

# 时效氟化锆的氦释放及结构变化

梁建华, 彭述明, 周晓松, 丁伟, 龙兴贵

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 实验测量了氟化锆时效过程中的 $^3\text{He}$ 释放以及结构变化。实验结果表明, 面心四方结构  $\text{ZrH}_{1.801}$  相的氟化锆在  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  小于 0.27 的时效期间,  $^3\text{He}$  的释放系数处于  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  量级, 生成的  $^3\text{He}$  几乎全部被氟化物捕获。受季节温差的影响,  $^3\text{He}$  的释放系数呈波浪式变化。随  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  的增加, 氟化锆的晶胞体积经历了增大、维持恒定以及减小 3 种变化。

**关键词:** 氟化锆; 氦; X 射线衍射

中图分类号: TL99

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2010)08-0910-05

## He Release and Structure Evolution of Aging Zirconium Tritide

LIANG Jian-hua, PENG Shu-ming, ZHOU Xiao-song, DING Wei, LONG Xing-gui

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,  
Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Helium release and structure evolution of Zr tritide with fct- $\text{ZrH}_{1.801}$  phase were investigated. It proves that the  $^3\text{He}$  release fraction is between  $10^{-6}$  and  $10^{-5}$  while  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  is smaller than 0.27. The  $^3\text{He}$  generated is trapped deeply in the tritide. The release fraction varies in wave with the temperature change between summer and winter. X-ray diffraction results show that the cell volume experiences increase, invariableness and decrease with the  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  increasing.

**Key words:** zirconium tritide; helium; X-ray diffraction

氟半衰期为 12.323 a, 衰变产物为  $^3\text{He}$ 。 $^3\text{He}$  为闭合的电子壳层结构, 很难与其它物质形成化合物。 $^3\text{He}$  在氟化物中的不断积累将使氟化物产生破裂、粉化等物理损伤, 影响氟化物的使用性能。为此, 氟化物中  $^3\text{He}$  的行为引起诸多学者的关注。多种时效氟化物的 TEM 研究<sup>[1-7]</sup>均已证明, 在氟化物时效的早期即已观察到氦泡。氦泡的演化包括泡的形核、长大、聚

集、迁移、破裂等过程, 是研究时效氟化物行为的主要方向之一。

由于  $^3\text{He}$  的不可溶性, 生成的  $^3\text{He}$  在时效过程中会从氟化物中释放。研究<sup>[8-9]</sup>表明, 时效初期, 氟化物中生成的  $^3\text{He}$  的释放系数(释放量与生成量之比)低于 1%, 只有当生成的  $^3\text{He}$  达到一定浓度(因材料而异)时, 释放的  $^3\text{He}$  量才与生成的量相当。

本工作采用 X 射线衍射(XRD)测量时效过程中氟化锆结构的变化,采用四极质谱计测量时效氟化锆<sup>3</sup>He 的释放,结合已发表的 TEM 研究成果<sup>[1-2]</sup>,研究氟化锆时效过程中氦的演化。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

高纯锆被加热蒸发沉积到钼基底上,在氟化系统上被氟化为面心四方(fct)结构的 ZrH<sub>1.801</sub>单相氟化物。样品时效初期的 XRD 谱及物相分析示于图 1。

