

熔盐堆用燃料元件基体和合金材料 性能研究进展

许红霞

核探测与核电子学国家重点实验室年会

2019. 04. 23

 钍基熔盐核能系统

 中国科学院上海应用物理研究所
Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences

报告内容

1

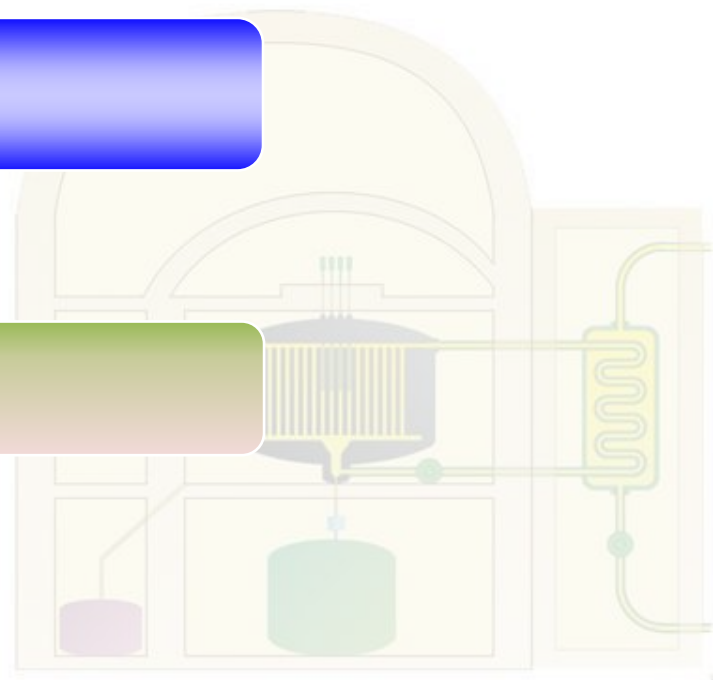
研究背景

2

研究内容

3

总结



一、研究背景

第一代

早期的原型堆



- Shippingport
- Dresden, Fermi I
- Magnox

第二代

商用动力堆



- LWR-PWR, BWR
- CANDU
- VVER/RBMK

第三代

先进的轻水堆



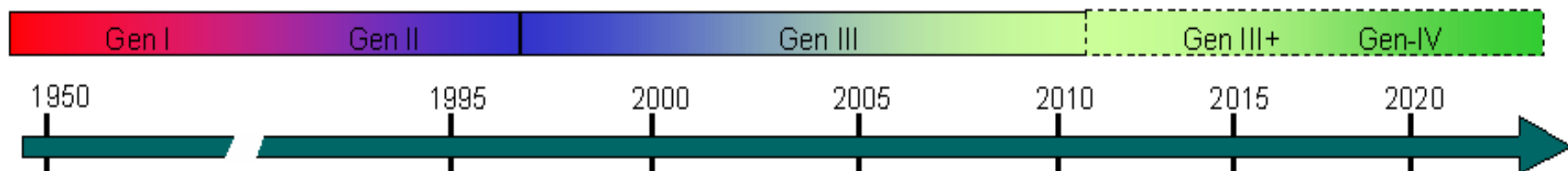
- ABWR
- System 80+
- AP600
- EPR

下一步的发展

第一代到第三代的设计改进使核电厂的经济性得到了提高

第四代

- 更好的经济性
- 更好的安全性
- 提高燃料利用率
- 对核燃料增殖的控制



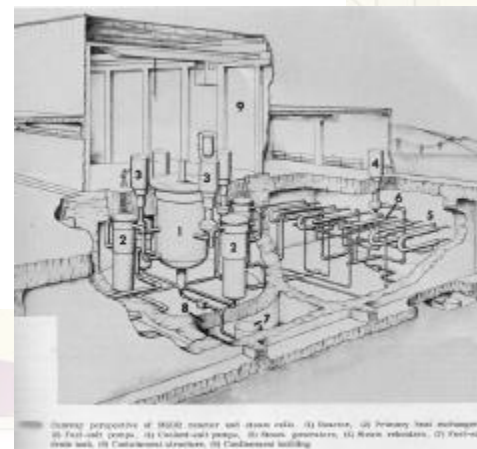
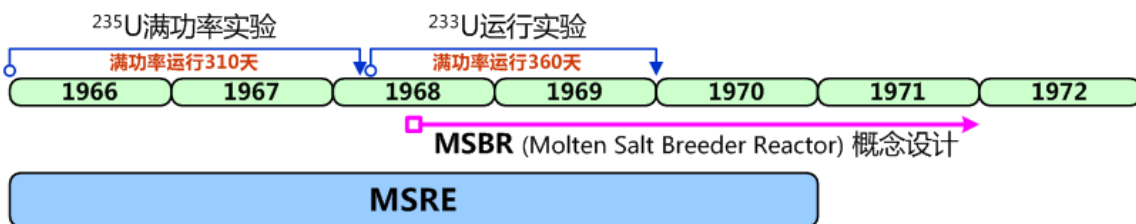
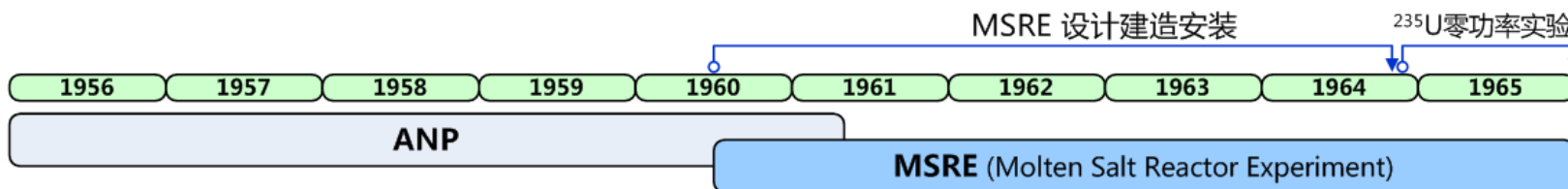
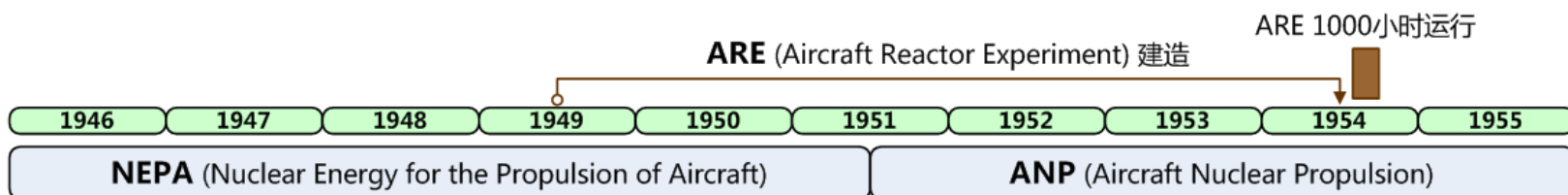
反应堆的发展

