

学校编码: 10384
学号: 19320051301957

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铀钍基合金相图的热力学计算

Thermodynamic Assessments of Phase Diagrams in U-Th
Based Alloys

李 志 圣

指导教师姓名: 刘兴军教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩日期: 2008 年 7 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 铀、钍及铀钍合金的特点与应用.....	1
1.2 铀钍合金的国内外研究与发展现状.....	4
1.3 相图计算原理与方法.....	5
1.3.1 相图计算的发展过程.....	5
1.3.2 相图计算的原理.....	6
1.3.3 相图计算的过程.....	7
1.3.4 相图计算的优点.....	9
1.4 相图与材料设计.....	10
1.4.1 材料设计的概念与途径.....	10
1.4.2 相图及其在材料设计中的应用.....	10
1.5 核材料相图.....	12
1.6 本论文的研究目的、意义及内容.....	13
参考文献.....	17
第二章 相图计算的热力学模型.....	22
2.1 相图计算的热力学模型.....	22
2.1.1 理想溶体模型.....	22
2.1.2 正规溶体模型.....	23
2.1.3 亚正规溶体模型.....	24
2.1.4 亚点阵模型.....	25
2.2 本研究中所采用的热力学模型.....	26
2.2.1 纯组元.....	26
2.2.2 液相和端际固溶体相.....	27
2.2.3 化学计量比化合物.....	29
2.2.4 金属间化合物溶体相.....	29

参考文献	31
第三章 U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) 二元相图的热力学优化与计算	32
3.1 U-Mn 二元系	32
3.1.1 U-Mn 二元系相图的实验信息	32
3.1.2 热力学优化与计算过程	33
3.1.3 结果与讨论	34
3.2 U-Nb 二元系	39
3.2.1 U-Nb 二元系相图的实验信息	39
3.2.2 热力学优化与计算过程	39
3.2.3 结果与讨论	40
3.3 U-Th 二元系	45
3.3.1 U-Th 二元系相图的实验信息	45
3.3.2 热力学优化与计算过程	45
3.3.3 结果与讨论	45
3.4 U-Cr 二元系	50
3.4.1 U-Cr 二元系相图的实验信息	50
3.4.2 热力学优化与计算过程	50
3.4.3 结果与讨论	50
3.5 U-Cu 二元系	54
3.5.1 U-Cu 二元系相图的实验信息	54
3.5.2 热力学优化与计算过程	54
3.5.3 结果与讨论	54
3.6 U-Mg 二元系	59
3.6.1 U-Mg 二元系相图的实验信息	59
3.6.2 热力学优化与计算过程	59
3.6.3 结果与讨论	59
参考文献	63
第四章 Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) 二元相图的热力学优化与计	

算.....	66
4.1 Th-Pu 二元系	66
4.1.1 Th-Pu 二元系相图的实验信息.....	66
4.1.2 热力学优化与计算过程.....	67
4.1.3 结果与讨论.....	67
4.2 Th-Cr二元系	71
4.2.1 Th-Cr 二元系相图的实验信息.....	71
4.2.2 热力学优化与计算过程.....	71
4.2.3 结果与讨论.....	71
4.3 Th-Mn 二元系	75
4.3.1 Th-Mn 二元系相图的实验信息.....	75
4.3.2 热力学优化与计算过程.....	75
4.3.3 结果与讨论.....	75
4.4 Th-Nb 二元系	79
4.4.1 Th-Nb 二元系相图的实验信息.....	79
4.4.2 热力学优化与计算过程.....	79
4.4.3 结果与讨论.....	79
4.5 Th-Zr 二元系	83
4.5.1 Th-Zr 二元系相图的实验信息.....	83
4.5.2 热力学优化与计算过程.....	83
4.5.3 结果与讨论.....	83
参考文献	87
第五章 U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Zr) 三元系相平衡的热力学计算	89
5.1 U-Th-Mn三元系	89
5.1.1 U-Th-Mn三元系相平衡的研究现状.....	89
5.1.2 热力学优化与计算过程.....	90
5.1.3 计算结果与讨论.....	90
5.2 U-Th-Zr三元系	96

5.2.1 U-Th-Zr三元系的相平衡研究现状.....	96
5.2.2 热力学优化与计算过程.....	96
5.2.3 计算结果与讨论.....	97
5.3 U-Th-X (X: Pu , Cr , Cu, Mg, Nb) 三元系相图的热力学优化.....	107
参考文献	113
第六章 总 结	114
致 谢.....	115
攻读硕士学位期间论文发表目录	116
附 录.....	117

