

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 32420110153854

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

Al/B4C 中子吸收材料和锆合金的
离子辐照效应和服役评估

Ion Irradiation Effects and Evaluation of

Al/B4C Neutron Absorbing Materials and Zirconium Alloys

张飞飞

指导教师姓名: 王鲁闽 教授

专业名称: 核科学与工程

论文提交日期: 2015 年 7 月

论文答辩时间: 2015 年 8 月

学位授予日期: 2015 年 9 月

答辩委员会主席: 刘兴军教授

评 阅 人: _____

2015 年 07 月

Al/B4C 中子吸收材料和锆合金的离子辐照效应和服役评估

张飞飞

指导教师 王鲁闽 教授

厦门大学

厦门大学博士学位论文摘要库

**Ion Irradiation Effects and Evaluation of Al/B₄C
Neutron Absorbing Materials and Zirconium Alloys**

A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy

By
Feifei Zhang

Supervisor:
Professor Lumin Wang

College of Energy
Xiamen University

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为能源学院王鲁闽课题(组)的研究成果,获得王鲁闽课题(组)经费或实验室的资助,在美国密歇根大学实验室完成。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘要

中子吸收材料和核燃料包壳材料与核燃料安全密切相关。中子吸收材料用于乏燃料的运输和储存中，保持燃料的次临界状态，防止临界事故发生；核燃料包壳材料是防止核燃料和高放射性物质泄漏的重要屏障。本论文主要研究了 Al/B₄C 中子吸收材料和铝合金包壳材料的离子辐照效应，并进行了服役评估。

Al/B₄C 金属基复合材料具有良好的机械性能，热传导性能和中子吸收性能，主要应用于乏燃料的干式储存罐和乏燃料池格架中。在服役过程中，Al/B₄C 中子吸收材料不可避免地经受着中子辐照和氦的累积。为了研究辐照效应以及氦在材料中的行为，本论文设计了两个离子辐照：400 keV 氦离子辐照，离子通量为 1.5×10^{17} ions/cm²，辐照温度为室温；1.5 MeV 质子辐照，离子通量为 2.2×10^{19} ions/cm²，辐照温度为室温，在质子辐照前先进行氦的预注入（氦离子通量为 1.0×10^{16} ions/cm²）。

为了分析离子辐照样中氦泡沿辐照方向的分布，本研究利用聚焦离子束的“lift-out”技术制备截面透射电镜样品。透射电子显微分析表明，在能量为 400keV，通量为 1.5×10^{17} He⁺/cm² 的氦离子辐照后，氦泡在相对较低的含量时就会在铝基体中析出，氦泡的平均密度和尺寸会随着氦含量的增加而增加。在氦注入峰附近的铝晶界和 Al/B₄C 的两相界面处，氦泡的平均尺寸约 10 nm，而铝晶粒内的氦泡平均尺寸约 5 nm。在碳化硼颗粒中，氦泡尺寸非常小，平均只有约 1 nm，而且只能在氦的注入峰值处观察到高密度的小氦泡。氦泡在碳化硼和铝基体中这种尺寸的差异是因为碳化硼中的离子键和共价键比铝的金属键键能更大，能容忍氦泡更大的内压。质子辐照后，碳化硼中氦离子注入峰的氦泡长大到约 5 nm，而且这些氦泡沿着已有的缺陷呈线状排列。研究认为氦泡的形貌变化是由于质子辐照的电离作用和核碰撞共同产生的原子移位损伤促进了氦原子的扩散，导致氦泡在已经存在的缺陷处析出。氦泡沿着铝晶界、相界，以及在碳化硼中沿着缺陷的析出，都有可能使这些地方最终成为硼流失的通道。

为了研究 Al/B₄C 中子吸收材料在干式储存罐服役期内的腐蚀行为，进行了 Al/B₄C 复合材料的加速腐蚀实验。在腐蚀实验中，环境湿度由高压釜中持续通过的含有水蒸气的氩气来控制，腐蚀温度为 300℃~400℃。腐蚀实验表明，离子辐照后的 Al/B₄C 中子吸收材料发生了严重腐蚀，表面的碳化硼颗粒被完全侵

蚀消失。透射电子显微分析表明，碳化硼颗粒的腐蚀不仅发生的表面，在样品内部也有碳化硼颗粒发生了腐蚀。通过对腐蚀界面新形成的纳米结构的成分分析表明，腐蚀过程由水蒸气和氧气在材料中的扩散控制。氦离子辐照产生的氦泡在铝晶界和 $\text{Al}/\text{B}_4\text{C}$ 两相界面的聚集、长大加速了水蒸气和氧气在材料中的扩散，从而使材料的抗腐蚀性能下降。