2011年SINAP获得中国科学院战略先导专项 未来先进核裂变能-钍基熔盐堆核能系统（TMSR）

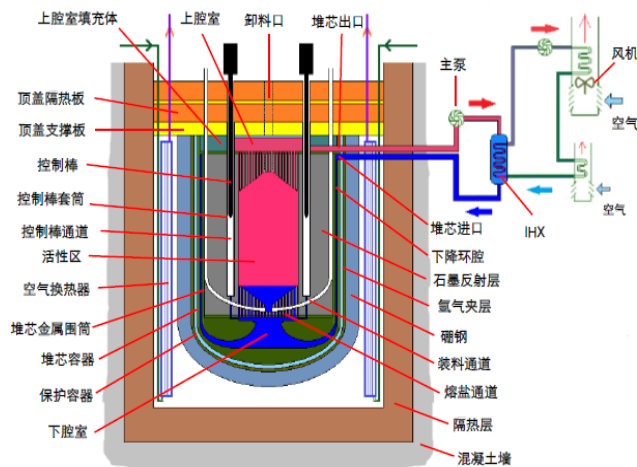
反应堆	中子谱	冷却剂	温度℃	燃料循环	应用	所需R&D
超常高温堆 (VHTR)	热	氦	900-1000	一次	发电, 制氢, 热处理	燃料, 材料, 氢气产品
超临界水冷堆 (SCWR)	热, 快	水	510-625	一次, 闭式	发电	材料, 热工力学
气冷快堆 (GFR)	快	氦	850	闭式	发电, 制氢, 锕系元素处理	燃料, 材料, 热工力学
铅合金冷快堆 (LFR)	快	铅	480-800	闭式	发电, 制氢	燃料, 材料
钠冷快堆 (SFR)	快	钠	550	闭式	发电, 锕系元素处理	先进再循环系统选择, 燃料
熔盐堆 (MSR)	热/快	熔盐	700-800	闭式	发电, 制氢, 锕系元素处理	燃料后处理, 材料, 可靠性

四代核能系统备选堆型

MSR in ORNL

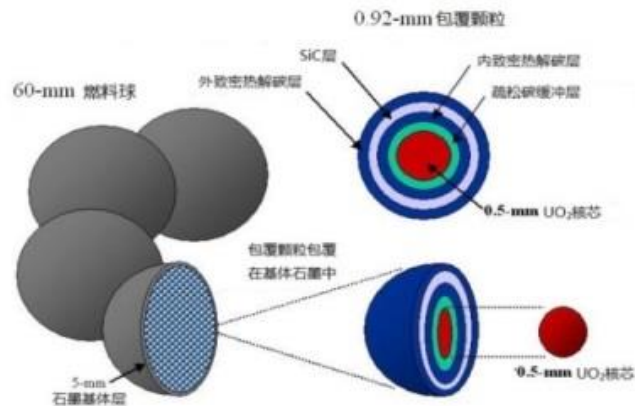


二、研究内容（1）固态堆燃料元件与熔盐的相容性



TMSR-SF1

固态燃料钍基熔盐堆及其燃料元件



球形燃料元件

核燃料：采用球形包覆燃料元件

冷却剂：FLiBe（一回路），FLiNaK（二回路）

1. TRISO包覆颗粒：UO₂/ThO₂核芯、热解碳缓冲层，内、外致密热解碳层，SiC层；

2. 基体石墨：包覆颗粒均匀分散在其中；

功能：燃料元件**结构材料**；**慢化材料**；**滞留**裂变产物（**Kr, Xe**）

燃料元件与熔盐的相容性



➤ 评估工作

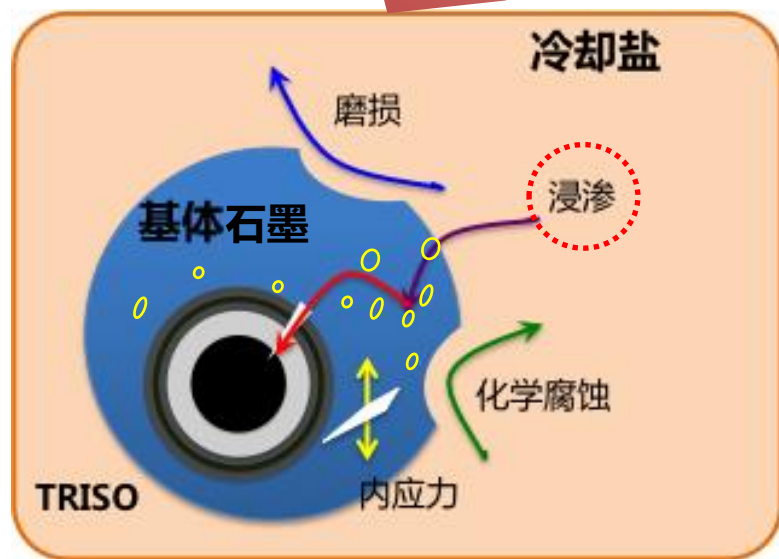
- ① 未辐照燃料元件的浸渗
- ② 离子辐照燃料元件的浸渗

➤ 作用机制

- ① 熔盐浸渗
- ② 熔盐冲刷
- ③ 物理磨损
- ④ 化学腐蚀

➤ 浸渗后果

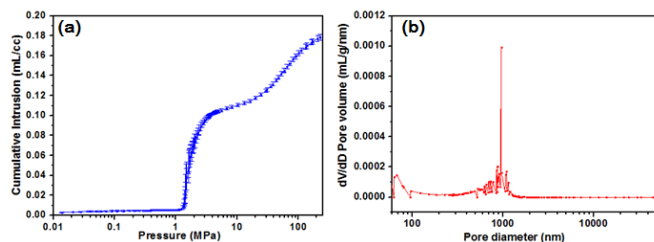
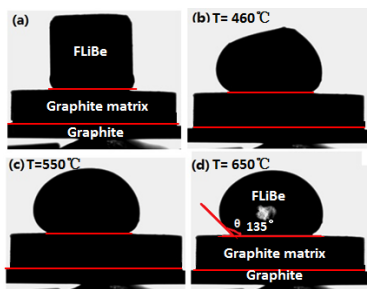
- ① 燃料元件的完整性
- ② 对性能（密度、热导率、强度）产生影响



