

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 32420131152284

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

堆芯灰控制棒用新型中子吸收体铁基复合材料的
制备及性能研究

Research on the Preparation and Properties of Iron-based Composites
Used as Neutron Absorbing in Gray Control Rod

刘腾蛟

指导教师姓名: 冉 广 副教授

专 业 名 称: 核工程与材料

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 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(冉广老师)课题组的研究成果,获得(福建省自然科学基金,项目编号:201501021)课题经费或实验室的资助,在(辐照效应与纳米材料)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

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

中国已从美国西屋公司引进、吸收和消化 AP1000 核电技术。为了形成自主知识产权的关键核电技术, 本文对堆芯关键部件灰控制棒用中子吸收体材料进行了相关研究。基于前期对多种元素的核特性及燃耗分析获得了几种符合灰控制棒性能要求的候选元素, 如 Tm、Tb 和 Dy。本文采用粉末冶金方法(高能球磨、冷等静压与烧结)制备出了两种堆芯灰控制棒用中子吸收材料 Fe-Tm₂O₃ 和 Fe-TbFeO₃-DyFeO₃ 芯块。采用材料分析方法对球磨粉末、烧结块体进行了微观组织与微观化学分析与表征, 探索了球磨工艺和烧结工艺对块体物相与性能的影响, 测试了块体材料的相关物理性质、力学性能和高温高压耐腐蚀性能。

对 Fe-25.68%Tm₂O₃ 和 Fe-13.19%Tb₄O₇-5.81%Dy₂O₃ 混合粉末进行高能球磨, 采用 XRD 分析表明: 随着球磨时间的增加, Tm₂O₃、Tb₄O₇、Dy₂O₃ 和 Fe 的衍射峰逐渐宽化, 强度逐渐降低; 经过 72h 球磨后 Tm₂O₃、Tb₄O₇ 和 Dy₂O₃ 的衍射峰完全消失, 球磨使 Tm₂O₃、Tb₄O₇ 和 Dy₂O₃ 组元固溶进 Fe 晶格中; 未检测新物质相, 混合粉体未发生明显的化合反应。

采用冷等静压将球磨混合粉末压制成药坯并在 600 ℃~1100 ℃ 烧结, 试验结果表明 Fe 与 Tm₂O₃ 发生反应生成了 TmFeO₃ 化合物, 随着烧结时间的延长, 剩余未反应的 Tm₂O₃ 量减少, 长时间烧结后获得 Fe-TmFeO₃ 块体, 但该 Fe-TmFeO₃ 块体在 1200 ℃ 再烧结, 则 TmFeO₃ 发生分解生成 Fe 和 Tm₂O₃ 物相, 长时间保温后, 转变为 Fe 基 Tm₂O₃ 弥散分布的复合材料。球磨混合粉末压坯在 1200 ℃ 烧结获得了 Fe-Tm₂O₃ 产物, 但随后在低于 1100 ℃ 温度烧结转变为 Fe-TmFeO₃ 块体。Fe-Tb₄O₇-Dy₂O₃ 球磨粉体压坯在 600 ℃ 以上烧结可以制备出 Fe-TbFeO₃-DyFeO₃ 块体, 随着烧结温度的升高获得 Fe-TbFeO₃-DyFeO₃ 块体的时间越短, 未出现 Fe-Tm₂O₃ 球磨粉体随温度转变的现象。

芯块 Fe-Tm₂O₃ 和 Fe-TbFeO₃-DyFeO₃ 在测试温度范围内的热导率与热膨胀系数相似, 块体材料的平均显微硬度值分别为 173HV_{0.5} 和 141HV_{0.5}, 室温压缩强度分别为 150.78MPa 和 96.37MPa, Fe-Tm₂O₃ 和 Fe-TbFeO₃-DyFeO₃ 两种材料的耐腐蚀行为相似。

