



·研究堆应用技术专题·

# SPRR-300 研究堆随堆辐照石墨的中子辐照效应\*

郑 健, 闫占峰, 王 浩, 冯琦杰, 刘显坤,  
刘 晓, 王姝馥, 周 韦, 钱达志

(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:** 随 SPRR-300 研究堆约 30 a 的长时间运行, 位于活性区附近的石墨箱体经历了长期的中子辐照。在长期服役的石墨箱体上取样, 研究了其热学、力学以及微观结构变化, 并与商用 IG110、NG-CT-10 石墨进行了对比。研究表明, 经长时间低剂量率的中子辐照后, SPRR-300 堆内随堆辐照石墨的晶格中出现了明显的辐照损伤缺陷, 这些缺陷主要为位错环、层错、孔洞和微裂纹等, 并出现了一定程度的非晶化。这些辐照损伤缺陷直接或间接地引起了石墨热学、力学性能的变化, 主要表现为热膨胀系数、热扩散系数、抗压强度和抗弯强度的下降以及弯曲弹性模量的上升。

**关键词:** SPRR-300 研究堆; 石墨; 中子辐照; 辐照损伤; 微观结构

中图分类号: TL342

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202234.210511

## Neutron irradiation effects of graphite serving in SPRR-300 reactor

Zheng Jian, Yan Zhanfeng, Wang Hao, Feng Qijie, Liu Xiankun,  
Liu Xiao, Wang Shuyu, Zhou Wei, Qian Dazhi

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

**Abstract:** During the long period service in the SPRR-300 research reactor, the graphite box in the vicinity of the core has been irradiated for about 30 years. In this paper, we take samples from the graphite box and investigate the changes of the thermal, mechanical properties and microstructure, compare them with those of the commercial IG110 and NG-CT-10 graphite. We find that after the long-time service, the low fluence neutron irradiation has induced tremendous irradiation damage defects in the crystal structures of the SPRR-300 graphite. These defects are mainly dislocation loops, stacking faults, voids, microcracks, et al. A degree of amorphization has also been observed. Comparing with those of the IG110 and NG-CT-10 graphite, the coefficients of thermal expansion, thermal diffusivity, compression strength and the flexural strength of the SPRR-300 graphite decrease while the modulus of elasticity in flexure increase. The changes of the thermal and mechanical properties of the SPRR-300 graphite may due to the irradiation-induced defects.

**Key words:** SPRR-300 research reactor, graphite, neutron irradiation, irradiation damage, microstructure

石墨是优良的中子慢化材料, 具有良好的耐高温和抗热冲击性能, 广泛应用于水冷和气冷反应堆中的反射层、支撑构件、各种导管等组件, 如英国 AGR(advanced gas-cooled reactor)<sup>[1]</sup>、国内 SPRR-300 研究堆<sup>[2]</sup>等, 在先进的第四代反应堆(如高温气冷堆和钍基熔盐堆)上也有重要的应用<sup>[1]</sup>。

服役环境下石墨的性能直接影响反应堆的运行安全。反应堆内是高温、强中子辐照环境, 中子辐照对材料造成损伤, 导致石墨结构的改变和性能的劣化。因此研究中子辐照下, 石墨的缺陷演化行为对于反应堆安全具有重要意义。国外在这方面已积累了大量数据, 对中子辐照引起石墨的结构性能变化已经有了比较全面的研究结果<sup>[3-5]</sup>。辐照损伤的机理基本确认为辐照产生点缺陷(间隙原子和空位), 它的移动、聚合、复合等演化行为最终导致结构

\* 收稿日期: 2021-11-23; 修订日期: 2022-03-11

基金项目: 国防科工局核能开发项目

联系方式: 郑 健, latent89@hotmail.com。

和性能发生变化<sup>[6]</sup>, 文献 [7-8] 对石墨中缺陷的模型也有相应讨论, 但对长时间中子辐照石墨的性能变化研究依旧相对匮乏。国内这方面的研究也相对较少<sup>[9]</sup>, 主要采用离子辐照<sup>[10]</sup> 和计算模拟<sup>[11]</sup> 等间接手段, 这是由于石墨的中子辐照实验研究既受制于中子源的稀缺, 又受限于放射性试样表征的困难。

