

CNIC-01813

SINRE-0117

高效慢化材料氢化锆的研制

尹昌耕

(中国核动力研究设计院,核燃料及材料国家级重点实验室,成都,610041)

摘 要

氢化锆作为一种新兴的屏蔽、慢化材料,由于 ZrH_x 的氢含量高和密度较低,可作为空间核反应堆的中子慢化材料。俄罗斯已将其作为一种新型高效的屏蔽和慢化材料进行研究;日本已将其应用于MUTSU核动力船压力容器顶部和主屏蔽体之间的空隙处,它可以在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 运行温度下保持良好的屏蔽效果。在我国研制的热离子核反应堆中子物理模拟实验样机中,固态氢化锆中子慢化剂圆盘是物理样机堆芯必不可少的部件,该材料部件的研制成功与否关系到整个热离子反应堆电源系统的发展。开展氢化锆慢化材料的研制不仅具有较高的研究和应用价值,而且具有较高的经济价值,市场应用前景广阔。中国核动力研究设计院已建立了完整的氢化装置及其检测系统,经过多年的研究实验,积累了大量金属锆及锆合金的氢化工艺的数据和经验,建立了一整套氢化锆工艺控制、成品检验的规程和相关企业标准。

关键词: 氢化锆 慢化 屏蔽

Development of Zirconium Hydride Highly Effective Moderator Materials

(In Chinese)

YIN Changgeng

(National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Material,
Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041)

ABSTRACT

The zirconium hydride with highly content of hydrogen and low density is new efficient moderator material for space nuclear power reactor. Russia has researched it to use as new highly moderator and radiation protection materials. Japanese has located it between the top of pressure vessel and the main protection as a shelter, the work temperature is reach to 220 °C. The zirconium hydride moderator blocks are main parts of space nuclear power reactor. Development of zirconium hydride moderator materials have strength research and apply value. Nuclear Power Research and Design Institute of China (NPIC) has set up the hydrogenation device and inspect systems, and accumulate a large of experience about zirconium hydride, also set up a strict system of QA and QC.

Key words: Zirconium hydride, Moderator, Radiation protection

前 言

氢化锆作为一种新兴的屏蔽、慢化材料,由于 ZrH_x 的氢含量高和密度较低,可作为空间核反应堆的中子慢化材料。此外,氢化锆使用温度可高达 $550\text{ }^\circ\text{C}$,在反应堆温度较高的中子泄漏区,用它作为中子慢化材料效果更好。俄罗斯已将其作为一种新型高效的屏蔽和慢化材料进行研究;日本已将其应用于 MUTSU 核动力船压力容器顶部和主屏蔽体之间的空隙处,它可以在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 运行温度下保持良好的屏蔽效果。

我国研制的热离子核反应堆中子物理模拟实验样机,是“十五”国防重点预研课题“军用核反应堆电源”的主要研究内容。堆芯是反应堆的核心,固态氢化锆中子慢化剂圆盘是物理样机堆芯必不可少的部件,该材料部件的研制成功与否关系到整个热离子反应堆电源系统的发展。

氢化锆因其较高的热稳定性、较高的氢浓度(见表 1)、低的中子截获面(见表 2)、良好的导热性,成为一种理想的空间反应堆用中子慢化剂材料。氢化锆慢化剂具有正的温度反应性效应,因此能减少反应堆燃料装载量、缩短启动时间,并使得反应堆能在较高温度(约 $650\text{ }^\circ\text{C}$)下工作而无须高压容器,对空间、远程飞机用微型反应堆能源有重要意义。

表 1 氢慢化剂材料含氢密度

材料	H 原子/ 10^{22} cm^3
液氢($-253\text{ }^\circ\text{C}$)	4.2
液体甲烷($-164\text{ }^\circ\text{C}$)	6.3
水($20\text{ }^\circ\text{C}$)	6.4
水($280\text{ }^\circ\text{C}$)	4.8
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$)	5.1
$\text{ZrH}_{1.8}$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$)	6.0
ZrH_2	7.2

表 2 锆物理性能

元素	密度/ (g/cm^3)	与铍的热中子截获面的对比	熔点/ $^\circ\text{C}$
Be	1.85	1.0	1 283
Mg	1.74	8.3	650
Zr	6.50	25.5	1 845
Nb	8.57	151.2	2 415

