

文章编号: 1004 - 0609(2006)09 - 1481 - 05

碳化硼屏蔽吸收芯块的研制及其在快堆中的性能考核^①

王零森

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 用碳热还原法制取高化学剂量的 B₄C 细粉, 细粉经气流粉碎制得微米级 B₄C 粉末。经致密化工艺得到碳化硼屏蔽吸收芯块。芯块达到了中国实验快中子反应堆(CEFR)的技术要求。碳化硼芯块在快堆中经过 383 有效天的考核, 快中子通量达 $3.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ (中子能量 $E > 1.602 \times 10^{-14} \text{ J}$, 即 $> 0.1 \text{ MeV}$), 证明其具有高的辐照稳定性, 符合使用要求, 可以在 CEFR 堆中使用。

关键词: 碳化硼; 快中子反应堆; 中子吸收材料

中图分类号: TG 142; TF 123; TF 125.3

文献标识码: A

Preparation of boron carbide pellets and testing in fast breeder reactor

WANG Ling-sen

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The boron carbide pellets were manufactured using fine powder which is fabricated by carbon reducing boron oxide and then by air flow attrition. The pellets satisfy the requirements of fast breeder reactor technical specifications. The pellets were tested in fast breeder reactor for 383 effective days, the fast neutron flux reached $3.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 1.602 \times 10^{-14} \text{ J}$, i. e. $> 0.1 \text{ MeV}$). The results show that the irradiation stability of the pellets is very good and all the other irradiation properties meet the needs for CEFR. It means that the pellets developed can be used in fast breeder reactor.

Key words: boron carbide; neutron capture materials; fast breeder reactor

能源一直是困扰各国并引起国际争端的重要问题之一。随着石油、煤等自然资源的日益匮乏, 核能已成为重要的清洁能源, 各国竞相发展。1980 年美国核电就率先超过油电。1985 年比利时的核电已超过总发电量的 50%。现在核电接近或超过 50% 的国家有法国(72.8%)、日本(50%)、乌克兰(46.8%)等。1997 年全世界核电已占总发电量的 17%。美国有核电站 104 座, 核电占总发电量的 20%~30%^[1]。然而, 现在核电堆都是热中子堆, 天然铀能的利用率约为 1%。1 t 铀只相当于 9 250 t 石油或 13 750 t 标准煤。已探明的铀储量十分有限,

资源浪费严重。快中子的能量大于 $1.602 \times 10^{-14} \text{ J}$, 为热中子能量的数十万倍。中子反应堆(快堆)的铀能利用率高达 70% 以上, 1 t 铀在快堆中相当于 8.88 万 t 石油或 132 万 t 标准煤。能量利用率比热中子堆提高 96 倍以上。而且, 快堆可以利用天然铀浓缩后的废弃物——贫铀, 而贫铀是所有核国家最难处理的核废料之一。快堆技术要求高, 只有法、俄、美等少数发达国家掌握。我国的实验快堆(CEFR)已进入施工阶段^[2]。

碳化硼中子俘获截面高, 没有二次辐射污染, 价格低廉, 是常用的中子吸收材料。据统计, 1965

① 基金项目: 中国实验快中子反应堆国家重点工程资助项目(CEFR-2002-002)

收稿日期: 2006-03-22; 修订日期: 2006-06-28

通讯作者: 王零森, 教授; 电话: 0731-8879235

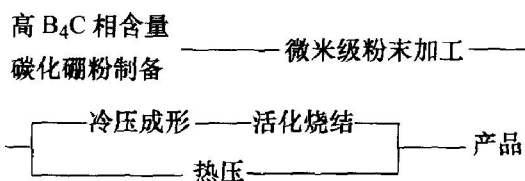
年前公布的 83 个动力堆中使用碳化硼作控制材料的有 43 个, 大于 50%; 1971 年前建立的 282 个动力堆中有 123 个使用碳化硼, 约为 43.6%^[3]。

