

文章编号: 1007-4627(2017)03-0630-06

## Ni离子辐照国产 ZIRLO 合金的辐照性能研究

白若玉<sup>1</sup>, 范平<sup>1</sup>, 夏海鸿<sup>2</sup>, 袁大庆<sup>1</sup>, 孔淑妍<sup>2</sup>, 张乔丽<sup>1</sup>, 马海亮<sup>1</sup>, 左翼<sup>1</sup>, 温阿利<sup>1</sup>, 朱升云<sup>1</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413;  
2. 国家电投中央研究院, 北京 100029)

**摘要:** 国产 ZIRLO 合金是 CAP1400 重要的燃料包壳管候选材料之一, 因此需要在使用前对该材料进行辐照性能考验。研究了国产 ZIRLO 合金的辐照性能随辐照温度和损伤剂量的变化。辐照实验在中国原子能科学研究院 HI-13 串列加速器上, 采用 80 MeV 的 Ni 离子进行, 辐照产生的损伤采用透射电子显微镜、能量色散谱和纳米压痕法等方法表征。国产 ZIRLO 合金在 300 °C 经 10 dpa 损伤剂量辐照后观察到均匀分布的析出颗粒, 同样剂量在 700 °C 辐照析出颗粒数目减少, 析出相的主要成分为 Nb。辐照后出现硬化现象, 辐照损伤剂量越大, 硬化程度越高; 随着辐照温度升高, 辐照硬化呈减小趋势。

**关键词:** 锆合金包壳管; 重离子辐照; 微观结构分析; 纳米压痕

**中图分类号:** O482.1    **文献标志码:** A    **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.03.630

### 1 引言

燃料组件是核反应堆的核心, 其安全性和可靠性取决于包裹在燃料外面的包壳。包壳材料是核反应堆芯的关键结构材料, 由于其在服役期间长期处于高温、高压、高辐射与腐蚀的环境, 因此抗辐射性能优越的包壳管材料是核电站安全性、经济性和先进性的关键材料, 也被称为核反应堆的“第1道安全屏障”<sup>[1]</sup>。锆合金的热中子吸收截面小、导热率高、机械加工性能好、与 UO<sub>2</sub> 燃料相容性好, 对高温水及水蒸气有良好的抗蚀性能, 因此被广泛用作水冷堆的包壳材料。

目前国际上开发的锆合金主要有 Zr-Sn 系、Zr-Nb 系和 Zr-Sn-Nb 系三大类<sup>[2]</sup>。锆合金的发展始于 Zr-Sn 系和 Zr-Nb 系, 随着反应堆燃耗的提高, 对锆合金包壳管材料的耐蚀性能提出了更高要求, 在此基础上又发展了以 Zr-Sn-Nb 系为代表的新型锆合金材料, 性能优异的新型锆合金为现在轻水堆包壳管首选材料。几种比较成熟的新型锆合金材料有法国的 M5 合金、俄罗斯的 E635 合金和美国的 ZIRLO 合金等, 它们整体的耐腐蚀与力学性能都优于之前的 Zr-Sn 系和 Zr-Nb 系合金。

CAP1400 核电站是我国引进消化吸收以 AP1000 为代表的第三代先进核电技术, 设计完成的具有自主知识产权的大型先进压水堆核电站。AP1000 选择美国西屋公司开发的 ZIRLO 合金作为其包壳管材料, 它兼

顾 Zr-Sn 和 Zr-Nb 两种合金的优点。在 BR3 堆中的辐照数据显示: 经平均燃耗为 71 GWd/tU 的辐照考验后, 其均匀腐蚀速率比 Zr-4 合金低约 50%, 辐照生长和蠕变性能也优于 Zr-4 合金<sup>[3]</sup>。CAP1400 是以 AP1000 为基础研发的, ZIRLO 合金也是 CAP1400 核电站重要的包壳管候选材料之一。国核锆业股份有限公司于 2014 年底已经建成了完整的锆合金包壳管加工生产线, 承接美国西屋公司 ZIRLO 合金的技术转让任务<sup>[4]</sup>, 具备自主化生产 ZIRLO 合金的能力, 本次实验的材料为该公司生产的国产 ZIRLO 合金。

