

离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

李明阳 张雷敏 吕沙沙 李正操

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite

Li Ming-Yang Zhang Lei-Min Lv Shasha Li Zheng-Cao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 128102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190371

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

质子束辐照单层石墨烯的损伤效应

Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene

物理学报. 2017, 66(2): 026103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.026103>

点缺陷浓度对非化学计量比L12型结构的A13Sc弹性性能的影响

Effects of point defect concentrations on elastic properties of off-stoichiometric L12-type A13Sc

物理学报. 2016, 65(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.076101>

非晶合金的离子辐照效应

Ion irradiation of metallic glasses

物理学报. 2017, 66(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.178101>

氢离子辐照纯钒中形成的位错环

Characterization of dislocation loops in hydrogen-ion irradiated vanadium

物理学报. 2016, 65(6): 066102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.066102>

高能重离子辐照的低活化钢硬化效应

Hardening of reduced activation ferritic/martensitic steels under the irradiation of high-energy heavy-ion

物理学报. 2017, 66(11): 112501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.112501>

关于压水堆产武器级钚的模拟计算

Simulation calculation of weapon-grade plutonium production in pressurized water reactor

物理学报. 2017, 66(8): 082801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.082801>

离子辐照和氧化对 IG-110 核级石墨中的点缺陷的影响*

李明阳¹⁾ 张雷敏²⁾ 吕沙沙^{3)†} 李正操^{4)‡}

1) (清华大学工程物理系, 北京 100084)

2) (中核北方核燃料元件有限公司, 包头 014035)

3) (北京师范大学核科学与工程学院, 北京 100875)

4) (清华大学材料学院, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

(2019 年 3 月 15 日收到; 2019 年 4 月 12 日收到修改稿)

核级石墨是球床模块式高温气冷堆 (HTR-PM) 中的一种关键材料, 在堆内用作燃料元件基体材料、结构材料和中子反射层材料. 研究核级石墨辐照和氧化行为下的缺陷演化对反应堆安全具有重要意义. 本文对 IG-110 石墨样品进行了一系列包含不同顺序和不同条件的离子辐照和氧化的实验, 分为仅辐照、仅氧化、辐照后氧化、氧化后辐照, 通过观察其结构、形貌、石墨化程度和点缺陷的演化, 研究离子辐照和氧化对 IG-110 核级石墨中点缺陷的影响. 拉曼光谱表明, 随辐照剂量的增大, 拉曼峰强比 I_D/I_G 先增大后减小, 说明离子辐照使石墨中产生了点缺陷, 且点缺陷在辐照剂量增大时进一步发生演化; 氧化后石墨化程度增大, 说明高温下的退火效应使点缺陷发生复合, 因此氧化之后点缺陷数量减少. 氧化后辐照样品的点缺陷含量低于仅辐照样品, 辐照后氧化样品的点缺陷含量高于仅氧化样品. 正电子湮灭多普勒展宽揭示了离子辐照后石墨中仅有点缺陷, 而氧化使点缺陷部分回复. 离子辐照和氧化对石墨中点缺陷的演化产生相反的影响, 即离子辐照使平均 S 参数增大, 平均 W 参数减小, 而氧化使平均 S 参数减小, 平均 W 参数增大. 对于辐照后氧化的样品, 850 °C 高温的退火效应不足以使点缺陷完全回复.

关键词: 球床模块式高温气冷堆, 核级石墨, 离子辐照, 氧化, 点缺陷

PACS: 81.05.uf, 28.50.Hw, 61.72.J-, 81.65.Mq

DOI: 10.7498/aps.68.20190371

1 引言

第四代核能系统 (Gen IV) 与当前世界主流的水冷堆核电站相比, 具有更好的经济性和安全性, 符合人们对未来能源的要求, 是当今世界核工业发展的热点. 高温气冷堆是第四代核能系统的其中一种堆型. 在我国, 具有完全自主知识产权的球床模块式高温气冷堆 (HTR-PM) 示范工程即将建成和

并网发电. HTR-PM 具有出口温度高、工业用途广、建设运行成本低、经济性好、固有安全性强、核燃料循环灵活性、放射性产生量小的优点, 商业应用前景广阔.

核级石墨是 HTR-PM 示范工程所采用的一种关键堆用材料. 核级石墨是化学纯度高、各向异性度低、石墨化程度 (即具有完美晶体结构的石墨所占的比例) 高的石墨. 核级石墨由于与核燃料和金属材料的相容性较好, 可作为燃料元件基体材料;

* 国家科技重大专项 (批准号: ZX069) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lvss@bnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zeli@tsinghua.edu.cn

机械强度高,热稳定性强,适合作为堆内的结构材料;碳元素核性能优异,中子慢化能力强,中子吸收截面小,因而可作为中子慢化剂和中子反射层材料;热容量大,热惯性大,为事故条件下实行校正措施提供了更充足的时间,提升了HTR-PM安全性^[1-3].

作为HTR-PM示范工程的关键材料,核级石墨的性能直接影响反应堆的安全运行.反应堆堆内环境是高温、强中子辐照的环境,中子辐照对材料造成损伤,同时,气冷堆一回路冷却剂气体中含有的氧化性杂质可与石墨发生氧化反应.辐照和氧化的共同作用导致石墨结构的改变和性能的劣化,因此研究核级石墨缺陷演化行为受辐照和氧化的影响对于反应堆安全具有重要意义.

