ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中氦泡演化和氦热释放研究

彭丽霞，赖新春，蒋春丽

(表面物理与化学重点实验室，四川 江油 621908)

摘 要：采用混合能量离子注入法在 ZrCo 及 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中引入氦，利用透射电镜观察氦泡形貌随贮存时间的演化。结果表明 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 中氦泡平均尺寸比 ZrCo 更小，随贮存时间的延长，两者均被观察到氦泡的合并与长大。利用氦热释放谱研究贮存时间对氦热释放行为的影响，当贮存时间达到 105 d 时，ZrCo 中氦的总释放量和在较低温度下的释放分数均减少；而 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金在贮存的 175 d 内，较低温度下释放分数逐渐增加，总释放量无明显变化，这表明 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 比 ZrCo 具有更优异的固氦性能。

关键词：ZrCo；$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$；合金；氦泡；氦热释放谱

中图法分类号：TG146.4; TL64 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)09-2749-06

在众多的贮氚金属及金属间化合物中唯有锆钴合金的贮氚容量可以和铀相比，且相对于铀来说，锆钴合金与气源中杂质的反应活性低，以及无辐射、无污染，另外在形成氢化物时体积膨胀小、室温吸放氢平台压($< 10^{-2}$ Pa)较低、具有良好的吸放氢及氢同位素动力学特性，最后锆钴合金中氢同位素的释放可以在相对低的温度下进行，因此锆钴合金在氢及其同位素处理场合得到了广泛关注[1-4]。然而它在高温下氢气氛下及经历多次吸放氢循环后会发生歧化反应[5-9]，研究表明铪替代量为30%时得到的 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金与 ZrCo 相比在 100 kPa 放氢压力对应的放氢温度有所降低[10]，且在高温高压氢条件下具有较好的抗歧化反应的能力[11]。

锆钴作为贮氚合金其氦释放行为及氦效应得到了研究者的关注。T. Hayashi 等[12,13]曾对锆钴合金中氚衰变 ^{3}He 的释放规律进行了研究，观察了老化 1.5 和 3.5 a 锆钴氚化物中 ^{3}He 的释放行为；研究结果表明在最初的 1.5 a 内 ^{3}He 的释放分数小于 3%，再经过 2 a 老化后 ^{3}He 的释放分数增加至 25%。Ying Fan [14]等利用 ^{4}He 代替 ^{3}He 研究了氦对锆钴合金吸放氢过程的影响，在氢同位素中混入氦后，锆钴合金的吸放氢速率降低了，但如果反应时间足够长，氦的存在并不影响锆钴合金的吸氢量。最近 Hongliang Zhang 等[15]研究了锆钴膜中的氢、氦释放行为，结果表明氦的存在会大幅提升氢的脱附温度。

Hf 替代 Zr 得到的 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金相对于铀和锆钴合金而言其使用温度更低，更利于抑制歧化反应的发生[11]，并提高了合金的使用寿命。但合金用于氚贮存时还需要具有优异的固氦特性，目前关于 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金氦释放行为及其固氦特性研究还未见文献报道，因此本实验的目的是研究 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中氦演化行为的差异，从而评估两者固氦特性的差异。

1 实 验

将高纯锆、铪以及钴颗粒按名义成分 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 称量混料，在非自耗电弧熔炼炉中获得合金贮锭，制备过程中通入 99.999%的高纯氩气，每个合金铸锭至少重熔 4 次保证组成分布均匀[11]。采用线切割获得厚度为 1 mm、直径为 10 mm 的圆片，采用砂纸逐级打磨后，使用抛光剂进行抛光；然后将抛光后的试样在 800 ℃下退火 1 h 除气，退火炉真空度优于 1×10^{-4} Pa，冷却方式采用随炉自然冷却。

