

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.CI⁶

G21C 7/10

G21C 7/24



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97190903.2

[43]公开日 1998 年 10 月 28 日

[11] 公开号 CN 1197533A

[22]申请日 97.6.12

[30]优先权

[32]96.6.14 [33]FR[31]96/07430

[86]国际申请 PCT/FR97/01054 97.6.12

[87]国际公布 WO97/48104 法 97.12.18

[85]进入国家阶段日期 98.3.16

[71]申请人 法玛通公司

地址 法国库伯瓦

共同申请人 核物质总公司

[72]发明人 多米尼克·埃尔茨

让-米歇尔·罗马里

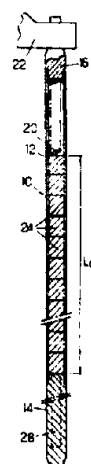
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 黄必青

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 核反应堆控制束吸收棒及其制造方法

[57]摘要

吸收棒至少在其底部有一个铪金属化合物形成的中子吸收剂，外面覆盖氧化物或铬耐磨保护层，保护层厚度至少为 5 微米。



权 利 要 求 书

1.核反应堆控制束的吸收棒，具有一个由塞子封闭的外壳，至少在其底部含有中子吸收剂，外壳由 Hf-Zr 合金制成，并覆盖着氧化物或铬形成的保护层，厚度至少为 5 微米。

2.按照权利要求 1 所述的吸收棒，其特征是，保护层为 5 至 30 微米厚的氧化物。

3.按照权利要求 1 或 2 所述的吸收棒，其特征是，其底部至少为吸收棒长度的 15 %。

4.按照权利要求 1、2 或 3 所述的吸收棒，其特征是，下塞或者由钆基金属材料制成并且至少占据 15 % 的高度，或者为短塞，上面有一个钆基材料的柱，以达到这一高度。

5.按照权利要求 1 至 4 之一所述的吸收棒，其特征是，外壳至少含 18 % 重量的 Hf，并且最好是 30 % Hf - 70 % Zr 左右的合金。

6.按照权利要求 1 至 5 之一所述的吸收棒，其特征是，钆合金含 0 - 1800ppm 的氧和 0 - 800ppm 的铁。

7.按照权利要求 4 或 5 所述的吸收棒，其特征是，下塞由钆和锆的合金制成，锆的重量低于 4 %。

8.按照权利要求 1、2 或 3 所述的吸收棒，其特征是，下塞由钆-锆合金制成，上面置有一个不锈钢垫块。

9.按照上述权利要求之一所述的吸收棒，其特征是，下塞以上的吸收剂由硼化物片剂柱组成。

10.按照权利要求 9 所述的吸收棒，其特征是，硼化物为 HfZrB_2 。

11.核反应堆控制束吸收棒，具有一个由塞子封闭的外壳，其特征是，外壳以及至少下塞由钆合金制成，并且外壳和塞子均由钆合金制成并且都有一层氧化物或铬形成的保护层，保护层的厚度至少为 5 微米。

12.权利要求 4 所述的吸收棒的制造方法，其特征是，制造外壳、吸收剂和固定吸收柱的弹簧，将这些部件组装在一起，焊接塞子，并在纯氧或 $\text{O}_2 - \text{Ar}$ 中对外表面进行受控氧化反应，形成耐磨保护层，氧化反



应的温度在 850 ℃ 至 950 ℃ 之间。

说明书

核反应堆控制束吸收棒及其制造方法

本发明涉及用于核反应堆控制束中的吸收棒。本发明特别用于用高压水减速和冷却的核反应堆，反应堆的堆心部分由一些燃料组件组成，每个燃料组件有一个燃料棒束，通过一个由套管组成的骨架将燃料棒固定在一规则网格的结点上，套管由一些支撑燃料棒保持网的导管连接。在这种情况下，每个控制束由一个与控制机构连接的十字接头组成，该十字接头支撑着一些含有吸收材料的棒，这些棒用于或深或浅地插入导管中，或甚至完全从堆心抽出。

