

中子毒物硼和钆在乏燃料后处理中的应用 及合金相图研究

胡小刚¹, 杜成杰^{1,2}, 潘晓龙¹, 刘承泽¹, 吴金平¹, 张于胜^{1,3}

(1. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

(2. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212100)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 随着我国核电站在建及运行的反应堆日渐增多, 乏燃料的产生、运输和储存成为核工业面临的严峻难题。对卸载出的巨量核废乏燃料, 采用闭环处理循环利用, 比传统深埋更加环保和安全。采用添加中子毒物的核结构材料制造相关设备和仪器, 可以保障乏燃料后处理过程的运行安全。基于核工业应用要求, 针对乏燃料后处理常用的 316L 不锈钢、Ti35、Zr 等材料添加 B 或者 Gd 的相图展开调研, 结果显示 B 和 Gd 可明显提高结构材料的中子吸收效果, 但 B 和 Gd 的化学性质与过渡族金属 Fe, Ti, Zr 等相差甚远, 除 α -Zr 最多固溶 2.8%Gd(原子数分数)以外, B 和 Gd 均不能大量固溶于常规金属合金体系中, 强制添加势必对合金力学性能或耐蚀性能带来巨大危害。可采用团簇模型的合金设计理念, 通过含 B 和 Gd 化合物相均匀析出或者复合的制造工艺以及 Zr-Gd、Ti-Gd 体系的多元合金化, 引入互溶的中间相, 增加难以固溶的元素的固溶度, 以此解决中子毒物 B 和 Gd 在乏燃料后处理中的应用瓶颈。

关键词: 中子毒化; Ti35; 钆合金; 硼; 钆; 相图

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)02-0151-13

引用格式: 胡小刚, 杜成杰, 潘晓龙, 等. 中子毒物硼和钆在乏燃料后处理中的应用及合金相图研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(2): 151-163.

HU X G, DU C J, PAN X L, *et al.* Application of Neutron Poison Boron and Gadolinium and Alloy Phase Diagram Study in Spent Fuel Reprocessing[J]. Materials China, 2024, 43(2): 151-163.

Application of Neutron Poison Boron and Gadolinium and Alloy Phase Diagram Study in Spent Fuel Reprocessing

HU Xiaogang¹, DU Chengjie^{1,2}, PAN Xiaolong¹, LIU Chengze¹,

WU Jinping¹, ZHANG Yusheng^{1,3}

(1. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China)

(3. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: With the increasing number of reactors in China's nuclear power plants, the generation, transportation and storage of spent fuel have become a serious problem. The closed-loop treatment and recycling of the huge amount of dangerous nuclear spent fuel unloaded is more environmentally friendly and safe than traditional deep burial. Using neutron poison optimized structural materials to manufacture related equipment and instruments, can ensure the safe operation of spent fuel post-processing. This work investigates the phase diagram of B or Gd added to 316L stainless steel, Ti35, zirconium and other materials commonly used in spent fuel reprocessing. The results show that B and Gd can significantly improve the neutron absorption effect of structural materials, but the chemical properties of B and Gd are far different from those of transition metal. The phase diagram shows that, except for the maximum solid solution of α -Zr is 2.8at% Gd, B and Gd cannot be dissolved in conventional metal alloy systems in large quantities. Forced addition is bound to bring great harm to the mechanical properties or corrosion resist-

收稿日期: 2022-09-07 修回日期: 2022-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(52201021); 陕西省重点研发计划项目(2021GY-249); 国防科技工业核材料创新基金项目(ICNM-2021-ZH-16)

第一作者: 胡小刚, 男, 1988 年生, 高级工程师, 硕士生导师

通讯作者: 潘晓龙, 男, 1979 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: xlpn_rmi@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209009

great harm to the mechanical properties or corrosion resist-

ance of the alloy. The cluster model can be adopted to increase the solid solubility of elements that are difficult to be dissolved. Through the manufacturing process of homogeneous precipitation or recombination of B and Gd compound phases and the multi-alloying of Zr-Gd and Ti-Gd systems, the mutually soluble intermediate phases can be introduced to solve the application bottleneck of neutron poisons B and Gd in spent fuel reprocessing.

Key words: neutron poisoning; Ti35; zirconium alloy; boron; gadolinium; phase diagram

1 前 言

对卸载后的乏燃料进行传统深埋处理只会为人类遗留更大问题,实现核燃料闭环循环不仅可以减少高危核废物的污染,同时可以提高锕系元素材料利用率。湿法后处理作为主流技术路线是采用沸腾浓硝酸对乏燃料进行溶解,再利用 PUREX 工艺通过有机萃取剂提取分离乏燃料中的铀和钚进行循环再利用^[1,2]。典型的快增殖反应堆(fast neutron breeder reactor, FBR)乏氧化物燃料中的钚含量根据各种因素的不同,按质量计算从 10%到 30%不等,当通过采用 PUREX 工艺的水溶液再处理方法处理这种燃料时,核临界是一个需要关注的重要安全问题^[3]。乏燃料后处理设备服役在苛刻的高温浓强酸腐蚀以及中子辐射的工况下,关键设备的设计和安全问题必须谨慎考量^[4]。国际上后处理设备用的材料:俄罗斯、英国、德国等国家采用不锈钢,美国和日本采用钛合金,法国采用优化后的锆合金,我国现行为耐蚀钛合金 Ti35^[5]。而中法联合大型商业后处理-再循环工厂项目设计后处理能力为 800 t/a,预计将采用法国的锆合金方案。

采用具有中子吸收性能的超耐蚀合金材料制造相关设备和仪器,可应对核化工设备在高温、高放、沸腾硝酸环境下的苛刻服役工况,确保设备高可靠性运行,这对我国核燃料闭路循环的可持续发展至关重要。该体系中包含乏燃料干法贮存容器、乏燃料运输容器、溶解器、蒸发器等关键设备,涉及的中子毒化的结构材料需求量巨大。

目前在核工业中,采用的方案是向一些耐腐蚀、比强度高的合金体系添加中子毒物元素,期望在借助材料体系本身优良的力学性能及抗腐蚀性能的基础上,使材料还具有良好的中子吸收性能。常用的中子吸收材料是含硼(B)或含钆(Gd)的合金材料^[6]。

其中,B在自然界资源存量丰富,其同位素¹⁰B的中子散射截面为 3837 b。¹⁰B吸收中子后,只产生软 γ 光子(约 0.5 MeV)和很容易被吸收的 α 粒子,剩余感生放射性小。Gd作为中子吸收的合金添加剂比 B 更有效。天然 Gd 有 2 种极高截面的吸收同位素¹⁵⁵Gd(60600 b)和¹⁵⁷Gd(139000 b)^[6]。在长期腐蚀条件下合金材料降解过程中含 Gd 的成分在水中降解速度小于硼化铬。因此,使用含 Gd 的合金来储存、运输和处置乏核燃料极具吸引

力。利用 Gd 优良的中子吸收性能,美国爱达荷州国家实验室对 Gd 合金的力学性能、焊接性能、抗腐蚀性能和中子吸收行为等进行了研究,但该类中子吸收材料目前仍处于实验室中试制备阶段^[7]。

基于核化工的应用需求,本工作针对乏燃料后处理常用的 316L 不锈钢、Ti35、Zr 等材料添加 B 或者 Gd 的相图展开调研,为上述材料是否能够添加 B 和 Gd 等中子毒物,以及如何添加和制备提供实验及理论依据。并针对合金体系难以提高难溶元素含量的技术难题,提出相应的解决方案。设计开发新型具有中子毒化作用及耐高温浓酸腐蚀的后处理用结构材料,有利于解决我国核电乏燃料后处理对关键材料的迫切需求。

2 316L 不锈钢添加 B 和 Gd

2.1 316L 不锈钢添加 B

含 B 不锈钢(BSS)作为中子吸收材料,具有高强度、优良的耐蚀性能以及良好的中子吸收性能。含 B 不锈钢的研究目前依然受到广泛关注,尤其是对高硼钢(含 B>0.1%,质量分数)的研究。近年中国核动力研究设计院和西华大学在含硼钢的制备、热处理以及工艺对材料力学性能和微观组织影响等方面进行了联合研究。

截至目前,德国西门子已采用了>2000 t 的含 B 不锈钢作为中子吸收材料,用作高密度乏燃料贮存架的结构材料。这些贮存格架现已安装在 28 座核电站中,提供的贮存容量为 36 000 多个。实际应用结果表明,含 B 不锈钢可使贮存架在电站整个寿期内无需进行昂贵的在役检查而正常工作,并已获得 7 个不同国家的政府部门的营运许可。

2.1.1 B 对 316L 不锈钢物理化学性能的影响

西门子第一批交付使用的贮存架,B含量为 0.8%~1.0%(质量分数,下文未标出的同此)。后续将含量增加到 1.6%~1.9%(天然 B),当进一步增大 B 含量时,效果并不明显。根据其公布的结果可知,硼钢优异的抗辐照性能和耐腐蚀性能保障了乏燃料贮存格架在电站整个寿命期内均能够正常工作^[8]。

(1)力学性能:在 Fe 中添加 B 进行合金化时,会析出大量的脆性相硼化物(Fe,Cr)₂B^[9],其硬度高、熔点低,严重影响材料的力学性能和热塑性。钢的力学性能和耐蚀性能对 B 含量敏感,随着 B 含量的增加,其屈服

强度、拉伸强度以及硬度提高,但其延展性和韧性则极大降低甚至出现延展性为零的现象,这与硼化物在奥氏体钢基体中的析出有关。这个发现对奥氏体不锈钢敏化(也就是铬在晶界上的贫化)的标准试验的适用性来说非常重要。当B含量达到1.6%~1.9%时试验未发现任何脆性断裂,但产生明显颈缩^[10]。中国核动力研究设计院制备了含0.5%B的高硼钢,抗拉强度大于420 MPa,屈服强度大于190 MPa,延伸率超过30%,但其冲击韧性离散性较大。