CONTENTS

Abstract (Chinese)	I
Abstract	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 The characters and applications of U and Th base alloys	1
1.2 Research progress of U and Th base alloys	4
1.3 Introduction of CALPHAD method	5
1.3.1 The history of CALPHAD method	5
1.3.2 The principle of CALPHAD method.....	6
1.3.3 The procedure of CALPHAD method	7
1.3.4 The advantages of CALPHAD method	9
1.4 Material design and phase diagram	10
1.4.1 The conception and approach of material design.....	10
1.4.2 The applications of phase diagram in material design.....	10
1.5 Phase diagrams of nuclear material	12
1.6 Major contents and significance of this work	13
References	17
CHAPTER 2 Thermodynamic models	22
2.1 Introduction of thermodynamic models	22
2.1.1 Ideal solution.....	22
2.1.2 Regular solution.....	23
2.1.3 Sub-regular solution.....	24
2.1.4 Sublattice model.....	25
2.2 Thermodynamic models used in this work	26
2.2.1 Pure elements	26
2.2.2 Liquid and other solutions	27
2.2.3 Stoichiometric phases	29
2.2.4 Extended solid solution.....	29
References	31
CHAPTER 3 Thermodynamic optimization of U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) binary systems	32
3.1 U-Th binary system	32

3.1.1 U-Mn Experimental information	32
3.1.2 Optimization process	33
3.1.3 Results and discussion	34
3.2 U-Nb binary system	39
3.2.1 U- Nb Experimental information	39
3.2.2 Optimization process	39
3.2.3 Results and discussion	40
3.3 U-Th binary system.....	45
3.3.1 U-Th Experimental information	45
3.3.2 Optimization process	45
3.3.3 Results and discussion	45
3.4 U-Cr binary system.....	50
3.4.1 U-Cr Experimental information.....	50
3.4.2 Optimization process	50
3.4.3 Results and discussion	50
3.5 U-Cu binary system	54
3.5.1 U-Cu Experimental information	54
3.5.2 Optimization process	54
3.5.3 Results and discussion	54
3.6 U-Mg binary system.....	59
3.6.1 U-Mg Experimental information	59
3.6.2 Optimization process	59
3.6.3 Results and discussion	59
References.....	63
CHAPTER 4 Thermodynamic optimization of Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) binary systems	66
4.1 Th-Pu binary system.....	66
4.1.1 Th-Pu Experimental information	66
4.1.2 Optimization process	67
4.1.3 Results and discussion	67
4.2 Th-Cr binary system.....	71
4.2.1 Th-Cr Experimental information	71
4.2.2 Optimization process	71

4.2.3 Results and discussion	71
4.3 Th-Mn binary system	75
4.3.1 Th-Mn Experimental information	75
4.3.2 Optimization process	75
4.3.3 Results and discussion	75
4.4 Th-Nb binary system	79
4.4.1 Th-Nb Experimental information	79
4.4.2 Optimization process	79
4.4.3 Results and discussion	79
4.5 Th-Zr binary system	83
4.5.1 Th-Zr Experimental information	83
4.5.2 Optimization process	83
4.5.3 Results and discussion	83
References	87
CHAPTER 5 Thermodynamic optimization of U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Zr) systems	89
5.1 U-Th-Mn ternary system	89
5.1.1 Research progress of phase equilibria of U-Th-Mn ternary system	89
5.1.2 Optimization process	90
5.1.3 Results and discussion	90
5.2 U-Th-Zr ternary system	96
5.2.1 Research progress of phase equilibria of U-Th-Zr ternary system	96
5.2.2 Optimization process	96
5.2.3 Results and discussion	97
5.3 Thermodynamic optimization of U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Nb) systems	107
References	113
CHAPTER 6 Summary	114
Acknowledgements	115
Publications	116
Addendum	117

摘 要

核能是一种重要的新能源，而核材料将是实现核反应堆安全、高效运行的重要物质保障。铀钍合金是核材料中的重要组成部分。由于核材料的研究受到苛刻的实验条件限制，通过大量实验尝试的传统材料研究方法不适合于核材料的研发。为了设计高性能的核材料，有必要掌握相图和热力学信息。本论文基于计算相图的方法 (CALPHAD)，对 U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Zr) 各三元系的相图进行了热力学优化与计算，并在此基础上建立铀钍基合金的热力学数据库，主要研究工作如下：