1 氢化锆材料研制及使用现状

TOPAZ-II 是前苏联在 20 世纪 70 年代研制的空间核反应堆动力系统。图 1 是其结构示意图,堆芯结构如图 2 所示。慢化剂圆盘均匀分布有 37 个垂直通孔。通孔中装入 TFE (热离子燃料元件),其中 3 个 TFE 并联连接,为 EM(电磁)泵提供 750 A , 0.35 V 的电能,以维持 1.3 kg/s 的冷却剂流速;其余 34 个 TFE 串联连接,为负载提供 6 kW , 27 V 的电能。所使用的慢化剂材料是整体氢化锆,其 $\text{H}/\text{Zr}=1.80$,氢化锆圆盘直径为 260 mm 。为利用俄罗斯在热离子堆方面的经验,美国政府购买了 TOPAZ-II 系统的热离子堆元件,并在新墨西哥州的 TSET(热离子系统评估测试)设备上进行测试。AFPL(空军 phillips 实验室)和新墨西哥热离子研究联盟对 TOPAZ-II 在稳态和瞬态运行状况下的安全和运行特性也进

行了深入的研究,期望测试结果应用于 NEPSTP(核电推动空间试验)计划。

美国在 1953 年开始 ROVER 计划研究,1960 年开始 NERVA 计划,两计划属 NTP(火箭核动力推动)内容。1989 年布什政府提出 SEI(宇宙探索)计划,目的在于在 21 世纪保持其宇航方面的领先地位,并使用月球环境考验过的系统进行火星旅行。SEI 联合组(美国宇航局和原子能委员会组成)和大多数专家都认为 NTP 是最好的动力方案。NERVA 系列反应堆概念是 SEI 计划的基准概念。SLIC(蜂窝状核动力火箭发动机)是 NERVA 系列发动机的核心,采用全新的核燃料设计方案,目的是减少核动力火箭发动机的重量,在不影响推动力的情况下简化堆芯设计。SLIC 有两种设计方案,即 IS-SLHC (Intermediate-Spectrum Square-Lattice Honeycomb) 和 M-SLHC (Moderated Square-Lattice Honeycomb)。M-SLHC 与 IS-SLHC 的主要区别是前者采用了氢化锆慢化剂。

M-SLHC 堆芯的概念设计示意图如图 3 所示。中子经慢化剂慢化,热中子谱可使²³⁵U 更容易裂变,从而使²³⁵U 装载量明显减少。与 IS-SLHC 相比,M-SLHC 的临界直径从 500 mm 降到 368 mm,²³⁵U 装