(2)耐蚀性能:不含B的材料在盐酸或硫酸/硫酸铜等强腐蚀试验条件下,显示出优越的性能。但加B后不锈钢在晶界析出的硼化物会在强腐蚀条件下溶解或存在导致显著的重量损失。

(3)辐照性能:BSS在中子辐照下的辐照性能与奥氏体不锈钢的辐照性能是类似的。

(4)焊接性能:采用不同B含量的BSS和不同的焊接工艺进行试验。试验表明采用有填料的TIG焊和无填料的等离子焊都可获得高质量的焊缝。在热影响区和焊缝中硼化物的分布是均匀的^[8]。

(5)热中子屏蔽性能:英国科学家King和Wilkinson研究发现^[11],含B不锈钢热中子吸收效果随B含量和板坯厚度增大而增加,厚度为10 mm、B含量为0.93%时,材料热中子吸收率可达97.82%~97.95%。

(6)热加工性能:含B不锈钢的热加工一直是世界性难题。无论是铸态还是热轧态,硼钢的热加工温度区间很窄,1000~1180℃内,一旦温度超过1200℃,便会出现热塑性为零的现象。20世纪70年代中期我国开展了含0.4%浓缩B(相当于2.0%天然B)不锈钢的研究工作。但由于B含量较高,导致其热塑性较低、加工难度较大、成本较高且不能满足工程结构要求,仍然未获得实际的应用^[12]。汲长松研究了1.0%~1.4%B的304不锈钢的热延性^[13],热拉伸试验指出,当B含量在0.5%以上、1200℃时,不锈钢的热延性为零,高温条件下的面缩率随B含量的增加而减小,当B含量 $\geq 1.0\%$ 时304不锈钢在1000℃以下轧制时边缘出现裂纹。指出高硼不锈钢的轧制应在1100和1150℃间窄的温度范围内完成。而出现这种现象的原因是硼化物与奥氏体在1150~1225℃的温度范围内在晶界形成了低熔点的共晶产物,正是低熔点的共晶物导致了硼钢出现热脆性^[9]。

2.1.2 316L 不锈钢添加 B 元素方法

316L 不锈钢添加 B 元素的加工方法较多采用真空电弧熔炼、感应熔炼、粉末冶金、快速凝固技术、锻造、热处理等工艺。另外添加方式还可采用浓缩 B,也可以通过引入合金化元素使熔体改性并改变其结晶顺序,或

采用复合材料的方式提高 B 的添加含量。

(1)制备方法:20世纪90年代中国核动力研究设计院采用真空感应熔炼、锻造、热处理工艺成功制备了含0.5%B的高硼钢,其抗拉强度大于420 MPa,屈服强度大于190 MPa,延伸率超过30%,但其冲击韧性离散性较大;通过额外引入合金化元素Ni或Mo可改善其缺口敏感性。东北大学刘常升等通过多次熔炼和反复轧制等手段,制备出了0.55%B含量的硼钢^[14]。东北大学王章涛等采用真空熔炼技术,研究了在低合金钢中加入B和Ti元素开发高硼钢屏蔽材料的可行性^[15]。

另外,粉末冶金工艺和快速凝固技术为改善高硼钢的综合性能提供了有效途径。Jimnez等采用粉末冶金工艺制备了含B量为2.2%和4.9%的高硼钢^[16-18]。Acosta等采用快速凝固技术结合热轧技术制备了Fe-0.8B-1.3C-1.6Cr合金^[19]。北京航空航天大学席文君等将快速凝固工艺与铝热法相结合,制备了TiB₂分布均匀的TiB₂/FeNiCr复合材料,其强度可达1800~2500 MPa,且具有优异的耐磨性能^[20]。

何启亮等发现,固溶处理对含1%B的奥氏体不锈钢中硼化物的析出量影响不大,而大量存在的硼化物可以阻碍奥氏体晶粒的长大,细化晶粒。超过1200℃的固溶处理会出现低熔点的共晶硼化物,损害材料使用性能。不同的固溶处理工艺对材料力学性能影响不显著^[21]。

(2)添加浓缩B:目前国内外为了降低B的含量,减少过量B对材料的不利影响,同时不降低硼钢对中子的吸收性能,采用在硼钢中添加B同位素¹⁰B的方法,但由于¹⁰B昂贵,因此利用富集¹⁰B生产的硼钢存在成本较高的问题^[22]。

(3)引入合金化元素:改善高硼钢塑韧性的另一种方法是添加Ti(或Zr,V)等元素合金化,形成高熔点的TiB₂(或ZrB₂、VB₂)颗粒,使熔体改性并改变其结晶顺序。Gol'dshtein等研究了Ti含量对高硼钢(1.4%B)组织和力学性能的影响,结果表明,随着Ti含量增加,材料中TiB₂数量增多,材料抗拉强度降低,而延伸率升高;当Ti含量由0增加到2.90%时,材料抗拉强度从1185降为580 MPa,而延伸率由1%增加到25%^[23]。西华大学赵平研究了Ti和Zr对高硼钢性能的改善作用,研究表明,Ti和Zr的加入提高了B的收得率,减少了B原子与铁的结合,进而减少了晶界处Fe₂B相的数量,使粗大Fe₂B相得以细化^[24]。王章涛等同样证明了Ti能够减少晶界处Fe₂B相的数量,并抑制脆性相沿奥氏体晶界连续分布,其抗拉强度达600~700 MPa,屈服强度达360~550 MPa,冲击韧性大于150 J/cm²,在一定范围内能够满足工程应用要求。而Liu等添加V和Ti等元素对高硼钢(含B

量大于 1.44%) 进行改性后, 其铸态冲击韧性仍可达 15.6 J/cm^2 [25]。中南大学陈志国团队通过添加 Ce 来改善高硼钢的综合性能, 添加 Ce 后冲击韧性由 6.7 提高至 14.3 J/cm^2 , 提高了 1 倍以上 [26]。

四川大学学者系统研究了 Ti 与 B 原子比对高硼钢显微结构和力学性能的影响, 结果表明, 当 Ti/B 原子比为 1:2 时, 其强韧性达到最佳匹配 [27, 28]。他们进一步添加重金属元素 W, 制备出一种新型 Fe-TiB₂-W 系高硼钢, 该钢具有优异的综合力学性能, 抗拉强度大于 700 MPa, 屈服强度大于 390 MPa, 断裂延伸率达 12.5%, 并具有良好的可焊性。同时, 重金属元素 W 的添加也对钢的 γ 射线屏蔽性能起到了一定的改善作用 [29]。

2.1.3 B 元素添加量及 316L 不锈钢相图

(1) 添加 B 元素含量: B 在不锈钢中溶解度很低, B 在 α -Fe 中的溶解度为 0.0021%, 在 γ -Fe (900~925 °C) 中的溶解度为 0.0082%, 远低于 Ni, Cr, Mo 等其他合金元素, 尤其是在奥氏体钢中的溶解度仅为 0.018%~0.026% [9, 21]。

西门子第一批交付使用的贮存架, B 含量为 0.8%~1.0%。后续增加到 1.6%~1.9% (天然 B) 以优化核设计 [8]。中国核动力研究设计院制备了含 0.5% B 的高硼钢。沈阳铸造所研究了 B 质量分数 0.5% 的硼铸钢。东北大学制备出了 0.55% B 含量的硼钢, 并且对不同 B 含量硼钢的微观组织和力学性能进行了研究 [14]。日本汲长松研究了含 1.0%~1.4% B 的不锈钢的热延性 [13]。Jimnez 等采用粉末冶金工艺制备了含 B 量为 2.2% 和 4.9% 的高硼钢, 经 700 °C 热等静压加工后, Fe-2.2B 合金显微组织由约 1 μm 的晶粒和小而长的硼化物 (<1 μm) 组成, 在 850 °C 下具有超塑性, 应力指数约为 2, 延伸率高达 435%; Fe-4.9B 合金显微组织与 Fe-2.2B 合金相似, 但另有粗大硼化物存在, 其与基体界面处存在应力积累作用, 合金应力指数不高, 延伸率小于 65% [16~18]。

(2) B 与 316L 不锈钢相图: 在有关含 B 不锈钢的研究过程中, 通常用到的相图就是 Fe-B 相图。图 1 为 ASM Hand Book Volume 3: Alloy Phase Diagram (1992 Edition) 给出的 Fe-B 相图 [30]。此相图的可信度较低, 原因是该手册中指出此相图并未正式发表。

2.2 316L 不锈钢添加 Gd

目前关于不锈钢-Gd 合金体系的研究较少, 但研究已发现 Gd 在不锈钢或镍基金属中基本没有溶解性, 因此在晶界上易形成一种富 Gd 的金属间化合物 $(\text{Fe, Ni, Cr})_3\text{Gd}$, 且在适当的 Gd 添加含量范围内 (Gd 的添加含量应低于 5%), 随 Gd 含量的增加, 合金体系的硬度、抗腐蚀性有所提高, 显示出含 Gd 不锈钢在核电工业应用方面存在一定的潜力 [7, 31, 32]。

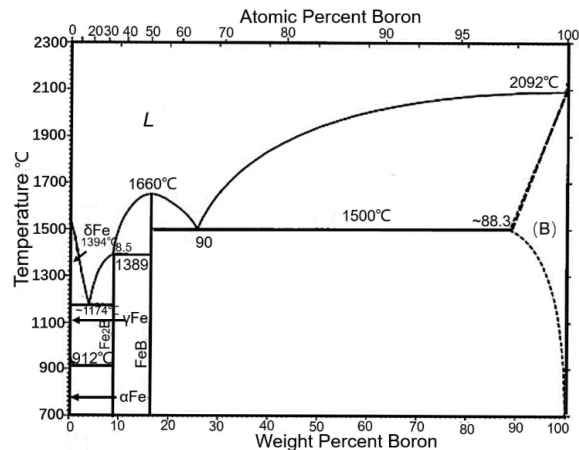


图 1 摘自《ASM hand book Volume 3: Alloy phase diagram》(1992 年版) 的 Fe-B 相图 [30]