新型材料在入堆使用前, 需要有可供参考的辐照性能参数。然而, 可用于材料辐照的反应堆数量有限, 且在堆内进行中子辐照实验成本高昂; 即使有中子通量高达  $10^{15}$  n/(cm<sup>2</sup>·s) 的实验装置可供使用, 辐照实验也需要持续几年<sup>[5,6]</sup>。此外, 中子辐照后的样品会被活化, 需要冷却一段时间才能进行性能测试与分析, 为新材料的研究带来了诸多不便。

经过长时间的验证, 离子轰击和中子辐照对材料产生的损伤和缺陷有相似之处。目前, 国际上用离子轰击来模拟中子辐照的方法日趋成熟, 它可以极大程度上缩短堆用材料的研发周期。

本次实验采用 Ni 离子辐照代替中子辐照, 研究国核锆业公司提供的国产 ZIRLO 合金的辐照后性能, 利用透射电子显微镜 (TEM)、能量色散谱分析 (EDS) 和

收稿日期: 2016-12-06; 修改日期: 2017-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11005158, 91126002); 国家国际科技合作专项项目 (2015DFA50510); 国家科技重大专项 (2012ZX06004-005-005)

作者简介: 白若玉(1990-), 女, 山西太原人, 博士研究生, 从事粒子物理与原子核物理研究; E-mail: ruoyub@163.com。

纳米压痕手段对辐照后样品进行性能测试, 为我国核电自主化发展 CAP1400 提供基础数据。

## 2 实验装置与测试方法

### 2.1 辐照实验

辐照实验在中国原子能科学研究院 HI-13 串行加速器辐照终端完成。选择用 80 MeV 的 Ni 离子, 共完成三组辐照条件下的测试实验, 分别为: (1) 辐照温度 300 °C, 辐照剂量 5 dpa; (2) 辐照温度 300 °C, 辐照剂量 10 dpa; (3) 辐照温度 700 °C, 辐照剂量 10 dpa。

辐照损伤剂量分布采用 SRIM 程序<sup>[7]</sup>计算, 该程序主要用蒙特卡罗方法计算给定离子入射到材料中产生的辐照损伤。选用“Kinchin-Pease”模型计算, 钼合金材料的离位阈能选择 40 eV<sup>[8]</sup>。

辐照损伤剂量的基本计算公式<sup>[9]</sup>为

$$R = \frac{N_d}{N_{total}}$$

其中  $R$  是指被测试样品单位体积内每个原子的平均离位次数, 单位是 dpa;  $N_d$  为指该体积内的离位原子数目;  $N_{total}$  为该体积内原子总数。本次试验利用 SRIM 程序计算得到重离子辐照的相关参数, 根据  $R$  公式, 得出:

$$R = \frac{10^8 \times \phi M \nu}{N_A \rho S}$$

其中:  $\phi$  为重离子注量, 单位: ion/cm<sup>2</sup>;  $M$  为样品的相对原子质量, 单位: g/mol;  $\nu$  为辐照损伤区

每 10<sup>-10</sup> m 距离上产生的辐照损伤率, 单位: 离位数/ion/10<sup>-10</sup>m (由 SRIM 计算);  $N_A$  是阿伏伽德罗常数;  $\rho$  为靶材密度, 单位: g/cm<sup>3</sup>;  $S$  为辐照束斑面积, 单位: cm<sup>2</sup>。计算可知, 本次实验采用 Ni 离子辐照钼合金材料, 注量为 4.35×10<sup>15</sup> /cm<sup>2</sup> 和 8.7×10<sup>15</sup> /cm<sup>2</sup>, 相应的峰辐照损伤峰值剂量为 5 dpa 与 10 dpa。从图 1 可知, 辐照损伤峰值位于距离样品表面 9.8 μm 深度处。