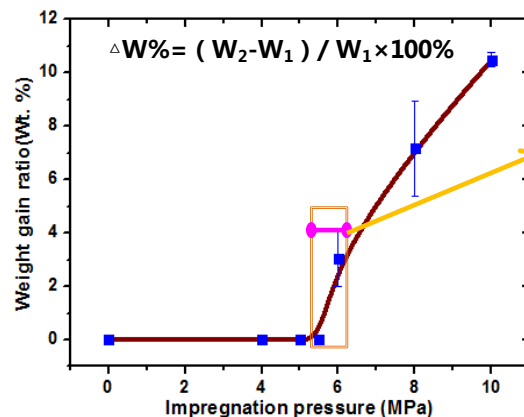
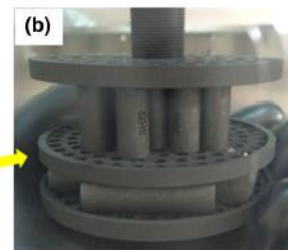
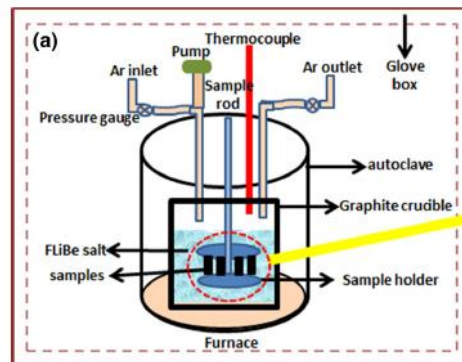
1. 未辐照燃料元件的熔盐浸渗

Washburn方程

$$\Delta p = - \frac{4\gamma \cos\theta}{\delta}$$



0.57MPa

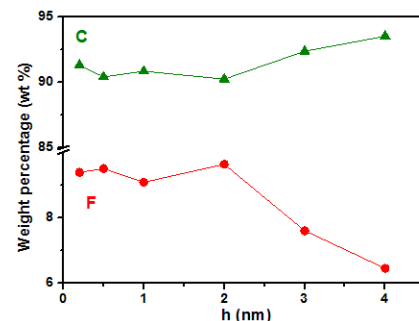
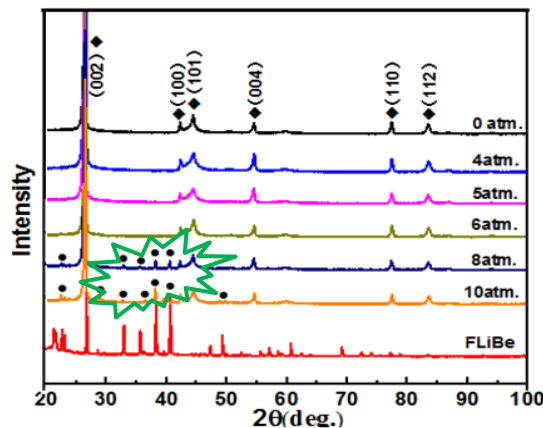
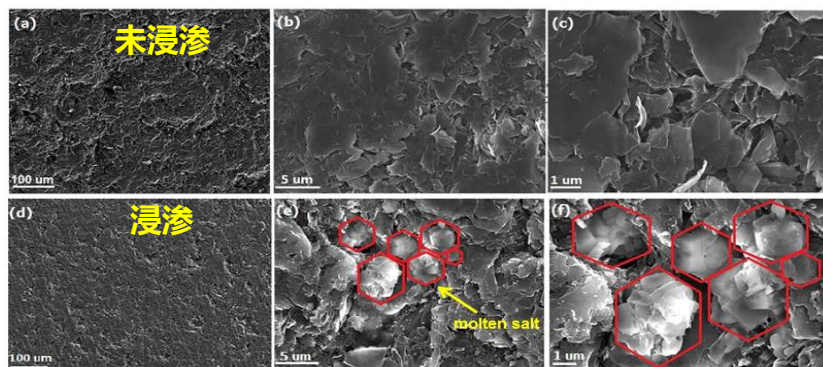


燃料基体内浸渗量随浸渗压力的变化

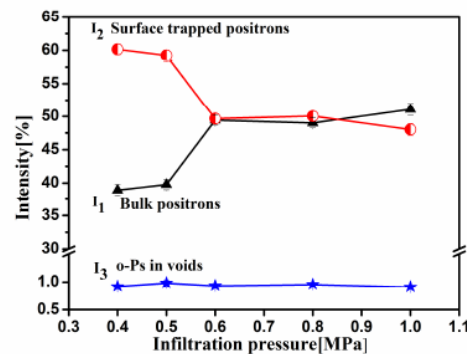
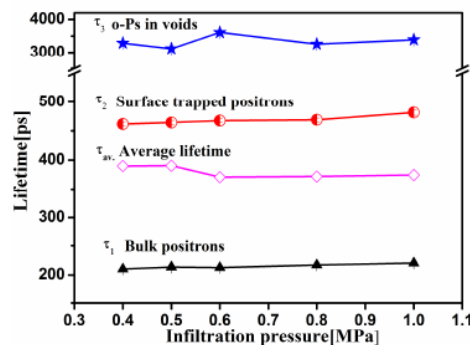
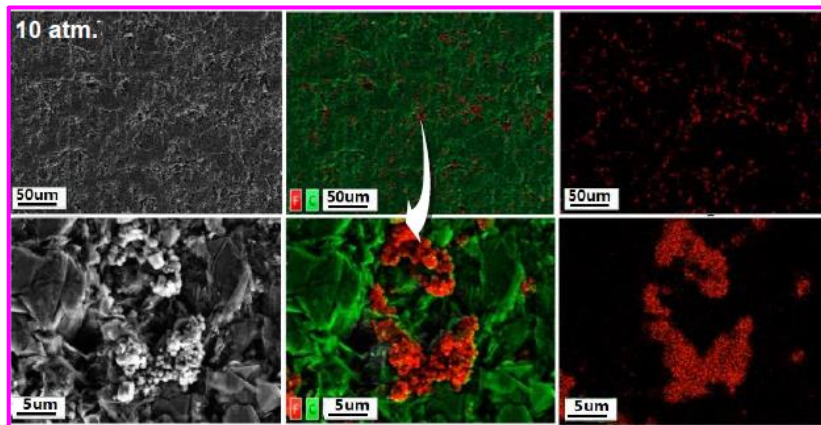
实验验证了TMSR-SF1工作压力下 ($P_{max} \sim 0.5\text{MPa}$) 熔盐不会在燃料元件基体内发生浸渗

Hongxia Xu, Jun Lin, Yajuan Zhong et al. Nucl Sci Tech (2019,30:74)

