

特约专栏

## 同步辐射技术在核材料研究中的应用

李时磊, 王沿东, 王胜杰, 徐 宁, 李 阳

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 先进同步辐射光源具有高通量、高相干性、高脉冲重复率等优点, 将基于其的 X 射线衍射、小角散射、成像、谱学等表征方法与原位环境(如温度场、应力场、气氛、溶液介质等)实验装置配合, 可为系统表征与评价核能系统用材料与部件的服役行为和损伤机制提供重要技术手段。核材料在高温/应力/介质/中子辐照等复杂多场环境下的服役损伤行为长期以来一直是学术界和工业界关注的焦点, 其中多场耦合作用下材料微观结构演化、微观力学行为及微观损伤机制是亟需解决的关键科学问题。分别从同步辐射高能 X 射线衍射、微束衍射技术、小角散射技术、成像技术、谱学技术等几个方面, 介绍了同步辐射表征技术在典型核材料研究中的应用。最后基于国内外在核材料领域的研究进展, 展望了同步辐射技术在核材料研究中的未来发展方向。

**关键词:** 同步辐射; 核材料; X 射线衍射; 小角 X 射线散射; X 射线成像

**中图分类号:** O434. 19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)02-0120-10

## Applications of Synchrotron Radiation Based Techniques in Nuclear Materials Research

LI Shilei, WANG Yandong, WANG Shengjie, XU Ning, LI Yang

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The advanced synchrotron radiation source, with the advantages of high flux, high coherence, high pulse repetition rate, etc., provides characterization methods such as X-ray diffraction, small-angle scattering, imaging, and spectroscopy. The *in-situ* environmental (such as temperature field, stress field, gas, solution medium, etc.) equipment combined with these characterization methods are important technical means for the measurement and evaluation of the service behavior and damage mechanism of materials and components used in nuclear energy systems. The damage behavior of nuclear materials under complex multi-field environments such as temperature/stress/medium/neutron irradiation has long been the focus of the academic and industrial circles. The microstructure evolution, micromechanical behavior and damage mechanism of nuclear materials under the coupling action of multiple fields are the key scientific issues. This paper reviews the application of synchrotron radiation characterization techniques in the research of typical nuclear materials from several aspects, such as high-energy X-ray diffraction, microbeam diffraction, small-angle scattering, imaging/tomography, and spectroscopy. Finally, the future development directions of synchrotron radiation technology in nuclear materials research are prospected.

**Key words:** synchrotron radiation; nuclear materials; X-ray diffraction; small angle X-ray scattering; X-ray imaging

### 1 前 言

目前国内外商业运行的核电站主要是第二代和第三

代核能系统, 以轻水堆为主, 也有少量的重水堆、快堆和气冷堆等。正处于研发或工程化阶段的第四代核能系统包括超高温气冷堆、超临界水冷堆、熔盐堆、气冷快堆、钠冷快堆和铅冷快堆 6 种堆型, 涉及的材料种类更多, 对材料的服役性能要求更苛刻。核能系统中广泛采用的材料包括: 铸造奥氏体不锈钢/铸造双相不锈钢(如 CF3/CF3M、CF8/CF8M 等, 主要用于主管道、主泵壳体等)、锻造奥氏体不锈钢(如 304/304L/304H、316/316L/316H/316LN、AL6XN 等, 用于主管道、堆内构件等)、铁素体/马氏体钢(如 G91、G92 等, 用于蒸汽发生器、

收稿日期: 2020-09-08 修回日期: 2020-12-28

基金项目: 国防科技工业核材料技术创新中心项目(ICNM-2020-ZH-04); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-BD-20-02B)

第一作者: 李时磊, 男, 1982 年生, 副研究员, 硕士生导师,  
Email: lishilei@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202009023

先进堆燃料组件等)、合金钢(如 A508-Ⅲ等,用于压力容器等)、锆合金(如 Zr-2、Zr-4、Zr-2.5%Nb等,用于水堆的燃料包壳等)、氧化物弥散强化钢(oxide dispersion-strengthened,以下简称“ODS”,如 14YWT、MA957等,用于先进堆型燃料包壳等)、镍基合金(如 Hastelloy-N、Hastelloy-X等,用于熔盐堆结构材料等)。

核能系统用结构材料与部件在高温/应力/介质/中子辐照等复杂多场环境下的服役行为,长期以来一直是学术界和工业界关注的焦点,其中多场耦合作用下材料微观结构演化、微观力学行为及微观损伤机制是亟需解决的关键科学问题,这对于提升我国核能关键材料与部件的性能与服役安全具有重要意义。

第三代同步辐射光源具有高通量、高相干性、高脉冲重复率等优点,特别是具有高时空分辨率和强穿透力等优良性质,利用基于同步辐射光源的X射线衍射、小角散射、成像、谱学等表征手段,可获取跨越纳米到厘米尺度的组织结构信息、化学元素信息和应力/应变信息,为系统表征与评价核能系统用结构材料与部件的服役行为和损伤机制提供技术支持。再通过原位施加多种物理场(如温度场、应力场、磁场、电场等)和化学场(气氛、溶液环境等),可以原位研究材料的微观结构、微观力学、相变行为及其它物理化学现象。

## 2 同步辐射高能 X 射线衍射技术在核材料研究中的应用

同步辐射高能 X 射线衍射(synchrotron-based high-

energy X-ray diffraction, HE-XRD)技术可以有效结合特定装置高分辨地原位表征精细晶体结构、晶格错配度、准确的母相与变体取向以及多尺度应力/应变配分等信息。依据其在材料形变和相变方面的追踪优势,可以高效揭示核材料在近服役条件下加工形变/服役损伤过程中组织(性能)和力学行为的演化规律及其物理机制。

### 2.1 HE-XRD 技术结合原位力学加载装置

作者团队利用美国阿贡国家实验室(Argonne national laboratory,以下简称“ANL”)先进同步辐射光源(advanced photon source, APS)的 11-ID-C 线站,原位研究了压水堆核电站主管道双相不锈钢材料热老化前后的微观变形行为<sup>[1]</sup>和核燃料包壳材料 Zr-4 合金充氢后的形变与相变行为<sup>[2]</sup>。图 1 为未热老化和经 475 °C 热老化 400 h 的核电站主管道双相不锈钢拉伸过程中铁素体相和奥氏体相沿拉伸方向的点阵应变与宏观应变的关系,表明未热老化时两相变形协调,均匀分担应力,而热老化后铁素体相显著硬化而承担更大的应力;颈缩阶段点阵应变的变化,揭示出双相不锈钢中与拉伸方向平行的铁素体相(110)晶粒首先失效并引起颈缩是热老化脆化的微观机制。利用原位 HE-XRD 技术及高分辨透射显微镜,研究了吸氢锆合金的微观形变与相变行为,发现了一种形变诱导的六方氢化物  $\zeta$ -Zr<sub>2</sub>H,该氢化物与锆基体具有共格关系,两者极小的界面能使其成为锆合金氢化的关键环节,该氢化物的发现进一步加深了对锆合金氢脆的理解。