Fig. 1 Fe-B phase diagram from ASM Hand Book Volume 3: Alloy Phase Diagram (1992 Edition) [30]

2.2.1 Gd 对 316L 不锈钢物理化学性能的影响

Khan 研究了 Gd 添加对低碳钢和 316L 不锈钢组织及力学性能的影响 [32]。Gd 的添加提高了低碳钢和 316L 不锈钢的硬度、腐蚀性和抗氧化性。

(1) 腐蚀性能: 腐蚀速率试验使用 2 种溶液: 0.5% 氯化钠溶液和 0.5 mol/L 硫酸溶液。结果表明, Gd 含量小于 1% 时, 在这 2 种溶液中, 合金的腐蚀电位和耐蚀性都随着 Gd 浓度的增加而增大。

(2) 抗氧化性能: 通过 NETZSCH 热分析仪测低碳钢和不锈钢合金的抗氧化性表明, 随着 Gd 浓度的增加, 合金的抗氧化性增加。这可能是由于在合金表面形成强粘附的氧化钆导致了对低碳钢和不锈钢的保护。

(3) 硬度: 对这 2 种合金体系进行的维氏显微硬度试验表明, 这 2 种合金都是复合材料, 其中硬而脆的含钆化合物分散在更柔软、更具韧性的基体中; Gd 的添加致使 316L 不锈钢硬度增加, 这表明与基体相比, 第二相成分为脆性相, 但随着 Gd 浓度的增加, 合金硬度的增加也可能反映了在较高的 Gd 水平时基体中铁氧体数量的增加。

(4) 加工性能: 除 Gd 含量为 5% 的低碳钢和不锈钢合金外 (冷轧过程中出现大量的开裂), Gd 含量 $\leq 1.2\%$ 的其他合金对冷轧反应均良好。Dupont 等通过对铸件加热发现, $(\text{Fe, Ni, Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物的熔化温度约为 1060 °C, 低于该温度时, 材料的热延展性丧失, 这严重限制了通过轧制和热锻等高温变形技术制备此类合金 [31]。另外, 由于 $(\text{Fe, Ni, Cr})_3\text{Gd}$ 相的形成, 合金体系的凝固温度变化范围很大 (360~400 °C, 取决于 Gd 浓度)。而凝固温度范围大, 导致其热塑性和焊接性差, 这限制了此类材料的商业化生产。此外, 此类合金还表现出很高的凝固裂

纹敏感性。所有含 Gd 合金的抗裂性较差,这主要是由 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 相包晶形成的凝固温度范围较大所致。随着 Gd 浓度的增加,导致在凝固结束时富含 Gd 的液态金属间化合物量的增加,从而导致裂纹易于产生。

2.2.2 316L 不锈钢添加 Gd 元素的方法

(1)制备方法:Robino 等主要利用的是铸锭和热加工(氩气氦电弧熔炼)的常规制备方法^[7]。Khan 研究了 Gd 添加对低碳钢和 316L 不锈钢组织及力学性能的影响,合金样品是在氩气氦电弧熔炼炉中进行合金化的,然后对铸态合金和冷轧合金分别进行了分析^[32]。Dupont 等基于物理冶金和焊接冶金研究了 Gd 对 316L 不锈钢纤维组织、热塑性等的影响^[31]。研究过程中,采用真空感应加热的方法熔化了 10 种不同 Gd 浓度的不锈钢合金。Chaban 等在氩气氦下将由铁(99.9%)和 B(99.3%)粉末及 Gd 金属屑(98.5%)制成不同成分的合金的冷压球团与 Gd 一起电弧熔化,然后在 800 °C、700 h 的真空熔融石英胶囊中均匀化,研究其相变规律^[5]。

(2)调整基体元素: Dupont 等为了补偿由于 Gd 添加产生的 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物而导致基体成分的偏差,调整了基体中 Ni, Cr, Mo 和 Mn 的含量^[31]。在样品制备过程中,首先以铁素体形式凝固,并以含有 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物的包晶反应终止凝固。然后固态相变,将部分铁素体转变为奥氏体,最终形成以奥氏体为基体,并含有残余铁素体和 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物的显微组织。局部复杂的对流场和热场有时会引起包晶微结构的复杂变化。该研究同样发现,在铁素体或奥氏体基体中基本没有 Gd 溶解。

Robino 等在铸锭中经常观察到磷化物(GdP),这是由于 316L 基合金中磷含量较高^[7]。在较低的 0.1% 和 0.4%Gd 组成中,大部分 Gd 都包含在磷化物中。此外,研究还发现,合金体系中还会形成无用的 Gd 磷化物、硫化物和氧化物。磷化物和硫化物对微结构有显著的影响,因此,在含 Gd 的 316L 不锈钢中,应尽量减少上述元素的含量。初步优化后 316L 不锈钢成分中硅含量远远低于典型的 316L 合金成分。这一调整是为了遏制钒硅化物的形成趋势。由于在不锈钢中添加硅主要是为了提高 316L 钢的高温(>500 °C)抗氧化性,所以较低的硅含量不会对低温腐蚀性能产生不利影响。因此, P 和 S 的最大含量被限定在 0.002%。

2.2.3 Gd 元素添加量及 316L 不锈钢相图

(1)添加 Gd 元素

Robino 等研究了 0.1%~10%Gd 对 316L 不锈钢显微组织的影响^[7]。结果表明, Gd 基本上不溶于奥氏体或铁素体基体。Gd 主要存在于位于基体晶界的 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物中,合金均形成了枝晶 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物,且 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 相含量随 Gd 浓度的增加而增加。该相含有约 28% 的镍、3% 的 Cr,因此耗尽了不锈钢基体中的 Ni,并造成了 Cr 的富集,进而影响了基体物相的稳定性。当添加 0.1%~6% 的 Gd 时,合金体系呈现出铁素体/奥氏体两相共存;当添加 8% 和 10% 的 Gd 时,由于基体中大量的 Ni 耗尽和 Cr 富集,导致基体物相呈现单一的铁素体;图 2 所示的第二相成分 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{Gd}$ 是在 10%Gd 合金中观察到的,也代表了在所有其他添加量样品中观察到的第二相,尽管它们的相对比例不同。

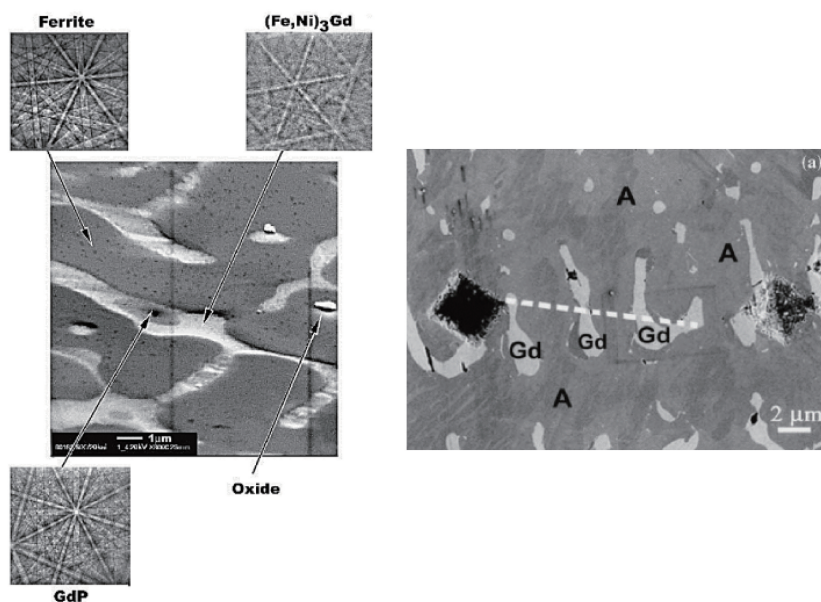


图2 10%和6%Gd 熔体按钮扫描电镜(SEM)和EBSD 结果^[7]

Fig.2 SEM and EBSD images of 10wt% and 6wt% Gd melt button^[7]

由于 $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物的形成以及基体组织由奥氏体转变为铁素体, 硬度随 Gd 浓度的增加而增加。图 2 显示的结果是在 6%Gd 合金上得到的, 但对在其他样品上得到的结果也具有代表性。结果表明, Gd 在铁素体和奥氏体中均不存在可检测的溶解度。在 Gd 浓度高于约 8% 时, 足够数量 $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间形态使基体中的 Ni 耗尽, 使基体中的 Cr 富集, 奥氏体不再稳定, 使基体完全铁素体化。

另外, Robino 指出体积百分比 10% 及以下的钆化物应满足当前核应用的冲击能量要求, 大约质量分数 6% 的 Gd 对应体积分数 10% 的水平^[7]。

Dupont 等熔化了 10 种不同 Gd 浓度的不锈钢合金, 即 0, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 1%, 1.5%, 2%, 4%, 6%, 8% 和 10%^[31]。该研究基于文献的研究结果, 为了补偿由于 Gd 添加产生的 $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物而导致基体成分的偏差, 调整了基体中 Ni, Cr, Mo 和 Mn 的含量。在样品制备过程中, 首先以铁素体形式凝固, 并以含有 $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物的包晶反应终止凝固^[7]。然后固态相变, 将部分铁素体转变为奥氏体, 最终形成以奥氏体为基体, 并含有残余铁素体和 $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{Gd}$ 金属间化合物的显微组织。局部复杂的对流场和热场有时会引起包晶微结构的复杂变化。该研究同样发现, 在铁素体或奥氏体基体中基本没有 Gd 溶解。

Khan 分别制备了 5 种 Gd 含量 (0, 0.1%, 0.5%, 1.2% 和 5%) 的低碳钢和 5 种 Gd 含量的 316L 不锈钢^[32]。研究了其相结构, 结果表明, Gd 在低碳钢合金铁素体基体中的溶解度最小, 而在不锈钢合金中是在奥氏体基体中的溶解度最小。Gd 在所有合金体系中均是以金属间化合物的第二相形式存在。