以 SPRR-300 研究堆随堆辐照数十年的石墨为研究对象, 对其热学、力学性能进行了测量, 并结合 XRD(X 射线衍射)、SEM(扫描电镜)、TEM(透射电镜) 对其微观组织结构进行表征。由于年代久远 (SPRR-300 研究堆建成于 20 世纪 70 年代), 已难以获得相应石墨的原始试样, 无法进行直接对比研究, 因此, 本文将其与国际上主流的 IG110 石墨以及国产等静压石墨 NG-CT-10 进行了对比研究。这些随堆辐照了数十年的石墨样品十分珍贵, 相关研究结果对于理解长时间低剂量率中子辐照下石墨的结构和性能变化具有重要意义。

## 1 实验方法

SPRR-300 随堆辐照石墨样品 (以下简称 300# 石墨) 取样自 SPRR-300 研究堆内的双孔石墨箱。对其历史运行数据进行溯源、建模计算后<sup>[12]</sup>, 确定石墨在堆内的运行温度略高于一回路水约 0.26 °C, 可以认为是在常温下辐照, 其快中子 (>0.1 MeV) 注量约为  $1.8 \times 10^{20}$  n/cm<sup>2</sup>, 对应剂量约为 0.12 dpa。IG110 和 NG-CT-10 石墨为商用各向同性的等静压石墨。

热膨胀系数采用热机械分析仪 (耐驰 TMA 402F1) 测量, 试样尺寸为 5 mm×5 mm×25 mm; 热扩散系数采用激光热导率测量仪 (耐驰 LFA 447) 测量, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×1.5 mm; 压缩和弯曲性能采用万能材料试验机 (倾技 QJ 211) 测量, 压缩试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 弯曲试样尺寸为 3 mm×5 mm×40 mm; 晶体结构采用 X 射线衍射仪 (丹东浩元 DX 2700BH) 测量, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×1.5 mm; 微观组织结构采用扫描电镜 (Phenom LE) 和透射电镜 (Thermo Scientific Themis Z) 观察, 其中, 透射电镜样品采用聚焦离子束显微镜 (Thermo Scientific Scios 2) 制样。

## 2 结果分析

### 2.1 热膨胀系数

测量了 30 °C~600 °C 这一温度区间内 300#, IG110 和 NG-CT-10 石墨的热膨胀系数, 该温度段覆盖了石墨在现役反应堆中的大部分应用场景。3 种石墨在 30 °C~600 °C 下长度方向上的形变如图 1 所示, 经数据处理后得到各温度段的热膨胀系数如表 1 所示。

对于 IG110 和 NG-CT-10 石墨, 在 30 °C~600 °C 下, 长度方向上的形变随温度升高几乎呈线性增长, 300# 石墨则很快达到极大值后出现平台。3 种石墨的热膨胀系数随温度的升高存在先增大后减小的趋势, 对于 IG110 和 NG-CT-10 石墨这种趋势则相对不明显。总体而言, IG110 ( $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 5.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) 和 NG-CT-10 石墨 ( $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) 要高于 300# 石墨 ( $< 3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) 的热膨胀系数。Telling 等人<sup>[13]</sup> 报

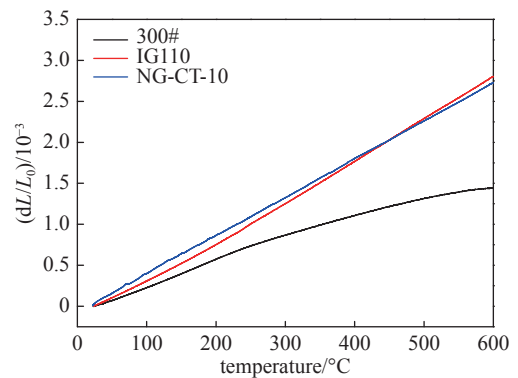


Fig. 1 Deformation in length of three types of graphite in the temperature range of measurement