在抛光退火后的 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金片中注入氦离子来模拟氚衰变氦。离子注入实验在核工业西南物理研究院的多功能离子注入增强沉积设备上进行，氦气源纯度 99.999%，为了使氦在样品中的分布相对均匀，采用混合能量的氦离子注入。首先利用能量为 10 keV、引出电流为 4 mA 的氦离子对样品表面进行清洗和注入实验，剂量约 2×10^{17} ion/cm^2；接下

收稿日期：2017-09-06

基金项目：国家自然科学基金（11105127）

作者简介：彭丽霞，女，1980 年生，博士生，高级工程师，表面物理与化学重点实验室，四川 江油 621908，电话：0816-3620185，E-mail: penglixia@caep.cn

来利用 60 keV 的氦离子继续开展注入实验，引出电流为 4 mA，注入剂量约 2×10^{17} ion/cm^2。

氦的热释放实验在如图 1 所示的超高真空装置中进行，主要由加热装置、四极质谱和超高真空系统组成。按一定的升温速率对注氦后 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金片加热，用 PfeifferQMG422 四极质谱仪实时监测 He^+（m/e=4）信号，从而得到 He^+流强度随温度变化的曲线，在泵速恒定的条件下 He^+流强度与氦的脱附通量成正比[16]。

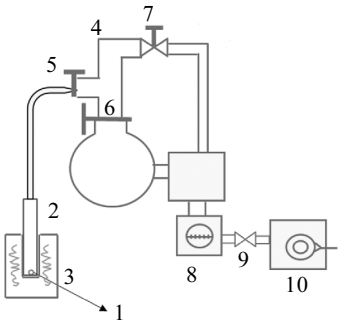
采用 FEI sirion 200 场发射扫描电子显微镜表征注氦后 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金试样在热释放前后的表面形貌变化，实验采用的加速电压为 15 kV。采用 FEI F20 型透射电子显微镜观察锆钴和锆铪钴合金中的氦泡随贮存时间的演化情况，透射电镜制样是将合金片打磨至 100 μm 以下后，冲制成直径为 3 mm 的圆片，以甲醇和高氯酸的混合溶液为电解液进行单面电解抛光减薄。

2　结果与讨论

2.1　贮存时间对氦泡形貌的影响

将注入氦后的 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金片放置在真空样品室中进行贮存，贮存温度为室温。贮存一段时间后，利用透射电镜观察试样中的氦泡形貌和大小，从而研究氦泡形貌随贮存时间的演化情况。判断是否为氦泡常用的手段是采用换焦观测方法：当 TEM 处于欠焦工作条件，氦泡显示为白色斑点[17]，当处于过焦工作条件时，氦泡显示为黑色斑点，白点和黑点位置不动则确认 He 泡的存在。

注氦后的 ZrCo 合金片贮存 30、70 和 175 d 后的氦泡形貌及氦泡尺寸分布如图 2 所示，可以看到，随



1: sample; 2: quartz tube; 3: heating unit; 4: quadrupole mass spectrometer; 5, 6, 7 and 9: valves; 8: molecular pump;10: dry mechanical pump

