DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.07.019

球墨铸铁在核乏燃料后处理中的应用及发展

宋　硕,徐锦锋
(西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘　要:目前我国核电事业发展很快,但在乏燃料处理方面尚需进一步研究。在回顾乏燃料后处理流程和乏燃料贮运容器发展现状的基础上,综述了球墨铸铁贮运容器的化学成分、凝固过程和力学性能及热处理工艺等特点,介绍了用于存储放射性物质的多功能球铁罐的铸造工艺方法。最后,指出球墨铸铁罐在乏燃料贮运容器和中低放放射性废物处置容器方面具有良好的应用前景。

关键词:球墨铸铁;乏燃料后处理;大断面球铁

中图分类号:TG255　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)07-0631-04

Application and Development of Ductile Iron in Nuclear Fuel Reprocessing

SONG Shuo, XU Jinfeng
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: At present, the nuclear power industry of China is developing rapidly, but the disposal of spent fuel still needs further research. Based on the review of the reprocessing process of spent fuel and the development of spent fuel storage vessels, the characteristics of the chemical composition, solidification process, mechanical properties and heat treatment technology of the ductile iron storage vessels were summarized, and the casting process of the multi-functional ductile iron tank for radioactive materials storage was introduced. Finally, it is pointed out that the spheroidal cast iron tank has a good application prospect in the spent fuel storage container and the medium and low level radioactive waste disposal container.

Key words: nodular cast iron; spent fuel post-treatment; heavy section ductile iron

在核电站持续运行过程中,随着反应堆中核燃料燃耗的加深,核燃料裂变所产生的能量不能维持核电站的发电功率,被取出的未燃尽的核燃料称为乏燃料。刚卸出的乏燃料具有很强的放射性,因此需要放置在贮存水池中冷却，在合适的时间将乏燃料运输到乏燃料后处理厂,对乏燃料中可回收的元素进行提炼,再将剩下的核废料进行固化等处理,然后封装在金属容器后置于地质结构稳定的岩层中。目前我国只有一座小型动力堆乏燃料后处理试验场,而核电站在堆贮存水池容量不足,乏燃料后处理能力远小于乏燃料产生速率,在大型商用后处理厂投入使用仍有很长时间的情况下,乏燃料离堆贮存就变得十分必要。为此,迫切需要发展乏燃料的中间贮存技术。

乏燃料干法贮存是近年来比较成熟的离堆贮藏手段之一。其手段是将在贮存水池中存放一定时间的乏燃料贮存在由金属容器或金属-混凝土容器构成的乏燃料干法贮存设施中，将其存放数年后再进行后处理或直接封存。出于长期储存的考虑,干法储存比湿法储存更具有灵活性、更容易管理和更经济的优点。早期干法贮存仅具备离堆贮存的单一功能。随着贮存容器的使用,干法贮存逐渐向贮存和运输以及处置等多功能发展。相较于混凝土式贮存容器,金属具有密度大,热导率高等固有特性,在相同散热性和辐射屏蔽性的条件下可以做到体积更小,结构更紧凑。金属贮存容器还方便于操作管理和后续扩展,而且更有利于长途运输。由于我国目前运行和在建的核电站与离堆贮存水池和乏燃料后处理厂距离较远，具有贮存和运输功能的金属贮运容器便成为首选手段。但是金属型贮存容器也有经济性差和技术要求高的缺点。

1　乏燃料运输容器

金属容器早期被用作乏燃料运输，后来拓展到贮存领域。世界上的乏燃料运输容器研究大都经历了小型运输容器、大型运输容器、系列化运输容器和大型多用途容器等几个阶段[1]。目前主流的乏燃料运输容器主要有法国 TN 系列和日本 MSF 系列的锻钢容器、美国 NAC 系列的夹铅屏蔽容器以及德

收稿日期:2021-04-26

作者简介:宋　硕(1997—),陕西西安人,硕士生.研究方向:球墨铸铁等温淬火工艺及转变机制研究.
电话:18729299039,Email:ssh0710@hotmail.com

