

'96

核材料会议文集

HECAILIAO HUIYI WENJI

中国核学会核材料专业委员会

48

原子能出版社

1996

核材料会议文集

中国核学会核材料专业委员会

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

1996核材料会议文集/王翰飞等著. -北京:原子能出版社,1997.12

ISBN 7-5022-1785-1

I. 19… II. 王… III. 核材料-学术会议-文集 IV. TL-28-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 24891 号

内 容 简 介

本文集是一九九六年九月于四川宜宾召开的中国核学会核材料专业委员会学术交流会论文的一部分,共计 38 篇。主要内容包括,核燃料元件和结构材料的制造工艺研究、辐照性能研究,以及有关实验技术研究等方面的内容。

本文集可供核材料研究、试制和使用,以及核工程设计,核能研究等部门的工程技术人员参阅,亦可供大专院校有关专业的师生参考。

1996 核材料会议文集

王翰飞等著

©原子能出版社,1997

原子能出版社出版发行

责任编辑:孙凤春

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

北京文联印刷厂印刷 新华书店经销

开本 787×1092mm 1/16·印张 12 字数 270 千字

1998 年 2 月北京第一版·1998 年 2 月北京第一次印刷

印数:1—350

定价:12.80 元

目 录

1. 压水堆用二氧化铀燃料芯块的制造实践	伍志明 彭青山(1)
2. HTR-10 球形燃料元件基体材料研究	邱学良 贺俊等(5)
3. 燃料棒脉冲 TIG 焊接工艺	任德芳 张文水等(10)
4. CVD 法制备高温堆耐氧化燃料元件的热力学研究	朱庆山 邱学良等(15)
5. AFA-2G 17×17 燃料组件骨架制造工艺研究	罗先典(19)
6. AFA17×17 燃料棒电子束焊接工艺	郭旭林(23)
7. 泥浆-凝胶法制备石墨材料抗氧化梯度膜的工艺研究	朱庆山 邱学良等(27)
8. 17×17 定位格架焊接及质量控制	夏成烈(31)
9. CEFR 燃料及燃料芯块的主要特征	谢光善 张汝娴(36)
10. 高温气冷堆包覆燃料颗粒尺寸的光电测长法	张秉忠 朱钧国等(39)
11. U-2.3Nb 合金在不同环境条件下的拉伸性能	许彭栓 邱志聪等(42)
12. SEM 及能谱分析在铀铌合金研制中的应用	郎定木 何立峰等(48)
13. 铀及铀-2.3 铌合金的俄歇电子能谱研究	刘柯钊 柏朝茂等(53)
14. 聚变能开发与聚变堆材料研究	钱家溥(58)
15. 用氚自显影技术研究氢在不锈钢焊缝中的分布	郎定木 倪然夫等(64)
16. 加载技术在锂同位素质谱分析上的应用研究	魏兴俭 赵忠刚等(68)
17. 快堆控制棒吸收体材料的研制	张汝娴 谢光善等(74)
18. 核电站压力容器钢的晶粒度与脆性转变温度的定量关系	徐远超 贾学军(78)
19. Cu-Al25 合金离子辐照损伤微观结构研究	黎晶 徐辉(82)
20. 退火温度对 Zr 合金使用性能影响	杨继材 任菊艳等(86)
21. 热处理对 U-10%Zr 合金组织结构的影响	谢国强 李文焱等(89)
22. 退火制度对含铌锆合金腐蚀性能的影响	刘建章 朱梅生等(96)
23. PWR 燃料元件包壳深燃耗下水侧腐蚀堆外模拟试验装置	孙源珍 王辉等(101)
24. 改进型 Zr-4 合金的腐蚀性能研究	李佩志 邱军等(105)
25. PWR 安全壳内设备用 7650 聚氨酯涂层系统的应用筛选确定	王月华(109)
26. 八〇一堆一回路管道裂纹成因及扩展规律研究	于忠良 乔桂香等(112)
27. 1RRA018VP 脉冲管焊缝开裂原因分析	向德光 褚凤敏等(124)
28. 蒸汽发生器传热管与管支撑板之间的缝隙浓集	胡石林 刘淑敏等(131)
29. 水冷堆核电站主要设备材料的环境失效	张伟国(134)
30. 核燃料组件及相关组件用材料制造过程的质量控制	蔡靖宇(142)
31. 秦山核电站 3×3—2 加深考验小组件热室内再组装、解体及非破坏检验	冉木子 李秀茗等(145)

32. 消除 UO_2 芯块中放射性衰变子体干扰的燃料棒 ^{235}U 丰度检测系统 朱国胜 宋磊(150)
33. 对图象仪测量二氧化铀芯块气孔分析方法准确性的评估 邱笛之 彭海青(153)
34. 可燃废物中铀含量无损测定研究 苏培源 李洋等(157)
35. 微机在核燃料棒芯块间隙和空腔长度无损检测中的应用 宋磊 朱国胜等(161)
36. 微机在核燃料棒数据跟踪中的应用 黄小锋(163)
37. 混合粉末物料均匀性的一种检验方法 吴润先 王炳昆等(166)
38. 纵向电场在非金属材料中对离子渗透率的影响 倪观栋 刘翔(171)

压水堆用二氧化铀燃料芯块的制造实践

伍志明 彭青山

(宜宾核燃料元件厂,四川)

摘 要 叙述了宜宾核燃料元件厂核元件生产线改造后为大亚湾核电站提供的前 3 个换料 UO_2 芯块制造情况。对芯块生产中遇到的某些工艺技术问题进行了讨论。

前 言

核电作为一种清洁、安全和经济的能源,已经在世界许多国家和地区的能源结构中占有极其重要的地位。秦山和大亚湾两座核电站的并网发电和安全运行,既改变了核能在公众中的形象,也为我国蓬勃发展的东南沿海经济和香港居民的生活带来了实惠。

