

注氘纯钒中位错环的原位观察

Evolution of Dislocation Loops in Deuterium-ion Implanted Vanadium Under Electron Irradiation

姜少宁¹, 万发荣¹, 李顺兴¹, 龙毅¹, 刘平平¹, 大貫惣明²

(1 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 北海道大学 工学研究院, 札幌 0608628)

JIANG Shao-ning¹, WAN Fa-rong¹, LI Shun-xing¹,

LONG Yi¹, LIU Ping-ping¹, OHNUKI Somei²

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan)

摘要: 研究了室温注氘纯钒在电子辐照下位错环的变化。纯钒室温注氘后分别在 500, 550℃ 通过超高压透射电子显微镜 (HVEM) 观察分析了在电子辐照下的微观结构变化。结果表明: 500℃ 电子辐照时, 位错环没有明显的变化; 在 550℃ 时效后形成的位错环尺寸比 500℃ 略有增加, 在 550℃ 继续进行电子辐照, 位错环在尺寸和密度上同样没有变化。与纯铁相比, 纯钒中的缺陷团簇在辐照下的稳定性更高。

关键词: 纯钒; 注氘; 位错环

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.02.011

中图分类号: TL67 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)02-0055-05

Abstract: The evolution of dislocation loops in deuterium-ion implanted pure vanadium under electron irradiation was investigated. Pure vanadium implanted by deuterium ions at room temperature was irradiated by electrons using High Voltage Electron Microscope (HVEM) at 500℃ and 550℃, respectively. Under electron irradiation at 500℃ the dislocation loops remained essentially the same size. The size of dislocation loops formed by aging at 550℃ was a little larger than that formed by aging at 500℃. However, the dislocation loops also showed no change under electron irradiation at 550℃. Vanadium has greater stability of defect clusters under irradiation than iron.

Key words: vanadium; deuterium implantation; dislocation loop

钒合金对将来聚变堆和快中子增殖反应堆的发展至关重要。它具有优良的高温力学性能, 与冷却剂和增殖剂具有良好的相容性, 在 14MeV 的中子辐照环境中具有明显的低活化特性^[1]。这些优异的性能使其成为核聚变反应堆结构材料的比较理想的候选材料。当年, ITER 第一任所长 Paul-Henri Rebut 推崇的所谓“大型 ITER”就考虑采用钒合金作为结构材料。

作为核聚变堆结构材料所面临的主要问题, 除了中子辐照产生的晶体缺陷外, 还存在氢及其同位素的影响。了解这些气体原子对材料辐照损伤的行为对研究开发核聚变堆结构材料十分重要。高中子通量下的材料辐照实验难度很大, 因而作为模拟辐照实验, 可以借助于电子辐照技术^[2]。利用超高压透射电子显微镜

对材料的薄区进行电子辐照时, 由于离位损伤, 能够产生 Frenkel 点缺陷对。在电子辐照下, 这些点缺陷与缺陷团簇相互作用, 从而有可能了解缺陷团簇的性质^[3]。另外, 超高压透射电子显微镜下数小时的电子辐照剂量, 可以达到核反应堆中中子辐照数月的原子损伤量^[4]。利用超高压透射电子显微镜还可以进行原位观察, 从而可以对缺陷团簇的形成过程有更多的理解。

近年来, 在体心立方金属中, 对铁等的辐照研究比较多^[5, 6], 但对同样体心立方结构的钒的研究较少。本工作采用离子加速器对纯钒进行氘离子注入, 随后采用超高压透射电子显微镜进行电子辐照并原位观察, 研究辐照过程中纯钒的微观结构的变化。

1 实验材料及方法

树枝状的纯钒(纯度为 99.91%)通过真空电弧炉熔炼成约 10g 的纽扣锭。利用电火花方法将纽扣锭切割成片状后,机械预磨至 70μm 厚并冲成 φ3mm 的圆片。将圆片封入真空石英管进行热处理(1273K/2h)。最后利用电解双喷方法制成透射电镜用试样,双喷液为甲醇:硫酸:乙二醇丁醚=5:1:1。