图 1 3 种石墨 30 °C~600 °C 下长度方向上的形变

表 1 3 种石墨不同温度段的热膨胀系数

Table 1 Coefficients of thermal expansion of three types of graphite in the temperature range of measurement

temperature/°C	coefficient of thermal expansion/ $10^{-6}$		
	300#	IG110	NG-CT-10
30~100	2.942 6	4.100 5	4.747 9
100~200	3.436 7	4.790 1	4.767 7
200~300	2.987 9	5.221 0	4.760 1
300~400	2.546 4	5.371 4	4.966 0
400~500	2.306 4	5.316 3	4.676 7
500~600	1.760 3	5.232 2	4.810 1

道,当辐照后的退火温度高于石墨在堆内辐照温度 50 ℃ 以上时,辐照损伤程度就会出现下降。这可能是由于 300#石墨在多年的随堆辐照过程中已经发生了一定程度的体积膨胀,同时在升温过程中伴随着辐照缺陷的回复,使得其热膨胀系数相对于完美石墨样品有所降低。

2.2 热扩散系数

测量了 30 ℃~300 ℃ 这一温度区间内 300#, IG110 和 NG-CT-10 石墨样品的热扩散系数,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,300#石墨经数十年随堆辐照后,室温下其热扩散系数仅为 3.5 mm<sup>2</sup>/s,远低于未辐照的 IG110 和 NG-CT-10 石墨样品,这主要是中子辐照损伤中引入的大量晶体缺陷(间隙原子、空位等)导致的<sup>[14]</sup>。IG110 与 NG-CT-10 石墨在各温度区间的热扩散系数则大致相当,其中室温下前者约为 84 mm<sup>2</sup>/s,后者约为 82.5 mm<sup>2</sup>/s。随温度的升高,3 种石墨的热扩散系数均显著下降,且 IG110 和 NG-CT-10 石墨的热扩散系数的下降幅度更大。

2.3 压缩性能

分别测量了 3 种石墨的压缩力学性能,每种石墨 3 个平行样。经数据处理得到抗压强度和标准偏差如表 2 所示。

表 2 3 组石墨的抗压强度  
Table 2 Compression strength of three types of graphite

graphite	compression strength/MPa				
	sample 1	sample 2	sample 3	average	standard deviation
300#	63.3	76.1	61	66.8	8.1
IG110	86.4	87.4	89.4	87.7	1.5
NG-CT-10	102.9	99.7	103.7	102.1	2.1

由表 2 可以看出,300#石墨的抗压强度均低于对照样品,且 3 个平行样间的标准偏差较大,这可能是中子辐照下石墨体积肿胀导致的。

2.4 弯曲性能

分别测量了 3 种石墨的三点弯曲力学性能,每种石墨 3 个平行样。经数据处理得到抗弯强度、弯曲弹性模量以及相应的标准偏差,如表 3 和表 4 所示。

表 3 3 组石墨的抗弯强度  
Table 3 Flexural strength of three types of graphite

graphite	flexural strength/MPa				
	sample 1	sample 2	sample 3	average	standard deviation
300#	43.45	44.82	51.8	46.7	4.5
IG110	67.61	70.82	68.39	68.9	1.7
NG-CT-10	81.53	83.01	79.73	81.4	1.6

表 4 3 组石墨的弯曲弹性模量  
Table 4 Modulus of elasticity in flexure of three types of graphite

graphite	modulus of elasticity in flexure/GPa				
	sample 1	sample 2	sample 3	average	standard deviation
300#	29.5	24.6	31.5	28.5	3.6
IG110	22.3	28.3	29.6	26.7	3.9
NG-CT-10	21.1	23.6	21.8	22.1	1.3

300#石墨的抗弯强度较低,弯曲弹性模量较大,既与样品制备工艺也与中子辐照过程中引入的大量晶格缺陷有关。国产 NG-CT-10 石墨的抗弯强度高于 IG110 石墨,弯曲弹性模量则略为偏低。下文将采用 XRD, SEM, TEM

