

学校编码: 10384
学号: 20720061152081

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

部分钚基合金相图的热力学优化与计算

Thermodynamic Assessments of Phase Diagrams in Partial
Pu-based Alloys

方 伟

指导教师姓名: 王翠萍教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩日期: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈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其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 发展核能的重要意义	1
1.2 钚合金的特点与应用	2
1.2.1 钚元素的性能特点.....	2
1.2.2 钚基金属燃料的研究与发展.....	2
1.3 相图与材料设计	3
1.3.1 材料设计的概念与途径.....	3
1.3.2 相图及其在材料设计中的应用.....	4
1.4 相图计算原理与方法	5
1.4.1 相图计算的发展过程.....	5
1.4.2 相图计算的原理.....	7
1.4.3 相图计算的过程.....	8
1.4.4 相图计算的优点.....	9
1.4.5 Thermo-Calc 软件介绍	10
1.5 Pu 基合金相图的研究现状	12
1.6 本论文的研究目的、意义及内容	13
参考文献	16
第二章 相图计算的热力学模型	20
2.1 相图计算的热力学模型	20
2.1.1 理想溶体模型.....	20
2.1.2 正规溶体模型.....	21
2.1.3 亚正规溶体模型.....	22
2.1.4 亚点阵模型.....	23
2.2 本研究中所采用的热力学模型	24
2.2.1 纯组元.....	24
2.2.2 气相.....	25

2.2.3 液相和端际固溶体相.....	25
2.2.4 化学计量比化合物.....	26
2.2.5 金属间化合物溶体相.....	27
参考文献	29
第三章 Pu-X (X: Mg, Cu, Mo, Be, Cd, Bi, Mn, Nb, Cr, Ta, Re, W, Yb)	
各二元系相图的热力学优化与计算	30
3.1 Pu-Mg 二元系	30
3.1.1 Pu-Mg 二元系相图的实验信息.....	30
3.1.2 热力学优化与计算过程.....	31
3.1.3 结果与讨论	32
3.2 Pu-Cu 二元系	37
3.2.1 Pu-Cu 二元系相图的实验信息.....	37
3.2.2 热力学优化与计算过程.....	37
3.2.3 结果与讨论.....	38
3.3 Pu-Mo 二元系	41
3.3.1 Pu-Mo 二元系相图的实验信息	41
3.3.2 热力学优化与计算过程.....	41
3.3.3 结果与讨论.....	41
3.4 Pu-Be 二元系	44
3.4.1 Pu-Be 二元系相图的实验信息.....	44
3.4.2 热力学优化与计算过程.....	44
3.4.3 结果与讨论.....	45
3.5 Pu-Cd 二元系	49
3.5.1 Pu-Cd 二元系相图的实验信息	49
3.5.2 热力学优化与计算过程.....	49
3.5.3 结果与讨论.....	49
3.6 Pu-Bi 二元系.....	54
3.6.1 Pu-Bi 二元系相图的实验信息	54
3.6.2 热力学优化与计算过程.....	54

3.6.3 结果与讨论.....	54
3.7 Pu-Mn 二元系.....	59
3.7.1 Pu-Mn 二元系相图的实验信息	59
3.7.2 热力学优化与计算过程.....	59
3.7.3 结果与讨论.....	59
3.8 Pu-Nb 二元系	62
3.8.1 Pu-Nb 二元系相图的实验信息	62
3.8.2 热力学优化与计算过程.....	62
3.8.3 结果与讨论.....	62
3.9 Pu-Cr 二元系.....	65
3.9.1 Pu-Cr 二元系相图的实验信息	65
3.9.2 热力学优化与计算过程.....	65
3.9.3 结果与讨论.....	65
3.10 Pu-Ta 二元系	68
3.10.1 Pu-Ta 二元系相图的实验信息	68
3.10.2 热力学优化与计算过程.....	68
3.10.3 结果与讨论.....	68
3.11 Pu-Re 二元系	72
3.11.1 Pu-Re 二元系相图的实验信息.....	72
3.11.2 热力学优化与计算过程.....	72
3.11.3 结果与讨论.....	72
3.12 Pu-W 二元系.....	75
3.12.1 Pu-W 二元系相图的实验信息	75
3.12.2 热力学优化与计算过程.....	75
3.12.3 结果与讨论.....	75
3.13 Pu-Yb 二元系	78
3.13.1 Pu-Yb 二元系相图的实验信息	78
3.13.2 热力学优化与计算过程.....	78
3.13.3 结果与讨论.....	78

