

Gd 含量对 06Cr19Ni10 不锈钢热中子屏蔽性能及微观组织的影响

谷明非¹, 黄大贵¹, 赵 勇², 刘云明², 王录全²

(1. 电子科技大学 机械与电气工程学院, 四川 成都 611731)
(2. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610213)

摘要: 针对核电站对中子屏蔽材料结构功能一体化的需求, 开展了 Gd 含量对 06Cr19Ni10 不锈钢热中子屏蔽性能及微观组织的影响研究, 通过热中子屏蔽计算仿真分析, 并以此为指导开展了不同 Gd 含量的 Gd-06Cr19Ni10 熔炼和轧制试验, 采用 OM、SEM 等方法对不锈钢试样进行微观组织分析。结果表明: Gd 的添加可以细化 06Cr19Ni10 不锈钢晶粒, 但易形成脆性的 Ni-Gd 第二相, 随着 Gd 含量的提高, Ni-Gd 第二相面积分数也明显增加, 使得 06Cr19Ni10 不锈钢的塑性下降, 轧制性能明显降低。结合热中子屏蔽计算分析和轧制试验结果, 认为 Gd 含量为 1.7% (质量分数) 左右时 Gd-06Cr19Ni10 可以获得较为均衡的热中子屏蔽性能和材料轧制性能。

关键词: 结构功能一体化; 轧; 06Cr19Ni10; 热中子屏蔽; 轧制

中图法分类号: TL352.2; TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4726-07

核能作为一种低碳、安全高效、可大规模利用的非化石能源, 是能源体系的重要组成部分。自 1961 年 7 月, 世界第 1 个商用核电站投入运行以来, 全世界已有超过 31 个国家利用核能发电, 核电已经成为世界电力供给主要形式之一, 为世界经济的发展, 满足人们的电力需求, 为改善环境做出了巨大的贡献。中国核电站起步虽然相对较晚, 但这些年来发展较为迅速, 随着华龙一号全球首堆福清核电站 5 号机组于 2021 年 1 月正式投入商业运行以来, 截至 2021 年 9 月, 中国目前在运行核电机组数量达到 52 台, 总装机容量约 53485.95 MWe。但随着核能及核电事业的快速发展, 核反应堆乏燃料和放射性废物也越来越多, 这些乏燃料和放射性废物除了具有较强的 α 、 β 、 γ 射线外, 还常常有较强中子辐射, 因此用于贮存或者运输乏燃料和放射性废物用的材料不仅要求具有高的耐腐蚀、耐高温、高强度等特点外, 还应具有中子屏蔽能力, 因此近年来, 对于具有中子辐射屏蔽功能材料的研究及应用引起了国内外学者的广泛关注^[1,2]。

目前国内使用的中子屏蔽材料主要有含硼铸钢^[3]、铅硼聚乙烯复合材料^[4]、B₄C-Al 复合材料^[5]等。含硼铸钢由于硼含量低 (一般不大于 1.5%, 质量分数) 且随着硼含量增高而导致机械加工性能急剧下降, 严重影响了其推广应用。有机聚合物耐高温性能差, 且在辐

照条件下易老化, 因此国内外选用 B₄C/Al 复合材料较多。有报道介绍美国 AAR 公司、METAMIC 公司等利用粉末冶金法生产出了 Boral、Tamic 等 B₄C/Al 材料产品, 并在乏燃料贮存水池投入使用, 美国的 Dupont^[6] 和 Robino^[7] 等还对含 Gd 奥氏体不锈钢进行了研究。在国内, 西南科技大学、哈尔滨工程大学、太原理工大学、江苏海龙核科技股份有限公司等单位在 B₄C/Al 材料的制备工艺、力学性能研究、耐腐蚀性能研究、中子吸收性能研究等方面取得一定成就^[8]。但是上述这些中子屏蔽材料环境适应性比较差, 特别是水下环境工况下, 例如 B₄C/Al、铅硼聚乙烯等还需要增加包壳结构, 将 B₄C/Al 或铅硼聚乙烯包覆并依附在其他结构材料上, 以满足耐腐蚀和结构强度方面的要求。因此这就与工程应用需求希望屏蔽结构轻量化与小型化存在较大矛盾, 工程上希望中子屏蔽材料不仅要具备中子吸收功能, 最好同时还应兼顾结构材料的功能。