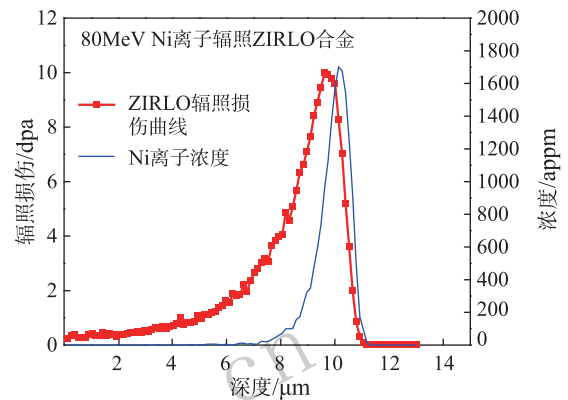


图 1 (在线彩图) SRIM 计算结果示意图 (以辐照损伤峰值为 10 dpa 的实验为例)

### 2.2 微观结构分析

实验采用 FEI 公司生产的 Helios-nanolab600 型号聚焦离子束 (FIB) 加工系统制备透射电镜观测样品。样品制备区域为表面到 13 μm 深的剖面, 并分为 0~6 μm 深度区和 6~13 μm 深度区两个部分。测试样品形貌如图 2 所示, 平均厚度约为 50 nm。

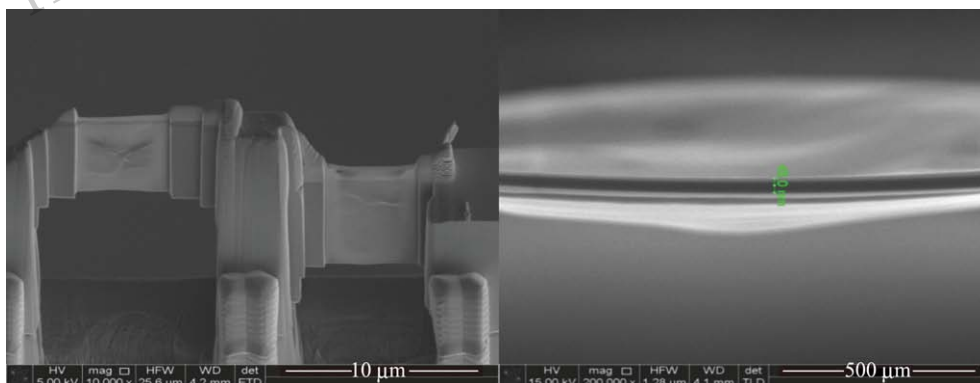


图 2 (在线彩图) FIB 样品制备示意图

选用日本电子 JEM-2100F 型号的透射电镜进行微观结构观测, 加速电压为 200 kV。

由损伤分布图可知, 0~6 μm 区域内辐照损伤程度小, 6~13 μm 区域包含辐照损伤峰值, 损伤程度较大。对辐照损伤峰处的沉淀相颗粒用选区 EDS 进行元素成分分析。本次实验观察了辐照温度为 300 °C, 辐照剂量

为 10 dpa 的样品和辐照温度为 700 °C, 辐照剂量为 10 dpa 的两组样品的微观形貌。

### 2.3 纳米压痕

纳米压痕实验所用仪器为 Nano-indentation XP 型纳米压痕仪, 压头为 Berkovich (Pyramidal indenter)

型压头<sup>[10]</sup>，实验中采用连续刚度模式测量。对于辐照样品，选择辐照后表面较平整的区域内选择10点进行压入测量；对于原始样品，在表面平整区域内，随机选择10个点进行测试。压入深度约为2 μm。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 微观结构分析

图3为Ni离子剂量为10 dpa时，在300和700 °C两种不同辐照温度条件下的国产ZIRLO合金样品辐照后选择区域TEM样品照片。图中箭头指示方向为Ni离子入射方向，图中红色框标记部分为辐照损伤峰值区域，距离样品表面约为9.8 μm。整体来看，不同辐照温度条件下，在材料中均可以观察到一些位错，在辐照损伤峰值区域可以观察到明显的沉淀相颗粒，700 °C样品的缺陷和沉淀相的数量较少。

由图4可知，当辐照温度为300 °C时，在0~6 μm区域，发现一些位错集中区域；在6~13 μm区域内，即辐照损伤峰值区域内(图5)，可以观察到分布在Zr基体中的沉淀相颗粒，其粒径分布约为50 nm和200 nm。对沉淀相颗粒进行EDS成分分析，结果如图6和表1所示，主要成分为Nb。