图 1　热脱附装置示意图

Fig.1　Schematic diagram of the apparatus for thermal desorption experiment

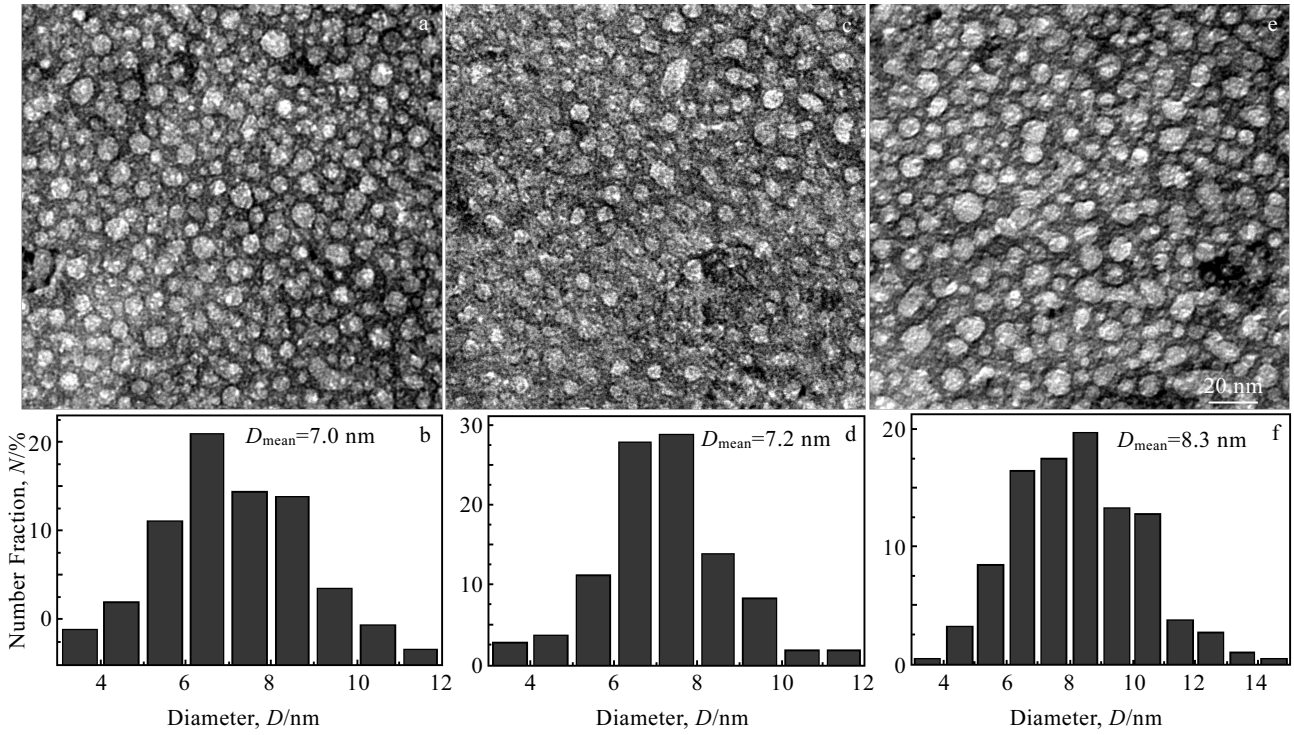


图 2　ZrCo 合金中氦泡形貌及尺寸分布随贮存时间的变化

Fig.2　Morphologies (a, c, e) and size distribution (b, d, f) of helium bubbles in ZrCo alloys changing with storage time: (a, b) 30 d, (c, d) 70 d, and (e, f) 175 d

贮存时间的延长，观察到长条形氦泡，如图 2c 所示，这表明贮存过程中部分氦泡合并，贮存 175 d 时还观察到氦泡合并成串，如图 2e 所示；另外，氦泡的尺寸随贮存时间的延长而增大，平均直径首先从 7.0 nm 增加至 7.2 nm，在贮存 175 d 时增加至 8.3 nm。图 3 是注氦后的 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金片贮存 30、70 和 175 d 后的氦泡形貌及氦泡尺寸分布图，可以看到，随着贮存时间的延长 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中的氦泡同样发生了合并与长大。氦泡形成之后可以通过吸收新引入的氦原子或空位、氦泡本身的迁移与合并以及 Ostwald 熟化机制来长大，而 Ostwald 熟化只有在很高温度下才能启动[18]。室温贮存过程中氦泡发生长大可能是因为：一方面，氦原子不溶于金属基体且体积较小，因此易穿越晶格向真空中逃逸，而氦原子的逃逸会促进 He_mV_n 复合体的解离，从而产生更多的氦原子和空位，在贮存过程中这些氦原子和空位可能被氦泡吸收，最终导致氦泡的长大；另一方面，氦泡本身的迁移与合并也会导致长大。

