

doi: 10.13990/j.issn1001-3679.2020.02.001

钍基熔盐堆关键材料的辐照损伤研究进展

周兴泰¹, 罗凤凤²

(1. 中国科学院上海应用物理研究所 201800, 上海; 2. 江西省科学院应用物理研究所 330096, 南昌)

摘要: 熔盐堆是第 4 代核电站的主力堆型之一,也是唯一的液体燃料反应堆,其高温、氟化物熔盐腐蚀及中子辐照等极端环境对其关键材料(包括结构材料以及核石墨材料)的综合性能提出了苛刻的要求。辐照损伤会严重影响材料的机械性能和耐腐蚀性能,是熔盐堆关键材料面临的重要问题之一。从熔盐堆工况特点及其对材料的基本需求出发,综述了熔盐堆关键材料研究进展,并重点介绍了国内外熔盐堆关键候选材料的辐照损伤研究进展,指出了其辐照损伤的研究现状及存在的问题。

关键词: 钍基熔盐堆; 结构材料; 核石墨; 辐照损伤

中图分类号: TL426

文献标识码: A

文章编号: 1001-3679(2020)02-135-13

Research Development of Irradiation Damage on Key Materials for Thorium Molten Salt Reactor Materials

ZHOU Xingtai¹, LUO Fengfeng²

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 201800, Shanghai, PRC

2. Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, 330096, Nanchang, PRC)

Abstract: The molten salt reactor (MSR) is one of the six Generation IV advanced nuclear reactors, and also the only liquid fuel reactor. The key materials of MSR (including structure materials and nuclear graphite) will suffer the extreme environments, such as high temperature, corrosive molten fluoride salt, and neutron irradiation, put forward strict requirements for the comprehensive properties of the materials. Radiation damage will seriously affect the mechanical properties and corrosion resistance of the materials, which is one of the most important problems faced by the key materials of MSR. In this paper, the research progress of the key materials for MSR is described based on the working condition characteristics of MSR and the basic requirements for the materials. This paper reviews the latest developments of the studies on the irradiation damage of the key materials for MSR. The research status and existing problems of irradiation damage are also pointed out.

Key words: MSR; structure materials; nuclear graphite; irradiation damage

0 引言

熔盐堆(MSR)是6种第4代先进核裂变反应堆之一,也是唯一的液体燃料核反应堆,它具有能

量转换率高、安全性高、热功率密度高、适合燃烧钍、燃料利用率高、可以建造在地下及易于防核扩散等优越性,在世界范围内受到越来越多的关注。图1为钍基熔盐堆(TMSR)系统示意图,它是基

收稿日期: 2020-03-23; 修订日期: 2020-04-15

作者简介: 周兴泰(1966-),男,研究员,博士,博士生导师,中国科学院“百人计划”获得者。

基金项目: 科技部国家重点研发项目(2017YFA0402803)。

于钍铀燃料循环燃烧核燃料,液态氟化物盐既作为冷却盐,也作为裂变燃料载体盐的先进核裂变反应堆^[1-3]。TMSR 优点非常明显,一方面液态熔盐堆不需要制备燃料棒,可实现在线处理和在线添加燃料;另一方面熔融态的混合盐沸点高(1 000℃以上),使熔盐堆在高温、常压下成为可能,进而提高反应堆的能量转换效率、安全性和经济性。

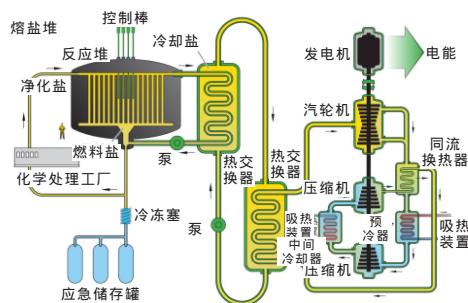


图1 钍基熔盐堆系统示意图

2011年,中国科学院启动实施首批战略性先导科技专项《未来先进核裂变能——钍基熔盐堆核能系统》,该专项致力于实现熔盐堆的钍资源高效利用和核能的综合利用,建成世界集钍基熔盐堆核能系统研究基地。目前成熟的反应堆构件材料主要包括多种合金钢、高温合金、碳材料等。不同于使用固体核燃料的其它堆型,熔盐堆关键材料直接与高温熔融氟盐、核燃料和裂变产物直接接触,因此熔盐堆关键材料需要在高温、氟化物熔盐腐蚀及中子辐照等极端环境下长期稳定地工作,对其关键材料提出了极大的挑战^[4]。

1 TMSR 关键材料研究进展

熔盐堆材料有很多种,主要包括结构材料(用于制作结构支撑部件,如:回路管道、熔盐泵、堆芯容器)、核石墨(用于制作中子慢化体)、核燃料(钍、铀等)、氟盐(载体盐与冷却盐)等。与熔盐不接触、不受辐照的熔盐堆构件一般用常用的工程材料制备即可。本文先简要介绍熔盐堆专用材料,即结构材料和核石墨。

1.1 TMSR 结构材料

由于熔盐堆的特殊性,其堆内结构材料与高温熔融燃料盐和冷却盐直接接触,所用液态氟化物盐沸点高达1 400℃以上,TMSR的运行温度通常高于700℃,使得结构材料要同时处于高温、中子辐照以及强腐蚀等极端环境下,对结构材料本

身提出了极其严格的要求。美国橡树岭国家实验室(ORNL)为了发展的熔盐实验堆(MSRE,世界上第一座熔盐核反应堆),研发了一种镍基合金——UNS N10003合金,也是迄今为止唯一在熔盐堆服役过的合金结构材料(由美国Haynes公司生产的产品名称为Hastelloy N合金,国内生产的产品名称为GH3535)。

1956年,ORNL确定了Hastelloy N合金主元素为Ni-17Mo-7Cr,它是一种固溶强化镍基高温合金。经过研发,Hastelloy N合金已经有一套成熟的加工工艺,并且在熔盐堆极端的环境中表现出优良的力学性能、高温抗氧化性、耐熔盐腐蚀性以及耐辐照性能等,合金材料的综合性能基本达到实验堆结构材料当时的设计要求^[5]。

在中国科学院第4代裂变反应堆核能系统(TMSR)专项资助下,中国科学院团队着手开展耐熔盐腐蚀合金的国产化(GH3535)工作,通过与制造厂(抚顺特殊钢股份有限公司、宝山钢铁股份有限公司、久立集团股份有限公司及成都航空超合金技术有限公司等)合作,在现有Hastelloy N合金的基础上,对合金中元素含量(C和Si等)做了进一步优化^[6-8],确定了关键工艺(均质化、加工窗口、焊接和热处理等)技术条件。通过对国产GH3535合金系统测试分析,发现国产GH3535合金综合性能与进口Hastelloy N合金相当,说明国产合金基本可以替代进口合金用于熔盐堆的建设。

1.2 核石墨

核石墨是钍基熔盐堆预选的中子慢化体及反射体材料,并且同时充当熔盐流通管道^[9]。因此,核石墨不可避免地要与熔盐直接接触。核石墨是人造石墨,一种多孔脆性材料,它在与液态熔盐接触的过程中,熔盐可能通过人造石墨中的微孔渗透到石墨内部,从而产生严重的后果。ORNL的研究表明:一方面熔盐在核石墨中的浸渗可能导致石墨常规性能劣化,特别是其辐照损伤行为发生改变;另一方面燃料盐浸渗到核石墨微孔中,由于微孔周围熔盐流动性不好,可导致在核石墨内部形成局部热点,从而缩短核石墨的使用寿命。因此,熔盐堆中核石墨除了需要一些常规要求(高纯、高密、高强、高热导、高各向同性度、耐辐照等)外,还需要有一定的熔盐阻隔能力,即核石墨致密度高、石墨材料中微孔足够小,小到熔盐无法通过微孔渗透到石墨内部。