参考文献	81
第四章 Pu-C-X (X: Mo, Cr, Nb) 各三元系相图的热力学优化与计算	84
4.1 Pu-C-Mo 三元系	84
4.1.1 Pu-C-Mo 三元系的实验相图信息	84
4.1.2 热力学优化与计算过程.....	85
4.1.3 计算结果与讨论.....	85
4.2 Pu-C-Cr 三元系	92
4.2.1 Pu-C-Cr 三元系的实验相图信息	92
4.2.2 热力学优化与计算过程.....	92
4.2.3 计算结果与讨论.....	92
4.3 Pu-C-Nb 三元系	98
4.3.1 Pu-C-Nb 三元系的实验相图信息	98
4.3.2 热力学优化与计算过程.....	98
4.3.3 计算结果与讨论.....	98
参考文献	105
第五章 Pu-U-X (X: Cr, Mg, Nb) 各三元系相图的热力学计算	106
5.1 Pu-U-Cr 三元系	106
5.1.1 基础二元系.....	106
5.1.2 热力学计算过程.....	107
5.1.3 计算结果与讨论.....	107
5.2 Pu-U-Mg 三元系	114
5.2.1 基础二元系.....	114
5.2.2 热力学计算过程.....	114
5.2.3 计算结果与讨论.....	114
5.3 Pu-U-Nb 三元系	119
5.3.1 基础二元系.....	119
5.3.2 热力学计算过程.....	119
5.3.3 计算结果与讨论.....	119

参考文献	125
第六章 总 结	126
致 谢.....	127
攻读硕士学位期间论文发表目录	128
附 录.....	129

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract (Chinese)	I
Abstract.....	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Importance of developing nuclear energy	1
1.2 The characters and applications of Pu base alloys	2
1.2.1 The properties of Pu	2
1.2.2 Research and development of Pu base fuel.....	2
1.3 Material design and phase diagram	3
1.3.1 The conception and approach of material design.....	3
1.3.2 The applications of phase diagram in material design.....	4
1.4 Introduction of CALPHAD method.....	5
1.4.1 The history of CALPHAD method	5
1.4.2 The principle of CALPHAD method	7
1.4.3 The procedure of CALPHAD method	8
1.4.4 The advantages of CALPHAD method	9
1.4.5 Introduction of Thermo-Calc software	10
1.5 Research progress of U base phase diagram	12
1.6 Major contents and significance of this work.....	13
References	16
CHAPTER 2 Thermodynamic models	20
2.1 Introduction of thermodynamic models	20
2.1.1 Ideal solution.....	20
2.1.2 Regular solution.....	21
2.1.3 Sub-regular solution.....	22
2.1.4 Sublattice model.....	23
2.2 Thermodynamic models used in this work.....	24
2.2.1 Pure elements	24
2.2.2 Gas phase	25

2.2.3 Liquid and other solutions	25
2.2.4 Stoichiometric phases	26
2.2.5 Extended solid solution	27
References	29
CHAPTER 3 Thermodynamic optimization of Pu-X (X: Mg, Cu, Be, Cd, Bi, Mn, Nb, Mo, Cr, Ta, Re, W, Yb) binary systems	30
3.1 Pu-Mg binary system	30
3.1.1 Pu-Mg Experimental information	30
3.1.2 Optimization process	31
3.1.3 Results and discussion	32
3.2 Pu-Cu binary system	37
3.2.1 Pu-Cu Experimental information	37
3.2.2 Optimization process	37
3.2.3 Results and discussion	38
3.3 Pu-Mo binary system	41
3.3.1 Pu-Mo Experimental information	41
3.3.2 Optimization process	41
3.3.3 Results and discussion	41
3.4 Pu-Be binary system	44
3.4.1 Pu-Be Experimental information	44
3.4.2 Optimization process	44
3.4.3 Results and discussion	45
3.5 Pu-Cd binary system	49
3.5.1 Pu-Cd Experimental information	49
3.5.2 Optimization process	49
3.5.3 Results and discussion	49
3.6 Pu-Bi binary system	54
3.6.1 Pu-Bi Experimental information	54
3.6.2 Optimization process	54