- (1) 系统收集、整理和分析了 U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) 六个二元系的热力学信息和实验相图数据，首次优化与计算了 U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) 各二元系的相图，并与实验信息取得良好的一致性。
- (2) 系统收集、整理和分析了 Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) 五个二元系的热力学信息和实验相图数据，首次优化与计算了 Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) 各二元系的相图，并与实验信息取得良好的一致性。
- (3) 基于文献报道和本论文计算得到的 U-X 和 Th-X 各二元系的热力学参数，根据已有的实验相图信息，首次优化与计算了 U-Th-Mn 和 U-Th-Zr 两个三元系的相平衡。计算结果与实验信息吻合良好。
- (4) 基于文献报道和本论文计算得到的 U-X 和 Th-X 各二元系的热力学参数，外推计算了 U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Nb) 各三元系在350°C和1000°C的等温界面相图。

根据本研究的计算结果，对 U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) 和 Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) 各二元系及 U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Zr) 各三元系相图进行热力学评估，初步建立了铀钍基核材料热力学数据库，为核材料的设计提供重要的理论参考。

关键词：核材料； CALPHAD； 铀钍合金

Abstract

Nuclear energy is an important kind of new energy, and nuclear materials are an important guarantee for the secure and highly efficient operation of the nuclear reactors. U-Th based alloys are the vital part of nuclear materials. However, due to the rigorous restriction of the experimental conditions for the nuclear material, the traditional trial and error method is not useful for the investigation of the nuclear materials.

In order to design high-powered nuclear material, knowledge of phase diagrams and thermodynamic data of the involved systems are crucially necessary. In this paper thermodynamic calculations (CALPHAD) on the phase relations of U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Zr) systems are carried out, and the U-Th based thermodynamic data base is built, which is described in the following.

(1) Thermodynamic description of the U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) binary systems were firstly optimized by using the CALPHAD method based on critically evaluated experimental data. Calculated results from the obtained thermodynamic parameters were in good agreement with the available experimental data.

(2) Thermodynamic description of the Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) binary systems were firstly optimized by using the CALPHAD method based on critically evaluated experimental data. Calculated results from the obtained thermodynamic parameters were in good agreement with the available experimental data.

(3) Based on the optimized parameters in this work or literature for the U-X and Th-X binary systems, the U-Th-X (X: Mn, Zr) ternary systems were firstly assessed according to the experimental data. The calculated phase equilibria and thermodynamic properties were in good agreement with the experimental data.

(4) By combining with the optimized parameters in this work or literature for the U-X and Th-X binary systems, the U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Nb) ternary systems were extrapolated for the first time. The isothermal sections of the U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Nb) ternary systems at 350 °C and 1000 °C were calculated.

According to the calculation of this work, the binary systems of U-X (X: Mn, Nb, Th, Cr, Cu, Mg) and Th-X (X: Pu, Cr, Mn, Nb, Zr) were assessed, as well as the U-Th-X (X: Pu, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Zr) ternary systems, and the U-Th based thermodynamic database for nuclear materials is built, which will provide important

messages for the design of nuclear materials.

Key Words: Nuclear Material, CALPHAD, U-Th based alloy

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 铀、钍及铀钍合金的特点与应用

核能是从化石燃料向未来能源过渡的不可或缺的重要能源，人类社会的可持续发展离不开它。但是，要实现这个过渡，必须要研发更安全、更经济的先进反应堆。核能系统是各种高新技术的综合集成，其发展水平代表了一个国家的总体技术水平。核能技术无论对军用还是民用都有很重要的作用，由于核动力具有相当重要的潜在军事用途，各国核力量的发展均采用“寓军于民”的作法。因此，发展核能技术不论是对国民生产，还是对国防建设来说都具有重大的战略意义^[1]。

从我国的能源角度看，目前主要存在的问题是：(1) 能源供应存在很大的缺口；(2) 液态燃料存在的缺口更大；目前我国已成为世界第二大石油进口国，因而存在着严峻的能源安全问题。(3) 需要解决严重的环境污染问题。中国能源资源不足与能源需求增长之间的矛盾，将在今后的国民经济发展中更加激化。因此，寻求一种新的、清洁、安全、可靠的可持续能源系统对保证我国的能源安全、促进国民经济的持续快速发展有着重要的意义^[2]。核电是高技术产业，是安全、经济的能源形式。发展核电对寓军于民，保持我国核威慑战略能力具有重大意义，对优化能源结构、布局，保护环境，促进我国能源多元化，提高能源安全以及能源资源的合理利用具有不可替代的作用^[3]。根据国务院批准的《国家核电发展专题规划(2005-2020年)》显示，到2020年，我国将争取将核电运行装机容量从目前的906.8万千瓦提高到4000万千瓦，核电占全部电力装机容量的比重从现在的不到2%提高到4%，预计15年投资总额将达到4500亿元。