如果说碳化硼是热堆的主要控制材料之一, 对快堆来说, 因其吸收能谱宽, 就几乎成了惟一的选择。

我国一直在进行热堆用碳化硼的研究。1965 年生产的控制芯块在 801 堆中运行 18 年, 中子积分通量达 $1 \times 10^{22} / \text{cm}^2$, “黑度”仍没有降低; 经过千次以上落棒的热震和机械振动, 芯块没有破裂; $^{10}\text{B}(n, \alpha)\text{Li}$ 反应所产生的氦没有使铝包壳损坏^[3]。已有的成果为研制快屏蔽堆芯块提供了技术基础。

1 材料研制

材料制备的技术路线如下。实验方法见文献 [4, 9, 10, 14]。



1.1 高 B₄C 相含量微米级碳化硼粉的研制

采用硼酐碳热还原法制得高化学剂量 B₄C 粉, 研究了普通滚动球磨、振动球磨、搅拌球磨和气流粉碎等多种粉碎工艺制取 B₄C 细粉^[4-8]。实验结果如图 1 所示。从图看出: 搅拌球磨和气流粉碎都能制得粒度小于 1 μm 的 B₄C 粉。然而, 搅拌球磨由于球与球、球与筒的强力磨损引入大量杂质。去除这些杂质将使成本上升, 且影响产品质量。气流粉碎是粉末粒子在气流作用下自撞击而达到粉碎的目的, 没有研磨体, 不会引入另外的杂质, 且可连续作业, 生产率高。气流粉碎粉的典型化学成分和平均粒度列如表 1。

1.2 成形剂的选择

研究了葡萄糖(A)、酚醛树脂(B)、硬酯酸

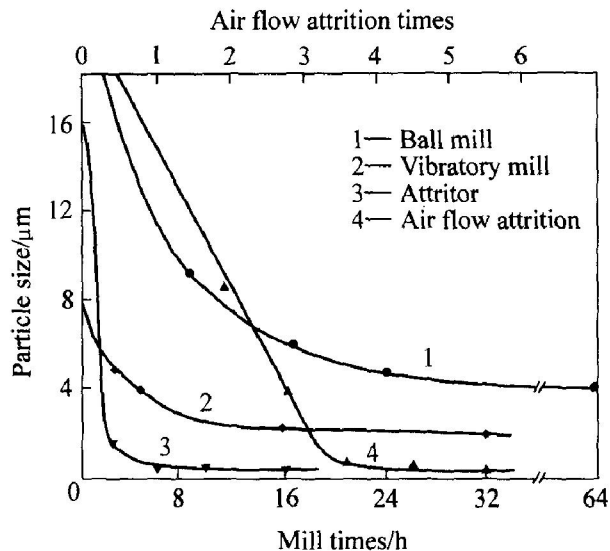


图 1 各种球磨工艺粉碎效果的对比
Fig. 1 Comparison of comminution efficiencies between various mills

(C) 和酚醛树脂加硬酯酸(D) 4 种成形剂对 B₄C 冷压成形的影响^[9]。实验结果如图 2 所示。从图看出, 葡萄糖可获得最大密度。因为成形剂将起双重的作用: 一是有利于烧结坯密度的提高; 二是引入的碳起到了烧结活化剂的作用, 所以在最终实验中要获得较高的烧结坯密度, 选择合适的成形剂非常重要。

1.3 掺碳活化烧结

碳化硼是一类极难烧结的物质。纯碳化硼粉在高达 2 240 °C 的温度下也只能烧得 75% ~ 80% 的密度^[9]。这一密度不能满足快堆的使用要求。寻求活化途径制取高密度制品一直是碳化硼材料研究的重要问题之一^[10-13]。快堆的重要要求之一是在保证强度、晶粒度的前提下, 要求有一定的孔隙度, 以便 $^{10}\text{B}(n, \alpha)\text{Li}$ 反应所产生的氦气有贮存空间, 减小芯块的辐照损伤。以葡萄糖为掺碳活化剂, 掺碳量 3%, 用比表面积为 $1.23 \text{ m}^2 / \text{g}$ (d_{BET} 为 $2.43 \mu\text{m}$) 细粉制得了 82% ($2.06 \text{ g} / \text{cm}^3$) 密度的 B₄C 芯块, 高于同等条件下的文献报导值, 符合快堆要求, 实验结果如图 3 所示。