关键词: 灰控制棒; 粉末冶金; 性能测试

Abstract

China has imported, absorbed and digested the nuclear power technology of the AP1000 reactor from the American Westinghouse Electric Corporation. In order to create a new type nuclear power technology with our own proprietary intellectual property rights, this article presents correlational research about the neutron absorber material used as the gray rod which is the key material in the core of reactors. On the basis of previous analyses about the burn-up and nucleon character of several elements, we got several candidates, such as Tm, Tb and Dy. In this paper, powder metallurgy method (high-energy ball milling, cold Isostatic Pressing and sintering) was used to prepare two kinds of neutron absorber material as gray control rod: Fe-Tm₂O₃ and Fe-TbFeO₃-DyFeO₃ bulks. Material analysis methods were applied to analyze and characterize the microstructure and Micro-chemical dynamics of ball milled powders and sintered bulks. We explored the effects of milling process and sintering process on the properties of bulk materials. Plus, the physical properties, mechanical properties and corrosion resistance at high temperature and high pressure of the sintered bulk were tested.

The Fe-25.68% Tm₂O₃ and Fe-13.19% Tb₄O₇-5.81% Dy₂O₃ mixed-powder; were processed by high energy ball milling. The XRD analysis result indicated that with the milling time increasing, the diffraction peaks of Tm₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃ and Fe will be broadening and the strength will be reducing. Their diffraction peaks were completely disappeared after 72h ball milling, and they totally dissolved into the matrix of Fe. No new phases and obvious chemical reaction in the mixed powder were spotted.

By cold isostatic pressing, the milled powder mixture was made into the green body and then sintered at the range of 600 °C to 1100 °C. The result showed that Fe reacted with Tm₂O₃ and produced the Fe-Tm₂O₃ compound. With the sintering time extending, the amount of Tm₂O₃ remaining unreacted reduced. After long sintering time, the Fe-TmFeO₃ bulks were obtained. However, TmFeO₃ was thoroughly

decomposed into Tm_2O_3 and Fe phases when sintered at 1200 °C. After a long time of heat preservation, the composite material was transformed into Fe based Tm_2O_3 dispersion. The Fe- Tm_2O_3 product was obtained from the ball milling mixed powder compact by sintering at 1200 °C, but then it was converted into Fe- $TmFeO_3$ bulks at a temperature of less than 1100 °C. Fe- $TbFeO_3$ - $DyFeO_3$ bulks could be produced by sintering at higher than 600 °C from Fe- Tb_4O_7 - Dy_2O_3 bulks. With the sinter-temperature increasing, the time for obtaining Fe- $TbFeO_3$ - $DyFeO_3$ would be reduced. And, No transformation of Fe- Tm_2O_3 by heating-up had been found in ball-milling process.

The thermal expansion and thermal conductivity of Fe- Tm_2O_3 and Fe- $TbFeO_3$ - $DyFeO_3$ bulks in testing temperature range had less difference. The average hardnesses of Fe- Tm_2O_3 and Fe- $TbFeO_3$ - $DyFeO_3$ were 173HV_{0.5} and 141HV_{0.5} respectively. The corrosion resistance behaviors between these two kinds of bulks were similar.

Key words: Gray control rod; Powder metallurgy; Properties testing

目录

摘要.....	I
Abstract.....	I
第一章 绪论	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究背景及现状.....	2
1.3 本论文研究内容与技术路线.....	5
1.3.1 研究内容.....	5
1.3.2 技术路线.....	5
第二章 实验过程及实验方法	7
2.1 原始粉体.....	7
2.2 球磨混粉实验.....	7
2.3 制坯与烧结实验.....	9
2.4 物相与性能分析实验.....	10
2.4.1 XRD 实验.....	10
2.4.2 SEM 形貌观察.....	10
2.4.3 TEM 实验.....	11
2.4.4 热物理性能测试.....	12
2.4.6 显微硬度测试.....	14
2.4.6 压缩强度测试.....	14
2.4.6 耐腐蚀性能测试.....	15
第三章 球磨粉体的微观组织观察与分析	17
3.1 概述.....	17
3.2 Fe-Tm ₂ O ₃ 球磨粉末的研究.....	17
3.2.1 混合粉末形貌观察与粒度分析.....	17