(2) Gd-316L 不锈钢相图

Fe-Gd 相图: 上述有关 Gd 对不锈钢等的研究中所用到的相图主要是 Fe-Gd 相图, 该相图最初是由 ASM *handbook Volume 3: Alloy phase diagram* (1992 Edition)^[30] 中 Kamoto 提供, 后来由 Zhang 等更新了该相图 (如图 3 所示), 以 Gd 的原子百分比为横轴^[33]。表 1 是针对该相图中一些关键点的具体描述。从相图中可以看出, 因为存在许多相, Fe 和 Gd 这 2 种金属在合金化时是不均匀的。2 种金属在液相中完全可溶, 但在固态中的溶解度很小。相图显示, 铁的熔点为 1538 °C, 而 Gd 的熔点在 1313 °C 时略低。在液相线以上, 只有单相液体溶液, 在液相线以下开始凝固, 该体系中的合金从不出现纯 Fe 或纯 Gd 的晶体相, 总是以固溶体或固溶体的混合物形式出现^[32]。

Ni-Gd 相图: 此外, 316L 不锈钢中含有 Ni 的成分,

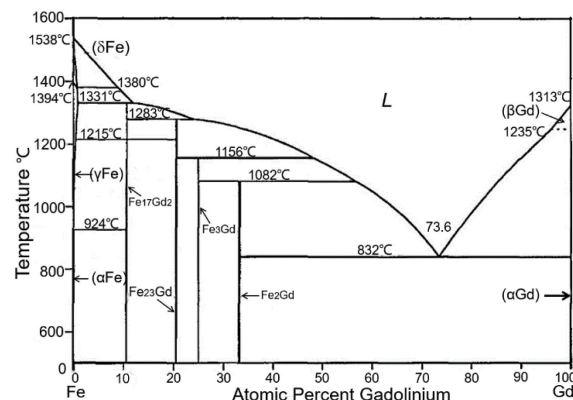


图 3 Fe-Gd 相图: 以 Gd 的原子百分比为横轴^[33]

Fig. 3 Fe-Gd phase diagram: with the atomic percentage of Gd as the horizontal axis^[33]

表 1 Fe-Gd 相图中一些关键点的描述^[32]

Table 1 Description of some key points in Fe-Gd phase diagram^[32]

Reaction	Composition/ (at % Fe)	Temperature /°C	Reaction type
$L \leftrightarrow \delta\text{-Fe}$	100	1538	Melting
$\delta\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$	100	1394	Allotropic
$\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$	100	912	Allotropic
$\delta\text{-Fe} \leftrightarrow L + \gamma\text{-Fe}$	91	1380	Metatectic
$\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_{17}\text{Gd}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$	89.5	924	Peritectoid
$\beta\text{-Fe}_{17}\text{Gd}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}_{17}\text{Gd}_2$	89.5	1215	Polymorphic
$L + \gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \text{Fe}_{17}\text{Gd}_2$	99.1	1331	Peritectic
$L + \text{Fe}_{17}\text{Gd}_2 \leftrightarrow \text{Fe}_{23}\text{Gd}_6$	89.5	1283	Peritectic
$L + \text{Fe}_{23}\text{Gd}_6 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Gd}$	79.3	1156	Peritectic
$L + \text{Fe}_3\text{Gd} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Gd}$	75	1082	Peritectic
$L \leftrightarrow \text{Fe}_{17}\text{Gd}_2 + \alpha\text{-Fe}$	26.4	832	Eutectic
$L \leftrightarrow \beta\text{-Gd}$	0	1313	Melting
$\beta\text{-Gd} \leftrightarrow \alpha\text{-Gd}$	0	1235	Allotropic

这里也做了 Gd 对 Ni 基合金的影响调研。Mizia 等^[34] 在研究 Gd 对不锈钢、低碳钢组织影响的基础上, 进一步研究了 Gd 对 Ni 基合金性能的影响。研究过程中, 选择了 3 种商用 Ni-Cr-Mo 基合金 (UNSN06455、N06022 和 N06059) 及 Ni-Cr-Gd 三元合金。其中, 每种体系中 Gd 的含量均约为 2%。所有合金均是由初始奥氏体开始凝固, 并在约 1270 °C 下以形成 Ni_5Gd 的二次相终止凝固。合金的凝固温度变化范围约是 100 至 130 °C (取决于合金成分)。与 Gd 富集不锈钢的凝固温度变化范围 (360 至 400 °C) 相比, 这是一个实质性的降低^[32]。镍基合金中发生的高温共晶反应伴随着热塑性和凝固抗裂性的显著提高。因此, 这些合金在常规铸锭冶金和热加工的初级加工以及熔焊的二次加工方面显示出巨大的潜力, 也表明

富 Gd 镍基合金是乏燃料贮存核临界控制的理想候选材料。

图 4 是上述有关 Gd 对 Ni 基不锈钢研究中所用到的 Gd-Ni 相图, 该相图最初是由 *ASM handbook Volume 3: Alloy phase diagram* (1992 Edition)^[30] 中的 Nash 提供。

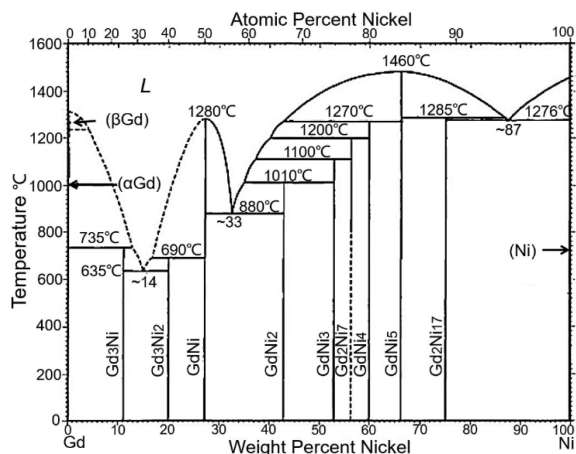


图4 由《ASM handbook Volume 3: Alloy phase diagram》(1992 年版)提供的 Ni-Gd 相图^[30]

Fig. 4 Ni-Gd phase diagram from *ASM Hand Book Volume 3: Alloy Phase Diagram (1992 Edition)* ^[30]

Fe-Gd-B 相图: 800 °C 下 Fe-Gd-B 的等温相图, 如图 5 所示, 样品的制备是由铁 (99.9%) 和 B (99.3%) 粉末及 Gd (98.5%) 金属制成 130 种不同成分的合金。在氩气氛围下, 将混合 Fe 和 B 的冷压球团与 Gd 一起电弧熔化, 然后在 800 °C、700 h 的真空熔融石英胶囊中均匀化。用粉末 X 射线衍射和光学显微镜测定相组成。其中二元 B 和 Gd-B、Fe-Gd 体系的平衡数据取自文献 [35, 36]。

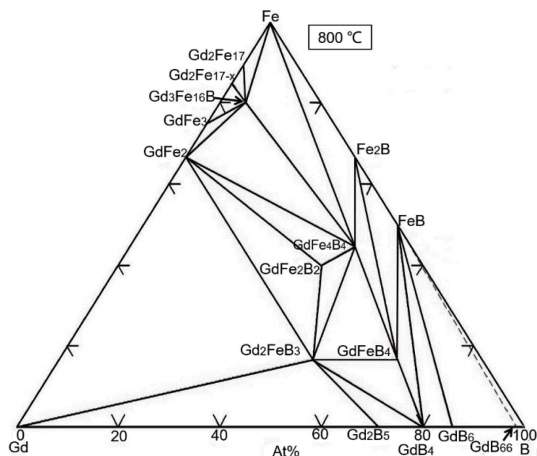


图5 由 Phase Equilibria Diagram Database 软件绘制的 Fe-Gd-B 相图
Fig. 5 Fe-Gd-B phase diagram drawn by Phase Equilibria Diagram Database software

Fig. 5 Fe-Gd-B phase diagram drawn by Phase Equilibria Diagram Database software

3 Zr 添加 B 和 Gd

Zr 的中子吸收界面仅为 0.18b, 且 Zr 具有良好的耐腐蚀性能、良好的抗中子辐照性能、适中的力学性能、良好的加工性能以及和铀燃料良好的相容性, 因此 Zr 基合金在核工业中主要应用于热中子动力堆堆芯部件方面^[4]。

调研发现：在添加 B 的 Zr 合金制备过程中，B 含量的增加导致合金热缩加剧；该研究中，系列合金中的 B 含量最高达 1.9%；加 B 之后，Zr 合金耐腐蚀性显著变差；未辐照时，Zr-B 合金表现出较好的力学性能；辐照导致合金强度增加，但随着¹⁰B 嬗变的增加，合金延展性明显变差甚至出现内部裂纹和剥落；辐照还导致合金的溶胀。Gd 在 bcc-Zr 基相中的最大溶解度出现在约 1500 ℃时，该溶解度约为 6.5%(原子数分数，后文未说明的同此)，而后随温度升高或降低，其溶解度均下降；在 880 ℃时，Gd 在 hcp-Zr 基相中的最大溶解度为 2.8%，然后随温度的降低，其溶解度下降。

由于 Zr-B 合金耐腐蚀性差,故不能在没有保护包层的情况下使用。如此以来导致其制备成本昂贵,再加上保护包层潜在的灾难性故障,从而使它们毫无价值。因此,只有在非常特殊的条件下才有理由使用 Zr-B 合金。

3.1 B 和 Gd 对 Zr 物理化学性能的影响

3.1.1 Zr 中添加 B

可燃毒物组件中的可燃毒物棒的吸收体也有用 B_4C -Zr-2 合金体系的^[37]。该材料体系在国外核动力领域先于国内使用,但相关文献很难查阅到。其中, Zr-2 为基体, B_4C 相为弥散体。Zr-2 的名义成分是 $Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Ni$ ^[4]。吕镇和等制备了 B_4C -Zr-2 弥散合金,其中体系的 B 的质量分数约为 1%^[38]。结果还表明,合金的堆外腐蚀性能良好,堆内辐照考验后合金辐照尺寸稳定性好,氦气释放率小、残留毒物反应性低,与 Zr-2 包壳相容性好。Dunning 等系统研究了 Zr-B 合金的力学性能、在高温水中的腐蚀性能和抗辐射损伤性能^[39]。