面对着我国核电发展的大好形势,宜宾核燃料元件厂在建成为秦山核电站提供燃料的元件生产线并提供首炉燃料组件以后,不失时机地改扩建了这条核电元件生产线,部分引进了法国法马通公司核燃料组件制造技术,装备了具有世界水平的主要制造设备与分析仪器。1993 年底,经过改造后的核元件生产线通过了法国专家的工程最终评价。1994 年 4 月又相继完成了几十项工艺合格性鉴定和 6 项产品合格性鉴定,并正式投入了为大亚湾核电站 $2 \times 990 \text{ MW}$ 商用压水堆的换料生产。

1994 年中期,宜宾核燃料元件厂为大亚湾 2 号堆进行了第 1 次换料(U2R1)芯块生产。1995 年完成了 U2R2 , U1R2 芯块制造任务。1996 年 4 月到 8 月, U1R3 和 U2R3 的芯块制造也已完成。已经入堆的燃料组件正在安全运行。大型压水堆核燃料国产化的成功,在我国核燃料制造和核电发展史上写下了光辉的篇章。

1 大型压水堆对 UO_2 芯块的主要要求

大亚湾 900 MW 压水堆用的 UO_2 芯块为一种双面倒角加碟形的圆柱体。其几何形状和尺寸要求非常严格:直径偏差不超过 $\pm 0.01 \text{ mm}$,倒角和碟形的个别值如果略超出限值,也必须保证其计算的空腔体积在规定的范围内。

对芯块的技术要求^[1],除了几何形状和尺寸外,还有

- (1) 化学成分。包括同位素成分,铀含量, O/U , 杂质元素和气体含量。
- (2) 热稳定性。
- (3) 密度。技术条件规定芯块密度为理论密度($T. D.$)的 $(95 \pm 1.5)\%$,但对每个富集区的平均几何密度值仅为 $(95 \pm 0.5)\% T. D.$ 。
- (4) 表面状况。包括粗糙度和各种类型的缺陷。

2 UO_2 芯块制造工艺概述

2.1 UO_2 芯块制造用的粉末

制造芯块用的 UO_2 粉末来自化工车间,它是由 ADU 工艺获得的。ADU 又称重铀酸铵,在回转炉内 H_2 气氛下焙烧以后,先分解成 U_3O_8 ,继而还原成 UO_2 。

制备重铀酸铵可以用 UF_6 , 也可以用废品芯块和含 UO_2 的渣、泥重新溶解得到的硝酸铀酰 $[UO_2(NO_3)_2]$ 。前者, 我们习惯上称为正料 (Virgin), 后者称为返料 (Recycle)。不论正料还是返料 UO_2 粉末, 其基体密度必须大于 96.5% T.D., 并且有好的压制性。

此外, 在高烧结性的 UO_2 粉末中还需添加 U_3O_8 和有机造孔剂草酸铵 (A.O.) 粉末。

2.2 UO_2 芯块制造工艺

UO_2 芯块制造工艺的主要过程包括:

(1) 混料。为了使 UO_2 , U_3O_8 和草酸铵 (A.O.) 混合均匀, 采用一种高效轨道螺旋混料器, 将物料分层加入, 进行间歇式作业, 并有 N_2 保护。

(2) 制粒。采用干式制粒法。其过程包括预压、制粒和球化。

(3) 成型。成型是芯块制造的关键工序。它不但要保证生坯密度在规定的范围内, 还要保证生坯几何尺寸和形状。

(4) 烧结。烧结是芯块制造的又一关键工序, 采用高温推舟炉, 烧结温度大于 1700 °C。

(5) 磨削。磨削的目的是保证芯块外圆尺寸符合严格的公差限。

3 结果和讨论

3.1 前 3 个换料 UO_2 芯块质量情况^[2,3]

U2R1 共 48 个子批 (只有正料) 和 U2R2/U1R2 共 97 个子批正、返料 UO_2 芯块质量数据统计结果见表 1。表 1 表明, 为大亚湾核电厂生产的前 3 个换料芯块的水平, 全部满足并优于技术条件规定范围。

表 1 前 3 个换料 UO_2 芯块质量情况*

项目	技术条件 规定值	U2R1 (只有正料)		U1R2/U2R2			
		X	s	R 压机		C 压机	
				X	s	X	s
几何密度 %T.D.	95±0.5** 正料	95.16	0.21	95.09	0.39	95.16	0.39
	返料	—	—	94.92	0.43	94.73	0.25
直径/mm	8.179~8.204 正料	8.194	0.0019	8.193	0.0027	8.193	0.0024
	返料	—	—	8.194	0.0035	8.193	0.0027
高度/mm	12.19~14.73 正料	12.981	0.117	13.028	0.261	13.006	0.182
	返料	—	—	13.071	0.047	12.941	0.016
热稳定性 %T.D.	<1.29 正料	0.484	0.247	X		s	
	反料	—	—	0.446		0.181	
晶料尺寸/μm	— 正料	8.83	1.07	0.321		0.161	
	返料	—	—	8.79		1.33	
O/U	2.000±0.010 正料	2.003	0.0012	9.64		1.97	
	返料	—	—	2.004		0.0025	
				2.003		0.0022	

* 其它化学性能、核性能和外观质量均符合技术条件; ** 几何密度平均值。

3.2 造成芯块热稳定性偏差的原因及改进措施

堆外热稳定性是芯块的一项重要性能, 它综合反映了芯块在堆内可能的运行特性。技术条

件规定,芯块热稳定性的测定,在 $1700 \pm 30^\circ\text{C}$ 、 H_2 气氛下,再烧结 24 h 后的密度增量,对单个值,这种增量可以达到 1.4% T.D.。但是批芯块接受的标准是必须小于 1.29% T.D.。