首先对透射电镜用纯钒试样进行氘离子注入实验,氘离子注入实验在 LC-4 型高能离子注入机上进行。注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$,加速电压为 58keV,注入温度为室温,真空度为 $4.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。

氘离子注入之后,将样品装入 JEOL-1300 型超高压透射电子显微镜中,在高温下(500℃和 550℃)进行时效 1h,即在关闭超高压透射电镜的电子束流的状态

下保持 1h,然后在该温度下进行电子辐照。电子加速电压为 1250kV,损伤速率为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$ 。

2 实验结果

图 1 为氘离子注入前后纯钒的微观结构。氘离子注入前,基本没有缺陷。为与后续实验一致,在透射电镜中选取厚度在 500nm 处的薄区重点观察。从图 2(缺陷与氘离子的分布)中也可以看出,该厚度也是缺陷分布比较集中的区域。室温注氘后,同样厚度的薄区里出现了许多小的缺陷,这些缺陷一般为很小的位错环,尺寸处于原子大小的数量级($<2\text{nm}$)^[7],表征为高密度的黑斑,部分缺陷还相互纠结在一起,因为缺陷太小,而其衍射衬度又很强烈,因而难以揭示它的结构^[8]。

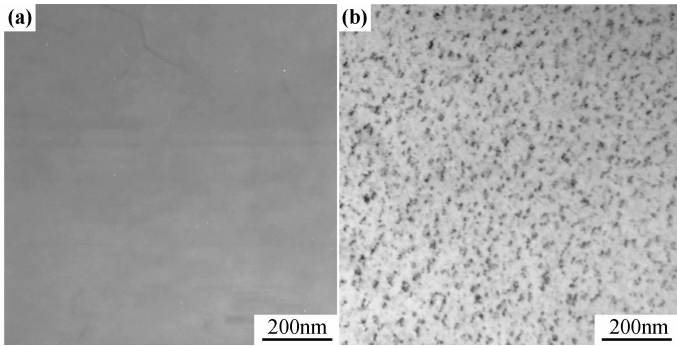


图 1 室温注氘前后纯钒的微观结构 (a)注氘前;(b)注氘后
Fig. 1 Microstructure of pure vanadium before and after deuterium implanted
(a) before deuterium implantation; (b) after deuterium implantation

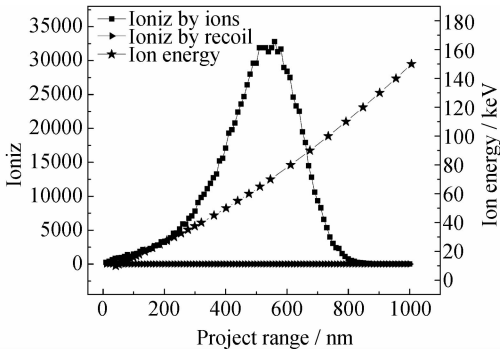


图 2 氘离子在钒中的缺陷分布图(加速电压 58keV)
Fig. 2 Defect distribution of deuterium ions implanted in vanadium (accelerating voltage 58keV)

氘离子注入时的辐照损伤的产生和聚集可以分为两个阶段^[9]。在产生阶段,辐照氘离子以弹性碰撞的形式将动能转化到晶格原子,由此产生初级碰撞及级联碰撞,在皮秒量级的时间内,产生了作为初级损伤的

点缺陷或缺陷簇。点缺陷(空位和间隙原子)中的大部分会因复合在一起而消失。而点缺陷在之后的时间内发生迁移,相互聚集而形成更大的缺陷团簇如位错环等,即图 1(b)中氘离子注入后的形貌所示。这些迁移的点缺陷将导致一系列材料性能的劣化,如肿胀、脆化等。

对于体心立方金属来说,间隙原子的迁移能非常低^[10],缺陷团簇的形核快,在透镜下难以捕捉到形核的过程,能观察到的只是团簇的长大过程。因此图 1 中氘离子注入后的缺陷团簇实际是一些小的位错环^[11]。低温下(室温到 300℃),这些位错环稳定地存在于试样中。由于新的缺陷的形成和现存缺陷的消失达到平衡,因此缺陷的尺寸和密度比较稳定;随着时效温度的升高(300℃到 700℃),这些缺陷团簇又会因相互结合而长大,从而缺陷的密度降低,尺寸增大^[12]。