浸渗后熔盐的分布



FLiBe浸渗量随深度的变化

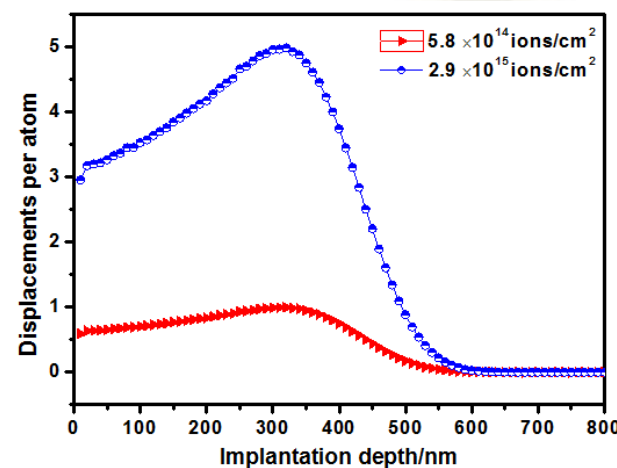
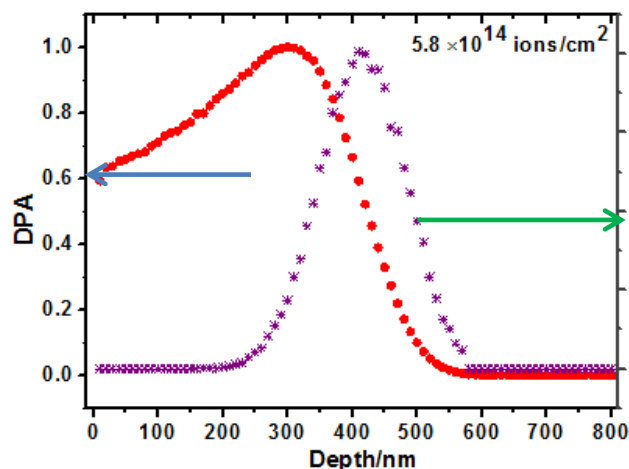


- 浸渗熔盐未破坏基体晶体结构，分布在孔隙内
- 熔盐浸渗量随浸渗深度的增加而减少
- 浸渗后由于孔减少导致正电子表面湮没的比例降低

H.X.Xu, J.Lin, Y.Chen et al., *Defect and Diffusion Forum*, 373 (2017) pp: 189-192

2. 离子辐照对燃料元件熔盐浸渗的影响

- 兰州近物所 320kV高电荷态离子综合研究平台
- 辐照条件：室温，Xe（1 MeV）
- 辐照剂量： $5.8 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ ， $2.9 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ ，
- 投影射程： R_p 410 nm，损伤深度约 600 nm；



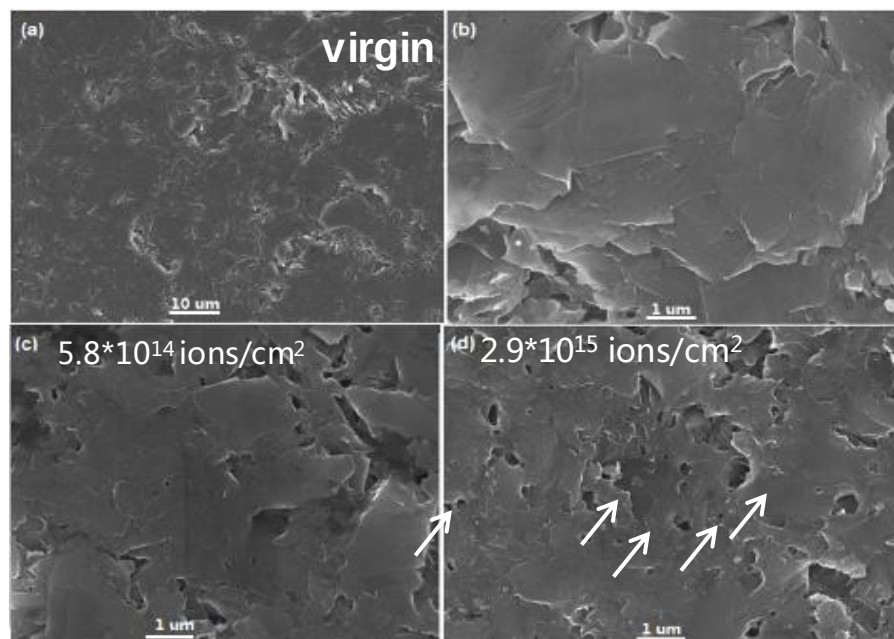
$$N_d = \Phi * t * n_0 * \sigma_d * \bar{V}$$

中子通量密度 辐照时间 材料单位体积原子数 靶核散射截面 损伤函数

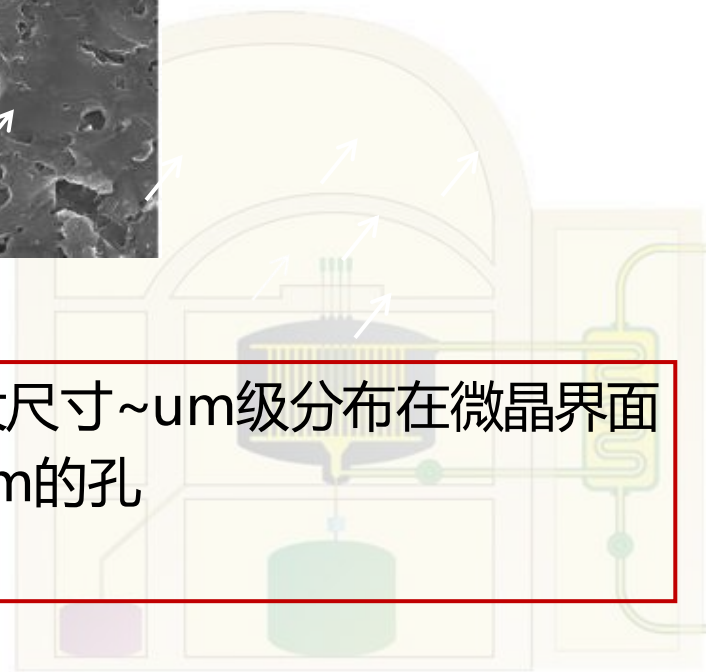
$$DPA = N_d / n_0$$

SRIM模拟辐照损伤和Xe离子浓度分布

辐照后表面形貌分析

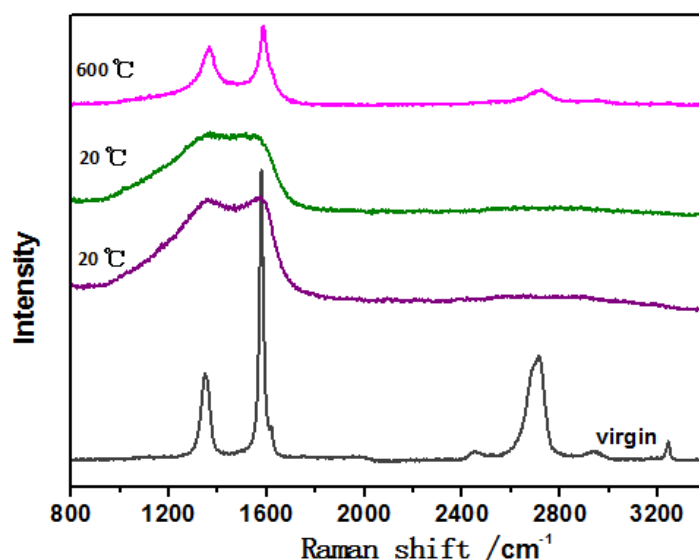


- ◆ 未辐照样品表面是层片状的石墨微晶，孔最大尺寸~ μm 级分布在微晶界面
- ◆ 经过Xe辐照后，表面出现了尺寸为几十~百nm的孔
- ◆ 随着辐照剂量增大，孔密度变大