表 1 虽然表明前 3 个换料 UO_2 芯块的热稳定性平均值远小于技术条件规定的限值,但是其中也有个别子批芯块的热稳定性超过 1.0% T.D.,有的甚至接近限值。表 2 列出这几批芯块的密度、热稳定性与芯块制造条件和原料 UO_2 粉末的某些性能。由表 2 可以看出,造成芯块热稳定性偏差的可能因素是原料 UO_2 粉末的基体密度偏低(虽然也达到了大于 96.5% T.D.的要求);或者是粉末的比表面和 O/U 偏低。

表 2 6 批热稳定性偏低的芯块与其制造情况

批号	芯块性能			制造条件		对应 UO_2 粉末性能			
	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	晶粒尺寸 μm	热稳定性 $\Delta\rho/\% \text{T.D.}$	添加 U_3O_8 %	烧结条件 (FHD 炉)	粉末批号	O/U	SSA $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	基体密度 %T.D.
32P9443	10.41	8.3	1.03	4	1760°C 45 min	32T9419	2.073	4.59	96.58
32P9444	10.43	7.6	1.03	0	1760°C 45 min	32T9419	2.073	4.59	96.58
32P9446	10.38	7.8	1.21	4.6	1750°C 45 min	32T9421	2.072	4.45	96.50
32P9447	10.39	7.3	1.25	5.5	1750°C 45 min	32T9422	2.072	4.04	96.60
32P9509R	10.45	9.1	1.13	8.32	1740°C 45 min	32T9428	2.062	2.77	97.44
32P9509C	10.45	7.5	1.23	8.32	1740°C 45 min	32T9428	2.062	2.77	97.44

由表 2 我们也看到,通常晶粒尺寸偏小的芯块其热稳定性也差。晶粒尺寸偏小和热稳定性偏差成了今年 $\text{U}2\text{R}3/\text{U}1\text{R}3$ 芯块生产前期需要解决的一个重要的问题以致不得不判废几批芯块。表 3 的数据说明了我们的上述分析,即芯块的晶粒尺寸与热稳定性相联系;影响芯块热稳定性的因素应着重考虑粉末的烧结性(基体密度)和 O/U。

从理论上讲,芯块的晶粒长大和烧结密度都与烧结过程有关,烧结的驱动力还取决于粉末自身的起始表面能。因此烧结性好的粉末更容易得到烧结密实的芯块;而 U_3O_8 在烧结过程中还有一个从 U_3O_8 还原为 UO_2 的问题,它需要从斜方的 U_3O_8 晶体结构向面心立方的 UO_2 晶型转化,然后才是在密实基础上的晶粒长大。

表 3 $\text{U}1\text{R}3/\text{U}2\text{R}3$ 生产前期几批芯块晶粒和热稳定性情况*

芯 块			对应 UO_2 粉末性能				芯块制造情况	
批号	晶粒尺寸 μm	热稳定性 $\Delta\rho/\% \text{T.D.}$	批号	O/U	SSA $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	基体密度 %T.D.	添加 U_3O_8 %	烧结条件 (FHD 炉)
9602R**	6	1.18	9601	2.054	3.47	96.59	4.39	1740°C 45 min
9602C	6	1.0	9601	2.054	3.47	96.59	4.39	1740°C 45 min
9603R	6	1.0	9605	2.053	3.93	96.89	8.46	1740°C 45 min
9603C	7	0.86	9605	2.053	3.93	96.89	8.46	1740°C 45 min
9604R	6	1.07	9607	2.050	3.46	96.98	9.19	1740°C 45 min
9604C**	6	1.26	9607	2.050	3.46	96.98	9.19	1740°C 45 min
9605R**	6	1.18	9609	2.050	3.73	96.05	7.63	1740°C 45 min
9605C**	6	1.33	9609	2.050	3.73	96.05	7.63	1740°C 45 min
9606R	8	0.94	9608	2.051	3.59	97.64	16.50	1740°C 45 min
9606C	8	1.01	9608	2.051	3.59	97.64	16.50	1740°C 45 min

* 批质量数据平均值; ** 判废。

正因为认识到 UO_2 粉末烧结性的重要性以及合适的比表面积和 O/U 的实际意义,同时

注意限制 UO_2 粉末中 U_3O_8 的添加量并用高温和长时间的烧结制度。在今年生产中期的重新合格性鉴定中,我们采用了上述得力措施,使 UO_2 芯块的晶粒尺寸和热稳定性有了明显的提高(见表 4)。

表 4 重新合格性鉴定批的芯块晶粒与热稳定性*

芯块批号	烧结条件 (FHD 炉)	晶粒尺寸 mm	热稳定性 $D_r/\%T.D.$	其它条件
32P9619C	1740℃ 45 min	9.7	0.40	a. $\text{UO}_2/\text{O}/\text{U}$ 2.086
	1750℃ 60 min	11.6	0.24	基体密度 97.86%T.D.
32P9620C	1750℃ 50 min	12.1	0.29	b. 添加草酸铈 0.15%
32P9619R	1740℃ 45 min	11.6	0.40	c. 添加 U_3O_8 3.9%
	1750℃ 60 min	12.0	0.26	d. 生坯密度 $5.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
32P9620R	1750℃ 50 min	11.6	0.38	

* 芯块密度和其它性能符合技术条件。

3.3 稳定芯块生产的重要措施

稳定芯块生产,就是要在工业规模条件下,制造出各项性能指标具有最小偏差的芯块。而芯块的各项性能指标中,最重要的是密度,而且密度与芯块的其它许多性能指标也直接和/或间接相关。因此稳定芯块生产,在某种意义上就可以归结为制造出具有最小密度波动的芯块。

过去,在芯块制造工艺上,调节芯块密度常用的措施是压制和烧结条件的改变^[4]。这些措施无疑是正确的。但是,在大规模工业生产条件下,如果主要地靠改变工艺条件来调整芯块密度,则有很大的局限性。

