

燃料元件基体石墨Xe离子辐照缺陷的慢正电子束研究

许红霞¹ 林俊¹ 朱智勇¹ 刘建党² 谷冰川² 叶邦角²

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学技术大学核探测与核电子学国家重点实验室 合肥 230026)

摘要 室温下采用能量为1 MeV、剂量分别为 5.8×10^{14} ions·cm⁻²和 2.9×10^{15} ions·cm⁻²的Xe离子对核燃料元件基体石墨进行了辐照试验,用慢正电子束和纳米压痕研究了离子辐照对基体石墨微观缺陷和宏观力学性能产生的影响,根据正电子湮没 S 参数随正电子入射能量 E 的变化曲线,获得了辐照缺陷随深度和剂量的变化规律,并与SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)软件模拟的辐照损伤和注入离子随深度的分布进行了对比。慢正电子束测试结果表明:Xe离子辐照在燃料元件基体内引入一个深度约为600 nm的损伤层,且缺陷浓度峰值出现在离表面250~350 nm的深度范围内。 S 参数在辐照样品损伤层的显著增加表明,辐照引入了高浓度的空位型缺陷,且随着辐照剂量的增加,损伤层内空位型缺陷的浓度或尺寸明显增大。纳米压痕结果表明:在辐照后的样品内出现了明显的硬化现象,原因是辐照引起的高浓度空位型缺陷所致,与慢正电子束的分析结果一致。

关键词 慢正电子束, 缺陷, 辐照, 燃料元件, 石墨

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100204

Slow positron beam study on defects induced by Xe ions irradiation in matrix graphite of fuel elements

XU Hongxia¹ LIN Jun¹ ZHU Zhiyong¹ LIU Jiandang² GU Bingchuan² YE Bangjiao²

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract [Background] The solid fuel thorium element molten salt reactors (MSR) have attracted more attention recent years. A3-3 graphite is chosen as the fuel matrix for MSR, thus its irradiation behavior and mechanical property is very important before the application. [Purpose] The study aims to observe the irradiation defects and hardness of A3-3 matrix graphite after ion irradiation by slow positron beam and nano-indentation, respectively. [Methods] The matrix graphite of fuel elements was irradiated with 1 MeV Xe ions to fluence of 5.8×10^{14} ions·cm⁻² and 2.9×10^{15} ions·cm⁻² respectively at room temperature. The slow positron beam and nano-indentation were

中国科学院战略先导科技专项(No.XDA02030000)、中国科学院前沿重点研究项目-钍铀燃料循环特性和若干关键问题研究(No.QYZDY-SSW-JSC016)、国家自然科学基金(No.12005289)资助

第一作者: 许红霞, 女, 1983年出生, 2013年于中国科技大学获博士学位, 从事核技术应用和核材料腐蚀性能损伤与防护研究

通信作者: 刘建党, E-mail: liujd@ustc.edu.cn

收稿日期: 2022-02-10, 修回日期: 2022-05-26

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02030000), Thorium Molten Salt Reactor Nuclear Energy System under the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, Frontier Science Key Program of Chinese Academy of Sciences (No.QYZDY-SSW-JSC016), National Natural Science Foundation of China (No.12005289)

First author: XU Hongxia, female, born in 1983, graduated from University of Science and Technology of China with a doctoral degree in 2013, focusing on nuclear technology and application

Corresponding author: LIU Jiandang, E-mail: liujd@ustc.edu.cn

Received date: 2022-02-10, revised date: 2022-05-26

employed to investigate the effect of Xe ions irradiation on vacancy defects and hardness of matrix graphite. The changes in irradiation induced defects distribution with depth and fluence were analyzed according to the obtained positron annihilation S parameters versus positron incidence energy or depth curves, compared to SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) calculation. **[Results]** Results from slow positron beam measurement show that 1 MeV Xe ions irradiation in matrix graphite introduces a damage layer with depth of about 600 nm, and the damage peak locates at about 250~350 nm in depth, consisted with SRIM simulation. The S parameters in irradiation samples increase significantly compared to virgin sample, which suggests that a high concentration of vacancy-type defects appeared within irradiation damage layer. In addition, the S parameters increase with the irradiation fluence, which shows that the concentration or size of vacancy-type defects increases. The nano-indentation results show that the hardness of irradiated graphite matrix is enhanced. **[Conclusions]** The enhanced hardness of A3-3 matrix graphite after ion irradiation is ascribed to the pinning of basal plane dislocation by the high concentration of vacancy type defects introduced by irradiation, consisted with the slow positron beam analysis. Slow positron beam is a very sensitive tool to study the irradiation defects.