Raman光谱分析

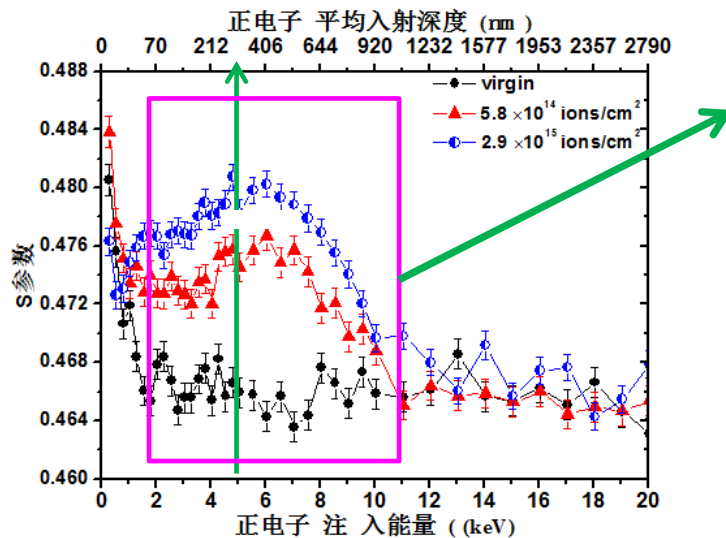
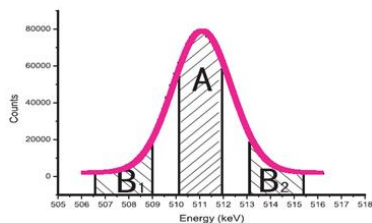
- **D- 1350 cm^{-1}** (结构无序峰, 类金刚石的 sp^3 电子的 A_{1g} 振动模, 与基面的空位缺陷、边缘无序排列和低对称的碳结构有关) ;
- **G- 1580 cm^{-1}** (石墨晶格面内C-C键的伸缩振动, sp^2 电子的 E_{2g} 振动模式) ;
- **D' - 1620 cm^{-1}** (面间缺陷) , **2D- 2370 cm^{-1}** (基面有序堆垛)



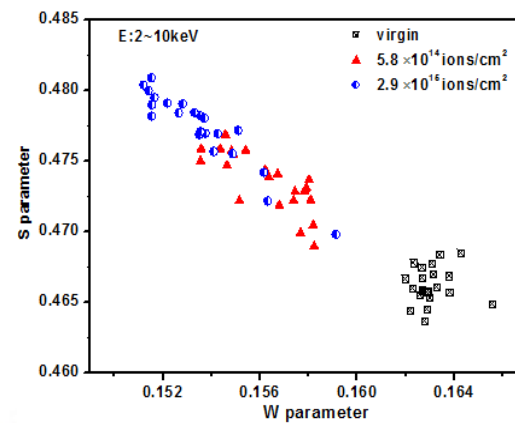
剂量(ions/cm ²)	-	5.8×10^{14}	2.9×10^{15}
dpa)	-	1.0	5.0
D 峰位 (cm ⁻¹)	1350	1389	1388
D 峰宽 (cm ⁻¹)	38	258	228
G 峰位 (cm ⁻¹)	1580	1575	1560
G峰宽 (cm ⁻¹)	21	113	132

- 室温辐照后：D和G峰宽化，不对称，二阶光谱峰消失;高温辐照并未非晶化
- 随辐照剂量增加，G峰向左偏移且半高宽增加。原因：辐照引入的缺陷使基面C-C键角无序度增大，键长变短；随着无序区的重叠，微晶转变为非晶；

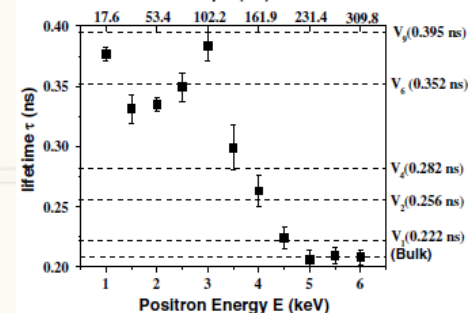
慢束分析



缺陷层S-W参数



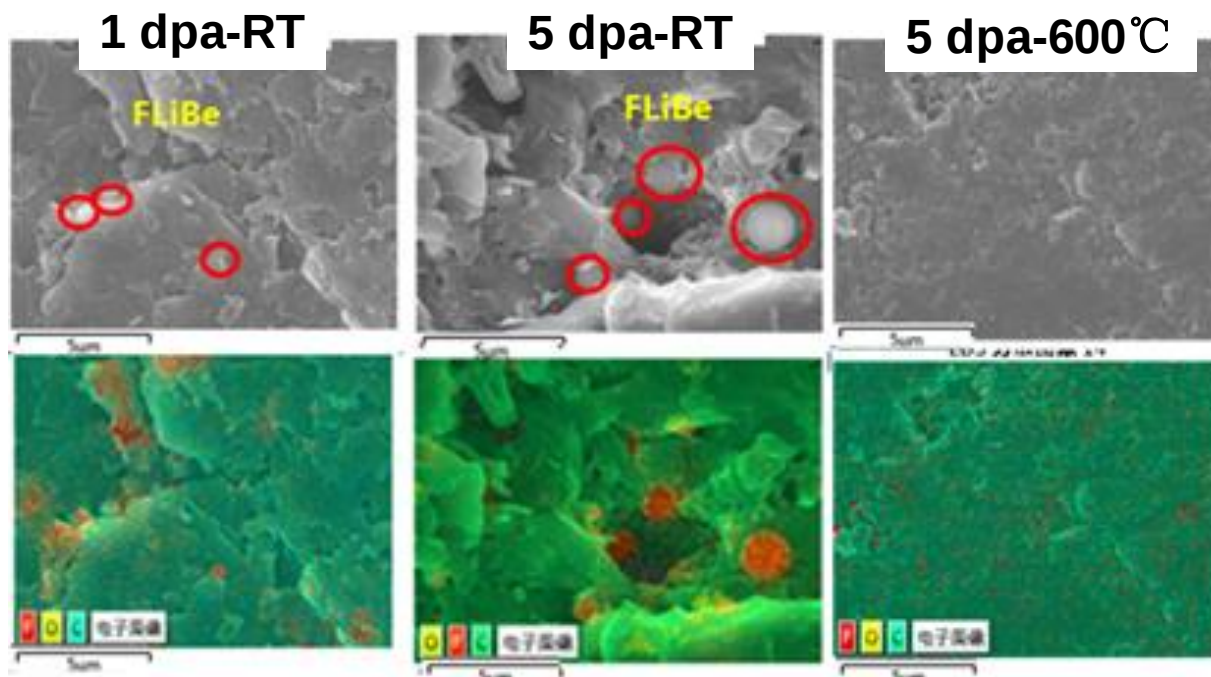
- 随着辐照剂量增加，S参数明显增加，表明辐照引入空位型缺陷 (V_1, V_2, V_4, V_6) 浓度增加；
- 随着辐照剂量的增大，S-W曲线走势高S低W端，空位型缺陷浓度增大