一个新的调节芯块密度的措施是在原料 UO_2 粉末基体密度检验的基础上,通过精确的混料计算,在 UO_2 粉末中加进一定量的 U_3O_8 和造孔剂,而尽量不改变压烧工艺条件。这个新的措施的关键有两点:一是严格的 UO_2 粉末基体密度试验;二是进行精确的混料计算。对 UO_2 粉末基体密度试验的基本要求是基体密度必须大于 96.5%T.D.,否则无法用 U_3O_8 和 A.O. 来调节最终芯块密度。而精确的混料计算,就是要在大量试验的基础上确定 U_3O_8 和 A.O. 的添加系数,并且,随着生产和试验的进程,不断对添加系数作出更精确的修正。

4 结束语

经过扩建改造的宜宾核燃料元件厂核元件生产线很快地投入了为大亚湾核电站 2×900 MW 压水堆换料生产,实现了核元件国产化。本文介绍了大型压水堆对 UO_2 芯块的要求和 UO_2 芯块制造工艺,报道了为大亚湾生产的 U2R1, U1R2/U2R2 芯块的主要质量水平,着重讨论了芯块热稳定性和晶粒尺寸偏差原因并提出了改进措施。

核燃料元件国产化的成功,标志着我国核燃料制造达到的新水平。宜宾核燃料元件厂将不断总结经验,努力学习国外先进技术,为振兴和发展我国的核工业再创辉煌。

参考文献

- 1 宜宾核燃料元件厂资料, 烧结二氧化铀芯块技术条件, 1993
- 2 陈晓香, 大亚湾首炉换料 UO_2 芯块质量总结, 宜宾核燃料元件厂资料, 1994
- 3 陈晓香, 大亚湾第二、三次换料 UO_2 芯块生产分析报告, 宜宾核燃料元件厂资料, 1995. 11
- 4 中国核学会核材料专业委员会, 核材料会议文集, 成都: 四川科学技术出版社, 1991, 1~7

HTR-10 球形燃料元件基体材料研究

邱学良 贺俊 郭桂菊 左开芬 朱庆山

(清华大学核能技术设计研究院,北京)

摘 要 采用冷准等静压工艺,用国产原料,制备了一种满足 HTR-10 的石墨基体材料。首先研究了一种新的水法工艺,制备出核纯天然石墨粉末。研究了用冷准等静压工艺制备石墨基体材料,不仅优化了工艺,制备的石墨基体材料也满足 HTR-10 的要求。改善石墨基体材料抗氧化性能及石墨基体抗氧化涂层的研究正在进行中。

前 言

德国 HTR-10(10 MW 高温气冷实验堆)使用全陶瓷球形燃料元件,采用冷准等静压工艺发展了 A3-3 标准基体材料。为了扩大原料范围、简化制造方法和改进产品性能,又完成了 18 种变种试验。可供使用的基体材料,除了 A3-3 外,还有用合成树脂的 A3-27^[1,2]。为了增加铀的装载量,随后又发展了温压工艺^[3]。前苏联发展了压力载荷下碳化^[4](Carbonization under pressure-CUP)及气相浸渍工艺^[5]。

石墨基体材料研究的目的(平行于球形燃料元件制造工艺研究)是采用冷准等静压工艺,并使用国产原材料来发展一种基体材料,以满足 HTR-10 燃料元件的要求,并进一步改进基体材料的耐蚀性和研究基体材料的抗氧化的方法。

1 石墨基体材料的要求

HTR-10 球形燃料元件的结构如图 1 所示。它的外径是 60 mm,燃料区的直径为 50 mm。Triso 包覆燃料颗粒均匀弥散在燃料区的基体内,在燃料区外是由基体材料构成的 5 mm 厚的无燃料球壳。石墨基体是一种结构材料,它应该有合适的物理、化学性能,以满足燃料元件的一系列功能要求。

- 高密度:基体材料除了作为结构材料外,也是慢化材料,密度是慢化材料的重要性能,它也影响基体材料的力学性能。

- 高的热导率:基体材料要能有效地导出包覆燃料颗粒的裂变热。

- 高的机械强度:燃料元件要承受各种外部载荷,例如元件装卸料时,球形元件从一定高度落到球床上。

- 好的耐蚀性能:在正常运行条件下,冷却剂 He 中存在各种活性杂质; H_2O , O_2 , CO , CO_2 等,在水和空气进入一回路事故条件下,水和空气大量进入堆芯,这些都能造成石墨基体的氧化。

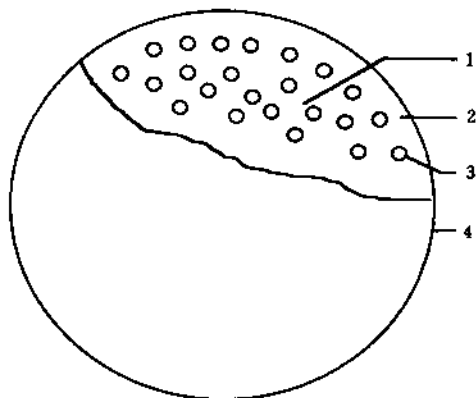


图 1 HTR-10 球形燃料元件结构

1——基体石墨;2——无燃料外壳;
3——包覆燃料颗粒;4——球形燃料元件。

- 良好的中子辐照性能。

表 1 列出了 HTR-10 对燃料元件基体材料的要求。

表 1 HTR-10 燃料元件石墨基体材料的性能参数

性能	单位	参数
密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	≥ 1.70
灰分	10^{-6}	< 300
锂含量	10^{-6}	< 0.3
硼当量	10^{-6}	≤ 3.0
热导率(1000 °C)	$\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	≥ 0.25
腐蚀率(1000 °C, 99% He + 1% H ₂ O)	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	≤ 1.3
单球磨损率	$\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$	≤ 6.0
压碎载荷	kN	≥ 18.0
落球强度(4 m)	次	≥ 50
各向异性 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$		≤ 1.3