对比图 2 和图 3 发现 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中氦泡平均尺寸比 ZrCo 中氦泡小。由文献[19]可知，金属铪的体弹性模量比金属锆大，Hf 部分替代 Zr 形成的 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金的体弹性模量相应的比 ZrCo 大，导致氦泡在其中所受的束缚相对更大，因此所形成的氦泡尺寸相对较小。

2.2　贮存时间对氦热释放行为的影响

将注氦后的 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金在室温贮存一段时间后，利用图 1 所示的热脱附装置进行氦的热脱附实验，图 4 是注氦后的 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金片贮存 1 和 175 d 后氦的热释放谱，可以看到，在低温区域释放量较少可忽略不计，两者的主脱附锋均在 580~610 ℃，可能是因为 He_mV_n 复合体的大量解离[20]，解离后的部分氦原子通过热扩散向金属表面逃逸导致氦的释放，另一部分氦原子与空位被氦泡吸收使氦泡合并长大形成过压的大气泡，当气泡施加于泡壁的压强超过材料屈服强度时，在合金表面产生鼓泡（图 5b 和 5e），当气泡内压强超过材料断裂强度时发生泡破裂导致氦的大量释放[18]。两者在 660~700 ℃范围内均有小的释放峰，这可能与近表面区域氦泡破裂有关；两者在高温段的脱附峰温度高于 800 ℃，这可能与内部氦泡的整体迁移有关[20]。通过对比 ZrCo 贮存 1 和 175 d 的热释放谱可以发现，580~610 ℃范围内的主脱附峰随贮存时间的延长而明显减少，这极有可能是因为室温贮存过程中部分 He_mV_n 复合体已发生解离。