从 ORNL 为 MSRE 建设研发出的第 1 代核石墨(CGB 核石墨等)开始,由于高温气冷堆的发展也从另一各方向带动了核石墨的发展,目前商用核石墨均只适用于高温气冷堆。随着石墨材料的生产工艺的迅猛发展,现阶段核石墨各种性能比前 MSRE 中的 CGB 石墨有了长足的提高。然而熔盐堆与气冷堆不同,它们对核石墨的要求有很大的差异,现有的商用核石墨不能直接用于熔盐堆。

中国科学院团队与知名碳素公司合作,开发出 2 款超细颗粒石墨材料 NG-CT-50 核石墨(与方大集团成都碳素有限公司合作开发)以及 T220 核石墨(与中钢集团新型材料(浙江)有限公司合作研发)。通过测试 2 种石墨中微孔孔径都小于 $1\ \mu\text{m}$,结构致密,达到了阻隔熔盐浸渗的要求,并且其基础性能都达到 TMSR 实验堆设计要求。

2 TMSR 关键材料的辐照损伤研究进展

2.1 TMSR 结构材料

TMSR 结构材料的候选材料主要为镍基合金——UNSN10003 合金。ORNL 研究结果表明,镍基合金作为结构材料一方面会受到堆内快中子辐照,辐照剂量与堆的参数及运行时长密切相关^[10],对材料造成辐照原子离位损伤;另一方面,镍基合金在堆内也受到慢中子的辐照^[11],通过嬗变反应,在合金中产生 He 和 H 等嬗变产物,He、H 原子进入合金内部,高温下易被空位捕获形成 He-V、H-V 团簇,长大后形成气泡,当浓度达到临界值后,合金将会出现表面起泡的现象,加剧合金的晶间断裂使合金脆化,影响其力学性能^[12-13]。

一直以来,镍基合金结构材料的辐照研究是比较困难的问题。1) 模拟真实反应堆的辐照环境相当困难;2) 能用于模拟反应堆的辐照环境的中子辐照装置少,并且中子辐照后的合金有活化现象,必须隔离保存,从而导致耗时久,成本大等问题。1968 年 McCoy 等人对 Hastelloy N 合金管在 760°C 辐照前后的应力断裂特性进行了研究^[14]。辐照后对断裂应变产生很大影响,但是不影响合金管的蠕变率。Rowcliffe 等人对镍基合金辐照性能进行了综述,重点讨论了随着中子剂量的增加,高温塑性损失和抗肿胀破坏的机理^[15]。

该综述涵盖了多种镍基合金结构材料的数据(包括 Incoloy 800H 合金、Incoloy 706 合金、Nimonic PE16 合金以及 Hastelloy X 合金等),但是由于 20 世纪熔盐堆发展规划中断,Hastelloy N 合金辐照损伤特性研究没有得到足够重视,同时由于中子辐照数据的缺乏,该文并未对其进行阐述。

离子辐照由于能在短时间在样品特定区域达到较大剂量,且不易产生感生放射性等优点被广泛用于模拟中子辐照^[16-17]。因此国内外大多核材料辐照损伤研究工作都集中在重离子、质子、氦离子、电子辐照等方式进行研究。本文主要综述 Hastelloy N 合金在离子辐照及电子辐照下的辐照损伤特性。

2.1.1 重离子辐照 与其他材料一样,当高能粒子注入 Hastelloy N 样品时,在正常晶格位置的原子被击出,碰撞级联出现,导致空位和间隙原子,这可能演变成更复杂的缺陷^[18-25]。研究发现:当辐照剂量低时,Hastelloy N 样品中会先出现小的黑斑缺陷(黑斑缺陷是小的 Frank 环);随着辐照剂量的增加,小的黑斑缺陷会长大最后出现可见的位错环。这些位错环能吸收一些黑斑缺陷,因此在位错环形成过程中黑斑缺陷的密度急剧下降^[18]。这些位错环的尺寸会随着辐照剂量的增加而增大,相反,其密度会减少^[19-21]。这些位错环在辐照下可能相互作用,例如,一些位错环累积在一起,然后形成直线。事实上,当辐照剂量增加到 12 dpa 时,出现了位错线,最后这些位错线发展成位错网络。当氦离子辐照剂量达到 120 dpa 时,出现特定方向的面心立方纳米晶^[14]。Hastelloy N 样品中缺陷的尺寸还受到了辐照剂量率以及辐照温度的影响^[22-23]。Liu 等人报道了在低辐照剂量率下产生的缺陷尺寸和密度比在高辐照剂量率下产生的缺陷大和密度高^[22]。Chen 等通过 Xe 离子辐照并随后原位退火发现:离子辐照产生的小间隙型位错环或者团簇在 600°C 以下是稳定的^[23]。

Hastelloy N 样品在重离子辐照时产生空洞、气泡、小黑斑、位错环等缺陷,进而呈现材料辐照肿胀和辐照硬化效应^[19]。研究表明:辐照肿胀率会随着辐照剂量的增加而增加,同时与辐照离子的种类也有关系,如图 2^[19,21,24]。Zhang 等人对 Hastelloy N 合金室温下进行 Xe 离子辐照(0.5 ~ 27 dpa)随着辐照剂量的增大,辐照肿胀率增加,最后剂量为 27 dpa,肿胀率增加至 3.2%^[19]。对

于 3 MeV - Au 离子辐照的 Hastelloy - N 合金 辐照剂量分别为 30 dpa 和 58 dpa 时,其体积膨胀率分别为 1.3% 和 6.6%^[21-24]。辐照诱导的体积膨胀可归因于由辐照缺陷而产生的体积增大现象。

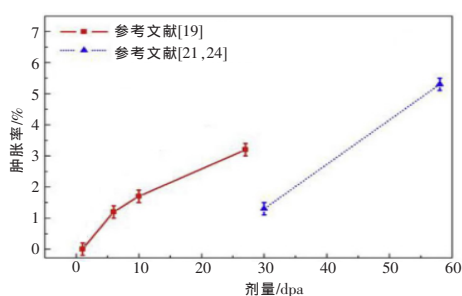


图2 Hastelloy N 合金的离子辐照肿胀行为

在氦离子辐照下,辐照引起的硬化从低辐照剂量(<1 dpa)开始诱发,然后在较高的剂量(1~10 dpa)饱和^[19]。用钉扎效应可以解释合金辐照诱导硬化现象,即其中辐照诱导的缺陷可以作为位错线自由运动的障碍,而缺陷尺寸、数量和密度的演化可导致合金硬度增加直至饱和。在金离子辐照下,当辐照剂量 <10 dpa 时,观察到了明显的硬化现象,但当离子剂量进一步增加到 30 dpa 时,观察到软化行为^[21]。在一些研究中,已经报道了由辐照引起的合金硬化现象与“黑斑”缺陷、位错环和沉淀物的积累有关^[26-27]。辐照硬化可能导致材料开裂和应力腐蚀^[18-28]。Hastelloy N 合金的辐照硬化主要由原子移位损伤造成^[24]。

2.1.2 氦离子辐照 镍基合金经高温中子辐照后会在合金内部产生大量的氦气泡和空洞,氦气泡聚集在晶界,这会引起材料的膨胀或氦脆化从而影响其使用性能^[29]。为了核反应堆的安全运行,研究氦原子在辐照过程中扩散引起的氦泡演化具有重要意义。当合金材料受到氦离子辐照时,会产生空位和间隙原子,进而形成各种缺陷。与重离子辐照相类似,当低剂量辐照时,材料中会产生小尺寸黑斑缺陷,随着辐照剂量的增加,形成大尺寸位错环,并且位错环的密度和尺寸随着辐照剂量的增加而增加,这些位错环可以吸收黑斑缺陷,因而随着剂量的增加,黑斑缺陷的密度减小,而在高剂量辐照下,观察不到明显的黑斑缺陷^[30]。

氦离子辐照时,氦原子易被空位或空位团簇等缺陷捕获形成氦-空位团簇,形成氦泡。研究发现:氦气泡的形成和辐照剂量和温度有关。在低辐照剂量下,氦离子浓度达不到形成气泡的临