2 石墨基体材料研究

2.1 天然石墨提纯

天然石墨是石墨基体材料的主要组成,它必须满足核纯的要求。研究了一种用 HF, HCl 和 H₂SO₄ 作浸出剂的新的水法化学工艺来提纯天然石墨。该工艺比传统的工艺简单有效。表 2 是核纯天然石墨的分析结果。

表 2 核纯天然石墨分析结果

性能	单位	参数
总灰分	10^{-6}	130~190
硼当量	10^{-6}	< 0.15
锂含量	10^{-6}	0.007~0.023
石墨化程度	%	≥ 98
L_c	nm	94~100

2.2 制造工艺

石墨基体材料的辐照性能与其各向异性度、晶粒尺寸和石墨化程度有关,这是压制工艺选择的出发点。如用传统的模压工艺生产球形燃料元件,基体材料的各向异性度大,辐照性能就差,为了减小各向异性程度,必须果用等静压或准等静压工艺。M. Hrovat 等利用橡胶在高压下能像液体一样流动,压力向各个方向传播的特性,用橡胶模在钢模中压制球形燃料元件取得了成功,并为生产所采用,这就是德国 HOEG 生产上使用的冷准等静压工艺。1984 年,HOEG 已为 AVR 和 THTR 生产了近百万个燃料球,这种工艺特别适合于球形、多层体的制造,与等静压工艺相比,有其独特的优点:成型尺寸较精确,工艺流程较简练。图 2 给出了制造球形燃料元件的工艺流程图(基体材料的制造只是不涉及包覆燃料颗粒),主要分 3 个步骤:(1)石墨基体粉末制备;(2)球芯预压和终压成型;(3)碳化和高温除气纯化处理。

2.2.1 石墨基体粉末制备

传统的石墨制造工艺,用焦炭作骨料,最后的石墨化温度高达 3000 °C 左右。而球形燃料元件的最高处理温度,取决于颗粒燃料核芯及碳间的反应和扩散,它不能超过 2000 °C^[1],远远低于石墨化温度。如果用焦炭作骨料,在 2000 °C 以下处理,那么基体材料不能石墨化,其结果将造成辐照性能降低。选用天然石墨或人造石墨作骨料就可以避免高温石墨化工序,而得到的基体材料仍有较高的石墨化程度。

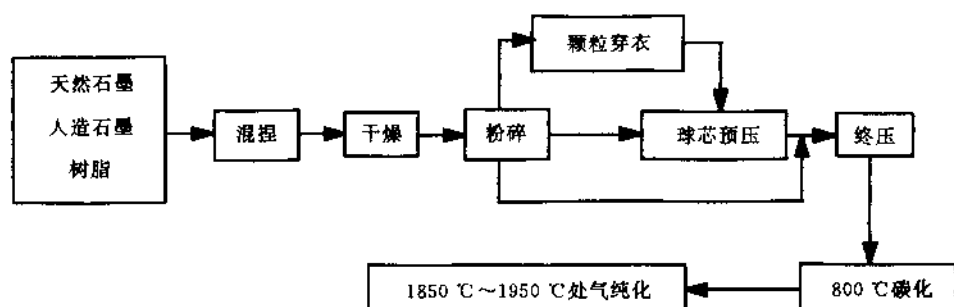


图2 冷准等静压制造球形燃料元件流程图

对天然石墨粉(NG)和人造石墨粉(EG)的压制特性及混料比进行了研究。结果列于表3。人造石墨粉的压制特性差,即使加很高的压力也得不到高密度坯体。天然石墨的压制特性较好,但是过高的密度将给以后的碳化工序造成困难(易产生裂纹)。试验表明,为了得到设计要求的密度值($\rho \geq 1.70 \text{ g/cm}^3$),两者比例应控制在1:4~1:6之间。

表3 不同混料比的压制密度和800 °C碳化后密度

密度(ρ)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	纯人造石墨	EG/NG					
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
压制密度	1.51	1.71	1.75	1.80	1.81	1.81	1.82
800 °C 碳化后	1.39	1.56	1.63	1.68	1.70	1.70	1.71

2.2.2 冷准等静压成型

成型采用硅橡胶模在钢模中冷准等静压工艺,压制分两步:预压球芯和终压成型。

(a) 预压球芯:将基体石墨粉称量,然后加入橡胶模型腔,在钢模内以2~3 MPa 压力预压成型。

(b) 终压成型:采用同样工艺在预压球芯外面再压制石墨基体球壳,压制压力为300 MPa。设计了适合于冷准等静压工艺的模具工装,解决了压制开裂和橡胶模撕裂等关键技术。对影响基体质量的工艺参数如骨料的粒度和配比、压制压力等进行了研究。图3给出了压制密度和800 °C碳化后密度值随压制压力的变化曲线,结果表明,合适的压力在250~300 MPa 之间,压制压力高有利于改善基体性能的均匀性。

