

第 1 章 绪 论

1.1 选题背景及意义

能源是经济发展和社会进步的动力。中国正处于实现中华民族伟大复兴和国家富强的关键历史时期,对能源的需求量不断增大。根据统计数据^[1],2021 年中国全社会用电量为 83.1 亿兆瓦时,为 2011 年 46.9 亿兆瓦时的 1.8 倍。长期以来,中国乃至全球的能源消费和经济发展深度依赖煤炭、石油和天然气等化石能源。以 2021 年为例,化石能源占全球和中国能源消费结构的比例分别为 81.9%和 83.9%。一方面,化石能源通常不可再生且储量有限,根据测算^[2],按照 2019 年的消费速度,全球石油仅可支撑开采 50 余年,煤炭可开采 100 余年,无法满足可持续发展要求;另一方面,化石能源的燃烧不仅会导致环境污染,还会在燃烧过程中排放温室气体,引发灾难性气候变化,进而可能威胁人类的生存与发展。因此,2020 年中国提出了“碳中和与碳达峰”的“双碳”目标,立志于发展非化石能源如光能、风能和核能等,真正实现绿色低碳的高质量发展。

核电作为优质的非化石能源,具备如下优点:①核电能够显著减少碳排放。以 2020 年数据为例,中国核电贡献 3.67 亿兆瓦时发电量,等价于燃烧标准煤 1.05 亿吨,减少二氧化碳排放 2.74 亿吨^[3]。②不同于风电、水电等新能源,核电具备发电功率大、稳定性强等特点,可以很好地起到“基荷电源”的作用,维持电网稳定。更进一步地,核电能够与可再生能源实现空间和时间的互补发展,支撑可再生能源的并网和消纳^[4,5]。可以说,发展核电也有利于发展可再生能源。③核电站通过核裂变反应获得高品质热源,除了发电,其在供热、供汽、制氢和海水淡化等领域也有巨大的推广和应用潜力^[6]。

基于上述优点,在“双碳”背景下,核电迎来快速发展时期。全球 2021 年新增核电 883.6 万千瓦时,同比增加 97%,近十年中国核电装机量和发电量也稳步提升。目前,世界各国都在加快核电的布局。例如,中国 2022 年已经

核准 10 台核电机组；英国宣布将在 2030 年前完成 8 座核电站的建设；法国则是计划在 2050 年前新增 25 吉瓦时的核电装机。

保证核电站的安全运行是核能应用和发展的前提，一直为各国的政府和民众所广泛关注，甚至部分国家（如德国）曾由于核污染而放弃发展核电^[7]。核电事故的发生更是让人们再次密切关注核电站中核反应堆的安全性和稳定性。可以说，核电安全与核电发展是“0”与“1”的关系。在发展核电势在必行的背景下，只有保证核反应堆的安全稳定运行，防止放射性物质向外泄漏，才能充分发挥核电在优化能源体系、建设能源强国中的作用^[8]。

1.2 核反应堆压力容器用钢

核反应堆压力容器（reactor pressure vessel, RPV）是核电站核岛主设备，具有装载堆内构件、密封燃料放射性、维持堆内运行压力等重要作用，是核电站运行中的重要安全屏障^[9,10]。以典型压水堆为例，其 RPV 的体积较大，约有 200 mm 的壁厚，10 m 的高度和 4 m 的内径^[11]，在服役期间无法更换，因此 RPV 能够安全运行的时间决定了核电站的服役寿命和经济性^[12]。