界值,而观察不到氦泡;随着辐照剂量的增大,氦气泡开始形成,氦泡的平均尺寸随着辐照剂量的增加而变大,并且氦泡更易聚集在位错环和晶界等缺陷阱的位置^[30];当辐照温度为 500℃,辐照剂量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时,其最大氦泡尺寸为 3 nm;而当室温辐照,辐照剂量 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,未观察到气泡,在退火处理后才能观察到 1 nm 的气泡。上述研究结果恰恰说明辐照温度的重要性,高温氦离子辐照更易使材料产生氦泡^[30-31]。

Trinkaus 等人总结了金属在辐照下氦的相关问题^[32],包括氦的扩散、氦泡的成核机制以及氦泡形成与温度的关系等。金属中氦泡数密度和大小取决于辐照温度、产氦速率以及氦浓度(剂量或时间)等。氦泡形成可能会影响材料的力学性能(硬化和脆化),特别是在高温下,气泡转变为晶界空洞从而导致材料沿晶断裂。Goodhew^[33]基于生长速率方程的计算,预测“Ostwald 成熟(Ostwald ripening, OR)”和“迁移和聚并(Migration and coalescence, MC)”的机制可能解释氦气泡的粗化。Gao 等人对 Hastelloy N 合金进行室温氦离子辐照并通过退火处理研究合金中氦泡的分布^[34]。研究表明: Hastelloy N 合金在高温退火后会有氦泡出现,氦泡随辐照深度的分布可分为“Ripening Zone”和“Coalescence Zone”。这 2 个区域对应的氦泡成长机制分别以“OR”和“MC”机制为主。通过实验验证了基于生长速率方程计算的氦气泡粗化机理。

氦离子辐照后, Hastelloy N 合金中产生的这些缺陷(如位错环、氦泡等)会直接影响其性能(包括硬度、腐蚀性能等)。在氦离子辐照情况下,氦泡的存在同样会阻碍位错线的滑移运动使材料硬化,这种现象在镍、钨和镍基合金等材料中都得到验证^[27,35-37],这种硬化现象在氦泡尺寸很小的情况下也十分明显。刘哲等人通过不同能量的氦离子辐照实验^[31],比较不同能量氦离子辐照后合金纳米压痕硬度的增值,随着能量的增加,硬度增加值减小。林建波等人对 Hastelloy N 合金进氦离子辐照后耐熔盐腐蚀性能进行了研究,结果表明随着 He 离子辐照剂量的增大,合金的耐熔盐腐蚀性逐渐劣化(主要表现为 Cr 元素的流失)^[38]。这主要是由于离子辐照引起的合金的位错浓度随着辐照剂量增加而不断增加,位错成为了合金中 Cr 元素扩散快速通道,大量的 Cr 元素到达合金表面,加剧了合金中 Cr 往熔盐中的流

失, 从而使得合金的耐熔盐腐蚀性变差。

2.1.3 其它辐照 不仅重离子辐照、氦离子辐照单独辐照会对镍基合金产生影响, 其同时辐照会产生协同作用, 从而使得合金辐照损伤情况更为严重^[39]。Gao 等人对 Hastelloy N 合金在 650°C 进行 He 和 Xe 离子先后辐照, 合金在先后辐照条件下产生的氦泡和位错环的密度都比单独辐照的情况下的密度大, 并且通过硬度实验表明: He 和 Xe 离子先后辐照情况下的辐照硬化程度比单独加起来都要严重^[39]。Wanderka 等人对镍钼基哈氏合金在 650°C 下进行 10 MeV 电子辐照研究 (2×10^{-3} dpa), 辐照后样品出现了不规则的小析出物, 超晶格衍射完全消失, 出现了短程有序斑点^[40]。

然而, 通过这些方式的研究只能对材料进行初步筛选, 并且目前的镍基合金结构材料的辐照研究缺乏系统性, 中子辐照的相关数据也很缺乏, 亟需对 Hastelloy N 合金进行更多系统的辐照损伤研究。

2.2 核石墨

核石墨用作中子慢化体的优点包括: 低的中子吸附截面、高的化学惰性、在非常高的温度 ($> 1000^\circ\text{C}$) 下良好的热和机械性能、与反应堆堆芯中使用的其他材料良好的相容性, 使核石墨成为核电站的重要组成部分。核石墨的上述特点可满足第 4 代反应堆, 包括超高温反应堆 (VHTR)^[41-43] 及熔盐堆对中子慢化体及反射体构件的要求。在慢化过程中, 中子与碳核碰撞, 从而将动能转移到碳原子上, 然后碳原子被撞击, 并从平衡位置移位, 从而扭曲周围的晶格^[44-45]。在核反应堆中, 由于其长期的高剂量中子辐照环境, 石墨的结构与性能发生改变直至石墨元件功能丧失并威胁到核电站的安全运行。因此, 核石墨的辐照损伤效应研究长期以来受到广泛关注。

2.2.1 微观缺陷损伤 石墨在辐照初期的缺陷形成机制尚未完全明晰。传统观点认为: 在辐照下样品会产生大量的间隙原子和空位缺陷; 随着时间的推移, 上述点缺陷聚集并形成位错环^[46], 通常认为在辐照过程中形成了许多棱柱状位错; 随着持续辐照, 石墨层之间形成额外的原子层, 这有助于垂直于基面 (沿 c 轴) 的膨胀^[46]。在核石墨中, 沿 c 轴的膨胀最初是由于微 Mrozowski 裂纹的塌陷所致, 随后随着辐照剂量的增加, 产生了快速体积膨胀^[47]。然而并非所有的实验观察都符

合上述描述, 在室温电子辐照下, 高度有序的热解石墨 (HOPG) 样品上观察到沿 c 轴方向的较大伸长 (300%), 但没有观察到间隙环^[48]。在中子、离子和电子辐照 (特别是在低温和高通量辐照的情况下) 下也观察到石墨固态无序化和非晶化^[49-51]。为了解释核石墨缺陷产生、积累和非晶化的过程, 许多研究者通过实验和理论模拟计算等方式开展研究。

对于实验研究方面, 通过采用各种粒子辐照的方式, 包括中子^[51-52]、重离子^[53]、氦离子^[54-55]、氢离子^[56-57]等, 并使用扫描电镜、透射电镜 (TEM)、拉曼光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 和慢正电子湮灭技术等对核石墨中的缺陷产生、积累机制进行了研究。核石墨在中子辐照后会产生缺陷和位错环, 通过 TEM 倾斜样品可以区分间隙环和空位环, Thrower 等人发现石墨中的空位环只在 650°C 及以上辐照下可以观察到, 而间隙环和缺陷则对所研究的核石墨在所有实验温度下都能观察到^[52]。不少学者通过原位 TEM 方法研究核石墨在辐照条件下的结构动态演化过程, 测量了离子辐照条件下核石墨非晶化过程中临界非晶化剂量^[58], 揭示了先前未知的结构发展序列细节和驱动这些复杂现象的物理机制^[59]。利用原位离子辐照技术在线观察到离子辐照引起的一系列微观结构变化, 包括: 位错的产生、运动和组装成缺陷阵列; 扭结带网络的形成和相关的多晶结构; 以及多晶晶粒表面凸起等^[59]。研究发现石墨临界非晶化温度 (T_c) 随着离子质量的增加和离子能量的减少而增加, 并在 860 K 以上没有发现非晶化现象^[58]。

不仅如此, 高能粒子辐照还会引起核石墨的浅层表面键合缺陷结构的变化。在中子辐照的核石墨中, 其拉曼光谱的缺陷峰 (D 峰) 的高度随着辐照剂量的增加而增加, 并且即使在高剂量 (几十 dpa) 辐照下其 D 峰并没有显著的收缩, 也表明了具有拓扑缺陷的层状结构的存在^[53]。此外, 研究发现, 拉曼光谱的 D 峰与晶体石墨特征峰 (G 峰) 的相对拉曼强度比 ($R = I_d/I_g$) 与石墨的晶粒尺寸 L_d ($R = 4.4 \text{ nm}/L_d$) 成反比^[60]; 通过惰性气体离子辐照研究发现 I_d/I_g 与辐照时间的平方根成正比^[61-62], 通过不同离子 (Li、Be、B、C、P 和 As) 辐照的核石墨研究, 发现诱导石墨微晶向非晶碳 (对应位置在 1500 cm^{-1} 处的不对称拉曼线) 转变的临界剂量取决于离子的质量。

