

核电材料锆合金制样伪氢化物引入的解决方案

乔祎¹, 李福盛², 李时磊¹

(1.北京科技大学新金属材料国家重点实验室,北京 100083;2.北京康普锡威科技有限公司,北京 101407)

摘要:以核电站关键材料——核燃料管包壳材料锆合金的微纳结构表征样品制备方法为研究对象,利用聚焦离子束(Focused ion beam, FIB)场发射扫描双束电镜,成功制备了锆合金的高分辨透射电镜(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)表征样品,获取了因应力损伤、离子轰击、离子辐照等基于 FIB 制样原因引入的 ζ -氢化物膜像及材料真实微纳结构比照像。提出了有效降低核燃料管包壳材料锆合金等氢敏感材料基于 FIB 制备样品伪氢化物引入的创新解决方案,为进一步研究锆合金离子辐照后的微纳结构,进而研究核包壳材料的腐蚀机理、服役寿命预测奠定了基础。另外,本研究中提出的解决方案具有普适性,同样适用于钛、镁、钯等其他氢敏感材料的微纳结构表征样品的制备。

关键词: 包壳材料; 氢化物; 微纳结构; 聚焦离子束

1 引言

中国已经成为继美国、俄罗斯和法国之后的第四大核电大国,截至 2022 年我国已有 55 个核电机组、24 个机组在建,核电继高铁之后成为我国又一重要科技名片。在核电站关键材料中,核燃料管的包壳材料——锆合金材料的研究至关重要。包壳材料服役环境十分苛刻,外侧为高温高压辐射水,内侧为中子辐照源,如图 1 所示,为了探究包壳材料的腐蚀机理,建立包壳材料的寿命预测模型,材料的微纳结构分析必不可少。由于离子辐照损伤引入的损伤类型与中子辐照相似,仅数量和尺寸有所不同,如图 2 所示,为了减小对研究者的辐照伤害,按国际研究通行方法,在材料研究阶段以离子辐照代替中子辐照进行研究。因为离子辐照深度仅有数微米,其微纳结构表征高分辨透射电镜(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)的样品无法通过电解抛光和离子减薄等常规手段获得,最佳的制样方式为基于聚焦离子束场发射扫描电镜(Focused ion beam, FIB)于在线观察下提取感兴趣区样品。遗憾的是,FIB 在 Zr、Ti、Mg 及其合金等氢敏感材料样品制备过程中会产生离子轰击、辐照损伤和非晶化且会引入氢化物^[1-6]。FIB 制样引入的伪氢化物形态、相结构与服役样品中生成的原始氢化物极其相似,严重干扰了真实微纳结构的表征。

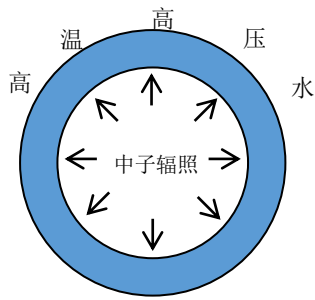


图1 锆合金包壳服役环境示意图

	中子辐照	离子辐照
辐照1 dpa所需时间	10天-4个月(实验堆)	4-40小时
温度	反应堆环境温度	-269°C-1000°C内精确控制
辐照深度	厘米级	微米级
辐照样品体积	块状(均匀、范围大)	近表面(1-10 μm)
辐照损伤分布	均匀	不均匀
缺陷存活率	大约1%-5%	大约10%-50%
样品放射性	有放射性(增长研发周期)	无放射性
试验费用	昂贵	便宜
实验设备	实验堆	加速器、离子源、TEM

图2 离子辐照与中子辐照优缺点对比

在此研究中,我们首次发现了锆合金中 FIB 诱导的 ζ-氢化物,获取了 ζ-氢化物膜像及材料真实微纳结构对比像,HRTEM 表征结果与构想一致。提出了有效降低核燃料管包壳材料锆合金等氢敏感材料基于 FIB 制备样品伪氢化物引入的创新解决方案。本研究有望为氢敏感材料中 FIB 诱导的氢化物膜像提供一个全面的认识,为基于 FIB 制备核电站关键材料——核燃料管包壳材料锆合金透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)微纳结构表征样品提供一种全新的解决方案。

2 伪氢化物的来源

2.1 氢气的来源

由于 FIB 制备微纳表征样品是在高真空条件下(通常在 10^{-5} mbar 以下)完成的,因此伪氢化物的来源引起了科研工作者的困惑, Wunk 等人^[8]对氢源给出了令人信服的解释,即来自气体注入系统(GIS)的有机金属先驱体在电子或离子辐照下的脱附反应^[7],其反应式如图 3 所示:

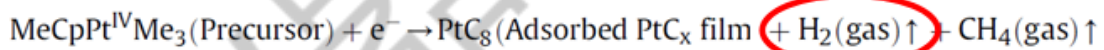


图3 Pt 有机化合物在 FIB 制样过程中的反应

Pt 有机化合物(甲基环戊二烯铂)在 FIB 制样过程中的应用贯彻整个制样过程,分别应用于样品表面的保护、样品提取和样品焊接三个步骤中,如图 4 所示。

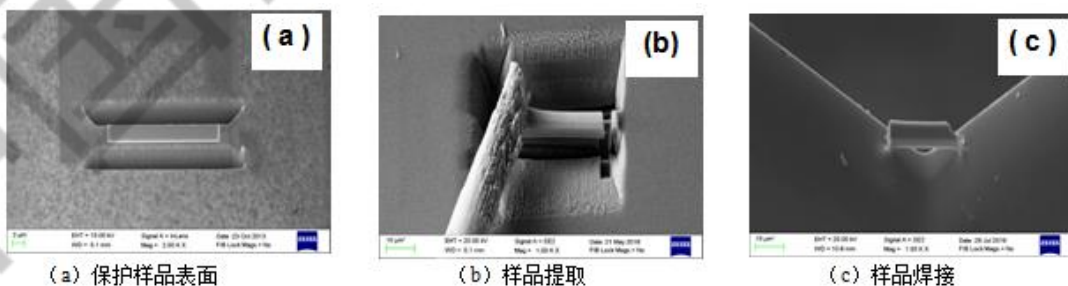


图4 Pt 在 FIB 制样过程中的应用