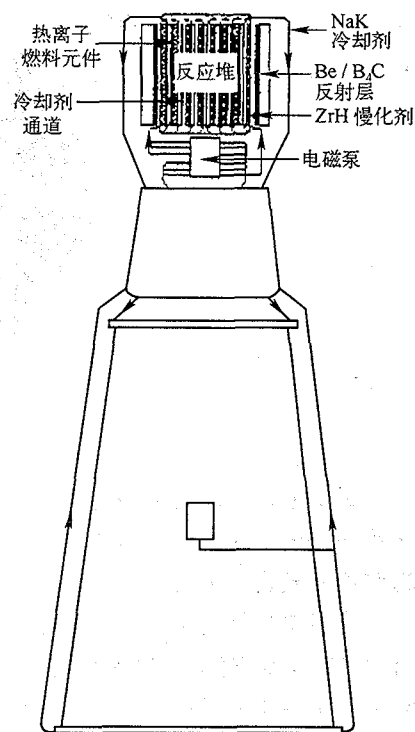


图 1 TOPAZ-II 空间核反应堆动力系统结构示意图

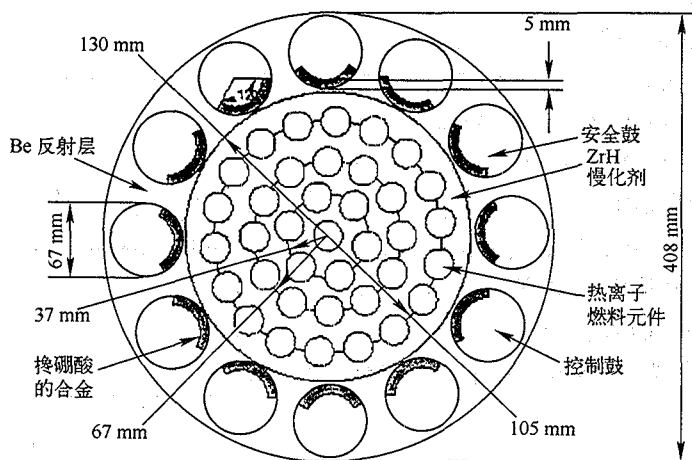


图 2 TOPAZ-II 堆芯结构示意图

载量从 92 kg 降到 9.2 kg。可见氢化锆慢化剂的重要作用(当然还有反射器设计方面的因素)。

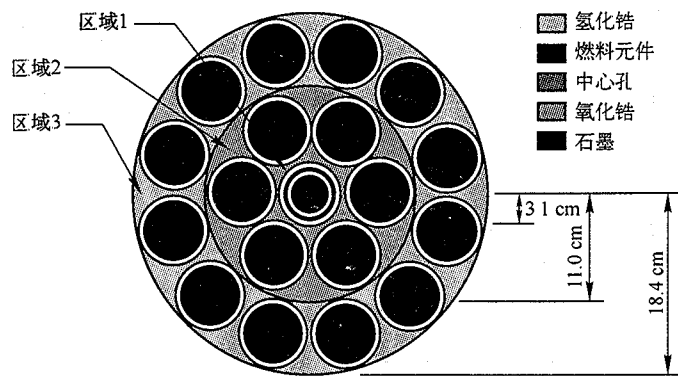


图3 M-SLHC设计示意图

制备氢化锆块材的方法主要有氢化锆粉末或锆粉压制成型进而氢化烧结和成型锆材氢化两种。由于粉末压制成型烧结的方法较难获得密度高的产品,因此目前国内外普遍采用成型锆材氢化的方法。

成型锆材氢化的特点是随氢含量增高,材料膨胀和裂纹将增加。由 Zr-H 二元平衡相图(见图4)知,随氢含量的增高相继出现 α 、 β 、 δ 和 ϵ 相产物以及相应的两相区。膨胀和脆裂的原因是各相的晶格常数不同,氢含量增加过程将产生两相区、相变应力和裂纹。因此,国内外研究的重点之一是裂纹的形成机理。前苏联在 20 世纪 70 年代已成功地研制出满足空间堆要求的氢化锆。TOPAZ-II 热离子空间堆使用的氢化锆的氢锆比为 1.80、直径为 260 mm。俄罗斯在防止氢化锆裂纹方面,主要采取退火和特殊加工的方法。其退火可能是在氢化过程中进行,一方面使氢分布均匀;另一方面使材料内部应力消除,氢化后表面存在裂纹,为此要留出氢化后的加工余量。

国外研究人员对向锆中添加合金元素钼、钽、铪、铌、硼、铬、镧、钴、硅、钒、氧、氮、钙、铍、镍和铀对裂纹的影响进行了研究,发现添加少量(1%~3%)铍、镍、铀或组合合金元素可使氢化锆的裂纹得到控制。