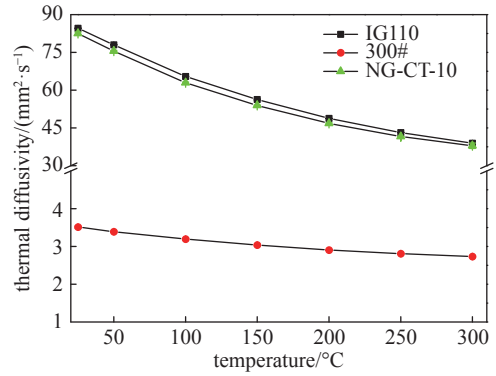


Fig. 2 Thermal diffusivity of three types of graphite in the temperature range of measurement

图 2 3 种石墨 30 ℃~300 ℃ 下热扩散系数

等分析手段对其宏观、微观的孔洞、裂纹等缺陷进行观察分析。

## 2.5 X 射线衍射表征

分别对 300#, IG110 和 NG-CT-10 石墨的晶体结构进行了 X 射线衍射测量, 测试结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, IG110 和 NG-CT-10 石墨的峰形(包括峰强、峰位和半高宽)几乎相同, 而 300#石墨(002)晶面的峰( $2\theta$  约  $26^\circ$ )峰强较低, 峰位发生明显的向小角度方向的偏移, 半高宽也出现了明显的展宽。由布拉格公式  $2d\sin\theta=n\lambda$  可知, (002)峰向小角度方向的偏移表明, 长期的随堆辐照过程中, 中子辐照引起了石墨的晶格膨胀, 即(002)晶面间距的增大, 这与上面的热膨胀系数测量结果相符合。同时峰强降低和半高宽展宽表明石墨的结晶度有所降低, 发生了一定程度的非晶化, 这一点也被后续的电子衍射结果所证实。此外, 层错和局部区域的无序特征也会引起峰形的变化<sup>[15]</sup>, 从后续高分辨 HRTEM 照片上也观察到了此类缺陷及特征。

## 2.6 微观结构表征

对 300#, IG110 和 NG-CT-10 石墨的表面形貌进行了扫描电镜观察, 如图 4 所示。由图 4(a)可以看出, 300#石墨表面的空洞尺寸较大, 数十至百  $\mu\text{m}$  大小。由图 4(b)可以看出, 经过长时间的堆内服役, 中子辐照使得石墨样品发生了明显的层间分离, 这与石墨的晶体结构有关。石墨是层片状结构, 层内由结合力很强的  $\text{sp}^2$  杂化的共价键相连, 而层与层之间是通过较弱的范德瓦尔斯力相连。中子辐照能够相对容易地破坏石墨层间相互作用, 从而使得石墨出现层间分离现象, 分离后石墨片层失去支撑会产生卷曲的现象。

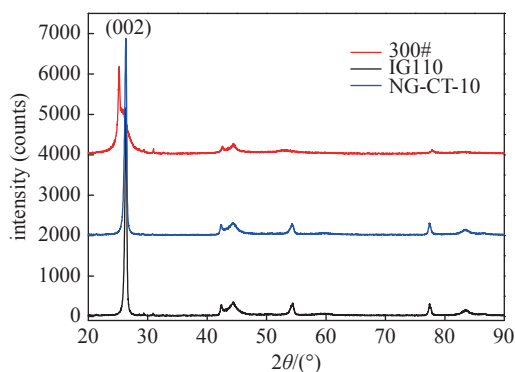


Fig. 3 XRD results of three types of graphite

图 3 3 种石墨的 X 射线衍射测量结果

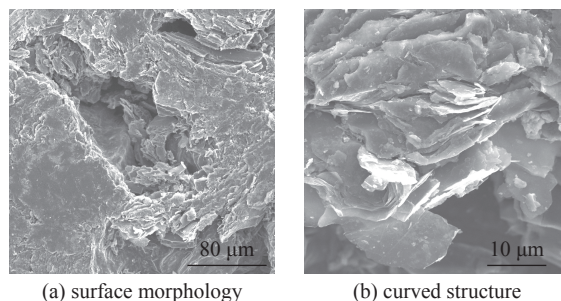


Fig. 4 SEM images of the 300# graphite

图 4 300#石墨的 SEM 照片

对比图 4 与图 5, IG110 和 NG-CT-10 石墨原始试样的致密性较好, 未发现大尺寸的空洞。IG110 石墨基体上小尺寸的空洞相比 NG-CT-10 石墨要更多, 这也解释了 NG-CT-10 石墨的抗压强度和抗弯强度高于 IG110 石墨。