国 CASTOR,CONSTOR 系列的铸铁容器等都已是趋于成熟的系列化产品[4-6]。我国目前可以生产 RY-I 型和 BHQ 系列等中小型乏燃料运输容器均为铸铁容器[7-11]。近日,我国在球墨铸铁核乏燃料大型运输容器的研制上取得了一定进展[12-13]。而系列化和多用途大型容器也有待于进一步的研究。

2 球墨铸铁乏燃料贮运容器

20 世纪 80 年代，德国 Siempelkamp 公司成功研制了 CASTOR 系列球墨铸铁运输容器[14],与其他金属容器相比,球墨铸铁容器是一种单一壳体的容器,高完整性使其具有较好的屏蔽性能,同时较其他金属容器制造周期较短,制造成本低。虽然球墨铸铁容器加工也比较简单,但厚大断面球墨铸铁在铸造技术方面仍存在一定的问题。主要表现在器壁太厚和凝固速度小,导致的厚大部位元素偏析倾向大。容易产生珠光体组织和力学性能差及凝固缺陷。图 1 为新日本制铁所(以下简称新日铁)模拟铸造球铁运输容器结构与尺寸,壁厚达 480 mm[15]。

2.1 技术要求

乏燃料运输容器作为一种特殊功能的容器,其技术标准远高于一般工程材料标准[16]。国内外对于乏燃料运输容器均有相应的检验标准 [17-19]。其中 GB/T11806-2019《放射性物质安全运输规定》要求为:9 m 跌落试验,1 m 贯穿试验,800 ℃下 30 min 火烧试验以及水下 15 m 的浸水试验等。在罐体可

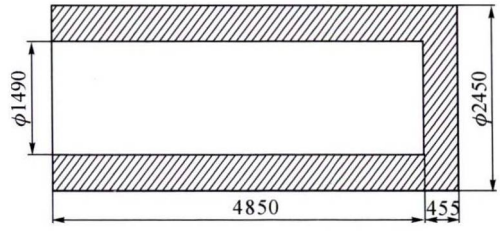


图 1 新日铁球铁运输容器结构及尺寸

Fig.1 Structure and dimensions of ductile iron transport containers of Nippon Steel Institute

能遇到的事故情况下保证罐体的气密性和屏蔽性的完好。日本标准 JIS G5504-2005 中规定了乏燃料运输容器的力学性能标准。新日铁,日本制钢所室兰制作所(以下简称制钢所) 模拟铸造(带底圆筒形）及 Siempelkamp 公司实际罐体所获得的性能如表 1[14-15]。

除此之外,还应保证石墨形状,石墨尺寸,以及铁素体含量达到一定指标，这些都需要严格控制铁液成分和凝固过程及适当的热处理来达到。

2.2 化学成分

为获得理想的力学性能，合理的选择化学成分是十分重要的。C、Si、Mn、S、P 等元素对铸件组织具有显著的影响，其中 Si 含量会影响抗拉和屈服强度,Mn 会产生偏析阻碍石墨的形成。此外，微量元素的组合是造成缺陷的重要因素。Si、Ca、Ce 会促进厚壁处形成片状石墨,As、Sb 促进晶粒间析出片状石墨,Sappok 发现加 Ce 能平衡 Pb、As,Ti 和 Sb 的有害作用,粗大石墨百分率随着 Ce 的加入而减少。同时 N 含量必须保持在合适的范围内,因为 N 含量高于 120×10^{-4}%,在厚壁铸件中将发生缺陷;如果低于 80×10^{-4}%,将减小铸件的机械性能。由于杂质元素的富集,衰退石墨组织会在最终凝固的铁液中产生。所以减少杂质含量，防止晶界偏析是提高容器韧性的主要措施。表 2 为微量元素最大控制范围[12]。

为保证其低温冲击韧性达到要求，除使用高纯度生铁料外,对球化剂、孕育剂中的杂质也要严加控制,保证获得满足成分要求的高温纯净优质铁液,达到控制化学成分及微量元素的目的。

表 3 为日本标准 JISG5504 中对乏燃料运输用球墨铸铁要求的化学成分以及制钢所的铁液包和新日铁生产时浇口处的化学成分,Siempelkamp 公司使用的是 GGG40.3 材质的铁素体球墨铸铁。

