

文章编号: 1007-4627(2017)02-0211-08

超临界水冷堆燃料包壳材料的辐照损伤研究进展

郑中成¹, 郭立平¹, 唐睿²

(1. 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072;
2. 中国核动力研究设计院, 成都 610041)

摘要: 超临界水冷堆 (SCWR) 是第四代核电站的主力堆型之一, 高温、高压、超临界水环境下的辐照损伤问题是其燃料包壳材料面临的巨大挑战。SCWR 燃料包壳候选材料主要包括锆合金、奥氏体不锈钢、铁素体/马氏体不锈钢、镍基合金、ODS 合金五大类, 奥氏体不锈钢是最有希望的候选材料。介绍了近年来在这个领域国际上的主要研究进展。作者所在团队也对多种 SCWR 的候选材料进行了辐照损伤研究, 包括: 镍基合金 C-276 和 718、铁素体/马氏体钢 P92、奥氏体不锈钢 AL-6XN 和 HR3C。对 AL-6XN 的氢离子辐照实验发现, 辐照产生的缺陷主要是间隙型位错环, 伯格氏矢量为 $1/3\langle 111 \rangle$, 在较高剂量 ($5 \sim 7$ dpa) 辐照下, 出现空洞肿胀。在氢滞留的影响下, 位错环有着独特的演化规律, 总结提出了位错环的四阶段演化过程。

关键词: 超临界水冷堆; 燃料包壳材料; 辐照损伤; 中子辐照

中图分类号: TL341 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.02.211

1 引言

在过去的 50 年里, 国际上已成功开发出了三代压水堆核电站。2001 年 7 月, 美国、英国、日本、法国等 10 个国家签署协议, 正式成立了“第四代核能系统国际论坛 (GIF)”, 决定联合开发新一代核能系统。在第四代核能系统国际研讨会上, 超临界水冷堆 (SCWR) 被 GIF 选定为长远开发目标的 6 种堆型之一, 也是唯一被选定的轻水堆型。图 1 为 SCWR 的结构示意图, 其运行工况设计在水的热力学临界点 (374°C , 22.1 MPa) 以上, 冷却剂 (即水) 进口温度约为 280°C , 出口温度达到 $500 \sim 650^\circ\text{C}$, 系统工作压力 $25 \sim 30\text{ MPa}$, 因此, 其热效率 ($\sim 45\%$) 比常规的压水堆 ($\sim 30\%$) 高得多, 大幅度提高了经济性; 由于超临界水不存在沸腾现象, 可直接与能量转换设备相联, 不需再循环和蒸汽发生器等设备, 结构简单。SCWR 代表了压水堆技术的未来发展方向, 是各国下一代核电站主力堆型的首选^[1-5]。2014 年 5 月 20 日, 中国政府签署了加入第四代核能系统国际论坛 SCWR 系统安排协议, 正式成为其成员, 并随之参加 GIF 框架下的相关 SCWR 研发活动。

SCWR 从技术上被看成是常规水冷堆和超临界火力发电系统的有机结合, 但这种核、热结合给材料研究带来了许多新的科学挑战, 其中最大的挑战就是燃料

包壳材料在高温、高压、超临界水环境下的辐照损伤和腐蚀问题。常规水冷堆的燃料包壳材料为锆合金, 但在 SCWR 的严苛服役环境下, 锆合金已经不能满足要求。因此, 需要探索研发新的燃料包壳材料, 辐照损伤成为新材料研发中的关键问题之一^[1, 6-8]。

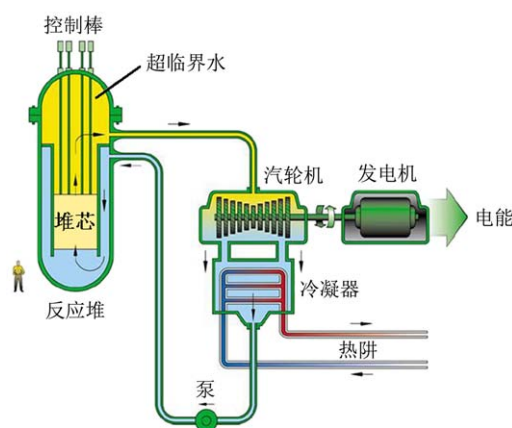


图 1 (在线彩图) SCWR结构示意图^[5]

1.1 SCWR燃料包壳的辐照环境

燃料包壳的主要功能是承载燃料棒和反应堆在不同运行环境下产生的放射性裂变产物。核燃料原子裂变产生放射性物质, 会放射出中子、 γ 射线、 α 和 β 粒子, 燃料包壳材料可以起到把放射性物质与冷却剂隔离的作

收稿日期: 2016-06-05; 修改日期: 2016-09-22

基金项目: 国家国际科技合作专项(2015DFR60370); 国家自然科学基金资助项目(11275140, U1532134)

作者简介: 郑中成(1988-), 男, 山东泰安人, 在读博士研究生, 从事粒子物理与原子核物理研究; E-mail: zhengzc@whu.edu.cn。

用。燃料包壳材料承受的辐照损伤主要来自裂变中子, 裂变中子会与燃料包壳材料的晶格原子发生相互作用, 产生点(离位原子、空位)、线(位错环)、体缺陷(空洞、自间隙原子团簇等), 这些缺陷会严重影响材料的机械性能。另外, 辐照还会影响合金元素的重新分布和相的稳定性, 进而会影响材料的抗腐蚀性能和抗蠕变性能^[9]。