1. RPV 的工作环境

典型压水堆 RPV 的工作内压达到 15 MPa，服役温度超 290 °C，寿期筒体内辐照剂量量级可达 10^{23} n/m²（此处 n 表示中子数），需要具备良好的力学性能、焊接性、抗辐照性和耐蚀性。由于辐照效应，RPV 所用钢材会发生硬化和脆化现象，严重影响反应堆的安全运行。高温气冷堆冷却剂为氦气，其出口温度超过 700 °C，但由于内部石墨和碳砖的结构设计，以及通道中冷氦的冷却作用，RPV 壁面温度不超过 250 °C，所承受中子注量率也明显低于压水堆。因此，压水堆 RPV 钢的材质同样适用于高温气冷堆。以位于山东威海荣成的高温气冷堆示范电站为例，其 RPV 的下筒体以及主法兰选用 A508-Ⅲ锻件，筒体部分则选用 A508-Ⅲ钢。可以看到，目前 A508-Ⅲ钢已成为压水堆和高温气冷堆 RPV 钢的主要选择。

本书研究对象为反应堆压力容器用钢——A508-Ⅲ钢，通过揭示其在辐照条件下的微观机理和宏观力学性能变化，从而为反应堆压力容器的评估、运行监测以及后续延寿提供重要依据。

2. RPV 钢发展历程

核反应堆压力容器用钢的发展大致分为以下几个阶段^[13,14]：A212B 是第一代 RPV 钢,以 Si、Mn 和 C 为主要合金成分,属铁素体钢,焊接性能好、强度高,但韧性和高温性能差。A302B 是第二代 RPV 钢,其在 A212B 的基础上添加 Mn 和 Mo 等元素来强化机体,提高淬透性和高温性能,但韧性较差的缺点仍然存在。A533B 作为第三代 RPV 钢,通过添加 Ni 元素来提高韧性。更进一步地,A533B 通过使用先进的炼钢技术来减少杂质的影响。A533B 的锻材为 A508-Ⅱ,由其锻造的压力容器焊缝(纵向)存在再热裂纹,抗辐照性能较差。为减少再热裂纹,可以采用整体环锻成型工艺,在 A508-Ⅱ钢的基础上,减少 C、Mo 和 Cr 元素的含量,增加 Mn 元素的含量,发展是目前普遍应用的 A508-Ⅲ钢。

表 1.1 列举了不同 RPV 钢的化学成分构成。合金元素对 RPV 钢的力学性能具有重要的影响。其中 C 元素可提高钢材的强度,缺点是降低韧性以及塑性；Mo 和 Mn 元素能够改善其淬透性和高温性能；Ni 元素可以改善韧性；Cr 元素则可以改善抗腐蚀能力以及淬透性。而 P 以及 Cu 等元素的加入,容易造成偏聚析出,降低抗辐照性能,通常需要严格控制 P 和 Cu 等元素的含量。

表 1.1 不同 RPV 钢的化学成分构成^[15,16] 单位：wt%

牌号	Ni	Mn	C	Cu	Mo	Cr
A212B	—	0.85~1.20	0.30	—	—	—
A302B	—	1.10~1.55	≤0.26	—	0.41~0.64	—
A533B	0.40~0.70	1.15~1.50	≤0.25	0.12	0.45~0.60	—
A508-Ⅱ	0.50~0.90	0.50~0.90	≤0.27	0.10	0.55~0.70	0.25~0.45
美国 A508-Ⅲ	0.40~1.00	1.20~1.50	≤0.26	<0.10	0.45~0.55	<0.25
法国 A508-Ⅲ	0.50~0.80	1.15~1.55	≤0.20	≤0.08	0.45~0.55	<0.25
日本 A508-Ⅲ	0.70~1.00	1.40~1.50	0.16~0.22	0.02	0.46~0.64	0.06~0.20
中国 A508-Ⅲ	0.73~0.79	1.20~1.43	0.19	0.03~0.07	0.48~0.51	0.06~0.12

3. RPV 钢的力学性能要求

RPV 钢作为承压部件,工作环境恶劣,不仅需要承受高压,还需要承受高温和高剂量辐照,需要具备优良的力学性能,包括塑性、冲击功和强度等。表 1.2 列举了 A508-Ⅲ 类型 RPV 钢的力学性能要求。

表 1.2 A508-Ⅲ 类型 RPV 钢的力学性能要求^[16]