3.2.3 XRD 分析	18
3.2.4 TEM 微观组织分析	19
3.3 Fe-Tb₄O₇-Dy₂O₃ 球磨粉末的研究	20
3.3.1 XRD 特征分析	20
3.3.2 TEM 分析	21
3.4 本章小结	22
第四章 复合材料块体的烧结行为研究	23
4.1 概述	23
4.2 烧结制度的研究	23
4.3 球磨时间的影响	25
4.3.1 Fe-Tm ₂ O ₃ 体系	25
4.3.2 Fe-Tb ₄ O ₇ -Dy ₂ O ₃ 体系	26
4.4 烧结温度的影响	29
4.4.1 Fe-Tm ₂ O ₃ 烧结块体	29
4.4.2 Fe-Tb ₄ O ₇ -Dy ₂ O ₃ 烧结块体	30
4.5 烧结时间的影响	31
4.5.1 Fe-Tm ₂ O ₃ 烧结块体	32
4.5.2 Fe-Tb ₄ O ₇ -Dy ₂ O ₃ 烧结块体	33
4.6 烧结块体的 TEM 实验分析	35
4.7 本章小结	37
第五章 块体材料的物理性质测试	39
5.1 概述	39
5.2 热导率测试	39
5.3 热膨胀系数测试	42
5.3.3 测试结果与讨论	42
5.4 显微硬度测试	43
5.4.1 实验结果	43
5.5 压缩试验	44

5.5.1 Fe-Tm ₂ O ₃ 芯块.....	44
5.5.2 Fe-TbFeO ₃ -DyFeO ₃ 芯块.....	45
5.6 耐腐蚀性能测试.....	46
5.6.1 标准大气压-100 ℃ 的去离子水中腐蚀.....	46
5.6.2 18.6MPa-360℃的去离子水中腐蚀.....	48
5.7 本章小结.....	49
第六章 结 论.....	51
参考文献.....	53

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	I
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Background and Research Progress	2
1.3 Research Contents and Flow Chart	5
1.3.1 Research Contents	5
1.3.2 Flow Chart	5
Chapter 2 Experimentals and Methods	7
2.1 Original Powders	7
2.2 Ball Milling Experiment	7
2.3 CIPped and Sintering Experiment	9
2.4 Microstructure Analysis and Property Test	10
2.4.1 XRD Experiment	10
2.4.2 SEM Experiment	10
2.4.3 TEM Experiment.....	11
2.4.4 Thermal Physical Property Test	12
2.4.6 Microhardness Test	14
2.4.6 Compressive Strength Test.....	14
2.4.6 Anti-corrosion Property Test.....	15
Chapter 3 Microstructure Analysis of Ball Milled Powders	17
3.1 Introduction	17
3.2 Study on Fe-Tm₂O₃ Ball Milled Powder	17
3.2.1 Morphology Observation.....	17
3.2.3 XRD Analysis.....	18
3.2.4 TEM Analysis.....	19
3.3 Study on Fe-Tb₄O₇-Dy₂O₃ Ball Milled Powder	20

3.3.1 XRD Analysis.....	20
3.3.2 TEM Analysis.....	21
3.4 Summary of This Chapter	22
Chapter 4 Sintering Behavior Investigation of Composites	23
4.1 Introduction.....	23
4.2 Sintering Parameters.....	23
4.3 Effect of Ball Milling Time.....	25
4.3.1 Fe-Tm ₂ O ₃ Experiments	25
4.3.2 Fe-Tb ₄ O ₇ -Dy ₂ O ₃ Experiments.....	26
4.4 Effect of Sintering Temperature	29
4.4.1 Fe-Tm ₂ O ₃ System.....	29
4.4.2 Fe-Tb ₄ O ₇ -Dy ₂ O ₃ System.....	30
4.5 Effect of Sintering Time	31
4.5.1 Fe-Tm ₂ O ₃ System.....	32
4.5.2 Fe-Tb ₄ O ₇ -Dy ₂ O ₃ System.....	33
4.6 TEM Analysis of Sintered Bulks	35
4.7 Summary of This Chapter	37
Chapter 5 Properties Tests of Bulk Samples	39
5.1 Introduction.....	39
5.2 Thermal Conductivity Test.....	39
5.3 Coefficient of Thermal Expansion Test	42
5.3.3 Test results and discussions	42
5.4 Microhardness Test	43
5.4.1 Test results	43
5.5 Compressive Strength Test	44
5.5.1 Fe-Tm ₂ O ₃ Bulk Samples	44
5.5.2 Fe-TbFeO ₃ -DyFeO ₃ Bulk Samples.....	45
5.6 Anti-corrosion Property Test	46
5.6.1 Corrosion at Normal Atmosphere-100°C	46

