

文章编号：0258-0926(2017)S1-0067-04；doi: 10.13832/j.jnpe.2017.S1.0067

核石墨的氙离子辐照效应

黄庆, 李健健, 黄鹤飞, 闫隆, 朱智勇

中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800

摘要：采用氙离子辐照表面抛光的 IG110 核石墨样品，对辐照后核石墨样品的表面形貌和辐照损伤进行表征。结果表明，室温辐照导致石墨晶粒严重的各向异性肿胀。但肿胀并未导致晶间裂纹的产生，这被归因于核石墨的辐照蠕变机制。严重的肿胀导致核石墨大量孔隙收缩，说明在熔盐堆中辐照在一定剂量范围内不会促进熔盐对核石墨的浸渗。通过拉曼光谱的分析推断，G 峰宽度随着辐照剂量的增加而单调增加，随着退火温度的增加又逐渐减小，因而是表征核石墨辐照损伤的很好的参数。

关键词：核石墨；离子辐照；各向异性肿胀

中图分类号：TL341 **文献标志码：**A

Effects of Xenon Ion Irradiation in Nuclear Graphite

Huang Qing, Li Jianjian, Huang Hefei, Yan Long, Zhu Zhiyong

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science (CAS), Shanghai, 201800, China

Abstract: Surface-polished IG110 nuclear graphite samples were irradiated with xenon ions. The surface morphology and irradiation damage was characterized before and after irradiation. Irradiation at room temperature induced severe anisotropic swelling of the graphite crystallites, but the swelling did not cause intergranular cracking, which was ascribed to the well-known irradiation-induced creep of nuclear graphite. The severe swelling caused the shrinkage of many pores in the nuclear graphite, indicating that irradiation to a certain dose would not enhance the salt infiltration into the nuclear graphite in molten salt reactors. Raman spectra showed that G peak width increased monotonically with the increasing dose, and decreased gradually with the increasing of the annealing temperature, thus showed a potential to characterize the irradiation damage in the nuclear graphite.

Key words: Nuclear graphite, Ion irradiation, Anisotropic swelling

0 前言

核石墨在历史上已经被用于多个反应堆中，现在仍然是第四代反应堆——超高温气冷堆和熔盐堆堆芯结构的候选材料。石墨晶体高度各向异性：碳原子在基面内以 sp^2 强键结合，在基面之间只存在很弱的范德瓦尔斯力。核石墨包含大量石墨晶粒，石墨晶粒在各个方向分布，导致宏观上核石墨材料性质的各向同性。

核石墨的辐照效应已有几十年的研究历史，采用的粒子有：中子、离子和电子。在辐照过程

中，石墨晶体将在基面内收缩，在 c 轴上膨胀。高定向热解核石墨（HOPG）是一种独特的核石墨形式，高度各向异性。在 380~670 之间，中子辐照损伤达 15 dpa（dpa 表示每个原子的李维次次数）时，HOPG 在 c 轴上出现 20% 的膨胀^[1]；在室温电子辐照损伤达到 5 dpa 时，HOPG 甚至会出现 290% 的膨胀^[2]。核石墨是多晶材料，并包含大量孔隙和裂纹。孔隙和裂纹可以中和辐照造成的 c 轴膨胀。所以，在辐照的初期，核石墨的尺寸在宏观上表现为收缩，最大收缩量约 3%~4%

收稿日期：2017-02-20；修回日期：2017-04-26

基金项目：中科院先导科技专项：钍基熔盐堆核能系统（XDA02040100）；国家自然科学基金（11505265）

作者简介：黄庆（1986—），男，副研究员，从事核能材料辐照效应研究

(300~700 之间)。在过去的几十年里,已经产生多种核石墨材料的大量辐照数据^[3-5]。

为理解核石墨的宏观辐照效应,已有许多在纳米尺度上针对核石墨辐照损伤的研究。在辐照初始阶段,辐照效应主要表现为石墨晶体的碎片化和基面的偏转^[2]。同时,新的核石墨原子面在原始基面之间产生,导致核石墨 *c* 轴的膨胀。目前对于核石墨缺陷的演化已有几种机制。根据传统的观点,辐照产生的间隙原子迁移聚集并形成新的原子面。Heggie 等人最近提出另一种机制,认为辐照将引起核石墨基面间交叉成键,产生基面的拱起(250 以下)和基面的褶皱(大于 250),最终导致 *c* 轴的膨胀^[6]。