Key words Slow positron beam, Defects, Irradiation, Fuel elements, Matrix graphite

熔盐堆是目前国际上公认的第四代先进核能反应堆^[1]的6种入选堆型之一,相比三代堆来说,具有无水冷却、高温常压、本征安全等优点。自2011年起,中国科学院启动了未来先进裂变核能之钍基熔盐堆的研发工作^[2]。首座固态燃料钍基熔盐实验堆以FLiBe(2LiF-BeF₂)熔盐为冷却剂,以包覆颗粒燃料元件为燃料载体,具有非能动冷却安全系统。包覆颗粒燃料元件是应高温气冷堆的需求而发展起来的一种全陶瓷型燃料元件^[3-5],采用具有中子慢化特性好、耐高温、热膨胀系数低和机械物理性能好等优点的石墨作为基体材料,其活性燃料区均匀弥散有大量微小的TRISO(Tristructural Isotropic)颗粒。由于熔盐堆的冷却剂相比气冷堆的高压氦气冷却剂有着更大的热容和热导率,将包覆颗粒燃料元件用于熔盐堆有望大幅度提升反应堆的功率密度和安全性。

熔盐堆内所用合金和燃料载体在服役期间将不可避免地遭受堆内中子辐照,而辐照导致核材料发生的辐照肿胀、辐照硬化、辐照脆化、蠕变等问题严重影响反应堆的安全运行和服役寿命,因此堆内核材料的辐照性能研究一直是核材料研究领域的重点和热点^[6]。堆用合金的抗辐照特性已有深入系统的研究。Jin等^[7]通过Fe离子辐照研究水堆用FeCu合金的辐照性能,发现在低辐照剂量下样品表面出现了大量的纳米级Cu析出物,这些析出物极易与空位结合形成Cu_nV_m缺陷复合体,从而阻碍了位错的滑移,导致辐照后的FeCu合金发生了辐照硬化或脆化。Song^[8]和Zhu^[9]等分别研究了反应堆用316L和Hastelloy N合金中的辐照硬化,发现经He离子辐照后合金内引入大量的He_nV_m缺陷复合体和位错环,从而阻碍了滑移面上位错发生滑移,导致合金样品

发生了辐照硬化。

堆用材料除堆容器合金外,还有大量核石墨构件,如慢化体和反射体等。由于石墨是多孔脆性材料,且组织不均匀,与堆用合金的结构和性能差异巨大,辐照对核石墨和合金的影响也不同,故而还要对核石墨开展辐照性能进行研究。由于人造多晶石墨结构复杂,目前石墨辐照损伤的理论研究主要针对单晶或高度取向石墨。Bacon等^[10]首次采用X射线结晶法研究了核石墨在中子辐照后晶格参数的变化,即沿C轴膨胀,沿基面收缩,且晶格参数变化与辐照剂量和辐照温度有关。Koik等^[11-12]利用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观测到电子辐照高定向热解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)和核石墨PGA所产生的尺寸变化,并阐述了基面位错的形成机理,证实了基面因失去原子发生断裂、弯曲、无序和收缩,导致晶格参数沿基面收缩而沿C轴发生膨胀。Niwase等^[13-14]利用拉曼光谱研究了中子和离子注入核石墨后晶格的无序和成键方式的变化,以及随剂量的提高核石墨内非晶化的过程。Liu等^[15]利用扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)和拉曼光谱较系统研究了HOPG经不同剂量重离子(Ne、Cr、Fe、Ni、Zn、Xe和U)辐照后的效应,发现间隙离子在基面内移动积聚会导致表面形成了纳米尺寸的小丘状径迹。付晓刚等^[16]采用偏光显微镜研究了多种牌号石墨气孔随辐照离子和剂量的变化,并据此评估石墨的耐辐照性能。王海涛等^[17]通过对高温气冷堆反射层石墨的辐照行为进行数值仿真,分析了不同石墨的辐照变形对其辐照应力和寿命的影响。通过这些测量可以定性或定量得到辐照导致的局部微观缺陷、形貌和成键结构的变化,进而推测缺

陷的形成和演化机理,但是这些研究却很难对缺陷的深度分布特征进行全图呈现。

慢正电子束具有对固体表面或近表面界面内原子尺寸的缺陷灵敏、注入能量单一且连续可调、对探测样品无损坏等优点。通过改变注入材料内正电子的能量可探测材料内缺陷类型和浓度的深度分布信息^[18]。此技术已被广泛用于固体材料近表面、离子注入区、薄膜和界面等非均匀系统的微观结构和缺陷方面的研究^[7-8, 18-21]。最近也有研究^[22-24]利用慢正电子束技术对核石墨的辐照缺陷特性进行分析,并获得了微观缺陷的一些演化规律。如 Yang 等^[22]在测量 C 离子(1×10^{15} ions·cm⁻²)辐照 HOPG 石墨的正电子湮没寿命随正电子注入深度分布时发现:在样品浅表面的缺陷类型主要是大尺寸的空位团簇,如 V₆和 V₉,而在辐照损伤层内的缺陷类型主要是 V₁、V₂和 V₄,且这些辐照缺陷经过 200 °C 低温退火后全部得到消除。Hu 等^[23]利用慢正电子束研究了 He 离子辐照 IG-110 核石墨导致的移位损伤及缺陷的退火效应,结果表明,随着剂量的升高,空间缺陷聚集导致 S 参数增大,且退火过程伴随着 He 气的释放。Shi 等^[24]利用慢正电子束技术研究了 ETU10 石墨内由 C 离子辐照引起缺陷在退火过程中的热效应,发现辐照点缺陷的两个修复阶段分别对应温度大致为 450 K 和 700 K,但对于高剂量辐照样品来说,空位型缺陷复合体直到退火温度升至 1 400 K 时仍然稳定存在。