试验项目	试验温度/℃	性能指标	试样纵轴平行于 主加工方向	试样纵轴垂直于 主加工方向
拉伸	20	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	—	≥ 400
	350	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	—	≥ 300
	20	R_m/MPa	—	552/670
	350	R_m/MPa	—	≥ 510
KV 冲击功/J	-20	单个最小值	28	40
	0	单个最小值	40	60
	20	单个最小值	104	120
冲击功-温度曲线	-60~+80	上平台能量		≥ 130
落锤试验+ KV 冲击试验	—	$RT_{NDT}/\text{℃}$		≤ -20

注： $R_{p0.2}$ 表示屈服强度； R_m 表示拉伸强度； RT_{NDT} 表示韧脆转变温度；KV 表示夏比 V 型缺口。

1.3 RPV 钢的辐照效应

金属材料尤其是 RPV 钢的辐照效应按照时间和空间的尺度可以分为三个阶段：辐照缺陷的产生、辐照缺陷的相互作用和演化以及辐照对宏观力学特性的影响。

反应堆中的高能粒子进入 RPV 钢材料后,与其内部的原子发生碰撞,高能粒子的动能将会传递给 RPV 钢中的原子,引发大量原子离位,进而产生间隙原子和空位等点缺陷^[17],间隙原子和空位能够快速迁移,大部分通过复合作用发生湮灭,少部分驻留在金属内部形成永久的点缺陷。整个过程称为“位移级联反应”,反应时间很短(量级为 10^{-11} s)。材料辐照剂量一般使用离位原子的浓度来表示^[18]：

$$C_d = \frac{N_d}{N} = \int_0^t \int_0^\infty \int_{E_d}^{E_{p,\max}} \Phi(E, t) \frac{d\sigma(E, E_p)}{dE_p} v(E_p) dE_p dE dt \quad (1-1)$$

其中 N 和 N_d 分别表示靶原子数和离位原子数(单位体积内), t 表示辐照时间, E 表示入射粒子能量, E_p 表示离位原子能量, E_d 表示离位阈能, $E_{p,\max}$ 表示原子离位能够获得的最大能量, $v(E_p)$ 表示离位损伤函数, $d\sigma(E, E_p)$ 表示微分散射截面, $\Phi(E, t)$ 表示粒子通量分布。辐照剂量的单位一般是 dpa。

部分可动的点缺陷团簇可以在晶体内部自由迁移, 被位错、晶界和表面等缺陷阱进一步吸收, 形成缺陷团簇: 在体心立方晶体(body-centered cubic, BCC)内, 间隙原子型团簇最稳定的形态是一组 $\langle 111 \rangle$ 挤列子, 可以聚集成可动的 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环或者不可动的 $\langle 100 \rangle$ 位错环; 空位型团簇既能以空位型位错环存在, 也可形成纳米孔洞^[19]。RPV 钢中有很多合金元素, 容易捕获点缺陷, 使其迁移变难。反过来, 点缺陷团簇能够吸收并富集部分合金元素形成复合团簇, 其中 Cr 元素与间隙原子型团簇结合形成 Cr-间隙原子型复合团簇^[20], Cu 元素与空位型团簇结合形成 Cu-空位型复合团簇^[21]。需要指出, 位错环是一种广泛存在, 并且显著影响材料宏观力学特性的微观组织结构。BCC 中位错环的类型为 $1/2\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$, 面心立方晶体(face-centered cubic, FCC)中位错环的类型为 $1/2\langle 110 \rangle$ 、 $1/3\langle 111 \rangle$ 或 $1/6\langle 211 \rangle$ 。辐照温度、辐照剂量、合金元素、晶粒大小和晶界等因素都会对位错环产生影响。对于给定的材料, 其在特定的辐照环境下, 辐照温度和辐照剂量是影响位错环最重要的因素。