通常,核石墨骨料颗粒和孔隙的尺寸均在几个微米到几百微米之间^[7]。有文献报道,100 keV 重离子辐照后,HOPG 表面出现了隆起状结构^[8]。但是对于没有抛光的核石墨,从辐照后样品表面的扫描电镜(SEM)表征还得不到明确的结论^[9-10]。因此,本项研究采用表面抛光的核石墨样品,用兆电子伏氙(Xe)离子进行辐照,采用 SEM 和拉曼光谱技术对核石墨的表面形貌和辐照损伤进行表征。

1 实验过程

有报道称,抛光可在 IG110 核石墨表面产生大量缺陷,导致拉曼光谱中缺陷 D 峰的升高^[11]。另一方面,抛光产生一个比较平整的表面,可被看做核石墨中的一个切面,适于研究骨料颗粒和孔隙的辐照效应。

离子辐照在兰州近代物理研究所的 320 kV 辐照平台上进行。共进行 2 次室温辐照,一次采用 2 MeV Xe,剂量达到 8×10^{14} ions/cm²;一次采用 7 MeV Xe 离子,剂量达到 2×10^{14} 、 6×10^{14} 、 2×10^{15} ions/cm²。采用 Xe 离子的原因在于 Xe 离子产生的辐照损伤率相对离子(H 和 He 离子)要高得多,又不至于在核石墨中产生很高的热效应(退火效应)。

每一个 7 MeV Xe 离子辐照的样品被切成 4 块,其中 3 个放置在真空退火炉中分别进行 600、900、1100 的退火。

2 MeV Xe 离子辐照的样品采用 SEM 表征辐照前后同一区域的表面形貌和孔隙结构。7 MeV

Xe 离子辐照的样品,以及随后高温退火的样品采用拉曼光谱技术表征。

2 实验结果

2.1 核石墨表面表征

图 1 和图 2 分别显示核石墨样品抛光表面的两片区域,在辐照前和辐照后的 SEM 图片。辐照后样品表面出现许多突起结构,尺寸在亚微米到数微米之间,表明辐照导致了石墨晶粒的严重的各向异性肿胀。大量石墨晶粒取向各异,由于各向异性肿胀,将对临近的石墨晶粒产生应力。但是通过 SEM 观察,核石墨表面并无晶间裂纹出现。已有许多报道,辐照导致的裂纹出现在具有六方密排晶格结构的材料(如 Al₂O₃, Ti₃SiC₂ 和 Ti₃AlC₂)中,并被归因于辐照导致的各向异性肿胀^[12-14]。对于核石墨材料,各向异性肿胀没有导致裂纹,应与核石墨的辐照蠕变有关。反应堆中核石墨构件的辐照蠕变已经广为人知,并被广泛地研究,在中子辐照或者离子辐照过程中采用外部加载装置进行加载^[5,15-17]。但即使没有外加应力,辐照肿胀也会在石墨晶粒之间产生内应力。而辐照蠕变将使受到应力的石墨晶粒变形并释放此应力。

严重的肿胀导致核石墨孔隙的变化。图 1 和图 2 中圆圈所示的孔隙,在辐照后均发生了明显收缩。此外,没有发现明显扩张的孔隙。这表明在本项研究的剂量范围内,辐照导致核石墨的孔隙率降低,与核石墨中子辐照后尺寸收缩的数据

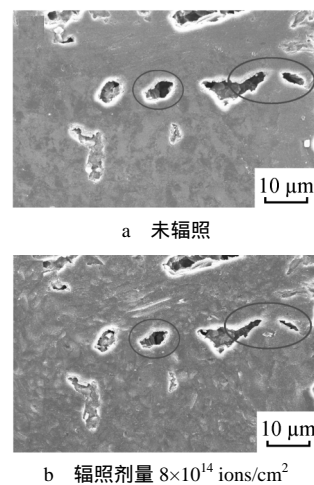


图 1 核石墨表面区域一扫描电镜照片

Fig. 1 SEM Pictures of unclar Graphite Surface (Area 1)