一般情况下，反应堆的功率和停止的调节需要使用几组成分不同的控制束（如吸收能力很强的“黑”束和吸收能力较弱的“灰”束）。

“黑”束由含有强吸收材料的棒组成，如 Ag-In-Cd 合金或碳化硼 B_4C ，放在一个一般为不锈钢制成的外壳中。当用于“负荷跟踪”的反应堆或使用时间特别长时，这种杆具有局限性。Ag-In-Cd 合金会发生塑性变形并在辐射下产生膨胀。碳化硼在辐射下产生很大膨胀。铪为一种中子吸收剂，在工作温度下不流动，也不会辐射下膨胀。但是，如果放在钢壳中必须防止其氢化；如果与导向元件磨擦则应防止其被磨损。

只要能避免铪的氢化，用外壳中的铪来代替 Ag In Cd 就可避免膨胀。但是用这种方法组成吸收棒的想法遇到了困难。铪的天然氧化膜由于摩擦而被磨损后，铪会吸收穿过外壳的氢并产生膨胀，到一定程度可能就需要提前更换控制束。

含有弱吸收剂的“灰”束的吸收棒也有类似的问题。

本发明的目的就是提供一种能够承受运行中的反应堆的长期辐射并且能与现有吸收棒兼容，特别是组成替换控制束的吸收棒。

为此，本发明特别提出了一种核反应堆控制束的吸收棒，该吸收棒包括一个由一些塞子封闭的外壳，并且至少在外壳的底部有一中子吸收剂，外壳由 Hf-Zr 合金制成，并且覆盖着一层氧化物或铬的保护层，厚

度至少为 5 微米。底部一般至少为吸收棒长度即操作带的 15 %。

下塞可由钎基金属材料制成。该塞至少占据 15 % 的长度，或者较短，其上是一个钎基金属材料柱，直到所述长度。

这样，堆心部分最常用的吸收棒下部的吸收剂由不流动的材料组成。不用再担心会使外壳破裂的膨胀。在构成长塞时，一般可以通过氧化使这种材料与外套成为一体，以限制其在控制束导管或燃料组件中被磨损。通过调整塞内的空隙体积或塞子的长度可减轻吸收杆的质量并与现有的控制机构兼容。同样，可以根据使用要求调节吸收能力。

外壳可由 Hf-Zr 合金材料制成，Hf 的重量至少为 18 %，并可含有几百至几千 ppm 的铁或氧。把氧加到 1800ppm 左右可以改善机械特性而又不会以不可接受的方式影响形成外壳的方便性。加入铁并使其含量不超过 800ppm 可提高在高压水和蒸汽中的耐腐蚀能力。

吸收材料钎的含量根据多种参数进行选择。如果希望降低原材料的成本，约 30 % Hf-70%Zr 的含量从经济的角度看是有利的，因为该含量是分离锆-钎时的母溶液含量。直接使用来自母溶液的合金能使材料价格几乎降至锆合金 4 的价格。另外，锆的存在，改善了合金的可锻性。

相反，如果希望使外壳对一定质量的吸收率最大，则选择几乎不含锆的合金。

通过进行表面处理，如对外壳进行镀铬，或在 O_2 或 $O_2 - Ar$ 中进行几个小时的热氧化可以改善外壳的抗磨损性。可以在 850 °C 至 950 °C 的温度的氧-氧混合物中进行 3 至 15 小时的这种氧化作用。在这种温度下，5 - 6 小时的处理可使不含铁的合金产生 10 微米厚的氧化物，含铁 350ppm 的合金产生 6 - 7 微米厚的氧化物。只要厚度超过 5 微米，附着在表面的氧化物就能非常有效地防止磨损以及随后而来的氢化。外壳的厚度一般至少为 0.4 毫米。

钎和锆都参加束缚外氧化产生的氢和棒中所含的以硼为基础的吸收剂在辐射下的转化产生的氘。

下塞可由一个锆的重量含量不超过 4 % 的实心钎棒组成，该棒可以通过电子束、TIG 或激光焊接在外壳上。当它更换一般在外壳底部的吸收剂时，会占据较大长度（例如对目前的 900MWe 的压水反应堆，长度