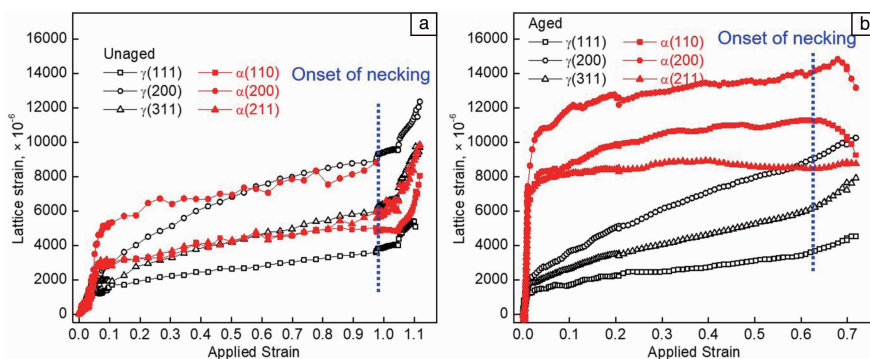


图 1 核电主管道双相不锈钢在拉伸过程中铁素体相和奥氏体相沿拉伸方向的点阵应变与宏观应变的关系<sup>[1]</sup>: (a) 未热老化, (b) 475 °C 热老化 400 h

Fig. 1 Variations of lattice strains in ferrite and austenite phases of duplex stainless steels with macrostrain along the loading direction during tensile deformation<sup>[1]</sup>: (a) unaged, (b) aged at 475 °C for 400 h

美国 ANL 的 Li 及团队<sup>[3]</sup>在 APS 的 1-ID 线站,同时利用广角 X 射线散射(wide-angle X-ray scattering, WAXS)和小角 X 射线散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)原位研究了 G91 和 G92 铁素体/马氏体钢在加温-加载过程

中的位错、形变和组织的演化行为。正火-回火状态下的 G91 和 G92 钢以及冷轧状态下的 G92 钢在不同温度下拉伸过程中位错密度随宏观应变的演化规律如图 2 所示。用位错模型描述了均匀变形过程中位错密度与应变之间

的关系, 确定了与温度相关的两个关键材料参数, 即位错平均自由程和动态回复系数。利用 WAXS 花样中衍射峰的移动测量了 G91 钢中铁基体、 $M_{23}C_6$  和  $MX$  析出物的弹性晶格应变, 以及不同温度下不同相之间的应力配分行为<sup>[4]</sup>; 同时还测量了不同温度下 G92 钢中不同组成相的衍射峰宽化/尖化以及空位的发展, 揭示了低温和高温下不同的变形和损伤机制<sup>[5]</sup>。

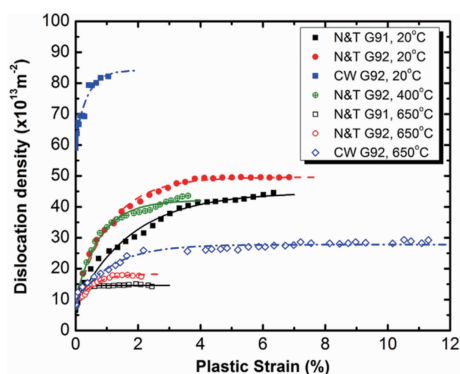


图 2 正火-回火状态下的 G91 和 G92 钢以及冷轧状态下的 G92 钢在不同温度下拉伸过程中位错密度随宏观应变的演化<sup>[3]</sup>

Fig. 2 Evolution of dislocation density as a function of plastic strain for normalized and tempered (N&T) G91, N&T G92 and cold-worked G92 tested at different temperature, the experimental results are represented by symbols, and dislocation modeling results are presented by lines<sup>[3]</sup>

与传统的铁素体和铁素体/马氏体钢相比, ODS 合金具有出色的耐辐照性能和高温机械性能, 这归因于 ODS

合金的铁素体基体中超高密度和超细尺寸的 Y-Ti-O 纳米团簇。Lin 等<sup>[6]</sup>在 APS 的 1-ID 线站利用 HE-XRD 技术研究了 14YWT、MA957 和 9-Cr ODS 钢的原位拉伸变形过程(图 3), 结果表明奥罗万机制是 9-Cr ODS 钢中的主要强化机制, 而 14YWT 和 MA957 均以弥散壁垒硬化为主要强化机制。Miao 等<sup>[7,8]</sup>同样在 APS 的 1-ID 线站分别对 ODS 304 和 ODS 310 不锈钢进行了 HE-XRD 原位拉伸研究, 析出相对外加应力的不同晶格响应表明在原位拉伸过程中存在高度依赖于析出相尺寸的载荷配分现象。Gan 等<sup>[9]</sup>在 APS 的 1-ID 线站对 9YWTV、14YWT-sm13 和 14YWT-sm170 合金进行了室温和高温下的原位拉伸研究, 发现 3 种合金中均存在温度依赖性的弹性各向异性。

## 2.2 HE-XRD 技术配合原位环境装置

Elmer 等<sup>[10]</sup>在 APS 的 BM-33-C 线站利用 HE-XRD 技术原位观察了 2205 双相不锈钢在加热和冷却过程中铁素体、奥氏体和  $\sigma$  相的转变过程, 图 4 为 2205 双相不锈钢在热处理过程前 3700 s 的 X 射线衍射序列。结果表明:  $\sigma$  相会在加热过程的初始阶段形成, 随着温度升高溶解, 并在冷却时又重新形成; 且当加热速度为  $0.25\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  时,  $\sigma$  相的溶解温度为  $(985 \pm 2.8)^{\circ}\text{C}$ ; 而在  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  溶解之后,  $\sigma$  相在  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  重新形成时要比之前慢。Miao 等<sup>[11]</sup>在 APS 的 1-ID-E 线站利用同步辐射 WAXS 技术原位研究了  $\text{UO}_2$  纳米颗粒样品在高温下的晶粒尺寸演化行为, 观察和解释了  $\text{UO}_2$  纳米晶在  $730$  和  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  下的独特晶粒生长动力学, 并用晶界迁移率差异进行了解释。

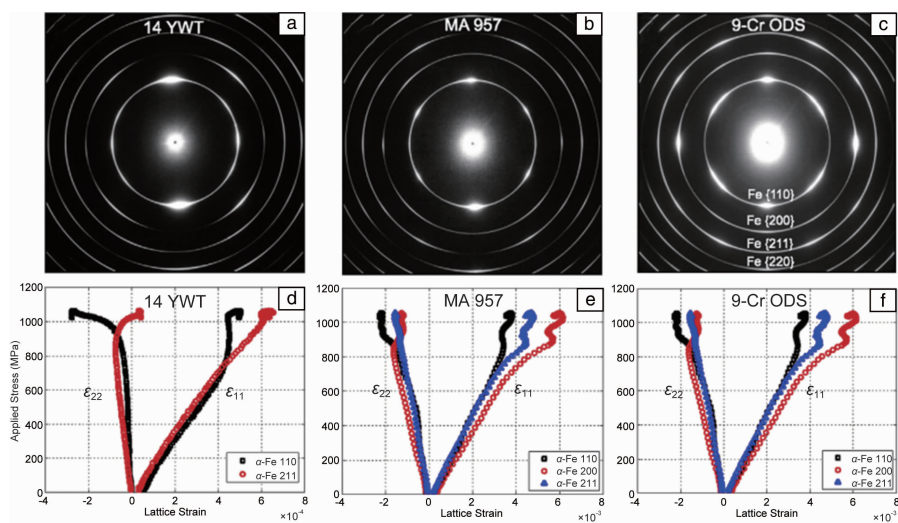


图 3 14YWT、MA957 和 9-Cr ODS 钢的二维衍射图(a~c)以及  $\alpha$ -Fe 晶格应变随施加应力的演化(d~f)<sup>[6]</sup>