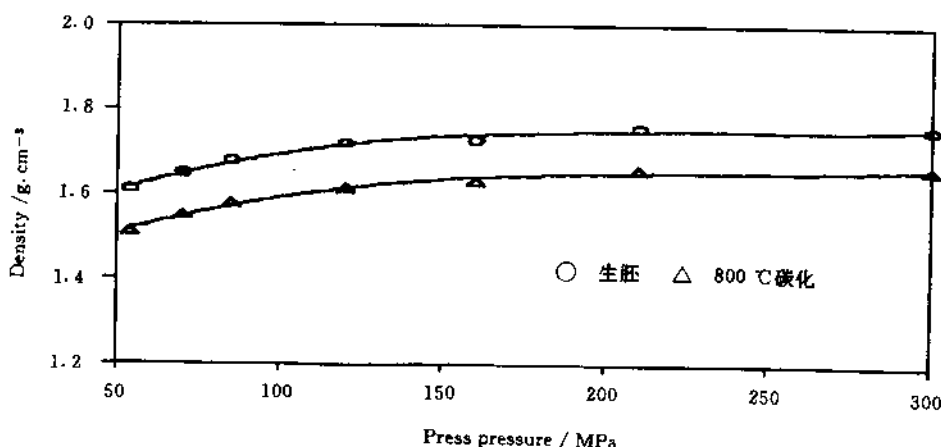


图3 密度和压制压力的关系

2.2.3 碳化及除气、纯化处理

热处理分碳化和除气、纯化两步。碳化在 800 ℃ 的 Ar 气中进行;除气、纯化在 1800~1950 ℃ 真空中进行。碳化过程中,树脂变成焦炭,并放出大量气体,如果升温速度不当,容易生成裂纹或开裂。为了合理地制定升温制度,对所用的酚醛树脂进行了热重、裂解色谱和质谱分析。试验结果表明,在热重曲线上 150~350 ℃ 和 350~500 ℃ 处有两个峰值,后者是主要放气的温度区间,升温速度应尽量小。

采用加压碳化,进一步提高了石墨基体材料的残碳量及力学性能。结果表明,在几个大气压下碳化可以提高基体的残碳量。

表 4 残碳量和压力关系

压力/MPa	残碳率* / %
0.1	48.89
0.8	51.75

* 多次测量平均值。

用国产原料,采用冷准等静压工艺制备的石墨基体材料性能达到了 HTR-10 的要求,并达到了德国同类材料的水平。表 5 是研制的石墨基体材料的性能。

表 5 石墨基体材料的性能

性能	单位	参数
密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.73
热导率(1000 ℃)	$\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.3
腐蚀率(1000 ℃, 99%He+1%H ₂ O)	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	1.1
单球磨损率	$\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$	5.7
压碎载荷	kN	18.8
落球强度(4 m)	次	440~739
各向异性 $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$		1.09

3 改进石墨基体材料的耐蚀性和石墨基体保护涂层的研究

在反应堆长期运行过程中,冷却剂 He 中含有各种微量的氧化性物质,在水和空气侵入一回路的事故条件下,水和空气大量进入堆芯。因此,石墨基体材料的抗氧化性能对高温堆的安全运行有着重要影响,提高石墨基体材料的耐蚀性和研究石墨基体的保护涂层对高温堆发展很有意义。

在碳材料中加入难熔金属 W 或 Ti、陶瓷粉末 B₄C 或 SiC 形成 C/金属、C/陶瓷复合材料,可以改善碳材料的抗氧化性能。C-SiC-B₄C 和 C-SiC-B₂O₃ [6] 是最成功的两个体系。由于 B 的高吸收截面,这里只能使用 C-SiC 系统。在石墨基体材料中加入 SiC 超细粉末,制备了改性石墨基体材料。等温氧化实验结果表明,经 1600 ℃ 处理的改性石墨基体材料在 1000 ℃ 的氧化速率低于 1950 ℃ 处理的标准基体材料的氧化速率(见图 4)。

在碳材料表面制备抗氧化保护涂层是防止其氧化的最有效的方法,当使用温度低于 1600 ℃ 时, SiC 是最好的抗氧化涂层材料 [7], Kugeler [8] 等人用埋入 Si 粉的烧结工艺成功地在球形燃料元件表面制备出性能优越的抗氧化涂层。Fujii [9] 等人用化学气相沉积工艺也对碳材料的抗氧化进行研究。作者在进行耐氧化燃料元件的研究过程中,开发了一种泥浆-凝胶法,并运用该工艺成功地在球形燃料元件基体材料外制备出性能优越的抗氧化涂层,氧化实验表明,样品在 1400 ℃ 自然对流状态下的空气中氧化 200 h、1600 ℃ 下氧化 20 h,样品重量没有任何损失。

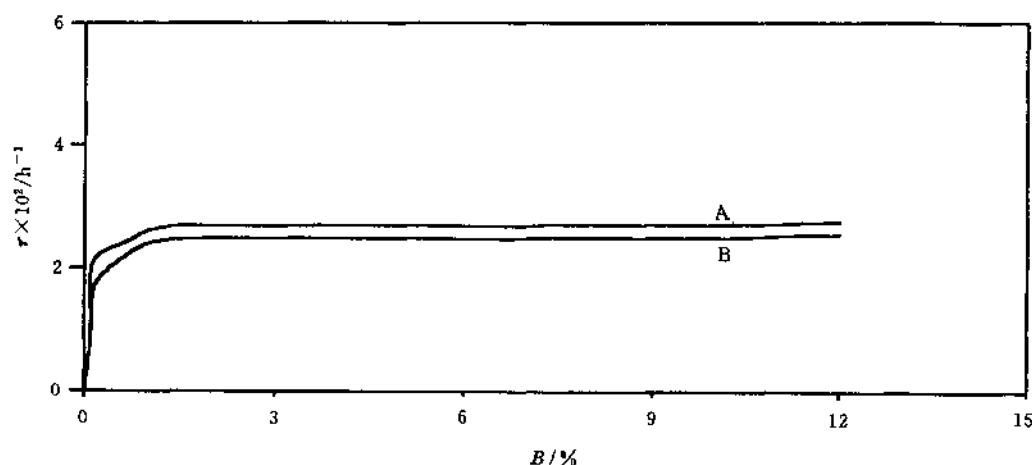


图 4 氧化速率与燃耗之间的关系(1000 °C)

氧化温度:1000 °C,氧分压 21 kPa.

A,HTT 1950 °C 无 SiC;

B,HTT 1600 °C 含 SiC.