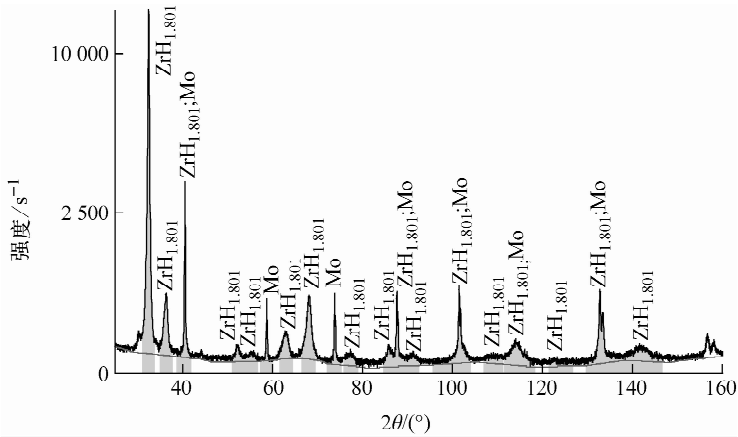


图 1 氟化锆 XRD 谱  
Fig. 1 XRD pattern of zirconium tritide

### 1.2 实验测量

使用 Philip X'Pro 型多功能 X 射线衍射仪分析样品的物相与结构。X 射线源为 Cu K<sub>α</sub>,管电压 45 kV,管电流 40 mA,物相分析为连续扫描,步长 0.02 (°)/s。晶格常数分析为步进扫描,步长 0.01°,每步时间 1 s。样品每次测量装样以 Mo 的(110)面的峰重合(误差为 ±0.02°)为基准。

<sup>3</sup>He 释放测量方法详见文献[9-10]。

峰对应释放系数的增长率高于第 2 峰到第 3 峰对应释放系数的增长率。波谷连线 a 线与 d 线交点处  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  为 0.08,波峰连线 b 线与 c 线交点处  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  为 0.12。第 1 峰在  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.1$  区间内,释放系数峰值是高  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  位谷值的 1.3 倍;第 2 峰在  $0.1 < n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.2$  区间内,释放系数峰值是高  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  位谷值的 2 倍;第 3 峰在  $0.2 < n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.27$  区

## 2 结果与分析

### 2.1 时效氟化锆的氦释放

时效氟化锆的氦释放随氟化物中氦的生成浓度的变化如图 2 所示。氦释放系数定义为每个测量周期内释放的氦量与该周期内氦的生成量的比值。从图 2 可看出,生成的氦与锆物质量的比  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  小于 0.27 时,<sup>3</sup>He 的释放系数处于  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  量级,生成的<sup>3</sup>He 几乎全被氟化锆捕获。<sup>3</sup>He 的释放呈波浪式变化,这种变化由样品测量的环境温度引起,波峰数据在夏天测量,波谷数据在冬天测量。总体上,<sup>3</sup>He 的释放系数呈增长趋势,第 1 峰到第 2

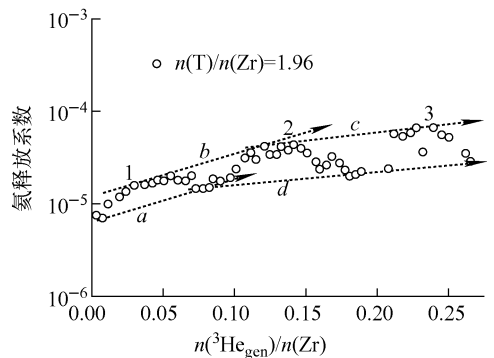


图 2 时效氟化锆的氦释放  
Fig. 2 Helium release fraction of aging zirconium tritide

间内,释放系数峰值是高  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  位谷值的 2.8 倍,表明随着  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  的提高,温度对  $^3\text{He}$  释放的影响越来越显著,氟化锆对  $^3\text{He}$  的束缚力逐渐减弱。

## 2.2 时效氟化锆结构分析

时效氟化锆结构分析结果表明,随着氟浓度的减少以及氦浓度增大,氟化锆的衍射谱无新增和减少谱峰,说明时效过程中无新相生成。时效过程中峰的变化主要有 3 种,即峰的移动,峰强减小和峰宽增加。对谱峰拟合计算可得到晶胞参数随氦浓度的变化(图 3)。

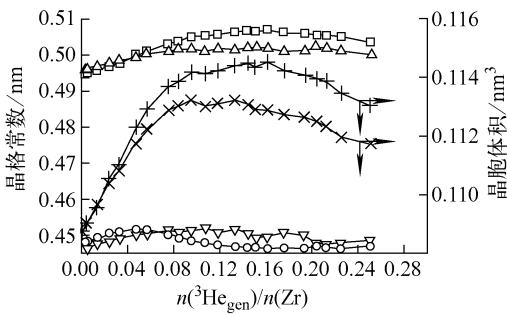


图 3 氟化锆晶胞参数随氦浓度的变化

Fig. 3 Lattice parameters of zirconium tritride changed with concentration of He generated