5.6.2 Corrosion at 18.6MPa-360°C	48
5.7 Summary of This Chapter	49
Chapter 6 Summary	51
References	53

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 前言

世界能源需求高速增长，给以化石燃料为主导的国际能源供应体系造成巨大的压力。新能源产业的发展已迫在眉睫。新能源主要包括核能、太阳能、风能、生物质能、地热能及潮汐能等。由于太阳能和风能对天气依赖性较大，持续供电问题难以解决，生物质能、地热能及潮汐能效率偏低，投入成本过大^[1-5]，同时为了应对能源供应、安全及环境污染、气候变化等严峻挑战，现阶段最有潜力替代化石能源的是核能。截止 2015 年 12 月，全球总共有 439 座反应堆在运行，总功率 382.2GW。比利时于 12 月 14 日重启了蒂昂热 2 号机组，多伊尔 3 号机组也于年底前重启，另外还批准了多伊尔 1 号机组的重启工作，每座机组发电功率为 433MW。而且全球共有 64 座机组处于建设当中，发电功率达 6 7.8GW^[6]。经过六十多年的发展和创新，从最初的一代堆到正在研发中的四代堆和聚变堆，核电技术与核安全不断升级，技术的发展创新为核电安全提供了越来越可靠的保障。

清洁、低排放、并可大规模建运的核电站使得核电开始进入“核复兴”时期。中国更是以核能为新能源战略支柱，大力推进核电发展。虽然日本“福岛事故”放慢了核电建设的步伐，但通过对已有核电的安全评估并提高新建核电站安全标准，中国的核电事业又进入了蓬勃发展期。到 2015 年第三季度，我国正在运行的核电机组共计 27 台，在建核电机组 24 台。根据核电“十三五”规划，到 2030 年我国核电发电占比将从目前的 2% 提高至 8%~10%，经测算，未来 5 年内我国核电设备制造市场规模超过 2000 亿元，以单台百万千瓦机组建设周期 5 年来计算，未来 5 年至少需开工建设 37 台机组，且 2016 年必须开工 7 台左右。到 2020 年末，中国的核电装机容量将达 3.2×10^4 MW，而 2020 年到 2030 年的核电设备投资额将达到 2500 亿元^[7-8]。大力发展核电是解决能源问题的重要途径，本世纪国内核电将会得到大发展。

核电在中国的迅速扩张，极大地增加了对系统安全性、技术稳定性、体系经济性、资源利用率和系统可持续性的要求和关注。核能开发与应用中的首要环节是安全性，核应用材料则是保障安全运行的重要基础和措施。目前世界上

正在运行的商业核电站主要是第二代反应堆。上世纪九十年代末开始在全球范围内研发与建造第三代和三代加反应堆,典型代表为法国的 EPR 堆型和美国西屋公司的 AP1000。AP1000 是西屋公司开发的一种两环路 1000MWe 的非能动压水反应堆核电站。与其之前开发的 AP600 相比, AP1000 的装机容量更大, 造价更低。与二代堆相比, AP1000 的非能动安全系统设计是一次设计理念的创新, 改变了以前安全系统的设计思路, 它采用可靠、简化的设计来提高保障, 而不是依赖安全系统的冗余。