Fig. 3 2D diffraction patterns of 14YWT, MA957 and 9-Cr ODS steels (a~c); Applied stress vs. lattice strain for the metallic matrix of 14YWT, MA957 and 9-Cr ODS (d~f),  $\epsilon_{22}$  and  $\epsilon_{11}$  are the lattice strains perpendicular and parallel to the applied stress, respectively, the errors of the lattice strain values are smaller than  $\pm 5 \times 10^{-4}$ <sup>[6]</sup>

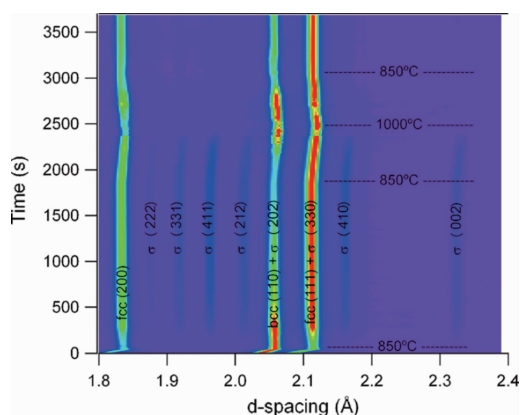


图4 2205 双相不锈钢在热处理过程前 3700 s 的 X 射线衍射序列<sup>[10]</sup>

Fig. 4 X-ray diffraction sequence for the first 3700 s of the heat treatment for 2205 steel, the red corresponds to the highest intensity and blue the lowest<sup>[10]</sup>

Maimaitiyili 等<sup>[12]</sup>在欧洲同步辐射装置(European synchrotron radiation facility, ESRF)的 ID15B 线站搭建了原位

充氢装置(如图 5 所示),原位制备了 Zr-H 体系中的各种氢化物相,并对其相关转化行为进行了原位研究。Blackmur 等<sup>[13]</sup>同样在 ESRF 的 ID15B 线利用 HE-XRD 技术对 Zr-4 板材中  $\delta$  氢化物在不同温度下的等温析出动力学行为进行了原位研究,发现当温度升高至 200 °C 以上时,由于热力学驱动力的降低, $\delta$  氢化物的析出速率会放缓。

Colas 等<sup>[14]</sup>在 APS 的 1-ID 线站搭建了用于锆合金氢化物再取向研究的原位装置(如图 6a 所示),利用 HE-XRD 技术原位研究了外加载荷作用下 Zr-2 和 Zr-4 合金中氢化物在加热和冷却过程中溶解、重新析出和再取向过程。氢含量(质量分数)为 0.011% 和 0.053% 的 Zr-2 样品在热循环过程中,其轧制方向上  $\delta$  氢化物(111)晶面衍射峰的积分强度随加热温度呈现不同的演化规律(如图 6b 所示)。Vicente Alvarez 等<sup>[15, 16]</sup>在 APS 的 1-ID 线站利用 HE-XRD 技术研究了 Zr-2.5% Nb 锆管表面氢化物泡内部和周围的相组成和结构,以及该合金锆管中周向氢化物和径向氢化物的结构和微观应力。

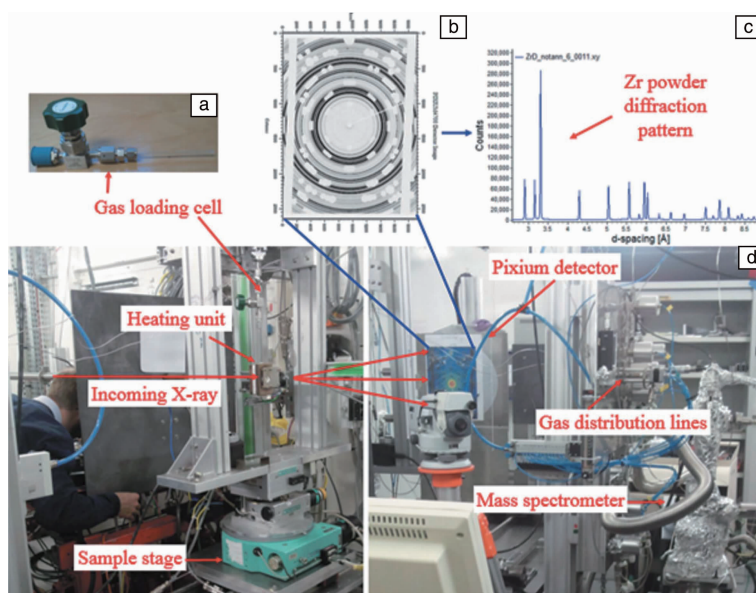


图5 在欧洲同步辐射装置 ESRF 的 ID15B 线站搭建的原位充氢装置<sup>[12]</sup>: (a) 加气单元, (b) 原始数据图像, (c) 校正和积分后衍射图谱, (d) 实际实验装置照片

Fig. 5 The *in-situ* hydrogenation setup built at the ID15B beamline of European synchrotron radiation facility<sup>[12]</sup>: (a) gas loading cell, (b) raw image, (c) resulting diffractogram after correction and integration, (d) the arrangement of the actual setup

### 2.3 HE-XRD 技术配合特制的防辐射原位加载/加温装置

美国 ANL 的 Li 及团队<sup>[17]</sup>依托 APS 1-ID 线站设计并建成了辐照样品专用的原位环境加载装置。利用该原位装置,研究了中子辐照 Fe-9% Cr 合金在室温下的单轴拉伸变形行为,计算了变形过程中晶格应变和位错密度的变化,揭示了 300 °C/0.01 dpa 样品中亚显微缺陷和 450 °C/0.01 dpa 样品中纳米位错环的不同作用;利用

远场高能 X 射线衍射显微(far-field high-energy X-ray diffraction microscopy, 简称为“FF-HEDM”)技术对中子辐照后的高温超细沉淀强化(high-temperature ultrafine-precipitate-strengthened, HT-UPS)奥氏体不锈钢进行了研究,发现辐照会引起晶粒级衍射斑的显著宽化(如图 7 所示),还会改变材料结构,降低晶粒的平均晶格常数,但对平均晶粒尺寸及其分布几乎没有影响<sup>[18]</sup>。利用