对于氦离子辐照的核石墨样品,拉曼光谱显示其结构缺陷数量和类金刚石位点数量随辐照剂量的增加而增加,缺陷之间的平均间距与辐照剂量密切相关^[54]。通过对核石墨进行低温氦离子辐照^[55],并进行后续的退火处理,对材料中缺陷变化过程进行研究,以此提出了氦离子辐照下间隙原子和空位湮灭3个阶段。杨^[63]等人 and 石^[64-65]等人用慢正电子湮灭技术研究了C和He离子辐照引起的空位缺陷的热演化,发现了样品的辐照剂量不同,对应热退火阶段也不一样^[66]。Lasithiotakis等人研究了核石墨在氦离子辐照和退火条件下的拉曼光谱变化^[53],很好地解释了退火过程中的辐照样品的拉曼光谱演化的动力学模型,并发现拉曼峰强度比 I_d/I_g 与缺陷数量平方根成正比的假设比直接成正比的假设更适合。核石墨的氦离子辐照研究发现,预先存在的结构缺陷是定向晶界缺陷,离子辐照后新形成了多空位的空位团簇。离子辐照后拉曼峰强度比 I_d/I_g 增加,利用该拉曼峰强度比合理估算了辐照诱导空位的浓度^[57-58]。

除此之外,学者们通过模拟计算方法对核石墨中微观缺陷进行了研究,研究表明空位在缺陷的微观演化中起着关键作用^[67-68]。Ewels^[69]等人采用AIMPRO程序的第一性原理模拟方法,研究了辐照石墨中64个原子组成的石墨超晶格中间隙和空位的相互作用。考虑到空位(V)比间隙原子(I)的迁移率高^[70],他们假设在不同的位置有一个被I包围的静止V,这表明亚稳态缺陷结构(一个紧密的I-V对)或Stone Wales缺陷可能是辐照的产物。Xu^[71]等人的研究表明,由辐照引起的空位缺陷团簇和无序区重叠导致了微晶石墨向非晶碳的相变。对C⁺注入ETU-10核石墨的缺陷演化进行的研究发现在450K和700K下有2个退火阶段,空位复合体可以存活到1400K^[72]。Niwase发展了2种不同理论模型^[73-74]:在半经验无序区模型中,拉曼谱的变化与空位的产生和积累相关,超过临界辐照剂量时,空位通过萌生、聚集,最终会转变为无序碳或非晶碳^[73];在动力学位错累积模型中,辐照产生的Frenkel对会产生双空位,进而形成稳定的位错偶极子,位错偶极子数量随着辐照剂量的增加而倍增^[74]。Reynolds等人对用TEM观察辐照石墨晶体,并测量缺陷的尺寸和密度,通过对间隙原子的均匀成核理论进行修订和扩展提出一种模型,以此对相关实验现

象进行了理论解释,但是该模型存在局限性,它忽略了空位的性质及其与结构间相互作用^[75]。

2.2.2 宏观尺寸变化 石墨材料在由辐照引起的原子位移作用下会经历尺寸变化(包括体积、孔隙率等的变化),并且尺寸变化与辐照温度和辐照剂量密切相关^[76-79]。核反应堆用核石墨材料的设计、加工及安装等都需要考虑其辐照导致核石墨发生的尺寸变化。核石墨的尺寸变化是一个复杂的问题,涉及到其原材料(填料、粘结剂等)、孔隙率、裂纹和原子层级效应(如多晶结构内部的相互作用)等因素,导致核石墨辐照效应的原子层级机制是争论的主题,也是大量正在进行的科学研究的焦点^[80-82]。在理解微观机制的基础上,有望驱动单个石墨晶体中的尺寸变化,进而为该系统的多尺度建模提供依据。

HOPG晶体在快中子辐照下的尺寸变化如图3所示^[78-79],其在a轴和c轴上有一个明显较大的区别。在低于300℃的辐照温度下,体积变化与体系储存的能量^[83]相关。体积变化是由于缺陷的退火释放了储存的能量。随着辐照温度的升高,石墨的热退火过程使其中的缺陷密度降低,尺寸变化率降低。提高最终热处理温度,从而提高石墨的结晶度,已经证明可以降低尺寸变化率^[84-85]。

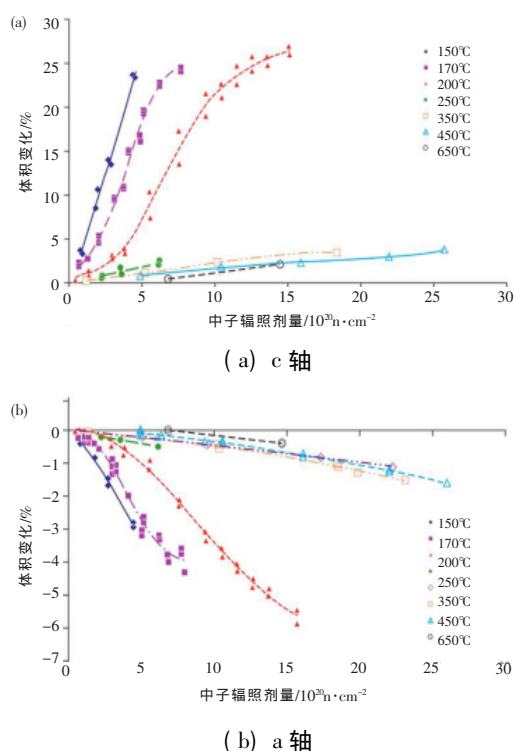


图3 辐照剂量和辐照温度对HOPG材料体积变化率的影响

各向异性石墨 (Pile Grade A, PGA) 的线性尺寸变化如图 4 所示^[77-78]。可见, 该多晶石墨在低温下经低剂量辐照后, 倾向于向所有方向扩展, 且与石墨制备过程中受挤压方向平行的方向上扩展量更大。辐照剂量一定时, 提高辐照温度会降低其尺寸变化趋势。当辐照温度在 150℃ 和 250℃ 之间时, 石墨晶体在垂直于骨料颗粒方向膨胀, 在平行于颗粒方向收缩。随着温度的进一步升高, 垂直方向的膨胀量减小, 平行方向的收缩量增大^[86]。在高于 250℃ 辐照时, PGA 在 2 个方向上 (垂直、平行于骨料颗粒方向) 收缩, 其中垂直方向上收缩量更大。对于各向异性石墨材料, 垂直和平行于骨料颗粒 2 个方向上的尺寸变化存在显著差异。各向同性石墨的尺寸变化速率与各向异性度高的石墨在垂直于颗粒方向上的变化速率相当。

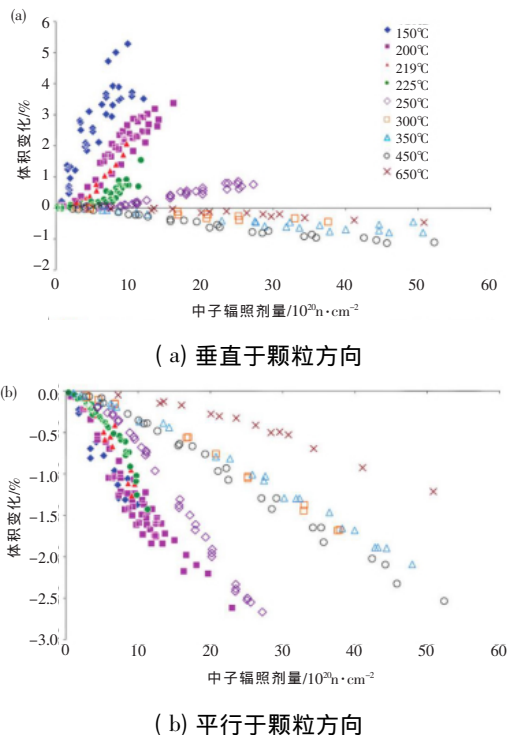


图 4 辐照剂量和辐照温度对 PGA 材料体积变化率的影响

对于半各向同性石墨 Gilsocarbon, 它的辐照尺寸变化行为如图 5 所示^[78-84]。当辐照温度高于 250℃ 时, 石墨的初始收缩是由于材料中石墨微晶 a 轴收缩所致。尽管石墨微晶在 c 轴上同时膨胀, 且其幅度大于沿 a 轴方向的收缩, 但膨胀被 Mrozowski 裂纹吸收, 导致大块材料的整体收缩^[87]。最终, Mrozowski 裂纹闭合, 石墨微晶在 c 轴的持续膨胀成为导致大块石墨材料体积膨胀的

