T, GIBSON J W, PALIKE E D J. Appl Phys 1977, **48**: 212.
- [30] HOBERT H, DUNKEN H, SEIFERT F, *et al.* Nucl Instr Meth B, 1997, **129**: 244.
- [31] ZHANG Yanwen, QIAN Xi, WANG Xu, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2013, **298**: 35.
- [32] HUNN J D, LEE H, BYUNT S, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2000, **282**: 131.
- [33] CHOH S, KASADA R, KIMURA A. Journal of Nuclear Materials, 2007, **367-370**: 239.

Synergy Effect Study of Radiation Damage in Nuclear Materials

ZHANG Yanwen, WANG Xu, TANG Meixiong, ZHAO Ziqiang

(State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In order to research the synergistic effect of radiation damage in nuclear materials, multi-ion beam irradiation behavior of ZrO₂, SiC and ODS steels was characterized by Raman spectroscopy, Rutherford backscattering spectrometry/channeling, atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and infrared spectroscopy. Irradiation swelling and damage of ZrO₂ by dual ion beam were a linear superposition of two single ion beam irradiation, Raman spectra of SiC irradiated by dual ion beam simultaneously had greater peak width at half maximum than that of sequential irradiation. The ODS steels co-irradiated by three-beam (Si, He, H ions) induced the biggest swelling and hardening. Dual ion beam irradiation simultaneously induced a more significant synergistic effect than successively irradiation, multi-ion beam irradiation on ODS steel and SiC appeared a synergistic effect, the irradiation damage of ODS steels by multi-ion beam was more serious than the sum of single beam, the synergistic effects of three-beam (Si, He and H ions) were most obvious. Multi-ion beam irradiation could be used to simulate actual reactor irradiation environment. These results have some reference value for neutron irradiation behavior of nuclear material in the actual reactors.

Key words: nuclear material; multi-ion beam irradiation; synergy effect; irradiation damage

Received date: 12 Nov. 2014; Revised date: 24 Mar. 2015

Foundation item: Natural Science Foundation of China (91226202); National Basic Research Program of China(973 Program) (2010CB832904, 2010CB832902)

Corresponding author: ZHAO Ziqiang, E-mail: zqzhao@pku.edu.cn.