

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420141152247

UDC_____

廈門大學

硕士学位论文

**高能球磨与烧结制备中子吸收体材料
(Tb_2TiO_5 , Dy_2TiO_5 和 $Fe-Dy_2O_3$) 的机理研究**
**Mechanism investigation of neutron absorption materials
(Tb_2TiO_5 , Dy_2TiO_5 and $Fe-Dy_2O_3$) prepared by ball milling
and sintering**

黄金华

指导老师姓名: 李宁 教授
冉广 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年04月

论文答辩时间: 2017年05月

学位授予日期: 2017年06月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年06月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(核反应堆堆芯用新型中子吸收体镧系钛酸盐 A_2TiO_5 ($A=Tm, Dy$ 和 Tb)灰控制棒的研制与相关机理研究)课题的研究成果,获得(福建省自然科学基金,项目编号:**2015J01021**)课题经费的资助,在(辐射效应与纳米材料)实验室完成。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

核反应堆的功率调节是利用控制棒中的中子吸收材料进行的，以此来控制反应性。用于核电堆芯内的灰控制棒是用来代替通过调节硼浓度进行反应性控制。 Tb_2TiO_5 - Dy_2TiO_5 和 $\text{Fe-Tb}_2\text{O}_3$ - Dy_2O_3 材料被认为是灰控制棒用中子吸收体材料的优良候选材料。采用 XRD、SEM、TEM 和 DSC 等观察、分析与表征了球磨粉末混合物、退火粉末混合物和通过高能球磨和烧结工艺合成的 Tb_2TiO_5 烧结体的微观组织结构。同时对粉末混合物在球磨和退火过程中的物相演变机制进行了研究。测试了 Tb_2TiO_5 烧结块体的显微硬度、热膨胀系数和热扩散系数。

Tb_4O_7 -17.605% TiO_2 混合粉末在 500 rpm 下球磨 96 h 后， TiO_2 完全固溶进 Tb_4O_7 的晶格中形成了纳米晶固溶体。在 500 rpm 下球磨， Dy_2O_3 -17.636% TiO_2 粉末混合物细化、均匀化和纳米晶化，最后粉末混合物全部转变为非晶。同时在球磨过程中观察到了 Dy_2O_3 的晶型转变，从立方转变为单斜。非晶来自单斜 Dy_2O_3 ，而不是立方 Dy_2O_3 。然而，在 200 rpm 下球磨， Dy_2O_3 -17.636% TiO_2 粉末混合物只是细化和均匀化。在相同球磨条件下， TiO_2 的晶型对球磨最终产物的生成没影响。 $\text{Fe-25.68\%Dy}_2\text{O}_3$ 粉末混合物在 380 rpm 下球磨 72 h 后形成了纳米晶超固溶体 $\text{Fe}(\text{Dy}, \text{O})$ 和非晶。在球磨初期 Fe 的晶粒尺寸快速降低，后期趋于稳定；而晶格参数先快速增加，后期逐渐趋于稳定，增加量非常小。在球磨过程中也观察到了 Dy_2O_3 的晶型转变，从立方转变为单斜，然后转变为非晶。对一些 Dy 原子固溶进 Fe 的晶格中形成超固溶体进行了动力学分析，结果表明球磨过程产生的压力和许多缺陷导致极少量 Dy 原子固溶进 Fe 的晶格中。 Dy_2O_3 -17.636% TiO_2 混合粉末在 500 rpm 下球磨 96 h 后在 800~1000 °C 退火 3 h，一个与立方结构的 Dy_2TiO_5 具有相同晶体结构的中间相生成。该中间相是亚稳相，在 1050 °C 以上退火后转变为正交结构的 Dy_2TiO_5 。然而，在 200 rpm 下球磨 96 h 的 Dy_2O_3 -17.636% TiO_2 粉末混合物在相同温度下退火相同时间后，烧绿石结构的 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 首先形成，然后与剩余的 Dy_2O_3 反应生成正交结构的 Dy_2TiO_5 。 Tb_2TiO_5 烧结块体的显微硬度和热导率随着球磨时间的增加先增加，然后下降。而热膨胀系数呈现相反的变化趋势。48 h 球磨混合粉末制成的预压坯的烧结块体具有最高的显微硬度和热导