图 2 对比了 6 种第四代先进反应堆及聚变概念堆堆芯结构材料服役温度和辐照剂量, SCWR 概念堆型设计的预计辐照剂量与正在运行的第二代、第三代水冷堆相差不多, 但是, 辐照的温度范围相差很多; 与其他第四代反应堆相比, 辐照温度都相差不多, SCWR 辐照剂量偏小。由图 2 可见, 大范围的辐照温度变化是 SCWR 堆芯结构材料的显著特点, 这会严重地影响材料的辐照损伤问题。因为, 各种辐照效应与辐照温度密切相关, 包括辐照偏析、辐照微观结构改变、肿胀、蠕变、H 和 He 嬗变等。

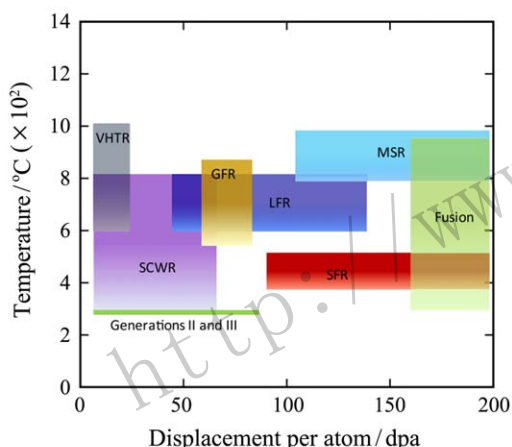


图 2 (在线彩图) 6 种第四代先进反应堆及聚变概念堆堆芯结构材料服役温度和辐照剂量比较^[10]

对于 SCWR 的燃料包壳而言, 冷却剂是超临界水, 高温、高压、超临界水的腐蚀作用也会加剧材料的辐照损伤, 辐照损伤的同时也会促进材料的腐蚀行为, 辐照损伤与腐蚀的相互作用也是 SCWR 燃料包壳材料的重点问题之一。

2 SCWR 燃料包壳候选材料的辐照损伤问题

SCWR 燃料包壳选材对象主要有锆合金、奥氏体不锈钢、铁素体/马氏体不锈钢、镍基合金、ODS 合金(铁基)五大类^[9]。锆合金作为燃料包壳材料在水冷堆中应用广泛, 相比其他合金材料, 其优势在于具有较小的中子吸收截面。但根据 Arthur 等^[11]的研究结果,

锆合金在高温辐照条件下的机械性能和耐腐蚀性能不能满足 SCWR 燃料包壳材料的设计要求, 因此, 锆合金基本不可能作为 SCWR 燃料包壳材料。下面重点介绍奥氏体不锈钢、铁素体/马氏体不锈钢、镍基合金、ODS 合金的辐照损伤研究。

2.1 奥氏体不锈钢的辐照损伤

奥氏体不锈钢是 SCWR 的主要候选材料, 因其在高温下具有良好的抗蠕变性能和抗腐蚀/氧化性能, 但辐照肿胀是影响奥氏体不锈钢应用的主要制约因素。奥氏体不锈钢主要的候选对象有: 800H、347、310S 及其改进型。在中等剂量的中子辐照下, 奥氏体不锈钢就出现了较为严重的空洞肿胀、辐照偏析、He 脆、辐照蠕变和微观结构的不稳定。辐照导致的晶界处 Cr 的贫化会加剧在超临界水中的腐蚀。相比铁素体(BCC)和马氏体(BCT)钢, 奥氏体不锈钢(FCC)有更严重的辐照肿胀。如何提高奥氏体不锈钢的抗辐照性能是这类材料面临的最大挑战, 可以通过引入自恢复的微观结构来降低辐照肿胀, 例如掺杂微量元素、冷加工、引入弥散析出相等^[9,12,13]。但到目前为止, 奥氏体不锈钢还没有很好地解决辐照肿胀问题。

2.2 铁素体/马氏体不锈钢的辐照损伤

Cr 含量在 9% ~ 12% 的铁素体/马氏体不锈钢有成为 SCWR 燃料包壳材料的潜力, 相比奥氏体不锈钢, 其具有更好的热力学性能(更高的热传导率和更低的热膨胀率), 更好的抗辐照肿胀和氢脆性能。由于具有 BCC /BCT 的晶体结构和回火的马氏体微观结构, 其具有高密度的缺陷阱, 在辐照剂量高达 150 dpa 时, 仍然表现出较好的抗辐照肿胀和氢脆性能^[12-14]。同时, 在 450 °C 辐照条件下, 辐照引发的硬化和脆化也是可以忽略不计的。铁素体/马氏体不锈钢存在的主要问题是高温辐照下微观结构的不稳定性, 这极大地影响了力学性能和抗腐蚀性能。中子辐照引发的偏析会导致晶粒的分离与破裂。高温和辐照还会引发脆性相的析出、亚板条结构的生长、 $M_{23}C_6$ 和 (V 或 Nb)C 析出相的产生, 这些微观结构的不稳定性制约了最高服役温度^[12,14]。提高铁素体/马氏体不锈钢高温性能的一种方法就是在基体内引入高密度的、稳定的析出物来抑制位错的移动, 基于这种方法发展出了氧化物弥散强化(ODS)铁素体/马氏体钢和铁素体合金。