随着时间和空间尺度的增长, 辐照缺陷团簇进而对材料的宏观力学特性产生影响, 主要包括辐照硬化现象^[22-24]、辐照脆化现象^[25-27]、辐照蠕变和肿胀现象^[28, 29]、溶质偏析和相变现象^[30-32]以及氦脆现象^[33, 34]等。辐照硬化是指由于辐照产生的位错环等缺陷阻碍位错的运动, 导致材料的硬度和屈服强度增大的现象; 辐照脆化则是指由于空洞以及位错环等缺陷的存在, 材料变脆, 具体表现为断裂韧性降低和韧脆转变温度升高。而核反应中嬗变的氦与空位结合, 进一步聚集成氦泡, 显著降低金属材料的延伸率, 即氦脆现象。溶质偏析和相变与点缺陷的迁移有关。空位型点缺陷形成的孔洞会导致材料的体积进一步膨胀。辐照产生的点缺陷会增加位错攀移速率, 从而使蠕变速率增加, 即辐照蠕变现象。

综上所述, RPV 钢在辐照条件下微观结构的演化导致了材料宏观力学性能的变化, 整个辐照效应的过程如图 1.1 所示。

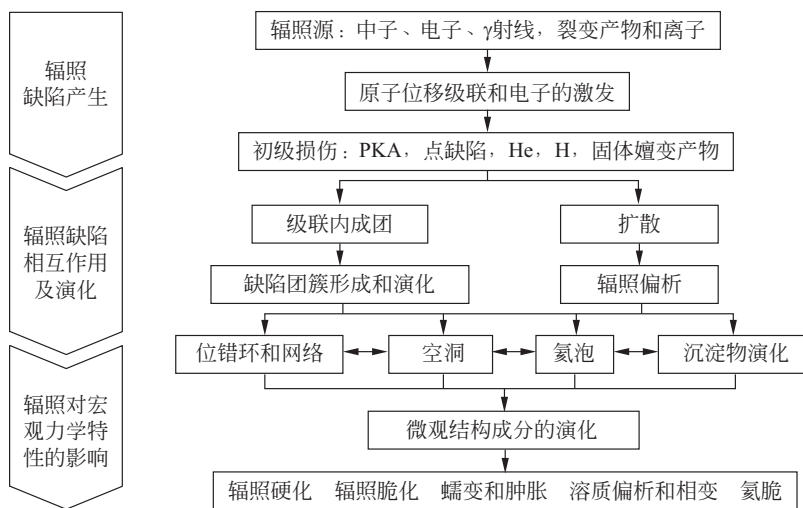


图 1.1 RPV 钢的辐照效应过程

1.4 RPV 钢在辐照作用下的多尺度研究

RPV 作为核反应堆的重要屏障,长期处于高压、高温和高辐照的环境中,要求其在试验、运行以及假想事故等各种工况下都不发生非延性断裂破坏,保持结构完整性,避免放射性物质泄漏。但辐照会使 RPV 钢力学性能劣化。以辐照脆化为例,辐照会导致 RPV 钢的韧脆转变温度(ductile-brittle transition temperature, DBTT)升高,发生脆性断裂的概率增大,进而可能产生灾难性后果^[35]。因此美国 ASTM 标准、ASME 规范^[36]、法国 RCCM 规范^[37]、日本电器协会标准和美国联邦规范 10CFR50 等几个核电标准都对 RPV 钢在服役期间的韧性做了严格的要求。但是,目前这些规范对于辐照脆化的评价通常以线弹性断裂力学为基础,结合试验手段(如韧性冲击试验)进行确定。作为经验性的设计方法,由其确定的安全标准有时无法覆盖所有的试验数据,因此该类方法的安全性存在风险,甚至存在不确定性^[38]。这主要是由于传统评价方法是一种唯象的偏宏观的经验性手段,无法考虑 RPV 钢失效,尤其是辐照效应对力学性能影响的物理本质,无法考虑 RPV 钢微观结构组织,尤其是辐照缺陷对力学行为的影响。基于上述原因,从微观组织结构出发,研究 RPV 钢在辐照作用下力学行为的物理本质,尤其是探究辐照、高温等复杂工况条件下宏观力学性能变化与微观组