为 750 毫米；对于 1300MWe 的反应堆长度为 1000 毫米）。这样的长塞不会膨胀，也不会流动，避免了膨胀和破裂问题。可以在对外壳进行氧化（或形成其它涂层）的同时对下塞进行处理，以限制导管束和燃料组件内的磨损。为了适应其质量，塞子可以是空心的。

封闭外壳的上塞承受的中子应力比其它部件少，这就提供了更大的选择范围。但是，上塞必须能与 Zr 和 Hf 合金（以 Zr、Hf 和 Ti 为基础的合金就属于这种情况）构成的外壳焊接在一起，并且必须能防腐蚀。

上塞不能用锆合金制成，因为在上塞与外壳焊接在一起后，对整个吸收棒进行氧化保护的过程中，机械强度有限。一般用 Ti-Zr 合金比较好，特别是 Ti80-Zr20 或与外壳相同的合金。

吸收棒上部所含吸收剂可以有不同的性质。但是最好使用二硼化铪-锆片剂的堆积，例如母混合物 Hf30-Zr70 硼化产生的（Hf28-Zr72） B_2 。

由于外壳和硼化铪中所含铪的中子吸收作用，减少了以氧化硼为基础的吸收剂膨胀的主要原因 - 硼 10 的吸收作用和氦的产生。另外， HfB_2 和 ZrB_2 的六方晶体结构使其能够在其晶格上比呈菱形六面体的 B_4C 容纳更多的氦原子，因而减少了氦的释放。最后，吸收剂（Hf,Zr） B_2 热稳定性好，因而不妨碍对已完成的吸收棒进行氧化热处理。

如果希望对已完成的吸收棒进行热氧化，则保持片剂的弹簧应用耐高温的材料制成。可以使用镍基超耐热合金、Ti-Zr 高熔点合金或铪基合金。

从下面作为非限制性实例的本发明的一个特殊实施例的描述可更好地理解本发明。描述参照示出吸收棒纵剖视图的附图 1 - 3 进行。

首先给出用于更换现有黑控制束的控制束吸收棒构成的例子。吸收棒的质量应与被替换的吸收棒相同，误差约为百分之几，并且中子吸收作用应相等或略高。

图 1 所示吸收棒 10（为了更清楚，图中没有按比例）包括一由塞 14 和 16 封闭的外壳 12，并含有一个吸收材料柱，通过一压缩在吸收柱和上塞 16 之间的弹簧 20 使吸收柱支撑在下塞 14 上。上塞 16 使吸收棒固定在一十字接头 22 的一个指上。

为了适应中子吸收，可以用不同参数进行操作：

- 调节 (Hf,Zr) B₂ 片剂的密度或用铪来替换这些片剂。
- 使用空心下塞以补偿吸收作用随外径的增加。
- 使用比 Hf30-Zr70 吸收能力差的材料制成的外壳。

更换控制束有使质量超重的危险，特别是对现有的 1300MWe 反应堆的“黑色”控制束，这种反应堆用比铪密度小的 Ag-In-Cd 合金和比 (Hf-Zr) B₂ 密度小的 B₄C 作为吸收剂。可以通过使用一种 Hf 含量高并且可以含吸收片剂的空心下塞进行调节。

相反，900MWe 的反应堆的更换控制束中可能出现质量太小的危险。在这种反应堆中，上部用密度较小的 (Hf - Zr) B₂ 来代替 Ag-In-Cd 合金。在这种情况下，延长下塞或用较高密度的铪片剂充填外壳都可以增加质量。由于外壳由可使氢渗透的合金制成，铪片剂不会氢化。