由图4可知，当辐照温度为300 °C时，在0~6 μm区域，发现一些位错集中区域；在6~13 μm区域内，即辐照损伤峰值区域内(图5)，可以观察到分布在Zr基体中的沉淀相颗粒，其粒径分布约为50 nm和200 nm。对沉淀相颗粒进行EDS成分分析，结果如图6和表1所示，主要成分为Nb。

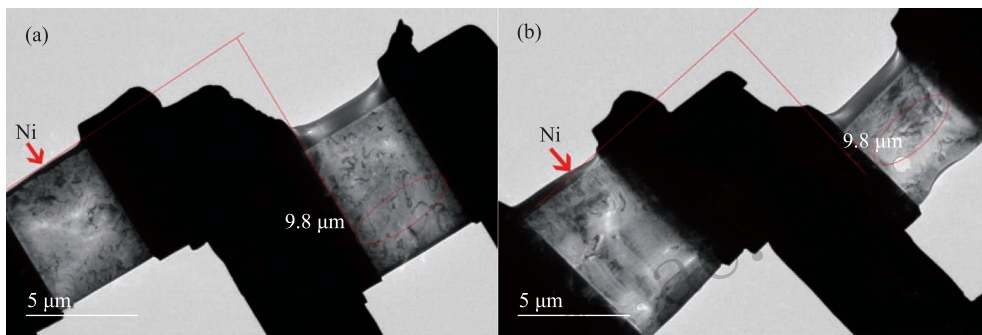


图3 (在线彩图) 辐照剂量10 dpa样品TEM整体照片 (a) 辐照温度300 °C; (b) 辐照温度700 °C。

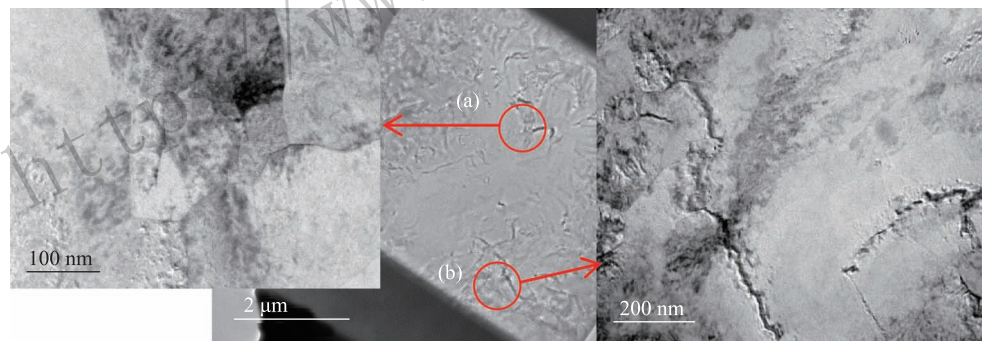


图4 辐照温度300 °C样品在0~6 μm区域TEM照片

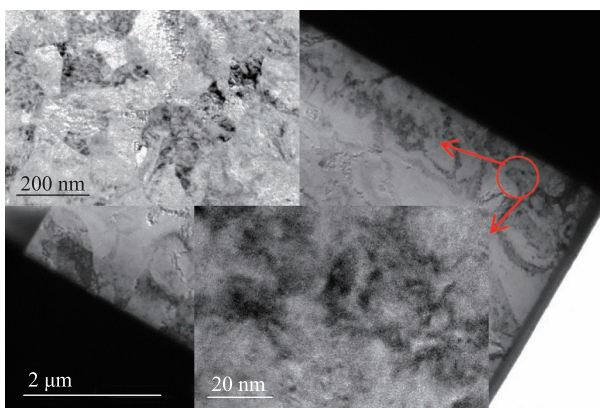


图5 辐照温度300 °C样品在6~13 μm区域TEM照片

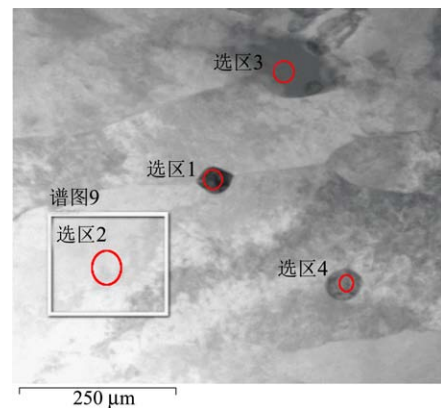


图6 辐照温度300 °C样品在6~13 μm区域EDS结果

表 1 选区沉淀相 EDS 结果

成分/at%	Zr	Nb	Fe	Sn
选区1	20.8	76.5	2.5	0.2
选区2(基体)	97.0	0.0	2.2	0.8
选区3	43.5	42.1	14.4	0.0
选区4	45.0	52.3	2.4	0.3