织结构演化间的关系,获得可靠的 RPV 钢安全评估和延期服役结果,具有重大的科学研究意义、工程价值和经济效益。

随着材料科学,尤其是固体力学的快速发展,学者们对材料变形、断裂和损伤等力学行为有了更深层次的理解:材料变形、断裂和损伤等力学行为具有微观结构敏感性,与微观-细观-宏观多尺度多层次下的多物理机制的相互作用密切相关^[39,40]。因此,通过对材料微观组织和微观缺陷的研究来反映其宏观力学行为,建立微观结构与宏观力学行为联系的研究成为热点。如 1.2 节所述,金属材料尤其是 RPV 钢的辐照效应就是一个典型的多尺度过程,RPV 钢在辐照过程中由于高能粒子撞击在其内部产生大量点缺陷,这些辐照缺陷与位错、晶界等微观结构相互作用,进而导致力学行为的变化,可以说,RPV 钢宏观力学性能的变化规律和物理本质与微观位错运动、增殖以及辐照缺陷的演化等过程有关。

整个辐照效应跨越较长空间和时间尺度,原子碰撞过程的尺度分别为 10^{-9} m 和 10^{-15} s,宏观力学特性的尺度为 10^{-3} m 和 $10^0 \sim 10^9$ s,二者无论时间还是空间跨度都非常大,需要综合考虑不同尺度内的物理过程以及相互联系。

图 1.2 表示材料辐照效应和力学行为在不同时间和空间尺度的研究方法^[41-45]。研究方法按照空间尺度由小及大分为:①第一性原理方法基于量子力学,求解薛定谔方程,可以研究材料的缺陷特征能/形成能、晶格常数和电子结构等内容,其研究尺度不在本书范围内,故不采用此方法;试验方法为核磁共振。②分子动力学(molecular dynamics, MD)、动力学蒙特卡罗(kinetic Monte Carlo, KMC)、场方程/速率理论和团簇动力学(cluster dynamics, CD)等方法可以研究微观结构的演化过程,其中 MD 方法基于牛顿运动定律求解模拟体系内粒子的速度和位置信息,其研究尺度正好与辐照缺陷的产生、演化以及到位错的相互作用过程相对应;KMC 方法则是通过构造随机过程或引入概率模型,模拟较长时间的辐照损伤演化,但所能模拟的辐照剂量不会超过 1 dpa,缺陷数目不多于 2 个;CD/速率理论方法则是以牺牲部分精度为代价,简化了底层的物理模型,从而能够快速模拟 100 dpa 以下多种类型辐照缺陷的演化过程,并可与试验结果进行对比;试验手段包括 TEM 和正电子湮灭等。③位错动力学(dislocation dynamics, DD)方法可以模拟单根位错穿过辐照缺陷所需要的剪切应力,主要研究材料亚微米尺度的力学行为。金属材料塑性变形过程与其微观结构,特别是晶体结构紧密相关。一方面,晶体塑性(crystal plasticity, CP)理论能够充

分反映宏观塑性变形的微观结构敏感性,在细观尺度上探究材料塑性行为,建立宏观塑性理论与细观位错滑移的联系^[39,40];另一方面,在晶体塑性理论中引入有限元方法,发展成为晶体塑性有限元模型(crystal plasticity finite element model,CPFEM),目前已经能够成功应用于金属材料宏观力学性能的评价^[46]。宏观尺度对应的试验就是常规力学测试。