主要因素。膨胀比收缩更占主导地位的点被称为回转点^[88]。随着辐照温度的升高, 晶体的热膨胀更大, 导致 Mrozowski 裂纹在较低剂量下闭合, 因此在较低剂量下会发生转变^[89]。块体石墨在低温下表现出的低通量的收缩延迟, 甚至有些膨胀, 这种初始延迟/膨胀的原因尚不清楚, 可能是由加工应力引起的^[90]。然而, 没有微观结构观察或其他证据来证实这一假设, 而且这种行为似乎并不普遍存在于高温辐照的各向同性石墨中。

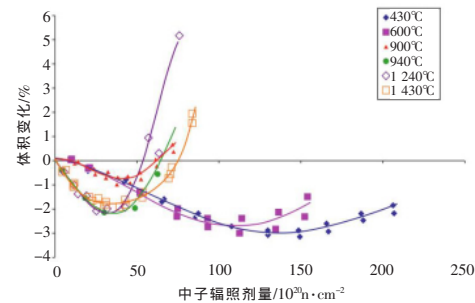


图 5 辐照剂量和辐照温度对 Gilsocarbon 材料体积变化率的影响

许多研究者通过模拟计算的方式研究核石墨的尺寸变化模型, 预测其尺寸随辐照条件下的变化。Simmons 观察到, 在低剂量下, 热膨胀系数 (CTE) 与辐照引起的尺寸变化之间存在线性关系^[91]。然而其模型仅在低辐照剂量下成立, 因为它假定微晶是松散排列的, 它们之间没有相互作用。这个模型并不能预测后来的转变现象^[92]。Sutton 和 Howard^[93] 进一步研究了大块核石墨级的热膨胀行为, 提出 3 个假设因素: 1) 高各向异性石墨晶体的热膨胀; 2) 晶体的取向; 3) 以 Mrozowski 裂纹和相邻微晶之间产生的细孔隙形式存在的调节孔隙。由此导出特定剂量和温度下大块石墨的热膨胀系数。Hall^[94-95] 用有限元法建立了石墨的多尺度模型, 将 HOPG 的辐照数据输入到一个晶体模型中, 并将其作为一个大体积材料模型的输入参数。该方法在预测反应堆工况变化方面取得了很好的效果。然而, 为了验证该模型, 必须确定在反应堆条件下是否发生裂纹闭合。Li 等人研究快中子辐照引起核石墨慢化体砖的尺寸变化和其它性能变化的应力分析模型; 建立了核石墨圆柱砖在辐照后尺寸和性能变化时的应力分析模型, 其应力分析结果与国外同类几何结构的有限元分析结果吻合较好, 然而该模型忽略了热应变的影响^[96-97]。

2.2.3 机械性能演化 由于石墨在高温和中子辐照环境中的应用,辐照引发的机械性能劣化(包括蠕变、杨氏模量等)的行为有着重要的影响。其中蠕变系数是核石墨应力分析和寿命预测的关键因素。研究发现,随着辐照剂量的增加,核石墨的辐照蠕变应变先呈线性增加,然后逐渐减小,最后逐渐增大。如果认为压缩蠕变为正值,则蠕变行为在拉伸和压缩方面是相似的,当然是在数据发散范围内。然而,在高辐照剂量下,拉伸和压缩行为似乎有所不同。对于辐照蠕变的研究, Gilsocarbon 或 PGA 石墨缺乏高中子辐照剂量($> 60 \times 10^{20} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$)的相关数据,而中等粒度石墨(ATR-2E)已有相关实验数据,该数据后来被用于研究核石墨的蠕变行为^[98]。

不同温度下 PGA 和 Gilsocarbon 的辐照杨氏模量变化如图 6 所示^[78-98],从这些图中可以发现,不同的石墨的变化规律是不同的。原始石墨的杨氏模量值在 a 轴上约为 1 024 GPa,在 c 轴上约为 36.4 GPa^[99]。初始辐照剂量会大大增加了单晶模量。多晶石墨的模量测量也显示,由于晶体剪切模量的变化,其初始值增加。在较高的剂量下,观察到 2 次增加,这被认为是由于 Mrozowski

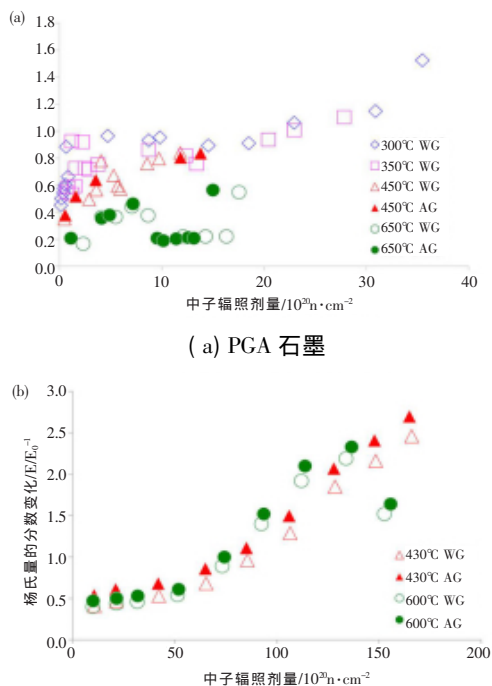
裂纹^[100]的闭合造成的。裂纹的闭合被认为是随着内部孔隙率的减小增加了诱导给定压缩应变所需的应力,从而增加了模量,因为多孔体比固体更容易压缩。在此之后,随着微观结构的分解,模量迅速降低。辐照温度的升高降低了 2 次增长的幅度和达到 2 次增长峰值所需的剂量。低剂量下杨氏模量的变化可在 1 000℃ 以下退火消除,这与小间隙环的聚集和退火相对应^[101]。同时,辐照蠕变对模量的变化有显著影响^[102]。

目前已经建立了多种蠕变模型,包括粘弹性模型、英国模型和肯尼迪模型,都可用于 280 ~ 450℃ 温度范围内的计算。Fang 等人对这 3 个模型进行了对比研究,模拟辐照石墨覆盖层性能、尺寸变化和蠕变的相关本构关系^[103]。结果表明,3 种模型的应力和寿命预测趋势相同,但在大多数情况下,肯尼迪模型给出的结果最保守,而英国模型给出的结果最少。此外,蠕变应变比的影响是有限的,而初始蠕变应变的缺失导致失效概率大大增加。尽管 Hall^[95-96] 等人在多尺度有限元分析中取得了成功,但对模量变化建模的尝试较少。利用 ABAQUS 程序建立了石墨晶体的模型,研究了辐照对晶体性能的影响,包括尺寸变化和热膨胀系数。该模型的输出被输入到多晶模型中,结果表明,杨氏模量的增加可归因于微孔的闭合,而在较高的剂量下,诱发微裂纹的杨氏模量降低。