Yang XM, CARBON 47(2009)

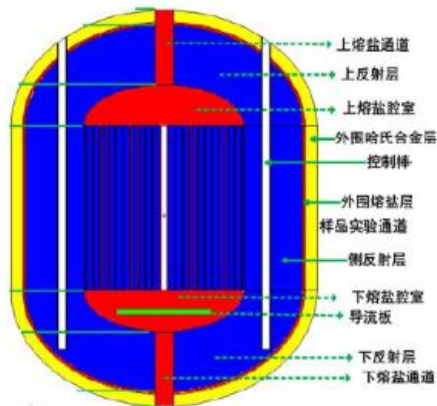
H.X.Xu, J.Lin, J.J.Li et al. NUCL INSTRUM METH B 406 (2017), pp: 638-642

FLiBe在离子辐照燃料元件基体中的浸渗



- RT辐照样品表面出现了熔盐颗粒，高温辐照几乎未观测到熔盐
- 验证了辐照温度对燃料元件的浸渗行为有很大影响

研究内容（2）液态堆合金材料与熔盐的相容性



TMSR-LF1

液态燃料熔盐堆及其合金



GH3535合金热挤压工艺



堆主容器用GH3535合金3米直径
大型环轧件



GH3535

GH3535合金的主要成份 (Wt. %)