氧化性能：夏生兰研究了 B_4C -Zr-2 合金体系的氧化行为。 $Zr-2$ 合金氧化开始温度为 $(220 \pm 5)^\circ C$ ，高于 $360^\circ C$ 氧化加速。较低温度下， B_4C 对 $Zr-2$ 合金的氧化有阻碍作用^[40]。

中子吸收：在 B_4C -Zr-2 弥散合金体系中，所含的 ^{10}B 能有效吸收中子，同时俘获中子后不会放射出穿透性强的 γ 射线，且寄生吸收极小，辐照稳定性好，氦气释放率小，辐照后抗腐蚀性好，是核动力反应堆中最理想的可燃毒物材料^[41]。

辐射溶胀行为: Birzhevoi 等曾研究了有关 Zr-1.3%B 合金的辐射溶胀行为。结果表明,当辐照环境下温度达到 900 °C 时,样品开始发生体积膨胀,到 1200 °C 时,体积膨胀了 28%^[42]。辐照还导致合金的溶胀,但当 B 原子发生 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 转化反应的量低于 0.7% 时,合金未体现出溶胀。此后,每当 ^{10}B 转化 1%,合金体积增加 3%。但当燃耗较高时,溶胀率确略有下降^[39]。熊继初^[43]研究了 B_4C -Zr-2 合金体系的辐照行为。 B_4C -Zr-2 弥散体可燃毒物经 $(0.45 \sim 2.19) \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ 辐照后,其辐照稳定性好,芯块直径仅增加 0.1%~0.25%,氦气释放量小,当中子积分通量达到 $1.26 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ 时,其 ^{10}B 燃耗大于 99%。

力学性能:在合金制备过程中,随 B 含量的增加导致合金热缩加剧;未辐照时,Zr-B 合金表现出较好的力学性能;辐照导致强度增加,但随着 ^{10}B 嬗变的增加,合金延展性明显变差甚至丧失。尤其当 ^{10}B 燃耗高于 2% 时,在应力上升区附近均出现内部裂纹和剥落。

辐照-腐蚀性能:该研究中,系列合金中的 B 质量分数最高达 1.9%。研究表明,Zr-B 合金即使是在未辐照状态下其耐腐蚀性能也极差。其中,B 质量分数为 0.8% 的 Zr-2 合金辐照后,更是在 680 °F (即 360 °C) 的热水中 24 h 后就将其中的 Zr 完全氧化。

3.1.2 Zr 中添加 Gd

尽管难以检索到直接对 Zr-Gd 合金的腐蚀行为等物理性质的研究报道,但基于前述 Zr 和 Gd 基本物理性质可以推知,Zr-Gd 合金应当也具有较好的耐腐蚀性能。除此之外,Zr 和 Gd 均能够吸收氢气,并形成各自的金属氢化物,这一特性也可使其用于可燃毒物材料。虽然 Gd 氢化物不稳定,易分解,但通过与 Zr 氢化物结合,可以使其稳定存在。Kitano 等系统研究了 Zr-Gd 合金(原子比 Zr:Gd=10:1、8:1、6:1)氢化物的物相、密度、维氏硬度、杨氏模量等^[44, 45]。结果表明,Zr-Gd 合金的氢化物是 Zr 氢化物和 Gd 氢化物的微观混合物;合金氢化物的密度随氢、Gd 含量的增加而增加;合金的维氏硬度与 Zr 氢化物的维氏硬度近似,而基本与氢含量、Gd 含量无关;合金的杨氏模量与 Gd 氢化物的杨氏模量近似,且当氢含量较低时基本与氢含量无关,而当氢含量较高时则随氢含量的增加而降低。此外,该研究总结了合金体系的密度、维氏硬度、杨氏模量与氢含量、Gd 含量之间的经验公式。

3.2 Zr 添加 B 和 Gd 元素的方法

吕镇和等基于粉末冶金法制备了 B_4C -Zr-2 弥散合金,其中体系的 B 的质量分数约为 1%^[38]。结果表明,合金的烧结温度和粉末的预压力对合金体系的烧结密度影响较大;在烧结过程中, B_4C 发生扩散、长大,并会与

Zr-2 基体相互作用,逐步形成 ZrB_2 和 ZrC;烧结温度小于 800 °C,为 B_4C 相;800~1300 °C 为 B_4C 、 ZrB_2 和 ZrC 混合相;大于 1300 °C 则 B_4C 相消失,全部转变为 ZrB_2 和 ZrC 混合相。

Dunning 等基于真空感应加热制备了系列 Zr-B 合金,系统研究了 Zr-B 合金的力学性能、高温水中的腐蚀性能和抗辐射损伤性能^[39]。

3.3 B 和 Gd 元素添加量及 Zr 相图

3.3.1 Zr 中添加 B 和 Gd 的含量

B 在 B-Zr 相图中的最大溶解度为 1.5%,该点对应的温度是 1662 °C,此时对应于共晶温度^[46]。

在 1160 °C 时,Zr 在 hcp-Gd 基相中的溶解度是 3.8%,随温度的降低,Zr 在 hcp-Gd 基相中的溶解度降低;Gd 在 bcc-Zr 基相中的最大溶解度出现在约 1500 °C 时,该溶解度约为 6.5%,而后随温度升高或降低,其溶解度均下降;在 880 °C 时,Gd 在 hcp-Zr 基相中的最大溶解度为 2.8%,然后随温度的降低,其溶解度下降。除上述情况外,固相的合金体系均处于 Gd 与 Zr 的混晶状态。

3.3.2 B-Zr、Gd-Zr 相图:

Zr-B 合金的相图如图 6 所示,是由 Okamoto 于 1993 年整理得到的。B 在 B-Zr 相图中的最大溶解度为 1.5%,该点对应的温度是 1662 °C,此时对应于共晶温度^[46]。这与 Rogl 和 Potter 于 1988 年基于热力学理论模拟的关键点基本一致^[47]。

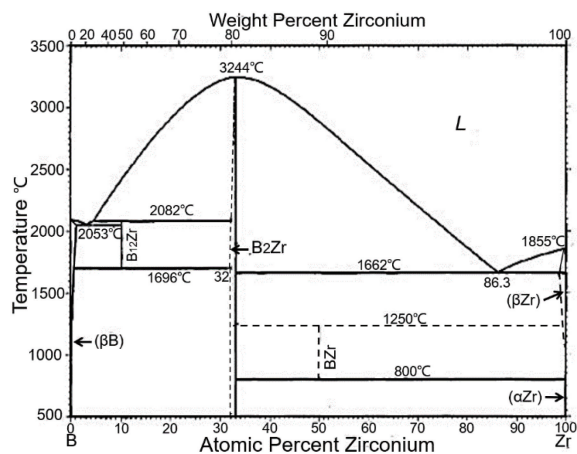


图 6 Zr-B 相图^[46]

Fig. 6 Zr-B phase diagram^[46]

Zr 与 Gd 的二元相图如图 7 所示^[48, 49],该相图是由 Mattern 等^[50]基于以往的 Gd-Zr 相图的研究结果及其课题组实验数据和热力学理论进一步完善形成的^[51-54]。其中, α -Gd 是指 hcp-Gd, β -Gd 是指 bcc-Gd, α -Zr 是指 hcp-Zr, β -Zr 是指 bcc-Zr。关于 Gd-Zr 相图更为详细的描

绘见 Mattem 等所作的相图^[50]。关于图 7 中一些关键相变温度如表 2 所列。

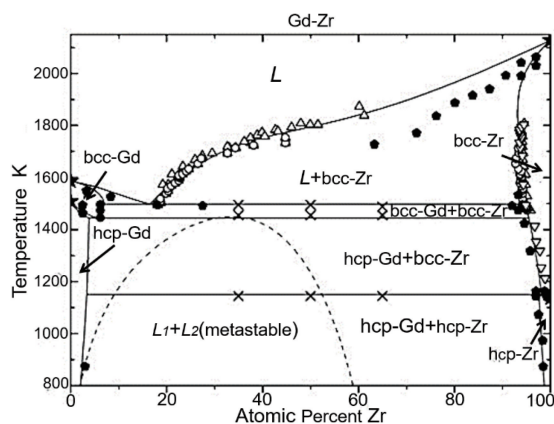


图 7 Gd-Zr 相图

Fig. 7 Gd-Zr phase diagram

表 2 Gd-Zr 相图中的关键相变点计算值及实验值^[50]

Table 2 The calculated and experimental values of the key phase transition points in Gd-Zr phase diagram^[50]

	T/K	
	Calculated value	Expected value
$L \leftrightarrow \text{bcc-Gd} + \text{bcc-Zr}$	1495	1495 ± 10
$\text{bcc-Gd} \leftrightarrow \text{hcp-Gd} + \text{bcc-Zr}$	1441	1455 ± 10
$\text{hcp-Gd} + \text{bcc-Zr} \leftrightarrow \text{hcp-Zr}$	1159	1145 ± 10

从图 7 可以看出, 固相的合金体系均处于 Gd 与 Zr 的混晶状态。Mattem 等还研究了合金成分对合金微结构的影响^[50]。结果表明, 成分不同, 合金凝固模式不同, 则合金微结构将发生变化。对于成分为 $\text{Gd}_{83}\text{Zr}_{17}$ 的合金, 凝固过程中将出现 Gd 枝晶; 对于成分为 $\text{Gd}_{77}\text{Zr}_{23}$ 的合金, 凝固过程中将出现 Zr 枝晶; 对于成分为 $\text{Gd}_{80}\text{Zr}_{20}$ 的合金, 凝固过程中 Gd+Zr 的共晶结构将处于主导地位。

