

学校编码: 10384

密级

学号: 20720080150012

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

核燃料元件材料热力学数据库的建立及其  
在核材料设计中的应用

**Development of thermodynamic database for nuclear fuel  
element materials and its application in the design of  
nuclear materials**

李志圣

指导教师姓名: 王翠萍教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 年 月

2011 年 5 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

## 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。核燃料元件（核燃料+包壳）材料是核反应堆材料中的重要组成部分。由于核燃料元件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该材料的研发。为了设计高性能的核燃料元件材料，有必要掌握相关的相图和热力学信息。本论文基于计算相图的方法(CALPHAD)，对核燃料元件材料常用元素组成的体系进行了热力学优化与计算，并在此基础上建立了核燃料元件材料的热力学数据库，主要研究工作如下：

(1) 基于文献报道的U-X (X: Pb, Sn, Ru, Re), Pu-X (X: Pb, Ru, O)和Th-X (X: Re, O) 各个二元系的热力学参数和实验相图信息，首次优化与计算了U-X (X: Pb, Sn, Ru, Re), Pu-X (X: Pb, Ru, O)和Th-X (X: Re, O) 共计9个二元系的相图。根据本研究所得的热力学参数，可以计算该系列二元系的相图及相关热力学性能。

(2) 基于文献报道的U-Mo-X (X: Cr, Nb, Ti, V, Zr), U-B-X (X: Cr, Fe, Mo, W), U-C-X (X: Al, B, Fe, Si), U-Cr-Nb, Fe-Nb-Zr和Fe-Sn-Zr等各个三元系的实验相图信息，首次优化与计算了共计16个三元体系相图，并利用完整的基础二元系的评估结果，外推计算了Fe-Nb-Sn, Nb-Sn-Zr, U-Th-O和U-Pu-O等4个三元系的相图。根据本研究所得的热力学参数，可以计算该系列三元系的相图及相关热力学性能。

(3) 综合本人硕士和博士的研究成果，并收集国内外期刊上的相关热力学研究报告，初步建立了包括U, Pu, Th, Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, O, Pb, Re, Ru, Si, Sn, Ti, V, W, Zr等共25个元素组成的核燃料元件材料的热力学数据库，并举例探讨了数据库在核燃料元件材料设计中的应用。

该热力学数据库所含信息量巨大，利用该数据库可以计算稳态与亚稳态相图、各种热力学性质、模拟合金平衡和非平衡状态下的凝固过程等。利用这些信息，可以为核燃料及包壳材料的合金设计提供重要的理论依据。

关键词：核燃料元件； CALPHAD； 材料设计

## Abstract

Nuclear energy is an important kind of new energies, and it is an important guarantee for the secure and highly efficient operation of the nuclear reactors. Nuclear fuel element ( nuclear fuel + cladding) materials are the vital part of nuclear materials. However, due to the rigorous restriction of the experimental conditions for the nuclear fuel element material, the traditional trial and error method is not useful for the investigation of the nuclear fuel element materials. In order to design high-powered nuclear fuel element material, knowledge of phase diagrams and thermodynamic data of the involved systems are crucially necessary. Based on the Calculation of Phase Diagram (CALPHAD) method, thermodynamic calculation and optimization on the systems consisting of common elements used in nuclear fuel element materials are carried out, and the thermodynamic database for nuclear fuel element materials is built, which is described as follows:

(1) Thermodynamic description of the U-X (X: Pb, Sn, Ru, Re), Pu-X (X: Pb, Ru, O) and Th-X (X: Re, O) binary systems were firstly optimized by using the CALPHAD method based on critically evaluated experimental data. Phase diagrams and thermodynamic properties can be calculated from the obtained thermodynamic parameters in this work.

(2) Based on the critically evaluated experimental data, the U-Mo-X (X: Cr, Nb, Ti, V, Zr), U-B-X (X: Cr, Fe, Mo, W), U-C-X (X: Al, B, Fe, Si), U-Cr-Nb, Fe-Nb-Zr and Fe-Sn-Zr ternary systems were firstly assessed according to the experimental data. And by combining with the optimized parameters of binary systems, the Fe-Nb-Sn, Nb-Sn-Zr, U-Th-O and U-Pu-O ternary systems were extrapolated for the first time. Phase diagrams and thermodynamic properties can be calculated based on the obtained thermodynamic parameters in this work.

(3) By combining the optimized systems in this work and literature, the thermodynamic database of nuclear element materials was built, which included U, Pu, Th, Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, O, Pb, Re, Ru, Si, Sn, Ti, V, W

and Zr. And the application of the database for the nuclear fuel element is discussed in this work.

The information included in this database is huge, the stable and metastable phase diagrams, thermodynamic properties and simulated solidification process of alloys can be calculated based on the database. Such information can provide important theoretic evidence for design of nuclear fuel and cladding materials.