当辐照温度为 700 °C 时, 在 0~6 μm 辐照损伤较小区域内(图 7) 样品位错密度降低; 在 6~13 μm 区域(图 8), 即辐照损伤峰值区域内, 未发现大量沉淀相颗粒, 只发现一个粒径为 100 nm 的沉淀相颗粒, 经 EDS 分析后可知主要成分为 Nb。推测样品位错密度降低是 700 °C 辐照条件下材料退火, 导致缺陷回复造成的; 可能在辐照条件下, 沉淀相颗粒数量减小, 材料相

变温度降低, 700 °C 时发生 α-Zr 向 β-Zr 转变, 而析出相颗粒在 β-Zr 中的固溶度高, 因此析出数量减少, 这些猜测还需要进一步验证。

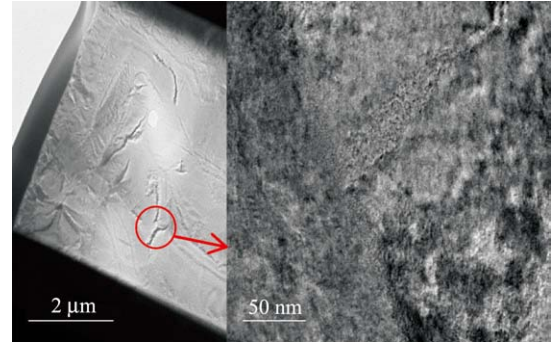


图 7 辐照温度 700 °C 样品在 0~6 μm 区域 TEM 照片

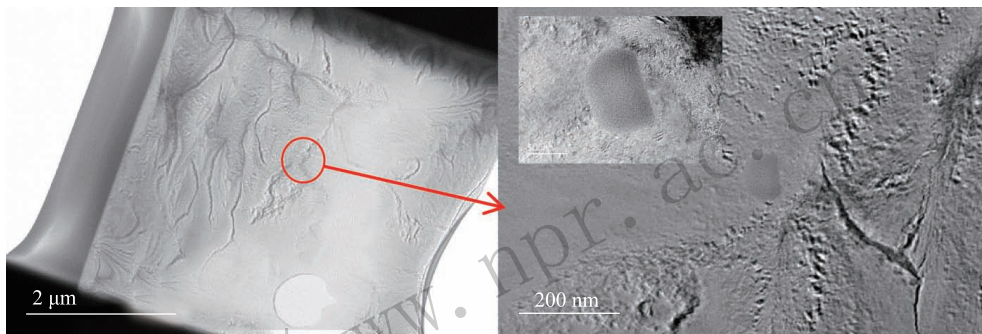


图 8 辐照温度 700 °C 样品在 6~13 μm 区域 TEM 照片

钼合金中主要存在两种类型的位错环, 〈a〉型位错环和〈c〉型位错环。由文献 [3] 可知, 对于 Zr-2/Zr-4 合金, 当注量为  $(2\sim3)\times 10^{23}$  n/m<sup>2</sup> 时, 可以观察到〈a〉型位错环, 有空位型和间隙型两种, 伯格矢量为  $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ , 惯析面为  $(10\bar{1}0)$  (hcp 棱柱面); 当辐照注量增大到  $(3\sim8)\times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup> 时, 可以观察到以空位环为主的〈c〉型位错环, 伯格矢量为  $1/6\langle 20\bar{2}3\rangle$ , 惯析面为  $(0001)$  (hcp 底面)。对于辐照温度为 300 °C, 辐照剂量为 10 dpa 样品, 理论上可能产生〈a〉型位错环, 但是在 TEM 观察时并未发现。原因可能是本次的实验样品为工程用的管状样品, 和文献中提到的片状实验用样品有很大的区别, 加工过程的不同会直接导致最终的观察结果。