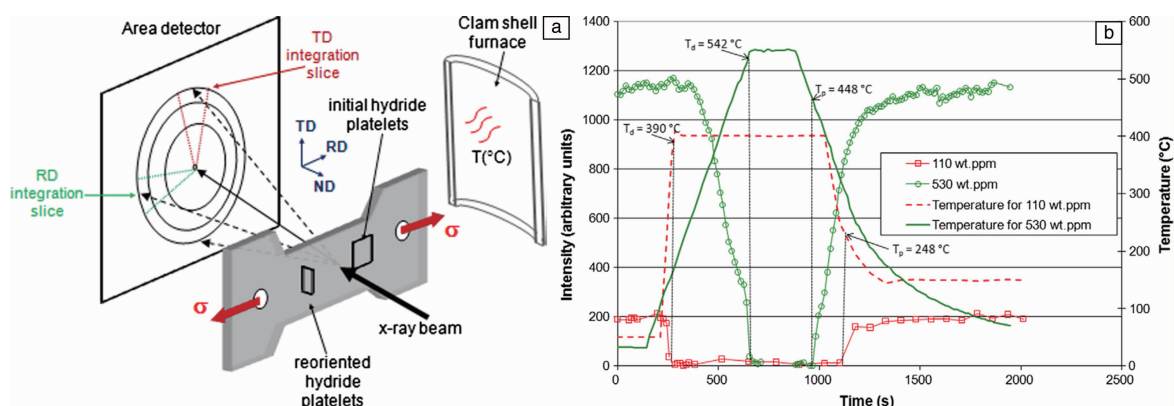


图 6 APS 1-ID 线站的氢化物再取向研究原位装置示意图(a); 氢含量(质量分数)为 0.011% 和 0.053% 的 Zr-2 样品在热循环过程中轧制方向上  $\delta$  氢化物(111)晶面衍射峰的积分强度的演化(b) [14]

Fig. 6 In-situ experimental set-up schematic for hydride reorientation experiments at beamline 1-ID at the APS (a); Evolution of the integrated intensity of delta (111) hydride peaks from the rolling direction (RD) angular range with temperature for two temperature cycles performed on Zr-2 normal direction (ND) samples with 0.011wt% and 0.053wt% of hydrogen with no applied load (b) [14]

FF-HEDM 技术测量了 450 °C/0.01 dpa 样品在室温拉伸变形过程中晶粒和亚晶粒的尺寸、取向和残余应变的空间分布,发现该条件下进行的中子辐照对材料的晶粒尺寸分布没有影响,并且变形后辐照样品同时包含少量较大的亚晶粒和许多较小的亚晶粒 [19]。原位表征了中子辐照 HT-UPS 不锈钢在 20 和 400 °C 的拉伸变形行为,在接近宏观屈服应力时,辐照样品的晶格应变演化表现出强烈的线性响应;在室温拉伸时辐照样品沿拉伸方向的弹性模量增加,而在 400 °C 拉伸时辐照样品和未辐照样品沿拉伸方向的弹性模量变化不大;辐照样品中平行于拉伸轴的  $\{200\}$  晶面的晶格应变在塑性阶段表现为一定的温度无关性 [20]。

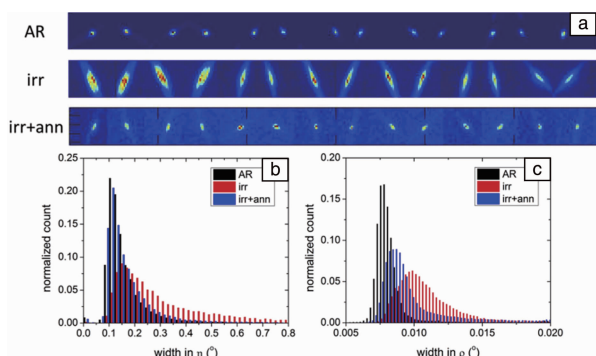


图 7 不同状态下 HT-UPS 不锈钢样品中单个晶粒 Fe  $\{111\}$  和 Fe  $\{200\}$  晶面的衍射斑(a)及沿径向和方位角方向的衍射斑半高宽的变化(b, c) [18]

Fig. 7 Diffraction spots from Fe  $\{111\}$  and Fe  $\{200\}$  reflections of a single grain in each sample (a), the full width at half maxima (FWHM) of the diffraction spots from Fe  $\{111\}$  and  $\{200\}$  along radial direction ( $\rho$ ) and azimuthal direction ( $\eta$ ) (b, c) [18]

### 3 同步辐射 X 射线微束技术在核材料研究中的应用

金属结构材料在实际服役过程中,局域形变力学失稳及其塑性损伤往往导致构件的最终失效、破坏。同步辐射 X 射线微束衍射(synchrotron-based X-ray microdiffraction, 以下简称“ $\mu$ XRD”)技术可以定量表征材料内部微米甚至亚微米尺度局域点阵应变梯度,揭示相关形变组织(形变带)的本征性质与演化规律,为块体金属结构材料局域损伤的研究工作提供新的思路和技术支持。

作者团队 [21] 在 APS 的 34-ID-E 线站利用  $\mu$ XRD 技术以亚微米的分辨率表征了 AL6XN 奥氏体不锈钢中疲劳剪切带附近的弹性应变分布(图 8a 和 8b),通过对疲劳剪切带位错结构引起的巨大应力梯度与微小取向梯度的精确表征,确定了疲劳剪切带交叉处区域拉伸前后应力场动态演化的精细过程(8c~8f);揭示了几何必需位错对剪切带的形成、剪切带交互作用及微观损伤的影响机理;以平面滑移为主的金属的低应变幅循环形变为例,澄清了交叉剪切带处应力集中引起疲劳寿命偏离经典 Coffin-Manson 定律的物理本质。这一研究成果对金属材料的疲劳断裂行为与使用寿命准确预估及高性能设计具有重要指导意义。

Weekes 等 [22] 通过  $\mu$ XRD 技术和扫描电镜原位观察了加载过程中含氢化物的 Zr-4 合金微柱的变形行为,结果表明:基体和氢化物可以发生共同变形,并在氢化物中观察到变形储存的缺陷;位于最大剪切力平面的氢化物在氢化物包层中显示出形变,而柱体中其它包层则会阻止剪切带的传播。Lupinacci 等 [23] 利用  $\mu$ XRD 表征了离子辐照 304 不锈钢(1 dpa 和 10 dpa)的力学响应和微观组

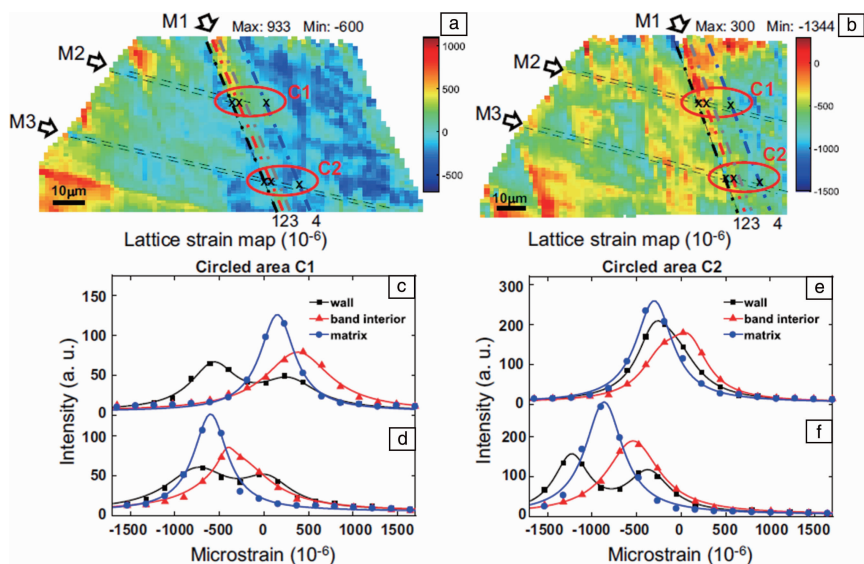


图8 疲劳损伤晶粒及进一步拉伸(0.5%应变下)下的弹性应变分布(a, b)以及疲劳剪切带交叉 C1(c, d)、C2(e, f)区域拉伸前后局部弹性应力场的动态演化<sup>[21]</sup>