**Key Words:** Nuclear fuel element, CALPHAD, Design of material

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 我国核能的重要地位及发展现状 .....	1
1.2 核燃料元件材料的定义及面临的挑战 .....	2
1.2.1 核燃料元件材料的定义.....	2
1.2.2 核燃料元件材料面临的挑战.....	5
1.3 相图计算原理与方法 .....	7
1.3.1 相图计算的发展过程.....	7
1.3.2 相图计算的原理.....	8
1.3.3 相图计算的过程.....	9
1.3.4 相图计算的优点.....	11
1.4 相图与材料设计 .....	12
1.4.1 材料设计的概念与途径.....	12
1.4.2 相图及其在材料设计中的应用.....	12
1.5 核材料相图 .....	14
1.6 本论文的研究目的、意义及内容 .....	15
参考文献 .....	16
第二章 相图计算的热力学模型 .....	21
2.1 相图计算的热力学模型 .....	21
2.1.1 理想溶剂模型.....	21
2.1.2 正规溶剂模型.....	22
2.1.3 亚正规溶剂模型.....	23
2.1.4 亚点阵模型.....	24
2.1.5 缔合物模型.....	25
2.2 本研究中所采用的热力学模型 .....	25

2.2.1 纯组元.....	26
2.2.2 气相.....	27
2.2.3 液相.....	27
2.2.4 端际固溶体相.....	28
2.2.5 化学计量比化合物.....	29
2.2.6 金属间化合物溶体相.....	30
<b>参考文献 .....</b>	<b>31</b>
<b>第三章 (U, Pu, Th)-X 各二元系相图的热力学优化与计算.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 U-X 二元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>32</b>
3.1.1 U-Pb 二元系 .....	32
3.1.2 U-Re 二元系 .....	39
3.1.3 U-Ru 二元系 .....	45
3.1.4 U-Sn 二元系 .....	51
<b>3.2 Pu-X 二元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>57</b>
3.2.1 Pu-Pb 二元系 .....	57
3.2.2 Pu-Ru 二元系 .....	63
3.2.3 Pu-O 二元系 .....	69
<b>3.3 Th-X 二元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>75</b>
3.3.1 Th-Re 二元系 .....	75
3.3.2 Th-O 二元系 .....	80
<b>参考文献 .....</b>	<b>85</b>
<b>第四章 U 基三元系合金相图的热力学优化与计算.....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 U-Mo-X 三元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>89</b>
4.1.1 U-Mo-Nb 三元系.....	89
4.1.2 U-Mo-Zr 三元系.....	98
4.1.3 U-Mo-Ti 三元系 .....	102
4.1.4 U-Mo-Cr 三元系 .....	105
4.1.5 U-Mo-V 三元系.....	110
<b>4.2 U-B 基三元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>113</b>



4.2.1 U-B-Cr 三元系 .....	113
4.2.2 U-B-Fe 三元系 .....	116
4.2.3 U-B-Mo 三元系 .....	120
4.2.4 U-B-W 三元系 .....	123
<b>4.3 U-C 基三元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>126</b>
4.3.1 U-C-Al 三元系 .....	126
4.3.2 U-C-B 三元系 .....	129
4.3.3 U-C-Fe 三元系 .....	132
4.3.4 U-C-Si 三元系 .....	135
<b>4.4 U 基其他三元系合金相图的热力学优化与计算 .....</b>	<b>138</b>
4.4.1 U-Cr-Nb 三元系 .....	138
4.4.2 U-Pu-O 三元系 .....	144
4.4.3 U-Th-O 三元系 .....	147
<b>参考文献 .....</b>	<b>150</b>
<b>第五章 Zr-Fe-Nb-Sn 四元系合金相平衡的热力学优化与计算 .....</b>	<b>153</b>
<b>5.1 前言 .....</b>	<b>153</b>
<b>5.2 Fe-Nb-Zr 三元系 .....</b>	<b>154</b>
5.2.1 Fe-Nb-Zr 三元系相平衡的研究现状 .....	154
5.2.2 热力学优化与计算过程 .....	154
5.2.3 计算结果与讨论 .....	155
<b>5.3 Fe-Sn-Zr 三元系 .....</b>	<b>157</b>
5.3.1 Fe-Sn-Zr 三元系相平衡的研究现状 .....	157
5.3.2 热力学优化与计算过程 .....	157
5.3.3 计算结果与讨论 .....	158
<b>5.4 Fe-Nb-Sn 和 Nb-Sn-Zr 三元系 .....</b>	<b>160</b>
5.4.1 三元系相平衡的研究现状 .....	160
5.4.2 计算过程 .....	160
5.4.3 计算结果与讨论 .....	160
<b>参考文献 .....</b>	<b>164</b>