下面是对应于黑控制束和灰控制束的几个例子。

900MWe PWR 反应堆黑控制束的吸收棒：

例 1：有长下塞的吸收棒

图 1 实施例具有一个“长”下塞 14，至少占吸收棒长度的 40 %，由 Hf-Zr 合金制成，它的上面装有 (Hf-Zr) B₂ 片剂柱。

上塞 16：锆合金 4、或 Ti80-Zr20%合金、或 Hf30-Zr70%合金。

弹簧 20：镍基超耐热合金、或 Ti80-Zr20%合金、或 Hf30-Zr70%合金。

外壳 12：Hf30-Zr70%，长 194 厘米，外径 9.68 毫米，厚 0.98 毫米。

下塞：Hf，长 181 厘米。

吸收剂 24：(Hf28-Zr72) B₂ 片剂柱，达到理论密度的 85 %，长度 L₀=194 厘米。

例 2：

具有短下塞的吸收棒，下塞上有 Hf 片剂柱。

与例 1 相同的弹簧和上塞。

外壳 12：Hf30Zr70%，长 372 厘米，厚 0.47 毫米。

下塞：Hf，长 3 厘米。

下塞上面的片剂 26: Hf, 直径 8.66, 长度 $L_1 = 244$ 厘米。

柱 24: 与例 1 吸收剂成分相同, 直径 8.53 毫米, 长度 108 厘米。

下塞: 3 厘米的 Hf。

1300MWe PWR 反应堆黑色控制束的吸收棒

例 3:

长下塞。

锆合金 4、或 Ti-Zr 合金、或 Hf30-Zr70%合金的上塞。

弹簧由镍基超耐热合金制成。

外壳长 332 厘米、由 Hf30-Zr70%合金制成, 直径 9.68 毫米, 厚 0.98 毫米。

下塞: 空心、由 Hf 制成、长 106 厘米, 直径 9.68 毫米, 有一个直径为 6.12 毫米的空穴 28。

吸收剂 = (Hf28-Zr72) B₂ 片剂柱, 充填至理论密度的 85 %, 长度 $L_0 = 314$ 厘米。

900MWe 反应堆的灰色控制束的吸收棒

在这种情况下, 吸收棒可以是实心的, 由钎合金构成, 表面覆盖氧化物耐磨涂层, 防止氢化。吸收棒为管状, 用塞子封闭。

例 4 (图 3)

吸收棒由形成外壳的管子 12 组成, 由 Hf30/Zr70%制成, 直径 9.68 毫米, 厚 1.54 毫米, 带加强塞 14, 加强塞由 Hf30-Zr70%制成, 长 3 厘米, 棒内有一个长 360 厘米的不锈钢垫块 30, 用于增加质量。

1300MWe 反应堆灰色控制束的吸收棒

例 5 (图 3)

Hf30-Zr70%管, 直径 9.68 毫米, 厚 1.09 毫米, 长 433 厘米。

Hf30-Zr70%下塞, 长 3 厘米。

不锈钢垫块, 长 42 厘米, 直径 7.4 毫米。

黑控制束吸收棒的制造方法主要在于制造塞子、外壳、吸收剂片剂和弹簧, 制造方法可以用传统的方法。组件的组装和塞子的焊接可以用 (例如) TIG 或激光进行。最后, 将外表面在纯氧或 O₂ - Ar 和 850 °C - 950 °C 的温度下进行受控氧化, 形成耐磨保护层。如果希望使用寿命