1.2 研究背景及现状

在核电站发展初期, 在反应堆内使用的控制棒(黑棒)主要是铪合金, 但铪与铪在矿物中以 1:50 比伴生共存。因为化学性质相似, 造成分离和制造费用高其使用受到限制。为了克服铪合金在压水堆中作为中子吸收材料成本高、密度大的缺点, 人们开始以 Ag 为基体的 Ag-In、Ag-Cd 以及 Ag-In-Cd 合金, 并改善中子吸收性质和提高强度及耐蚀性。控制棒材料多为 B_4C 、Ag-In、Ag-Cd、Ag-In-Cd 合金以及少量 Zr 合金^[9-11]。以 Ag-In-Cd 为代表的黑控制棒材料, 具有中子吸收能力强、吸收能量范围宽、能耗小等优点, 但从 neutron 利用率的角度看, 此类材料会造成反应中子浪费的情况^[9]。以碳化硼(B_4C)和硼钢为代表的控制棒, 目前在我国台山核电以及俄罗斯新沃罗涅日核电站的压水堆中(碳化硼应用于 VVER-1000、硼钢应用于 VVER-1、-2、-3M, VVER-440) 均有应用^[10]。但此类吸收材料容易出现较严重的辐射肿胀。例如, 1993 年在新沃罗涅日(Novovoronezh)核电站, 发生了一例 VVER-1000 控制组件束(RCCA)破坏事件^[12], 正是由 B_4C 肿胀和包壳开裂而导致的。

同时, 随着核电技术的发展, 20 世纪 80 年代中期, 为缓解反应堆中硼浓度升高改善堆芯化学补偿控制而产生大量废水等问题, 在 AP600 型核反应堆中开始引入了吸收中子能力相对较弱的控制棒来实现这一目标。后来随着研究和创新的逐渐成熟, 这类新型控制棒被命名为灰控制棒, 简称灰棒。为了便于区分, 原有的中子吸收能力较强的控制棒称为黑棒(主要组成是 Ag-In-Gd)^[13]。核电站利用黑棒与灰棒组件协同作用的方式对核反应性与调节。之前通过改变冷却水硼浓度跟踪负荷的方法被新增加的灰棒代替, 这样可以实现无须改变可溶

硼浓度即可完成日负荷跟踪，即采用灰棒机械式反应度补偿代替化学反应度补偿(调节硼酸浓度)来追随负载^[16]。

实际上，对核电站反应性的控制一般有调节控制棒位移、调整硼酸浓度和改变堆芯冷却剂入口温度等着眼点。而堆芯冷却水入口温度由一回路物理条件决定，不能随意调节，在工程中这种控制堆芯反应性的设想受到很大限制。因此，只有采用调节控制棒或调硼作为变量来实现反应堆负荷跟踪控制^[16]。灰棒的引入再加上自动负荷跟踪控制的方法，消除了每天为了改变可溶硼浓度对数千加仑水进行处理的繁复工作。同时硼处理设备的取消也简化了核反应堆系统结构，并提高了核电安全性。在堆芯中，控制棒组件、燃料组件、中子源组件及可燃毒物组件等部件均位于反应堆压力容器中，这些部件周围填充有作为慢化剂和冷却剂的水或硼溶液，共同组成了反应堆链式反应区^[17]。控制棒组件的提升和插入可以实现反应堆运行功率控制，在事故工况引入负反应性，使反应堆功率减小甚至紧急停堆，保证核电的合理运行及安全。在整个燃料周期中(Fuel Cycle)，由于灰棒长时间较深的插入炉心，灰棒的棒值会随燃耗有直接的消耗^[17]。