核能的开发是我国的一项既定政策，发展核能离不开核燃料。核能的产生需要在核反应堆内进行，核反应堆是一个相当复杂的系统。在反应堆内能使核裂变反应自持的易裂变物质，称为核燃料，如 ^{235}U （铀）， ^{233}U 和 ^{239}Pu （钚）。其中天然存在的只有 ^{235}U 。 ^{233}U 和 ^{239}Pu 是由 ^{232}Th （钍）和 ^{238}U 在反应堆中通过 (n, γ) 反应，再经 β 衰变而得到的，故称为再生核燃料。因此，U、Pu和Th都是核燃料^[4]。

铀是元素周期表中第92号元素，其原子序数为92，原子量为238.0289，化

学符号为U。铀具有很高的化学活性，它易与所有的非金属起化学反应，并与许多金属反应形成金属间化合物。铀对氧和卤素的亲和力大，能与氢、水蒸气、氮、碳和含碳气体等发生反应。自然界存在的易裂变核素只有 ^{235}U ，它与可转换核素 ^{238}U 以混合物天然铀的形式存在与自然界。天然铀共含有三种同位素，除所说的两种外，还含有 ^{234}U 。 ^{234}U 是 ^{238}U 衰变的子代产物。在自然界中天然铀主要含 ^{238}U ，可直接用做核燃料的 ^{235}U 非常少^[5]。

钍是元素周期表中第 90 号元素，其原子序数为 90，原子量为 232.038，化学符号为Th。高纯金属钍显示光亮银色光泽，塑性好，加工性能好，在室温到 1345°C 的很宽范围内保持面心立方结构（fcc），是一种较好的结构材料。地壳中钍的含量几乎是铀的三倍，且几乎全部的钍都是 ^{232}Th 。钍不是裂变材料，在一定意义上它是一种增殖（再生）材料。在热中子作用下， ^{232}Th 可以转变为寿命相当短的钍同位素 ^{233}Th ，它继续衰变成寿命相当长的裂变铀同位素 ^{233}U 。所以钍经辐照后，与 ^{235}U 一样，可以作为核燃料使用^[6]。

目前可裂变的核燃料有 ^{235}U 、 ^{239}Pu 和 ^{233}U 三种。 ^{235}U 来自天然铀， ^{239}Pu 和 ^{233}U 分别由 ^{238}U 和 ^{232}Th 俘获中子而形成。 ^{233}U 具有良好的核特性，热堆采用铀钍循环可以实现增殖，这是铀钚循环不能比拟的。铀钍燃料循环的优点是增加了核能源，并进行燃料再循环，使铀的资源可以节省一倍多^[7]。钍同铀一样分布面广，但钍贮量丰富，价格便宜，并且富钍矿比富铀矿更普遍。铀钍燃料循环的另一优点是产生的长寿命的重铀系元素比铀钚燃料循环低得多，有利于对高放废水的处置。由于铀钍燃料循环有这些优点，钍作为一种潜在的核燃料受到世界各国的重视，已开展了不少工作，取得了一定的进展^[3]。

核能的产生需要在核反应堆内进行。核反应堆是一个相当复杂的系统，其主要由核燃料元件，慢化剂，反射层，控制棒，冷却剂，屏蔽层等六个基本部分构成的。核反应堆运行时，由冷却剂带走核燃料裂变产生的热量，再经其他步骤将热能转化为电能。因此，为了防止核燃料被冷却介质腐蚀并避免主冷却回路受到放射性污染，工程上在核燃料和冷却剂之间引入一种非裂变的包壳材料。由于它是放射性物质的第一道屏障，要求具有良好的化学稳定性、辐照稳定性和导热性能，良好的加工性能和机械性能等。目前，用作包壳材料的有Al合金、Mg合金、Zr合金、不锈钢、Ni基合金和C（石墨）等。核燃料与包壳构成了核燃料元件，它

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库