对核级石墨辐照行为和氧化行为的研究,国内外取得了一些进展.在辐照方面,通过以往石墨堆运行经验的积累,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^[4,5].在辐照损伤程度以及石墨抗辐照性能的评价方面,Zhai等^[6]和Zeng等^[7]系统研究了石墨的拉曼光谱受重离子辐照的影响,付晓刚等^[8]提出石墨气孔形貌变化可作为石墨辐照性能的评价方法,Burchell等^[9]提出电阻率可作为研究石墨在辐照和退火后的缺陷演化的指标.尽管辐照损伤的机理基本确认为辐照产生的点缺陷(间隙原子和空位),结构性能的变化源自点缺陷的移动、聚合、复合等演化行为^[10],对石墨中缺陷的模型也有一些讨论^[11],但对原子尺度上石墨缺陷演化的研究还不充分.

在氧化方面,核级石墨孔隙结构^[12]和化学成分^[13]的复杂性对氧化行为有很大的影响,使得不同牌号石墨的氧化行为有所差别.对于气体流速^[14]及温度^[15,16]等影响石墨氧化的外部因素,在实验和模拟上已有很多研究.王鹏和于溯源^[17]总结了核级石墨氧化的化学动力学模型、失重率影响因子模型以及模拟计算模型,建立了一种综合考虑这些因素的影响的石墨氧化模型.在各种事故条件下的氧化行为也得到了关注和研究,如郑艳华和石磊^[18]、徐伟等^[19]研究了不同事故下燃料元件基体石墨的腐蚀对反应堆安全的影响.

反应堆的堆内环境是中子辐照和氧化同时发生的环境,二者对石墨性能的协同作用还尚未定论.如Richards等^[20]测试了H-451石墨在堆内的水蒸汽腐蚀,发现水蒸汽的辐照裂解和中子对石墨

结构造成的破坏增强了石墨的腐蚀.Liu等^[21]计算模拟了氧气在核级石墨表面和缺陷点位的吸附,认为辐照产生的缺陷促进氧的吸附和氧化反应.而Vavilin和Chernikov^[22]用中子辐照过的ZOPG石墨进行研究,观察到辐照过的样品的腐蚀速率约为未辐照样品的二分之一.因而,为了更准确地预测核级石墨在反应堆内的行为,有必要对辐照和氧化二者共同作用下核级石墨中缺陷的演化进行深入研究.

由于中子辐照耗时太长、费用昂贵,且辐照后的样品被中子活化产生放射性,难以进行后续处理和表征,因而本文使用离子辐照来实现不同程度的辐照损伤.本文设计不同的离子辐照和氧化实验,结合多种表征手段,揭示其对石墨中点缺陷演化的影响规律.

2 实验方法

本文研究的对象是日本东洋炭素公司生产的IG-110核级石墨.IG-110核级石墨是一种石油焦石墨,在HTR-PM示范工程中用作堆芯结构材料和中子反射层材料.离子辐照和氧化实验的样品是IG-110机械切割成 $9\text{ mm} \times 9\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的正方形薄片,表面未抛光,每片质量为 $0.211\text{—}0.219\text{ g}$.对IG-110石墨样品进行一系列不同顺序、不同条件的离子辐照和氧化的实验,分别为仅辐照、仅氧化、辐照后氧化以及氧化后辐照.

2.1 离子辐照和氧化条件

选择 He^+ 离子进行离子辐照. He 具有很好的化学惰性,不会与石墨产生反应,造成辐照损伤之外的其他破坏.离子辐照实验在BNU-400 kV离子注入机上进行.离子辐照使用 He^+ 离子能量为190 keV.由SRIM2008软件^[23]模拟的结果(如图1所示)可知,190 keV的 He^+ 在IG-110石墨中造成最大辐照损伤的深度约为表面以下950 nm处,造成辐照损伤的深度不超过1200 nm.辐照在室温下进行,采用注量 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 模拟不同程度的辐照损伤.辐照损伤的程度由原子平均离位(dpa)表示,经计算上述4个注量造成的辐照损伤分别为0.029, 0.14, 0.29和2.9 dpa.

氧化实验采用的氧化气体为20%的 O_2 和80%的 He 的混合气体,模拟大气中的氧气浓度.氧

化温度为 850 °C, 氧化时间为 10, 15, 20 和 25 min. 本文选择 850 °C 为氧化温度, 此时氧化速率较高, 反应受边界层控制机制支配, 氧气不能扩散深入石墨, 因而氧化只发生在石墨最表面, 内部的石墨处于高温环境中, 点缺陷的行为主要受氧化时伴随的高温的影响^[16,24].

在辐照后氧化和氧化后辐照的实验中, 为了分别研究辐照剂量和氧化时间对石墨中的缺陷的影响, 分别对辐照和氧化的条件进行控制. 辐照后氧化的实验可分为两组: 一组是先进行 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ He⁺辐照, 再分别氧化 15 和 25 min; 另一组是先进行 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ He⁺辐照, 再氧化 15 min. 氧化后辐照实验可分为两组: 一组是先氧化 15 min, 再进行 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ He⁺辐照; 另一组是先氧化 15 和 25 min, 再进行 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ He⁺辐照.