Fig. 8 Lattice strain distributions in the  $[001]$ //loading direction grain before and after applying a tensile strain of 0.5%, all of the lattice strains are measured in the surface ND of the specimen; (a) The (480) lattice strain map before tensile loading, the primary shear band is labeled as M1, while the two secondary shear bands are labeled as M2 and M3, the wall of the primary shear band is marked by line 1, band interior is marked by line 2, diffuse band wall is marked by line 3, and grain matrix is marked by line 4; (b) Same as Fig. 8a except after tensile loading; (c, d) Diffraction profiles near the intersecting zone (C1) between M1 and M2 bands before and after loading at the band wall, band interior, and matrix; (e, f) Same as Fig. 8c and Fig. 8d but near the intersecting zone (C2) between M1 and M3 bands<sup>[21]</sup>

织演化,  $\mu$ XRD 峰展宽(图9)表明了辐照区发生了显著的塑性变形, 该结果与 SRIM 计算和纳米压痕结果吻合良好。Mo 等<sup>[24]</sup>采用  $\mu$ XRD 技术研究了  $\text{UO}_2$  材料在裂纹与微压痕区域的点阵应变变化, 结果显示, 点阵应变最高和最低的区域分别出现在压痕尖端附近和“开口”的裂缝内, 压痕附近的点阵应变在残余应力的作用下由压痕边界径向逐步减少。

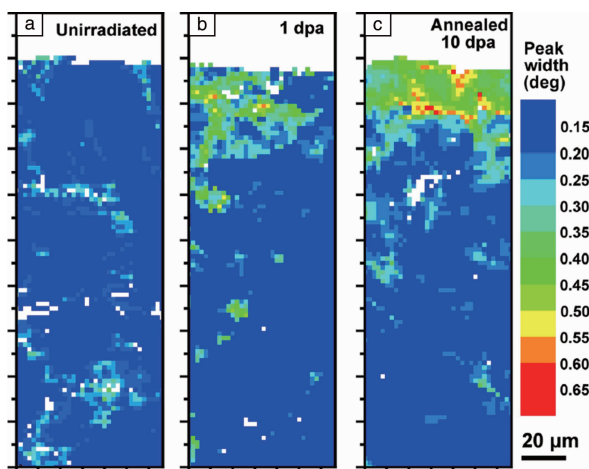


图9 304 不锈钢未经辐照的样品(a)、经 1 dpa 辐照(b)和经 10 dpa 辐照并退火(c)的样品的  $\mu$ XRD 峰半高宽图<sup>[23]</sup>

Fig. 9 FWHM maps of  $\mu$ XRD peaks for the samples unirradiated (a), 1 dpa irradiated (b) and annealed 10 dpa irradiated (c)<sup>[23]</sup>

## 4 同步辐射小角 X 射线散射技术在核材料研究中的应用

先进反应堆结构材料通常利用高温下稳定的、弥散分布的氧化物、碳氮化物或金属间化合物等第二相来提高材料的高温蠕变性能和抗蒸汽/液态金属腐蚀性能。同步辐射 SAXS 技术在定量表征材料中纳米尺度第二相颗粒和缺陷等(平均尺寸、数量密度、体积分等)方面具有独特的优势。

Sun 等<sup>[25]</sup>利用 SAXS 技术和透射电镜揭示了 Mo 中氦泡超晶格的有序-无序转变和气泡平均尺寸的小幅增加有关(如图 10), 并通过相场模拟说明高度有序的超晶格表现出更强的抗辐照损伤能力。Grosse 等<sup>[26]</sup>利用 SAXS 技术对 T91 马氏体钢在质子和中子辐照后的显微组织进行研究, 结果显示, 辐照样品的 SAXS 散射强度在  $Q > 0.7 \text{ nm}^{-1}$  时显示出强辐照效应, 并且在不同辐照状态下的差异很小。

Tanno 等<sup>[27]</sup>利用 SAXS 对 9~11% Cr ODS 钢中纳米氧化物粒子进行了表征, 揭示了钛和过量氧是改善纳米氧化物颗粒弥散分布的关键因素。Dadé 等<sup>[28]</sup>利用 SAXS 技术对热挤压 Fe-14Cr ODS 钢经不同形变量变形和不同温度退火后的沉淀物的尺寸进行表征(图 11), 结果显示, 在 1400 °C 退火可使氧化物纳米颗粒的半径由 1.3 增加到 3 nm, 尽管热挤压材料中的亚晶界发生回复, 但基体的晶粒尺寸仍然保持稳定。

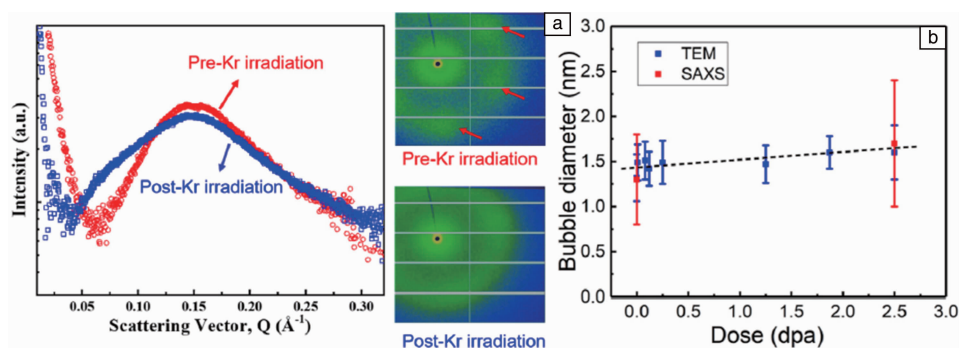


图 10 Mo 中的 He 气泡超晶格在 300 °C 温度下、剂量为 2.5 dpa 的氪 (Kr) 离子辐照前后的 SAXS 表征结果<sup>[25]</sup>: (a) 散射强度-散射矢量 ( $Q$ ) 曲线, 二维 SAXS 图谱显示, 在 Kr 离子辐照后, 源自气泡超晶格的衍射点转变为扩散的环状图案, 表明氦气泡超晶格无序; (b) 通过 TEM 和 SAXS 测量在 Kr 离子辐照下 He 气泡尺寸的演变, 均表明在 Kr 离子辐照下气泡尺寸增大

Fig. 10 SAXS measurement of He gas bubble superlattice in Mo pre- and post-Kr ion irradiated at 300 °C to a dose of 2.5 dpa<sup>[25]</sup>: (a) The intensity versus scattering vector ( $Q$ ), the 2D SAXS maps showing that the diffraction spots originating from the gas bubble superlattice transform into a diffused ring-like pattern after Kr ion irradiation, suggesting the disordering of the He gas bubble superlattice; (b) Evolution of He gas bubble size under Kr ion irradiation, as measured by TEM and SAXS, both the TEM and SAXS measurements indicate increased bubble size under Kr ion irradiation