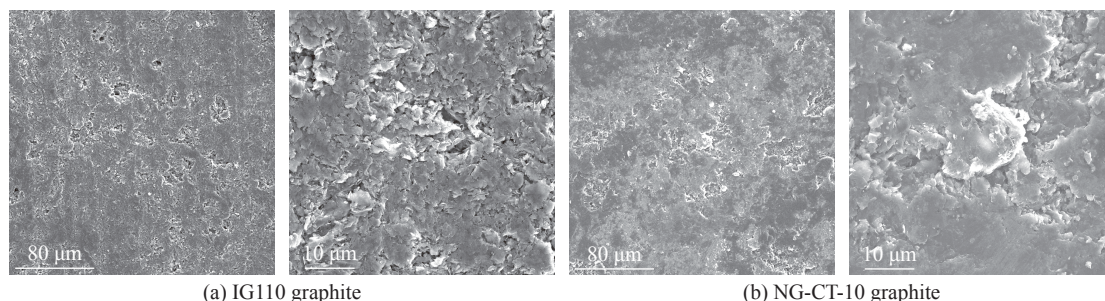


Fig. 5 SEM images of the as-received IG110 and NG-CT-10 graphite

图 5 IG110 和 NG-CT-10 石墨原始试样的 SEM 照片

采用聚焦离子束显微镜制备了 3 种石墨的透射电镜样品, 300#石墨 TEM 试样的低倍照片如图 6 所示。可以观察到条状的微裂纹和微小的孔洞, 初步判断为中子辐照引起的肿胀与开裂, 但因缺少原始试样, 该结论尚需更多的实验数据予以佐证。

进一步对 300#石墨的 TEM 样品进行高倍表征, 如图 7 所示。图 7(a)选区电子衍射花样上出现少量非晶衍射环。图 7(b)为 TEM 样局部放大的明场像照片, 可以发现基体中存在如红色矩形框中的沿特定方向排列的微小裂纹。图 7(c)为 TEM 样品的高分辨照片。从高分辨的表征结果可以看到, 300#石墨经过快中子注量为  $1.80 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  的辐照后, 还可以保持较长的碳原子层结构, 长度可达  $10 \sim 15 \text{ nm}$ , 但由于中子辐照, 也产生了碳原子层的错排, 是

空位环及间隙原子环造成的位错和层错<sup>[6]</sup>,如图 7(c)中的红色矩形框所示。

图 8 为 STEM 明场像的照片,展示了 IG110 石墨 TEM 样品的整体形貌。IG110 石墨由大片的石墨微单晶组成,其间分布着大小不一的小尺寸孔洞,如图中红色圆圈所示,这些均是石墨制备过程中得到的常见结构。

进一步利用 HRTEM 对 IG110 的微观结构进行表征,如图 9 所示,图 9(a)为 IG110 石墨样品的选区电子衍射花样,可以看出 IG110 石墨的衍射斑点清晰,具有良好的晶格结构;图 9(b)和图 9(c)为高分辨图像。图 9(b)表明 IG110 石墨的层间距为 0.34 nm,与石墨的晶体结构相符合,在片层之间可以看到存在大约 15 nm 宽的非晶区域,猜测这是石墨制作过程中的粘结剂。从图 9(c)可以看到明显的晶界组成,两边的晶体取向明显不同,此外红框内可以看到石墨结构中两个方向的高分辨晶格,进一步说明 IG110 石墨原始样品具有良好的晶体结构,并且微晶尺寸大于 40 nm。