为几十年，氧化作业的时间应使保护层至少达到 5 微米。厚度超过 30 微米是无用的。

说明书附图

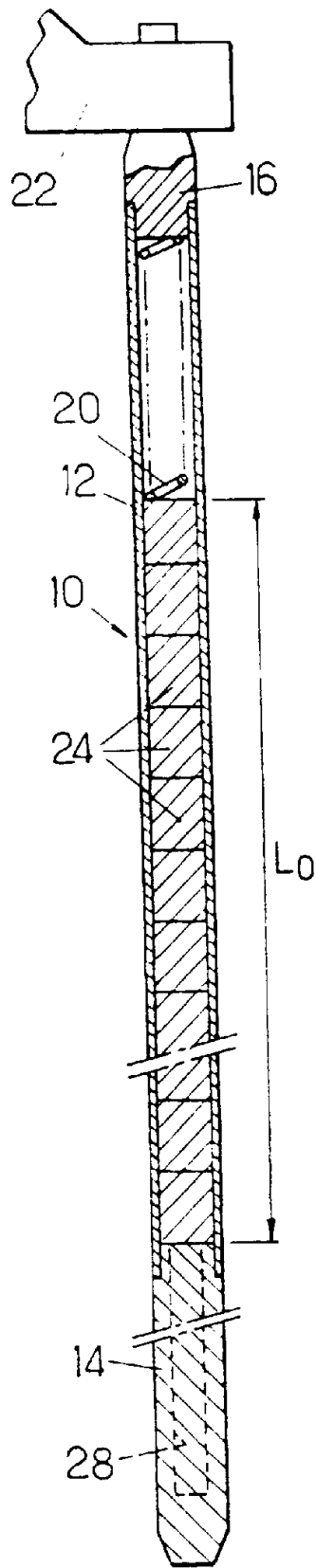


图 1.

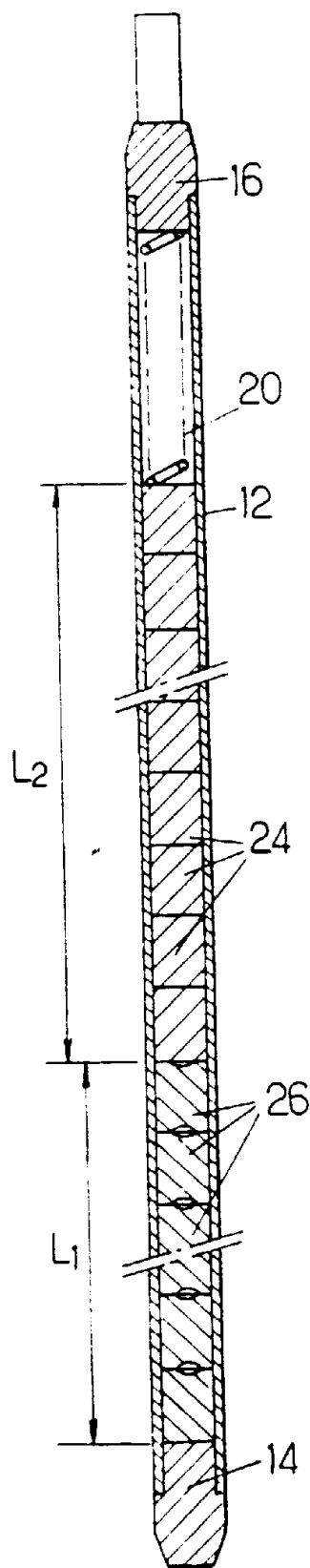


图 2.

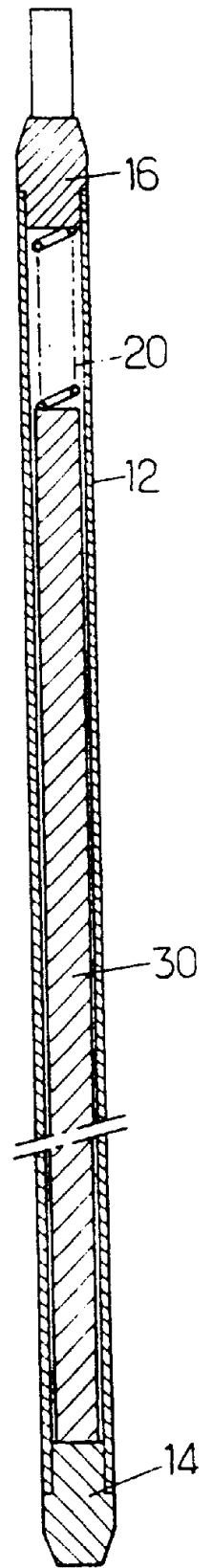


图 3.