氢化锆中氢的均匀性问题,实际上是反应平衡的问题。国内外资料表明,在高温下氢化,氢的扩散受相变的影响;低温下氢化,能在晶粒表面生成氢化锆层,造成氢扩散的限速环节。

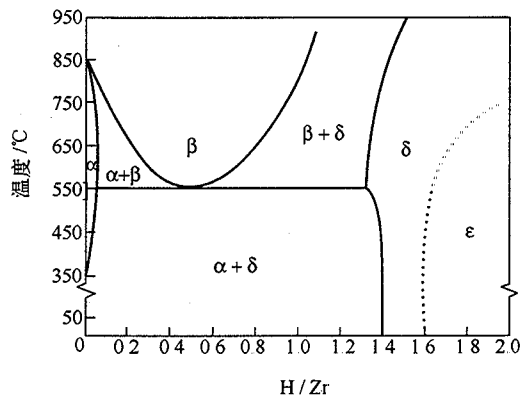


图4 Zr-H 温度组成相图

2 我国氢化锆材料的研制

2.1 工艺流程

由于氢化锆(H与Zr原子比 ≥ 1.80)制品硬度高、脆性强,加工难度大,应采取先熔炼浇铸出毛坯锭,然后渗氢,再精加工至要求尺寸的方法。工艺流程如图5所示。

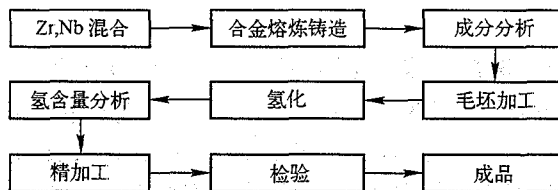


图5 工艺流程图

2.2 锆铌合金熔炼

锆铌合金熔炼工艺流程如图6所示。

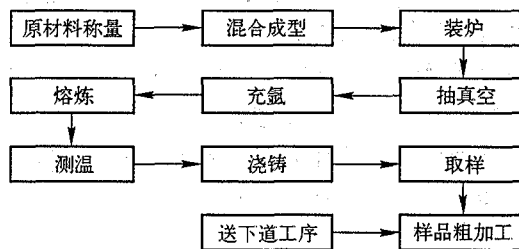


图6 锆铌合金熔炼工艺流程图

2.2.1 操作步骤

(1)按每炉总重量6 kg 配料,由于 Nb 是以粉末的形式加入的,考虑到 Nb 的烧损及氧化,Nb 按 1.1% 配入,其余为锆。分别计算重量,并称量配料。

(2)将海绵锆和铌粉混合放入模具中,在压机上压制成圆片状,便于放入坩埚中。

(3)将压制好的原料放入 25 kg 的真空感应炉坩埚中,并放置好铸造模具后,盖上炉盖。启动真空系统抽真空,当真空抽到 10^{-1} Pa 后,往感应炉内充入氩气至 -0.08 MPa。

(4)缓慢送电熔炼,待坩埚及炉料均匀受热后,逐步加大功率熔炼,直至炉料熔化。精炼 5~10 min 后,用 MR1SC 红外测温仪(量程 1 000~3 000 °C)测温。当温度在 2 020~2 060°C 的范围时,进行浇铸。

(5)待铸件冷却至室温后取出,用车床车掉外皮,取车削样品送分析。

(6)分析结果满足技术条件要求后,将铸件加工成样品的毛坯件送给下道工序。

2.2.2 分析结果

分析结果列于表 3。

表 3 ZrNb 合金成分分析

样品编号	测试项目	测试结果/%
ZrNb-1	Nb	0.945
	C	0.58

2.3 锆铌合金的氢化

2.3.1 氢化方法

将试样在氢化炉中先抽真空,真空度优于 1×10^{-2} Pa,然后加热至 880°C 并通入纯化了的氢气,对试样慢速渗氢,控制其氢气流量为 0.1 L/min ,直至系统氢压达 0.28 MPa 。试样在此温度、氢压条件下达到吸氢饱和,然后按照 20°C/h 的慢速降温程序,直到 600°C 终止降温,以便试样在降温过程仍然能继续吸氢,最终达到饱和。根据锆氢二元体系的H与Zr原子比与温度和压力的关系曲线可以判定,当温度降至 600°C 时,在 0.28 MPa 氢压条件下,H与Zr原子比可达到 1.80 以上,整个氢化周期约需 48 h 。厚度为 10 mm 的试样,氢化后,未开裂,外观质量良好。

2.3.2 H/Zr 原子比的计算

本次试样计算方法采用称重法即采用精密天平称量氢化前后试样的质量,按照H/Zr原子比的计算公式进行计算,其计算公式为:

$$\text{H/Zr} = 9\,050.5(M_2 - M_1) / [M_1(100 - W_{\text{Nb}}\% - 8.595 W_{\text{C}}\%)]$$

式中: M_1 和 M_2 ——分别为氢化前、后样品质量;