本研究采用 Gd 作为热中子吸收材料添加进 06Cr19Ni10 不锈钢基体中, 从而制备一种新型的结构功能一体化的热中子屏蔽材料, 兼顾中子屏蔽功能的同时具有耐腐蚀、耐高温、高强度等特点。通过 SEM、XRD 分析了 Gd-06Cr19Ni10 材料的微观结构, 并对材料热中子屏蔽性能进行了分析和探讨, 为 Gd-06Cr19Ni10 中子屏蔽材料的推广应用奠定了基础。

1 热中子吸收元素及基体材料选择

1.1 热中子吸收材料选择

B是常用的中子吸收材料, ^{10}B 的热中子吸收截面为3840 b。 ^{10}B 吸收热中子后反应过程见反应式(1):



随着气体He的释放往往会使基体体积产生膨胀。例如根据工程经验, 含硼铸钢使用一段时间后, 其几何尺寸肿胀可能超过5%以上, 同时还会导致其机械性能恶化, 而且B与金属基体相容性也不是太好。

近年来的一些研究发现, 稀土元素例如钆(Gd)、铕、镝、铒等, 由于具有较大的热中子吸收截面常常被用于中子屏蔽材料, 其中, Gd元素的热中子吸收截面最大, 见表1^[9], 因此理论上中子屏蔽材料中添加Gd比添加B具有更好的热中子吸收效果, 而且由于 ^{155}Gd 和 ^{157}Gd 吸收中子后分别转变为同位素 ^{156}Gd 和 ^{158}Gd , 不产生气体, 不会使基体产生体积肿胀的影响。

1.2 基体材料选择

06Cr19Ni10不锈钢是一种应用广泛的一种铬-镍奥氏体不锈钢, 具有良好的耐蚀性、耐热性、结构强度和机械性能, 同时06Cr19Ni10不锈钢还具有一定的中子吸收性能, 压水堆核电站也采用06Cr19Ni10不锈钢作为控制棒组件的中子吸收棒(灰棒), 如图1所示。而且06Cr19Ni10不锈钢成本低、经济性比较好, 因此在压水堆核电站中得到广泛应用。

表1 Gd常见同位素热中子吸收截面

Gd isotope	Nutron absorption cross section/b
^{154}Gd	290
^{155}Gd	62 540
^{156}Gd	12
^{157}Gd	255 000
^{158}Gd	7

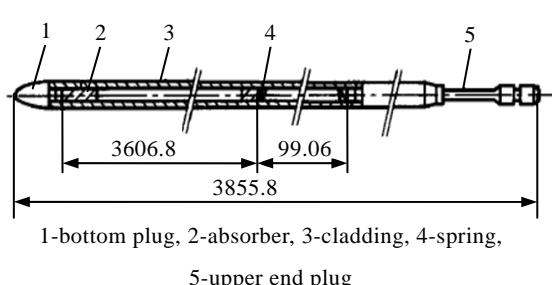


图1 控制棒组件中子吸收棒(灰棒)

Fig.1 Neutron absorption rod (gray rod) of control rod assembly

1.3 冶金相容性

根据图2Gd-Fe二元冶金相图^[10], 钆在06Cr19Ni10奥氏体不锈钢中具有较好的相容性, 理论上具备作为冶金熔炼添加元素的可行性。

2 热中子屏蔽性能仿真

利用中子及相关辐射输运分析软件^[11-14]模拟热中子入射(0.1~0.5 eV)垂直入射添加钆元素不锈钢的物理过程^[12]。模型材料选择为Gd-06Cr19Ni10不锈钢板, 其中厚度为8 mm, 复合后的材料组织均匀, 无孔隙、无收缩膨胀、无材料耗损等现象, 几何尺寸稳定, 密度达到理想状态, 参照含硼铸钢含量1.5%(质量分数), 采用1.7%(质量分数)钆含量为试验方案计算输入, 中子透射率和屏蔽性能的标准模型如图3所示。

中子透射率如公式(2):

$$y = I/I_0 \quad (2)$$

式中, y 为中子透射率, I 为透射中子数, I_0 为入射中子数。

计算输入为厚度为8 mm的Gd-06Cr19Ni10不锈钢板, 钆含量为1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.7%、1.8%、2.0%、2.2%(质量分数), 计算分析结果表明1.7%钆含