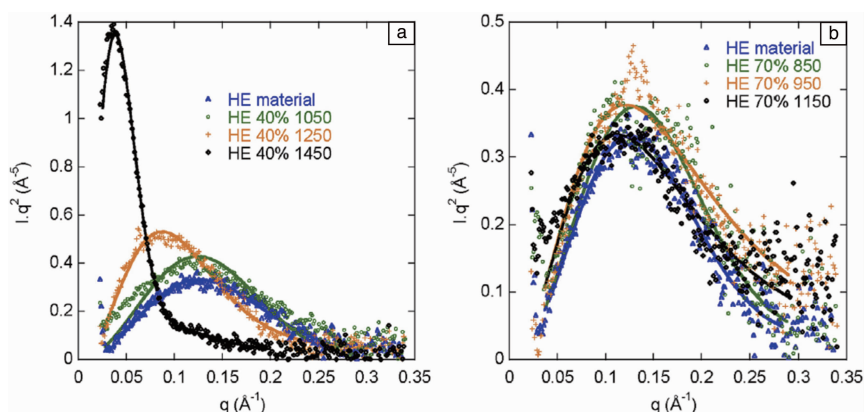


图 11 热挤压材料在初始状态和分别经过 40% 和 70% 变形并在不同温度进行退火后的 SAXS 数据的克拉特基图<sup>[28]</sup>

Fig. 11 Kratky plots from the SAXS data of the hot extruded material in the initial state compared to the material deformed by 40% and 70% and subsequently annealed at different temperatures<sup>[28]</sup>

## 5 同步辐射 X 射线成像技术在核材料研究中的应用

同步辐射 X 射线成像技术基于衬度成像原理, 通过三维重构计算, 可以快速、原位、高分辨地解析多晶材料中微裂纹的萌生和扩展、异质颗粒的演化规律以及内部缺陷的形状和尺寸等显微信息, 为揭示微观结构和宏观性能之间的关系提供强大的探测手段。

Maire 等<sup>[29]</sup>在 ESRF ID19 线站上, 采用同步辐射 X 射线显微断层成像 (computed tomography, CT) 技术对 AISI316 和 AISI316L 两种奥氏体不锈钢的氢脆行为进行了原位研究, 揭示了充氢对不锈钢塑性损伤形核和长大的微观作用机制, 并获得关于微观损伤空穴成核、生长以

及形状的相关信息。如图 12 所示, 未充氢样品 (左列) 显示出更高的延展性、断面收缩率和颈缩率, 而充氢样品 (右列) 的延展性明显降低 (颈缩不明显)。Schoell 等<sup>[30]</sup>在 APS 1-ID 线站利用同步辐射高能 X 射线 CT 技术原位研究了模拟海洋腐蚀环境下 304 奥氏体不锈钢中氯元素诱导的应力腐蚀开裂问题, 并结合有限元和应力强度分析揭示了腐蚀环境下应力腐蚀开裂机理和裂纹形态演化规律。Ghahari 等<sup>[31]</sup>在瑞士光源 (Swiss Light Source, SLS) 的 TOMCAT 线站上, 采用同步辐射 X 射线 CT 技术对 304 奥氏体不锈钢的点蚀现象进行了原位研究, 揭示了不同的施加电流和电极电位条件 (电化学控制条件) 下, 不锈钢尖端部位点蚀坑的增殖/生长演化规律和最终生长形态以及 MnS 夹杂物对蚀坑形状的影响。

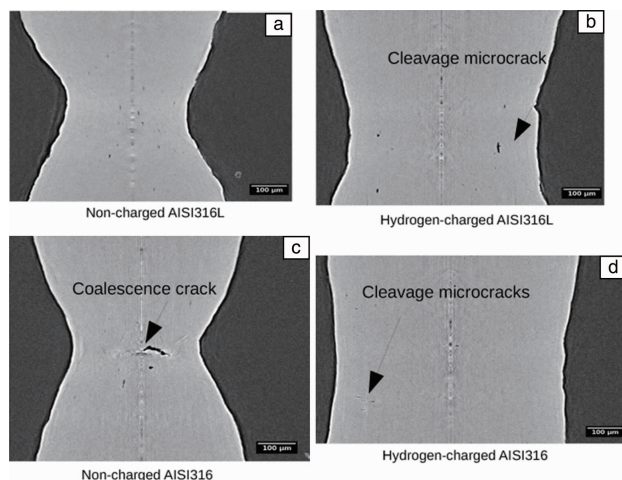


图 12 4 个不同状态样品在断裂前平行于拉伸轴提取的重建切片, 显示充氢后 AISI316 在断裂时变形较小且包含局部微裂纹<sup>[29]</sup>

Fig. 12 Reconstruction slices extracted parallel to the tensile axis in a central plane for the four samples in the ultimate state before fracture, AISI316 is clearly less deformed at fracture and contains local cleavage microcracks when hydrogen charged, the deformation in the different images are<sup>[29]</sup>: (a)  $\varepsilon = 2.40$  for non-charged AISI316L, (b)  $\varepsilon = 1.36$  for hydrogen-charged AISI316L, (c)  $\varepsilon = 1.92$  for non-charged AISI316, (d)  $\varepsilon = 0.95$  for hydrogen-charged AISI316

## 6 同步辐射 X 射线谱学技术在核材料研究中的应用

同步辐射 X 射线谱学技术手段多样, 包括微束荧光

分析 (synchrotron radiation X-ray microbeam fluorescence, 以下简称“ $\mu$ -XRF”) 技术、X 射线吸收精细光谱 (X-ray absorption fine spectroscopy, 以下简称“XAFS”) 技术和 X 射线吸收近边结构 (X-ray absorption near edge structure, 以下简称“XANES”) 技术等, 主要基于原子区域结构和电子状态的物理差异, 获得材料的元素分布、化学价态等信息, 并进行材料的氧化态分析和腐蚀行为研究。

Jiang<sup>[32]</sup> 等综述了利用上海光源的  $\mu$ -XRF、XAFS、XANES 等多种表征技术对熔盐堆用合金的成分和微观组织的研究。Liu 等<sup>[33]</sup> 在上海光源 (Shanghai synchrotron radiation facility, SSRF) 的 BL15U1 线站上, 采用  $\mu$ -XRF 技术结合同步辐射 X 射线衍射技术研究了镍基合金在 750 °C 的熔融 FLiNaK 盐 (LiF-NaF-KF: 46.5% - 11.5% - 42%, 摩尔分数, 熔点约为 450 °C) 中的腐蚀行为和腐蚀形态, 分析了腐蚀样品的形貌和微观结构。经过 320 h 腐蚀测试后, Inconel 600, Hastelloy X 和 Hastelloy C-276 合金的腐蚀深度分别为 700, 300 和 100  $\mu\text{m}$ , Mo 可以增强合金对熔融 FLiNaK 盐的耐蚀性, 如图 13 所示。Watanabe<sup>[34]</sup> 在日本同步辐射光源 SPring-8 的 BL13XU (*ex-situ* 实验) 线站和 BL22XU (*in-situ* 实验) 线站上, 采用  $\mu$ -XRF 技术结合 X 射线衍射对模拟轻水堆冷却剂环境中 SUS 316L 的表层氧化物膜进行了表征。实验结果表明, 在模拟沸水堆水环境中, 尖晶石氧化物在浅深度为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 在较深深度为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 而在模拟压水堆水环境中, 在表面附近观察到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  型尖晶石, 而在与金属基材的界面附近则观察到  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  型尖晶石。