图 7 中, ○代表基于 XRD 得到的数据, △代表 $\text{Gd}_{50}\text{Zr}_{50}$, ▽代表 $\text{Gd}_{35}\text{Zr}_{65}$ (样品 a), ●代表 $\text{Gd}_{35}\text{Zr}_{65}$ (样品 b); ★代表端相相变, ●代表数据来自文献^[50]。

He 等还研究了 Zr-Gd-Si 合金的 773 K 下的等温界面相图。具体得到的等温界面相图如图 8 所示^[55]。研究结果证实了 Gd-Zr-Si 三元体系在 773 K 下存在的 10 个二元化合物。Gd 在 GdSi_2 中的最大溶解度为 2.8%。在 773 K 时, Gd 在 Zr-Si 二元化合物中和 Zr 在 Gd-Si 二元化合物中均未发现明显的固溶性。另外, 在等温截面上未发现三元化合物。

此外, 与 Zr-Gd 相关的合金体系还有 Mo-Zr-B ^[56]、

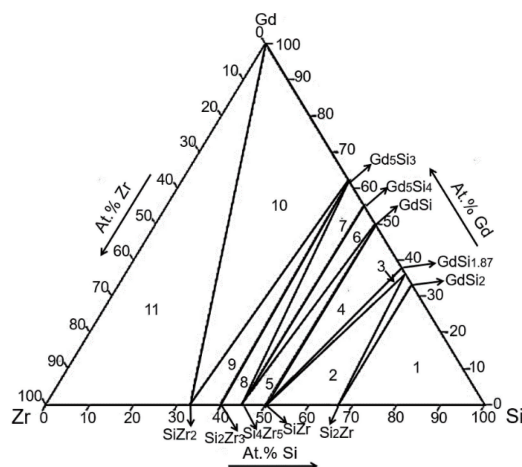


图 8 Gd-Zr-Si 三元体系在 773 K 时的等温截面相图^[55]

Fig. 8 Isothermal cross-sectional phase diagram of Gd-Zr-Si ternary system at 773 K^[55]

Nb-Zr-B ^[57]、 Cu-Zr-Gd 、 Mg-Zr-Gd 、 Fe-Zr-Gd 等, 这些体系主要研究的是合金的热电性、磁性能等, 不再一一赘述。

4 Ti35 合金添加 B 和 Gd

Ti35 合金 (Ti-Ta 系) 是西北有色金属研究院在 20 世纪 90 年代研制的一种 α 型钛合金, 其名义成分式主要是 Ti-6Ta ^[58]。西北有色金属研究院利用该合金良好的工艺成形性能、焊接性能、较高的塑、韧性和耐蚀性能, 作为超低碳不锈钢的替代材料, 构建核燃料后处理工程的元件溶解器、蒸发器的关键部件材料, 其在硝酸模拟料液中具有优异的耐腐蚀速率, 小于 0.1 mm/a。

Ti35 中系统添加 B 和 Gd 的研究结果较少, 但根据 Ti35 名义成分可知, 其中主要含量的元素还是 Ti, 其次是 Ta, Ta-Ti 合金相图中^[59], Ta 在 α -Ti 中的最大固溶度约为 3.5%, 此时对应的温度约为 800 K。

含 B 的 Zr 合金类似, 在添加 B 的 Ti35 合金制备过程中, B 含量的增加导致合金热缩加剧; 直至 B 质量分数达 2%, Ti-B 合金均具有良好的高温耐腐蚀性能; 未辐照时, Ti-B 合金表现出较好的力学性能; 辐照导致合金强度增加, 但随着 ^{10}B 嬗变的增加, 合金延展性明显变差甚至出现内部裂纹和剥落; 辐照还导致合金的溶胀。B 在 Ta 中的溶解度于 1920~2445 °C 的温度范围内到最大, 约 2%。Gd 在 Ti 合金中溶解度均非常有限。计算表明, 1527 °C 下 Gd 在 bcc-Ti 中的溶解度仅为 $0.6\% \pm 0.3\%$ 。

4.1 Ti35 合金添加 B

4.1.1 B 对 Ti35 合金物理化学性能的影响

(1) 腐蚀性能: 360 °C 水中的腐蚀性能, 直至 B 质量分数达 2%, Ti-B 合金均具有良好的高温耐腐蚀性能^[39]。

(2) 辐照溶胀: 辐照还导致合金的溶胀, 但当 B 原子发生 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 转化反应的量低于 0.7% 时, 合金未体现出溶胀。此后, 每当 ^{10}B 转化 1%, 合金体积增加 3%。但当燃耗较高时, 溶胀率确略有下降; 直至燃耗达 0.5%, Ti-B 合金均可认为是一种性能良好的轻质合金^[39]。

(3) 力学性能: 未辐照时, Ti-B 合金表现出较好的力学性能; 辐照导致合金强度增加, 但随着 ^{10}B 嬗变的增加, 合金延展性明显变差甚至丧失。尤其当 ^{10}B 燃耗高于 2% 时, 在应力上升区附近均出现内部裂纹和剥落; 随 B 含量的增加导致合金热缩加剧^[39]。

模拟结果显示, Ti35 添加 B 元素后, 相同热处理状态下, 合金的力学性能(抗拉强度、屈服强度、硬度)随晶粒度变化的情况。随着 B 元素的添加, 材料的抗拉强度、屈服强度出现明显的下降趋势, 而硬度明显增加。

4.1.2 Ti35 合金添加 B 元素方法

Dunning 等制备 Ti-B 合金采用的是真空感应加热^[39]。Málek 等基于电弧熔炼法研究了 B 质量分数(0, 0.05%, 0.1%, 0.3% 和 0.5%) 对 Ti-35.5Nb-5.7Ta 合金微观组织及力学性能的影响^[60]。

4.1.3 B 元素添加量及 Ti35 合金相图

(1) 添加 B 元素的含量

B-Ti 共晶反应发生在 $(1540 \pm 10)^\circ\text{C}$, 对应的 B 原子数分数为 ~7%, 即质量分数 ~1.7%。B 在 Ti 中的溶解度几乎为零^[61]。

Dunning 等制备了不同 B 含量的 Ti-B 合金, 直至 B 质量分数达 2%, Ti-B 合金均具有良好的高温耐腐蚀性能; 未辐照时, Ti-B 合金表现出较好的力学性能; 辐照导致合金强度增加, 但随着 ^{10}B 嬗变的增加, 合金延展性明显变差甚至丧失^[39]。尤其当 ^{10}B 燃耗高于 2% 时, 在应力上升区附近均出现内部裂纹和剥落; 辐照还导致合金的溶胀, 但当 B 原子发生 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 转化反应的量低于 0.7% 时, 合金未体现出溶胀。此后, 每当 ^{10}B 转化 1%, 合金体积增加 3%。但当燃耗较高时, 溶胀率确略有下降; 直至燃耗达 0.5%。

Malek 等研究了不同 B 质量分数(0, 0.05%, 0.1%, 0.3% 和 0.5%) 的 Ti-35.5Nb-5.7Ta 合金的微观组织及力学性能^[60]。该研究发现, B 的加入使合金的晶粒细化, 是由于 B 在 Ti 中的溶解度非常低, 从而在合金凝固过程中发生的共晶反应生产了 TiB, 而 TiB 不能作为合金晶粒的形核中心, 从而导致合金晶粒的细化。事实上, 这一结果对任何加 B 的 Ti 合金都是适用的。尽管 B 的加入能够有效细化合金的铸态组织, 但当 B 质量分数大于 0.05% 后, B 含量的增加并没有显著导致合金铸态组织的进一步

细化。此外, B 的加入还影响了合金热锻和固溶处理过程中的再结晶过程, 而且合金的抗拉强度随 B 添加量的增加而提高。

(2) B-Ti 及 B-Ta 相图

Ti35 合金主要由 Ti 和 Ta 元素组成, 现有资料并没有 Ti-Ta-B 的三元相图。图 9 为调研到的 Ti-B 相图^[61], 结合表 3 所列 Ti-B 相图中的一些关键温度点, TiB 相是在凝固过程中形成的。图 10 是 Ouyang 等^[62] 基于 Kaufman^[63] 的工作基础进一步整理、计算得到的 B-Ta 相图。从图 10 中可以看出, Ta 在固相 B 中是没有溶解度的, 而 B 在固相 Ta 中的溶解度也非常有限。在 $1920 \sim 2445^\circ\text{C}$ 的温度范围内, B 在 Ta 中的溶解度最大可达约 2%; 当超过该温度范围, B 在固相 Ta 中的溶解度随温度升高或降低都是降低的。

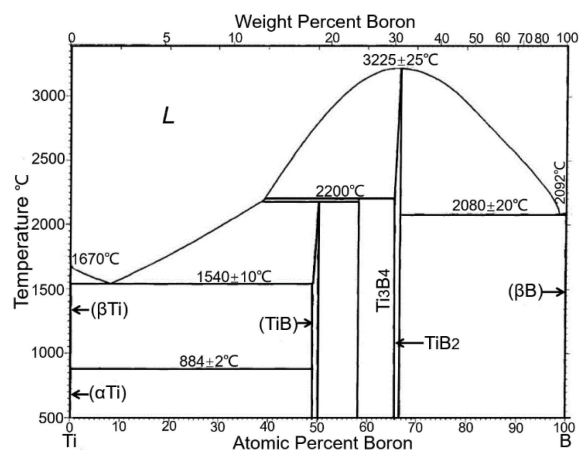


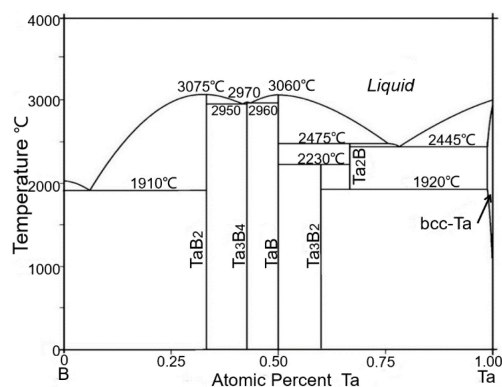
图 9 Ti-B 相图^[61]