因此室温氘离子注入后,如果对试样进行高温时

效,可以使这些小的位错环长成较大的位错环,有利于之后的分析观察。随着时效温度的增加,离子注入时形成的这些缺陷团簇将进一步相互聚集,形成更大尺寸

的位错环。与此同时,位错环的数密度降低^[13],如图3(a),4(a),5(a)所示(尚未开始电子辐照,只有时效影响)。

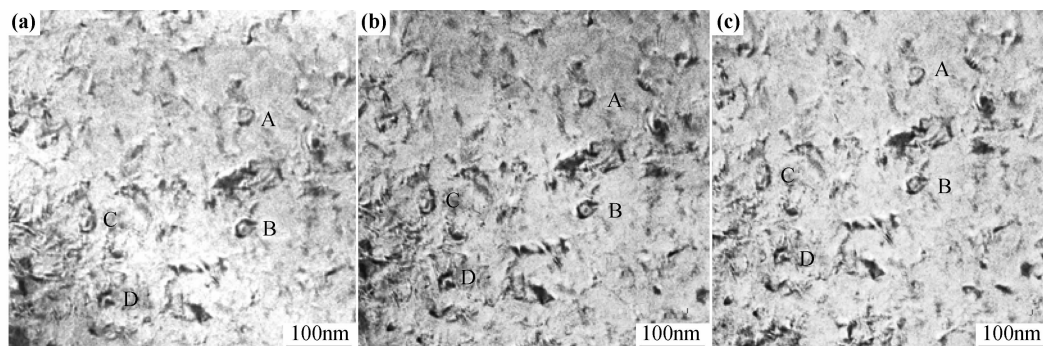


图3 纯钒在500℃电子辐照下的微观结构变化 (a)0dpa;(b)0.16dpa;(c)0.40dpa

Fig. 3 Evolution of microstructure of vanadium under electron irradiation at 500℃ (a)0dpa;(b)0.16dpa;(c)0.40dpa

图3表示室温注氙纯钒500℃时效后进行电子辐照的结果。经过500℃时效后,位错环的密度降低,尺寸增大(如图3(a)所示),直径约20nm(如图中ABCD所指位错环)。在电子辐照下,随着辐照剂量的增加(如图3(b),(c)所示),位错环的尺寸没有明显的变化。

根据相关报道^[14],纯钒低温辐照后,在500℃或更高温度时效后,团簇溶解成位错环,采用inside-outside^[15,16]方法分析表明,高温时效形成的是间隙环。因此,本研究中形成的位错环为间隙环。

值得注意的是,相同条件下室温注氙纯铁的电子辐照下的微观结构变化(如图4所示)与纯钒有很大不

同。室温注氙纯铁经500℃时效后,纯铁中形成的位错环尺寸更大。该条件下纯钒中的位错环平均尺寸为20nm,而纯铁中的位错环平均尺寸为120nm。随着电子辐照剂量的增大,这些位错环不断缩小。分析表明,纯铁中的位错环为空位环^[17],500℃下氙与空位复合体开始移动,形成空位型位错环。这些空位型位错环吸收电子辐照产生的间隙原子而逐渐缩小^[18]。同样的辐照剂量下(0.4dpa),纯铁的微观结构变化很大,而纯钒中的缺陷则比较稳定。钒与铁的这种辐照缺陷行为的差异,有可能对两种材料的抗辐照损伤性能带来不同的影响,值得进一步关注。