率，最低的热膨胀系数。热导率随测试温度的增加先降低后增加，而热膨胀系数随测试温度的增加先增加后降低。

关键词：中子吸收体 控制棒 粉末冶金

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Neutron-absorption materials are used to regulate the reactivity of nuclear reactor by absorbing neutrons. Gray control rods are designed to achieve load following capability without substantial use of soluble boron. Tb_2TiO_5 - Dy_2TiO_5 and Fe - Tb_2O_3 - Dy_2O_3 are considered as excellent candidate materials used in gray control rods. Microstructures of ball-milling powders, annealed powders and Tb_2TiO_5 bulks synthesised by ball-milling and sintering were characterized using XRD, SEM, TEM and DSC. Meanwhile, the evolutionary mechanisms of powder mixtures during ball milling and subsequent annealing were analyzed. The microhardness, coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of Tb_2TiO_5 sintered bulks were measured.

After 96 h of ball milling at 500 rpm, TiO_2 was completely solved in Tb_4O_7 and the nanocrystalline solid solution was obtained in Tb_4O_7 -17.605% TiO_2 powder mixtures. At 500 rpm, the Dy_2O_3 -17.636% TiO_2 powder mixtures were refined, homogenized, nanocrystallized and later completely amorphized, and the transformation of Dy_2O_3 from the cubic to the monoclinic crystal structure was observed. The amorphous transformation resulted from monoclinic Dy_2O_3 , not from cubic Dy_2O_3 . However, at 200 rpm, the Dy_2O_3 -17.636% TiO_2 powder mixtures were only refined and homogenized. At the same ball-milling conditions, the crystalline structure of TiO_2 has less effect on final product during ball milling. Ball milling induced the formation of supersaturated nanocrystalline solid solution of $Fe(Dy, O)$ and Dy_2O_3 amorphization in Fe -25.68% Dy_2O_3 powder mixtures. During the whole ball milling process, a rapid decrease in Fe grain size was both observed in the initial stage, approaching a constant value was presented in the later stage. However, an opposite trend was found in the lattice constant of Fe at the initial stage of ball milling. Kinetics analysis indicated that the pressure and many defects generated during ball milling induced a dissolution of a few Dy atoms into the Fe lattice. The

transformation of Dy_2O_3 from cubic to monoclinic crystal structure and then to the amorphization were also observed during ball milling. An intermediate phase with a similar crystal structure to that of cubic Dy_2TiO_5 was detected in the amorphous mixtures annealed from 800 to 1000 °C, which was a metastable phase that transformed to orthorhombic Dy_2TiO_5 when the annealing temperature was above 1050 °C. However, at the same annealing temperatures, pyrochlore $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ initially formed and subsequently reacted with the remaining Dy_2O_3 to form orthorhombic Dy_2TiO_5 in the homogenous mixtures. The microhardness and coefficient of thermal conductivity of sintered Tb_2TiO_5 bulks increased firstly with increasing ball milling time, and then decreased. However, an opposite trend was found in the coefficient of thermal expansion. For the sintered bulk with powder mixtures milled for 48 h, the highest values of both microhardness and thermal conductivity were observed, whereas the lowest coefficient of thermal expansion was found. With increasing testing temperature, the thermal conductivity of Tb_2TiO_5 bulks initially fell and then rebounded while an opposite trend was found in the coefficient of thermal expansion.