包覆颗粒燃料元件采用石墨作为基体材料(牌号 A3-3),其体积份额约 90%,孔隙率约 20%。在熔盐堆运行期间,包覆燃料元件将悬浮于一回路熔盐中,因此燃料元件与熔盐的相容性研究对于熔盐堆的安全运行至关重要。包覆颗粒燃料元件基体石墨材料的制备工艺与传统核石墨^[3-5]差异显著,最终烧结温度比传统核石墨的烧结温度低,这导致基体石墨在石墨化程度和组分上不同于传统核石墨。这些不同决定了基体石墨在辐照效应方面可能有别于传统核石墨。我们前期在非辐照条件下,针对熔盐一回路中所用熔盐(FLiBe)在该燃料元件基体石墨内的浸渗行为,开展了比较细致的验证研究工作^[25-26]。结果显示,包覆颗粒燃料元件基体石墨的孔径分布范围在 1.0 μm 以下,在 650 °C 的工况下,由 Washburn 方程确定在压强差小于 0.5 MPa 的服役环境中不会发生熔盐浸渗。但关于包覆颗粒燃料元件基体石墨辐照方面的研究工作目前却非常有限。Delle 等^[27-28]研究了基体石墨的孔隙率及宏观理化性能随中子辐照剂量和温度的变化,实验观测到快中子辐照导致基体石墨微孔降低、宏观孔隙升高的现

象,并分析辐照所致新孔隙的形成是由于辐照内部应力的释放导致的,但由于这些现象并不影响气冷堆的安全运行,因此他们并没有对此进行深入研究。我们早期也对该石墨进行了室温下 Xe 离子辐照^[21],发现燃料元件基体石墨在受到 Xe 离子辐照后,表面的孔径结构和晶体结构发生了改变,但并未进一步研究其力学性能是否发生改变。所以研究基体石墨在辐照条件下微观缺陷或孔隙的改变对其力学性能的影响,对于了解和掌握熔盐堆的安全特性非常必要。

本文在室温下利用能量为 1 MeV 的 Xe 离子,以不同剂量对核燃料基体石墨进行辐照实验,并用慢正电子束和纳米压痕研究了不同剂量 Xe 离子辐照基体石墨后造成的微观结构和硬度随辐照剂量的变化,结果证实,辐照条件下基体石墨微观缺陷的形成对其结构以及对宏观性能有重要影响。

1 实验

1.1 样品准备

本实验所用球形燃料元件基体样品的主要成分为天然石墨、人工石墨和酚醛树脂,经冷等静压压制,然后依次经过炭化、石墨化,最终形成孔隙率约 18%、密度 1.70~1.73 g·cm⁻³的接近各向同性的多晶材料。每个样品圆片的直径为 10 mm,厚度约 1 mm。

1.2 Xe 离子辐照实验

离子辐照实验是在中国科学院近代物理研究所 320 kV 高电荷态离子综合研究平台上进行。实验在常温条件下进行,真空辐照室的真空度为 10⁻³ Pa,采用能量为 1 MeV 的 Xe 离子辐照基体样品,辐照剂量分别为 5.8×10¹⁴ ions·cm⁻²和 2.9×10¹⁵ ions·cm⁻²,对应 SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)^[29]软件模拟得到的样品深度为 300 nm 处的峰值损伤分别为 1 DPA(Displacements per Atom,原子平均离位)和 5 DPA,如图 1(a)所示。图 1(b)是 SRIM 计算得到的当辐照剂量为 5.8×10¹⁴ ions·cm⁻²时,样品内的损伤和 Xe 离子浓度的深度分布,可见 Xe 离子在样品内的投影射程(R_p)约为 410 nm。由图 1(a)和(b)计算结果易知,Xe 离子辐照损伤首先随 Xe 离子注入深度的增加而略有增大,达到峰值后又迅速减小,重离子辐照造成的损伤区分布较为均匀,当注入深度达到 600 nm 以后几乎不再产生损伤。