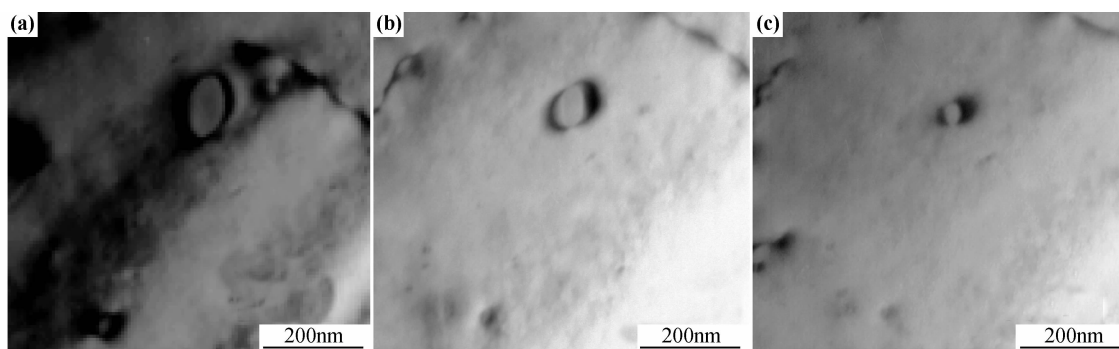


图4 纯铁在500℃电子辐照下的微观结构变化 (a)0dpa;(b)0.32dpa;(c)0.42dpa

Fig. 4 Evolution of microstructure of vanadium under electron irradiation at 500℃ (a)0dpa;(b)0.32dpa;(c)0.42dpa

将室温注氙的纯钒样品的时效温度升至550℃,同样进行电子辐照并原位观察,其结果如图5所示。

550℃时效1h后,纯钒中形成的位错环尺寸(30nm)比500℃时效形成的略大一些。但直至1.2dpa的电子辐照剂量(如图5(b)所示),位错环仍然没有明显的变化。在1.2dpa的辐照剂量下,只有

少量间隙团与辐照产生的缺陷相互作用^[19],纯钒中的位错环形貌不变。继续提高辐照剂量达2.28dpa(如图5(c)所示),是其他文献中^[13]电子辐照剂量(0.5dpa)的数倍,其中的位错环变化仍然不明显。对图5(c)中黑色区域进行了能谱分析,结果如表1所示。

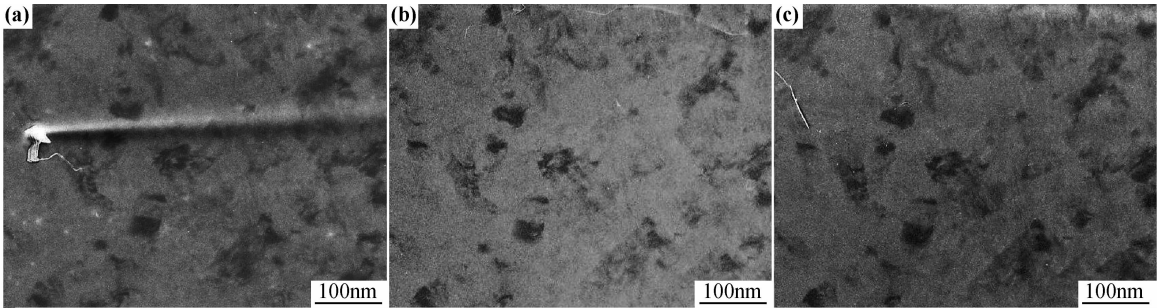


图5 纯钒在 550℃电子辐照下的微观结构变化
(a)0dpa;(b)1.2dpa;(c)2.28dpa

Fig. 5 Evolution of microstructure of vanadium under electron irradiation at 550℃
(a)0dpa;(b)1.2dpa;(c)2.28dpa

表 1 电子辐照后纯钒的成分

Table 1 Compositions of pure vanadium irradiated by electron

| Element | V | C |
|-------------------|-------|------|
| Mass fraction / % | 92.81 | 7.18 |

由于实验条件的限制,600℃的电子辐照未能完成。值得指出的是,注氘纯铁在该温度下电子辐照如此大的剂量,能够观察位错环消失的现象^[20]。

3 分析讨论

纯钒与纯铁辐照缺陷行为的差异,可以通过两种金属中点缺陷(间隙原子和空位)的形成能及迁移能的不同来分析。纯钒中间隙原子及空位的形成能均高于纯铁中间隙原子和空位的形成能^[21,22],这说明纯铁中缺陷团簇的形核相对较快,但缺陷团簇形核的时间一般为皮秒级,因此两种金属中缺陷团簇形核的过程无法在透镜下观察,但可以通过电子辐照的方式原位观察到缺陷团簇的变化过程。电子辐照可以产生同等数量的间隙原子和空位,间隙原子的迁移能总是高于空位的迁移能,因此,缺陷团簇的变化主要是通过吸收移动速率较快的间隙原子而发生^[10],而纯钒中间隙原子的迁移能相对纯铁中间隙原子来说较高。因此,纯钒中的缺陷团簇比纯铁中的缺陷团簇相对稳定。