表 1 气流粉碎粉的典型化学成分和平均粒度

Table 1 Typical chemical composition and mean particle size of air flow attrition powder

Typical chemical composition/ %				Light turbidimetry particle size, $d_{50} / \mu\text{m}$		
B_v	B_{Free}	C_{Free}	$B_{\text{Total}} + C_{\text{Total}}$	4 times	5 times	6 times*
76.5~ 81.0	≤0.5	≤0.7	≥98.0	0.6	0.5	0.46

* —Times of air flow attrition

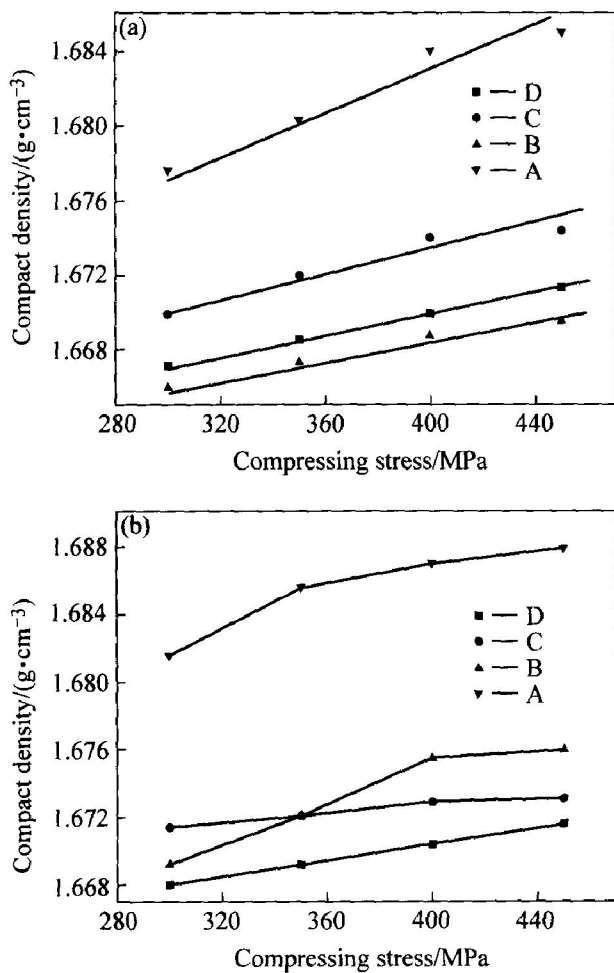


图 2 不同成形剂对压坯密度的影响

Fig. 2 Influence of different pressing additives on compact density
(a) —Equivalent additives for 2% C;
(b) —Equivalent additives for 4% C

2 B₄C 芯块性能研究

碳化硼材料的力学、物理性能与密度、孔隙分布、晶粒度等一系列因素有关, 而这些性能影响着它的核性能^[14, 15]。研制成功的产品平均晶粒度为 10~ 15 μm, 主要物理、力学性能(抗弯强度 σ_b , 抗