2.3 凝固时间

球墨铸铁贮运容器壁厚和重量大、凝固时间长,

表 1 部分球墨铸铁贮运容器力学性能

Tab.1 Mechanical Properties of partial Nodular cast Iron Storage and Transportation Container

	壁厚 /mm	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率(%)	低温冲击韧度		
					温度 /℃	冲击韧度 / (J/cm²)	冲击功 / J
JISG5504	≤550	≥300	≥200	≥12	-40	-	≥4
新日铁	480	≥300	≥220	≥10	-20	≥ 10	-
制钢所	500	≥320	220	≥12	-40	≥10	-
Siempelkamp 公司	630	≥360	≥258	≥9	-20	-	≥8

表2 微量元素控制范围 w(%)

Tab.2 Control range of trace elements

Cr	V	Mo	Sn	Sb	Pb	Bi	As	B	Al	Te
≤0.05	≤0.03	≤0.01	≤0.02	≤0.002	≤0.002	≤0.001	≤0.02	≤0.002	≤0.02	≤0.003

表3 部分球墨铸铁贮运容器化学成分 w(%)

Tab.3 Chemical composition of some Nodular cast Iron Storage and Transportation containers

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mg
JISG5504	≥3.0	≤2.7	≤0.4	≤0.08	≤0.02			≤0.09
制钢所	3.65	1.80	0.12	0.031	0.003			0.08
新日铁	3.60	2.01	0.27	0.025	0.004	0.78	0.030	0.065

尤其是中心位置或者热节部位铁液在很长一段时间都保持液体状态，共晶凝固时间长，发生球化衰退，导致球化率下降。在一般情况下，冷却速度慢，凝固时间长，容易形成铁素体。然而，根据以往情况发现厚大断面球铁壁厚中心容易出现珠光体组织。当凝固时间更长时更容易出现爆裂状及碎块状石墨。同时为了获得理想的基体组织和球化效果，除了控制铁液成分等冶金因素外，还要尽可能缩短铸件凝固时间[20]。

对于铁素体球铁，随着凝固时间的增大，石墨球数减少，球径增大，畸变石墨增多，拉伸性能和疲劳性能变差。大型球铁乏燃料贮运容器凝固时间更长、热焓更大，致使组织和性能变差，低温韧性难以控制。为防止球化衰退，获得性能良好的厚大断面球铁铸件，必须采取适当的工艺加快冷却速度。使用砂型铸造难以使铸件在两小时内凝固，采用在铸件外表面加挂外冷铁可明显加快铸件冷却速度，但厚大断面球铁模拟试块尺寸大，冷铁尺寸及砂型尺寸也相应增大。如果冷铁尺寸过小，蓄热能力不足，不能满足实验设计要求[21-22]。在实际生产中，制备特大断面球铁往往会使用强制冷手段，如使用导热性好的锆砂、冷铁和使用金属铸型等。

2.4 热处理

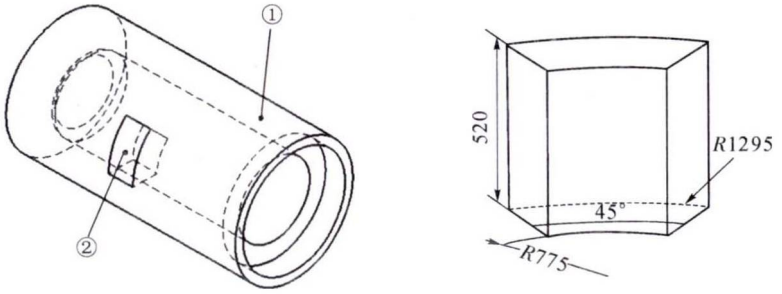
德国 Siempelkamp 公司生产的乏燃料贮运罐通常在铸态下使用，为了获得更好的性能，可以将球铁罐通过热处理使基体铁素体化。新日铁和制钢所均采用 900 ℃退火处理，齐重生产的 BHQ_21 型小型乏燃料运输容器采用 780 ℃退火，热处理后金相组织中铁素体含量均 >90%[7]。在生产过程中，可以尽早将还未冷却的铸件送往热处理车间。