通过对比 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金贮存 1 d 的氦

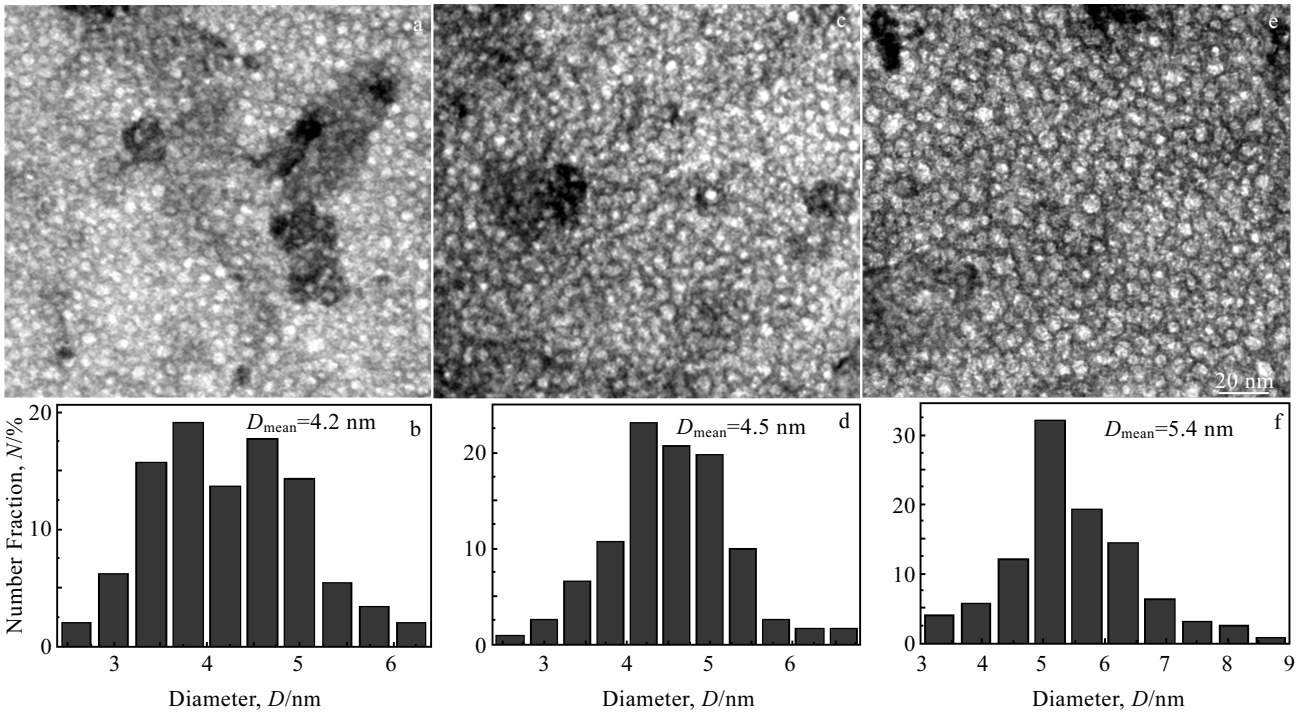


图 3　$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中氦泡形貌及尺寸分布随贮存时间的变化

Fig.3　Morphologies (a, c, e) and size distribution (b, d, f) of helium bubbles in $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ alloys changing with storage time: (a, b) 30 d, (c, d) 70 d, and (e, f) 175 d

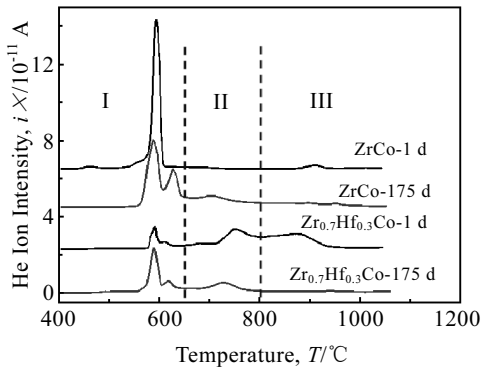


图 4　ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金贮存 1 和 175 d 后氦的热释放谱

Fig.4　Helium thermal desorption spectra of implanted ZrCo and $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ alloys after storage for 1 d and 175 d

释放谱可以发现，后者与前者的主要差别为：其一，主脱附峰 580~610 ℃峰强显著减小，可能是因为 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金的氦泡尺寸较小，在该温度范围内 He_mV_n 复合体发生大量解离时，部分氦原子直接向表层逃逸导致氦的释放，而另一部分氦原子被氦泡吸收，较小的氦泡更难长大且对氦束缚要比大氦泡更强，因此导致在该温度范围内更少的氦释放。其二，增加峰 700~800 ℃，可能是因为 Hf 替代 Zr 后，原子周围的环境发生变化，空位形成能发生细微变化，导致 He_mV_n 复合体的解离能产生差异从而导致新脱附峰的产生。其三，脱附温度高于 800 ℃的氦量明显增加，可能是因为 ZrCo 中氦泡尺寸较大，更多氦泡更易在 He_mV_n 复合体发生解离的温度范围内产生氦的释放；而 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 中氦泡尺寸较小，当脱附温度高于 800 ℃发生氦泡的整体迁移时才导致这些氦泡中氦的释放。以上 3 点表明 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中的氦比 ZrCo 中的氦更稳定。

将贮存 1, 30, 70, 105 d 以及 175 d 后的氦热释放曲线划分为 500~650 ℃（I）、650~800 ℃（II）及高于 800 ℃（III）3 个脱附温度段，进行积分得到不同温度段氦释放量，将该释放量除以氦脱附总量即得到该温度段的氦释放分数。不同温度区间的氦释放分数随贮存时间的变化见表 1。首先需要指出的是氦热释放谱中较低温度下释放的氦在室温长贮存时更易释放，这样会导致贮存一段时间后的试样在低温段的氦释放分数减少；另一方面，贮存过程中氦泡的合并长大却导致低温段氦释放分数增加。从表 1 可以看到，ZrCo 在 500~650 ℃氦释放分数起初缓慢增加，至 105 d 减少至 56.1%，同时还观察到总脱附量的减少；起初