Key words: Neutron-absorption materials; Control rod; Powder metallurgy

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 控制棒的作用及现状.....	3
1.3 控制棒用中子吸收体材料的研究现状.....	5
1.4 中子吸收体材料的设计	6
1.5 高能球磨技术.....	8
1.6 本论文研究内容和技术路线.....	9
1.6.1 研究内容	9
1.6.2 技术路线	10
第二章 实验材料与实验方法	11
2.1 原始粉末.....	11
2.2 混合粉末球磨.....	11
2.3 毛坯压制.....	12
2.4 预压坯烧结.....	12
2.5 微观结构分析.....	13
2.5.1 XRD 实验.....	13
2.5.2 SEM 实验.....	13
2.5.3 TEM 分析.....	14
2.6 DSC 测试.....	14
2.7 烧结块体的性能测试.....	14
2.7.1 显微维氏硬度实验	14
2.7.2 热扩散系数测试	15
2.7.3 热膨胀系数测试	15

第三章 Tb_2TiO_5 中子吸收材料的微观组织结构和性能研究	17
3.1 前言	17
3.2 球磨粉末的微观结构分析	18
3.2.1 XRD 分析	18
3.2.2 球磨粉末 SEM 形貌观察	19
3.2.3 球磨粉末 TEM 分析	20
3.3 烧结块体的微观结构表征	21
3.3.1 XRD 测试	21
3.3.2 TEM 测试	22
3.4 烧结块体的性能测试	23
3.4.1 维氏硬度测试	23
3.4.2 热扩散系数和热导率测试	24
3.4.3 热膨胀系数测试	25
3.5 本章小结	26
第四章 $Dy_2O_3-TiO_2$ 混合粉末在球磨和退火过程中的微观结构研究 ..	27
4.1 前言	27
4.2 球磨过程中的微观结构演变	28
4.2.1 XRD 测试分析	28
4.2.2 球磨粉末的 SEM 分析	30
4.2.3 球磨粉末的 TEM 分析	32
4.3 DSC 测试	34
4.4 退火粉末微观结构分析	35
4.4.1 XRD 测试	35
4.4.2 TEM 测试	38
4.5 TiO_2 晶型对球磨产物的影响	40
4.6 本章小结	41
第五章 $Fe-Dy_2O_3$ 中子吸收体材料的研究	42
5.1 引言	42
5.2 球磨粉末微观组织结构表征	43
5.2.1 XRD 测试	43

5.2.2 TEM 分析.....	45
5.3 动力学计算.....	48
5.4 本章小结.....	49
第六章 结论	51
参考文献	53
致 谢.....	61
研究成果	62

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 The function of control rods and their research status	3
1.3 Research status of neutron-absorption materials	5
1.4 The selection of neutron-absorption materials	6
1.5 The technology of high-energy ball-milling	8
1.6 Flow chart and research content of this thesis	9
1.6.1 Research content	9
1.6.2 Flow chart of this thesis	10
Chapter 2 Experimental materials and method	11
2.1 Purchasing initial powders	11
2.2 Ball-milling of powder mixtures	11
2.3 The preparation of green bulks	12
2.4 The preparation of sintered bulks	12
2.5 The characterization of ball-milled powders and sintered bulks	13
2.5.1 XRD test.....	13
2.5.2 SEM test.....	13
2.5.3 TEM test.....	14
2.6 DSC test	14
2.7 Physical properties test of sintered bulks	14
2.7.1 Microhardness test	14
2.7.2 Thermal diffusivity test.	15
2.7.3 Coefficient of thermal expansion test.	15

Chapter 3 Microstructure and properties of Tb₂TiO₅ neutron absorber synthesized by ball milling and sintering	17
3.1 Preface	17
3.2 The microstructure characterization of ball-milled powders	18
3.2.1 XRD test of powder mixtures	18
3.2.2 SEM test of powder mixtures	19
3.2.3 TEM test of powder mixtures	20
3.3 The microstructure characterization of sintered bulks	21
3.3.1 XRD test.....	21
3.3.2 TEM test.....	23
3.4 Physical properties test of sintered Tb₂TiO₅ bulks.....	23
3.4.1 Microhardness test	23
3.4.2 Thermal diffusivity and conductivity test.....	24
3.4.3 Coefficient of thermal expansion test	25
3.5 Chapter summary.....	26
Chapter 4 Microstructural evolution of Dy₂O₃-TiO₂ powder mixtures during ball milling and post-milled annealing	27
4.1 Preface	27
4.2 Microstructure evolution of powder mixtures during ball milling.....	28
4.2.1 XRD test.....	28
4.2.2 SEM test of powder mixtures	30
4.2.3 TEM test of powder mixtures	32
4.3 DSC test	34
4.4 Microstructure analysis of annealed powders	35
4.4.1 XRD test.....	35
4.4.2 TEM test.....	38
4.5 The effect of crystal structure of TiO₂ on final product	40
4.6 Chapter summary.....	41