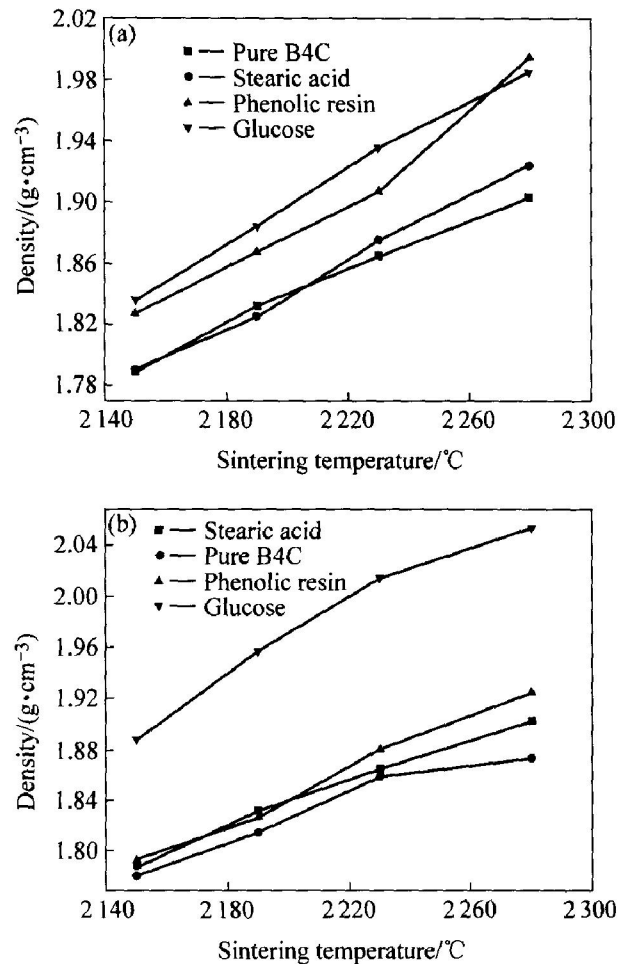


图 3 不同掺碳剂对烧结密度的影响

Fig. 3 Influence of different activator on sintered density of B₄C
(a) —Activator 2% C; (b) —Activator 3% C

压强度 σ_c , 弹性模量 E , 泊松比 ν 导热率 λ 膨胀系数 α) 如表 2 所列。

3 B₄C 芯块在快堆中的考核

在批量产品中随机抽取 40 块芯块装配成元件, 包壳为 0Cr17Ni12MoTi 钢, 壁厚 1 mm, 柱总高

表 2 B₄C 芯块的主要物理、力学性能

Table 2 Main physical and mechanical properties of B₄C pellets

Temperature/ °C	σ_b / MPa	σ_c / MPa	E / GPa	ν	λ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	α / 10 ⁶ °C ⁻¹
20	247.8	> 1 250.7	290.4	0.16	17	
200	226.3	906.0			14	3.37
400	226.5	441.3			13	4.30
600	247.5	564.5			11.8	4.80
800					10.5	5.41
1 000						5.90

(800 ± 2) mm。元件在堆内经过 383 有效天的辐照, 达到最大中子通量 $3.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 1.602 \times 10^{-14} \text{ J}$), 截面 ^{10}B 平均燃耗 (8.8 ± 1.1)% ~ (10.2 ± 1.1)%。结果表明:

1) 辐照后芯块保持原形状的完整性和几何尺寸, 直径和高度变化 0.6% ~ 1.4% (图 4), 密度保持原有水平(图 5), 侧表面均匀和初始状态没有差别;

2) 芯块和包壳间隙得以保持, 和初始值 1.0 mm 相比, 辐照后不小于 0.8 mm;

3) 芯块直径最大肿胀 < 1.4% (图 4), 体积肿胀 < 4.2%, 最低相应值为 0.6% 和 1.8%;