1.3 慢正电子束测量

辐照样品的正电子湮没多普勒展宽谱测量采用

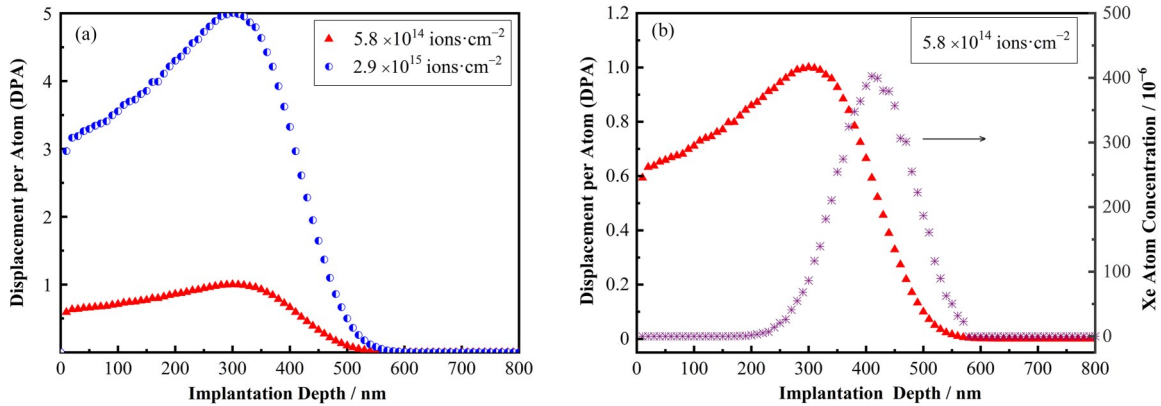


图1 SRIM模拟的能量为1 MeV, Xe离子以不同剂量注入基体后辐照损伤的深度分布(a), 和基体在剂量 5.8×10^{14} ions·cm⁻²辐照后Xe离子浓度的深度分布(b)

Fig.1 Depth profile of displacement per atom (DPA) (a) in graphite irradiated with 1 MeV Xe ions to the different fluences, and depth profile (DPA) of Xe ions concentrations irradiated to flux of 5.8×10^{14} ions·cm⁻² (b), calculated by SRIM

中国科学技术大学自行研制的慢正电子束装置^[18-21]进行。该单能正电子束的能量在0~30 keV间连续可调,靶室真空度优于 10^{-5} Pa,并用能量分辨率较好的高纯锗探测器(能量分辨为1.85 keV@1.33 MeV)对 γ 光子的多普勒展宽能谱进行测量。所有测量均在室温下进行,道宽设定为24.51 eV,单谱峰区净计数高于 10^5 。湮没 γ 光子多普勒展宽能谱数据分析中线性参数 S 和 W ,分别定义为湮没能谱中心区(510.24~511.76 keV)和两翼区(515.16~516.66 keV和505.34~506.84 keV)的计数与整个峰区的总计数之比,分别反映了正电子与低动量和高动量电子湮没的信息。

1.4 纳米压痕

纳米压痕是一种比较简便的,可测量材料在微纳米尺度力学性能(如载荷-深度曲线、硬度和杨氏模量等)的测试方法。本实验采用美国安捷伦公司的纳米压痕仪(型号G200)测量样品辐照前后微区的硬度变化,纳米压痕仪压头的压入深度设置为1 μ m,每条曲线均由15个测试点求平均所得,误差棒是15个测试点数据分布的标准误差。

2 测量结果分析

2.1 慢正电子束

具有一定能量的正电子注入样品后通过激发或电离等过程损失能量迅速热化,然后扩散迁移并最终与样品内的电子发生湮没。材料内微观结构的变化会引起电子密度和电子动量分布的改变,因此正电子的湮没参数也会发生明显变化。由于热化后正电子能量很小(室温下约为0.025 eV),所以正负电子对湮没 γ 射线的多普勒展宽主要是湮没电子动量

的贡献。实验上通过测量多普勒展宽线性参数的变化可以获得材料微观结构的相对变化信息。

利用慢正电子束测得基体材料中多普勒展宽 S 参数随正电子入射能量 E 的变化,即 S - E 曲线,如图2所示,其底部横坐标为正电子的入射能量 E ,顶部横坐标对应正电子入射能量在基体内的平均注入深度 $Z=(40/\rho)E^{1.6}$, ρ 为材料的密度,纵坐标为测得的 S 参数。对于不同微观结构层,电子动量或密度分布不同,则测到的 S 参数会有明显区别。由于正电子束流能散和注入轮廓分布的存在,本实验测得的 S 参数是不同层 S 参数的线性组合, $S=F_s S_s+F_d S_d+F_b S_b$, $F_s+F_b+F_d=1$,式中下标 s 、 d 和 b 分别代表表面湮没、缺陷捕获湮没和体湮没。正电子在低能入射时部分热化后的正电子扩散到样品表面,其后在表面处湮没导致 S 参数较高,当正电子入射能量较高时,几乎所有的正电子在基体内发生湮没, S 值基本保持不变。因此,图2中未辐照样品 S - E 曲线可分为两个区间:在正电子 E 小于2.0 keV时, S 参数随入射能量的增加而减小;当 E 大于2.0 keV后, S 值趋向于稳定值0.465,可以认为该值是基体中正电子湮没 S 参数。