表 1　不同温度区间的氦热释放分数随贮存时间的变化

Table 1　Change of thermal helium release fraction with storage time at different temperature ranges

Material	Storage time/d	Thermal helium release fraction/%		
		500~650 ℃	650~800 ℃	800~1000 ℃
ZrCo	1	82.3	10.4	7.2
	30	83.5	6.1	5.5
	70	86.0	6.2	5.2
	105	56.1	25.6	16.9
	175	57.4	26.6	15.0
$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$	1	14.5	36.2	47.8
	30	21.7	37.6	39.4
	70	25.3	38.9	34.2
	105	41.6	33.1	24.5
	175	49.0	33.9	14.5

低温段氦释放分数缓慢增加是因为氦泡合并长大的量略大于室温的自由释放量，而后来急剧减少，可能是因为贮存一段时间后 ZrCo 中的氦在室温下加速释放，释放速度远远大于氦泡合并长大的速度，引起低温段氦释放分数和总脱附量的降低。值得注意的是研究表明[12,13]锆钴氚化物中的氦在室温下也有一个加速释放期，该加速释放期超过 1.5 a，远大于 105 d，这是因为离子注入 He 模拟氚衰变氦有一定的差异，离子注入的过程中会产生较多空位，空位的增加会影响氦的释放规律。尽管离子注入 He 和氚衰变氦有一定的差异，但也有一定的相似性，比如都存在加速释放期。

通过对比贮存 1 d 的 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中氦在不同温度段的氦释放分数，可以发现后者在低温段氦释放分数低得多，而高温段氦释放分数要高得多。从表 1 还可看到，$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金随贮存时间延长，低温段氦释放分数逐渐增加、高温下氦释放分数逐渐减少，这可能是氦泡合并长大引起的，同时还观察到氦的总脱附量在贮存期（175 d）内无明显变化，这表明室温贮存过程中氦的自由释放很少。

2.3　氦的热释放过程对表面形貌的影响

用扫描电镜观察了氦释放后合金表面的形貌变化比如鼓泡、孔洞等，ZrCo 及 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金表面鼓泡形貌及尺寸分布见图 5。从图 5a 和 5d 可以看到两者注氦后的初始表面无鼓泡；但加热至 1080 ℃发生氦释放后，表面产生较多鼓泡，如图 5b 和 5e 所示；并且产生较多孔洞，如图 6a 和 6b 所示。同时还可看到，$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金表面产生的鼓泡和孔洞尺寸比 ZrCo 小，比如 ZrCo 表面产生的鼓泡平均直径为 1.5 μm，而 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 为 3 μm。鼓泡和孔洞的变小，可能是因为 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金的体弹性模量更高导致的，也可能是因为铪的引入在一定程度上抑制了氦泡的合并与长大所引起的[21]。