4) 辐照过的芯块在 1250 °C 退火, 累积氦释放 < 0.2 cm³/g B₄C (图 6)。

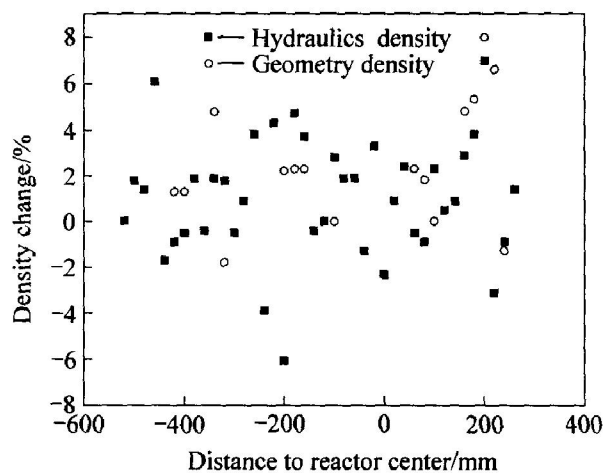


图 5 辐照后 B₄C 芯块密度的变化

Fig. 5 Density changes of B₄C pellets after irradiation testing

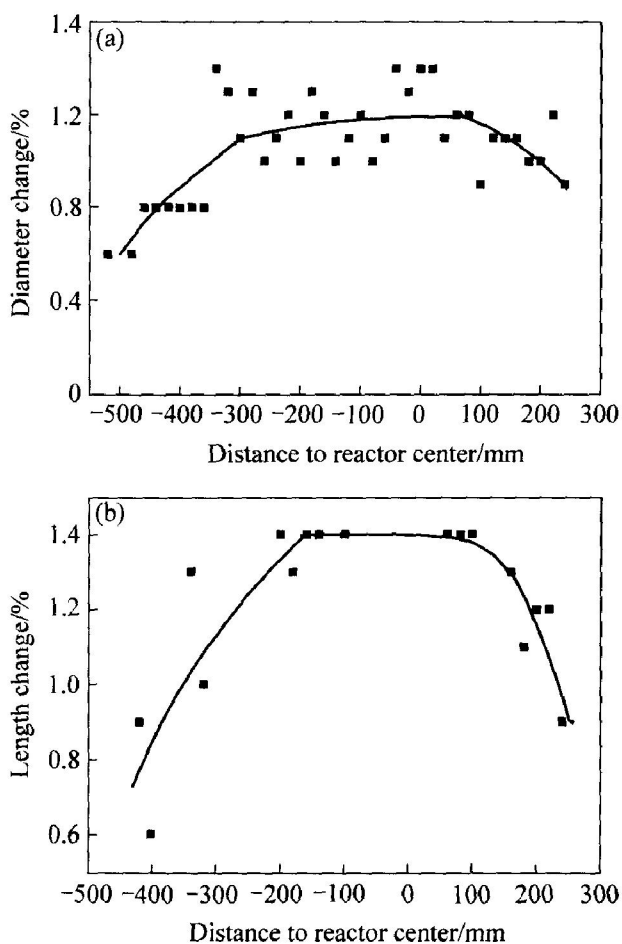


图 4 碳化硼芯块辐照后直径(a)和高度(b)的变化

Fig. 4 Diameter(a) and length(b) changes of boron carbide pellets after irradiation testing

4 结论

所研制的碳化硼芯块在达到快中子堆的辐照参数下表现出高的辐照稳定性, 可以在 CEFR 快堆中使用。

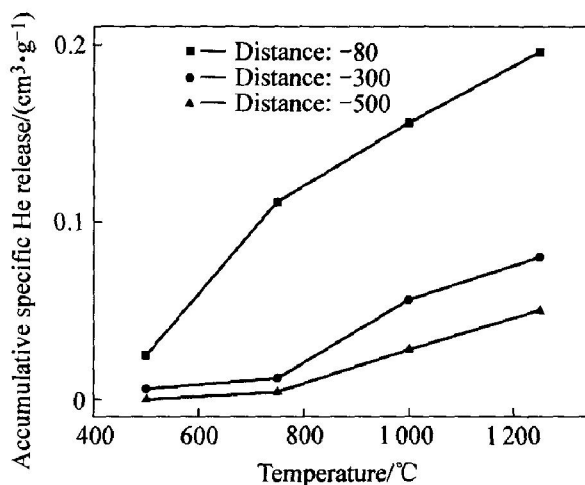


图 6 氦累积释放率和堆内温度的关系

Fig. 6 Relationship between accumulative He release and temperature in reactor

REFERENCES

[1] 王零森, 吴芳, 樊毅, 等. 快中子堆用碳化硼材料的成分和性能设计[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999, 4(2): 105 - 112.
WANG Ling-sen, WU Fang, FAN Yi, et al. Components and properties design of boron carbide material for fast breeder reactors[J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 1999, 4(2): 105 - 112.

[2] 徐铎. 我国的快堆技术发展和实验快堆[J]. 核动力工程, 2000, 21(1): 34 - 38.
XU Mi. Development of fast breeder reactor and experiment and experiment fast reactor in China[J]. Nuclear Power Engineering, 2000, 21(1): 34 - 38.