□——(111)&(200)a; ○——(111)&(200)c;  
△——(311)&(222)a; ▽——(311)&(222)c;  
+——(111)&(200); ×——(311)&(222)

由图 3 可知,生成的氦与锆物质量的比  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到约 0.1 前,氟化锆的晶格常数  $a$  呈线性增大,之后趋于平缓;至  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到 0.22 后,开始有减小的趋势。 $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到约 0.05 前, $c$  轴呈线性增大,(311)面与(222)面组合计算的  $c$  轴值保持平稳,直至  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到约 0.18 后开始减小, $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到约 0.21 后趋于平稳。(111)面与(200)面组合计算的  $c$  轴在  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  大于 0.05 后开始减小,至  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})=0.15$  后趋于平稳。

由晶胞体积随  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  的变化(图 3)可知, $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  小于 0.06 时,晶胞体积线性增加,而后增加趋势变缓,至  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  大于 0.1 后趋于平稳; $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  大于 0.16 后,开始明显减小。

时效过程中的峰展宽使相邻峰相连,比如

$n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到 0.07 时,(311)面与(222)面的峰已相连,(111)面与(200)面的峰相连,造成半峰宽分析误差较大。但由于(111)面峰强明显强于(200)面,因此,(111)面的半峰宽变化受邻峰展宽影响较小。各晶面半峰宽的变化趋势如图 4 所示。由图 4 可知,各晶面峰的半峰宽变化趋势相同。时效过程中无明显的各向异性变化。 $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  达到 0.1 之前,随  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  的增大,半峰宽增宽,而后保持平稳。

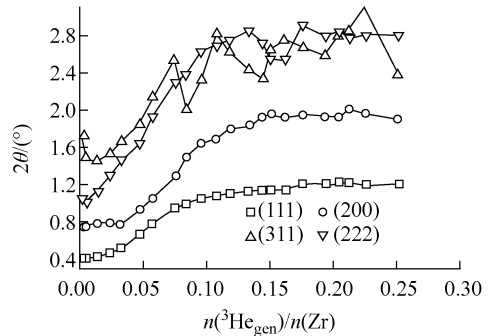


图 4 氟化锆各晶面半峰宽随氦浓度的变化  
Fig. 4 FWHM of different lattice faces peaks of zirconium tritride changed with concentration of He generated

## 3 讨论

间隙位(四面体与八面体)填充原子、原有的间隙原子被大体积原子取代以及晶胞格点位置被大原子或原子团簇取代等点缺陷均可引起晶格常数的增加。晶粒细化以及应力可引起衍射峰展宽。对时效氟化物来说,衍射峰的宽化还包括了形成无限尺寸缺陷和位错网的特征。

由于  $^3\text{He}$  的生成,氟化物中最初形成遍及金属晶格的有迁移性的间隙缺陷。在时效最初期,大部分衰变产生的  $^3\text{He}$  原子以这种迁移间隙存在。随着  $^3\text{He}$  浓度的增加,间隙  $^3\text{He}$  也快速增加,受相互间的应力场的影响,间隙  $^3\text{He}$  相互聚集,引起晶体局域发生塑性变形,并使近邻键发生断裂,形成氦泡核和位错。在这种能量条件下,处于晶格中的基体原子有可能脱离原来的位置,挤入临近的晶格间隙形成所谓的自间隙原子(SIA)-空位对(Frenkel pair)。 $^3\text{He}$  原子或团簇有可能被激发到留下的空位上而成为

补陷原子,形成 ${}^3\text{He}_n\text{V}_m$ 复合体。当沉积到已存在的团簇与 ${}^3\text{He}_n\text{V}_m$ 复合体中的 ${}^3\text{He}$ 与生成的 ${}^3\text{He}$ 量相当时, ${}^3\text{He}$ 的间隙浓度、气泡的成核速率达到最大值。随着 ${}^3\text{He}$ 浓度的增加,氦泡核便以发射SIA的形式长大成小氦泡,同时伴随着位错的生成,导致后续生成的 ${}^3\text{He}$ 的深度捕获。由于 ${}^3\text{He}$ 不断向泡填入,使泡内的压强与尺寸增加,晶体内切应力不断增加,使位错增殖,形成位错环。TEM研究证明,氟化锆老化3周( $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 约为0.006)便可观察到尺寸为1 nm的氦泡以及位错环<sup>[1]</sup>。