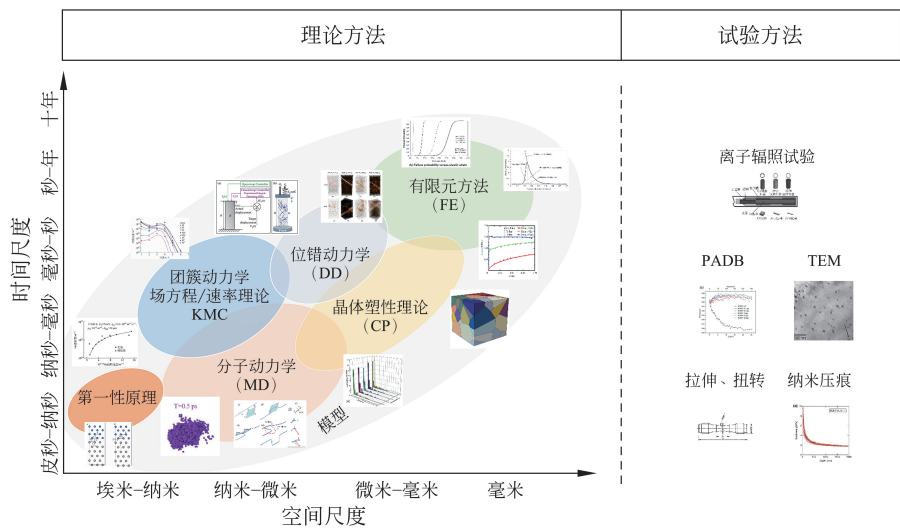


图 1.2 不同尺度研究材料辐照效应的方法

本书从微观组织和结构出发,研究 RPV 钢辐照效应的物理本质和微观机理,建立微观-细观-宏观的多尺度计算框架,其中微观尺度采用分子动力学方法,细观尺度采用晶体塑性理论,向上与有限元方法结合,同时开展相应的试验研究,从而实现 RPV 钢微观-细观-宏观的整体性能研究,既为 RPV 钢选材和制造等工艺提供依据,又为保障核电站安全运行和延长 RPV 钢的服役寿命提供可靠的理论和技术保障。

接下来分别阐述微观尺度 MD 方法研究辐照缺陷、细观尺度 CPFEM 研究材料辐照效应和试验手段研究辐照效应的研究现状和不足,最后阐述多尺度框架内不同尺度间联系和转换的研究基础和挑战。

1.4.1 分子动力学方法研究辐照缺陷研究现状

通过文献调研^[47-63]发现:辐照在金属内产生的辐照缺陷可分为点缺陷(point defect, PD)、位错环(dislocation loop, DL)、堆垛层错四面体

(stacking fault tetrahedron, SFT)、氦泡(He bubbles, HB)以及溶质团簇(solute cluster, SC)等五类。本节将给出使用 MD 方法揭示辐照缺陷产生及演化机理的研究综述。

1. 点缺陷

学者们主要通过 MD 方法研究不同金属材料内 PD 的产生过程——位移级联反应以及位移级联后晶体内部缺陷的演化。R. J. Pan^[64]通过 MD 方法研究了 α -Zr 的位移级联过程。在模拟中,初级碰撞原子(primary knocked-on atom, PKA)能量和入射方向对于辐照损伤的区域大小以及空间分布有着明显的影响。J. Fu^[65]基于 MD 方法研究了 W-Re 合金中的位移级联反应以及后续的演化过程。结果表明:Re 元素对于产生 PD 的数目没有明显影响,但在后续演化中,由于 Re 原子的钉扎作用,模拟体系内会生成 $1/2\langle 111 \rangle$ 间隙原子 DL。K. P. Zolnikov^[66]则是通过 MD 模拟发现 Fe 位移级联反应产生的损伤区域导致了晶界的偏移,并且间隙 DL 在 (110) 近表面区域形成。与此同时,该研究得到 PD 数目与 PKA 能量的幂函数关系。Qurat-ul-ain Sahi^[67]则是研究了拉伸应变以及温度对于 α -Zr 位移级联过程的影响。结果表明:温度升高促进了间隙原子和空位的结合,从而降低了 PD 的数目;而拉伸应变则通过产生更大的辐照损伤区域促进 PD 的形成。可以看到,对于位移级联过程及其影响因素的研究较为充分,但关于 PD 对 RPV 钢强度(如屈服应力)的影响及其微观结构演化的研究较少。