Chapter 5 Investigation on neutron-absorption material of Fe-Dy₂O₃	42
.....	42
5.1 Preface	42
5.2 The characterization of powder mixtures	43
5.2.1 XRD test.....	43
5.2.2 TEM test.....	45
5.3 Dynamic analysis	48
5.4 Chapter summary	49
Chapter 6 Summery	51
References	53
Acknowledgement	61
Research achievements	62

第一章 绪论

1.1 前言

能源是人类发展的基石，能源技术的发展关乎人类的发展。发展清洁能源技术一直是我们的目标，这有利于降低化石燃料的消耗，同时有利于改善我们的生存环境，尤其是在“雾霾”肆虐中国北方时显得尤为紧迫。为了改善环境和实现可持续发展，国家大力扶持清洁能源的发展。清洁能源，即绿色能源，是指不排放污染物、能够直接用于生产与生活中的能源。清洁能源包括水力发电、风力发电、太阳能、核能、生物能(沼气)、地热能(包括地源和水源)和海潮能等。在这些清洁能源中除了核能外，其它的单位能量均较小，难以满足日益增长的用电需求。

核电从其诞生以来就吸引了极大的关注，该技术单位能量密度大，有利于降低对化石燃料的依赖。近年来中国政府大力支持核电事业的发展，投入运行的核电站数量稳步上升。同时，核能资源丰富，天然储量约 3.111×10^6 t，可供目前全世界核电厂使用 50 年。如果将乏燃料中的铀、钚提炼后在快中子堆使用，则可用 3000 年。当聚变堆研发成功后，核能更有取之不尽、用之不竭的资源，这将为人类提供无穷无尽的洁净核能。其次核能是属于 CO_2 低排放能源，它的使用不会造成严重的全球性环境污染和温室效应。核电厂虽然一次性投资较高，但其燃料费用较低，故每千瓦时的核电成本低于化石燃料，如在中国、法国、俄罗斯、韩国和印度等国低的单位核电价格。而且目前正在降低投资费用、缩短建厂周期、延长运营寿期以及提高运行效率等方面做出努力，这将不断改善核电的竞争力。因此，国际原子能机构预测，到 2050 年全世界核电装机容量将从目前 350GW_e 提高到 5000GW_e(中值为 1500GW_e)，也就是说，从 2020 年起，核电的增长速度是 50~150GW_e/年^[1]。这些都说明了核电的光明未来。

核电站发展至今，主要包括四代核电技术^[2]：

1. 第一代核电技术

第一代核电(Gen I)为原型堆，其目的在于验证核电设计技术和商业开发前景。

2. 第二代核电技术

第二代核电(Gen II)是在第一代核电基础上,实现商业化、标准化、系列化和批量化,具有较高经济性的商用反应堆。目前,世界上正在运行的 450 座核电站(2016年12月,European Nuclear Society)的主力机组大部分都属于第二代核电,主要堆型是压水堆、沸水堆、重水堆和石墨气冷堆等。

3.第三代核电技术

从 20 世纪 90 年代开始,为了应对二代核电机组老化问题和提高核电安全系数,关注的重点逐渐转向第三代(Gen III)的工程建设和三代加(Gen III+)的研发。第三代核电与第二代核电在设计方面最大的不同是拥有很多“非能动/无源”或“被动”安全特性,所谓的非能动特征就是“被动”安全系统,这意味着即使所有电力都中断,冷水也会继续流入冷却反应堆燃料。对于 AP1000 核反应堆,其在堆芯上方有一个蓄水池,依赖重力实现水循环,具有非能动特征。这些特性不要求“主动/有源”控制或介入操作来避免非正常工况下的事故,其可以依赖重力、自然对流或对高温的阻隔来实现。