$W_{\text{Nb}}\%$ 和 $W_{\text{C}}\%$ ——分别为含铌锆合金中铌和碳的质量分数。

本次试样由上式计算得到的H/Zr原子比为 1.92 。

2.3.3 金相观察和X射线衍射分析

取一块相同成分的跟随试样(同一氢化条件)进行金相观察和X射线衍射分析。X射线衍射分析结果(见图7)表明,衍射谱线与H与Zr原子比为 1.95 的标准谱线符合较好。试样中铌成分的组织形态有待进一步分析研究。金相检查的照片(见图8和图9)中可以清晰地看到氢化锆晶粒内呈平行条带状形貌特征,碳化锆呈颗粒状,与过去所取得的高氢含量的结构特征十分相似。

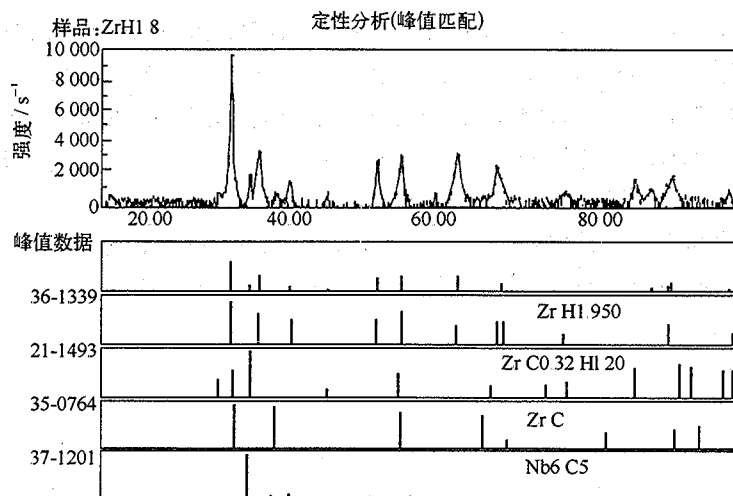


图7 ZrH X射线衍射分析结果



图8 含铌氢化锆显微组织照片, H/Zr=1.91

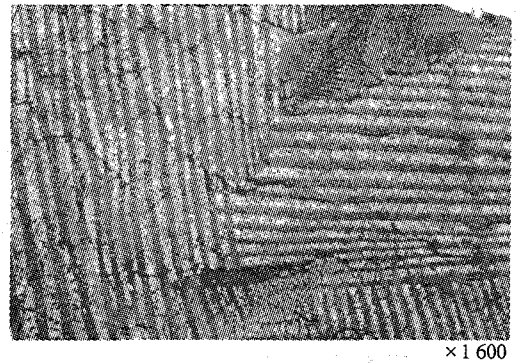


图9 H/Zr=1.91ε相晶粒显微组织照片

2.4 氢化锆的精加工

2.4.1 电火花加工原理

电火花线切割是利用放电腐蚀,在加工区产生高温将工件烧掉来完成加工的。它的最大优点是无切削力、而且不受工件硬度的影响。由于电火花线切割是采用数控技术来完成加工的,所以加工精度较高,定位精度一般可达 0.02 mm。

2.4.2 加工工艺

将氢化锆工件装入专用夹具,用电火花线切割完成工件的厚度、外径、7-φ20 孔的加工,然后在研磨工具上进行研磨消除线切割加工纹路以达到所要求的技术条件。由于仅通过一次装夹既可完成外圆(φ100)和 7 个 φ20 孔的加工,所以工件的位置精度很高,完全满足氢化锆的尺寸公差加工要求。

3 结 论

综上所述,氢化锆作为一种新兴的屏蔽、慢化材料,由于 ZrH_x 的氢含量高和密度较低,可作为空间核反应堆的中子慢化材料。此外,氢化锆使用温度可高达 550 °C,在反应堆温度较高的中子泄漏区,用它作中子慢化材料效果更好。开展氢化锆慢化材料的研制不仅具有较高的研究和应用价值,而且具有较高的经济价值,市场应用前景广阔。中国核动力研究设计院已建立了完整的氢化装置及其检测系统,经过多年的研究实验,积累了大量金属锆及锆合金的氢化工艺的数据和经验,建立了一整套氢化锆工艺控制、成品检验的规程和相关企业标准。开展了 Zr-B 合金的熔炼,并加以氢化, H 与 Zr 原子比达到了 1.92。