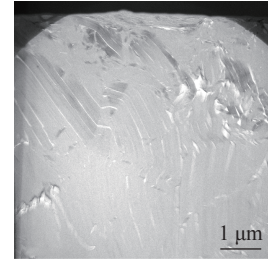


Fig. 6 Low-magnification TEM images of the 300# graphite

图 6 300#石墨 TEM 低倍照片

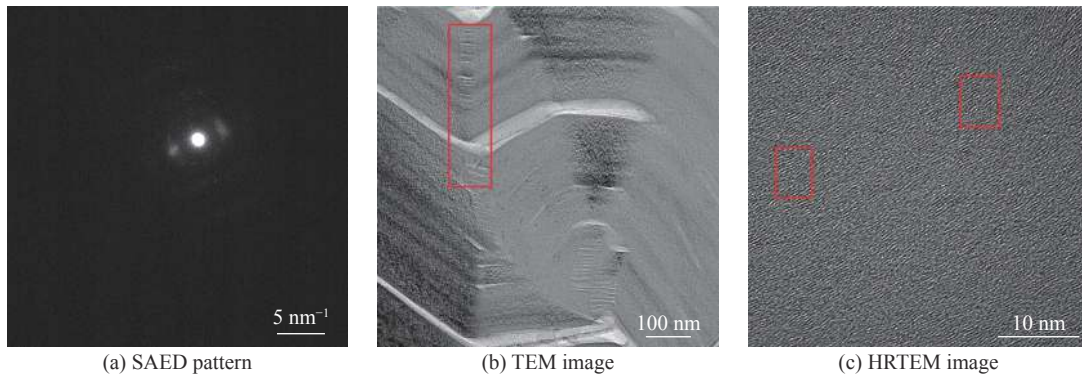


Fig. 7 High-magnification TEM images of the 300# graphite

图 7 300#石墨的 TEM 样品高倍表征

图 10 是 STEM 明场像的照片,展示了 NG-CT-10 石墨 TEM 样品的整体形貌。NG-CT-10 石墨由层片状的石墨微晶组成,可以从图 10(b)和图 10(c)看到微晶的层状,其间分布着大小不一的小尺寸孔洞,这些均是石墨制备过程中得到的常见结构。与 IG110 石墨相比,NG-CT-10 石墨样品中存在比较大尺寸的裂纹和孔洞,这与两种石墨的制造工艺有关。

进一步利用 HRTEM 对 NG-CT-10 的微观结构进行表征,如图 11 所示,图 11(a)为 NG-CT-10 石墨样品的选区电子衍射花样,可以看出 NG-CT-10 石墨衍射斑点清晰,具有良好的晶格结构;图 11(b)和