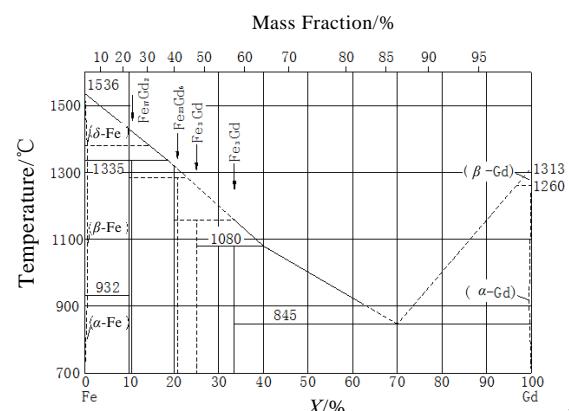


图2 Gd-Fe二元合金相图

Fig.2 Phase diagram of Gd-Fe binary alloy^[10]

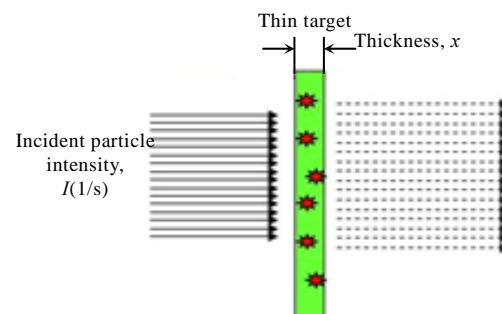


图3 中子透射率标准模型

Fig.3 Standard model of neutron transmission

量的06Cr19Ni10完全能够阻挡0.1~0.5 eV的中子，透射过去的中子能量很低，低于0.01 eV。因此，可以认为对于0.1~0.5 eV的中子，添加钆含量1.7%的06Cr19Ni10不锈钢板透射率为零。

热中子的透射率随钆元素和入射中子能量的计算分析结果如图4所示。

钆含量1.7%的06Cr19Ni10不锈钢板在热中子能量0.1~0.5 eV透射能谱如图5所示。

从透射能谱曲线可以观察到，探测器计数卡探测到热中子能量范围(0.01~0.02) eV的中子数量为零，其数据的相对误差均小于0.01，数据统计可靠。从0.01~0.5 eV能量范围段，探测器都没有探测到中子，其可信度一直都小于0.01，统计的数据认为十分可靠。因此，可以认为此时统计意义上的中子透射率为0。

对于厚度小于8 mm 的Gd-06Cr19Ni10不锈钢板，如果制造工艺允许的情况下，仍希望能够尽量提高Gd含量，以期获得更好的热中子屏蔽及兼顾对X射线的屏蔽效果。

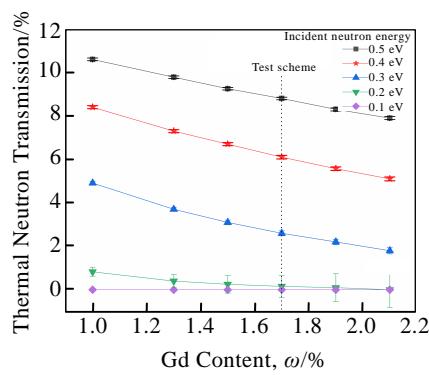


图 4 热中子能量在 0.1~0.5 eV 的中子透射率

Fig.4 Variations of thermal neutron transmission with Gd contents under the incident electron energy of 0.1~0.5 eV

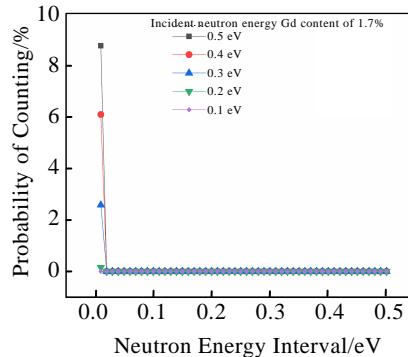


图 5 1.7%Gd-06Cr19Ni10 不锈钢板在热中子能量 0.1~0.5 eV 的透射能谱

Fig.5 Transmission spectra of 1.7%Gd-06Cr19Ni10 stainless steel under the neutron energy interval of 0.1~0.5 eV

3 实验

3.1 原材料及熔炼设备

Gd-06Cr19Ni10 熔炼原材料选用金属 Gd (99.9%)，金属铬 (99.9%)、金属镍 (99.9%)、金属硅 (99.9%)、电解锰 (99.9%) 和纯铁 (99.9%)。06Cr19Ni10 成分参照国标 GB/T 20878-2015《不锈钢和耐热钢牌号及化学成分》。

在真空非自耗电弧熔炼炉中进行多次熔炼后得到成分均匀且满足要求的 4 个小试样铸锭，熔炼炉参数为铸锭规格 1 kg 级，电极为钨电极，坩埚为水冷铜坩埚，真空度为 10^{-4} Pa，容量为 60 g×6。

3.2 试样制备及取样

根据热中子屏蔽仿真结果，考虑原材料成份误差和熔炼过程的损耗，对于 Gd-06Cr19Ni10 不锈钢试样，在试样制备时最低钆含量选取为 1.8% (质量分数)。

试样编号分别为 A00、A01、A02、和 A03，(见图 6)，其化学成分见表 2。从每个小试样铸锭内部取样用于化学成分分析，分析结果表明除 Gd 外，其余元素成分符合设计要求。

从钮扣锭小试样中部采取外形尺寸为 5 mm×5 mm×3 mm 的金相试样，经过研磨、抛光后在扫描电子显微镜 (SEM) 下观察微观形貌、第二相尺寸分布等信息，然后，将上述的 SEM 试样经腐蚀后在金相显微镜 (OM) 下观察其金相组织，晶粒尺寸等特征。同时采用能谱 (EDS) 仪分析基体和第二相元素成分和含量；从小试样铸锭内部中取 10 mm×5 mm×2.5 mm 的薄片试样，采用 X 射线衍射仪 (Dmax-1400X) 分析其物相组成^[15]。



图 6 钮扣锭试样照片

Fig.6 Photo of button ingot sample

表 2 各样品的化学成分

Table 2 Chemical composition of the samples (ω / %)

Sample	Gd	Cr	Ni	Si	Mn
A00	0.00	19.65	9.88	9.90	1.76
A01	1.87	19.77	9.86	0.92	1.71
A02	3.82	19.35	9.89	0.91	1.69
A03	5.79	19.53	9.85	0.90	1.63

将钮扣锭小试样包覆在碳钢框架内，四周密封焊接，在板材轧机上经多道次热轧（800 °C，保温 1 h）和冷轧后减薄至厚度为 2 mm 的 Gd-06Cr19Ni10 小板（见图 7）。

4 结果与讨论

4.1 铸锭微观形貌

A00~A03 4 个铸锭样品的铸态金相组织如图 8 所示。其中图 8a 为未轧的不锈钢铸态组织，晶粒尺寸差异较大且晶粒粗大，没有第二相的存在。在图 8b~8d 中，随着基体中 Gd 元素的添加，在晶内和晶界处开始析出第二相，第二相析出量随着 Gd 含量的增加也出现逐渐递增的现象，且在晶界处呈现网状分布，同时晶粒随着 Gd 含量的增加而逐渐细化，这说明了元素 Gd 的引入可细化晶粒并促进第二相的析出^[16-18]。

图 9 为扫描电镜 BSE 模式下，试样基体和第二相的形貌，从图 9a 中可以发现第二相为白色长条状或椭圆形，随着钆含量的增加，第二相呈网状分布，说明 Gd 的引入添加破坏了不锈钢基体成分的一致性，而过量添加 Gd 元素将对基体组织产生伤害。

对试样编号 A00、A01、A02、A03 进行轧制试验，A01 中 Gd 含量为 1.87%，该试样轧制性能较好，外观正常，A02、A03 中 Gd 含量分别为 3.82%，5.79%，A02、A03 试样出现了明显的裂纹（见图 10）。图 10 为轧制试验过程中裂纹产生的情况，这一现象与美国

Dupont^[6] 和 Robino 等^[7] 研究的含 Gd 奥氏体不锈钢出现 Gd 元素以 (Fe,Ni,Cr)Gd 脆性相的形式在晶界析出，导致合金压力加工性能变差的结论相似。从本轧制试验中可以发现轧制试样在外加轧制力的作用下基体中第二相发生破碎，内部出现微裂纹，说明第二相为 Gd-Ni 脆性相，且与不锈钢基体的硬度、延展性差异较大，也说明由于脆性第二相的存在，破坏了不锈钢基体组织的连续性，导致在轧制力的作用下，脆性第二相无法与基体实现协同变形，从而发生断裂现象^[19,20]。

图 11 为 A01、A02、A03 小板轧制试样外观情况，其中 A01 试样外观完好，无裂纹，A02 试样、A03 试样均出现了轧制裂纹，且 A03 试样裂纹更为明显和严重，说明当 Gd 含量大于 1.87% 时，轧制性能急剧变差并出现裂纹。

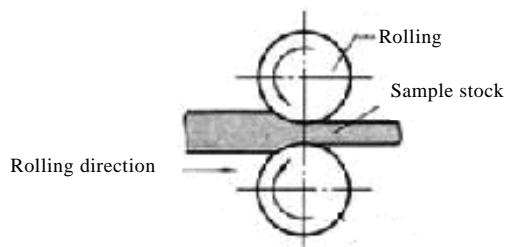


图 7 试样轧制示意图

Fig.7 Rolling diagram of sample

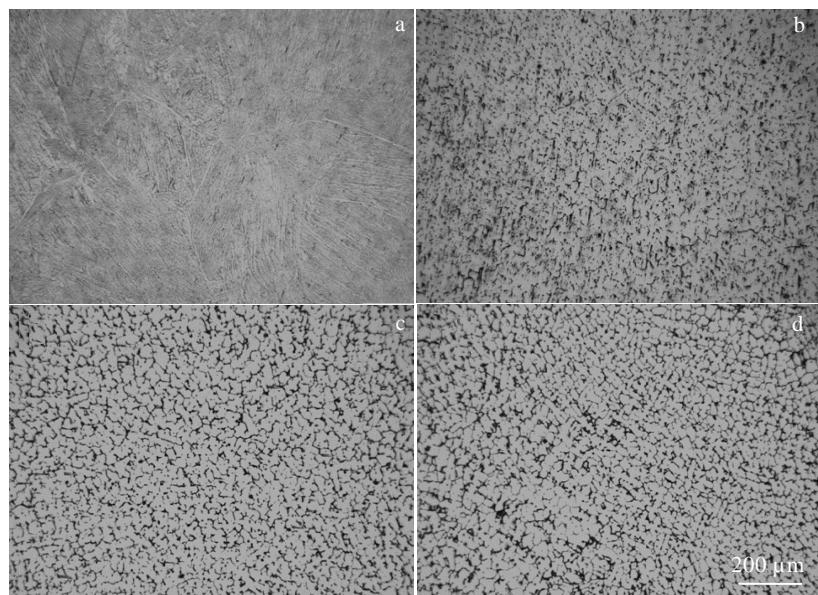


图 8 铸锭样品的微观组织

Fig.8 Microstructures of ingot sample: (a) A00, (b) A01, (c) A02, and (d) A03

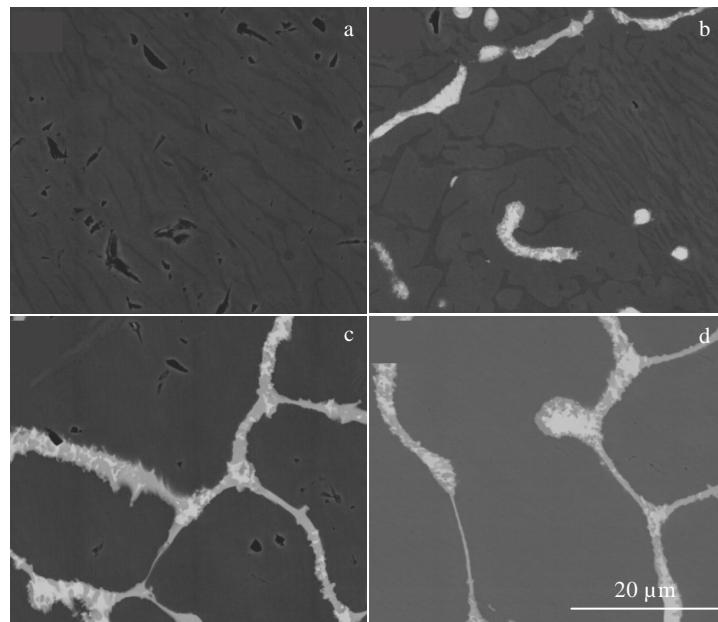


图 9 基体和第二相的形貌

Fig.9 Morphologies of matrix and second phase: (a) A00, (b) A01, (c) A02, and (d) A03

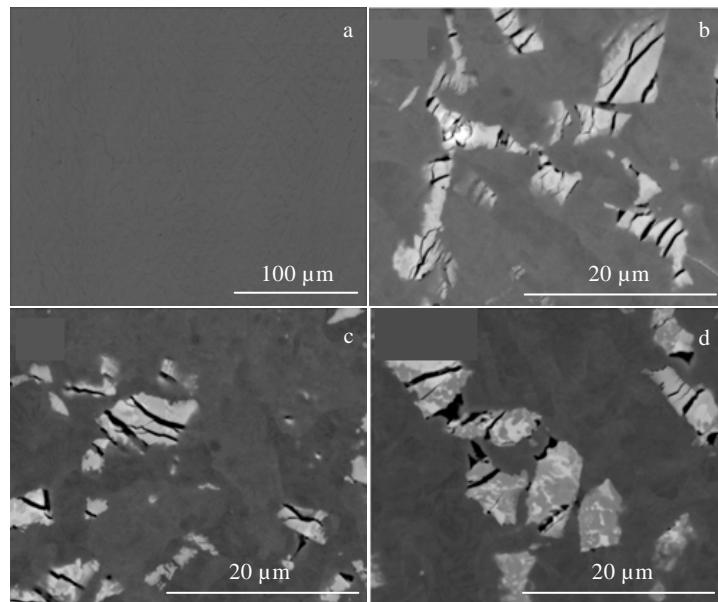


图 10 轧制试样裂纹

Fig.10 Cracks of rolled sample: (a) A00, (b) A01, (c) A02, and (d) A03

4.2 试样拉伸性能

选取 Gd 含量 0.28%、0.94%、2.16% 的 Gd-06Cr19Ni10，按照前述制备方法制备了 3 个轧制小板试样：LG01、LG02、LG03，在万能拉伸试

验机上进行了拉伸强度性能测试，拉伸结果表明，少量的钆含量可以提高 06Cr19Ni10 不锈钢的强度，但随着钆含量的增加，延伸率呈现明显下降趋势，见表 3。



图 11 轧制小板试样外观

Fig.11 Appearance of rolled small plate samples: (a) A01, (b) A02, and (c) A03

表 3 热轧板材室温拉伸试验结果

Table 3 Tensile test results of hot rolled sheet samples at room temperature

Sample	Gd content, $\omega/\%$	R_m/MPa	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	Elongation, $A/\%$
LG01	0.28	719	512	34.0
LG02	0.94	714	506	41.0
LG03	2.16	712	554	13.0

5 结 论

1) 与添加 B 相比, 由于 Gd 有较大的热中子吸收截面, 添加少量的钆就可以获得较好的热中子屏蔽效果。且 Gd 与金属基体相容性较好, Gd-06Cr19Ni10 可以作为一种结构功能一体化的热中子屏蔽材料。

2) Gd 的添加可以细化 06Cr19Ni10 不锈钢晶粒, 提高 06Cr19Ni10 不锈钢的强度, 但易产生塑性很差的 Ni-Gd 第二相, 随着 Gd 含量的增加, Ni-Gd 第二相面积分数急剧增加, 严重破坏了基体的稳定性, 使得 Gd-06Cr19Ni10 不锈钢塑性下降, 导致板材试样轧制性能明显变差, Gd 的含量大于 1.87%(质量分数)时轧制试样容易出现裂纹。

3) 结合数值模拟仿真计算分析和轧制试验结果, 认为 Gd 含量为 1.7%(质量分数)左右时 Gd-06Cr19Ni10 可以获得较为均衡的热中子屏蔽性能和材料轧制性能。

参考文献 References

- [1] Hong Zhe(洪哲), Zhao Shangui(赵善桂), Zhang Chunlong (张春龙) et al. *Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 2016, 36(3): 410
- [2] Chen Hongsheng(陈洪胜), Wang Wenxian(王文先), Nie Huihui(聂慧慧) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4358
- [3] Fu Hanguang(符寒光). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2006, 27(1): 87
- [4] Shi Yong(石勇), Chen Bao(陈宝), Zhang Long(张龙) et al. *China Plastics*(中国塑料)[J], 2020, 34(1): 51
- [5] Dai Longze(戴龙泽), Liu Xiqin(刘希琴), Liu Zili(刘子利) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(22): 222 401
- [6] Dupont J N, Robino C V, Michael J R et al. *Welding Journal-New York*[J], 2004, 83(11): 289
- [7] Robino, Michael J R, Dupont J N et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2003, 12(2): 206
- [8] Chen Hongsheng(陈洪胜), Wang Baodong(王保东), Li Yuli(李宇力) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(20): 136
- [9] Wang Yurong(王玉容), Zhao Yong(赵勇), Jiang Mingzhong (蒋明忠) et al. *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2019, 11(3): 166
- [10] Kenzo Nagasaki(长崎诚三), Ping Linzhen(平林真), Liu Ansheng(刘安生). *Binary Alloy Phase Diagrams*(二元合金状态图集)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 149
- [11] Cheng Pinjing(程品晶), Qiu Lei(邱蕾), Pan Yi(潘佚) et al. *Journal of University South China(Science and Technology)*(南华大学学报, 自然科学版)[J], 2007, 21(3): 97
- [12] Liu Minqiang(刘珉强), Zhu Xiaofeng(朱小峰), Du Chuanhua(杜川华). *Journal of Jilin University (Science Edition)*(吉林大学学报, 理学版)[J], 2020, 58(4): 987
- [13] Wu Yican(吴宜灿), Song Jing(宋静), Hu Linqi(胡丽琴) et al. *Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 2016, 36(1): 62
- [14] Sun Guangyao(孙光耀), Song Jing(宋婧), Zheng Huaqing (郑华庆) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 2013, 47(SI): 520
- [15] Gao Jing(高静), Ma Zhijun(马志军), Zhang Qi(张琪) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 47(7): 2524
- [16] Pan Zhe(潘喆), Yang Junjie(杨俊杰), Chen Junbo(陈俊波). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2021,

- 28(2): 83
- [17] Li Zhitao(李志涛), Li Quan'an(李全安), Chen Xiaoya(陈晓亚). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(6): 69
- [18] Wang Dan(王丹). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(6): 713
- [19] Wu Zhaoyu(武昭妤), Zhang Huawei(张华伟), Yang Zhi(杨智) et al. *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2020, 42(3): 39
- [20] Liu Wenyi(刘文祎), Xu Cong(徐聰), Liu Maowen(刘茂文) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(6): 129

Effect of Gd Content on Thermal Neutron Shielding Performance and Microstructure of 06Cr19Ni10 Stainless Steel

Gu Mingfei¹, Huang Dagui¹, Zhao Yong², Liu Yunming², Wang Luquan²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)
(2. National Key Laboratory of Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: In view of the requirement of nuclear power plant for the integration of structure and function of neutron shielding materials, the influence of Gd content on thermal neutron shielding performance and microstructure of 06Cr19Ni10 stainless steel was studied. Based on thermal neutron shielding calculation and simulation analysis, the melting and rolling tests of Gd-06Cr19Ni10 with different Gd contents were carried out. OM and SEM results show that the addition of Gd can refine the grain size of 06Cr19Ni10 stainless steel, but it is easy to form the brittle Ni-Gd second phase. With the increase of Gd content, the area fraction of Ni-Gd second phase also increases obviously, which makes the plasticity of 06Cr19Ni10 stainless steel decrease, and the rolling property obviously reduce. Combined with thermal neutron shielding calculation and rolling test results, it is considered that Gd-06Cr19Ni10 can obtain relatively balanced thermal neutron shielding performance and rolling performance when Gd content is about 1.7wt%.

Key words: integration of structure and function; Gd; 06Cr19Ni10; thermal neutron shielding; rolling

Corresponding author: Gu Mingfei, Candidate for Ph. D., School of Mechanical and Electrical Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, P. R. China, E-mail: 201611080103@std.uestc.edu.cn