2.5 模拟铸造

文献[12,13]已经完成了采用 45°试块对球墨铸铁核乏燃料运输容器材质的模拟铸造试验研究，试样位置及形状尺寸如图 2 所示。以高纯生铁为主要原料，使用 75 硅铁、MgRE6-1 稀土镁球化剂、高钙钡孕育剂和硫氧孕育剂进行冶金处理，材质牌号为 QT400-18，铸型为金属型。具体力学性能见表 4。

3 球墨铸铁罐在核乏燃料后处理中的应用

球墨铸铁容器除了可以用于乏燃料的贮存和运输，还可以用于储存核乏燃料在后处理过程中所产生的中、低水平放射性废物[23-24]。在乏燃料后处理过程中，不可避免的会产生活化部件和放射性废水。德国对此研发了“MOSAIK”系列球墨铸铁容器，该系列容器以球墨铸铁为主体，配有屏蔽盖和保护盖。其壁厚通常为 150~200 mm，重量为 3.5~5.0 t。其不同型号通过改变端盖设计和添加铅屏蔽层，可以放置几乎所有的中低放放射性废物，例如被用来在水下或热室中装载活化部件，或直接进行离子交换树脂等其他过滤材料的脱水和蒸发浓缩物及其混合物的吸收干燥。球墨铸铁桶由于其良好的耐腐蚀性，预计在 300 年内的最大腐蚀深度为 22.5 mm，使得在使用过程中，通常情况下只需要对外表面进行清理检



①为核乏燃半容器；②为45°扇形试块

图 2 45°试块取样位置及其形状与几何尺寸

Fig.2 45°test block sampling position and its shape and geometric dimensions

表 4 45°试块金相组织与力学性能检测结果

Tab.4 Test results of microstructure and mechanical properties of 45° test block

	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 (%)	常温冲击韧度 /(J/cm²)	-40 ℃冲击韧度 /(J/cm²)
结果	≥233	≥371	≥19	≥17.6	≥5.4
要求值	≥200	≥300	≥12	≥12	≥4

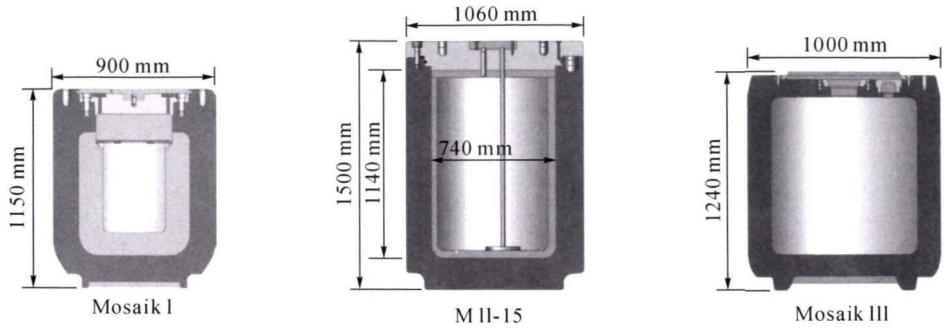


图 3 MOSAIK 系列容器结构图

Fig.3 MOSAIK series container structure diagram

查外,不需要其他的维修。

4 结论

(1)球墨铸铁容器作为单一壳体容器,具有高完整性、良好的屏蔽性能、较低的整体制造成本及良好的装载能力,是一种综合性能优异的贮运容器材料。

(2)用于核燃料后处理中的铁素体球墨铸铁贮运容器作为特殊功能容器具有较高的强度,能通过 9 m 跌落、1 m 贯穿、30 min(800 ℃)火烧和 15 m 浸水的试验要求。

(3)用于核燃料后处理中的球墨铸铁件属于厚大断面球铁件,通常会由于冷速慢出现畸变石墨,区域偏析、组织和力学性能不均匀等问题。这些问题可以通过严格控制铁液化学成分,提高凝固速率和高温退火处理予以解决。

(4)球墨铸铁罐作为中、低放放射性废物的处置容器具有良好的耐腐蚀性和耐辐射性,在理想情况下可以放置足够长的时间使辐射消失。

参考文献:

[1] 汪海,童明炎,孙胜,等. 核乏燃料运输容器研究进展[J]. 机械工程师,2015(12):65-69.