	Ni	Mo	Cr	Fe	Mn	Si
GH3535	base	16.5	7.0	4.2	0.7	0.5

N合金
堆容器、堆内构件
及回路管道等

- 一回路燃料盐
LiF-BeF₂-ZrF₄-UF₄
- 二回路冷却盐
LiF-BeF₂

合金材料与熔盐的相容性

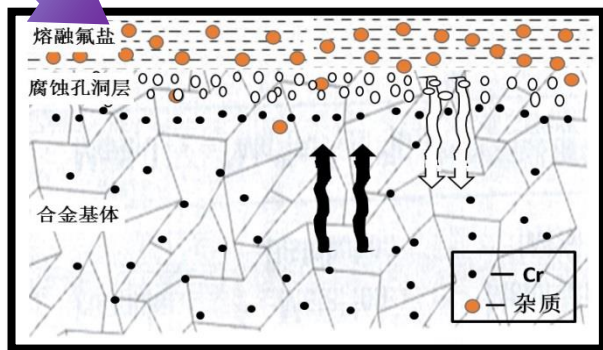
冷却盐

$\text{LiF}-\text{BeF}_2$



燃料盐

$\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4-\text{UF}_4$



合金材料在熔盐中的腐蚀机理

➤ 评估工作

- ① 合金在冷却盐中的静态腐蚀
- ② 合金在燃料盐中的静态腐蚀

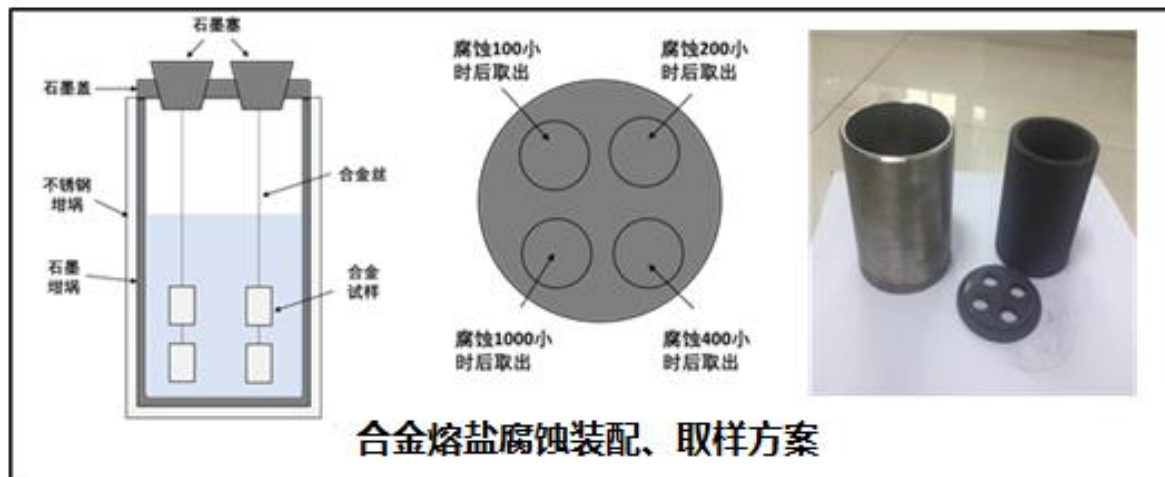
➤ 腐蚀机制

- ① 本征腐蚀
- ② 杂质腐蚀
- ③ 温差驱动的腐蚀
- ④ 异质材料驱动的腐蚀
- ⑤ 熔盐流速驱动的腐蚀

➤ 腐蚀后果

结构材料失效

GH3535合金在FLiBe和FLiNaK熔盐中的静态腐蚀

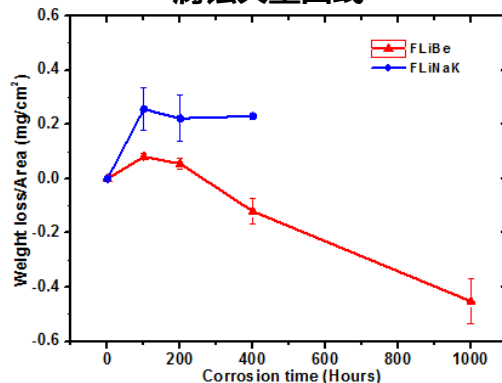


- 半开放式静态熔盐腐蚀测试方法
- 实现GH3535合金和熔盐实时在线取样检测，提高了腐蚀数据准确性



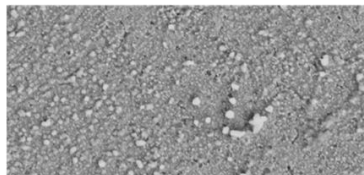
GH3535合金在FLiBe和FLiNaK熔盐中的静态腐蚀

腐蚀失重曲线

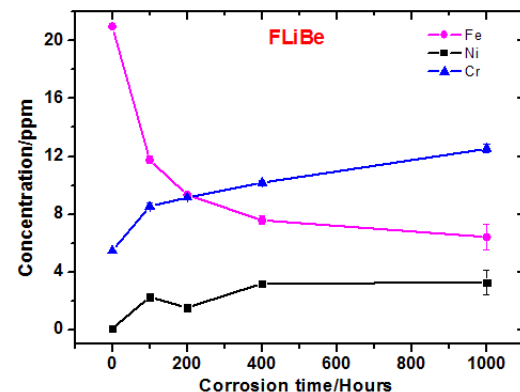
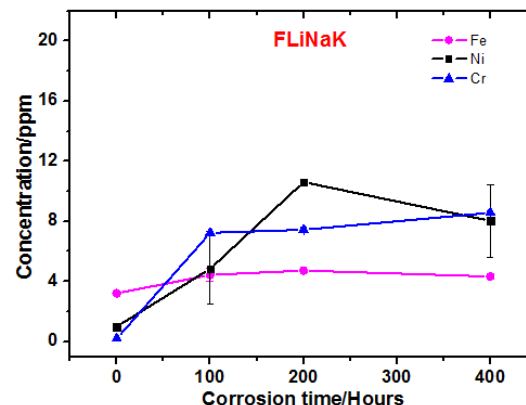
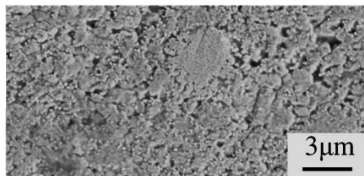


腐蚀400小时后的合金表面形貌

FLiBe



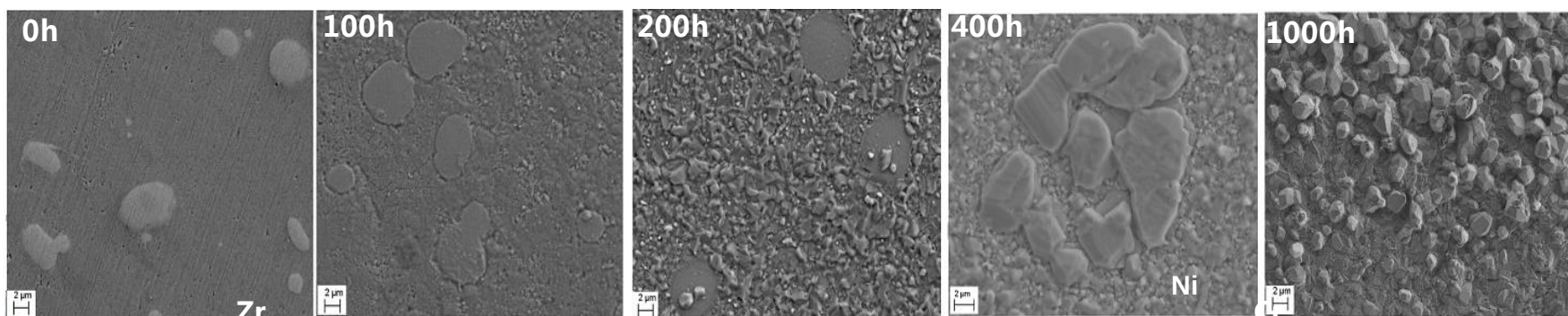
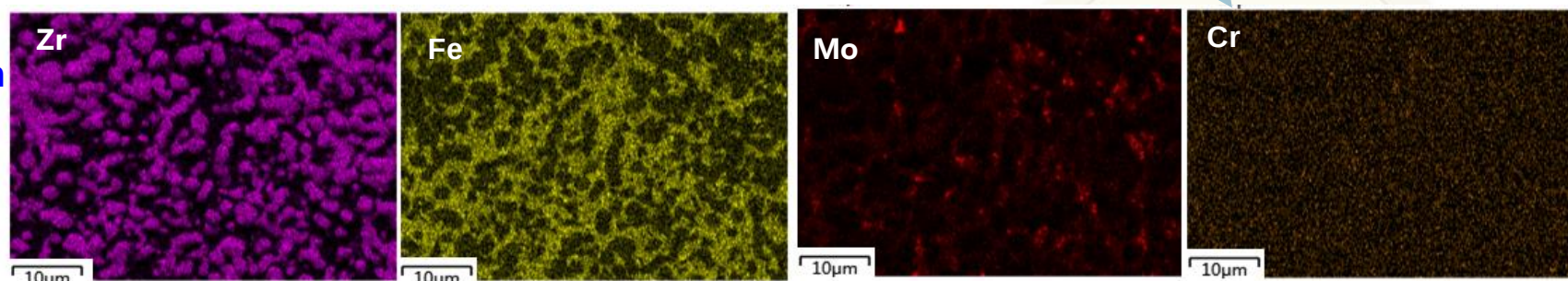
FLiNaK