2.3 镍基合金的辐照损伤

镍基合金因其良好的蠕变断裂性能和高温性能被选作 SCWR 燃料包壳材料的候选材料, 这是一种高 Ni 析

出硬化合金, 是奥氏体材料中最抗辐照肿胀的。具有代表性的是铁铬镍合金 690, 625 和 718。镍基合金主要问题也是抗辐照性能较差, 因其具有 FCC 的晶体结构, 辐照脆化、肿胀和辐照偏析问题严重。在高剂量中子辐照后, 镍基合金的延展性能大幅度降低。相比不锈钢, 镍基合金辐照方面的研究较少, 但已有研究显示, 这些合金在 400 °C 到 600 °C 下中子辐照至 15 dpa 时产生的辐照肿胀和延展性的降低是在可接受范围以内的。延展性的降低是由多种因素引起的, 如辐照引发的金属间化合物的析出、碳化物的长大 (例如 $M_{23}C_6$ 和 M_6C)、辐照偏析、He 泡的产生等。现有研究表明, 通过优化镍基合金的微观结构来减弱中子辐照产生的有害影响, 有可能将镍基合金应用于燃料包壳材料^[9, 12]。

2.4 ODS 合金的辐照损伤

氧化物弥散强化 (ODS) 合金因其具有很好的高温 (800 °C) 性能成为 SCWR 燃料包壳的候选材料, 这类材料中引入了大量的具有良好热稳定性和辐照稳定性的纳米颗粒。这些纳米颗粒能够阻碍位错移动, 提高了材料的蠕变强度; 另外, 作为点缺陷阱, 提高了抗辐照性能。但是 ODS 合金在辐照条件下仍然存在着问题^[9, 12],

在低温中子辐照下, 相的不稳定影响了力学性能, 高温中子辐照下, 氧化物弥散颗粒的稳定性和金属间化合物析出影响了材料的韧性 (蠕变性能)。近年来国际上研发高 Al 的 ODS 钢以增强高温水环境以及 Pb-Bi 冷却剂中的抗腐蚀性能。

3 国外研究进展

目前 SCWR 燃料包壳材料的辐照损伤研究大多来源于第二代和第三代反应堆。SCWR 燃料包壳材料的辐照情况与钠冷快堆 (FBR) 情况类似, 钠冷快堆燃料包壳材料的辐照损伤的研究经验可以用于 SCWR^[15]。

对于热中子堆设计的 SCWR, 燃料包壳的中子剂量一般为 15 dpa, 在这个剂量下, 一些冷加工的奥氏体不锈钢和铁素体/马氏体钢的辐照肿胀问题就不会很严重。由此, 奥氏体不锈钢最有可能成为 SCWR 的包壳材料。表 1 列出了欧洲、日本、中国、美国、加拿大 SCWR 燃料包壳主要候选材料的成分, 其中只有一种 ODS 合金 PM2000, 两种镍基合金 625 和 214, 其余都是奥氏体不锈钢, 各国也针对各自的候选材料进行了辐照损伤的研究。

表 1 欧洲 HPLWR、日本 JSCWR、中国 CSR1000、美国、加拿大 SCWR 燃料包壳候选材料成分列表^[10]

候选材料		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al	Zr	C	Ti	其他
ODS 合金	ODS PM2000	Bal	19	-	-	-	-	5.5	-	-	0.5	Y ₂ O ₃ : 0.5
镍基合金	625	4.9	22.6	Bal	9.8	0.43	0.47	0.47	-	0.09	0.45	Nb: 3.7 Cu: 0.68
	214	3	16	75	-	0.5	0.2	4.5	0.1	0.05	-	Y: 0.01 B: 0.01
奥氏体不锈钢	310	Bal	24.5	20.2	0.29	1.17	0.33	-	-	0.048	-	-
	800H	Bal	22.5	34.8	-	1.59	0.95	0.45	-	0.08	-	-
	1.4970	Bal	15	15.3	1.18	1.68	0.53	-	-	0.095	0.45	-
	310S+Zr (H2)	Bal	25.04	20.82	0.51	-	0.51	-	0.59	0.034	-	P: 0.016
	310S FG (T3F)	Bal	24.74	21.92	-	-	0.25	-	-	0.099	0.81	N: 0.000 6 P:< 0.005
	310S FG (T6F)	Bal	25.03	22.81	2.38	-	-	-	-	-	0.41	Nb: 0.26 N: 0.002 P:< 0.005
	347	Bal	18.0	11.0	-	2.0	1.0	-	-	0.08	-	Nb: 10xC
	316L	Bal	16.6	10	2.03.0	1.9	0.65	-	-	0.022	-	-
	316L(N)	Bal	18	12	2.03.0	2.0	1.0	-	-	0.030	-	N: 0.16
	316Ti	Bal	16.6	12.1	2.03	1.15	0.45	-	-	0.032	0.38	-
	316L+Zr(H1)	Bal	16.54	10.71	2.22	-	0.46	-	0.56	0.006	-	P: 0.016
	HR3C	Bal	20.39	23.75	6.20	0.39	0.15	-	-	0.013	-	P: 0.024 Cu: 0.34 Co: 0.35

日本的候选合金是 316ss、不同改进型的 310ss 和 690, 针对这些材料进行了大量辐照测试^[10], 辐照在日本材料测试反应堆和 Joyo 实验快堆上进行, 温度高达 700 °C。他们发现在 700 °C 下蠕变主要取决于热效应