Fig. 9 Ti-B phase diagram^[61]

表 3 Ti-B 相图中的一些关键温度点^[61]

Table 3 Some key temperature points in Ti-B phase diagram^[61]

Reaction	Composition of the respective phases, at% B			T/°C	Reaction type
$L \leftrightarrow (\beta\text{-Ti}) + \text{TiB}$	7±1	<1	50	1540±10	Eutectic
$L + \text{TiB}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$	42±3	65.5	58.1	2200±25	Peritectic
$L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \leftrightarrow \text{TiB}$	~39	58.1	50	2180	Peritectic
$L \leftrightarrow \text{TiB}_2$		66.7		3225±25	Congruent point
$L \leftrightarrow (\beta\text{-Ti}) + \text{TiB}_2$	98	100	66.7	2080±20	Eutectic
$(\beta\text{-Ti}) + \text{TiB} \leftrightarrow (\alpha\text{-Ti})$	0.1	49	0.2	884±2	Peritectoid
$L \leftrightarrow (\beta\text{-Ti})$		0		1670	Melting point
$(\beta\text{-Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Ti})$		0		882	Allotropic transformation
$L \leftrightarrow (\beta\text{-Ti})$		100		2092	Melting point

图10 B-Ta 相图^[62]Fig. 10 B-Ta phase diagram^[62]

4.2 Ti35 合金添加 Gd

4.2.1 Gd 对 Ti35 合金物理化学性能的影响

由于 Ti35 为西北有色金属研究院为我国乏燃料后处理设计的自主牌号耐蚀钛合金，调研文献中鲜见此类添加 Gd 元素的信息。本单位通过熔炼法，在 Ti35 和商业 Zr-702 合金中分别添加 3% 含量的铸锭，采用 6 mol 沸腾硝酸测试其耐蚀性能，并对腐蚀前后形貌及 Gd 元素分布进行了表征，Gd 元素在合金中均匀分布，没有出现较大的不均匀性及成分偏析。通过对比 Ti35+3%Gd 和 Zr+3%Gd(本段中皆为质量分数)经过 24 和 48 h 的腐蚀试验，如图 11，Ti35+3%Gd 的腐蚀速率在 48 h 后迅速降低至 0.08 mm/a，腐蚀速率较低，但 Zr+3%Gd 合金即使在 24 h 快速腐蚀阶段仍是 0.01 mm/a，48 h 后腐蚀速率放缓至 0.0034~0.0069 mm/a(平行样结果)，在耐蚀量级上仍远大于 Ti35 加 Gd。在 Ti35 中继续增加 Gd 至 5% 后耐蚀性能下降明显，在商业 Zr-702 继续增加 Gd 至 9%，其在沸腾浓硝酸及模拟料液中，仍能保持 ≤ 0.02 mm/a 的低腐蚀速率。

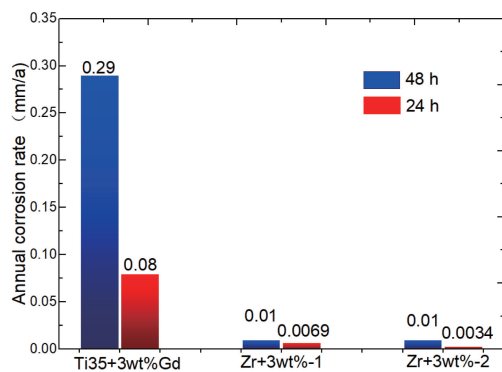


图11 Ti35 与 Zr-702 添加 3%Gd 耐沸腾浓硝酸腐蚀速率

Fig. 11 Corrosion rate comparison of Ti35+3wt%Gd and Zr-702+3wt%Gd

4.2.2 Ti35 合金添加 Gd 元素方法

Kaban 等曾采用座滴法研究了 Gd-Ti 偏晶合金的凝

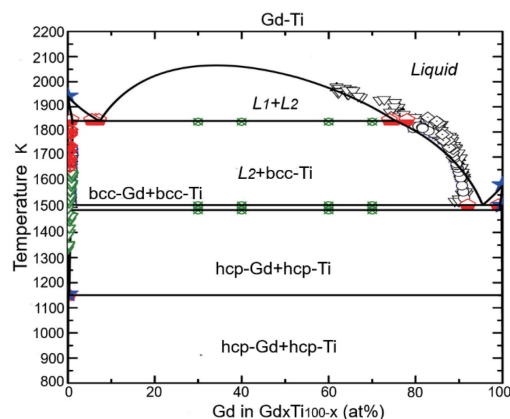
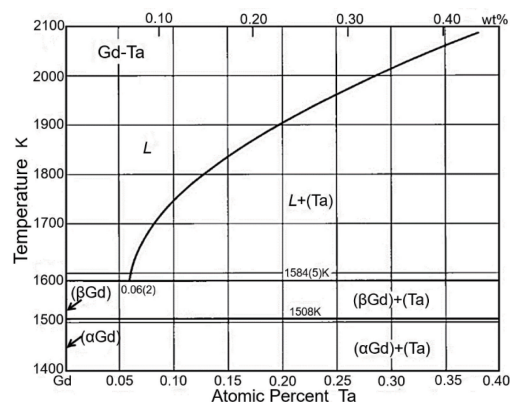
固过程以及合金与 Y_2O_3 和 YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)基体的润湿行为和高温相互作用，熔炼合金采用的是电弧熔炼法。主要是通过锻造、轧制、热处理等工艺^[64]。

4.2.3 Gd 元素添加量及 Ti35 合金相图

Mattern 等基于 Vegard 定律分别给出了 Gd 在 Ti 中、Ti 在 Gd 中的溶解度与温度的关系^[65]，并计算出 1527 °C 下 Gd 在 bcc-Ti 中的溶解度为 $0.6\% \pm 0.3\%$ ，而 Ti 在 bcc-Gd 中的最大溶解度为 $0.8\% \pm 0.3\%$ 。结合 Gd-Ti(图 12)相图以及上述结果可知，Gd 和 Ti 分别在相应的固态合金中溶解度均非常有限。

Okamoto 于 2015 年整理的 Ti-Gd 相图^[48]与 Mattern 的结果^[65]保持一致。Kaban 等曾采用座滴法研究了 Gd-Ti 偏晶合金的凝固过程^[64]，研究中 Gd-Ti 合金的成分式是 $Gd_{40}Ti_{60}$ 和 $Gd_{60}Ti_{40}$ ，发现二者的共晶转变温度在 1220~1250 °C。研究还发现，高温试验后，凝固的 Gd-Ti 合金样品中富 Ti 相的表面被一层微米量级厚度的富 Gd 相覆盖，这使得合金对陶瓷基体具有良好的浸润性。

关于 Gd-Ta 相图的研究尚不充分，富 Gd 部分的相图，如图 13 所示^[66]。

图12 Mattern 等于 2013 年修正的 Ti-Gd 相图^[65]Fig. 12 Modified Ti-Gd phase diagram by Matter 2013^[65]图13 富 Gd 部分的 Gd-Ta 相图^[66]Fig. 13 Rich Gd part of the Gd-Ta phase diagram^[66]

5 结 语

设计开发具有中子毒化效果的耐蚀合金作为乏燃料后处理的结构材料,具备重要的研究和应用价值。B 和 Gd 作为中子毒物添加剂,可明显提高结构材料的中子吸收效果。但 B 与 Gd 的化学性质与过渡族金属 Fe, Ti, Zr 等相差甚远,如原子半径分别为 $R_B = 0.098 \text{ nm}$ 、 $R_{Gd} = 0.180 \text{ nm}$ 、 $R_{Fe} = 0.127 \text{ nm}$ 、 $R_{Ti} = 0.146 \text{ nm}$ 、 $R_{Zr} = 0.160 \text{ nm}$,混合焓分别为 $\Delta H_{B-Fe} = -26 \text{ J/mol}$ 、 $\Delta H_{B-Ti} = -58 \text{ J/mol}$ 、 $\Delta H_{B-Zr} = -71 \text{ J/mol}$ 、 $\Delta H_{Gd-Fe} = -1 \text{ J/mol}$ 、 $\Delta H_{Gd-Ti} = 15 \text{ J/mol}$ 、 $\Delta H_{Gd-Zr} = 9 \text{ J/mol}$,因此从理论上讲 B 和 Gd 都不能大量固溶于常规金属合金体系中,这也能在相图上体现出来。除了 $\alpha\text{-Zr}$ 最多固溶 2.8%Gd,其他体系几乎不能固溶,极微量的添加可适当提高原有合金体系的中子毒化效果,但强制添加势必对合金力学性能或耐蚀性能带来巨大危害。因此,这类材料只能以富含 B 和 Gd 的相析出来引入 B 和 Gd,可通过含 B 和 Gd 化合物相均匀析出或者混合的制造工艺以及 Zr-Gd、Ti-Gd 体系的多元化实现。可通过固溶强化引入 Gd 的合金体系,但是仅仅停留在二元系统远远不够,固溶度太低,需要进行多元合金化。

通过引入第三组元来增强固溶,基于团簇加连接原子模型的合金成分设计方法^[67, 68]可以获得具有高 Gd 固溶度含量的 Ti 合金或 Zr 基多元甚至高熵合金,该类合金有望通过热处理强化,并具有良好的塑性。以 Cu-Ni-Mo 合金体系为例,通过形成 Mo-Ni 团簇,使不固溶于 Cu 的 Mo 成分固溶入 Cu-Ni 基合金^[69, 70],同样方法可用于 B 和 Gd 的掺杂。