[2] 李越,肖德涛,刘新华,等. 我国乏燃料运输现状探讨[J]. 辐射防护, 2016, 36(1):31-39,46.

[3] 沈洁锋. 浅谈我国乏燃料管理现状 [J]. 科技视界, 2019(24): 237-238.

[4] 关于 NAC-STC 型乏燃料运输容器使用批准书的通知[B]. 国家核安全局, 2003.

[5] SOLIGNAC Y, GEVORGYAN A, MARKOSYAN G. The Spent Fuel Storage Solution in America Proceedings of an international conference[C].2006,295-306.

[6] MCKINNON M A, DELOACH V A. Spent Nuclear Fuel Storage-performance Tests and Demonstrations [R]. Washington: Pacific Northwest Laboratory, 1993.

[7] 王青,李强,周亚斌,等. BQH-21 型核乏燃料运输容器球铁筒热处理工艺研究[J]. 热处理技术与装备, 2008(4):39-40,49.

[8] BQH-20 型核乏燃料球墨铸铁储运容器铸件研制. 黑龙江省,哈尔滨理工大学, 2002-01-01.

[9] 马志仪. RY-Ⅰ型乏燃料运输容器热工试验研究[J]. 中国核科技报告, 1993(00):297-306.

[10] 周玉清,游美英,张毅. RY-Ⅰ型乏燃料运输容器研究试验[J]. 中国核科技报告, 1993(00):315-325.

[11] 周玉清. RY-I 型乏燃料运输容器设计、试验概况[J]. 辐射防护通讯,1991(5):51-58.

[12] 李克锐,张亮亮,卫东海,等. 百吨级球墨铸铁核乏燃料容器铸造工艺研究与优化[J]. 铸造, 2020, 69(7):709-715.

[13] 张亮亮. 百吨级球墨铸铁核乏燃料容器铸造工艺优化与实验研究[D]. 北京:机械科学研究总院, 2020.

[14] PEULM B. Ductile iron cask cleared for nuclear fuel storage [J]. Modern Casting, 1987(12):21-23.

[15] 矢中棣二,齐藤弘道,■ 井大八郎,等. 用球墨铸铁制造核废料贮运器[J]. 铸造, 1989(8):38-40.

[16] RAY K K, TIWARI S, Kumari H, et al. Development of Ductile Cast Iron for Spent Fuel Cask Applications Using Fracture Mechanics Principles [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals,2016,69(2).

[17] ARAI T, SAEGUSA T, HUEGGENBERG R. Recent Development of Code Case on Use of Ductile Cast Iron for Transport and Storage Cask for Spent Nuclear Fuel [C]// ASME 2008 Pressure Vessels and Piping Conference. 2008.

[18] GB 11806-2019, 放射性物质安全运输规程[S].

[19] SAEGUSA T, MAYUZUMI M, ITO C, et al. Experimental Studies on Safety of Dry Cask Storage Technology of Spent Fuel Allowable Temperature of Cladding and Integrity of Cask under Accidents[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2012, 33(3).

[20] 刁晓刚. 厚大断面球铁石墨析出行为及其铸件的物理模拟研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.

[21] WANG L P, GUO E J, JIANG W Y, et al. Physical Simulation on Chill of Thick Walled Ductile Iron Casting for Spent-Nuclear-Fuel Container[J]. Advanced Materials Research, 2012, 1897.

[22] WANG L, GUO E, JIANG W, et al. Physical modeling of spent-nuclearfuel container[J]. 中国铸造(英文版), 2012.

[23] 李馨楠,晋文娟,李宁. 球墨铸铁高完整性容器(HIC)发展现状与性能要求分析[J]. 价值工程, 2017, 36(16):228-230.

[24] GESTERMANN G. MOSAKI 20 years of experience with A cask system for transportation. Condition and storage of radioactive waste. WM'04 conference. Feb 29- Mar 4.2004.