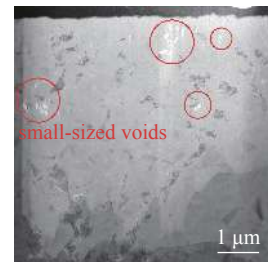


Fig. 8 Overall STEM bright field images of the IG110 graphite

图 8 IG110 石墨 STEM 明场像照片

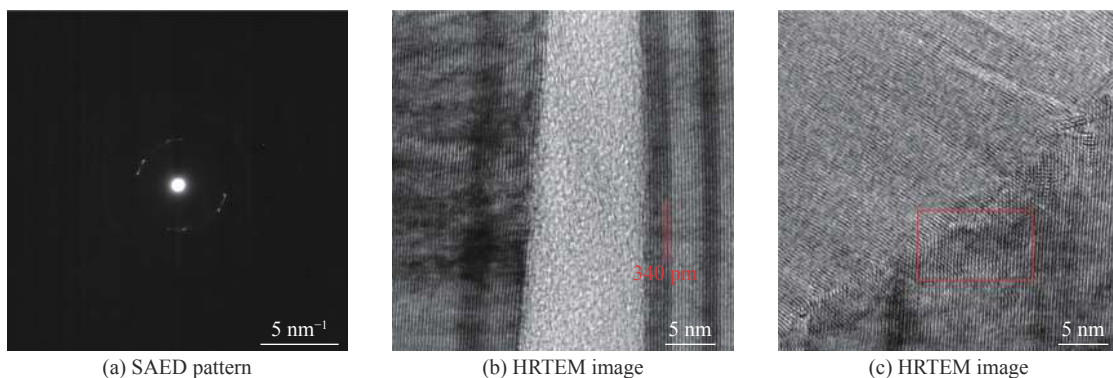


Fig. 9 The SAED pattern and different zones of the IG110 graphite

图 9 IG110 石墨的选区电子衍射花样和不同区域的高分辨图片

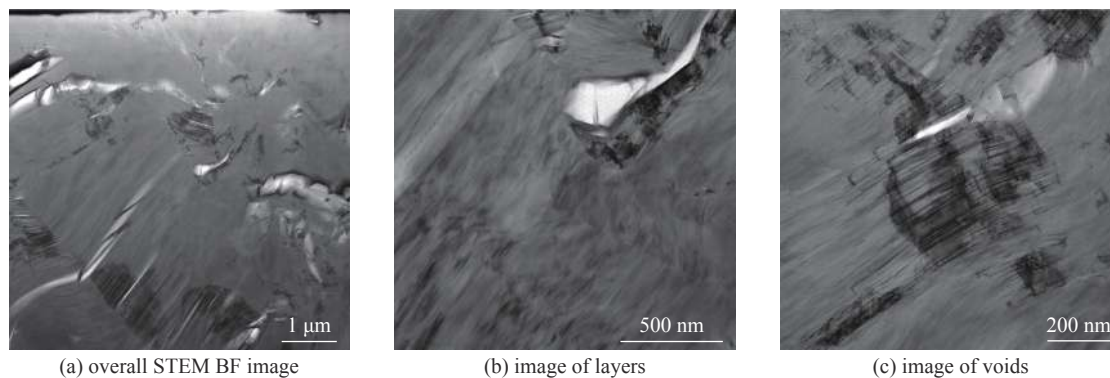


Fig. 10 The overall STEM bright field image and the local high-magnification image, layers and voids of the NG-CT-10 graphite

图 10 NG-CT-10 石墨 TEM 样品的整体 STEM 明场像照片和局部放大片层及孔洞结构

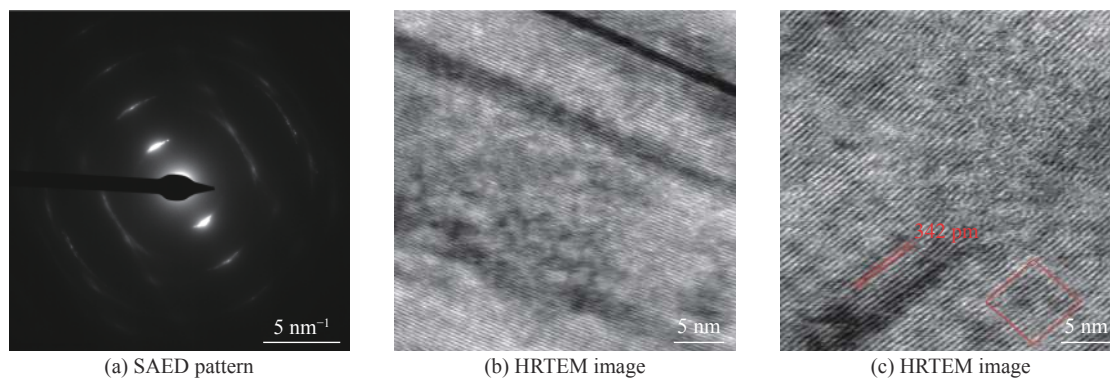


Fig. 11 SAED pattern and the HRTEM images and different zones of the NG-CT-10 graphite

图 11 NG-CT-10 石墨的选区电子衍射花样和不同区域的高分辨图片

图 11(c) 为高分辨图像, 其中图 11(b) 为多层石墨的分层堆叠, 且微晶尺寸大于 50 nm。图 11(c) 表明 IG110 石墨的层间距约为 342 nm, 与石墨的晶体结构中的碳原子层间距相符合<sup>[8]</sup>。