### 3.2 纳米压痕分析

本次测试对 ZIRLO 合金未辐照样品(图 9 中标记为原始)、辐照温度为 300 °C, 辐照剂量 5 dpa 样品、辐照温度为 300 °C, 辐照剂量 10 dpa 样品以及辐照温度为 700 °C, 辐照剂量 10 dpa 样品分别进行了纳米压痕测试, 得到相应的纳米压痕硬度随深度变化曲线。图

中纳米压痕硬度数据为 10 个压入点数据的平均值, 误差棒为平均值的标准差。

从图 9 可以看出, 纳米压痕的压入深度为 0~2 μm, 由于基体效应, 材料压入深度处的硬度值受压入深度约 10 倍以内的材料硬度影响<sup>[11]</sup>。辐照导致材料表面粗糙度增加, 表面硬度测量值分散大。当压入深度为 300~500 nm, 辐照后样品与原始样品相比, 出现了明显的硬化现象。选取压入深度为 300 nm 的硬度值分析, 原始样品的硬度约为 4 GPa, 当辐照温度为 300 °C 时, 随着辐照损伤剂量从 5 dpa 升至 10 dpa, 样品的硬度从 5.5 GPa 上升至 7.2 GPa, 出现明显的辐照硬化现象; 当辐照损伤剂量为 10 dpa, 随着辐照温度从 300 °C 升至 700 °C 时, 样品在辐照区域的硬度从 7.2 GPa 下降至 5.8 GPa, 辐照硬化现象有所减弱。随着压入深度逐渐变深, 基体效应明显, 辐照样品和未辐照样品的硬度随深度变化曲线逐渐重合。压入深度 1.5~2 μm 区间材料的硬度值受到距离表面 12~20 μm 深度区间内基体的影响大, 由于该区域辐照损伤量几乎为零, 所以在结果图上显示未辐照/已辐照样品的硬度曲线就基本重合。

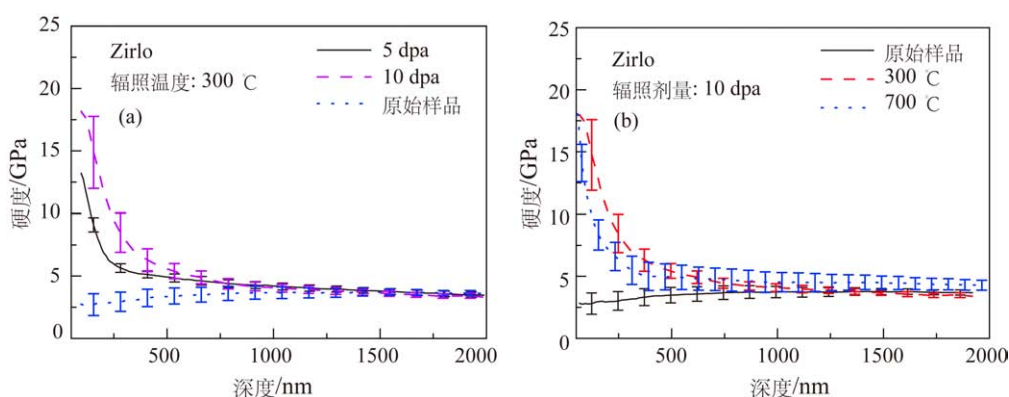


图 9 (在线彩图) 辐照后样品纳米压痕测试结果

(a) 辐照温度为 300 °C, 不同辐照剂量下硬度曲线; (b) 辐照剂量为 10 dpa, 不同辐照温度下硬度曲线。

因此, 在本次辐照条件下, 国产 ZIRLO 合金出现了一定程度的辐照硬化现象, 在表层硬化现象明显, 但是整体来看材料硬化程度小, 有较好的稳定性。辐照硬化可能是辐照导致材料出现位错缠绕, 使得滑移受阻造成的。

#### 4 结论

本次实验测试了国产 ZIRLO 管材合金样品, 采用 80 MeV 的 Ni 离子研究该样品在不同辐照温度和辐照损伤剂量条件下的抗辐照性能。利用 TEM-EDS 和纳米压痕测试方法研究了不同辐照条件下的样品的微观结构和力学性能。