TEM研究<sup>[2]</sup>表明,随老化时间的增长,He泡平均直径近似以 $t^{1/3}$ 速度增长,因此,氦泡平均体积近似与时效时间呈线性增长关系。 ${}^3\text{He}$ 的生成浓度 $c(t)$ 与初始氟浓度 $r_0$ 的关系为:

$$c(t) = r_0 [1 - \exp(-t \ln 2 / T_{1/2})] \quad (1)$$

式中: $t$ 为时效时间; $T_{1/2}$ 为氟的半衰期。

当 $c(t) < 0.1$ 时, $c(t)$ 与 $t$ 可近似为线性关系。因此,在 $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.1$ 区间内,氦泡平均体积与 $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 也近似呈线性关系。在图3中, $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.06$ 期间晶胞体积随 $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 近似呈线性增长,可推断,引起晶胞体积的增长的主要因素是氦泡的长大,此阶段生成的 ${}^3\text{He}$ 主要被相互孤立、存在于位错环内的氦泡捕获。由于 ${}^3\text{He}$ 不断向泡聚集,使泡内气压不断增加(TEM的动态衍射结果表明了泡内的高气压特性<sup>[2]</sup>),伴随新位错环的生成以及已生成的位错环的扩张,引起晶粒内位错密度及应力增加,XRD谱峰因而表现为半峰宽增加。

在 $0.06 < n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.1$ 期间,随着氟化物中氦浓度的增加,位错增殖,位错环由于向外扩张而相连,逐渐形成网络,增加了晶体内位错网的密度。当氦泡内压以及尺寸超过某一临界值时,晶体的塑性变形限度满足不了氦泡的尺寸长大要求,氦泡开始以冲出位错环的形式长大,向位错网扩散迁移,氦泡的长大对晶格常数的增大影响开始变弱。但新生成的孤立氦泡速度还大于向位错网扩散迁移的氦泡速度,晶胞体积与半峰宽仍表现为增加。

在 $0.1 < n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.16$ 期间,一方面,新生成的氦泡以及孤立的氦泡的长大使晶格尺寸长大;另一方面,由于衰变引起的氟浓

度的减小以及氦泡向位错网迁移引起晶格尺寸的减小,此阶段晶胞体积基本恒定的状态表明,晶格的长大效应与减小效应相互抵消。半峰宽变化不大,表明位错网密度处于基本恒定的状态。

在 $0.16 < n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 期间,随着 ${}^3\text{He}$ 浓度的进一步增加,位错网中的氦泡体积与密度不断增大,并开始向晶界处迁移,逐渐形成位错网与晶界处的氦泡通道网,氦泡开始向通道网塌陷,塌陷到通道网的 ${}^3\text{He}$ 的速度大于 ${}^3\text{He}$ 的生成速度,加上因衰变使氟浓度减小,晶胞体积开始随 $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 的增加而降低。半峰宽变化不大,表明此阶段氦泡的变化未引起位错网密度的明显变化。TEM研究表明<sup>[2]</sup>,当 $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 约为0.2时,相互连接的氦泡通道网已形成(图5)。由氦泡组成的位错通道网的任一支与外界的连通均会导致 ${}^3\text{He}$ 的突然释放。压力弛豫期间,通道网在某一压力点关闭,仅当系统中再次充满 ${}^3\text{He}$ 时再打开。3 s时间分辨率的氦测量方法对氦锆原子比为0.2的氟化锆测量结果表明,连续的轻敲可导致氦以爆发释放方式释放,瞬间的氦释放系数变化近3个量级<sup>[11]</sup>。在图2中, $n({}^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$ 大于0.2时,氦释放系数的波峰与波谷差明显增大,说明氟化物对 ${}^3\text{He}$ 的束缚力减弱。但 $10^{-5}$ 量级的氦释放系数表明,此时的氦仍被氟化物牢牢捕获。