当晶格存在空位型缺陷时,缺陷附近的电子密度减少,正电子会被缺陷捕获,并和空位处电子发生湮没。由于缺陷处低动量电子湮没贡献增大,相应 S 参数增加。不同剂量Xe离子辐照的样品与未辐照样相比,其 S - E 曲线可以分为明显的三个区间:当 E 为0~2.0 keV时, S 参数随着 E 的增加而下降,这归因于正电子与基体表面层湮没的贡献;当 E 为2.0~10 keV时, S 参数随着 E 的增加先缓慢增加,并在正电子能量为5 keV(注入深度约303 nm)时达到峰值($S_{1\text{ dpa}}=0.476$ 和 $S_{5\text{ dpa}}=0.481$)然后迅速减小,303 nm与SRIM计算的损伤峰值深度300 nm基本吻合,且损伤区 S 参数随着Xe离子辐照剂量的增加

而增大,表明高剂量辐照在基体内引入的空位型缺陷浓度或尺寸更大。Yang 等^[22]在测量 C 离子 ($1 \times 10^{15} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$)辐照 HOPG 石墨的正电子湮没寿命随正电子注入深度分布时发现:在样品浅表面的缺陷类型主要是大尺寸的空位团簇,如 V_6 和 V_9 ,而在辐照损伤层内的缺陷类型主要是 V_1 、 V_2 和 V_4 ,且这些辐照缺陷经过 200 °C 低温退火后全部得到消除。当正电子能量 E 大于 10 keV 时,辐照样品与未辐照样品的 S 参数趋向于恒定值 0.465,这主要是正电子在基体内湮没的结果。此处需要注意的是,由 SRIM 模拟计算的基体内辐照损伤层的最大深度约为 600 nm,对应正电子注入能量约为 7 keV,但由图 2 可见, S 参数在 E 约为 7 keV 时仍高于体 S 参数。当正电子的注入能量为 11 keV 时,即对应的正电子平均注入深度约为 1 100 nm,大致是 SRIM 模拟计算损伤深度的 2 倍时 S 参数才逐渐趋于体 S 参数值,在文献[22–25]报道的辐照样品内也发现过类似的现象。这是由于高能正电子的注入轮廓呈现很宽的入射深度分布导致的。当正电子能量较高时,一部分正电子可能会通过散射等过程停留在损伤层内并发生湮没,使得 S 参数是一个积分效应,其值相对于体 S 参数来说略大,并随着入射深度的加深逐渐趋于体 S 参数。

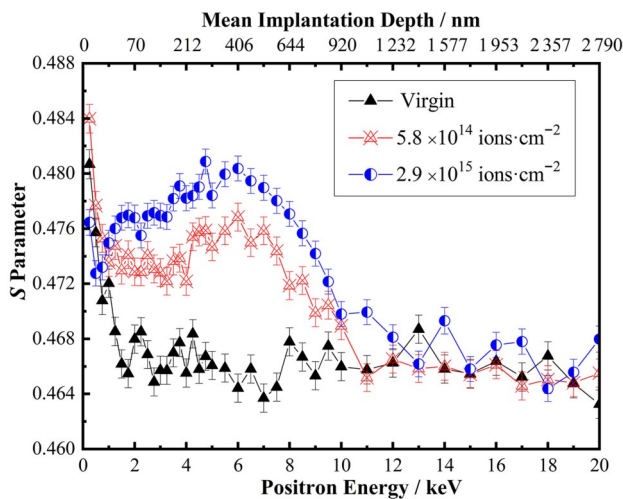


图2 辐照能量为 1 MeV,不同剂量Xe离子注入基体样品前后的 S - E 曲线

Fig.2 The S parameter as a function of positron incidence energy or mean implantation depth (S - E curve) for graphite before and after 1 MeV Xe ions irradiation

文献[19]报道的He离子辐照IG-110核石墨时,当He离子辐照剂量达到 $10^{15} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,辐照样品损伤层的 S 参数相对未辐照样品尚未出现明显变化,直到He离子剂量达到 $10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,损伤层的 S 参数开始与未辐照样品有明显差异。而本文中

当Xe离子辐照剂量在 $10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,辐照样品损伤层的 S 参数相对未辐照样品已有明显增加,表明Xe离子相对He离子在较低的辐照剂量下即可产生明显的辐照损伤。

为了详细分析Xe离子辐照损伤层的缺陷信息,对正电子注入能量在 2~10 keV 范围内得到的 S - W 做图分析,结果如图3所示。可见,未辐照样品的 S - W 在局部范围分布非常密集,对应单一的体湮没机制,而经Xe离子辐照后 S - W 曲线的明显变化是向高 S 低 W 端移动,分布较为松散,且随着辐照剂量的增大,得到的 S 更高, W 更低。表明辐照样品内的湮没机制相对未辐照样品发生了明显改变,即空位或空位团缺陷在对应于辐照损伤层的出现导致;且缺陷浓度随剂量的增加而增大,导致高辐照剂量样品在高 S 低 W 点附近分布。