而不是辐照。在 600 °C 下, Joyo 加速器辐照后的材料中观察到空洞的形成, 其引起的构件变形是可以接受的。同时他们也得出结论, 中子辐照没有加速候选材料的全面腐蚀; 值得注意的是, 该研究没有考虑冷却剂 (水) 的

辐照效应。

美国在很多试验反应堆上对 800 合金进行了辐照研究^[10], 例如在 EVESR (ESADE-Vallecitos Experimental Superheat Reactor) 上的 SADE (Superheat Advanced Demonstration Experiment) 测试环上, 装有燃料的 0.406 mm 厚的燃料包壳在 $(738 \pm 83)^\circ\text{C}$ 下测试 10 292 h。他们的研究显示^[10]: 作为包壳材料的 800 合金的强度没有受到辐照的显著影响, 但韧性有显著的降低。与堆外测试的预测相比, 远离事故部分包壳的全面腐蚀和渗透与预测相一致, 观测到的氧化损失要比预测的高, 值为 70%, 高于预测的 50%。

欧洲来自八个国家的十个单位自 2006 年开始合作研发 SCWR, 被称作 HPLWR (High Performance Light Water Reactor), 堆芯出口温度至少 500°C , 压力 25 MPa。对于包壳材料还在筛选过程中, 为了研究在超临界水环境下材料的辐照损伤, 专门在捷克位于 CVR 研究中心的 LVR-15 试验堆中建立了超临界水环境下的辐照装置 SCWL (Super Critical Water Loop), 在该装置上进行辐照的堆内测试, 并研究辐照对水化学和腐蚀的影响^[16, 17]。HPLWR 概念堆的内部压力构件主要是奥氏体不锈钢, 这些部件要一直在堆芯内服役, 所承受的辐照损伤与在运行的二代和三代轻水堆相似, 但温度更高^[18]。最初认为不锈钢中空洞的形成和长大只在温度 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 的快速辐照条件下才会变得显著, 但长期的轻水堆辐照实验^[19]表明, 低损伤速率比高损伤速率产生的损伤更严重, 因为低损伤速率减弱了空洞的形成, 同时会扩展空洞肿胀到温度较低的区域。此外, 在轻水堆剂量下的 γ 射线会加热堆内的构件, 较厚部件的温度可升高到 380°C , 380°C 是欧洲 HPLWR 概念堆中一些堆芯构件的服役温度, 因此轻水堆的实验结果可以作为 SCWR 的参考。研究还发现, 辐照肿胀会增加部件的应力, 从而加剧辐照应力腐蚀开裂 (IASCC)。

4 本研究团队近年来的工作

作者所在团队对多种 SCWR 的候选材料进行了辐照损伤研究, 包括: 镍基合金 C-276 和 718、铁素体/马氏体钢 P92、奥氏体不锈钢 AL-6XN 和 HR3C。主要研究的内容包括: 辐照产生的位错环、辐照析出、辐照对原有析出相的影响、辐照肿胀等。并且对材料的抗辐照性能进行了初步评价。

对镍基合金 C-276 的辐照缺陷和肿胀进行了研究^[20-23], 观察到低剂量 ($0.83 \sim 2.75$ dpa) 辐照导致黑斑缺陷的形成, 其数密度随辐照剂量的增加而增大,

到 2.75 dpa 时达到最大。高剂量辐照下 ($8.25 \sim 27.5$ dpa), 辐照导致的主要缺陷不再是细小的黑斑缺陷, 而是大尺寸的位错环, 此时黑斑缺陷的数密度较小。更高剂量 (82.5 dpa) 辐照下, 镍基合金 C-276 的晶粒发生了碎化现象, 晶粒的尺寸从 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 变为几十 nm 左右。相比其它镍基合金, C-276 合金具有较好的抑制黑斑缺陷和位错环的性能。研究还发现, C-276 合金具有较好的抗辐照肿胀性能。对镍基合金 718 的辐照研究^[24]发现, 镍基合金 718 经 Ar 离子辐照之后, 超点阵结构完全消失, γ' 和 γ'' 析出相发生了变化, 更严重的是析出相在 $550^\circ\text{C}/30$ dpa 辐照后发生碎化现象, 可能会导致该合金延展性的提高和屈服强度的降低。

我们对铁素体/马氏体钢 P92 进行了室温和高温的 Ar 离子辐照^[25, 26]。室温辐照结果发现铁素体/马氏体钢 P92 经过 11.5 dpa 辐照后碳化物发生了部分非晶化现象, 当辐照剂量为 34.5 dpa 时, 大量尺寸小于 15 nm 析出物出现在基体中, 主要分布在 M_{23}C_6 碳化物周围; 离子辐照导致了碳化物中 Cr 和 W 元素的富集、Fe 元素的贫化。高温辐照结果发现: 较低温度 (290°C) 下, 出现碳化物边缘非晶化现象, 较高温度 (390°C) 不会出现, 这说明铁素体/马氏体 P92 钢中存在一个转变温度 T_g , 该转变温度应该在 290°C 和 390°C 之间。高于这个 T_g 辐照, 碳化物不可能非晶化, 低于 T_g 温度辐照时, 碳化物容易发生非晶化现象。在 $290^\circ\text{C}/12$ dpa 的辐照条件下, 高密度的细小碳化物在基体中析出, 高的辐照温度和高的辐照剂量对细小析出物的出现都起着重要的影响。高温辐照还发现了 Ar 泡的形成, 辐照肿胀的出现等。