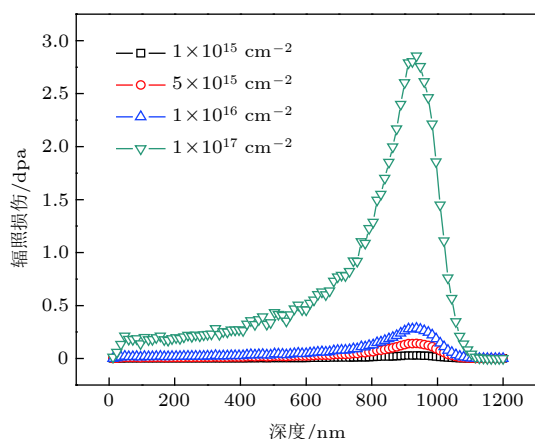


图 1 SRIM 软件模拟不同剂量的 190 keV He⁺辐照后 IG-110 核级石墨中缺陷数量的深度分布

Fig. 1. SRIM simulation of the depth profiling of defects in IG-110 nuclear grade graphite after different fluences of 190 keV He⁺ irradiation.

2.2 表征方法

采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 表征样品的表面形貌、孔隙尺寸和晶体结构. SEM 是常用的形貌观察手段, 可观察石墨表面的孔隙形状、分布和尺寸. 而 XRD 衍射可测量石墨晶体各晶面的布拉格衍射峰, 从而判断石墨的晶体结构. SEM 观察在 JEOL-JSM 7001F 型扫描电子显微镜上进行, XRD 测试在 D/max-2500/PC

型多晶 X 射线衍射仪上进行. 考虑到粒子辐照影响的深度较浅, XRD 测试采用小角掠入射 X 射线衍射.

拉曼光谱可用于测量样品的石墨化程度. 石墨的拉曼光谱中显示 4 个强的拉曼特征峰, 即 G 峰、D 峰以及其二阶散射峰 G*峰和 D*峰. 在 1580 cm^{-1} 处的 G 峰为石墨晶体的 E_{2g} 光学模, 在 1350 cm^{-1} 处的 D 峰为需要缺陷参与的双共振拉曼散射过程^[25]. D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 与缺陷密度有关, 通常认为缺陷密度较小时 I_D/I_G 与“缺陷的平均距离”的平方成反比, 与晶粒尺寸 (晶粒边缘视作缺陷) 成正比, 而缺陷密度较大时 I_D/I_G 与“缺陷的平均距离”成正比; 比例系数与拉曼测试的激光波长有关^[26]. 因此, 可以由 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 的大小判断石墨化程度的高低和缺陷的数量. 本文采用 HORIBA Jobin Yvon HR800 拉曼光谱仪测量石墨的拉曼光谱.

正电子湮灭多普勒展宽 (positron annihilation Doppler broadening, PADB) 是一种将正电子注入材料表面, 通过测量正电子与材料中的电子湮灭后产生的光子的能量, 从而分析材料中缺陷种类和密度的测试方法. PADB 测试已被证明能够用于有效研究石墨中的缺陷^[27,28]. 正电子与静止电子湮灭释放出的光子的能量为 511 keV, 但由于材料中的电子具有动量, 受多普勒效应的影响, 释放出的光子能量发生改变, 在能谱图上的峰位产生偏移. 正电子与动量较小的价电子湮灭后, 光子能量的偏移小; 正电子与动量较大的内层电子湮灭后, 光子能量的偏移大. 多普勒展宽的程度可以用 S 参数和 W 参数表示^[29]. S 参数代表能量偏移较小的光子, 即由正电子与动量较小的价电子湮灭释放的那部分光子, 因此 S 参数对材料中的空位型缺陷敏感. W 参数代表能量偏移较大的光子, 即由正电子与动量较大的内层电子湮灭释放的那部分光子. 正电子注入材料的深度与正电子能量和材料密度有关, 统计不同能量的正电子与材料发生湮灭所释放的光子能量, 可知材料缺陷随深度的分布. 本文的 PADB 测试由可变能量正电子束装置^[30]完成, 该装置产生的正电子束的能量可以在 0.1—25 keV 的范围内调整, 25 keV 的正电子在石墨中的平均注入深度为 $4.17 \mu\text{m}$, 涵盖了本工作 190 keV 的 He⁺离子辐照造成损伤的深度范围.

3 实验结果与分析

3.1 辐照和氧化对晶体结构、形貌的影响

仅辐照的样品和仅氧化的样品的 XRD 图谱如图 2 所示. 由于 $2\theta = 26.4^\circ$ 左右的石墨 (002) 衍射峰比其他峰强得多, 所以为了比较大多数衍射峰的峰形, 图 2 的横坐标 2θ 从 40° 开始. 仅辐照 (Irr.) 的样品的 XRD 图谱表明, 在本文的离子辐照条件下的剂量不影响石墨的晶体结构. 仅氧化 (Ox.) 的样品的 XRD 图谱表明, 石墨的晶体结构也没有因氧化而发生改变.