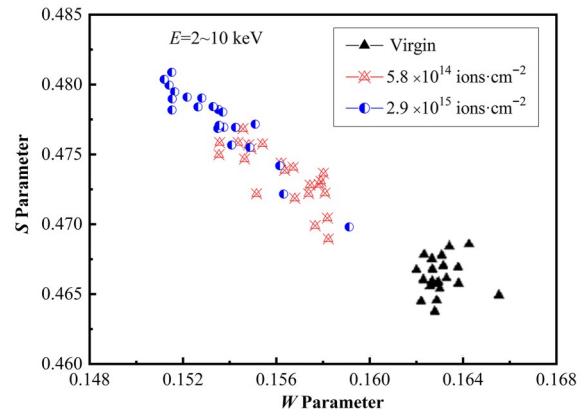


图3 能量为 1 MeV 的Xe离子以不同剂量辐照基体样品的 S - W 参数分布图

Fig.3 The S - W parameter distribution for graphite with 1 MeV Xe ion irradiation

文献[22, 30–31]报道,在高取向性石墨内,随着辐照剂量的增大,首先辐照产生的空位型缺陷会使无序度增大,同时伴随着基面内的晶粒尺寸细化,从而多晶结构逐渐向纳米晶结构转变,随着无序度的增加并达到饱和后产生非晶化。之前对该辐照样品的拉曼测量也证实了其内部产生非晶化^[21];且低剂量辐照下的缺陷在低温退火时,单空位型缺陷容易恢复,而高剂量辐照的缺陷在高温退火时,空位型缺陷只能部分恢复, V_6 空位团簇依然稳定存在。虽然核石墨的元素单一,但原料复杂,加工工艺繁多,结构不均匀,本身含有大量的本征缺陷,对辐照在核石墨内产生的缺陷类型进行准确鉴别相对合金来说更加困难。对于本文石墨由辐照产生的缺陷随温度的演化,会在后面的工作中进行完善并解释。

2.2 纳米压痕结果

由于辐照离子在样品材料内的射程比较短(μm)

量级),通过传统的抗压强度等测试方法难以得到离子辐照后样品的力学数据。因此,采用可探测样品内微米深度力学性能的纳米压痕测试方法。

图4是由纳米压痕测试得到的辐照前后样品硬度随压入深度的变化曲线。未辐照样品的硬度随着压入深度的增加而略有减小,随后达到稳定值约0.2 GPa。由于纳米压痕实际作用深度与压痕深度大概呈3~5倍关系^[9],因此通过纳米压痕测量的硬度值反映了压痕深度3~5倍的平均值,本测试取150 nm深度处的数据作为峰值损伤处的硬度值。经过 5.8×10^{14} ions·cm⁻²辐照后,样品的硬度相对未辐照样品迅速增加,且随压入深度的增加而减小,在150 nm深度处硬度值约为2.0 GPa,在约700 nm深度处逐渐接近未辐照样品的硬度值,说明此后硬度基本不受辐照的影响,这与慢正电子束测量给出的辐照损伤随深度的分布基本一致,表明辐照缺陷与硬度的增加有密切关系。样品经 2.9×10^{15} ions·cm⁻²辐照后,其硬度比辐照前显著增加,在150 nm深度处硬度值约为2.5 GPa,但相对 5.8×10^{14} ions·cm⁻²辐照的样品增加幅度较小,且硬度随深度的变化趋势与 5.8×10^{14} ions·cm⁻²辐照的类似。可见,随着离子辐照剂量的增加,石墨样品内出现了硬化现象,造成辐照硬化的原因是辐照导致石墨内出现了高浓度的缺陷,从慢正电子束的S参数增加可以看出,这些缺陷钉扎基面的位错进而阻碍位错的移动从而引起了硬化。石墨基面通常含有较高的位错浓度,这些位错可以被浓度不高的晶格缺陷钉扎。辐照后产生的间隙原子簇可以产生新的晶格缺陷,形成新的钉扎点。且随着辐照剂量的增加,硬度增加的幅度是先快后慢,Xe离子与Ar离子,质子和中子辐照核石墨后导致的硬化趋势和分析一致^[32-34]。

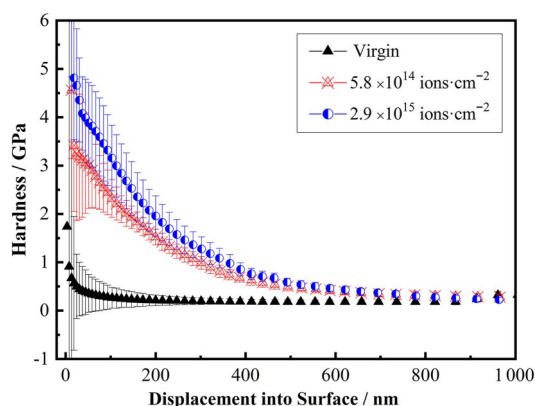


图4 基体石墨样品的硬度随辐照剂量和深度的变化曲线
Fig.4 The hardness as a function of Xe ion irradiation fluence and depth for graphite