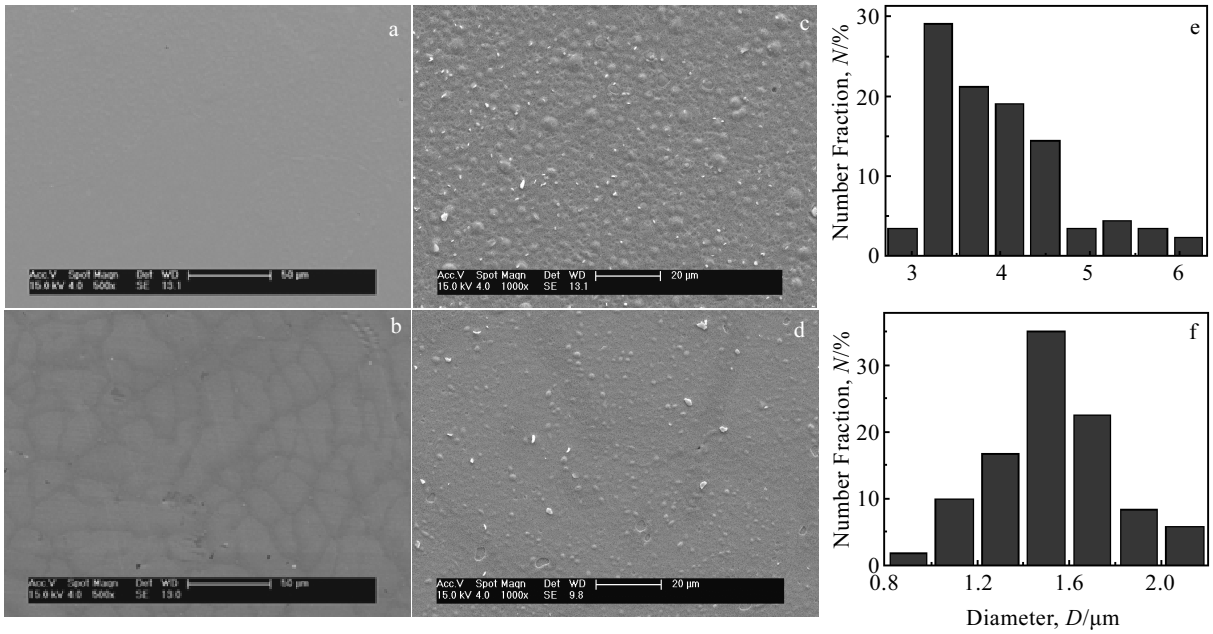


图 5　ZrCo 及 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金表面释氦前后形貌及鼓泡尺寸分布

Fig.5　Morphologies (a~d) and size distribution (e, f) of blisters on the surface of ZrCo (a, c, e) and $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ (b, d, f) alloys before (a, b) and after (c, d) helium release

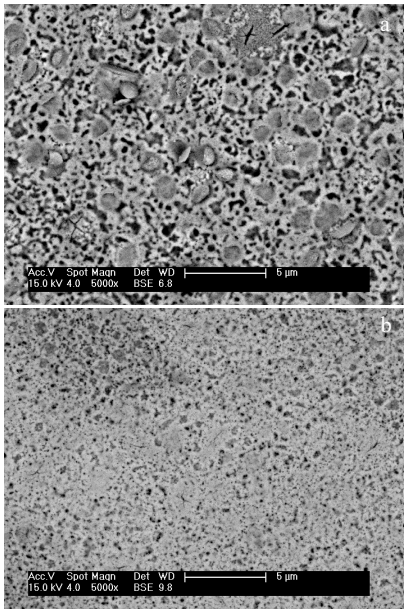


图 6　氦释放后 ZrCo 和 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金表面孔洞形貌

Fig.6　Morphologies of pores on the surface of ZrCo (a) and $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ (b) alloys after helium release

3　结　论

1) 采用混合能量离子注入（10 和 60 keV）法在 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 和 ZrCo 合金中注入剂量为 2×10^{17} ion/cm^2 的氦，和 ZrCo 相比，$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 中氦泡平均尺寸更小，随贮存时间的延长，两者均观察到氦泡的合并与长大现象。

2) 相比 ZrCo 而言，在贮存初期（1 d），$Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 在低温段（＜650 ℃)氦释放分数更低，而高温段（＞800 ℃）氦释放分数更高，这表明 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金中的氦比 ZrCo 中的氦更稳定，更难在室温贮存条件下释放；随着贮存时间的延长，ZrCo 较低温度 (＜650 ℃)下氦释放分数起初缓慢增加，贮存至 105 d 时急剧减少，同时观察到氦脱附总量减少，这可能与 ZrCo 中的氦在室温贮存过程中加速释放有关，而 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金在贮存期(175 d)内，较低温度(＜650 ℃)下氦释放分数逐渐增加但氦脱附总量几乎不变，这证实了 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 合金具有更优异的固氦性能。

3) 氦的热释放过程在 $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ 和 ZrCo 合金表面均引起表面鼓泡和孔洞，相比较而言，前者的尺寸更小。