3 总结

钍基熔盐堆(TMSR)以其高安全性、高可靠性和高效率而受到世界各国的关注,然而在提高了热效率的同时也对其关键材料的综合性能提出了苛刻的要求,其面临的巨大挑战是高温、强腐蚀性熔盐和高中子辐照高通量等极端恶劣环境。UNS N10003 合金是 TMSR 结构候选材料,核石墨是钍基熔盐堆预选的慢化体及反射体材料,并且同时充当熔盐流通管道的材料。本文主要总结 UNS N10003 合金和核石墨材料的研究进展及其辐照损伤进展。

对于 UNS N10003 合金,一方面利用各种离子辐照对其辐照损伤行为进行了广泛、深入的研究;另一方面,针对近期工程目标-2MW 实验堆的工程需求,也正在利用国内外的中子辐照装置对该合金进行中子辐照损伤行为评估,部分中子辐照实验已经结束,并进行了系列辐照后合金性能测试,相关的结果正在整理中,瞄准今后高功率



(b) Gilsocarbon 石墨(其中 WG 为 With Grain 缩写,表示平行于骨料颗粒方向,AG 为 Ag - ainst Grain 缩写,表示垂直于骨料颗粒方向)

图 6 辐照剂量和辐照温度对石墨材料杨氏模量的影响

熔盐研究堆及示范堆的合金中子辐照数据仍需进一步积累。对于核石墨,自主研发了 2 款石墨,即高致密超细颗粒石墨材料 NG-CT-50 和 T220,前期集中研究了它们与熔盐的相互作用,同时也开展了上述石墨材料的离子辐照及中子辐照损伤行为研究,由于上述石墨材料研发成功时间较短,辐照损伤研究尚待进一步深入。对于今后高功率熔盐研究堆及示范堆,工程上核石墨需要长时间的中子辐照数据,仍需要大量的经费及时间支持。

参考文献:

- [1] MATHIEU L, HEUER D, BRISSOT R, et al. The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2006, 48: 664 - 679.
- [2] ALEKSEEV P, BELOV I, PONOMAREV S N, et al. MARS low - power liquid - salt micropellet - fuel reactor [J]. *Atomic Energy*, 2002, 93: 537 - 546.
- [3] BRUN C L, Molten salts and nuclear energy production [J]. *Journal of nuclear materials*, 2007, 360: 1 - 5.
- [4] 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: 366 - 374.
- [5] ROSENTHAL M W, HAUBENREICH P N, BRIGGS R B. The development status of molten - salt breeder reactors [R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1972.
- [6] JIANG L, XU Z F, LI Z J, et al. The effect of silicon additions on the thermal stability and morphology of carbides in a Ni - Mo - Cr superalloy [R]. Hawaii: 8 Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, 2013.
- [7] XU Z F, JIANG L, DONG J S, et al. The effect of silicon on precipitation and decomposition behaviors of M_6C carbide in a Ni - Mo - Cr superalloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 620: 197 - 203.
- [8] XU Z F, DONG J S, JIANG L, et al. Effects of Si addition and long - term thermal exposure on the tensile properties of a Ni - Mo - Cr superalloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 8: 951 - 957.
- [9] BAKER D E. Graphite as a neutron moderator and reflector material [J]. *Nuclear Engineering & Design*, 1971, 14: 413 - 444.
- [10] HAYNER G O, BRATTON R L, WRIGHT R N, et al. Next Generation Nuclear Plant Materials Research and Development Program Plan [R]. Idaho Falls: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2004.
- [11] MCCOY H E, BEATTY R L, COOK W H, et al. New developments in materials for molten - salt reactors [J]. *Nuclear Applications and Technology*, 1970, 8(2): 156.
- [12] MARTIN W, WEIR J. Solutions to the problems of high - temperature irradiation embrittlement [R]. *Effects of Radiation on Structural Materials*, ASTM - STP, 1967, 426: 440 - 457.
- [13] ROBERTO J B, RUBIA T D. Basic research needs for advanced nuclear energy systems [J]. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2007, 59(4): 16 - 19.
- [14] MCCOY H E, WEIR J R. Stress - rupture properties of irradiated and unirradiated hastelloy N tubes [J]. *Nuclear Applications*, 1968, 4(2): 96 - 104.
- [15] ROWCLIFFE A F, MANSUR L K, HOELZER D T, et al. Perspectives on radiation effects in nickel - base alloys for applications in advanced reactors [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 392(2): 341 - 352.
- [16] ASTM E942 - 96. Standard guide for simulation of helium effects in irradiated metals [P]. USA: Philadelphia, 1996.
- [17] WAS G, BUSBY J, ALLEN T, et al. Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 300(2): 198 - 216.
- [18] COLE J I, BRUEMMER S M. Post - irradiation deformation characteristics of heavy - ion irradiated 304L SS [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 225: 53 - 58.
- [19] ZHANG S J, LI D H, CHEN H C, et al. Ion irradiation - induced swelling and hardening effect of Hastelloy N alloy [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 489: 180 - 186.
- [20] LIU M, LU Y, LIU R, et al. TEM investigation on the microstructural evolution of hastelloy N induced by Ar^+ ion irradiation [J]. *Microscopy Research & Technique*, 2014, 77(2): 161 - 169.
- [21] GUO P, XUE J M, YAN L, et al. Irradiation effects in Ni - 17Mo - 7Cr alloy bombarded with MeV Au ions [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(7): 903 - 908.
- [22] LIU K, LIN J, BAO L M, et al. Dose rate effect on micro - structure and hardness of Hastelloy - N irradiated by Xe ions [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2015, 52(6): 829 - 836.
- [23] CHEN H C, LI D H, LUI R D, et al. Ion irradiation