3.6.3 Results and discussion	54
3.7 Pu-Mn binary system.....	59
3.7.1 Pu-Mn Experimental information	59
3.7.2 Optimization process	59
3.7.3 Results and discussion	59
3.8 Pu-Nb binary system.....	62
3.8.1 Pu-Nb Experimental information.....	62
3.8.2 Optimization process	62
3.8.3 Results and discussion	62
3.9 Pu-Cr binary system	65
3.9.1 Pu-Cr Experimental information.....	65
3.9.2 Optimization process	65
3.9.3 Results and discussion	65
3.10 Pu-Ta binary system	68
3.10.1 Pu-Ta Experimental information.....	68
3.10.2 Optimization process	68
3.10.3 Results and discussion	68
3.11 Pu-Re binary system	72
3.11.1 Pu-Re Experimental information	72
3.11.2 Optimization process.....	72
3.11.3 Results and discussion	72
3.12 Pu-W binary system.....	75
3.12.1 Pu-W Experimental information.....	75
3.12.2 Optimization process	75
3.12.3 Results and discussion	75
3.13 Pu-Yb binary system.....	78
3.13.1 Pu-Yb Experimental information.....	78
3.13.2 Optimization process	78
3.13.3 Results and discussion	78
References.....	81

CHAPTER 4 Thermodynamic optimization of Pu-C-X (X: Mo, Cr, Nb) ternary systems	84
4.1 Pu-C-Mo ternary system	84
4.1.1 Experimental information of Pu-C-Mo.....	84
4.1.2 Optimization process	85
4.1.3 Results and discussion	85
4.2 Pu-C-Cr ternary system	92
4.2.1 Experimental information of Pu-C-Cr	92
4.2.2 Optimization process	92
4.2.3 Results and discussion	92
4.3 Pu-C-Nb ternary system.....	98
4.3.1 Experimental information of Pu-C-Nb	98
4.3.2 Optimization process	98
4.3.3 Results and discussion	98
References.....	105
CHAPTER 5 Thermodynamic calculation of Pu-U-X (X: Cr, Mg, Nb) ternary systems.....	106
5.1 Pu-U-Cr ternary system	106
5.1.1 Basal binary systems.....	106
5.1.2 Calculation process	107
5.1.3 Results and discussion	107
5.2 Pu-U-Mg ternary system	114
5.2.1 Basal binary systems.....	114
5.2.2 Calculation process	114
5.2.3 Results and discussion	114
5.3 Pu-U-Cr ternary system	119
5.3.1 Basal binary systems.....	119
5.3.2 Calculation process	119
5.3.3 Results and discussion	119

References125

CHAPTER 6 Summary126

Acknowledgements127

Publications128

Appendix.....129

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

核能是实现人类社会可持续发展必不可少的能源。由于核材料的实验研究受到苛刻的实验条件的限制,因此,充分利用人类到目前为止所积累的核材料相平衡及热力学性质的实验信息,建立核材料的热力学设计系统,对于开发设计高性能的核材料,具有重要的战略意义。

本研究作为核材料热力学数据库的重要组成部分,以收集和整理的实验信息为基础,利用计算相图的 CALPHAD 方法,对部分 Pu 基合金系的相图进行了热力学优化与计算,其主要研究工作如下:

- (1) 基于文献报道的 Pu-X (X: Mg, Cu, Be, Cd, Bi, Mn, Nb, Mo, Cr, Ta, Re, W, Yb) 各二元系的热力学参数和实验相图信息,优化与计算了上述共计十三个二元系的相图,并获得了自洽合理的热力学参数。计算结果能很好的和实验数据相吻合。
- (2) 基于文献报道和本研究优化得到的 Pu-X (X: Mo, Cr, Nb) 和 C-X (X: Pu, Mo, Cr, Nb) 各二元系的热力学参数,根据已有的实验相图,优化与计算了 Pu-C-X (X: Mo, Cr, Nb) 各三元系的相平衡,并获得了合理的热力学参数。计算结果与实验数据取得了良好的一致性。
- (3) 基于文献报道和本研究优化得到的 Pu-X (X: Cr, Mg, Nb) 和 U-X (X: Pu, Cr, Mg, Nb) 各二元系的热力学参数,外推计算了 Pu-U-X (X: Cr, Mg, Nb) 各三元系相图,为该类核燃料的合金设计提供了重要的理论指导。