AL-6XN 因其在超临界水中的优异抗腐蚀性能被列为 SCWR 的候选材料, 对 AL-6XN 进行了 100 keV 能量的 H_2^+ 辐照实验, 辐照温度为 290°C 和 380°C , 实验结果发现辐照产生的缺陷主要是间隙型位错环, 伯格矢量量为 $1/3\langle 111 \rangle$, 位错环尺寸比中子辐照产生的位错环大很多。在不同的温度下, 形成的位错环有着显著不同: 温度越高, 形成位错环的尺寸越大, 数密度越小, 统计结果列于表 2 中。小于 5 dpa 的辐照结果发现, 在 290°C 下, 位错环的尺寸随着辐照剂量的增加而增大, 在辐照达到 0.5 dpa 时, 位错环的数密度达到最大, 然后随着辐照剂量增加而减小; 在 380°C 下, 形成的位错环尺寸非常大, 随辐照剂量增加而增加, 在 3 dpa 处达到最大值, 有些的位错环甚至超过了 200 nm, 在 5 dpa 时, 位错环的尺寸反而减小了, 数密度在 1 dpa 时达到最大, 3 dpa 时达到最小值, 5 dpa 时数密度重新增加。

表 2 氢离子辐照后AL-6XN钢中位错环和空洞统计

辐照条件		位错环尺寸/ nm	位错环数密度/ m^{-3}	空洞
290 °C	0.5 dpa	3.8	4.2×10^{22}	无
	1 dpa	5.6	3.4×10^{22}	无
	3 dpa	16.9	6.2×10^{21}	无
	5 dpa	21.5	1.8×10^{21}	无
	7 dpa	20.7	7.2×10^{21}	有
380 °C	0.5 dpa	27.1	2.6×10^{21}	无
	1 dpa	47.5	4.1×10^{21}	无
	3 dpa	85.6	5.5×10^{20}	无
	5 dpa	57.2	2.4×10^{21}	有
	7 dpa	-	-	有

随后我们进行了更大剂量 (7 dpa) 的辐照实验,

位错环结构如图 3 所示。290 °C下, 位错环数密度为 $7.2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, 平均直径为 20.7 nm, 位错环平均尺寸略有减小, 数密度明显增加, 说明有新的位错环产生; 380 °C下, 位错环发生破裂和相互纠缠交错的现象。

对辐照肿胀的研究发现 (见图 4), 在 290 °C 辐照至 7 dpa 时出现空洞, 数密度很大, 尺寸非常小 (小于 1 nm), 很难统计其大小。在 380 °C 辐照下, 5 dpa 和 7 dpa 剂量下发现空洞肿胀, 空洞平均直径分别为 1.63, 4.04 nm 数密度分别为 $1.15 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $9.80 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, 肿胀率分别为 0.026%, 0.034%。可见, 较高温度 (380 °C) 辐照更容易产生辐照肿胀, 先是产生高密度小尺寸的空洞, 后随辐照剂量增加, 空洞逐渐长大, 并相互融合, 数密度显著下降, 但产生的肿胀率是增加的。

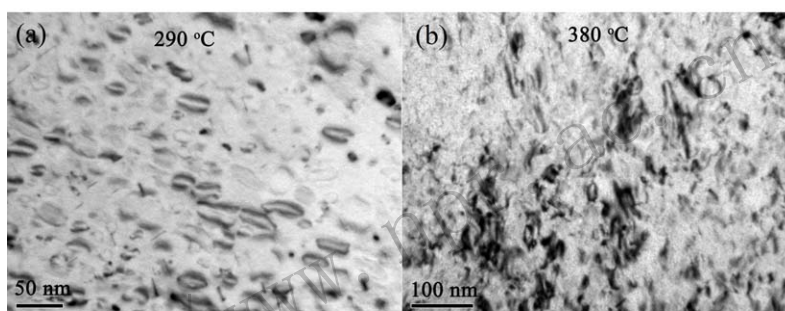


图 3 7 dpa辐照后AL-6XN的位错环结构

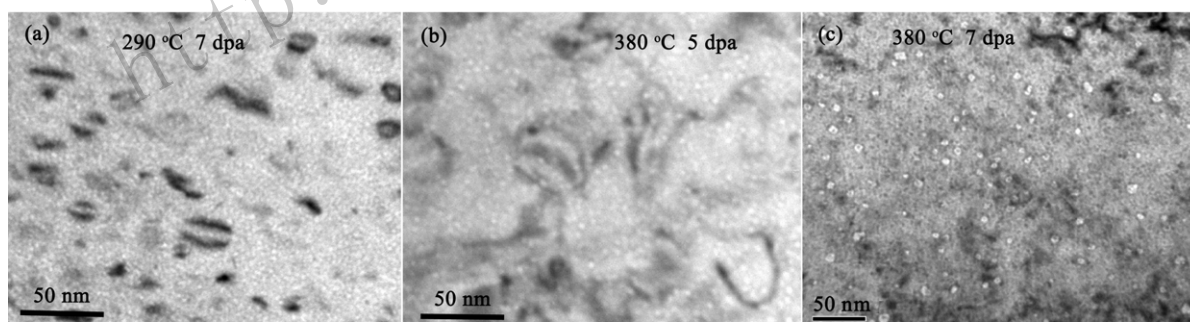


图 4 辐照后AL-6XN中形成的空洞TEM图像

根据实验结果, 我们提出氢参与下位错环随辐照剂量的四阶段演化过程。

第一阶段为位错环形核阶段。在初始辐照作用下, 位错环迅速形核。在此阶段, 位错环尺寸较小, 数密度迅速达到最大。

第二阶段为位错环长大阶段。位错环通过吸收间隙原子和附近小位错环, 数密度减小, 尺寸逐渐长大, 最终达到最大值。

第三阶段是位错环重新配置过程。在此阶段, 位错

环平均尺寸减小, 数密度再次增加。大的位错环在辐照作用下分解为多个小的位错环。

第四阶段是位错环过饱和阶段。当剂量足够大时, 位错环数密度饱和, 在接下来的辐照作用下, 临近位错环相互作用, 导致发生位错环的破裂和纠缠交错, 失去原有的间隙型位错环结构, 形成位错网络。