- induced disappearance of dislocations in a nickel – based alloy [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research , Section B*, 2016 , 377: 94 – 98.
- [24] 刘士毅,徐光跃,张艳文等. 3MeV 金离子辐照 Ni₆₀ – Nb₄₀非晶合金及 Hastelloy – N 合金的辐照损伤研究[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2015 , 51(5): 783 – 790.
- [25] HUANG H F, LI D H, YAN L. Xenon Ion Irradiation Effects on a Ni – Base Ni – 17Mo – 7Cr Alloy [J]. *Advances in Science and Technology*, 2014 , 94: 69 – 74.
- [26] ALLEN T R, TAN L, GAN J, et al. Microstructural development in advanced ferritic – martensitic steel HCM12A [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006 , 351(1/3): 174 – 186.
- [27] HUNN J, LEE E, BYUN T, et al. Ion – irradiation – induced hardening in Inconel 718 [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001 , 296(1): 203 – 209.
- [28] SCOTT P. A review of irradiation assisted stress corrosion cracking [J]. *Journal of nuclear materials*, 1994 , 211: 101 – 122.
- [29] DELPECH S, MERLE – LUCOTTE E, AUGER T, et al. MSFR: Material issues and the effect of chemistry control [R]. Paris: Proceedings of the GIF Symposium, 2009.
- [30] 刘敏,陆燕玲,周兴泰. 高温 He 离子辐照引起的 Hastelloy N 合金微结构变化研究[J]. *核技术*, 2013 , 36(5): 46 – 52.
- [31] 刘哲,包良满,刘可,等. 氦离子辐照对镍基合金硬度的影响[J]. *核技术*, 2015(7): 85 – 93.
- [32] TRINKAUS H, SINGH B N. Helium accumulation in metal during irradiation where do we stand? [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007 , 323: 229 – 242
- [33] GOODHEW P J. Cavity growth mechanism maps [J]. *Scripta Metallurgica*, 1984 , 18: 1069 – 1073.
- [34] JIE G, LIANGMAN B, HEFEI H, et al. Evolution law of helium bubbles in hastelloy N alloy on post – irradiation annealing conditions [J]. *Materials*, 2016 , 9(10): 832.
- [35] OU X, ANWAND W, KÖGLER R, et al. The role of helium implantation induced vacancy defect on hardening of tungsten [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014 , 115(12): 123521.
- [36] KNAPP J, FOLLSTAEDT D, MYERS S. Hardening by bubbles in He – implanted Ni [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008 , 103(1): 013518.
- [37] HUNN J, LEE E, BYUN T, et al. Helium and hydrogen induced hardening in 316LN stainless steel [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000 , 282(2): 131 – 136.
- [38] 林建波,李爱国,何上明,等. He⁺离子辐照后 Hastelloy N 合金的耐腐蚀性研究[J]. *核技术*, 2014(5): 56 – 61.
- [39] GAO J, HUANG H, LIU J, et al. Synergistic effects on microstructural evolution and hardening of the Hastelloy N alloy under subsequent He and Xe ion irradiation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018 , 123(20): 205901.
- [40] WANDERKA N, BAKAI A, ABROMEIT C, et al. Effects of 10 MeV electron irradiation at high temperature of a Ni – Mo – based Hastelloy [J]. *Ultramicroscopy*, 2007 , 107(9): 786 – 790.
- [41] LEE J J, GHOSH T K, LOYALKA S K. Oxidation rate of nuclear – grade graphite IG – 110 in the kinetic regime for VHTR air ingress accident scenarios [J]. *Journal of nuclear materials*, 2014 , 446: 38 – 48.
- [42] YOON J H, BYUN T S, STRIZAK J P, et al. Characterization of tensile strength and fracture toughness of nuclear graphite NBG – 18 using subsize specimens [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011 , 412: 315 – 320.
- [43] MARROW J, HODGKINS A, JOYCE M, et al. Damage nucleation in nuclear graphite [J]. *Energy Materials*, 2006 , 1: 167 – 170.
- [44] BURCHELL T D, PAPPANO P J, STRIZAK J P. A study of the annealing behavior of neutron irradiated graphite [J]. *Carbon*, 2011 , 49: 3 – 10.
- [45] HINKS J A, HAIGH S J, GREAVES G, et al. Dynamic microstructural evolution of graphite under displacing irradiation [J]. *Carbon*, 2014 , 68: 273 – 284.
- [46] TELLING R H, HEGGIE M I. Radiation defects in graphite [J]. *Philosophical Magazine*, 2007 , 87(31): 4797 – 4846.
- [47] SNEAD L L, BURCHELL T D, KATOH Y. Swelling of nuclear graphite and high quality carbon fiber composite under very high irradiation temperature [J]. *Journal of nuclear materials*, 2008 , 381(1/2): 55 – 61.
- [48] KOIKE J, PEDRAZA D F. Dimensional changes in highly oriented pyrolytic graphite due to electron – irradiation [J]. *Journal of Material Research*, 1994 , 9(7): 1899 – 1907.
- [49] ASTHANA A, MATSUI Y, YASUDA M, et al. Investigations on the structural disordering of neutron – irradiated highly oriented pyrolytic graphite by X – ray diffraction and electron microscopy [J]. *Journal of*

- Applied Crystallography ,2005 ,38(2) : 361 – 367.
- [50] TAKAHIRO K ,TERAI A ,OIZUMI S , et al. Amorphization of carbon materials studied by X – ray photoelectron spectroscopy [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research , Section B ,2006 ,242 (1/2) : 445 – 447.
- [51] EAPEN J ,KRISHNA R ,BURCHELL T D , et al. Early damage mechanisms in nuclear grade graphite under Irradiation [J]. Materials Research Letters , 2014 ,2(1) : 43 – 50.
- [52] THROWER P. The study of defects in graphite by transmission electron microscopy [J]. Chemistry and Physics of Carbon ,1969 ,5: 217 – 319.
- [53] LASITHIOTAKIS M ,MARSDEN B J ,JAMES M T. Annealing of ion irradiation damage in nuclear graphite [J]. Journal of Nuclear Materials ,2013 ,434(1/3) : 334 – 346.
- [54] KIM D W ,LEE K W ,CHOI D M , et al. Spectroscopic study of energetic helium – ion irradiation effects on nuclear graphite tiles [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research , Section B , 2016 ,368: 5 – 8.
- [55] LI M ,SHI C ,SCHUT H , et al. The evolution of He⁺ irradiation – induced point defects and helium retention in nuclear graphite [J]. Journal of Nuclear Science and Technology ,2019 ,56(8) : 1 – 8.
- [56] KIM E S ,KIM Y W. Characterization of 3 MeV H⁺ irradiation induced defects in nuclear grade graphite [J]. Solid State Communications , 2010 , 150 (35/36) : 1633 – 1636.
- [57] 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(4) : 344 – 351.
- [58] ABE H ,NARAMOTO H ,IWASE A , et al. Effect of damage cascades on the irradiation – induced amorphization in graphite [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research ,1997 ,127/128: 681 – 684.
- [59] HINKS J A ,HAIGH S J ,GREAVES G , et al. Dynamic microstructural evolution of graphite under displacing irradiation [J]. Carbon ,2014 ,68: 273 – 284.
- [60] TUINSTR A F ,KOENIG J L. Raman spectrum of graphite [J]. Journal of Chemical Physics , 1970 , 53: 1126.
- [61] NAKAMURA K ,KITAJIMA M. Ion – irradiation effects on the phonon correlation length of graphite studied by Raman spectroscopy [J]. Physical Review B ,1992 ,45: 79.
- [62] ASARI E ,Kamioka I ,NAKAMURA K G , et al. Lattice disordering in graphite under rare – gas ion irradiation studied by Raman spectroscopy [J]. Physical Review B ,1994 ,49: 1011 – 1015.
- [63] YANG X M ,XIA H H ,QIN X B , et al. Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite [J]. Carbon ,2009 ,47: 1399 – 1406.
- [64] 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: 012019.
- [65] 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: 012014.
- [66] XU H ,LIN J ,LI J , et al. Characterization the microstructure and defects of matrix graphite irradiated with Xe ions [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B ,2017 ,406: 638 – 642.
- [67] HJORT M ,STAFSTRÖM S. Modeling vacancies in graphite via the Hückel method [J]. Physical Review B ,2000 ,61: 14089.
- [68] LATHAM C D ,HEGGIE M I ,ALATALO M , et al. The contribution made by lattice vacancies to the Wigner effect in radiation – damaged graphite [J]. Journal of Physics: Condensed Matter , 2013 , 25 (13) : 135403.
- [69] EWELS C P ,TELLING R H ,El – BARBARY A A , et al. Metastable Frenkel pair defect in graphite: source of Wigner energy? [J]. Physical Review Letter ,2003 ,91: 025505.
- [70] THROWER P A ,MAYER R M. Point – defects and self – diffusion in graphite [J]. Physica Status Solidi A ,1978 ,47: 11 – 37.
- [71] 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 ,2017 ,406: 638 – 642.
- [72] 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: 012019.
- [73] NIWASE K. Irradiation – induced amorphization of graphite [J]. Physical Review B ,1995 ,52(22) : 15785 – 15798.