3 结语

采用慢正电子束研究了不同剂量Xe离子辐照在核燃料基体内引起的辐照缺陷变化,得到了S-E曲线、S-W曲线。分析表明,Xe离子在基体的整个射程(600 nm)上产生了不同程度的损伤,导致辐照样品的损伤层内S参数相对未辐照样品明显增大,在较浅的近表面区辐照损伤较小,相应的缺陷浓度较低,而在较深的射程区缺陷浓度增大。随着辐照剂量的增加,由于空位型缺陷的增多或尺寸的增大使得S参数明显增加。实验测量得到的辐照缺陷峰值深度303~406 nm和SRIM模拟的深度300~350 nm较为一致,但由于高能量的正电子注入深度分布较宽,且SRIM模拟计算并未包含温度的影响,因此由正电子实际探测到的辐照样样品内S参数趋于体S参数的深度较SRIM模拟所得辐照缺陷层深度分布略大。纳米压痕结果表明:随着辐照剂量的增加,辐照产生的缺陷对位错的钉扎效应使样品出现了明显的辐照硬化。

致谢 非常感谢中国科学院近代物理研究所320 kV实验平台的运行人员在离子辐照实验方面提供的大力支持和帮助。

作者贡献声明 许红霞:负责文章的实验方案设计,制备样品、数据处理,起草撰写及最终版本的修订;林俊、朱智勇:负责文章的细节修订、校对;谷冰川:负责文章的样品测试;刘建党、叶邦角:负责文章的修改和整体把握。

参考文献

- 1 Generation IV International Forum. A technology roadmap for Generation IV nuclear energy systems[ED/OL]. 2002-12-03. https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_40481/technology-roadmap.
- 2 江绵恒,徐洪杰,戴志敏.未来先进核裂变能:TMSR核能系统[J].中国科学院院刊,2012,27(3):366-374.
JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program-TMSR nuclear energy system[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2012, 27(3): 366-374.
- 3 IAEA. Advances in high temperature gas cooled reactor fuel technology[ED/OL]. 2012-06-01. http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE_1674_CD_web.pdf.
- 4 徐世江,康飞宇.核工程中的炭和石墨材料[M].北京:清华大学出版社,2010.
XU Shijiang, KANG Feiyu. Carbon and graphite

- materials in nuclear engineering[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.
- 5 Tang C H, Tang Y P, Zhu J G, *et al.* Design and manufacture of the fuel element for the 10 MW high temperature gas-cooled reactor[J]. Nuclear Engineering and Design, 2002, **218**(1 - 3): 91 - 102. DOI: 10.1016/S0029-5493(02)00201-7.
 - 6 郁金南. 材料辐照效应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
 - 7 YU Jinnan. Material irradiation effect[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
 - 7 Jin S X, Lian X Y, Zhu T, *et al.* Irradiation evolution of Cu precipitates in Fe₁₀Cu alloy studied by positron annihilation spectroscopy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, **499**: 65 - 70. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.011.
 - 8 Song L G, Wang B Y, Zhu T, *et al.* Evolution of defects with isochronal annealing in helium-irradiated 316L studied by slow positron beam[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2020, **467**: 80 - 85. DOI: 10.1016/j.nimb.2020.02.009.
 - 9 Zhu Z B, Huang H F, Liu J Z, *et al.* Helium-induced damage behavior in high temperature nickel-based alloys with different chemical composition[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, **541**: 152419. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152419.
 - 10 Bacon G E, Warren B E. X-ray diffraction studies of neutron-irradiated graphite[J]. Acta Cryst, 1956, **9**(Pt 12): 1029 - 1035.
 - 11 Koike J, Pedraza D F. Dimensional changes in highly oriented pyrolytic graphite due to electron-irradiation[J]. Journal of Materials Research, 1994, **9**(7): 1899 - 1907. DOI: 10.1557/JMR.1994.1899.
 - 12 Mironov B E, Freeman H M, Brown A P, *et al.* Electron irradiation of nuclear graphite studied by transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy [J]. Carbon, 2015, **83**: 106 - 117. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.11.019.
 - 13 Niwase K, Nakamura K, Shikama T, *et al.* On the amorphization of neutron-irradiated graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, **170**: 106 - 108. DOI: 10.1016/0022-3115(90)90332-H.
 - 14 Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, **61**(20): 14095 - 14107. DOI: 10.1103/physrevb.61.14095.
 - 15 Liu J, Neumann R, Trautman C, *et al.* STM and Raman spectroscopic study of graphite irradiated by heavy ions [J]. Physical Review B, 2001, **64**: 184115. DOI: 10.1016/S0168-583X(03)01740-3.
 - 16 付晓刚, 李正操, 张政军. 核石墨耐辐照性能的评价方法[J]. 原子能科学技术, 2010, **44**(6): 686 - 689.
 - 17 FU Xiaogang, LI Zhengcao, ZHANG Zhengjun. Evaluate irradiation behavior of nuclear graphite[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, **44**(6): 686 - 689.
 - 17 王海涛, 于溯源. 核级石墨辐照变形对辐照应力和寿命的影响[J]. 原子能科学技术, 2008, **42**(S2): 630 - 633.
 - 18 WANG Haitao, YU Suyuan. Impact of irradiation-induced deformation for nuclear graphite on irradiation-induced stress and life[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, **42**(S2): 630 - 633.
 - 18 彭成晓, 翁惠民, 杨晓杰, 等. 慢正电子对 ZnO 中本征缺陷的研究[J]. 核技术, 2005, **28**(11): 841-844.
 - 19 PENG Chengxiao, WENG Huimin, YANG Xiaojie, *et al.* Native defects in ZnO films studied by slow positron beam[J]. Nuclear Techniques, 2005, **28**(11): 841-844.
 - 19 Chen Z Q, Maekawa M, Yamamoto S, *et al.* Evolution of voids in Al⁺-implanted ZnO probed by a slow positron beam[J]. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2004, **69**(3): 035210. DOI: 10.1103/physrevb.69.035210.
 - 20 Zhang L Z, Wang D N, Wang B Y, *et al.* Annealing studies of Ti/Al multilayer film by slow positron beam[J]. Applied Surface Science, 2007, **253**(17): 7309 - 7312. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.03.016.
 - 21 Xu H X, Lin J, Li J J, *et al.* Characterization the microstructure and defects of matrix graphite irradiated with Xe ions[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2017, **406**: 638 - 642. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.03.159.
 - 22 Yang X M, Xia H H, Qin X B, *et al.* Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite[J]. Carbon, 2009, **47**(5): 1399 - 1406. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.032.
 - 23 Hu Z, Li Z, Zhou Z, *et al.* Positron and thermal desorption studies on He ion implanted nuclear graphite[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2014, **505**(1): 12014.
 - 24 Shi C Q, Schut H, Li Z C. Thermal annealing of C ion irradiation defects in nuclear graphite studied by positron annihilation[J]. Journal of Physics: Conference Series,