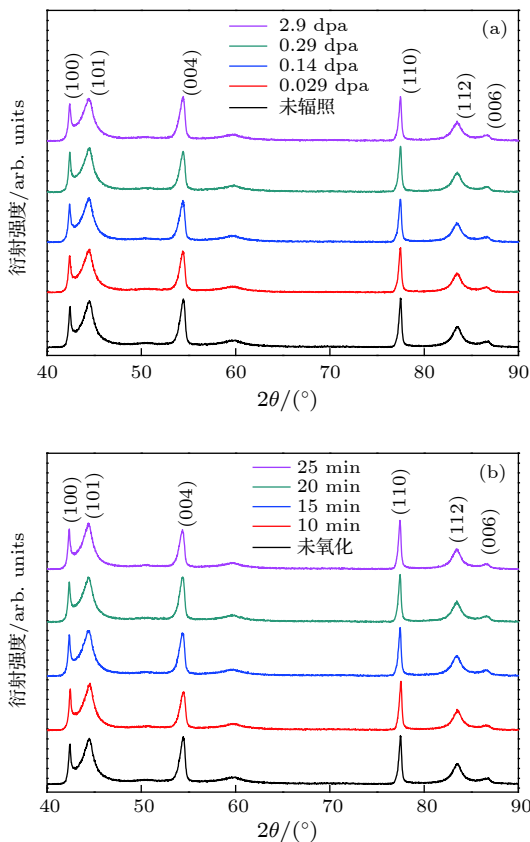


图 2 样品的 XRD 图谱 (a) 仅辐照的样品; (b) 仅氧化的样品

Fig. 2. XRD patterns of the samples: (a) Irr. samples; (b) Ox. samples.

仅氧化的样品的 SEM 形貌如图 3 所示. 由图 3 可见, 氧化后孔径尺寸略微增大. 统计未氧化样品和氧化 10, 15, 20 和 25 min 的样品表面孔径, 得到未氧化样品和氧化 10, 15, 20 和 25 min 后 IG-110 核级石墨平均孔径分别为 7.5, 8.8, 8.0, 8.1 和 8.1 μm . 由 SEM 观察到的孔径变化可以确认, 850 $^\circ\text{C}$

氧化之后 IG-110 石墨表面孔径比未氧化时略有增大, 而不同时间氧化后 IG-110 石墨的孔径比较接近, 说明 20% 的 O_2 在 850 $^\circ\text{C}$ 温度下与 IG-110 石墨含有的填充颗粒和粘结剂相组分发生的氧化反应比较均匀, 没有引起孔隙结构的显著变化, 且反应受边界层控制机制的支配, 氧化只发生在表面, 因而氧化后样品形貌与未氧化样品区别较明显, 而氧化不同时间之后的样品形貌区别不明显.

3.2 辐照和氧化对点缺陷和石墨化程度的影响

仅辐照的样品的拉曼光谱和 I_D/I_G 的变化如图 4(a) 和图 5(a) 所示. 由图 4(a) 可见, 未辐照样品 D 峰很弱, 辐照后的样品则出现了明显的 D 峰, 并且 D 峰和 G 峰在高剂量辐照后明显展宽. Zhai 等^[6]也观察到离子辐照前石墨 D 峰很微弱, 而辐照后 D 峰随注量增大而有所增强. Lucchese 等^[31]认为 D 峰的展宽代表非晶结构的形成, 但在本工作的 XRD 测试中没有观察到非晶结构的形成, 可能是由于拉曼光谱比 X 射线衍射对于石墨非晶结构更敏感.

图 5(a) 横坐标为辐照后用 SRIM2008 模拟计算得到的辐照损伤 (dpa) 的对数值, 三条折线最左侧的点代表的都是未辐照的样品. 由图 5(a) 可见, 随着辐照剂量增加, I_D/I_G 高于未处理样品, 且先增大后减小, 点缺陷浓度先增大后降低. 根据 Lucchese 等^[31]的研究, 围绕但不包括缺陷的环形区域 (“活化区域”) 对 D 峰强度的贡献比缺陷区域更大. 在低剂量下, 辐照产生的点缺陷浓度随着辐照剂量增大而增大, 石墨化程度随之降低. 而在高剂量下, “缺陷的平均距离”因为缺陷的增多而减少, 缺陷的影响区域发生重叠, 导致这种“活化区域”反而减少, 因而高剂量下 I_D/I_G 随石墨缺陷密度的增高而降低. 另一方面, 由于间隙原子的扩散可以导致原本孤立的间隙原子聚集成间隙原子链和间隙原子环, 最后形成新的石墨原子层, 而原本孤立的空位也能形成空位簇^[32], 这种效应也对高辐照剂量下 I_D/I_G 的降低有所贡献.

仅氧化的样品的拉曼光谱和 I_D/I_G 的变化如图 4(b) 和图 5(b) 所示. 由图 4(b) 和图 5(b) 可见, 氧化能够使 I_D/I_G 降低到低于未处理样品的水平. 这种现象可归因于氧化时的高温带来的退火效应, 即高温下缺陷容易移动, 点缺陷发生复合并消失^[28].

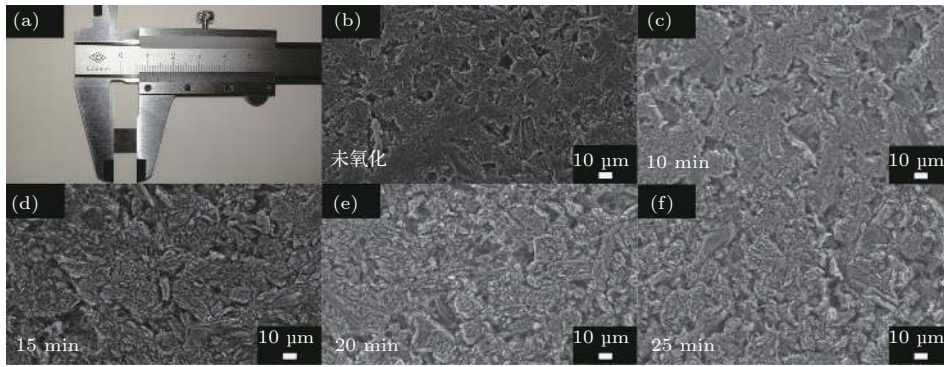


图3 样品的尺寸和形貌 (a) 未处理样品尺寸; (b) 未处理样品的SEM形貌; 氧化 (c) 10, (d) 15, (e) 20, (f) 25 min 的样品的SEM形貌

Fig. 3. Size and morphology of the samples: (a) Size of untreated sample; SEM morphology of (b) untreated sample; SEM morphology and of Ox. samples that were oxidized for (c) 10, (d) 15, (e) 20, (f) 25 min.