- [74] NIWASE K. Irradiation – induced amorphization of graphite: a dislocation accumulation model [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2002, 82 (7): 401 – 408.
- [75] REYNOLDS W N , THROWER P A. The nucleation of radiation damage in graphite [J]. *Philosophical Magazine*, 1965, 12(117): 573 – 593.
- [76] THEODOSIOU A , CARLEY A F , TAYLOR S H. Ion – induced damage in graphite: a Raman study [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 403: 108 – 112.
- [77] CHI S H , KIM G C. Comparison of 3 MeV C⁺ ion – irradiation effects between the nuclear graphites made of pitch and petroleum cokes [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 381: 98 – 105.
- [78] MARSDEN B J , HALL G N. *Comprehensive Nuclear Materials: Graphite in Gas – Cooled Reactors* (ed. R. J. M. Konings) [M]. Oxford: Elsevier, 2012: 325 – 390.
- [79] KELLY B T , MARTIN W H , NETTLEY P T. Dimensional changes in pyrolytic graphite under fast – neutron irradiation [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1966, 260(1109): 37 – 49.
- [80] 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.
- [81] KARTHIK C , KANE J , BUTT D P , et al. In situ transmission electron microscopy of electron – beam induced damage process in nuclear grade graphite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 412: 321.
- [82] TSAI S C , HUANG E W , KAI J J , et al. Microstructural evolution of nuclear grade graphite induced by ion irradiation at high temperature environment [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 434: 17.
- [83] PRINCE N , SIMONS C R , HAR J D , et al. *Moderator Structure Design In the UK – A historical survey in Graphite Structures for Nuclear reactors* [M]. London, 1972.
- [84] 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(1): 155 – 178.
- [85] BROCKLEHURST J E , KELLY B T. The dimensional changes of highly – oriented pyrolytic graphite irradiated with fast neutrons at 430°C and 600°C [J]. *Carbon*, 1993, 31(1): 179 – 183.
- [86] KINCHIN G H. The effects of irradiation on graphite [C]// *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1956.
- [87] MORGAN W C. Notes on the two – phase model for radiation – induced dimensional changes in graphite [J]. *Carbon*, 1966, 4(2): 215 – 222.
- [88] NEIGHBOUR G B. Modelling of dimensional changes in irradiated nuclear graphites [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33(22): 2966 – 2972.
- [89] TSANG D K L , MARSDEN B J. Effects of dimensional change strain in nuclear graphite component stress analysis [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2007, 237(9): 897 – 904.
- [90] 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.
- [91] SIMMONS J H W. *The Effects of Irradiation on the Mechanical Properties of graphite* [R]. New York: Pergamon Press, 1965: 163 – 183.
- [92] TSANG D K L , MARSDEN B J , FOK S L , et al. Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges [J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2902 – 2906.
- [93] SUTTON A L , HOWARD V C. Role of porosity in the accommodation of thermal expansion in graphite [J]. *Carbon*, 1962, 7(3): 367 – 368.
- [94] HALL G , MARSDEN B J , FOK S L , et al. The relationship between irradiation induced dimensional change and the coefficient of thermal expansion: a modified Simmons relationship [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2003, 222(2/3): 319 – 330.
- [95] HALL G , MARSDEN B J , FOK S L. The microstructural modelling of nuclear grade graphite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 353(1/2): 12 – 18.
- [96] LI H , FOK A S L , MARSDEN B J. An analytical study on the irradiation – induced stresses in nuclear graphite moderator bricks [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 372(2/3): 164 – 170.
- [97] LI H , MARSDEN B J , FOK S L. Relationship between nuclear graphite moderator brick bore profile measurement and irradiation – induced dimensional change [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 232(3): 237 – 247.
- [98] MARSDEN B J , HAVERTY M , BODEL W , et al. Dimensional change, irradiation creep and thermal/mechanical property changes in nuclear graphite [J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61: 1 – 28.

(下转第 172 页)

$x_2(s - \tau) | ds ,$

再利用条件 (A_1) 可得

$$\begin{aligned} \|Tx_1 - Tx_2\|_X &\leq \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^1 (1-s)^{\alpha-1} c |x_1(s-\tau) - \\ &x_2(s-\tau)| ds + \frac{\alpha}{(\alpha-r)\Gamma(\alpha)} \int_0^1 (1-s)^{\alpha-1} c |x_1(s-\tau) - \\ &x_2(s-\tau)| ds + \frac{r}{(\alpha-r)\Gamma(\alpha)} \int_0^1 (1-s)^\alpha c |x_1(s-\tau) - x_2(s \\ &-\tau)| ds = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_\tau^1 (1-s)^{\alpha-1} c |x_1(s-\tau) - x_2(s-\tau)| ds + \\ &\frac{\alpha}{(\alpha-r)\Gamma(\alpha)} \int_\tau^1 (1-s)^{\alpha-1} c |x_1(s-\tau) - x_2(s-\tau)| ds + \\ &\frac{r}{(\alpha-r)\Gamma(\alpha)} \int_\tau^1 (1-s)^\alpha c |x_1(s-\tau) - x_2(s-\tau)| ds \leq \\ &\frac{c}{\Gamma(\alpha)} \int_\tau^1 (1-s)^{\alpha-1} ds \|x_1 - x_2\|_X + \frac{\alpha c}{|\alpha-r|\Gamma(\alpha)} \int_\tau^1 (1- \\ &s)^{\alpha-1} ds \|x_1 - x_2\|_X + \frac{rc}{|\alpha-r|\Gamma(\alpha)} \int_\tau^1 (1-s)^\alpha ds \|x_1 - \\ &x_2\|_X = \left[\frac{c(1-\tau)^\alpha}{\alpha\Gamma(\alpha)} + \frac{c(1-\tau)^\alpha}{|\alpha-r|\Gamma(\alpha)} + \frac{|r|c(1-\tau)^\alpha}{|\alpha-r|(\alpha+1)\Gamma(\alpha)} \right] \\ &\|x_1 - x_2\|_X , \end{aligned}$$

再根据条件 (A_2) 可知 T 为压缩映射。利用压缩映射原理可知 BVP(1) 在 X 中存在唯一解,进而可知 BVP(1) 有唯一解。

参考文献:

[1] MILLER K S , ROSS B . An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations [M]. Wiley , New York , 1993.

[2] PODLUBNY I. Fractional Differential Equation [M]. Academic Press , San Diego , 1999. .

[3] KILBAS A A , SRIVASTAVA H M , TRUJILLO J J . Theory and Applications of Fractional Differential E-

quations [M]. Elsevier B. V , Netherlands , 2006.

[4] BAI Z B , LÜ H S. Positive solutions of boundary value problems of nonlinear fractional differential equation [J]. J Math Anal Appl 2005(311) : 495 - 505.

[5] ZHAO Y G , SUN S H , HAN Z L. Positive solutions for boundary value problems of nonlinear fractional differential equations [J]. Applied Mathematics and Computation 2011 217 (16) : 6950 - 6958.

[6] CHEN T Y , LIU W B , HU Z G. A boundary value problem for fractional differential equation with p - Laplacian operator at resonance [J]. Nonlinear Anal , 2012 75(6) : 3210 - 3217.

[7] JIANG W H. Eigenvalue interval for multi - point boundary value problems of fractional differential equations [J]. J Appl Math Comput , 2013 , 219(9) : 4570 - 4575.

[8] LIU X P , JIA M , GE W G. The method of lower and upper solutions for mixed fractional four - point boundary value problem with p - Laplacian operator [J]. Applied Mathematics Letters , 2017 (65) : 56 - 62.

[9] MA T T , TIAN Y , HUO Q , et al. Boundary value problem for linear and nonlinear fractional differential equations [J]. Applied Mathematics Letters , 2018 , 86: 1 - 7.

[10] Li X Y , LIU S , JIANG W. Positive solutions for boundary value problem of nonlinear fractional functional differential equations [J]. Applied Mathematics and Computation , 2011 217 (22) : 9278 - 9285.

[11] 郑春华 , 马睿. 一类含有时滞的分数阶 Laplacian 方程共振边值问题解的存在性 [J]. 云南民族大学学报 , 2019 , 28(2) : 144 - 150.

[12] 白占兵. 分数阶微分方程边值问题理论及应用 [M]. 北京: 中国科学技术出版社 , 2013.

(上接第 146 页)

[99] HALL G N , MARSDEN B J , FOK S L. The microstructural modelling of nuclear grade graphite [J]. Journal of Nuclear Materials , 2006 , 353(1/2) : 12 - 18.

[100] KELLY B T. The elastic constants of polycrystalline carbons and graphites [J]. Philosophical Magazine , 1964 , 9(101) : 721 - 737.

[101] METCALF M P , Payne J F B. The Effects of Thermal Annealing on the Mechanical Properties of PGA Graph-

ite. in Managment of Ageing in Graphite Reactor Cores [M]. Cardiff 2005.

[102] OKU T , FUJISAKI K , ETO M. Irradiation creep properties of a near - isotropic graphite [J]. Journal of Nuclear Materials , 1988 , 152(2/3) : 225 - 234.

[103] FANG X , WANG H , YU S , et al. The various creep models for irradiation behavior of nuclear graphite [J]. Nuclear Engineering and Design , 2012 , 242: 19 - 25.