本研究的研究成果与本实验室有关 U 基和 Th 基核材料的热力学计算结果有机结合,初步建立了 U, Th, Pu 基核材料的热力学数据库,为新型核材料的设计和开发提供重要的理论指导。

关键词: 核材料; CALPHAD; Pu 基合金

Abstract

Nuclear energy is an important kind of new energy to actualize the development of human society. However, due to the rigorous restriction of the experimental conditions, the traditional trial and error method is not useful for the investigation of the nuclear materials. Thus, the developing of the thermodynamic design system of nuclear material is very important for designing high-powered nuclear materials based on the available experimental information of the phase diagrams and thermodynamic data.

Pu-based alloys are the vital part of nuclear materials. In this work, thermodynamic calculations (CALPHAD) on the phase equilibria of partial Pu-based systems were carried out, and the thermodynamic database was developed. The thermodynamic database is described as follows:

(1) Thermodynamic description of the Pu-X (X: Mg, Cu, Be, Cd, Bi, Mn, Nb, Mo, Cr, Ta, Re, W, Yb) binary systems were optimized by using the CALPHAD method based on critically evaluated experimental data. Calculated results from the obtained thermodynamic parameters were in agreement with the available experimental data.

(2) Based on the optimized parameters in this work or literature for the Pu-X (X: Nb, Cr, Mo) and C-X (X: Pu, Nb, Cr, Mo) binary systems, the Pu-C-X (X: Nb, Cr, Mo) ternary systems were assessed according to the experimental data. The calculated phase equilibria and thermodynamic properties were in good agreement with the experimental data.

(3) By combining with the optimized parameters in this work or literature for the Pu-X (X: Cr, Mg, Nb) and U-X (X: Pu, Cr, Mg, Nb) binary systems, the Pu-U-X (X: Cr, Mg, Nb) ternary systems were calculated.

The partial thermodynamic database of (U, Th, Pu)-based nuclear alloys was successfully developed on the basis of the present work and previous research, which will provide powerful guide on the design of the new nuclear materials.

Key Words: Nuclear Material, CALPHAD, Pu-based alloys

第一章 绪论

1.1 发展核能的重要意义

核能分为两种，一种是核裂变能，它是通过一些重原子核裂变释放出的能量；一种是核聚变能，这种能量是由两个轻原子核结合在一起释放而出。到目前为止，达到工业应用规模的核能只有核裂变能，而核聚变能只实现了军用，通常所说的核能一般指的是核裂变能^[1]。

20 世纪 50 年代以后大批核反应堆接连兴建和运行并入电网，人们实现了可控核裂变反应，标志着核能成为现代能源的一个重要的组成部分。从核能的发现到大规模的商业应用，人类在核能研究领域取得了许多伟大的成就。但是，核能系统是各种高难度技术的综合集成，目前人类掌握的核能技术并不完善，还有许多技术难题亟待解决。为了掌握更安全、更经济的核能技术，近十几年来，世界各国，特别是发达国家纷纷制定了各自的核能发展计划。例如加拿大新一代重水堆 (CANDU-NG) 计划、法国的先进 Alliance 燃料组件计划^[2]等。

从我国的能源现状看，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，大力发展核能这种新的、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^[3]。与西方发达国家相比，中国的核电起步较晚，但发展较快，从 1991 年我国自己设计建造第一座核电站—秦山 300MW 核电站正式投入运行到目前为止，我国大陆已运行和即将运行的在建核电厂机组总装机容量已达 8500MW。我国的核电发展总的原则是：压水堆为主、百万千瓦级、国产化，采取以我为主、中外合作模式，尽量采用先进技术，预计到 2020 年核电总装机容量能达到全国总装机容量的 4%。巨大的核电需求，将牵动与之相关技术的快速发展。

在行将枯竭的化石能源之后，核能是目前唯一达到大规模商业应用的安全、清洁、经济的替代能源。所以，大力发展核能事业是实现人类社会的可持续发展

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