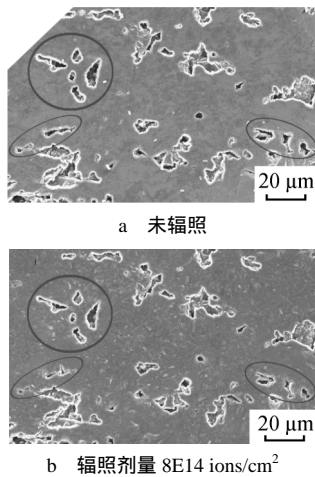


图2 核石墨表面区域二扫描电镜照片

Fig. 2 SEM Pictures of Nuclear Graphite Surface (Area 2)

一致。核石墨的孔隙尺寸和孔隙率对于熔盐堆中核石墨构件的服役行为至关重要。这是因为在熔盐堆中核石墨构件与熔盐直接接触，熔盐很容易浸渗到核石墨孔隙中，并改变其热力学性质。本项研究结果结合历史核石墨中子辐照数据，表明辐照在一定剂量范围内将导致核石墨孔隙的收缩和孔隙率的降低，因而不会促进熔盐对核石墨孔隙的浸渗。

2.2 拉曼光谱技术表征

7 MeV Xe 离子辐照核石墨样品的拉曼光谱，如图3所示。核石墨拉曼光谱中最主要的特征在于：处于 1582 cm^{-1} 的 G 峰，处于 1350 cm^{-1} 的 D 峰（缺陷峰），以及处于 1620 cm^{-1} 左右的 D' 峰（缺陷峰）。经过辐照，D 峰和 G 峰宽度均增加，两峰逐渐重叠。在本项研究中，采用 Breit-Wigner-Fano 线型拟合 G 峰 采用洛伦兹线型拟合 D 峰和 D' 峰。

高温真空退火后，拉曼谱和拟合曲线显示在图4中。退火后，D 峰和 G 峰的宽度均缩小。温度不断升高的退火程序可以被看作离子辐照的逆过程。

从拟合曲线可以获取 G 峰的半高宽度，显示在图5中。G 峰宽度随着辐照剂量的增加而增加，且在最高剂量下显示出饱和的趋势。对于每一个辐照剂量，G 峰宽度随着退火温度的增加逐渐降

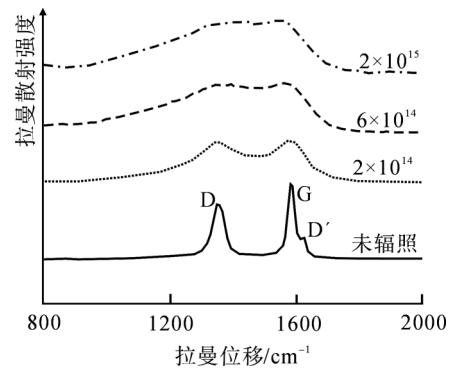


图3 辐照样品的拉曼光谱

Fig. 3 Raman Spectra of Irradiated Nuclear Graphite Samples

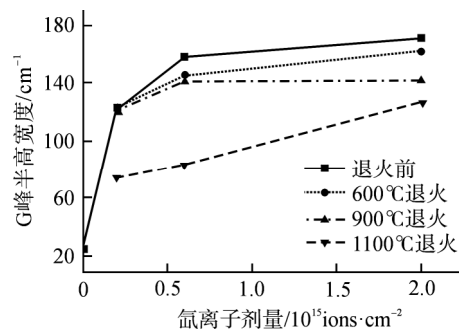


图5 拉曼谱 G 峰宽度随辐照剂量和退火温度的变化
Fig. 5 G Peak Width Evolution with Irradiation Fluence and Annealing Temperature

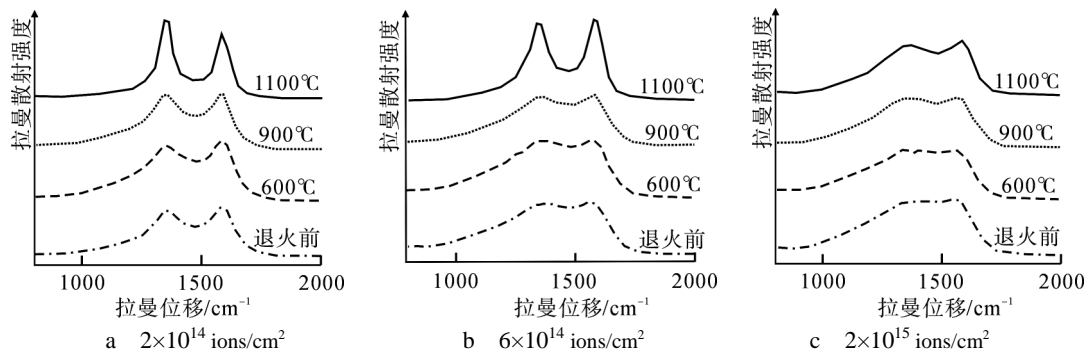


图4 不同辐照剂量及不同退火温度条件下核石墨样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman Spectra of Nuclear Graphite Samples after Irradiation to Various Fluences and Annealing at Various Temperatures