4 结 论

(1) 采用冷准等静压工艺,用国产原材料研制的石墨基体材料的冷态性能达到了国外同类产品的水平,能满足 HTR-10 的要求。

(2) 提高石墨基体材料的耐蚀性能,石墨基体抗氧化保护涂层的实验室研究取得了满意成果。

参 考 文 献

- 1 Hrovat M, Nickel H, Koizlik K. Ueber die Entwicklung eines Matrix Materials zur Herstellung Gespresster Brennelemente fuer Hochtemperatur-Reaktoren. Juel-969-RW June 1973
- 2 Schulze R E, Schulze H A, Rind W. Graphitische Matrixwerkstoffe fuer Kugelfoermige HTR-Brennelemente Juel 1752, Dezember 1981
- 3 Delle W, Schulze R E, Binkels L, et al. Warm-moulded Graphitic Matrix for Spherical HTR Fuel Elements Juel-Conf-52. June 1985
- 4 Chernikov A S, Mikgailichenko L I, Kuznetsov A A, et al. State of HTGR Fuel Element Development 2nd Soviet-German Seminar on HTR Fuel and Graphite, Juelich, Germany, July 8~12, 1991
- 5 Zelenskij V F, Gurin V A, Konotop Yu F, et al. Fabrication of HTGR Core Components by the Method of Volume Gas-phase Impregnation of Porous Media with Pyrocarbon-main Characteristic of the Materials and Products IAEA-TECDOC-696, the Status of Graphite Development for Gas Cooled Reactors, Proceedings of a Specialists Meeting held in Tokai-mura, Japan, 9~12 September 1991
- 6 McKee D W. Carbon, 1988, 26: 659~664
- 7 Stiffe J R, Sheehan J E. Ceramic Coatings for Carbon-Carbon Composites, Ceramic Bulletin, 1988, 67(2): 369
- 8 Kugeler K, Hurtado A M. Materials and Compounds from Graphite in Energy Technology: Present State and Future Requirements, Carbon Conference, Essen (Germany) (1992)
- 9 Fujii K, Nakano J, Shindo M. Improvement of the Oxidation Resistance of a Graphite Material by Compositionally Gradient SiC/C Layer, Journal of Nuclear Materials, 1993, 203, 10

燃料棒脉冲 TIG 焊接工艺

任德芳 张文水 傅冀庆

(宜宾核燃料元件厂,四川)

摘 要 介绍了燃料棒 TIG 焊接工艺,包括脉冲 TIG 焊接方法原理及主要参数,脉冲 TIG 焊接设备以及燃料棒脉冲 TIG 焊接等。工艺合格性鉴定证明:采用脉冲 TIG 焊接工艺,燃料棒环缝焊接质量优良,完全满足技术条件的要求,并且具有设备简单、操作方便等优点。

引 言

AFA17×17 燃料棒是广东大亚湾 900 MW 压水堆燃料组件的重要部件,每个组件共有 264 根燃料棒。由于该燃料棒的质量直接影响反应堆安全性、经济性和先进性,而锆包壳是防止放射性外逸的第一道屏障,所以对其焊接质量提出了极其严格的要求。其基本要求是:提供有效的密封,防止裂变气体逸出;机械强度高;在加压水中具有足够的耐腐蚀性能;金相组织令人满意。

我厂在核燃料棒生产中一直采用较先进的电子束焊接工艺,并已成功地用于秦山 15×15 燃料棒和 AFA17×17 燃料棒。但对 TIG 工艺却缺乏经验,为了生产线需要,我们进行了燃料棒 TIG 焊接设备的研制,并在此基础上进行了工艺试验。工艺合格性鉴定试验表明:燃料棒环缝焊接质量优良。脉冲 TIG 焊接工艺的优点是:

(1)可以精确控制对工件的热量输入和熔池尺寸,易获得均匀的熔深。

(2)每个焊点加热、冷却迅速,焊接过程中熔池冷却快,高温停留时间短。

(3)脉冲电流对点状熔池有较强搅拌作用,所以焊缝组织树状结晶不明显,并有助于消除焊缝中的气孔。

(4)脉冲电弧可用较低的热输入获得较大的熔深,故在同样条件下能减小焊接热影响区和焊接变形。

1 脉冲 TIG 焊接方法原理及其主要参数

国外燃料棒焊接多采用 TIG 焊。德国西门子公司的燃料棒焊接采用密封小室抽空后反填 Ar/He 保护的直流 TIG 焊接;法国 FBFC 厂的燃料棒焊接采用非密封小室氦气保护直流 TIG 焊接。根据我国国情,我们选用小室氦气保护脉冲 TIG 焊接方法。

脉冲钨极气体保护焊是直流钨极气体保护焊的一种特殊形式,它的特点就在于电弧电流周期性地从基本电流(维弧电流)水平,跃增至脉冲电流水平(见图 1),每个脉冲形成一个焊点,相互重叠的焊点构成焊缝。因此可以通过调整输入热量和熔池的冷却速度对焊缝的成形,包括焊缝宽度,熔透深度,热影响区宽度及焊缝金相组织产生影响。它特别适用于薄壁管的环缝焊。因为在直流焊时,随着焊缝的延续,持续的电流导致热量积累,而脉冲焊时,热量在基本阶段中扩散开,使环焊过程中,熔深保持均匀。

由图 1 可见,脉冲 TIG 焊接在每个周期内可调节 4 个基本因素,即:脉冲峰值电流 I_p ——输入高热量,母材熔化;脉冲基值电流 I_b ——输入低热量,母材冷却;脉冲频率 f ——

脉冲重复次数, 脉冲/s; 脉冲占空比 K ——脉冲峰值电流持续时间 t_p 占总周期 T 的百分数 (t_p/T)。

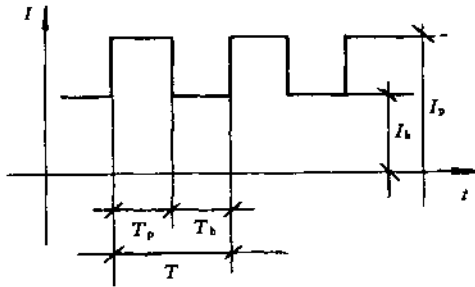


图 1 脉冲 TIG 焊矩形脉冲电流曲线
 I_b ——脉冲基值电流; I_p ——脉冲峰值电流;
 T_p ——脉冲峰值电流时间; T_b ——脉冲基值电流时间; T ——脉冲周期。