参考文献　References

[1] Konishi S, Nagasaki T, Yokokawa N *et al*. *Fusion Engineering and Design*[J], 1989, 10: 355

[2] Devillers M, Sirch M, Bredendiek-Kamper S *et al*. *Chemistry of Materials*[J], 1990, 2: 255

[3] Shmayda W T, Heics A G, Kherani N P. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1990, 162: 117

[4] Penzhorn R D, Devillers M, Sirch M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 170: 217

[5] Devillers M, Sirch M, Penzhorn R D. *Chemistry of Materials* [J], 1992, 4: 631

[6] Hara M, Kanesaka I, Watanabe K *et al*. *Ann Rep Hydrog Isot Res Center Toyama Univ*[J], 1994, 14: 85

[7] Watanabe K, Hara M, Matsuyama M *et al*. *Fusion Technology* [J], 1995, 28: 1437

[8] Lu Guangda(陆光达), Li Gan(李 赣), Jiang Guoqiang(蒋国强). *Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报)[J], 2000, 17: 22

[9] Guo Xiaomei, Wang Shumao, Liu Xiaopeng *et al*. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2012, 19: 1010

[10] Tan Gongli(谭功理), Liu Xiaopeng(刘晓鹏), Jiang Lijun(蒋利军) *et al*. *Journal of Xi'an Jiao Tong University*(西安交通大学学报)[J], 2007, 41(11): 1380

[11] Peng Lixia, Jiang Chunli, Xu Qinying *et al*. *Fusion Engineering and Design*[J], 2013, 88: 299

[12] Hayashi T, Amano J, Okuno K *et a1*. *Fusion Technology*[J], 1992, 21: 845

[13] Hayashi T, Suzuki T, Okuno K. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1994, 2l2-215: l43l

[14] Fan Ying, Tan Yun. *Fusion Science and Technology*[J], 2005, 41: 71

[15] Zhang Hongliang, Su Ranran, Chen Demin *et al*. *Vacuum*[J], 2016, 130: 174

[16] Peng Lixia, Rao Yongchu, Luo Lizhu *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 486: 74

[17] Stevens K J, Johnson P B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 246(1): 17

[18] Wang Peixuan(王佩璇),Song Jiashu(宋家树). *Helium and Tritium Permeation in Materials*(材料中的氦及氚渗透)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 16

[19] Shang S L, Saengdeejing A, Mei Z G *et al*. *Computational Materials Science*[J], 2010, 48: 813

[20] Zhang Jinchao, Wu Erdong, Liu Shi. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 454: 119

[21] Xiang Xin(向 鑫), Liu Kezhao (刘柯钊), Chen Changan(陈长安) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 352

Helium Bubble Evolution and Thermal Helium Release Behavior in ZrCo and $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ Alloys

Peng Lixia, Lai Xinchun, Jiang Chunli

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, China)

Abstract: Helium was introduced into ZrCo and $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ alloys by mixed energy ion implantation. The evolution of helium bubble morphology with storage time was observed by transmission electron microscope (TEM). Results show that the average size of helium bubbles in $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ alloy is smaller than that of ZrCo. The coalescence and growth of helium bubbles are observed in both of them with storage time increasing. The effect of storage time on the thermal helium desorption behavior was investigated by thermal desorption spectroscopy (TDS). Results show that in ZrCo alloy the helium release fraction in lower temperature range decreases sharply and the total helium desorption capacity decreases with the storage time reaching 105 d. While in the case of $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$, the helium release fraction in a lower temperature range gradually increases and the total desorption capacity of helium is almost constant during the storage period of 175 d. It indicates that $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$ alloy has more superior ability to contain helium than ZrCo alloy.

Key words: ZrCo; $Zr_{0.7}Hf_{0.3}Co$; alloy; helium bubble; thermal helium desorption spectroscopy

Corresponding author: Lai Xinchun, Ph. D., Professor, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, P. R. China, Tel: 0086-816-3620185, E-mail: laixinchun@caep.cn