上世纪九十年代末开始在全球范围内研发与建造第三代和三代加反应堆，典型代表为法国的 EPR 堆型和美国西屋公司的 AP1000。AP1000 是西屋公司开发的一种两环路 1000MW 的非能动压水反应堆核电站。中国已向美国西屋公司签署合同，引进、吸收和消化 AP1000 核反应堆技术，将在 AP1000 的基础上研发功率 1400MW 和 1700MW 的大型先进压水堆 CAP1400 和 CAP1700，以形成具有自主知识产权和竞争实力的核心技术与产品^[18]。而西屋公司却在一些关键技术上申请专利保护加以限制。例如，西屋公司开发了 2 种新型灰控制棒，采用 W 和 Ag 作为吸收体材料。而西屋公司不仅对这些灰棒申请了专利，同时对一系列相关材料进行了权利保护。这对我国核电技术的发展、出口、参与国际市场竞争提出了严峻的挑战。

因此，研发并制备出一款中子吸收能力适中、具有优异耐辐照性能、良好热物理性能和力学性能等的综合性能优异的自主知识产权的新型灰控制棒材料具有重要意义。

近年来,随着稀土材料在世界范围内的广泛研究,部分热中子俘获截面大、中子吸收能力强的稀土元素开始作为吸收体材料应用于核材料领域,如将稀土氧化物(Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3)弥散在不锈钢和钛合金中,用粉末冶金方法做成金属陶瓷并挤压烧结成型^[10-13],或者直接用稀土氧化物(Dy_2O_3)与 MoO_3 、 TiO_2 混合压制烧结成陶瓷材料,以做堆芯控制棒^[14-16]。但目前在这方面的研究中所涉及的稀土元素种类都非常有限,相关研究也比较少,较多的科学和工程问题需要进一步的探索 and 解决。

对多种材料进行燃耗分析和核特性评估后,在稀土元素中 Tm(铥)、Tb(铽)和 Dy(镝)三种镧系元素的中子吸收截面相差不大^[20],如图 1.1 所示,可作为堆芯灰控制棒用的预选中子吸收体元素。然而,采用粉末冶金工艺制备的三种新型核电堆芯灰控制棒用候选陶瓷材料钛酸铽(Tb_2TiO_5)、钛酸镝(Dy_2TiO_5)和钛酸铥(Tm_2TiO_5)芯块^[21],根据中子吸收体元素所需线密度计算结果可知钛酸铽(Tb_2TiO_5)、钛酸镝(Dy_2TiO_5)和钛酸铥(Tm_2TiO_5)棒材直径仅 2~3mm,将这种直径的芯块装入外径为 9.58mm 的控制棒中,在几何结构设计上存在困难。因此,在充分满足核子线密度的情况下,考虑采用金属基复合材料作为灰棒以替代上述陶瓷材料。

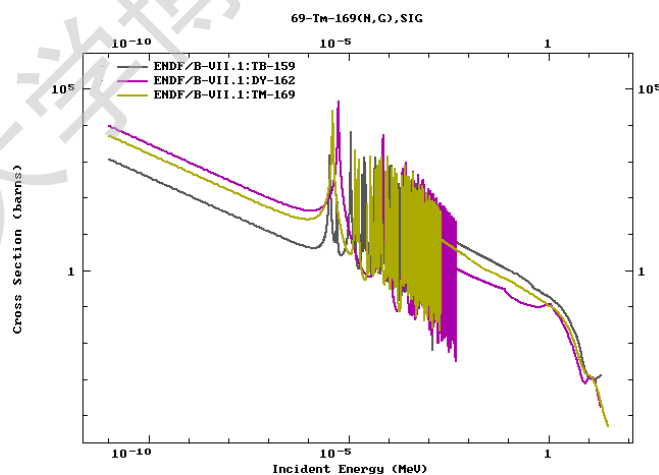


图 1.1 铽、镝和铥的中子吸收截面

Fig.1.1 Neutron absorption cross section of Tb, Dy and Tm elements

稀土氧化物具有熔化温度高、稳定性好等特点,采用中子吸收能力较弱的金属基体,添加 Tm_2O_3 或 $Tb_4O_7-Dy_2O_3$,形成中子吸收体元素弥散分布的金属基复合材料。核工业领域中类似的材料有如下形式: 不锈钢-37% Eu_2O_3 作为中

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.