TEM-EDS 结果显示, 国产 ZIRLO 合金在损伤峰区域, 辐照温度为 300 °C 时, 析出物颗粒径小, 分布较均匀; 辐照温度为 700 °C 时, 析出颗粒数量少; 析出物主要成分为 Nb。纳米压痕结果显示, 国产 ZIRLO 合金辐照后出现硬化现象, 辐照剂量越大, 硬化程度越高; 随着辐照温度升高, 辐照硬化呈减小趋势, 材料硬化程度小, 有较好的抗辐照硬化性能。

此外, 本次微观测试结果沉淀相颗粒成分主要为 Nb。下一步需要改变辐照条件, 探索该材料的抗辐照性能, 并研究沉淀相中不同元素的分布情况, 为国产 ZIRLO 合金自主化发展提供更多基础数据。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO Wenjin, ZHOU Bangxin, MIAO Zhi, *et al.* Atomic Energy Science and Technology. 2005, **39**(S1): 2. (in Chinese). (赵文金, 周邦新, 苗志, 等. 原子能科学技术, 2005, **39**(S1): 2)
- [2] HALLSTADIUS L, JOHNSON S, LAHODA E. Progress in Nuclear Energy, 2012, **57**(6): 71.
- [3] LIU Jianzhang. Nuclear Structure Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 174. (in Chinese) (刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 174)
- [4] ZHOU Jun, LI Zhongkui. Materials China, 2014(Z1): 554. (in Chinese) (周军, 李中奎. 中国材料进展, 2014(Z1): 554.)
- [5] FLUSS M J, HOSEMANN P, MARIAN J. Characterization of Materials, 2012.
- [6] NORGETT M J, ROBINSON M T, TORRENS I M. Annual Book of ASTM Standards, 1975.
- [7] ZIEGLER J F. Nucl Instr & Meth, 2004, **219-220**(1): 1027.
- [8] ONIMUS F, BÉCHADE J L. Comprehensive Nuclear Materials, 2012: 1.
- [9] RYSSEL H. Ion Implantation Techniques [M]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982: 177.
- [10] OLIVER W C, PHARR G M. Journal of Materials Research, 1992, **7**: 1564.
- [11] FISCHER-CRIPPS A C. Nanoindentation[M]. New York: Springer-Verlag New York Inc, 2004.

## Study on Radiation Properties of Domestic ZIRLO Irradiated by Ni Heavy Ions

BAI Ruoyu<sup>1,1)</sup>, FAN Ping<sup>1</sup>, XIA Haihong<sup>2</sup>, YUAN Daqing<sup>1</sup>, KONG Shuyan<sup>2</sup>, ZHANG Qiaoli<sup>1</sup>, MA Hailiang<sup>1</sup>,  
ZUO Yi<sup>1</sup>, WEN Ali<sup>1</sup>, ZHU Shengyun<sup>1</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. State Power Investment Central Research Institute (SPICRI), Beijing 100029, China)

**Abstract:** The domestic ZIRLO is a promising candidate of cladding materials for CAP1400. It is necessary to test its radiation properties before its use. In this paper, the radiation properties of the domestic ZIRLO have been studied as functions of irradiation temperature and dose respectively. The experiment was performed at the HI-13 tandem accelerator of China Institute of Atomic Energy by using 80 MeV Ni ions at different temperature and different dose. The transmission electron microscopy, electron dispersive spectroscopy and nano-indentation were used to characterize the radiation damage. The experimental results show that the precipitates are uniformly distributed at 10 dpa and 300 °C, while at 700 °C the number of precipitates is reduced. Among all the precipitates, Nb is the dominant element. Hardening phenomenon was also observed after irradiation, the higher the radiation dose, the higher the degree of hardening, and it illustrates a decreasing tendency with the increasing of the irradiation temperature.

**Key words:** zirconium alloy cladding material; heavy ion irradiation; microstructure analysis; nano-indentation

<http://www.npr.ac.cn>

---

**Received date:** 6 Dec. 2016; **Revised date:** 6 Apr. 2017

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (11005158, 91126002); International S&T Cooperation Program of China (2015DFA50510); National Science and Technology Major Project (2012ZX06004-005-005)

1) E-mail: [ruoyub@163.com](mailto:ruoyub@163.com).