纯钒经室温氘离子注入后,在高温时效形成的是间隙型位错环;而相同条件下纯铁则形成空位型位错环。根据分子动力学模拟分析表明^[23],在纯钒中,间隙原子在缺陷团簇的比率远比纯铁中间隙原子在缺陷团簇的比率多^[24],钒中缺陷团簇的密度比铁中高三个数量级,这个结果会导致缺陷团簇的性质不同。

在高放大倍数透镜下定量分析纯钒中缺陷簇的直径和数密度,薄区的厚度为 250nm(根据厚度消光规律及缺陷分布图),结果如表 2 所示。尽管缺陷簇的数密度随时效温度的升高而迅速降低,但是相比其他辐照的体心立方金属来说,纯钒中由于辐照引起的缺陷簇比预想中稳定得多。例如钨的辐照研究表明^[11],在 0.35 T_m (1043℃)辐照时效 1h,团簇的数密度由 $10^{17}/\text{cm}^3$ 降到 $3.5\times10^{13}/\text{cm}^3$,而纯钒在 0.35 T_m (500℃)时效时数密度只降低到 $8\times10^{14}/\text{cm}^3$ 。实际上,纯钒中低于 10^{14} 的团簇的数密度很难达到,除非时效温度达到绝对熔点的一半,而这样的温度足以完全消除材料中辐照引起的缺陷簇。

表 2 时效产生的缺陷簇尺寸与数密度

Table 2 Size and number density of defects produced by aging

| Aging temperature/℃ | T/T_m | Mean size/nm | Mean number density cluster/ cm^3 |
|---------------------|---------|--------------|--|
| 20 | 0.14 | — | $10^{16}\text{-}10^{17}$ |
| 500 | 0.35 | 20 | 8×10^{14} |
| 550 | 0.38 | 30 | 5×10^{14} |

有分析认为^[25]电子辐照过程中纯钒团簇中意想不到的热稳定性是由于极微量杂质与钒以及位错环的相互作用。这些杂质被推测为钒碳^[15,26](碳在实验用纯钒中的含量为 58×10^{-6}),时效时它们可能在大的位错环旁边偏聚,从而可以阻碍位错环吸收电子辐照时产生的点缺陷。电子辐照后纯钒的能谱分析(见表 1)也进一步验证了钒碳的存在。同时由于纯钒中杂质与缺陷的密切相关,在大部分钒合金中,这种辐照缺陷的稳定性可能是一个表示杂质存在的特征。有关这一特征的猜测可能需要利用更高纯度的钒试样来进行试验。

4 结论

(1)室温注氙后的纯钒在 500℃时效,形成尺寸约 20nm 的间隙型位错环。在电子辐照下,间隙型位错环没有明显变化;而同等条件下的纯铁则形成了空位型位错环,尺寸较大,且辐照后空位型位错环尺寸逐渐缩小。

(2)室温注氙后的纯钒在 550℃时效,形成的间隙型位错环的尺寸比 500℃时效形成的间隙型位错环稍大,电子辐照后在尺寸及密度上没有变化;而纯铁在该温度电子辐照产生大量的空洞。