未处理样品中也存在一定的点缺陷, 因而高温氧化的退火效应使得氧化后石墨点缺陷浓度低于未处理样品. 另外, 该结果也说明, 20%的 O_2 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的氧化对石墨的破坏不体现为增加点缺陷.

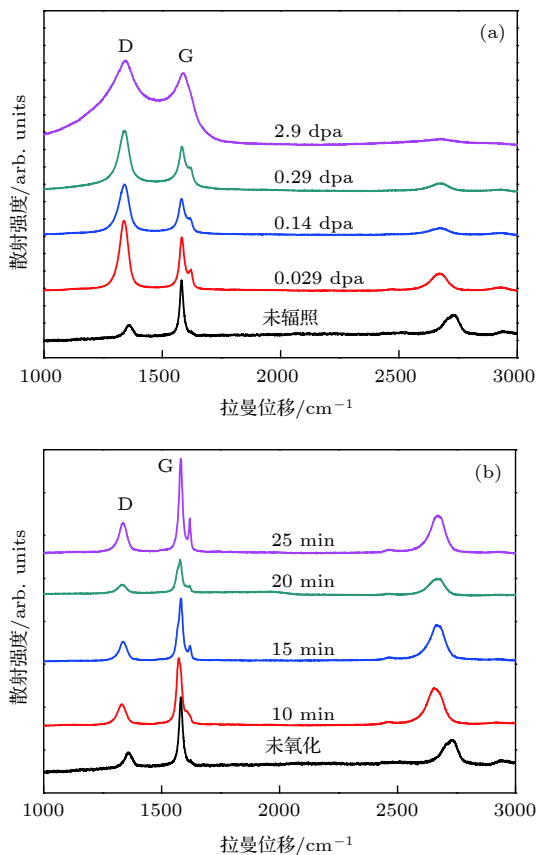


图4 样品的拉曼光谱 (a) 仅辐照的样品; (b) 仅氧化的样品

Fig. 4. Raman spectra of the samples: (a) Irr. samples; (b) Ox. samples.

对于进行不同剂量的离子辐照后再氧化相同时间的样品, 由图5(a)可见, I_D/I_G 处于与未处理

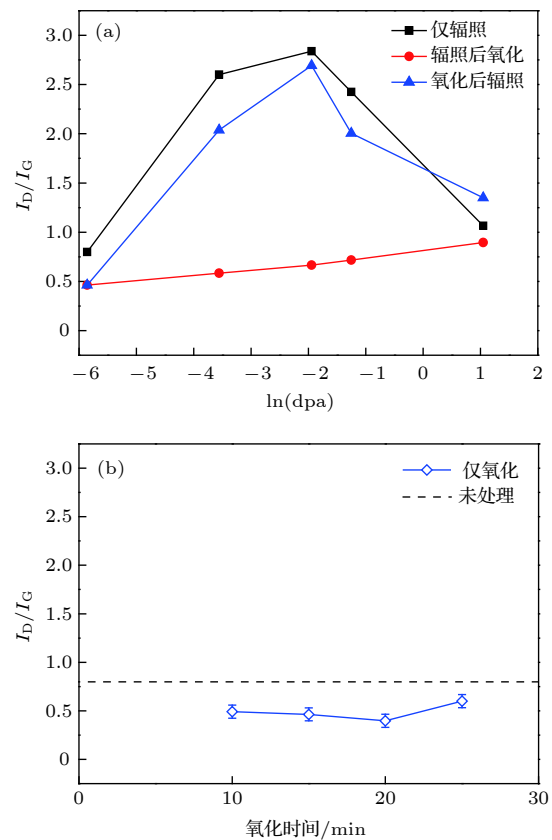


图5 I_D/I_G 的变化 (a) 仅辐照的样品、辐照后氧化的样品和氧化后辐照的样品; (b) 仅氧化的样品的 I_D/I_G

Fig. 5. Evolution of I_D/I_G ratios of the samples: (a) Irr., Irr.-Ox., Ox.-Irr. samples; (b) Ox. samples.

样品相当的水平, 甚至略低于未处理样品. 这是因为离子辐照产生的点缺陷在高温退火效应影响下发生复合. 注意到图5(a)中辐照后氧化的石墨样品的 I_D/I_G 高于仅氧化的样品, 说明 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 高温退火效应不能消除所有离子辐照产生的缺陷. 这是因为辐照产生的点缺陷发生移动和聚集, 形成的一

些较大的缺陷团簇需要比 850 °C 更高的温度才能够回复 [11,28].

对于固定氧化时间、氧化后辐照的样品, 由图 5(a) 可见, 其 I_D/I_G 与仅辐照样品的 I_D/I_G 变化趋势一致, 即高于未处理样品, 且先增大后减小, 同样表示点缺陷数量的增加以及由此导致的石墨化程度的下降. 结合仅氧化石墨样品与未处理样品的对比可以推测, 首先在高温氧化过程中, 退火效应将点缺陷的数量减少到低于未处理样品的水平. 随后, 辐照在石墨中产生缺陷, 但由于石墨中缺陷的初始浓度低于未处理样品, 因而在相同剂量的辐照之后, 氧化后辐照的样品的 I_D/I_G 略小于仅辐照的样品. 而在辐照剂量最高的条件下, 氧化后辐照样品的 I_D/I_G 高于仅辐照样品, 可能是由于初始缺陷较少, 因而离子辐照新引入的缺陷造成的“活化区域”在达到最大之后的减少程度反而不如仅辐照

样品, I_D/I_G 下降的程度也不如仅辐照的样品.