- 2016, **674**(1): 12019.
- 25 Xu H X, Lin J, Chen Y, *et al.* Effect of FLiBe infiltration pressure on microstructure of matrix for TMSR fuel elements (FEs) [J]. Defect and Diffusion Forum, 2016 (373): 189–192. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.373.189.
- 26 Xu H X, Lin J, Zhong Y J, *et al.* Characterization of molten 2LiF-BeF₂ salt impregnated into graphite matrix of fuel elements for thorium molten salt reactor[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(5): 74. DOI: 10.1007/s41365-019-0600-8.
- 27 IAEA. Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems[ED/OL]. 2000-09-01. http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1154_prn.pdf.
- 28 Tang C H, Li Z Q, Zou Y W, *et al.* Irradiation testing of matrix material for spherical HTR-10 fuel elements[J]. Nuclear Engineering and Design, 2008, **238**(11): 2886 – 2892. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2008.01.021.
- 29 Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM - the stopping and range of ions in matter (2010)[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2010, **268** (11 – 12): 1818 – 1823. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- 30 Elman B S, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, *et al.* Raman scattering from ion-implanted graphite[J]. Physical Review B, 1981, **24**(2): 1027 – 1034. DOI: 10.1103/physrevb.24.1027.
- 31 Praver S, Ninio F, Blanchonette I. Raman spectroscopic investigation of ion-beam-irradiated glassy carbon[J]. Journal of Applied Physics, 1990, **68**(5): 2361 – 2366. DOI: 10.1063/1.346547.
- 32 Zhang B L, Xia H H, He X J, *et al.* Characterization of the effects of 3-MeV proton irradiation on fine-grained isotropic nuclear graphite[J]. Carbon, 2014, **77**: 311 – 318. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.05.034.
- 33 Ishiyama S, Burchell T D, Strizak J P, *et al.* The effect of high fluence neutron irradiation on the properties of a fine-grained isotropic nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, **230**(1): 1 – 7. DOI: 10.1016/0022-3115(96)00005-0.
- 34 许六军, 王浩然, 林俊, 等. 固相增密燃料元件基体石墨的氩离子辐照性能研究[J]. 新型炭材料, 2018, **33**(3): 268 – 275. DOI: 10.19869/j.ncm.1007-8827.2018.03.006.
- XU Liu jun, WANG Haoran, LIN Jun, *et al.* The effect of Ar ion beam irradiation on mesocarbon microbead-densified graphite as the matrix of fuel elements in molten-salt nuclear reactors[J]. New Carbon Materials, 2018, **33**(3): 268 – 275. DOI: 10.19869/j.ncm.1007-8827.2018.03.006.