低。经过 1100 退火,对于辐照剂量 2×10^{14} 和 6×10^{14} ions/cm², G 峰宽度有显著的降低;然而对于剂量 2×10^{15} ions/cm², 降低很有限。据此推断,高温退火导致 2 个低剂量辐照核石墨样品中明显的晶格恢复,但是对于高剂量辐照样品晶格结构的恢复效果有限。根据图 5 数据推断,G 峰宽度随着损伤的增加而单调增加,因而是表征核石墨辐照损伤的一个很好指标。

3 结 论

在室温下,Xe 离子辐照导致石墨晶粒严重的各向异性肿胀,进而导致核石墨孔隙尺寸收缩,表明辐照在一定剂量范围内导致核石墨孔隙率降低。由此推断,在熔盐堆中,在一定剂量范围内,辐照不会促进熔盐对核石墨的浸渗。严重的各向异性肿胀导致石墨晶粒间存在应力,但并没有进而产生晶间裂纹,这被归因于核石墨的辐照蠕变机制。根据辐照和退火过程中的拉曼光谱推断,随着辐照剂量的增加,G 峰宽度单调增加是表征核石墨辐照损伤程度的很好参数。

参考文献:

- [1] Kelly B T. Graphite-the most fascinating nuclear material [J]. Carbon, 1982, 20: 3-11.
- [2] Koike J, Pedraza D F. Dimensional changes in highly oriented pyrolytic graphite due to electron-irradiation[J]. Journal of materials Research, 1994, 9: 1899-1907.
- [3] Brocklehurst J E, Kelly B T. Analysis of the dimensional changes and structural changes in polycrystalline graphite under fast neutron irradiation[J]. Carbon, 1993, 31: 155-178.
- [4] 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: 1-7.
- [5] Heijna M C R, Groot S, Vreeling J A. Comparison of irradiation behavior of HTR graphite grades[J]. Journal of Nuclear materials, 2017, 492: 148-156.
- [6] 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: 150-155.
- [7] Kane J, Karthik C, Butt D P, et al. Microstructural characterization and pore structure analysis of nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 415: 189-197.
- [8] Elman BS, Shayegan M, Dresselhaus M S, Mazurek H, Dresselhaus G. Structural characterization of ion-irradiated graphite[J]. Physical Review B, 1982, 25: 4142-4156.
- [9] Zhang B, Xia H, He X, et al. Characterization of the effects of 3-MeV proton irradiation on fine-grained isotropic nuclear graphite[J]. Carbon, 2014, 77: 311-318.
- [10] Yang S J, Choe J M, Jin Y G, et al. Influence of H⁺ ion irradiation on the surface and microstructural changes of a nuclear graphite[J]. Fusion Engineering and Design, 2012, 87: 344-351.
- [11] Lasithiotakis M, Marsden B J, Marrow T J. Annealing of ion irradiation damage in nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials. 2013, 434: 334-346.
- [12] Wilks R S. Neutron-induced damage in BeO, Al₂O₃ and MgO-a review[J]. Journal of Nuclear Materials, 1968, 26: 137-173.
- [13] Huang Q, Liu R, Lei G, et al. Irradiation resistance of MAX phases Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂: characterization and comparison[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 465: 640-647.
- [14] Ang C, Silva C, Shih C, et al. Anisotropic swelling and microcracking of neutron irradiated Ti₃AlC₂-Ti₅Al₂C₃ materials[J]. Scripta Materialia, 2016, 114: 74-78.
- [15] Burchell T D. Irradiation induced creep behavior of H-451 graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 381: 46-54.
- [16] OKU T, ETO M, Ishiyama S. Irradiation creep properties and strength of a fine-grained isotropic graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, 172: 77-84.
- [17] Campbell A A, Was G S. Proton irradiation-induced creep of ultra-fine grain graphite[J]. Carbon, 2014, 77: 993-1010.

(责任编辑:张祚豪)