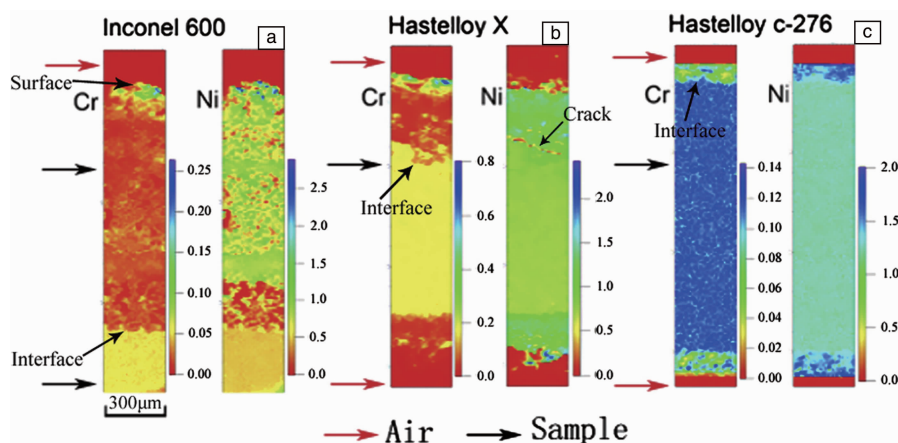


图 13 在 750 °C FLiNaK 熔融盐中腐蚀 320 h 后合金的  $\mu$ -XRF 元素分布图<sup>[33]</sup>

Fig. 13  $\mu$ -XRF element mapping of Cr and Ni from the cross-section in Inconel 600 (a), Hastelloy X (b) and Hastelloy C-276 (c) samples corroded in FLiNaK molten salts at 750 °C for 320 h<sup>[33]</sup>

Gao 等<sup>[35]</sup> 在 SSRF 的 BL15U1 线站上, 采用  $\mu$ -XRF 技术结合同步辐射 X 射线衍射技术对  $\text{Ni-xW-6Cr}$  ( $x = 5 \sim 30$ , 质量分数%) 合金在 850 °C 高温下的抗氧化性能进行

了研究。如图 14 所示,  $\text{Ni-25W-6Cr}$  合金表现出最优的抗氧化性, 合金具有优异抗氧化性的原因主要是由于 W 充当次要吸气剂, 形成了外部连续氧化皮 ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ )。当 W

含量达到 25% 以上时, 过量的 W 促进  $\text{CrWO}_4$  的生长, 阻碍  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  的形成, 并破坏氧化铬的连续性和表面附着力, 从而导致裂纹。

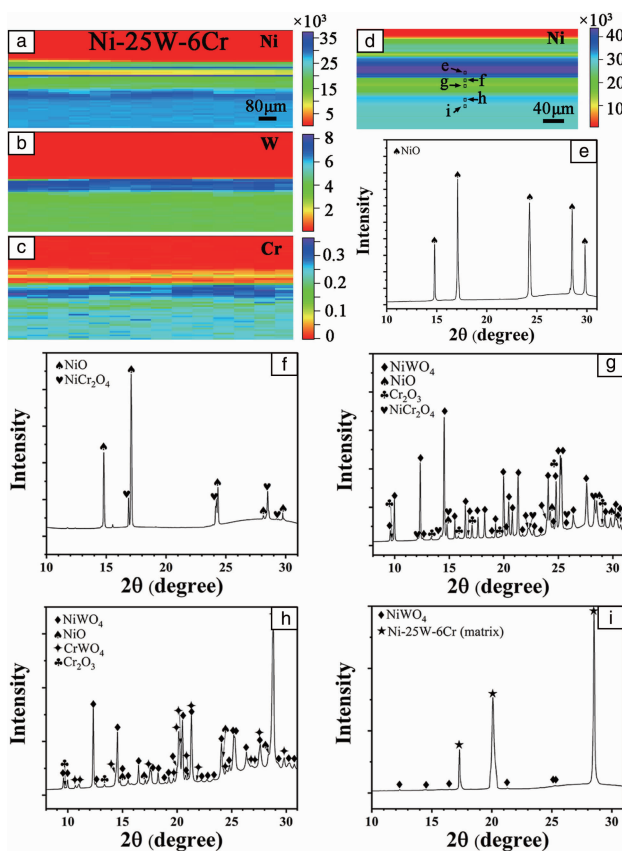


图 14 Ni-25W-6Cr 合金的  $\mu$ -XRF 元素分布图: 低倍率下 Ni, W 和 Cr 分布 (a~c) 与高倍率下 Ni 分布 (d); 在 Ni-25W-6Cr 合金 TEM 照片中选定位置上 (如图 14d 所示) 的  $\mu$ -XRD 图谱 (e~i) [35]

Fig. 14 Element mapping by  $\mu$ -XRF for Ni, W and Cr at low magnification (a~c) and for Ni at high magnification (d) in Ni-25W-6Cr alloy;  $\mu$ -XRD patterns at the selected positions as marked in Fig. 14d of the Ni-25W-6Cr alloy TEM image (e~i) [35]

Ordás 等 [36] 在法国同步辐射光源 SOLEIL 的 SAMBA 线站上, 采用 XAFS 技术研究了 ODS 钢制造过程中 Y-Ti-O 纳米氧化物的演变过程, 发现在高温下的固结 (和随后的热处理) 会促进热等静压中在预先颗粒边界处的亚稳态氧化物与铁素体晶粒内存在的富 Y 金属间化合物的氧交换。Béchade 等 [37] 在 SOLEIL 的 MARS 线站上, 利用 XAFS 技术对 Fe-9% Cr ODS 和 Fe-18% Cr ODS 合金中纳米尺度第二相的分布进行了表征, 发现  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒主要存在于 9% Cr ODS 合金的立方结构中, 而在 18% Cr ODS 合金中主要是  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -bcc 和  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  烧绿石型结构的混合。Zang 等 [38] 在 APS 的 MRCAT 线站上, 利用 XAFS 技术对离子束辐照铀钼合金燃料中的裂变气体进行了表征, 发现当

光子能量为 34.7 keV 时, 在辐照 U-10Mo 样品的光谱中会出现多电子光激发包络的迹象。Froideval 等 [39] 在瑞士光源 SLS 的 X 射线吸收光谱微束线站 ( $\mu$ -XAS) 上, 利用 XAFS 技术分析了中子辐照和未辐照锆铌包覆材料的腐蚀产物。Geiger 等 [40] 在 SOLEIL 的 MARS 线站上, 利用 XAFS 技术对核严重事故条件下 SIMFUEL 燃料的裂变产物化学相分布和演化行为进行了研究, 结果表明, SIMFUEL-掺杂  $\text{UO}_2$  样品在 1973 K 还原性气氛中退火前后, 几种裂变产物 (如 Mo, Ba, Pd 和 Ru) 的总体行为与在辐照后燃料中实验观察到的行为相似, 其中 Ba 部分释放、Pd 完全释放, 与热力学评估结果一致。