脉冲峰值电流是决定焊缝形成尺寸的主要参数, 一般随着电流的增大, 焊缝的熔深和熔宽都增大。它的选择主要取决于焊件材料性质(尤其是导热系数)与厚度。为了充分发挥脉冲焊的特点, 通常选用的基值电流都较小, 一般根据脉冲峰值电流选定(其比值约为 3:1), 但是在其它参数不变的情况下, 改变基值电流值可调节焊件的预热及熔池的冷却速度。脉冲占空比的大小反映了脉冲焊特征的强弱, $K = t_p/T$, 若 K 过小, 将影响电弧的稳定性, K 过大, 则接近直流, 失去了脉冲焊的特征, 一般选用 $K = 50\%$, 即熔化周期等于冷却周期。频率是每秒脉冲重复次数, 因此脉冲焊完成的焊缝可看作是由连续的单个焊点搭接而成, 频率高低反映焊点间距的大小, 可见脉冲频率影响焊缝外形。如果频率超过某一极限时, 脉冲作用就会随之消失。

2 燃料棒脉冲 TIG 焊接设备

自行研制的燃料棒 TIG 焊接设备由焊接电源, 焊接小室, 转动装置, 夹紧装置, 上下料装置以及相应的辅助系统等组成, 焊接电源对保证焊接质量至关重要, 因为脉冲 TIG 焊具有独特加热和冷却形式, 故其接头金相组织和塑性均优于直流 TIG 焊。因此我们选用 WSM-200 精密焊机, 本机特点是: (1) 脉冲直流两用; (2) 有四种电流衰减方式; (3) 主要参数打印; (4) 高频引弧可靠。

焊接小室用不锈钢制成, 其上部装焊枪及其调节结构(能在三维方向移动, 调节范围: X 轴、 Z 轴 ± 5 mm、 Y 轴 ± 2 mm), 前后为观察窗, 左右为定位顶头和限流环, 见图 2。焊枪的主要功能是夹持钨极、导电和提供保护气流。我们采用的焊枪结构具有更接钨极方便和双气流保护等特点。定位顶头中心有孔, 头部与端塞锥面相配, 并与小室用了形密封圈隔离, 以便对棒内抽空, 防止焊缝出现气胀, 定位顶头具有足够刚性, 以防止焊缝出现晶间开裂。

3 焊接工艺

燃料棒焊接工艺流程

包壳管] —— 清洗 —— 压塞 —— 焊接 —— 检查
 上下端塞]

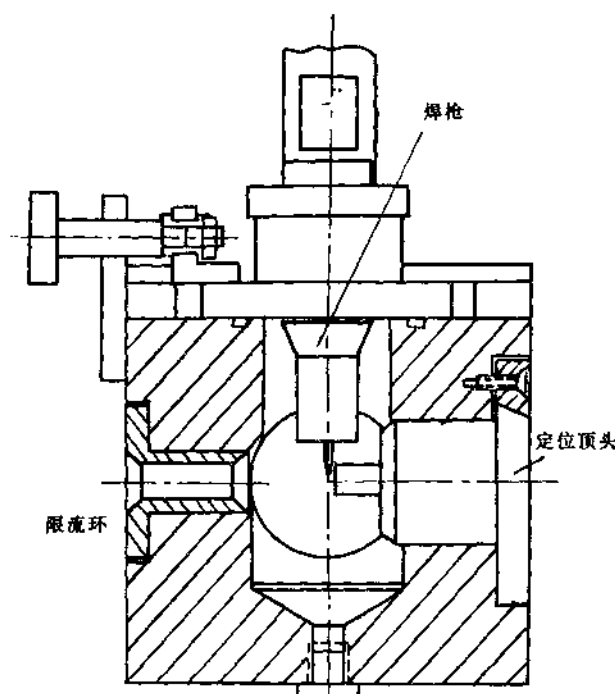


图 2 焊接小室示意图

AFA 17×17 燃料棒结构见图 3

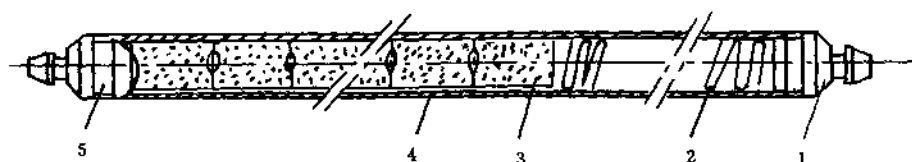


图 3 燃料棒结构示意图

1. 上端塞; 2. 压紧弹簧; 3. UO_2 芯块; 4. 包壳管; 5. 下端塞。

经预试验和工艺合格性鉴定试验验证, 燃料棒脉冲 TIG 焊接工艺参数见表 1。焊缝金相见图 4。

表 1 燃料棒脉冲 TIG 焊接工艺参数表

参数名称	参数值	参数名称	参数值
电极材料、尺寸	W-Ce $\phi 1.5 \text{ mm}$	冷却时间	20 s
氩气流量	$\sim 25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	焊接转速	$\sim 13 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$
脉冲频率	$\sim 25 \text{ Hz}$	棒内负压	$\sim 0.08 \text{ MPa}$
占空比	50%	极间距	0.5~0.8 mm
焊接电流	$\sim 60 \text{ A}$ 峰值 $\sim 20 \text{ A}$ 基值		

试验中常见的缺陷有未焊透, 气孔、气胀, 表面氧化等, 现对几种缺陷产生原因和解决对策叙述如下: (根据我们工艺试验的经验, 各种参数对焊接质量的影响见表 2)。