参考文献 References

- [1] BIRKETT J E, CARROTT M J, FOX O D, *et al.* CHIMIA International Journal for Chemistry[J], 2005, 59(12): 898-904.
- [2] HERBST R, BARON P, NILSSON M. Standard and Advanced Separation; PUREX Processes for Nuclear Fuel Reprocessing[M]. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011: 141-75.
- [3] GANESH S, DESIGAN N, PANDEY N K, *et al.* Progress in Nuclear Energy[J], 2017, 98: 234-238.
- [4] 王峰,王快社,马林生,等.兵器材料科学与工程[J], 2012, 35(1): 107-110.
WANG F, WANG K S, MA L S, *et al.* Ordnance Material Science and Engineering[J], 2012, 35(1): 107-110.
- [5] REYNIER TRONCHE N, EYSSERIC C, DANCAUSSE J. CEA Preliminary Studies for Industrial MOX Reprocessing: From Laboratory Results to Successful First Industrial Campaign on UP2-800 AREVA Plant[C]// Paris, France: International Conference on Nuclear Engineering, 2008: 51-54.
- [6] CHANDRASEKARAN S, BASU P, KRISHNAN H, *et al.* Progress in Nuclear Energy[J], 2018, 107: 57-60.
- [7] ROBINO C, MICHAEL J, DUPONT J, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2003, 12: 206-214.
- [8] 赵建. 国外核动力[J], 1999, 20(3): 30-35.
ZHAO J. Foreign Nuclear Power[J], 1999, 20(3): 30-35.
- [9] HE J. The Effect of Boron Content, Temperature, and Neutron Fluence on the Mechanical Properties of the Modified Type 304 Stainless Steels with Boron[M]. The Pennsylvania State University, 1996.
- [10] HOCHMANN J, DESESTRET A. Stress Corrosion Resistant Ferritic and Austeno-Ferritic Stainless Steels[C]//Conference Cycle on Chemistry of Water and Aqueous Corrosion in Steam Generators. Ermenonville, France: 1972: 27-005619.
- [11] HARRISON A H, KING K J, WILKINSON J. Nuclear Engineer[J], 1991, 32(1): 3-9.
- [12] FU H G, LI Z H, LEI Y P, *et al.* Materials & design[J], 2009, 30(3): 885-891.
- [13] JI C S. Neutron Detection Methods[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1998, 173-174.
- [14] 刘常升,崔虹雯,陈岁元,等.东北大学学报(自然科学版)[J], 2004, 25(3): 247-249.
LIU C J, CUI H W, CHEN S Y, *et al.* Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)[J], 2004, 25(3): 247-249.
- [15] 王章涛.含硼钢的制备、微观组织及性能的研究[D].沈阳:东北大学, 2001.
WANG Z T. Study on Preparation, Microstructure and Properties of Boron Containing Steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2001.
- [16] ACOSTA P, JIMNEZ J A, FROMMEYER G, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 1996, 206(2): 194-200.
- [17] JIMNEZ J A, ADEVA P, CRISTINA M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 1992, 159(1): 103-109.
- [18] JIMNEZ J A, GONZ LEZ-DONCEL G, RUANO O A. Advanced Materials[J], 1995, 7(2): 130-136.
- [19] ACOSTA P, JIM NEZ J A, FROMMAYER G, *et al.* Materials Letters[J], 1996, 26(1): 97-101.
- [20] YANG L, WENJUN X, ZEHUA D, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2015, 44(3): 688-691.
- [21] 仵启亮,郑文杰,宋志刚,等.热加工工艺[J], 2013, 42(10): 212-215.
NAI Q L, ZHENG W J, SONG Z G, *et al.* Hot Working Technology[J], 2013, 42(10): 212-215.
- [22] SMITH R J, LOOMIS G W, DELTETE C P. Borated Stainless Steel Application in Spent-Fuel Storage Racks. Final Report[R]. Electric Power Research Inst., 1992.
- [23] GOL'DSHTEIN Y E, MIZIN V G. Metal Science & Heat Treatment[J], 1988, 30(7): 479-484.
- [24] 赵平. 西华大学学报(自然科学版)[J], 2010, 29(2): 78-80.
ZHAO P. Journal of Xihua University (Natural Science Edition)[J], 2010, 29(2): 78-80.
- [25] LIU Z L, CHEN X, LI Y X, *et al.* Journal of Iron and Steel Research

- International[J], 2009, 16(3): 37–42.
- [26] YONG X, ZHIGUO C, XIANG W, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2015, 44(6): 1335–1339.
- [27] LI B, LIU Y, HE L, *et al.* International Journal of Cast Metals Research[J], 2010, 23(4): 211–215.
- [28] LIU Y, LI B, LI J, *et al.* Materials Letters[J], 2010, 64(11): 1299–1301.
- [29] LI B, LIU Y, LI J, *et al.* Materials & Design[J], 2010, 31(2): 877–883.
- [30] BAKER H. ASM Handbook Volume 03: Alloy Phase Diagrams[M]. USA: ASM International, 1992.
- [31] DUPONT J, ROBINO C, MICHAEL J, *et al.* Welding Journal-New York[J], 2004, 83(11): 289–300.
- [32] KHAN Z. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy[J], 2012, 112(4): 309–321.
- [33] ZHANG W, LI C, SU X, *et al.* Journal of Phase Equilibria[J], 1998, 19(1): 56.
- [34] MIZIA R, MICHAEL J, WILLIAMS D, *et al.* Welding Journal[J], 2004, 83: 289–300.
- [35] PORTNOI K I, LEVINSKAYA M K, ROMASHOV V M. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics[J], 1969, 8(8): 657–659.
- [36] PLOTNIKOVA A, ILYUSHCHENKO N, ANFINOGENOV A, *et al.* Tr. Inst. Elektrokhim., Ural. Nauch. Tsentr. Akad. Nauk SSSR[J], 1972(18): 112–118.
- [37] 刘承新. 稀有金属快报[J], 2004, 23(5): 21–23.
LIU C X. Rare Metals Letters[J], 2004, 23(5): 21–23.
- [38] 吕镇和, 郑杰, 陆岩. 稀有金属[J], 1996(3): 187–192.
LV Z H, ZHENG J, LU Y. Rare Metals[J], 1996(3): 187–92.
- [39] DUNNING D, ANDERSON W, MERTENS P. Nuclear Science and Engineering[J], 1958, 4(3): 402–414.
- [40] 夏生兰. 核动力工程[J], 1989, 10(3): 4.
XIA S L. Nuclear Power Engineering[J], 1989, 10(3): 4.
- [41] 尹耀铮. 国外核技术[J], 1981, 1(4): 1–2.
YIN Y Z. Foreign Nuclear Technology[J], 1981, 1(4): 1–2.
- [42] BIRZHEVOI G, BYKOV V, RUDENKO V, *et al.* Fizika Metallov i Metallovedenie[J], 1979, 47(4): 763–768.
- [43] 熊继初. 核动力工程[J], 1990, 11(2): 84–88.
XIONG J C. Nuclear Power Engineering[J], 1990, 11(2): 84–88.
- [44] KITANO Y, KUROSAKI K, KIMURA H, *et al.* Transactions of the Atomic Energy Society of Japan[J], 2011, 10(1): 48–54.
- [45] KITANO Y, KUROSAKI K, ITO M, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2009, 389(1): 170–172.
- [46] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria[J], 1993, 14(2): 261–262.
- [47] ROGL P, POTTER P A. Calphad[J], 1988, 12(2): 191–204.
- [48] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2015, 36(4): 390–401.
- [49] OKAMOTO, HIROAKI. Journal of Phase Equilibria & Diffusion[J], 2014, 35(1): 105–116.
- [50] MATTERN N, HAN J H, ZINKEVICH M, *et al.* Calphad[J], 2012, 39: 27–32.
- [51] COPELAND M I, ARMANTROUT C E, KATO H. Zirconium-Gadolinium Equilibrium Diagram (Vol. 5850)[M]. USA: US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1961.
- [52] MASSALSKI T. Materials Park[J], 1990: 1442–1446.
- [53] ZINKEVICH M, MATTERN N, SEIFER H J. Journal of Phase Equilibria[J], 2001, 22(1): 43–50.
- [54] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2005, 26(1): 100–101.
- [55] HE W, HE J, WANG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 494(1–2): 128–131.
- [56] KAZAKOV V, SMIRNOV A, POKROVSKIY A, *et al.* On high Temperature Radiation-Induced Embrittlement of Some Alloys on Refractory Metal Base[R]. Nauchno-Issledovatel'skij Inst. Atomnykh Reaktorov, 1982.
- [57] SERBRUYN A, LEBRUN N, PERROT P, *et al.* Refractory Metal Systems[J], 2010, 11: 127.
- [58] 吴金平, 杨英丽, 奚正平, 等. 钛工业进展[J], 2012, 29(1): 22–25.
WU J P, YANG Y L, XI Z P, *et al.* Titanium Industry Progress[J], 2012, 29(1): 22–25.
- [59] PREDEL F. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Ti-Ta[M]. Berlin: Springer, 2013.
- [60] MALEK J, HNILICA F, VESEL J. Metal[J], 2012(5): 23–25.
- [61] MURRAY J, LIAO P, SPEAR K. Bulletin of Alloy Phase Diagrams[J], 1986, 7(6): 550–555.
- [62] OUYANG X, YIN F, HU J, *et al.* Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2017, 38(6): 874–886.
- [63] KAUFMAN L. Calphad[J], 1991, 15(3): 243–259.
- [64] KABAN I, NOWAK R, SHULESHOVA O, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2012, 47(24): 8381–8386.
- [65] MATTERN N, HAN J, FABRICHNAYA O, *et al.* Calphad[J], 2013, 42: 19–26.
- [66] PREDEL F. Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Gd-Ta (Gadolinium-Tantalum)[M]. Phase Equilibria; Berlin Springer, Heidelberg, 2013: 130.
- [67] DONG C, WANG Z J, ZHANG S, *et al.* International Materials Reviews[J], 2020, 65(5): 286–296.
- [68] DONG D, WANG Q, DONG C, *et al.* Science China Materials[J], 2021, 64(10): 2563–2671.
- [69] 赵亚军. 基于团簇模型设计的 Cu-Ni-Mo 合金的结构及导电性[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
ZHAO Y J. Structure and Electrical Conductivity of Cu-Ni-Mo Alloy Designed Based on Cluster Model[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [70] LI H, ZHAO Y, LI X, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2015, 49(3): 035306.