对于 290 °C 辐照, 第一阶段对应 0 ~ 0.5 dpa, 在 0.5 dpa 附近位错环数密度达到最大值; 第二阶段对应 0.5 ~ 5 dpa, 位错环数密度逐渐降低, 尺寸逐渐

增大, 在 5 dpa 附近达到最大值; 第三阶段对应 5 ~ 7 dpa, 并且 7 dpa 时位错环还没有达到饱和; 第四阶段将会在更高剂量辐照下出现。

对于 380 °C 辐照, 第一阶段对应 0 ~ 1 dpa, 在 1 dpa 附近位错环数密度达到最大值; 第二阶段对应 1 ~ 3 dpa, 位错环数密度逐渐降低, 尺寸逐渐增大, 在 3 dpa 附近达到最大值; 第三阶段对应 3 ~ 5 dpa; 第四阶段发生在 5 ~ 7 dpa 之间和更高的剂量。位错环的饱和和发生在 5 ~ 7 dpa 之间。对比 290 °C 数据, 380 °C 下第一阶段位错环在更高剂量下数密度达到饱和, 但其他阶段都是在更低剂量下完成。整体来看, 辐照温度的升高加速了位错环的演化进程。

在 380 °C 下辐照至 3 ~ 5 dpa, 可观测的空洞形成; 在 290 °C 下辐照, 可观测空洞形成是在 5 ~ 7 dpa。从表 2 对比位错环的演化进程, 可以发现: 空洞的形成是与位错环的分解同时发生的。空洞的形成和长大对应位错环演化的第三和第四阶段。可见位错环和空洞的演化之间存在着相互关联。

在该实验中, 氢大量滞留在材料中, 对位错环的演化产生了显著的影响。首先, 滞留的氢能够促进间隙型位错环的形核。滞留的氢能形成 H-空位团簇, 进而捕获间隙原子, 以此作为间隙型位错环的形核点。在位错环演化的第一阶段, 位错环形核加强。其次, 氢被间隙型位错环捕获, 被捕获的氢促进了位错环的长大。在位错环演化的第二阶段, 形成了非常大的位错环, 有些位错环的尺寸甚至超过了 200 nm。尺寸大的位错环在辐照下不稳定, 导致了位错环演化三四阶段的出现。

中国自主设计的 SCWRCSR1000 燃料包壳材料候选材料为 HR3C(310S+Nb) 为代表的 310S。关于 HR3C 的辐照损伤, 我们进行了初步的离子辐照研究, 在 290 °C 较低的辐照温度下, HR3C 不锈钢基体中出现高密度的位错环, 位错环的平均尺寸随辐照剂量的增大而长大, 数密度随辐照剂量的增大而降低。在高温高剂量辐照下出现了辐照肿胀现象, 并发现大尺寸位错环附近出现大量的辐照析出物^[27], 如图 5 所示。更多针对 HR3C 辐照损伤问题的研究也在计划进行中。

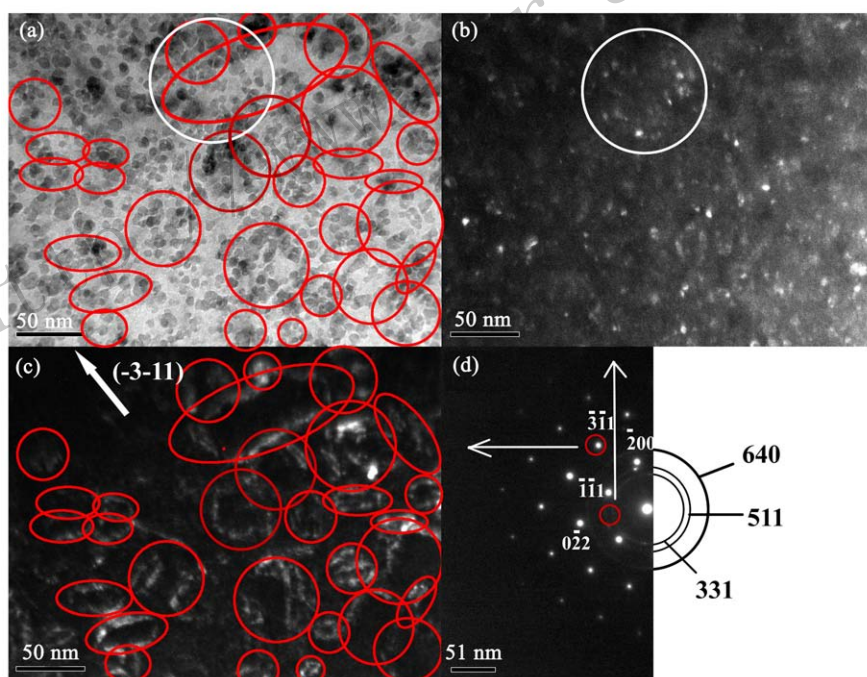


图 5 (在线彩图) 高温 550 °C 条件下, 奥氏体不锈钢经过 4.8 dpa 的 Ar 离子辐照后, 辐照导致的析出物 Cr_{23}C_6 在大尺寸位错环附近(红圈所示)出现