Akiyama 等 [41] 在 SPring-8 的 BL01B1 线站上, 利用 XANES 技术结合 XRD、XAFS 对燃料与不锈钢和  $\text{ZrO}_2$  高温反应后生成的铀氧化物进行了表征, 结果表明  $\text{CrUO}_4$  和  $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x})\text{UO}_4$  中铀的价态都是正五价的。在福岛第一核电站, 熔融燃料可以在 1473 K 的氧化条件下与含铬合金结构材料发生反应并形成  $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x})\text{UO}_4$ , 但其无法与铁反应, 而锆则抑制了  $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x})\text{UO}_4$  的形成 [41]。Abramson 等 [42] 在 ESRF 的 BM20 线站上, 利用 XAENS 技术结合 XAFS 研究了 N 间隙扩散引起 AISI304L 奥氏体不锈钢的分解行为, 对 304L 不锈钢在低温 (约 400  $^{\circ}\text{C}$ ) 等离子体辅助渗氮时产生的近表面  $\gamma_{\text{N}}$  相的化学状态进行了表征。XAFS 研究表明, Fe, Cr 和 Ni 具有 3 种不同的金属原子间距和不同的化学环境, 并伴有较大的静电紊乱, 间隙 N 的存在会破坏 304L 中元素均匀分布。

## 7 结 语

核材料在高温-高压-辐射-腐蚀等多场耦合下的服役行为一直是核工业和学术界的研究重点, 先进同步辐射光源提供了跨尺度多参量的表征技术, 为评价核材料的服役安全可靠提供了强有力的研究手段。我国在利用同步辐射技术研究核材料方面刚刚起步, 亟待建立基于同步辐射光源的模拟核电材料服役环境的多物理化学场耦合加载原位装置, 针对压水堆核电站一回路环境 (高温、高压和高流速含硼酸水), 考虑焊接残余应力、焊缝微观组织 (第二相析出及元素再分布)、环境温度、一回路水中氧/氢含量等因素, 利用同步辐射 X 射线衍射、小角散射、成像、谱学等技术实现应力-化学真实环境下微观组织、微观应力/应变、腐蚀产物、裂纹缺陷等的分布与演化的原位表征, 从而揭示复杂多场环境耦合作用诱发材料损伤破坏 (应力腐蚀、腐蚀疲劳、热老化脆化、热疲劳等) 的微观机制, 建立针对核电装备特定关键部位的物理损伤模型与评价方法。

随着上海光源二期线站和高能同步辐射光源 (HEPS)

的不断建成,我国在同步辐射光源设施方面将得到极大改善。依托同步辐射的各种原位装置的逐渐完善,也必将促使越来越多的核电材料领域研究人员利用同步辐射技术开展研究。

## 参考文献 References

- [1] LI S, WANG T, TAN Q, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 739: 264–271.
- [2] LI S, WANG Y, CHE Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 140: 168–175.
- [3] LI M, WANG L, ALMER J D, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 76: 381–393.
- [4] WANG L, LI M, ALMER J, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 62: 239–249.
- [5] WANG L, LI M, ALMER J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2013, 440(1–3): 81–90.
- [6] LIN J, MO K, YUN D, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 471: 289–298.
- [7] MIAO Y, MO K, ZHOU Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 625: 146–152.
- [8] MIAO Y, MO K, ZHOU Z, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 111: 622–630.
- [9] GAN Y, MO K, YUN D, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 692: 53–61.
- [10] ELMER J W, PALMER T A, SPECHT E D, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2007, 459(1/2): 151–155.
- [11] MIAO Y, YAO T, LIAN J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 131: 29–32.
- [12] MAIMAITIYILI T, BLOMQUIST J, STEUWER A, *et al.* Journal of Synchrotron Radiation[J], 2015, 22(4): 995–1000.
- [13] BLACKMUR M S, ROBSON J D, PREUSS M, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 464: 160–169.
- [14] COLAS K B, MOTTA A T, ALMER J D, *et al.* Acta Materialia[J], 2010, 58(20): 6575–6583.
- [15] VICENTE ALVAREZ M A, SANTISTEBAN J R, DOMIZZI G, *et al.* Acta Materialia[J], 2011, 59(5): 2210–2220.
- [16] VICENTE ALVAREZ M A, SANTISTEBAN J R, VIZCAINO P, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(20): 6892–6906.
- [17] ZHANG X, LI M, PARK J, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 126: 67–76.
- [18] ZHANG X, PARK J, ALMER J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 471: 280–288.
- [19] ZHANG X, LI M, PARK J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2018, 508: 556–566.
- [20] XU C, ZHANG X, CHEN Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 156: 330–341.
- [21] LI R, XIE Q, WANG Y, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2018, 115(3): 483–488.
- [22] WEEKES H E, VORONTSOV V A, DOLBNYA I P, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 92: 81–96.
- [23] LUPINACCI A, CHEN K, LI Y, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 458: 70–76.
- [24] MO K, MIAO Y, XU R, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2020, 529: 151943.
- [25] SUN C, GAO Y, SPROUSTER D J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2020, 539: 152315.
- [26] GROSSE M, DAI Y, VAN PETEGEM S, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2006, 356(1–3): 112–117.
- [27] TANNO T, OHTSUKA S, YANO Y, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2013, 440(1–3): 568–574.
- [28] DADÉ M, MALAPLATE J, GARNIER J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 472: 143–152.
- [29] MAIRE E, GRABON S, ADRIEN J, *et al.* Materials[J], 2019, 12(9): 1426.
- [30] SCHOELL R, XI L, ZHAO Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 170: 108687.
- [31] GHAHARI S M, DAVENPORT A J, RAYMENT T, *et al.* Corrosion Science[J], 2011, 53(9): 2684–2687.
- [32] JIANG L, YE X X, WANG D J, *et al.* Nuclear Science and Techniques[J], 2020, 31: 6.
- [33] LIU M, ZHENG J, LU Y, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2013, 440(1–3): 124–128.
- [34] WATANABE M, YONEZAWA T, SHOBUTSU T, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2013, 434(1–3): 189–197.
- [35] GAO R, YE X X, YAN S, *et al.* Corrosion Science[J], 2019, 149(1): 87–99.
- [36] ORDÁS N, GIL E, CINTINS A, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2018, 504: 8–22.
- [37] BÉCHADE J L, MENUT D, LESCOAT M L, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2012, 428(1–3): 183–191.
- [38] ZANG H, YUN D, MO K, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2017, 494: 165–171.
- [39] FROIDEVAL A, ABOLHASSANI S, GAVILLET D, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2009, 385(2): 346–350.
- [40] GEIGER E, BÈS R, MARTIN P, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 471: 25–33.
- [41] AKIYAMA D, AKIYAMA H, UEHARA A, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2019, 520: 27–33.
- [42] MARTINAVIČIUS A, ABRASONIS G, SCHEINOST A C, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(10): 4065–4076.