DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.09.035

核级 Ag-In-Cd 合金棒材料研究进展

陈 吴,赵 涛,邢 健,孙海霞

(西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司,陕西西安710065)

摘 要:核反应堆用控制棒材料是核电站堆芯部件控制组件的关键功能性材料,具有吸收中子截面积大的特点。控制棒材料通过吸收热中子,改变堆芯中子数量来实现对核裂变链式反应的控制。铪、银、镉及硼元素由于具有优良的中子吸收截面积均用来制备控制棒材料,成品有铪棒、银铟镉控制棒及 BN 棒等。核级 Ag-In-Cd 控制棒由于价格低廉、易于加工等特点被广泛应用于压水堆作中子吸收体材料。综述了核级银铟镉控制棒的物理化学性能、机械性能、蠕变性能及在核反应堆中的反应机理、失效机理。

关键词:核反应堆;控制棒;银铟镉

中图分类号:TG146.8

文章编号:1000-8365(2019)09-1018-04

Research Progress of Ag-In-Cd alloy Rod Materials of Nuclear Grade

文献标识码:A

CHEN Hao, ZHAO Tao, XING Jian, SUN Haixia

(Xi'an Noble Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710065, China))

Abstract: Nuclear reactor control rod materials are the key functional materials of nuclear power plant core component control module, which has the characteristics of large neutron absorption cross section. The control rod materials can control the nuclear fission chain reaction by absorbing thermal neutrons and changing the number of neutrons in the core. Hafnium, silver, cadmium and boron elements are used to prepare control rod materials due to their excellent neutron absorption cross sections. The finished products include hafnium rod, silver indium cadmium control rod and BN rod. Nuclear Ag-In-Cd control rod is widely used as neutron absorber material In PWR due to its low price and easy processing. The physical and chemical properties, mechanical properties, creep properties, reaction mechanism and failure mechanism of nuclear grade silver indium control rod are reviewed.

Key words: nuclear reactor; control rod; Ag-In-Cd alloy

商业运行中的核电站都是利用核裂变链式反 应进行发电的,其中压水堆由于运行安全、经济实 用等特点得到了广泛的应用。压水堆核电站采用稍 加浓缩铀作燃料,燃料芯块中铀-235的富集度约为 3%;核燃料是高温烧结的圆柱形二氧化铀陶瓷燃料 芯块。在压水堆中,轻水通常作为中子慢化剂及冷 却剂使用,由于轻水不仅价格便宜,而且具有优良 的热传输性能。

控制棒材料在反应堆正常工作时用于调节反应堆功率,在事故工况下可使反应堆紧急停止,保证核安全,其特点是中子吸收截面积大,对反应堆的正反应性有抑制、释放和调节作用¹¹。其中中子吸收截面(absorption cross section) σ_a 用来衡量材料的中子吸收能力, σ_a 定义为一个中子打到靶上,与单位面积上靶核发生核反应的几率;单位是靶恩,1靶

恩相当于10-28平方米。

核级银铟镉控制棒作为一种常用的控制材料, 对压水堆的正常运行及安全性都起着重要的作用, 因此对其物理化学性能、机械性能及蠕变性能均有 严格的研究。本文着重对核级银铟镉控制棒的反应 机理和失效机理进行阐述。

西安诺博尔稀贵金属材料有限公司经过数年的 自主研发,实现了银铟镉合金材料的国产化,解决了 银铟镉三元合金熔炼过程中镉的挥发问题,及组织 的不均匀性问题^[2],各项性能指标均达到了国际水 平,对我国独立自主发展核电技术,和平利用核电资 源具有重大意义。

1 控制棒的工作机理

核裂变链式反应是核反应堆能够产生可用能源的基础。在核裂变过程中,一个 U-235 原子被一个入射中子撞击,裂变为两个较小的原子:氪 K-92 和钡 B-141;同时平均释放出 2.5 个新的中子。这些新产生的中子进而撞击更多的 U-235 原子,来保证核裂

收稿日期: 2019-06-27

作者简介:陈 吴(1979-),河北磁县人,硕士,高级工程师.主要从 事稀贵金属材料加工方面的工作.电话:02986096101, E-mail:1147415753@qq.com