(a) 为明场像; (b) 为图(a)所对应的暗场像, 这是在 [011] 带轴方向上选取衍射环 (331) 和 (511) 的某一段拍摄的(如图(d)白色箭头所示); (c) 也为图(a)所对应的暗场像, 这是选取基体的衍射斑点 (-3-11) 拍摄的(如图(d)白色箭头所指); (d) 为图(a)所对应的选区电子衍射花样。图(a), (b) 和 (c) 来自同一个拍摄区域^[27]。

已有研究表明, 金属中的辐照损伤会显著提高应力腐蚀开裂 (SCC) 的敏感性。但直到现在, 在超临界

水中, 辐照引发的应力腐蚀开裂问题还没有研究清楚, Teyssseyre 等^[28]做了 316L 和 690 合金 7 dpa 中子辐照的

超临界水 SCC 研究, 温度为 400 °C 和 500 °C, 发现辐照会明显提高 SCC, 辐照温度对 SCC 的敏感性有着显著影响。实验还研究了辐照引发的晶界处 Cr 和 Fe 的贫化和 Ni 的富集, 以及辐照硬化行为, 但这些都不足以解释辐照温度对 SCC 敏感性带来的显著改变。

基于 SCWR 的大多数关于晶间腐蚀开裂 (IGSCC) 的辐照效应研究是使用离子辐照进行的^[29, 30]。Zhou 等^[30]利用 2.0 MeV 质子辐照 316L, D9, 690 和 800H, 辐照剂量 7 dpa, 温度为 400 °C 和 500 °C, 实验结果显示: 在 4 种材料中, 辐照都会加剧 IGSCC (如图 6 所示), IGSCC 的严重程度随剂量和温度的增加而增加, 与辐照产生的硬化和 Cr 在晶界处的富集有关, 辐照后样品在超临界水中的开裂行为规律与在次临界水中相同, 这说明两者有着相同的机理。中子辐照的研究很少, 其中 Teyseyre 等^[31, 32]的研究发现预辐照 7 dpa 的奥氏体不锈钢样品在 400 °C 的超临界水中开裂的密度和宽度比没有辐照的样品都有增加。另外, 在相同辐照和测试条件下, 铁素体/马氏体钢更能抵抗开裂。

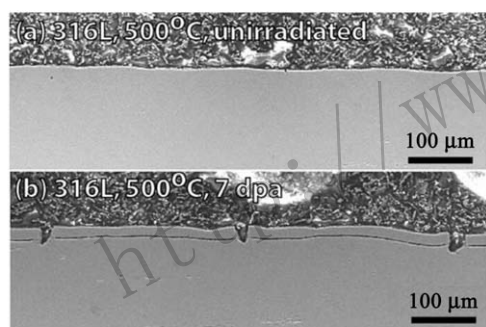


图 6 316L 在 500 °C 超临界水中的腐蚀开裂^[30]

5 总结与展望

SCWR 以超临界水为冷却剂, 在提高了热效率的同时也对燃料包壳的辐照和腐蚀性能提出了苛刻的要求。SCWR 燃料包壳的五大类候选材料都有各自的辐照损伤问题, 经过筛选后, 候选材料以奥氏体不锈钢和镍基合金为主, 奥氏体不锈钢的可能性最大。但还没有足够的研究表明哪种材料能完全符合 SCWR 燃料包壳的设计要求。

针对 SCWR 燃料包壳材料的候选材料, 各国都进行了一些辐照损伤方面的研究, 取得了较大进展, 但还远远不够。这些候选材料辐照损伤的研究大多来源于第二代和第三代反应堆, 而 SCWR 堆芯温度的变化范围要大得多, 服役温度也高得多, 并且辐照温度对材料的