3.3 点缺陷的演化

仅辐照的样品和仅氧化的样品中不同深度的 S 参数如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 为了图片显示清楚, 图中仅标出了未处理样品的 S 参数的误差棒, 其他样品的 S 参数的误差棒大小与此相近. 由图 6(a) 可见, 在仅辐照的样品中缺陷数量出现一个缓峰, 其宽度与 SRIM 预测的缺陷分布相符. 辐照剂量越高, S 参数也越高, 即形成了更高浓度的缺陷. 另一方面, 从图 6(b) 可知氧化之后 S 参数降低, 可以用高温条件下的退火效应解释. 图 6(c) 和图 6(d) 显示了平均 S 参数 (在 250—1250 nm 的深度范围内计算, 涵盖了缓峰的范围) 随辐照剂量和氧化时间的变化, 清楚地显示出辐照会产生缺陷而氧化减少了点缺陷的规律.

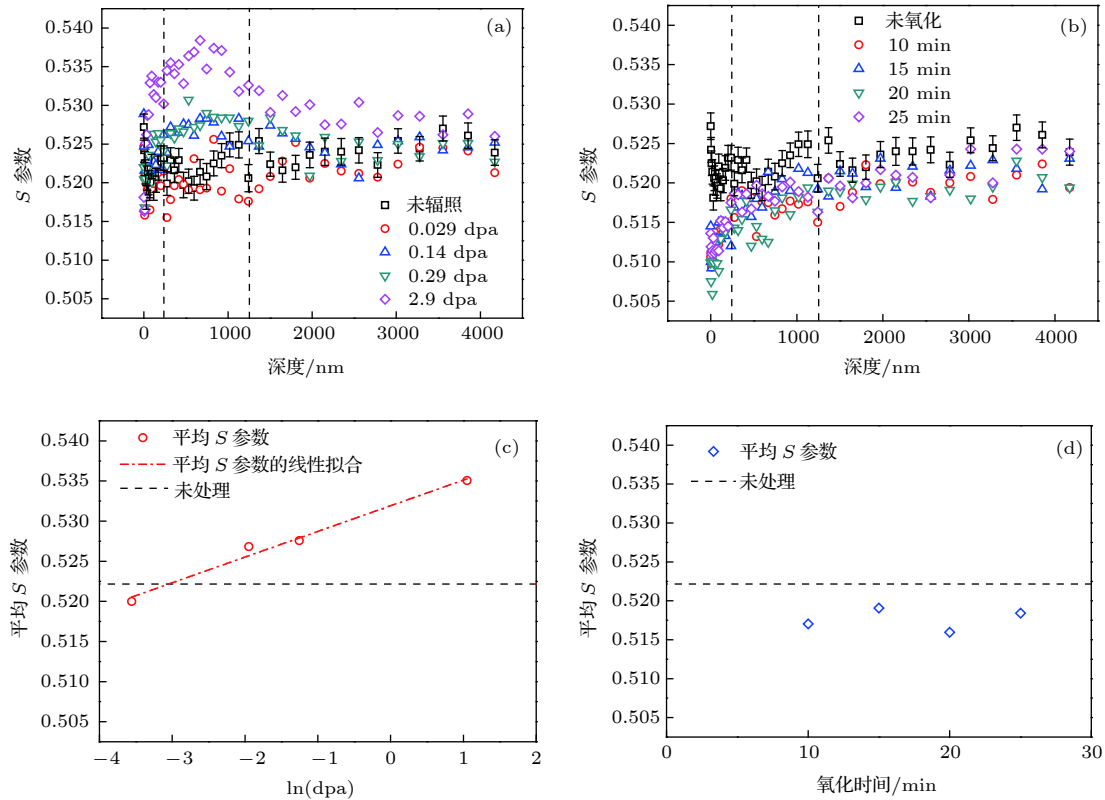


图 6 样品中不同深度的 S 参数和平均 S 参数随辐照剂量和氧化时间的变化 (a), (c) 仅辐照的样品; (b), (d) 仅氧化的样品

Fig. 6. Profiles of S -parameter and trends of the evolution of S -parameter: (a), (c) Irr. samples; (b), (d) Ox. samples.

平均 S 参数和平均 W 参数之间的关系如图 7 所示. 第一, 离子辐照和氧化对点缺陷的演化产生相反的影响. 离子辐照使 S 参数增大, 使 W 参数减小; 氧化使 S 参数减小, 使 W 参数增大. 高辐照

剂量样品位于未处理样品的右下方, 仅氧化样品和辐照后氧化样品位于未处理样品的左上方. 第二, 相同辐照剂量的样品的 S , W 参数比较接近, 在图上分布比较集中, 如黑色圆圈圈出的区域所示, 说

明离子辐照产生点缺陷的量是确定的. 第三, 对于所有样品, 平均 S 参数和平均 W 参数之间存在较好的线性关系, 随着辐照剂量的增加或氧化时间的增加没有发生转折, 表明在石墨中只存在一种正电子敏感的缺陷类型, 即 Frenkel 点缺陷的空位 (正电子对空位型缺陷敏感, 对间隙原子不敏感)^[27,28]. 第四, 点缺陷空位可以聚集成空位簇或多空位复合物, 在更高的温度下才能被去除^[9,33]. 因此, 对于辐照后氧化的样品, 退火不能使缺陷完全回复, 其 S 参数和 I_D/I_G 高于仅氧化的样品, 体现在图中即辐照后氧化样品位于仅氧化样品的右下方.

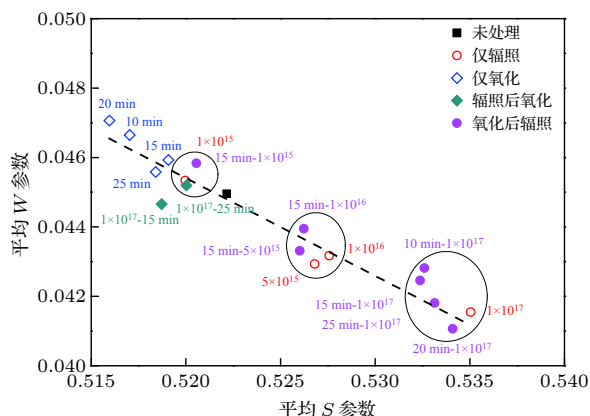


图 7 在 250—1250 nm 的深度范围内平均 S 参数和平均 W 参数之间的关系
Fig. 7. Relationship of the average S - and W -parameter in 250–1250 nm of all samples.

4 结 论

本文对 IG-110 石墨设计了一系列不同顺序、不同条件的离子辐照实验和氧化实验, 包括仅辐照、仅氧化、辐照后氧化以及氧化后辐照四种顺序, 以研究离子辐照和氧化对 IG-110 石墨中的点缺陷的影响. 离子辐照实验采用 190 keV 的 He^+ 离子在室温下进行辐照, 采用 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的注量造成不同程度的辐照损伤. 氧化实验通过 20% 的 O_2 在 850 °C 下氧化 10, 15, 20 和 25 min. X 射线衍射研究表明, 本文条件下的离子辐照和氧化对 IG-110 核级石墨的晶型无影响. 拉曼光谱和正电子湮灭多普勒展宽研究表明, 离子辐照和氧化对 IG-110 的石墨化程度的变化和点缺陷的形成和演化造成相反的影响. 离子辐照在石墨中只产生一种类型的点缺陷, 且随着辐照剂量的增大, 石墨化程度先减小后增大, 点缺陷

数量先增大后减小, 体现了点缺陷在石墨中的移动和演化. 850 °C 氧化时的高温退火效应可使石墨中原有的点缺陷以及离子辐照产生的点缺陷部分回复, 降低点缺陷数量, 提高石墨化程度. 因此, 氧化后辐照样品的点缺陷含量低于仅辐照样品, 辐照后氧化样品的点缺陷含量高于仅氧化样品.

参考文献

- [1] Kelly B T 1982 *Carbon* **20** 3
- [2] Zhou Z, Bouwman W G, Schut H, Pappas C 2014 *Carbon* **69** 17
- [3] Marsden B J, Jones A N, Hall G, Treifi M, Mummery P 2016 *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors* (1st Ed.) (Cambridge: Woodhead Publishing) pp495–532
- [4] Heijna M C R, de Groot S D, Vreeling J A 2017 *J. Nucl. Mater.* **492** 148
- [5] Haag G 2005 *Properties of ATR-2E Graphite and Property Changes due to Fast Neutron Irradiation* (Forschungszentrum Jülich GmbH: Juell-4183) pp49–90
- [6] Zhai P F, Liu J, Zeng J, Yao H J, Duan J L, Hou M D, Sun Y M, Ewing R C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 126105
- [7] Zeng J, Liu J, Zhang S X, Zhai P F, Yao H J, Duan J L, Guo H, Hou M D, Sun Y M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 086103
- [8] Fu X G, Li Z C, Zhang Z J 2010 *Atom. Energ. Sci. Tech.* **44** 686 (in Chinese) [付晓刚, 李正操, 张政军 2010 原子能科学技术 **44** 686]
- [9] Burchell T D, Pappano P J, Strizak J P 2011 *Carbon* **49** 3
- [10] Kelly B, Marsden B, Hall K, Martin D, Harper A, Blanchard A 2000 *Irradiation Damage in Graphite due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems* (IAEA-Teccdoc-1154) pp45–114
- [11] Tang Z, Hasegawa M, Shimamura T, Nagai T, Chiba T, Kawazoe Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2532
- [12] Wang P, Yu S Y 2013 *Nucl. Power Eng.* **2013** 46 (in Chinese) [王鹏, 于溯源 2013 核动力工程 **2013** 46]
- [13] Chi S, Kim G 2008 *J. Nucl. Mater.* **381** 9
- [14] Yan R, Dong Y, Zhou Y, Sun X M, Li Z C 2017 *J. Nucl. Sci. Technol.* **54** 1168
- [15] Wei M H, Sun X M 2013 *Atom. Energ. Sci. Technol.* **47** 1620 (in Chinese) [魏明辉, 孙喜明 2013 原子能科学技术 **47** 1620]
- [16] Lee J J, Ghosh T K, Loyalka S K 2013 *J. Nucl. Mater.* **438** 77
- [17] Wang P, Yu S Y 2012 *Atom. Energ. Sci. Technol.* **46** 84 (in Chinese) [王鹏, 于溯源 2012 原子能科学技术 **46** 84]
- [18] Zheng Y H, Shi L 2010 *Atom. Energ. Sci. Technol.* **44** 253 (in Chinese) [郑艳华, 石磊 2010 原子能科学技术 **44** 253]
- [19] Xu W, Zheng Y H, Shi L 2017 *Atom. Energ. Sci. Technol.* **51** 694 (in Chinese) [徐伟, 郑艳华, 石磊 2017 原子能科学技术 **51** 694]
- [20] Richards M B, Gillespie A G, Hanson D L 1993 *In-pile Corrosion of Grade H-451 Graphite by Steam in Modern Developments in Energy, Combustion and Spectroscopy* (1st Ed.) (Oxford: Pergamon Press) pp87–94
- [21] Liu J, Dong L, Wang C, Liang T X, Lai W S 2015 *Nucl. Instrum. Meth. B* **352** 160
- [22] Vavilin A I, Chernikov 1992 *Atom. Energ.* **73** 618
- [23] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P 2010 *Nucl. Instrum. Meth. B* **268** 1818
- [24] Wang P 2013 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua Univer

- city) pp30–34 (in Chinese) [王鹏 2013 博士学位论文 (北京: 清华大学) 第30—34页]
- [25] Reich S, Thomsen C 2004 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362** 2271
- [26] Childres I, Jauregui L, Park W, Cao H, Chen Y P 2013 *Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials in New Developments in Photon and Materials Research* (1st Ed.) (New York: Nova Science Publishers) pp1–20
- [27] Hu Z, Li Z C, Zhou Z, Shi C Q, Schut H, Pappas K 2014 *J. Phys. Conf. Ser.* **505** 012014
- [28] Shi C Q, Schut H, Li Z C 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **674** 012019
- [29] MacKenzie I K, Eady J A, Gingerich R R 1970 *Phys. Lett. A* **33** 279
- [30] Schut H 1990 *Ph. D. Dissertation* (Delft: Delft University of Technology) pp67–102
- [31] Lucchese M M, Stavale F, Martins Ferreira E H, Vilani C, Moutinho M V O, Capaz R B, Achete C A, Jorio A 2010 *Carbon* **48** 1592
- [32] Xu S J, Kang F Y 2010 *Carbon and Graphite Materials in Nuclear Engineering* (1st Ed.) pp140–143 (in Chinese) [徐世江, 康飞宇 2010 核工程中的炭和石墨材料 (北京: 清华大学出版社) (第1版) 第140—143页]
- [33] Latham C D, Heggie M I, Alatalo M, Oberg S, Briddon P R 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 135403

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite*

Li Ming-Yang¹⁾ Zhang Lei-Min²⁾ Lv Shasha^{3)†} Li Zheng-Cao^{4)‡}

1) (*Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*China North Nuclear Fuel Co., Ltd., Baotou 014035, China*)

3) (*College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

4) (*Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 15 March 2019; revised manuscript received 12 April 2019)

Abstract

Nuclear grade graphite is a kind of key material in the high temperature gas-cooled reactor pebble-bed module (HTR-PM), where nuclear grade graphite acts as the fuel element matrix material, structural material and neutron reflector. In the reactor, the service environment of nuclear grade graphite suffers high temperature and strong neutron radiation. Both neutron radiation and the oxidation by the oxidizing impurities in HTGR coolant can cause the structure to damage and the properties to deteriorate. Therefore, it is of great significance to study the evolution of defects in nuclear grade graphite for improving the reactor safety. The effects of ion irradiation and oxidation on the point defects in IG-110 graphite are studied in this work. The 190 keV He⁺ implantation treatments at room temperature with fluences of 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} and 1×10^{17} cm⁻² are performed to induce 0.029, 0.14, 0.29 and 2.9 displacements per atom respectively. Oxidation treatments are performed at 850 °C for 10, 15, 20 and 25 min. Different sequences of He⁺ ion irradiation and oxidation are performed, which include irradiation only (Irr.), oxidation only (Ox.), irradiation followed by oxidation (Irr.-Ox.), and oxidation followed by irradiation (Ox.-Irr.). Raman spectrum shows that with the increase of ion irradiation dose, the intensity ratio of D peak to G peak (I_D/I_G) first increases and then decreases, implying that the point defects in graphite are induced by ion irradiation and the point defects evolve as dose increases; the degree of graphitization increases after oxidation, implying that the point defects are recovered by the annealing effect at high temperature, and the point defects decrease after oxidation. This makes Ox.-Irr. samples have a lower point defect content than Irr. samples, and leads Irr.-Ox. samples to possess a higher point defect content than Ox. samples. The positron annihilation Doppler broadening tests reveal that there are only point defects after ion irradiation and oxidation have partially recovered point defects. The ion irradiation and oxidation have opposite effects on the evolution of point defect in graphite. The ion irradiation increases the average S -parameter and reduces the average W -parameter, while oxidation reduces the average S -parameter and increases the average W -parameter. The annealing effect at 850 °C cannot completely recover the point defects in Irr.-Ox. samples.

Keywords: high temperature gas-cooled reactor pebble-bed module, nuclear grade graphite, ion irradiation, oxidation, point defect

PACS: 81.05.uf, 28.50.Hw, 61.72.J-, 81.65.Mq

DOI: [10.7498/aps.68.20190371](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371)

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. ZX069).

† Corresponding author. E-mail: lvss@bnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zcli@tsinghua.edu.cn