(3)对于缺陷团簇在辐照下的稳定性来说,钒优于铁。

参考文献

- [1] CHUNG H M, LOOMIS B A, SMITH D L. Development and testing of vanadium alloys for fusion applications[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, 239(1): 139—156.
- [2] WOLFENDEN A. Observations on electron irradiation damage in vanadium[J]. *Micron*, 1976, (7): 55—66.
- [3] 万发荣. 金属材料的辐照损伤[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [4] KIRITANI M. The need for improved temperature control during reactor irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1988, 160(1): 135—141.
- [5] SUGANO R, MORISHITA K, IWAKIRI H, et al. Effects of dislocation on thermal helium desorption from iron and ferritic steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307—311(2): 941—945.
- [6] CAUSEY R, WILSON K, VENHAUS T, et al. Tritium retention in tungsten exposed to intense fluxes of 100eV tritons[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 266—269(3): 467—471.
- [7] GARY S W. Fundamentals of Radiation Materials Science[M]. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [8] 郁金南. 材料辐照效应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] ALONSO E, CATURLA M J, DÍAZ DE LA RUBIA T. Simulation of damage production and accumulation in vanadium[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 276(1—3): 221—229.
- [10] JOHNSON R A. Interstitial and vacancies in iron[J]. *Physics Review*, 1964, 134(5A): A1329—A1336.
- [11] RAU R C, LADD R L. Radiation damage in vanadium[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1969, 30(3): 297—302.
- [12] XU Q, YOSHIIET, MORI H. Point defect behavior in electrom irradiated V-4Cr-4Ti alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307—311(2): 886—890.
- [13] OCHIAI K, WATANABE H, MUROGA T. Microstructural evolution in vanadium irradiated during ion irradiation at constant and varying temperature [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 271—272(1): 376—380.
- [14] WOLFENDEN A. A rapid method of deducing the nature of irradiation induced dislocation loops[J]. *Micron*, 1978, (9): 211—214.
- [15] NITA N, IWAI T, FUKUMOTO K. Effects of temperature

change on the microstructural evolution of vanadium alloys under ion irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 283—287(2): 291—296.

- [16] CHU Y, OU Y, LEE Y S. Hydrogen-induced interaction in vanadium from first-principles calculations[J]. *Physics Review B*, 2011, 83(4): 045111-1-045111-7.
- [17] 王建伟, 尚新春, 吕国才. bcc-Fe 空位浓度对辐照损伤影响的分子动力学模拟[J]. *材料工程*, 2011, (10): 15—18.
WANG J W, SHANG X C, LU G C. Molecular dynamics simulation of vacancy concentration on irradiation cascades damage effects in bcc-Fe[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (10): 15—18.
- [18] 万发荣, 朱晓峰, 肖纪美, 等. 氢对铁中缺陷行为的影响[J]. *物理学报*, 1990, 39(7): 1093—1096.
WAN F R, ZHU X F, XIAO J MEI, et al. Effect of hydrogen on the behavior of irradiated defects in iron[J]. *Acta Physica Sinica*, 1990, 39(7): 1093—1096.
- [19] NITA N, FUKUMOTO K, KIMURA A, et al. Effect of temperature change on microstructural evolution of vanadium alloys under neutron irradiation in JMTR[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 271—272(1): 365—369.
- [20] LITTLE E A. Void-swelling in irons and ferritic steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, 87(1): 11—24.
- [21] JÖRG R, DAVID J, SROLOVITZ, et al. Point defect dynamics in bcc metals[J]. *Physics Review B*, 2005, 71(6): 064109-1-064109-12.
- [22] HAN S W. Interatomic potential for vanadium suitable for radiation damage simulation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(6): 3328—3335.
- [23] PHYTHIAN W J, STOLLER R E, FOREMAN A J E, et al. A comparison of displacement cascades in copper and iron by molecular dynamics and its application to microstructural evolution [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 223(3): 245—261.
- [24] OSETSKY Y N, BACON D J, SERRA A, et al. Atomistic study of diffusional mass transport in metals[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 276(1—3): 65—77.
- [25] KURTZ R J, ABE K, CHERNOV V M, et al. Recent progress on development of vanadium alloys for fusion[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329—333(Part A): 47—55.
- [26] WATANABE H, MUROGA T, YOSHIDA N. Effect of temperature change on vanadium alloys irradiated in HFIR[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307—311(1): 403—407.

基金项目:国家自然科学基金(51071021);国家重点基础研究发展计划基金(2011GB108002)

收稿日期:2012-05-09;**修订日期:**2012-09-18

作者简介:姜少宁(1982—),女,博士研究生,现从事辐照损伤方面的研究,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料学院(100083),E-mail: jiangshaon@163.com

通讯作者:万发荣(1955—),男,博士生导师,教授,现从事辐照损伤及记忆合金方面的研究工作,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料学院(100083),E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn