

Ag-In-Cd 合金堆内微观组织及热物性能的实验模拟

肖红星, 龙冲生, 王莹, 裴启林

(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 610041)

摘要: 通过添加不同量的 Sn, 同时改变合金中 Ag、In 和 Cd 含量的方法模拟了 Ag-In-Cd 合金在反应堆内中子辐照下的成分变化。采用光学显微镜、SEM、XRD 研究了成分发生变化情况下合金的微观组织和热导率、比热容、热扩散率和热膨胀率等热物性能。结果表明: 由于 Sn 组元的添加, Ag-In-Cd 三元合金转变为 Ag-In-Cd-Sn 四元合金的同时, 其微观结构由原来的单相结构 (fcc) 转变为双相结构 (fcc+hcp), 第二相为 Ag₃In。Ag-In-Cd-Sn 合金的热导率、比热容、热扩散率和热膨胀率在 25~600 °C 范围内都随温度的升高而升高, 但在相同温度条件下, 随合金中 Ag 含量的减少和 Sn 含量的增加, 合金的热导率和热扩散率会发生明显的下降, 而比热和热膨胀率却略有上升。

关键词: Ag-In-Cd 合金; 辐照; 微观组织; 热物性能

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0107-05

反应堆控制棒材料是在反应堆的启动和停堆以及运行过程中起功率调节作用的一种功能材料, 对反应堆的正反应性具有抑制、释放和调节等作用。迄今为止, 可用于反应堆控制棒的材料主要有 B₄C, Hf, Gd₂O₃ 和 Ag-In-Cd 合金等。其中, Ag-In-Cd 合金由于具有较好的中子吸收性能和较低成本, 在目前压水反应堆核电站中应用最为广泛^[1-8]。

由于控制棒材料对反应堆的运行和反应性的储备以及安全都起着不可缺少的重要作用, 因此需要具备良好的堆内使用性能。反应堆控制棒用 Ag-In-Cd 合金材料在堆内经中子辐照过程中, 由于 Ag 通过俘获中子发生 (n, γ) 反应生成 Cd, In 通过俘获中子发生 (n, γ) 反应生成 Sn, 材料会由 Ag-In-Cd 三元合金向 Ag-In-Cd-Sn 四元合金转变。由于成分发生变化, 因此合金的微观组织和热物性能也会相应地发生变化。上述变化可能最终导致控制棒发生肿胀, 严重时甚至会导致堆内出现卡棒现象^[1]。因此, 采用添加不同量的 Sn, 同时改变合金中 Ag、In 和 Cd 含量的方法模拟 Ag-In-Cd 合金在反应堆内中子辐照下的成分变化, 进而研究微观组织和热物性能的变化对于深入认识 Ag-In-Cd 合金控制棒材料的堆内性能具有重要的意义。

目前, 国内外针对 Ag-In-Cd 合金材料微观组织和热物性能方面的研究报道相对较少, 大多是关于其它

Ag 基合金材料微观组织和热物性能方面的研究。薛淑娟等^[2]研究了 Ag-15%In-5%Cd 合金在室温到 300 °C 范围内的热膨胀系数、比热容、杨氏模量、热扩散率和热导率等随温度的变化。结果表明, 随着温度的升高, 合金的热膨胀系数、热扩散率和热导率均增加, 比热容随温度变化不大, 而杨氏模量则会下降。徐锦锋等^[9]研究了不同 Sn 含量的 Ag-Cu-Sn 合金钎料的相组成、组织形态、电阻率和力学性能。研究表明, 随着合金中 Sn 含量的增加, 凝固组织显著细化, 晶界增多; 锡含量的增大使合金凝固温度区间有所增大, 合金的电阻率升高, 抗拉强度增大。刘嘉斌等^[10]研究 Ag 含量对 Cu-Ag 合金组织形态、强度和电导率等的影响。结果表明, 随着 Ag 含量的增加, 共晶体和次生相增多, 合金强度及应变硬化速率升高, 电导率下降。雷文平等^[11]研究了 Al-5.2Cu-0.4Mg-1.02Ag 合金在不同时效条件下的力学性能和显微组织, 分析了合金的主要析出相 Ω 的形核与粗化, 同时提出了浓度台阶粗化机制。祝清省等^[12]研究了 Sn-3.8Ag-0.7Cu 合金中弥散相 Ag₃Sn 颗粒对合金拉伸性能的影响, 认为微细颗粒状化合物 Ag₃Sn 能够阻碍晶界的滑动, 因此对合金起着弥散强化作用。Bourgoin 等^[1]研究了 Ag-In-Cd 合金在堆内辐照后的微观组织结构。结果表明, 经过辐照后的 Ag-In-Cd 合金由于 In 俘获中子发生 (n, γ) 反应生成 Sn, 三元合金转变为 Ag-In-Cd-Sn 四元合金,

收稿日期: 2015-01-18

基金项目: 国家核电重大专项 (2011ZX06004-016)

作者简介: 肖红星, 男, 1983 年生, 硕士, 助理研究员, 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 610041, 电话: 028-85903264, E-mail: xiaohongxing2003@163.com

并且合金中出现了类似于 ζ 相的 hcp 相结构，合金的密度也发生了明显的下降。

本实验通过在 Ag-In-Cd 三元合金中添加不同含量的 Sn 获得不同成分的 Ag-In-Cd-Sn 四元合金来模拟反应堆内控制棒材料 Ag-In-Cd 合金在中子辐照下的成分变化。通过显微观察和热物理性能测试认识 Ag-In-Cd 合金作为反应堆控制棒材料的堆内性能。研究结果将为反应堆控制棒的设计提供重要参考。

1 实验

Ag-In-Cd-Sn 四元合金熔炼的难点主要有：(1) Ag 与 In 和 Cd 的熔点、沸点和密度差异较大，在金属 Ag 已经熔化的情况下，金属 Cd 已转变为蒸气，而且 Ag、In、Cd、Sn 4 种元素的密度差异也较大，因此 Ag-In-Cd-Sn 四元合金的成分难以控制；(2) 金属 Cd 蒸气有剧毒，这给熔炼过程中 Cd 蒸气挥发的控制操作也带来了困难。实验过程中采用了高纯的 Ag (99.99%)、In (99.95%)、Cd (99.95%) 和 Sn (99.95%) 4 种金属锭，设计了一种针对有毒蒸气合金的真空封装熔炼法。采用耐高温不锈钢材料加工出管状容器，将配好的合金组元封装至不锈钢管状容器中。将封装好的样品进行抽真空处理，随后在炉中加热至 1000 °C 并保温 1 h。最后在空气中冷却，取出熔炼好的合金样品。该方法比较成功地解决了熔炼过程中金属 Cd 的挥发以及合金成分控制问题，同时防止了熔炼过程中金属 In 和 Cd 的氧化。

根据报道^[1]，辐照前 Ag-In-Cd 合金控制棒的名义成分为 80Ag-15In-5Cd，经过堆内辐照后，由于材料吸收中子发生嬗变反应转变为 (55~80)Ag-(5~15)In-(5~30)Cd-(0~10)Sn。因此在实验过程中制备了 3 种不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 四元合金样品，其名义组成如表 1 所示。

采用 RHJ-DMM-200D 型金相显微镜观察合金的显微组织。采用 JSM-5600LV 型扫描电镜、EDS 附件和 XRD-7000S/L 型 X 射线衍射仪对不同状态试样进行微区成分和相结构分析。采用德国 DIL402PC 型热膨胀仪对合金进行热膨胀率测试。采用德国 NETZSCH LFA457 型激光热导仪进行合金热扩散率、

比热容的测试。根据测量得到的热扩散率、比热容以及合金的密度数据按照下列计算方法获得合金的热导率：

$$\lambda = D\rho C_p \tag{1}$$

其中， λ 为合金的热导率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)； D 为合金的热扩散率 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)； ρ 为合金的密度 (kg m^{-3})； C_p 为合金的定压比热容 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 Ag-In-Cd-Sn 合金的微观组织

图 1 显示了铸态 Ag-In-Cd-Sn 合金经抛光和化学试剂蚀刻后的光学显微组织结构。从图 1a 可以看出，Ag-In-Cd 三元合金为单相结构，与 Bourgoin^[1]描述的 Ag-In-Cd 合金辐照前为单相面心立方 (fcc) 结构一致。当 Ag-In-Cd 合金中有 Sn 加入时，合金中会有第二相结构出现，如图 1b, 1c 所示。同时，随 Sn 含量的增加，合金的晶粒尺寸逐渐变大，并且第二相所占体积分数也有所增加。Bourgoin 曾观察到由于堆内中子辐照导致 80Ag-15In-5Cd 合金的微观结构发生明显的改变，结构由原来的单相转变为两相，如图 1d 所示^[1]。从本实验结果来看，采用向 Ag-In-Cd 合金中添加 Sn 获得的 Ag-In-Cd-Sn 合金的微观结构与 Ag-In-Cd 合金在堆内经中子辐照后的微观结构较为相似。

为进一步确定 Ag-In-Cd-Sn 合金中第二相结构的元素组成，采用 SEM 结合 EDS 对样品 No.2 和 No.3 的微区区域进行了进一步分析，结果如图 2、图 3 和表 2 所示。从图 3 和表 2 可以看出，Ag-In-Cd-Sn 合金中局部 Sn 的成分偏析比较明显。

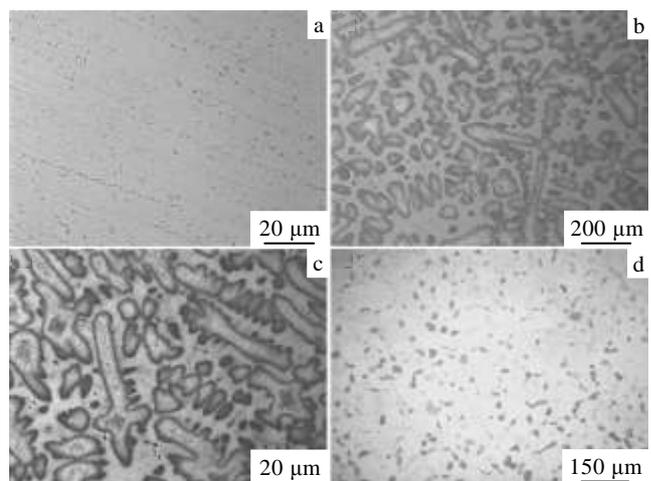


图 1 Ag-In-Cd-Sn 合金的微观组织
Fig.1 Microstructures of Ag-In-Cd-Sn alloys: (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3, and (d) irradiated sample of Ag-In-Cd alloy^[1]

表 1 Ag-In-Cd-Sn 合金的名义成分
Table 1 Nominal chemical composition of Ag-In-Cd-Sn alloys (wt%)

Alloy No.	Ag	In	Cd	Sn
No.1	80.0	15.0	5.0	0.0
No.2	74.0	12.0	11.0	3.0
No.3	55.0	5.0	30.0	10.0

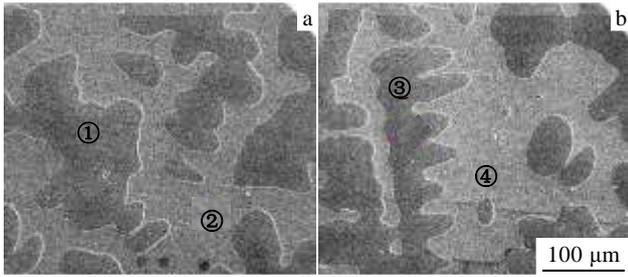


图 2 样品 No.2 和 No.3 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Ag-In-Cd-Sn alloys: (a) No.2 and (b) No.3

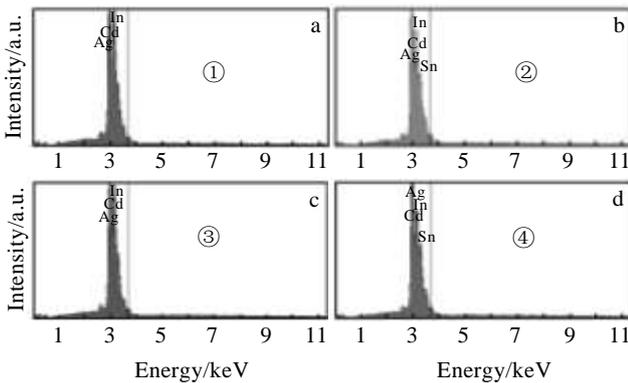


图 3 样品 No.2 和 No.3 在图 2 中对应位置的 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectra of Ag-In-Cd-Sn alloys in Fig.2: (a) ① of No.2, (b) ② of No.2, (c) ③ of No.3, and (d) ④ of No.3

表 2 样品 No.2 和 No.3 在图 2 中对应位置微区分析结果
Table 2 Chemical composition of micro-areas of sample No.2 and sample No.3 in Fig.2 (wt%)

Location	Ag	In	Cd	Sn
①	78.42	8.80	12.78	0
②	68.35	14.72	11.48	5.45
③	78.41	10.54	11.06	0
④	69.44	15.40	11.61	3.55

为了确定 Ag-In-Cd-Sn 合金中第二相粒子的相结构,进一步对不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金样品进

行了 XRD 分析,结果如图 4 所示。

Ag-In-Cd 合金为面心立方结构 (fcc) 的单相,与 Ag 单质的结构相同(空间群为 $Fm-3m(225)$)^[13]。晶格常数与 Ag 单质也比较接近, $a=0.409\ 96\ \text{nm}$ 。Ag-In-Cd-Sn 合金中第二相粒子为具有密排六方结构 (hcp) 的 Ag_3In 相,其空间群为 $P63/mmc(194)$ ^[14]。Bourgoin 等^[1]对经过反应堆内中子辐照后的 Ag-In-Cd 合金进行分析发现,辐照后的 Ag-In-Cd 合金为两相结构,母相为面心立方结构,第二相为类似于 Ag-In 或 Ag-Sn 二元合金 ζ 相结构的密排六方 (hcp) 结构。因此,从本实验结果来看,采用向 Ag-In-Cd 合金中添加 Sn 获得的 Ag-In-Cd-Sn 合金的相结构与 Ag-In-Cd 合金在反应堆内经中子辐照后的相结构一致。

2.2 Ag-In-Cd-Sn 合金的热物性能

图 5 显示了不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金热扩散率在 25~700 °C 内随温度的变化曲线。可以看出,所有样品在 25~600 °C 温度范围内的热扩散率均随着温度的升高而增加,然而增加的速率随着温度的升高逐渐减小。随着温度的继续升高,在 600~700 °C 范围内,除不含 Sn 的样品 No.1 外,合金的热扩散率随温度的升高反而有一定的下降,并且随着样品中 Ag 含量的减少和 Sn 含量的增加,热扩散率随温度升高而下降的趋势更为明显。同时,在相同温度条件下,随着样品中 Ag 含量的减少和 Sn 含量的增加,合金的热扩散率明显下降,其主要原因可能是 Ag 的热扩散率较高,而 Sn 的热扩散率较低所致^[15]。

图 6 显示了不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金的比热容在 25~700 °C 范围内随温度的变化曲线。可以看出,随着温度的升高,所有合金的比热均有升高的趋势。并且在相同温度条件下,随着合金中 Ag 含量的减少和 Sn 含量的增加,比热也有升高的趋势。同时,在温度超过 500 °C 时,Sn 含量较高的样品 No.3 的比热随温度的升高有显著增加。

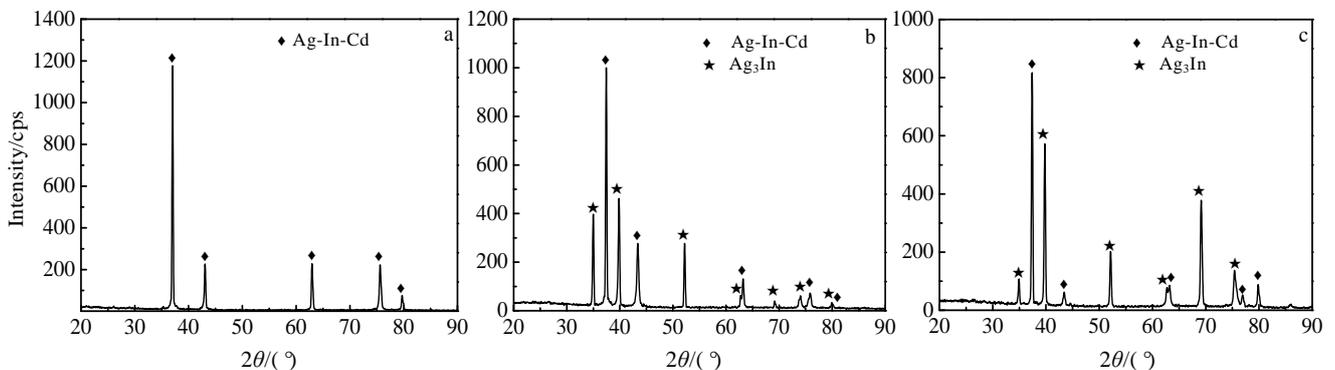


图 4 不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Ag-In-Cd-Sn alloys: (a) No.1, (b) No.2, and (c) No.3

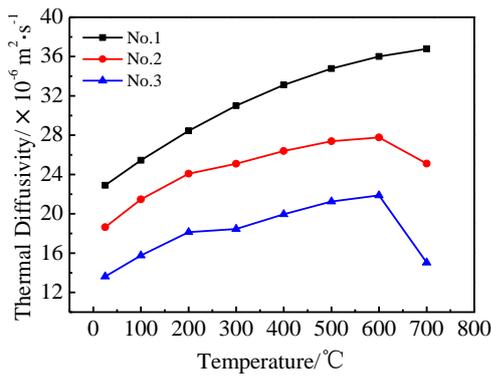


图 5 不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金热扩散率随温度的变化

Fig.5 Relation curves between thermal diffusivity and temperature for Ag-In-Cd-Sn alloys

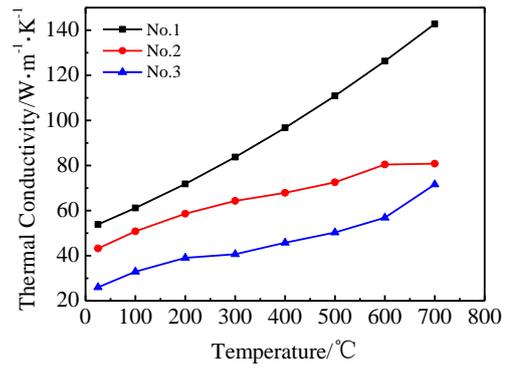


图 7 不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金热导率随温度的变化

Fig.7 Relation curves between thermal conductivity and temperature for Ag-In-Cd-Sn alloys

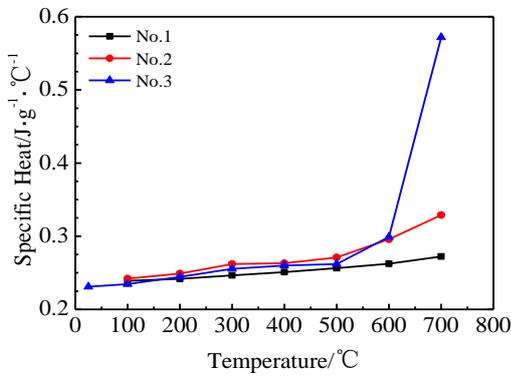


图 6 不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金比热容随温度的变化

Fig.6 Relation curves between specific heat and temperature for Ag-In-Cd-Sn alloys

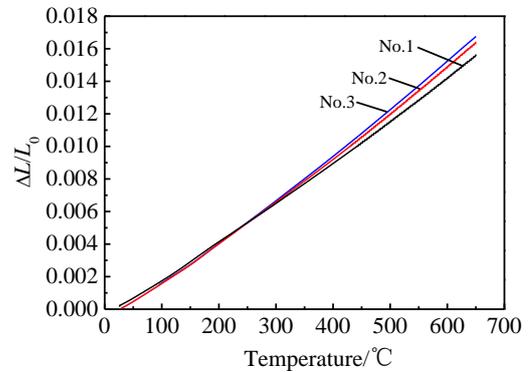


图 8 不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金热膨胀率随温度的变化

Fig.8 Relation curves between thermal expansion ($\Delta L/L_0$) and temperature for Ag-In-Cd-Sn alloys

图 7 显示了 3 种不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金的热导率在 25~700 °C 范围内随温度的变化曲线。不含 Sn 的 Ag-In-Cd 合金样品 (No.1) 的热导率在 25~700 °C 范围内随温度的升高明显增加,并且在温度高于 400 °C 以上时有增速加快的趋势。含 Sn 的 Ag-In-Cd-Sn 合金样品的热导率在 25~700 °C 范围内随温度的升高而增加,增速较为缓慢。同时,在相同温度条件下,随着合金中 Ag 含量的下降和 Sn 含量的上升,合金的热导率发生了明显的下降,并且随着温度的升高,热导率下降更为明显。其主要原因可能是金属 Ag 的热导率较高,而金属 Sn 的热导率较低所致^[16]。同时,由于 Sn 的加入,合金中产生了第二相,第二相的出现会使合金中的界面增加,而界面对导热电子会产生散射作用,因此使合金的热导率下降,并且随着 Sn 含量的增加,第二相的体积分数也不断增加,合金的热导率下降也更加明显。

图 8 显示了不同 Sn 含量的 Ag-In-Cd-Sn 合金的热膨胀率 ($\Delta L/L_0$) 在 25~650 °C 内随温度的变化曲线。

可以看出,在 25~650 °C 范围内合金的热膨胀率随温度的升高呈线性增加。然而,在温度超过 400 °C 以上时,随着 Sn 含量的升高,合金的热膨胀率有不断增大的趋势,并且随着温度的升高,热膨胀率增大的趋势更加明显,但整体而言,随着 Sn 含量的不断变化,合金样品的热膨胀率变化并不十分明显。

3 结 论

1) 由于 Sn 组元的添加,使得 Ag-In-Cd 三元合金转变为 Ag-In-Cd-Sn 四元合金的同时,其微观组织结构由原来的单相结构 (fcc) 转变为两相结构 (fcc+hcp),第二相为 Ag_3In 。

2) Ag-In-Cd-Sn 合金的热导率、比热容、热扩散率和热膨胀率在 25~600 °C 范围内都随着温度的升高而升高。但在相同温度下,随着合金中 Sn 含量的增加,热导率和热扩散率会发生明显的下降,而比热容和热膨胀率则会有所上升。

参考文献 References

- [1] Bourgoin J, Couvreur F, Gosset D *et al. J Nucl Mater*[J], 1999, 275: 296
- [2] Xue Shujuan(薛淑娟), Chen Yong(陈勇), Qiu Shaoyu(邱绍宇). *Nucl Power Eng*(核动力工程)[J], 2004, 25(6): 522
- [3] Xiao Hongxing(肖红星), Long Chongsheng(龙冲生), Chen Le(陈乐) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2013, 49(8): 1012
- [4] Devan K, Riyas A, Alagan M *et al. Ann Nucl Energy*[J], 2008, 35: 1484
- [5] Sepold L, Lind T, Pintó C A *et al. Ann Nucl Energy*[J], 2009, 36: 1349
- [6] Amir H F, Saeed S. *Prog Nucl Energ*[J], 2009, 51: 184
- [7] Mousavi S A, Aghanajafi C, Sadoughi S *et al. Ann Nucl Energy*[J], 2010, 37: 1659
- [8] Dubourg R, Austregesilo H, Bals C *et al. Prog Nucl Energ*[J], 2010, 52: 97
- [9] Xu Jinfeng(徐锦锋), Zhang Xiaocun(张晓存), Dang Bo(党波) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2011, 32(2): 85
- [10] Liu Jiabin(刘嘉斌), Zhang Lei(张雷), Meng Liang(孟亮). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2006, 42(9): 937
- [11] Lei Wenping(雷文平), Shen Jian(沈健), Mao Boping(毛柏平) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2009, 45(5): 579
- [12] Zhu Qingsheng(祝清省), Zhang Li(张黎), Wang Zhongguang(王中光) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2007, 43(1): 41
- [13] Cui Hao(崔浩), Xie Ming(谢明), Yang Youcai(杨有才) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2011, 32(1): 20
- [14] Gan Weiping(甘卫平), Chen Hui(陈慧), Yang Fuliang(杨伏良). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(3): 156
- [15] Gan Weiping(甘卫平), Liu Yan(刘妍), Zhang Haiwang(张海旺). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2008, 27(3): 25
- [16] Tao Huijin(陶辉锦), Xie Youqing(谢佑卿), Peng Hongjian(彭红建) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(6): 951

Experimental Simulation for Microstructure and Thermo-physical Properties of Ag-In-Cd Alloy in Reactor

Xiao Hongxing, Long Chongsheng, Wang Ying, Pei Qilin

(Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to understand the microstructure and thermo-physical properties of Ag-In-Cd alloy in reactor under irradiation, the Ag-In-Cd-Sn alloy specimens were fabricated with different compositions for a given neutron irradiation condition. The microstructure, thermal diffusivity, specific heat, thermal conductivity and thermal expansion have been investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and differential methods, differential scanning calorimeter as well as laser bombard method. The results show the transformation induced by chemical modifications inside the single phase (fcc) alloy and further formation of two phases (fcc+hcp). The second phase is Ag_3In . The thermal conductivity, specific heat, thermal diffusivity and thermal expansion of Ag-In-Cd-Sn alloy increase with the temperature increasing under the uniform Sn content between 25 and 600 °C. However, the thermal conductivity and thermal diffusivity decrease obviously but the specific heat and thermal expansion increase slightly as the Ag content decreases and the Sn content increases.

Key words: Ag-In-Cd alloy; irradiation; microstructure; thermo-physical properties

Corresponding author: Xiao Hongxing, Master, Researcher Assistant, Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, P. R. China, Tel: 0086-28-85903264, E-mail: xiaohongxing2003@163.com