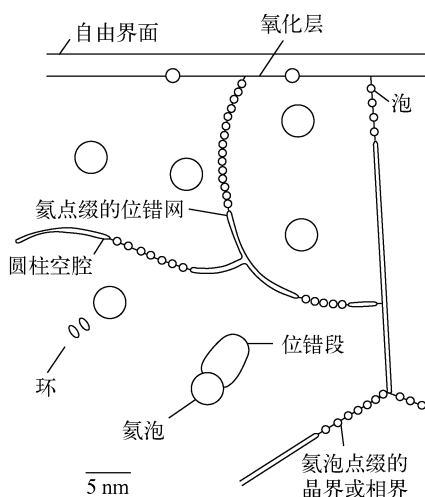


图5  $\delta\text{-ZrT}_{1.6}$ 老化近3 a后的微观示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 5 Scheme of microstructure elements ccurring in  $\delta\text{-ZrT}_{1.6}$  after aging for about 3 a<sup>[2]</sup>

## 4 结论

面心四方结构  $ZrH_{1.801}$  相的氚化锆在  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr}) < 0.27$  时效期间,  $^3\text{He}$  的释放系数处于  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  量级, 生成的  $^3\text{He}$  几乎全部被氚化物捕获; 受季节温差影响,  $^3\text{He}$  的释放系数呈波浪式变化。随着  $n(^3\text{He}_{\text{gen}})/n(\text{Zr})$  的增大, 氚化锆的晶胞体积经历了增大、维持恒定以及减小 3 种变化。

感谢张晓红、刘锦华、王维笃、程贵钧、汪清华等对样品制备给予的支持和帮助。

## 参考文献:

- [1] SCHOBER T, LASSER R. The aging of zirconium tritides: A transmission electron microscopy study[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1984, 120: 137-142.
- [2] SCHOBER T, TRINKAUS H, LASSER R. A TEM study of the aging of Zr tritides[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1986, 141-143: 453-457.
- [3] JAGER W, LASSER R, SCHOBER T, et al. Formation of helium bubbles and dislocation loops in tritium-charged vanadium[J]. *Radiation Effectation*, 1983, 78: 165-176.
- [4] THOMAS G J, MINTZ J M. Helium bubbles in palladium tritide[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1983, 116: 336-338.
- [5] SCHOBER T, LASSER R, JAGER W, et al. An electron microscopy study of tritium decay in vanadium [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1984, 122&123: 571-575.
- [6] SCHOBER T, TRINKAUS H.  $^3\text{He}$  bubble formation in titanium tritides at elevated temperatures: A TEM study[J]. *Philosophical Magazine A*, 1992, 65(5): 1 235-1 247.
- [7] FABRE A, DECAMPS B, FINOT E, et al. On the correlation between mechanical and TEM studies of the aging of palladium during tritium storage[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 342: 101-107.
- [8] BEAVIS L C. Metal tritides helium emission, SAND79-0645[R]. Albuquerque, NM, USA: Sandia Labs., 1980.
- [9] 丁伟, 龙兴贵, 梁建华. Ti, Zr, Er 及 Nd 等金属氚化物的  $^3\text{He}$  释放[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(10): 944-947.  
DING Wei, LONG Xinggui, LIANG Jianhua.  $^3\text{He}$  release from Ti, Zr, Er and Nd tritides[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, 42(10): 944-947(in Chinese).
- [10] 龙兴贵, 翟国良, 蒋昌勇, 等. 用四极质谱计测定从金属氚化物中释放的  $^3\text{He}$  [J]. *原子能科学技术*, 1996, 30(1): 55-61.  
LONG Xinggui, ZHAI Guoliang, JIANG Changyong, et al. Measurement of  $^3\text{He}$  released from metal tritides by quadrupole mass spectrometer [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 1996, 30(1): 55-61(in Chinese).
- [11] MITCHELL D J. Irregularities in helium release rates from metal ditrides[J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57(6): 1 855-1 860.