本论文对 $\text{Al}/\text{B}_4\text{C}$ 中子吸收材料进行了中子深度剖面分析。中子深度剖面分析是基于核反应 $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 进行的。从中子深度剖面分析可以得到样品中 ^{10}B 的含量，用来研究不同材料的中子吸收性能。经研究，几种 $\text{Al}/\text{B}_4\text{C}$ 中子吸收材料的中子吸收性能排序为： $\text{SN33-7} > \text{SN31-7} > \text{Bortec}$ 和 Boral 。中子深度剖面分析对腐蚀样品的研究表明，材料中的 ^{10}B 含量在腐蚀后减少，这与腐蚀后样品的微观结构一致，表面的碳化硼颗粒在腐蚀后已经完全消失。

锆合金具有低的中子吸收截面、良好的抗腐蚀性能和机械强度，因此作为包壳合金和结构材料广泛地应用于核反应堆中。为了达到核燃料更高的燃耗要求，我国开发了 5 种新型锆合金。为了研究这 5 种锆合金的辐照效应和二次相稳定性，我们设计了锆合金的离子辐照实验： 3MeV Zr^{++} ，辐照剂量为 $1.14 \times 10^{16} \text{ Zr}^{++}/\text{cm}^2$ ，辐照温度为 320°C ， 360°C 和 400°C 。研究表明，在低温时，二次相的非晶化容易发生，随着辐照温度的升高非晶化越来越难，二次相出现部分非晶化或者仍然保持晶体。这 5 种锆合金的抗辐照性能排序为： $\text{E02} > \text{H01}$ 、 $\text{C02} > \text{D04} > \text{B02}$ 。

关键词： $\text{Al}/\text{B}_4\text{C}$ 金属基复合材料；中子吸收材料；碳化硼；离子辐照；氦泡；辐照效应；透射电子显微技术；

Abstract

Neutron absorbing material and cladding material are significant to nuclear fuel safety. Neutron absorbing materials are used in these spent fuel applications, transportation and storage, to maintain the fuel in subcritical condition and thereby prevent a criticality incident. The fuel cladding is a vital barrier to prevent the leakage of nuclear fuel and high radioactive materials. In this thesis, ion irradiation effects and evaluation of Al/B₄C neutron absorbing materials and zirconium alloys were discussed.

Al/B₄C metal matrix composite (MMC) with good mechanical, thermal conductive and neutron absorbing properties, is currently used in dry storage casks and in spent nuclear fuel pools. In service, MMC suffers irradiation damage and helium build-up. The helium behavior in the material was investigated with two different sets of ion irradiation conditions: a 400 keV helium irradiation with fluence of 1.5×10^{17} ions/cm² at room temperature and a combined ion irradiation experiment with pre-implantation of 400keV helium (with fluence of 1.0×10^{16} ions/cm²) followed by a 1.5 MeV proton irradiation (with fluence of 2.2×10^{19} ions/cm²) at room temperature.

In order to investigate the depth distribution of helium bubbles and radiation-induced defects, cross-sectional TEM samples were prepared using the Focus Ion Beam (FIB) lift-out techniques. Transmission electron microscopy (TEM) investigation has shown that helium bubbles/voids formed in the aluminum matrix at low helium concentrations. The density and size of the helium bubbles increased with increasing helium concentration. Helium bubbles are larger at the aluminum grain and phase boundaries, approximately 10 nm in diameter, compared to ~5 nm with those in the aluminum matrix at the peak concentration depth after an implantation fluence of 1.5×10^{17} ions/cm². Helium bubbles in the boron carbide were much smaller in size. The average diameter of the bubbles was only ~1nm after the helium fluence of 1.5×10^{17} ions/cm². The difficulty in bubble growth in boron carbide can be explained by its strong covalent/ionic bonding and high shear modulus. After proton irradiation, helium bubbles grew to 5 nm in diameter and preferably arranged in rows, along certain pre-existing defects. The helium bubble strings are promoted by ionization and nuclei displacement damages that cause the helium atoms to move to pre-existing defects. Bubble formation and coalescence along aluminum grainboundaries, phase

boundaries and pre-existing defects in boron carbide particles may provide channels for boron loss during service in the spent nuclear fuel storage facilities.

To understand the long-term corrosion behavior of Al/B₄C metal matrix composite neutron absorbers during deployment in a used nuclear fuel dry cask storage environment for several hundred years, corrosion effects were accelerated by flowing humidified argon through an autoclave at temperatures between 300 °C and 400 °C. He⁺ irradiation and autoclave corrosion test of Al/B₄C MMC indicated that the boron carbide particles on the surface were totally corroded and disappeared after the corrosion test. Transmission electron microscopy investigation has shown that corrosion of B₄C particles occurred both on the surface and in the internal materials. The chemical component analysis of newly formed nanostructures along Al/B₄C phase interface indicate that the corrosion process may be forced by the oxygen or water (or vapor) diffusion through the grain/phase boundaries and enhanced by the helium bubble coalescence.