变反应的顺利进行,伴随产生大量的能量。

核裂变反应的顺利进行与否,主要取决于可用 于下一阶段裂变反应的中子数量。控制棒作为一种 有效的中子吸收机械材料,可以控制核反应堆链式 裂变反应的速率。通过调整插入到堆芯材料的控制 棒的长度,来精确地控制倍增因子(multiplication factor)k。另外,控制棒能被用于迅速的改变核反应 堆的状态(运行或关闭核反应堆),当核反应堆遇见 紧急情况时,将控制棒完全插入堆芯能够关闭核反 应堆。

控制棒对核反应堆速率的控制功能取决于其 在核裂变链式反应中对中子的吸收能力,在选择控 制棒材料时,除了中子吸收截面,还有许多需要考 虑的因素;其中机械性能和成本是最重要的两个因 素。最常用的控制棒材料有铪,银,铟,镉及硼元素。

2 Ag-In-Cd 控制棒

在热能量体系中,Cd-113的中子吸收截面对外 界能量的依赖性很大。因此镉通常和银(Ag)和铟 (In)熔炼为一种具有优良力学性能和均匀吸收光谱 (uniform absorption spectrum)的三元合金。

银铟镉三元合金棒在水慢化反应堆中对中子 的吸收能力和铪接近,并广泛的应用于压水堆中, 这种合金易于制备,并且在压水堆中具有足够的强 度。银铟镉控制棒材料通常密封于不锈钢包壳管 中,再和锆合金导向管一起装配成组件,构成了压 水堆堆芯的控制组件(图 1)^[5-5]。

Ag-In-Cd 控制棒的工况温度区间为 300~ 400 ℃,使用过程中始终受到两端压紧弹簧的压应 力作用,导致 Ag-In-Cd 控制棒在使用过程中会发生 压缩蠕变行为,严重时甚至会出现堆内卡棒现象^[1]。 因此,核级 Ag-In-Cd 控制棒材料的力学性能、蠕变 性能对其在堆内的长期正常工作起决定性作用。

2.1 Ag-In-Cd 控制棒物理化学性能

Ag-In-Cd 三元合金的化学成分为 Ag80%、 In15%、Cd5%,其晶体结构为面心立方晶体结构,熔



(Ag.In.Cd) absorber alloy stainless steel cladding zircaloy guide tube

图 1 压水堆(PWR)中的控制组件 Fig.1 Control components in pressurized water reactor (PWR)

点为 875 ℃, Ag-In-Cd 中子吸收体不仅能够吸收热 中子, 并且能够吸收能量范围在 1.46~16.6 eV 的中 子^[7]。Ag-In-Cd 三元合金的物理化学性能见表 1。

表1 Ag-In-Cd三元合金的物理化学性能 Tab.1 Physical and chemical properties of Ag-In-Cd ternary alloy

ternary unog				
	性能名称	温度条件	数值	备注
	线性热膨胀系数	$20~{\sim}300~{\circ}{\rm C}$	23.26×10 ⁻⁶ /°C	
	比热容	低于 300 ℃	0.258 3 J/g∙ ℃	不随温度的改变
				反生变化
	杨氏模量	300 °C	6.2 GPa	随着温度的
				增长降低
	热扩散系数	300 °C	$0.308 \times 10^4 \text{m}^2/\text{s}$	随着温度的
				增加而增加
	电导率	300 °C	0.836 W/m・℃	随着温度的
				增加而增加

2.2 Ag-In-Cd 控制棒的压缩蠕变性能(compressive creep behavior)

核级 Ag-In-Cd 控制棒在应用过程中两端受到 端塞弹簧的压应力作用,为了避免控制棒由于蠕变 作用产生卡棒现象,国内外对 Ag-In-Cd 控制棒的蠕 变现象进行了相关研究。结论表明:在 300~400℃,压 应力范围为 12~24 MPa 的条件下,位错运动形成 的大量层错是 Ag-In-Cd 合金压缩蠕变的主要控制 机制(图 2),合金的压缩蠕变量和稳态压缩蠕变速 率随温度和压应力的升高而增大^[1]。



图 2 Ag-In-Cd 合金压缩蠕变后的 TEM 像 Fig.2 TEM images of Ag-In-Cd alloy after compression creep