### 3 结 论

系统的 XRD, SEM 和 TEM 的表征结果表明, 经长时间低剂量率的中子辐照后, 300#石墨的晶格中出现了明显的辐照损伤缺陷, 这些缺陷主要为位错环、层错、孔洞和微裂纹等, 并出现一定程度的非晶化。在 IG110 和 NG-CT-10 石墨原始试样中, 则未观察到层错和非晶化现象, 具有良好的晶体结构。

300#石墨中的辐照损伤缺陷直接或间接地引起了热学、力学性能的变化, 主要表现为热膨胀系数、热扩散系数、抗压强度和抗弯强度的下降以及弯曲弹性模量的上升。

**致 谢** 感谢西安交通大学能源与动力工程学院的杨金学博士和卢晨阳教授对透射电镜制样及表征方面提供的帮助。

#### 参考文献:

- [1] Campbell A A, Burchell T D. Radiation effects in graphite[M]. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2020.
- [2] 唐凤平, 刘耀光, 杨万奎, 等. 300#研究堆安全棒中子注量率计算中的减方差方法对比及应用[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(s1): 149-154. (Tang Fengping, Liu Yaoguang, Yang Wankui, et al. Comparison and application of variance reduction method employed in neutron fluence rate calculation for safety rod of SPRR-300[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(s1): 149-154)
- [3] Kelly B T, Jones D, James A. Irradiation damage to pile grade graphite at 450 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 1962, 7(3): 279-291.
- [4] Burchell T D, Snead L L. The effect of neutron irradiation damage on the properties of grade NBG-10 graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371(1/3): 18-27.
- [5] Heijna M C R, de Groot S, Vreeling J A. Comparison of irradiation behaviour of HTR graphite grades[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 492: 148-156.
- [6] Kelly B, Marsden B, Hall K, et al. Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems[R]. IAEA-TECDOC-1154, 2000.
- [7] Tang Z, Hasegawa M, Shimamura T, et al. Stable vacancy clusters in neutron-irradiated graphite: evidence for aggregations with a magic number[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(12): 2532-2535.
- [8] Heggie M I, Suarez-Martinez I, Davidson C, et al. Buckle, ruck and tuck: a proposed new model for the response of graphite to neutron irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 413(3): 150-155.

- [9] 邹彦文, 杜军, 张晓平. 国产部分细颗粒石墨的辐照行为[J]. *机械工程材料*, 2001, 25(10): 10-11,27. (Zou Yanwen, Du Jun, Zhang Xiaoping. Irradiation performance of graphite made in China[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2001, 25(10): 10-11,27)
- [10] 张宝亮. 核石墨的离子辐照效应及熔盐浸渗特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2015. (Zhang Baoliang. Ion irradiation effects and molten salt impregnation property of nuclear graphite[D]. Ji'nan: Shandong University, 2015)
- [11] 张宁, 张鑫, 杨爱香, 等. 质子束辐照单层石墨烯的损伤效应[J]. *物理学报*, 2017, 66(2): 026103. (Zhang Ning, Zhang Xin, Yang Aixiang, et al. Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(2): 026103)
- [12] 杨万奎, 曾和荣, 冷军, 等. 300#研究堆首炉中央孔道中子通量密度计算[J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(12): 3001-3005. (Yang Wankui, Zeng Herong, Leng Jun, et al. Neutron flux calculation for central channel in first cycle of SPRR-300[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(12): 3001-3005)
- [13] Telling R H, Heggie M I. Radiation defects in graphite[J]. *Philosophical Magazine*, 2007, 87(31): 4797-4846.
- [14] Snead L L, Burchell T D. Thermal conductivity degradation of graphites due to neutron irradiation at low temperature[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 224(3): 222-229.
- [15] Zhou Z, Bouwman W G, Schut H, et al. Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite[J]. *Carbon*, 2014, 69: 17-24.
- [16] Krishna R, Wade J, Jones A N, et al. An understanding of lattice strain, defects and disorder in nuclear graphite[J]. *Carbon*, 2017, 124: 314-333.