2. 位错环

学者们主要通过 MD 方法研究 DL 与位错的相互作用过程,分析温度、DL 直径和合金元素等因素的影响。D. Terentyev^[68-70]通过 MD 模拟研究了合金元素对 DL 与位错相互作用过程的影响。结果表明,富集于 DL 上的 Mn 原子增加脱钉应力,与此同时,Mn 原子导致的溶质偏析阻碍位错吸收 DL。C 原子的存在阻碍了 $\langle 100 \rangle$ DL 的完全吸收过程,并使得脱钉应力增大。模拟中 Cr 原子的存在会加强小尺寸 DL 的强度并抑制 DL 被位错完全吸收。Y. N. Osetsky^[71]则是通过 MD 方法重点研究温度和间隙 DL 原子数目对二者相互作用机理的影响。 $\langle 100 \rangle$ 位错段在低温情况下是固定的,而高温时(>300 K),其能在 DL 上自由滑移,生成超割阶结构。间隙原子数目的增多则明显增大脱钉应力。可以看到,对位错与 DL 相互作用过程的研究较为充分和深入,但如何将微观机理在细观尺度上表达仍处于相

对空白状态。

3. 堆垛层错四面体

S. Hayakawa^[72]基于 MD 方法研究堆垛层错能(stacking fault energy, SFE)对位错与 Frank 环相互作用的影响。结果表明,SFE 能够增加 DL 被吸收的概率,并导致不同的作用产物。在 J. B. Baudouin^[73]的 MD 研究中,二者相互作用过程的影响因素包括溶质原子类型、几何构型和温度。相互作用机理可分为剪切、断裂和吸收三种。B. D. Wirth^[74]基于 MD 研究发现 FCC-Cu 中不完整的 SFT 被位错完全吸收,导致位错攀移,形成超割阶。完整 SFT 则不会被刃型位错吸收。J. Marian^[75]则是重点关注 FCC-Cu 中 SFT 尺寸和位错种类对相互作用的影响。H. Lee^[76]研究发现在 BCC-Mo 中 SFT 作为一类强缺陷,位错只能穿过,而不能完全吸收。

4. 氦泡

S. M. Hafez^[77]将 HB 与位错的相互作用分为四步:①位错滑移,②位错被 HB 吸引,③位错从 HB 脱离,④由于位错脱离造成的应力降低。整个过程同位错与 DL 的相互作用类似。该研究量化了 HB 尺寸、温度和氦含量对脱钉应力的贡献。J. Xu^[78]则分别研究了单间隙氦原子与不同类型位错(包括刃型、螺型以及混合位错)的相互作用。

5. 溶质团簇

M. Mustafa^[79]通过 MD 方法研究 BCC-Fe 体系内刃型位错与 Y_2O_3 团簇相互作用时发现,小于 2 nm 的团簇(相当于孔洞)位错可自由穿过且不发生剪切;大于 2 nm 的团簇与位错接触发生反应,生成新位错段。Y. K. Dou^[80]通过对比研究发现,Cu-Mn 溶质团簇与刃型位错相互作用的临界剪切应力比 Cu 团簇的大。Y. N. Osetsky^[81]使用 MD 方法对 Cu 团簇的硬化效应展开研究。使用 MD 方法考察辐照缺陷的研究汇总于表 1.3。

综上所述,通过 MD 方法研究辐照缺陷自身的演化及其与位错的相互作用这一思路是可行的。PD 作为辐照损伤中产生的早期缺陷,广泛存在于 A508-Ⅲ钢的基体内。DL 是 A508-Ⅲ钢内典型缺陷类型,SC 和 HB 通常在此基础上演化产生。而 SFT 则主要存在于 FCC^[74,75]。因此本书选取 PD 和 DL 作为微观尺度的研究对象。