抗辐照性能有着显著的影响。对于不同的堆芯, 辐照效应对材料性能的影响也会有不同。因此, 目前的研究结果与 SCWR 堆内的情况有一定出入, 故急需这些候选材料的 SCWR 堆内辐照测试数据。材料在超临界水中的辐照损伤行为已经有了少量研究, 但很多问题都还没有研究清楚。在 SCWR 工况下, 辐照损伤会显著改变材料的微观结构和宏观性能, 这些辐照效应同热时效的相互作用研究较少, 也是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] ZHOU Yu, ZHANG Hongliang, LI Manchang, *et al.* Nuclear Power Engineering, 2013, **34**(1): 60. (in Chinese). (周禹, 张宏亮, 李满昌, 等. 核动力工程, 2013, **34**(1): 60.)
- [2] LI Xiang, LI Qing, XIA Bangyang, *et al.* Nuclear Power Engineering, 2013, **34**(1): 5. (in Chinese) (李翔, 李庆, 夏榜样, 等. 核动力工程, 2013, **34**(1): 5.)
- [3] XIAO Zejun, LI Xiang, HUANG Yanping, *et al.* Nuclear Power Engineering, 2013, **34**(1): 1. (in Chinese) (肖泽军, 李翔, 黄彦平, 等. 核动力工程, 2013, **34**(1): 1.)
- [4] CHENG Xu, LIU Xiaojing. Atomic Energy Science and Technology, 2008, **42**(2): 167. (in Chinese) (程旭, 刘晓晶. 原子能科学技术, 2008, **42**(2): 167.)
- [5] TIM A, SUE I. Energy Policy, 2008, **36**: 4323.
- [6] CHENG Xu, LIU Xiaojing. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2009, **29**(1): 43. (in Chinese) (程旭, 刘晓晶. 核科学与工程, 2009, **29**(1): 43.)
- [7] THOMAS S, LAURENCE K H L, YOSHIKI O. Progress in Nuclear Energy, 2014, **77**: 282.
- [8] LU Daogang, PENG Changhong. Atomic Energy Science and Technology, 2009, **43**: 743. (in Chinese) (陆道纲, 彭常宏. 原子能科学技术, 2009, **43**: 743.)
- [9] AZEVEDO C R F. Engineering Failure Analysis, 2011, **18**: 1943.
- [10] GUZONAS D, NOVOTNY R. Progress in Nuclear Energy, 2014, **77**: 361.
- [11] ARTHUR T M, AYLIN Y, MARCELO J, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2007, **371**: 51.
- [12] MURTY K L, CHARIT I. Journal of Nuclear Materials, 2008, **383**: 189.
- [13] YVON P, CARRE F. Journal of Nuclear Materials, 2009, **385**: 217.
- [14] KLUEH R L, NELSON A T. Journal of Nuclear Materials, 2007, **371**: 37.
- [15] ZHANG L F, BAO Y C, TANG R. Nuclear Engineering and Design, 2012, **249**: 180.
- [16] MARIANA R, PETR H, STEPAN S, *et al.* Nuclear Engineering and Technology, 2007, **40**(2): 127.
- [17] SCHULENBERG T, STAR?INGER J. Nuclear Engineering and Design, 2011, **241**: 3505.
- [18] ZINKLE S J, MAZIASZ P J, STOLLER R E. Journal of Nuclear Materials, 1993, **206**: 266.

- [19] GARNER F A. Void swelling and irradiation creep in light water reactor (LWR) environments[C]//TIPPING P G. Understanding and Mitigating Ageing in Nuclear Power Plants - Materials and Operational Aspects of Plant Life Management (PLiM). Boca Raton: CRC Press, 2010: 308.
- [20] JIN S X, GUO L P, YANG Z, *et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2011, **269**: 209.
- [21] JIN S X, HE X F, LI T C, *et al.* Materials Characterization, 2012, **72**: 8.
- [22] JIN S X, GUO L P, YANG Z, *et al.* Plasma Science and Technology, 2012, **14**(6): 548.
- [23] JIN S X, GUO L P, REN Y Y, *et al.* Journal of Materials Science and Technology, 2012, **28**(11): 1039.
- [24] JIN S X, LUO F F, MA S L, *et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, **307**: 522.
- [25] JIN S X, GUO L P, YANG Z, *et al.* Materials Characterization, 2011, **62**: 136.
- [26] JIN S X, GUO L P, LI T C, *et al.* Materials Characterization, 2012, **68**: 63.
- [27] JIN S X, GUO L P, LUO F F, *et al.* Scripta Materialia, 2013, **68**: 138.
- [28] TEYSSEYRE S, JIAO Z, WEST E, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2007, **371**: 107.
- [29] WEST E A, WAS G S. Journal of Nuclear Materials, 2013, **441**: 623.
- [30] ZHOU R S, WEST E, JIAO Z J, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2009, **395**: 11.
- [31] TEYSSEYRE S, PENG Q, BECKER C, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2007, **371**: 98.
- [32] WAS G S, AMPORNROT P, GUPTA G, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2007, **371**: 176.

Research Development of Irradiation Damage on Fuel Cladding Materials for SCWR

ZHENG Zhongcheng^{1,1)}, GUO Liping¹, TANG Rui²

(1. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory,
Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The Supercritical Water-cooled Reactor (SCWR) is one of the prior Generation IV advanced reactors. Irradiation damage is one of the key issues of fuel cladding materials which will suffer serious environment, such as high temperature, high pressure, high irradiation and supercritical water. The candidate materials contain zirconium alloys, austenitic stainless steels, ferritic/martensitic stainless steels, Ni-base alloys and ODS alloys. Austenitic stainless steels are the most promising materials. This paper summarized the international researches on irradiation effects in fuel cladding materials for SCWR. The group of authors also has done many researches in this field, including nickel-base alloy C-276 and 718, ferritic/martensitic steel P92 and austenitic stainless steel AL-6XN and HR3C. In AL-6XN austenitic stainless steels irradiated by hydrogen ions, dislocation loops were the dominant irradiation defects. At higher irradiation dose (5~7 dpa), the voids were found. All the dislocation loops were confirmed to be $1/3\langle 111 \rangle$ interstitial type dislocation loops, and four evolution stages of dislocation loops with hydrogen retention were suggested.

Key words: supercritical water-cooled reactor; fuel cladding material; irradiation damage; neutron irradiation

Received date: 5 Jun. 2016; **Revised date:** 22 Sep. 2016

Foundation item: International Science & Technology Program of China(2015DFR60370); National Natural Science Foundation of China(11275140, U1532134)

1) E-mail: zhengzc@whu.edu.cn.