- [3] 王零森, 方寅初, 吴芳, 等. 碳化硼在吸收材料中的地位及其与核应用有关的基本性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2000, 5(2): 113 - 120.
WANG Ling-sen, FANG Ying-chu, WU Fang, et al. The position of boron carbide in neutron absorbing materials and its properties relation to nuclear applications [J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 2000, 5(2): 113 - 120.
- [4] 张兆森, 王零森, 方寅初, 等. 高 B₄C 相含量碳化硼粉制备及其气流粉碎[J]. 非金属矿, 2001, 24(4): 47 - 49.
ZHANG Zhao-sen, WANG Ling-sen, FANG Ying-chu. A study on properties of high B₄C phase content and its air flow attrition [J]. Non-Metallic Mines, 2001, 24(4): 47 - 49.
- [5] 王零森, 方寅初, 尹邦跃. 碳化硼粉气流粉碎机理[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 574 - 578.
WANG Ling-sen, FANG Ying-chu, YIN Bang-yao. Mechanism of air flow attrition of boron carbide powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 574 - 578.
- [6] 王零森, 边立刚, 尹邦跃, 等. B₄C 粉末的气流粉碎及烧结[J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(5): 503 - 506.
WANG Ling-sen, BIAN Li-gang, YIN Bang-yao, et al. Jet milling and sintering of B₄C powders [J]. J Cent South Univ Technol, 2001, 32(5): 503 - 506.
- [7] 尹邦跃, 王零森, 边立刚, 等. B₄C 粉末的滚动球磨、振动球磨和气流粉碎[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(6): 361 - 364.
YIN Bang-yue, WANG Ling-sen, BIAN Li-gang, et al. Ball milling, vibratory and jet milling of boron carbide powders [J]. P/M Technology, 2001, 19(6): 361 - 364.
- [8] 尹邦跃, 王零森. 气流粉碎 B₄C 粉末的掺碳活化烧结研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 633 - 637.
YIN Bang-yue, WANG Ling-sen. Carbon doping activated sintering of B₄C powders obtained by jet milling [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(3): 633 - 637.
- [9] 王零森, 尹邦跃, 方寅初. 成形剂对碳化硼压坯密度和烧结密度的影响[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(4): 377 - 379.
WANG Ling-sen, YIN Bang-yao, FANG Ying-chu. The influence of pressing additives on the green density and its sintered density of boron carbide [J]. J Cent South Univ Technol, 2002, 33(4): 377 - 379.
- [10] 王零森, 杨义兵, 张金生, 等. 掺碳碳化硼活化烧结及其动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 37 - 42.
WANG Ling-sen, YANG Yi-bing, ZHANG Jin-sheng, et al. Activated sintering kinetics of boron carbide with carbon as activator [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 37 - 42.
- [11] 尹邦跃, 王零森, 方寅初. 纯 B₄C 和掺碳 B₄C 的烧结机制[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 68 - 71.
YIN Bang-yue, WANG Ling-sen, FANG Ying-chu. Sintering mechanism of pure and carbon-doped boron carbide [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(1): 68 - 71.
- [12] 王零森, 尹邦跃, 方寅初. 用掺碳活化烧结技术制取碳化硼材料[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1210 - 1213.
WANG Ling-sen, YIN Bang-yue, FANG Ying-chu. Boron carbide material fabricated by carbon-doping activated sintering [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1210 - 1213.
- [13] 尹邦跃, 王零森, 方寅初. B₄C 超细粉末的制备及烧结[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 344 - 347.
YIN Bang-yue, WANG Ling-sen, FANG Ying-chu. Preparation and sintering of ultrafine B₄C powders [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(2): 344 - 347.
- [14] 王零森. 热压碳化硼导热率和膨胀系数[J]. 中南工业大学学报, 2003, 34(2): 111 - 113.
WANG Ling-sen. The thermal conductivity and thermal expansion coefficient for hot-pressed boron carbide [J]. J Cent South Univ Technol, 2003, 34(2): 111 - 113.
- [15] 王零森. 热压多孔碳化硼的力学性能及其影响因素[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(6): 597 - 599.
WANG Ling-sen. Mechanical properties and influence of hot-pressed porous boron carbide [J]. J Cent South Univ Technol, 2002, 33(6): 597 - 599.

(编辑 何学锋)