- FLiNaK盐中初期腐蚀失重速度较快，后期缓慢
- FLiBe盐中的腐蚀非常微弱，长时间腐蚀出现了增重的趋势

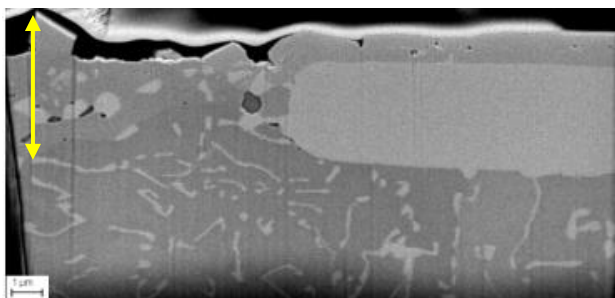
GH3535合金在FLiBe盐中的腐蚀

表面

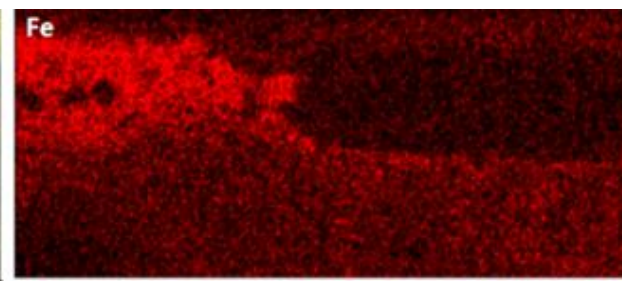
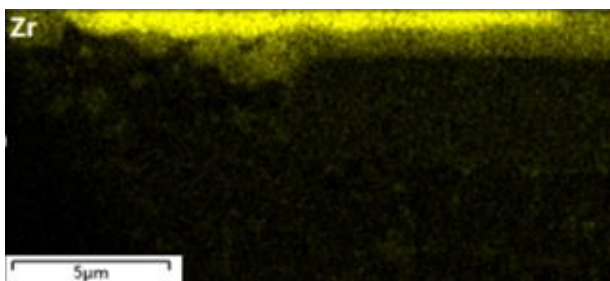
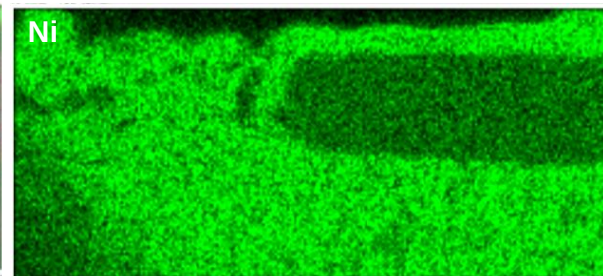
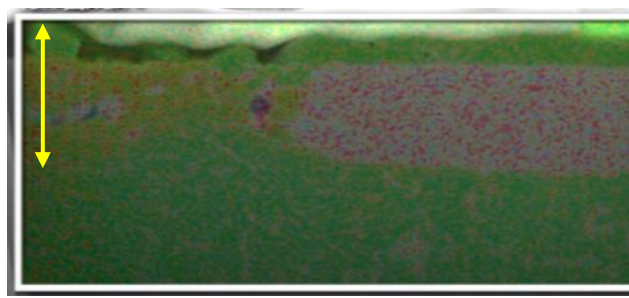
1000h
表面

EDS分析发现Fe和Zr沉积在合金表面（增重原因）

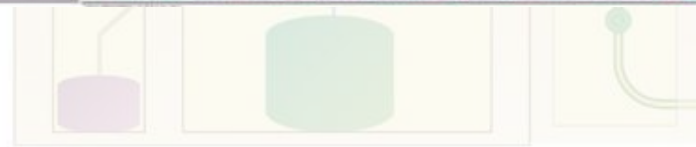
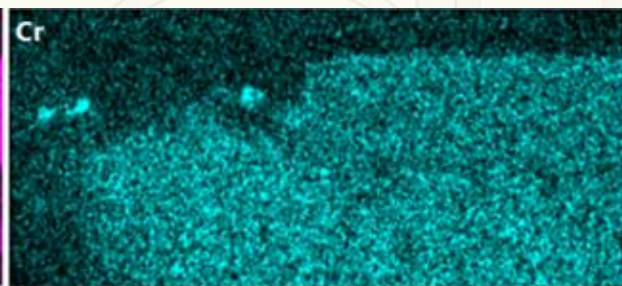
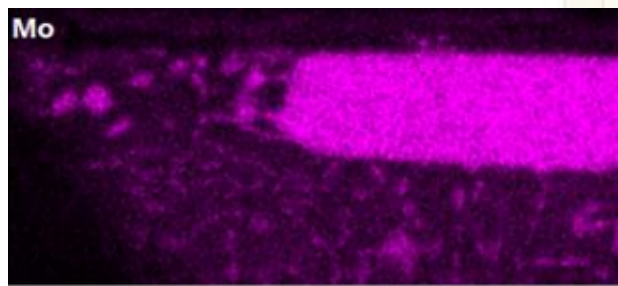
GH3535合金在FLiBe盐中的腐蚀



1000h 断面FIB



FIB观测发现Fe和Zr的沉积层厚度大约为2-3μm，
预计该沉积层不会对熔盐堆的运行产生影响



三、总结

核探测与核电子学国家重点实验室资助

➤ 发表文章一篇 (SCI) :

Hong-Xia Xu , Jun Lin , Ya-Juan Zhong , Zhi-Yong Zhu , Yu Chen , Jian- Dang Liu , Bang-Jiao Ye , NUCL SCI TECH (2019) , <https://doi.org/10.1007/s41365-019-0600-8>

NUCL SCI TECH (2019) 30:74
<https://doi.org/10.1007/s41365-019-0600-8>



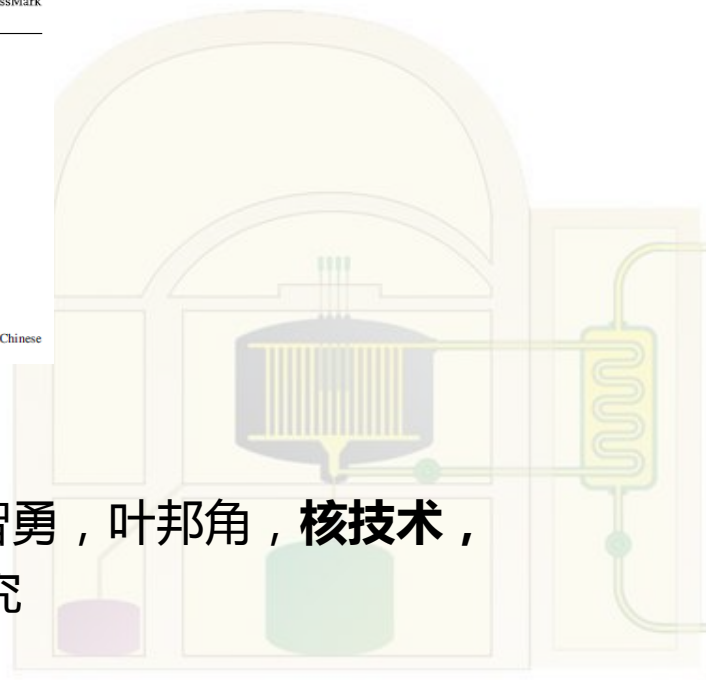
Characterization of molten $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$ salt impregnated into graphite matrix of fuel elements for thorium molten salt reactor

Hong-Xia Xu¹ · Jun Lin¹ · Ya-Juan Zhong¹ · Zhi-Yong Zhu¹ · Yu Chen¹ · Jian-Dang Liu² · Bang-Jiao Ye²

Received: 31 August 2018 / Revised: 15 October 2018 / Accepted: 20 October 2018
© China Science Publishing & Media Ltd. (Science Press), Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Chinese Nuclear Society and Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019

➤ 投稿返修一篇 :

许红霞 , 谷冰川 , 刘建党 , 林俊 , 李健健 , 郝颖萍 , 朱智勇 , 叶邦角 , 核技术 , 球形燃料元件石墨基体Xe离子辐照缺陷的慢正电子束研究



感谢各位聆听！
欢迎批评指正！