4.第四代核电技术

第四代核电(Gen IV)技术有别于原有的核电技术或先进反应堆的概念,是以核能系统概念提出的。最具应用前景的有钠冷快堆、铅冷快堆、气冷快堆、超临界水冷堆、超高温气冷堆和熔盐堆等。

我国的核电事业虽然起步较晚,但是发展迅速。目前沿海核电主要用的是二代堆或二代加堆,比如秦山二期(CNP650),秦山三期(CANDU6),大亚湾(M310),岭澳一期、岭澳二期、红沿河核电站、宁德核电站(CPR1000)和田湾一期(VVER)。由于三代堆具有更高的安全性等优点,在建的部分核电站已经开始使用三代堆。2015 年中国进入核电发展的高速期,以华龙一号、AP1000 和 CAP1400 为代表的三代核电技术将引领中国未来核电规模化发展的主流。CAP1400 和 CAP 1700 压水堆核电机组是在消化、吸收和全面掌握我国引进的第三代先进核电 AP1000 非能动技术的基础上,通过创新开发出具有我国自主知识产权、功率更大的非能动大型先进压水堆核电机组。目前,山东威海市荣成石岛湾厂址,拟建设 2 台 CAP1400 型压水堆核电机组,设计寿命 60 年,单机容量 140 万千瓦。“华龙一号”是在我国 30 余年核电科研、设计、制造、建设和运行经验基础上,根据福岛核事故反馈以及我国和全球最新安全要求,研发出的先进百万千瓦级压水堆核电

技术。中国政府已经同意依托中广核防城港核电站 3、4 号机组和中核福清 5、6 号机组建设“华龙一号”国内示范项目，同时“华龙一号”也是我国出口的主力核电堆型。

AP1000 核电技术是美国西屋公司在 AP600 非能动先进压水堆的基础上研发出来的第三代核电技术。该核电技术是唯一一个通过美国核能监管委员会(NRC)最终设计批准的第三代核电技术。这也是目前全球核电市场公认的最安全的核电技术之一^[3]。AP1000 核电技术的设计理念是在传统压水堆核电技术的基础上，引入安全系统非能动理念，使核电厂安全系统发生了重大变化，属于创新型设计^[4]，AP1000 核电技术采用的是“非能动”安全系统，一旦遭遇紧急情况，不需要电源和应急发电机，仅利用地球引力、物质重力等自然现象就可驱动核电站的安全系统，巧妙地冷却反应堆堆芯，带走堆芯余热，并对安全壳外部实施喷淋，发生事故 72 小时内可完全依靠自动投入的非能动安全系统保障核电厂的安全。由于系统简化、模块化建造方式和虚拟技术的引入，将使 AP1000 的建造周期显著缩短。从现场准备、大型设备订货到商业运行的总建设总工期为 60 个月。第一罐混凝土到装料为 36 个月，在经 6 个月的调试进入商业运行^[5]。基于 AP1000 具有这么多优点，中国引进了 AP1000 核电技术，目前，在浙江三门和山东海阳建设 AP1000 机组。

1.2 控制棒的作用及现状

核电站的四道安全屏障保证了核电站的安全运行和放射性物质不泄露。第一道，燃料芯块；第二道，燃料包壳；第三道，一回路压力边界；第四道，安全壳。在核反应堆运行初期必须具有足够的剩余反应性。反应堆启动后，需要随时克服由于温度效应、中毒和燃耗所引起的反应性变化；另一方面，为使反应堆启动、停闭、提升或降低功率，必须采用外部控制的方法来控制反应性^{[6, 7][199]}。反应性控制设计的主要任务是：采取各种切实有效的控制方式，在确保安全的前提下，控制反应堆的剩余反应性，以满足反应堆长期运行的需要；通过控制毒物适当的空间布置和最佳的提棒程序，使反应堆在整个堆芯寿期内保持较平坦的功率分布，使功率峰因子尽可能地小；在外界负荷变化时，能调节反应堆功率，使它能适应外界负荷变化；在反应堆出现事故时，能迅速安全地停堆，并保持适当的停堆深

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库