2.3 Ag-In-Cd 控制棒的辐射膨胀机理

Ag-In-Cd 三元合金属面心立方固溶体,其再结 晶温度为 275 ℃,熔点为 875 ℃;控制棒在中子的 辐射下会放生肿胀,从而影响其寿命。在核反应堆 中,中子的浓度沿着控制棒的径向和轴向存在 浓度梯度。 通过对辐射后的 Ag-In-Cd 控制棒的显微组织 进行观察得知,黑色的组织从控制棒的中心向边部 呈现递增趋势,在边部甚至达到了 100%(图 3)。对 不同颜色组织进行 X-射线衍射分析得知,白色的相 为 Ag-In-Cd 面心立方晶体结构(Fcc);黑色的相为 Ag-In 或 Ag-Sn 两元合金ζ相,呈现密排六方晶体



图 3 辐射后 Ag-In-Cd 控制棒的金相照片 Fig.3 Microstructure of Ag-In-Cd control rod after radiation

结构(Hcp)。

中子的辐射使得 Ag-In-Cd 三元合金发生了如 下反应:Ag→Cd;In→Sn。所以 Ag-In-Cd 三元合金 最终变为 Ag-In-Cd-Sn 四元合金。后者 Sn 的出现, 使得原来的面心立方晶体结构(Fcc)达到固溶极限 后发生扩张从而衍变为密排六方晶体结构(Hcp)^[8]。

Ag-In-Cd 控制棒的辐射膨胀机理:①辐射诱导 Ag-In-Cd 三元合金面心立方(Fcc)晶格发生体积膨 胀; ②Ag-In-Cd-Sn 四元合金密排六方晶体结构 (Hcp)的产生。体积膨胀伴随着质量的增长,因此辐 射后的 Ag-In-Cd 控制棒密度变化不大。

2.4 Ag-In-Cd 控制棒的断裂机理

在压水堆中,团簇型控制棒组件(RCCAs)的端 部在燃料组件中受到强烈的辐射,导致控制棒产生 衰变,外径肿胀(图 4);控制棒的膨胀导致周向应力 增大,辐射使其轴向应力减小。同时外部包鞘管产 生晶粒间裂痕,最终导致机械断裂。晶间断裂(intergranular cracks)的原因是由辐射辅助机械断裂(I-AMC)所致。



图 4 经刷弹外径交通新膨胀随时间交化图 Fig.4 Diagram of radiation expansion of outer diameter of control rod with time

控制棒包鞘管的晶间断裂产生于管材内表面, 并且很小的应力就能引发;避免控制棒包鞘管晶间 断裂,延长控制棒组件寿命有以下方法:减小控制棒 材料底端部分的外径;增大包鞘管和控制棒材料之 间的间隙¹⁹。

2.5 Ag-In-Cd 控制棒的气溶胶形成机理

针对核反应堆堆芯熔化重大事故,国际上先后 建立了 LOFT、QUENCH、Phebus FP、CORA 等实验 模型,通过 ATHLET-CD、MELCOR、MAPP 及 SC-DAP/RELAP5 等事故分析程序预测事故进程及验 证缓解措施的有效性^[10]。

QUENCH、Phebus FP、CORA 等实验模型均对 堆芯发生重大事故后,控制棒的失效机理进行了研 究。对于法国辐射防护和核安全研究院(IRSN)建立 的 Phebus FP 实验模型,FPT-0 至 FPT-4 实验通过在 线和试验后的分析对燃料束的裂变产物释放动力学 及失效机理进行研究。结果表明:Ag-In-Cd 控制棒 的失效以 Cd 元素的挥发开始,随后残留的熔融态 控制棒会稳定的释放出 Ag、In、Cd 3 种元素,同时控 制棒和不锈钢包鞘管、锆合金导向管发生共熔反应 (eutectic interactions)^[11,12]。在 FPT-3 实验中,B4C 控 制棒的失效会挥发出 B 元素,同时进行衰变^[11,12]。

QUENCH-13 实验模型是第一个装备 Ag-In-Cd 控制棒的系统研究模型,它由 20 根电加热棒组成的 完整几何结构及一根置于中心位置的 Ag-In-Cd 中 子吸收体棒材组成^[13,14]如图 5。实验描述了控制棒失 效后,释放出气溶胶的粒度和浓度状态。同样在核 反应事故中,不锈钢包鞘管和锆合金导向管之间的 共熔反应会加速不锈钢包鞘管的熔解,从而导致控 制棒失效^[15]。控制棒失效后,气溶胶的释放开始于