The neutron depth profiling experiments of Al/B₄C neutron absorbing materials were performed. The neutron depth profiling was based on the ¹⁰B (n, α) ⁷Li reaction. A sequence of boron-10 atomic density of these four neutron absorber materials is SN33-7 > SN31-7 > Bortec and Boral. After “ion-irradiation + corrosion”, a significant drop of boron-10 concentration was shown on NDP profile. NDP results are consistent with the microstructure of corroded sample where the boron carbide particles were corroded and disappeared.

Zirconium alloys are widely used in nuclear power reactors as fuel cladding and core structure materials due to their low neutron capture cross section, good corrosion resistance and mechanical strength. To meet the requirement of high burnup of the nuclear fuel, five new generation zirconium alloys were developed. The samples were irradiated to 1.14×10^{16} Zr⁺⁺/cm² using 3 MeV Zr⁺⁺ at 320°C, 360°C and 400°C, respectively. The effect of temperature on the crystalline to amorphous transformation has been studied. As the irradiation temperature increases, it is harder to undergo a complete crystalline to amorphous transformation. It is indeed seen that, precipitates undergo only a particles amorphous transformation or remain crystalline. A sequence of resistance to radiation damage of these five zirconium alloys is E02 > H01, C02 > D04 > B02.

Key words: Al/B₄C metal matrix composite; Neutron absorbing material; Boron carbide; Ion irradiation; Helium bubble; Radiation effect; Transmission electron microscopy

厦门大学博硕

厦门大学博硕

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第1章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 中子吸收材料.....	2
1.2.1 核反应堆乏燃料及管理.....	2
1.2.2 乏燃料中期储存.....	5
1.2.3 乏燃料储存用中子吸收材料.....	11
1.2.4 碳化硼和铝的辐照效应和腐蚀性能.....	18
1.3 核反应堆用锆合金.....	31
1.3.1 锆合金的应用.....	31
1.3.2 锆合金的辐照效应.....	31
1.4 选题意义及研究内容.....	35
1.4.1 选题意义.....	35
1.4.2 研究内容.....	36
第2章 实验内容及分析方法.....	37
2.1 辐照参数选择.....	37
2.1.1 中子吸收材料的辐照参数选择.....	37
2.1.2 锆合金的辐照参数选择.....	39
2.2 离子辐照.....	39
2.2.1 离子辐照实验设施.....	39
2.2.2 中子吸收材料的离子辐照实验.....	40
2.2.3 锆合金的离子辐照实验.....	43
2.3 分析方法.....	44
2.3.1 扫描电子显微分析.....	44
2.3.2 聚焦离子束制备透射电镜样品.....	45
2.3.3 透射电子显微分析.....	46

2.3.4	纳米压痕.....	47
2.3.5	中子深度剖面分析.....	47
第3章	Al/B ₄ C中子吸收材料的离子辐照效应.....	50
3.1	未辐照样品的透射电镜分析.....	50
3.2	氦离子辐照.....	52
3.2.1	辐照样品中的氦泡分布.....	52
3.2.2	Al/B ₄ C两相中的氦泡尺寸比较与分析.....	58
3.2.3	碳化硼的非晶化.....	60
3.3	质子辐照.....	63
3.3.1	扫描电镜分析.....	64
3.3.2	透射电镜分析.....	65
3.3.3	质子辐照实验结果讨论.....	71
3.4	两次辐照结果主要差异的比较及分析.....	73
3.4.1	铝基体中在相同氦含量时的微观结构.....	73
3.4.2	氦泡形核长大的机理讨论.....	74
3.4.3	铝晶界处的氦泡.....	76
3.5	本章小结.....	77
第4章	Al/B ₄ C中子吸收材料的服役评估.....	79
4.1	Al/B ₄ C中子吸收材料的腐蚀实验.....	79
4.1.1	腐蚀样品的扫描电镜分析.....	79
4.1.2	腐蚀样品的透射电镜分析.....	81
4.1.3	腐蚀实验结果讨论.....	84
4.2	中子深度剖面分析.....	84
4.2.1	碳化硼含量与 ¹⁰ B的分布.....	84
4.2.2	腐蚀对 ¹⁰ B分布的影响.....	87
4.2.3	中子深度剖面分析结果讨论.....	87
4.3	本章小结.....	88
第5章	锆合金的辐照效应.....	89

5.1	锆合金二次相的透射电子显微分析.....	89
5.1.1	H01二次相的稳定性.....	89
5.1.2	C02二次相的稳定性.....	91
5.1.3	D04二次相的稳定性.....	93
5.1.4	B02二次相的稳定性.....	95
5.1.5	E02二次相的稳定性.....	97
5.1.6	锆合金二次相的辐照稳定性分析.....	99
5.2	锆合金的纳米压痕实验与分析.....	100
5.3	本章小结.....	101
第6章	结论.....	102
	参考文献.....	104
	攻读博士期间取得的研究成果.....	109
	致 谢.....	110

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