图 5 QUENCH-13 实验模型中控制组件的排布方式及共熔 反应 Fig.5 QUENCH-13 experimental model presents the

configuration and eutectic reaction of the control components

1 415 K,发生于燃料棒温度最高的部分,随后温度 达到最高的 1 820 K,同时释放出大量的气溶胶直至 实验结束。Cd元素最先从控制棒中释放出来,其次 是 In 元素,最后是 Ag 元素。蒸发及随后的形核、凝 固是气源胶形成的两种机制,Ag-In-Cd 控制棒气源 胶的形成机制应该属于前者^[16,17]。

3 总结

核级 Ag-In-Cd 控制棒具有优良的中子吸收性能,易于制造并且价格低廉,因此被广泛应用于压 水堆中作为中子吸收体材料。目前,西安诺博尔稀 贵金属材料有限公司经过数年的自主研发,实现了 该材料的国产化,对我国独立自主发展核电技术, 和平利用核电资源有重大意义。

参考文献:

- [1] 肖红星,龙冲生,陈乐,等.反应堆控制棒材料 Ag-In-Cd 合金的 压缩蠕变行为[J]. 金属学报,2013,49(8):1012-1016.
- [2] 潘熊.功能材料[J].2006,3(6):38.
- [3] Sepold L, Lind T. AgInCd control rod failure in the QUENCH-13 bundle test. Annals of Nuclear Energy [J]. 36 (2009) 1349-1359.
- [4] Jose' Alejandro Castillo a,1, Juan Jose' Ortiz a, BWR control rod design using tabu search. Annals of Nuclear Energy [J]. 32 (2005) 741-754.
- [5] 刘英,张文,童坚.核级银铟镉合金中 Ag In Cd 的连续滴定[J]. 分析实验室,1999,18(6):67-70.
- [6] Dalmastri, B. Fizzotti, C. Lo Tenero, B. Com. Naz. Energ. NucL.[J]. 1971,70 (4).
- [7] Xue Shu-juan, Chen Yong, Qiu Shao-yu. Hedongli Gongcheng[J]. 2004, 25:522.
- [8] Bourgoin J, Couvreur F. journal of nuclear materials [J]. 1999,275: 296-304.
- [9] Matsuoka, Takanori; Yamaguchi, Youichirou; Yonezawa, Toshio et al. JSME International Journal[J]. 1999,42:438.
- [10] 徐金良,张大发,张龙飞.高压安全注射系统对压水堆全厂断电 事故的缓解能力分析[J]. 核动力工程,2010,31(1):74-78.
- [11] Gregoire A -C, Haste T. Annals of Nuclear Energy[J]. 2013, 61:63.
- [12] de Luze O; Haste T, Barrachin M. et al. Annals of Nuclear Energy[J]. 2013, 61:23.
- [13] Dubourg R, Austregesilo H, Bals C, et al. Progress in Nuclear Energy[J]. 2009, 52:97.
- [14] Sepold L, Heck M, Grosse M, et al.
- [15] Sepold L, Lind T, Csordas A. Pinter et al. Annals of Nuclear Energy[J]. 2009, 36:1349.
- [16] Lind, Terttaliisa; Csordas, Anna Pinter; Nagy, Imre et al. Journal of Nuclear Materials[J]. 2012, 397: 22.
- [17] Matsuoka T, Murakami K, Yonezawa T, et al. Proc. Int. Symp. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. -Water React. [C]. Japan: Miner. Met. Mater. Soc., Warrendale, Pa,1993:765.



《消失模铸造工艺学》

《消失模铸造工艺学》由化学工业出版社2019年5月20日出版发行。(书号: ISBN978-7-122-34175-4)

《消失模铸造工艺学》作者刘立中,历经三十多年现场实践经验的总结和理论的升华。全 书总结136个案例,选用1718帧彩色照片,撰写583千字创造性的提出了消失模铸造"三场理 论",详细解读在"流场、热场、负压场"理论指导下的"消失模铸造浇注系统设计原则", 提出了"借用型腔做浇道,极致简化浇注系统"新的理念,在国内外均属首创。奠定了消失模 铸造的理论基础,提出了消失模铸造研究与发展的方向。

定价: 498元

邮购咨询: 李巧凤 电话/传真: 029-83222071 微信: 13991824906