<b>第六章 核燃料元件材料热力学数据库的建立及其在核材料设计中的应用</b> .....	<b>166</b>
<b>6.1 核燃料元件材料热力学数据库的建立</b> .....	<b>166</b>
<b>6.2 核燃料元件材料热力学数据库的应用</b> .....	<b>170</b>
6.2.1 金属核燃料的合金设计.....	170
6.2.2 氧化物核燃料的成分设计.....	195
6.2.3 Zr 基包壳材料的合金设计.....	199
<b>参考文献</b> .....	<b>209</b>
<b>第七章 总 结</b> .....	<b>210</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>211</b>
<b>攻读博士学位期间发表论文目录</b> .....	<b>212</b>
<b>附 录</b> .....	<b>213</b>

# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Importance and development situation of Chinese nuclear power</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Definition and challenge of nuclear fuel element material</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Definition of nuclear fuel element material .....	2
1.2.2 Challenge of nuclear fuel element material .....	5
<b>1.3 Introduction of CALPHAD method</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 History of CALPHAD method .....	7
1.3.2 Principle of CALPHAD method .....	8
1.3.3 Procedure of CALPHAD method .....	9
1.3.4 Advantages of CALPHAD method .....	11
<b>1.4 Material design and phase diagram</b> .....	<b>12</b>
1.4.1 Conception and approach of material design .....	12
1.4.2 Applications of phase diagram in material design .....	12
<b>1.5 Phase diagrams of nuclear material</b> .....	<b>14</b>
<b>1.6 Major contents and significance of this work</b> .....	<b>15</b>
<b>References</b> .....	<b>16</b>
<b>CHAPTER 2 Thermodynamic models</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Introduction of thermodynamic models</b> .....	<b>21</b>
2.1.1 Ideal solution model.....	21
2.1.2 Regular solution model .....	22
2.1.3 Sub-regular solution model .....	23
2.1.4 Sublattice model.....	24
2.1.5 Associated solution model .....	25
<b>2.2 Thermodynamic models used in this work</b> .....	<b>25</b>
2.2.1 Pure elements .....	26
2.2.2 Gas phase .....	27
2.2.3 Liquid phase.....	27
2.2.4 Solution phases .....	28

2.2.5 Stoichiometric phases .....	29
2.2.6 Extended solid solution.....	30
<b>References.....</b>	<b>31</b>
<b>CHAPTER 3 Thermodynamic optimization of (U, Pu, Th)-X binary systems .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Thermodynamic optimization of U-X binary systems.....</b>	<b>32</b>
3.1.1 U-Pb binary system.....	32
3.1.2 U-Re binary system.....	39
3.1.3 U-Ru binary system .....	45
3.1.4 U-Sn binary system.....	51
<b>3.2 Thermodynamic optimization of Pu-X binary systems.....</b>	<b>57</b>
3.2.1 Pu-Pb binary system .....	57
3.2.2 Pu-Ru binary system.....	63
3.2.3 Pu-O binary system.....	69
<b>3.3 Thermodynamic optimization of Th-X binary systems.....</b>	<b>75</b>
3.3.1 Th-Re binary system .....	75
3.3.2 Th-O binary system.....	80
<b>References.....</b>	<b>85</b>
<b>CHAPTER 4 Thermodynamic optimization of U-based alloys ternary systems .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 Thermodynamic optimization of U-Mo-X ternary systems.....</b>	<b>89</b>
4.1.1 U-Mo-Nb ternary system.....	89
4.1.2 U-Mo-Zr ternary system .....	98
4.1.3 U-Mo-Ti ternary system.....	102
4.1.4 U-Mo-Cr ternary system.....	105
4.1.5 U-Mo-V ternary system .....	110
<b>4.2 Thermodynamic optimization of U-B based ternary systems.....</b>	<b>113</b>
4.2.1 U-B-Cr ternary system.....	113
4.2.2 U-B-Fe ternary system.....	116
4.2.3 U-B-Mo ternary system .....	120
4.2.4 U-B-W ternary system .....	123
<b>4.3 Thermodynamic optimization of U-C based ternary systems .....</b>	<b>126</b>
4.3.1 U-C-Al ternary system.....	126

4.3.2 U-C-B ternary system .....	129
4.3.3 U-C-Fe ternary system.....	132
4.3.4 U-C-Si ternary system.....	135
<b>4.4 Thermodynamic optimization of other U based ternary systems .....</b>	<b>138</b>
4.4.1 U-Cr-Nb ternary system.....	138
4.4.2 U-Pu-O ternary system .....	144
4.4.3 U-Th-O ternary system .....	147
<b>References.....</b>	<b>150</b>
<b>CHAPTER 5 Thermodynamic optimization of Zr-Fe-Nb-Sn alloys</b>	
<b>.....</b>	<b>153</b>
<b>5.1 Foreword.....</b>	<b>153</b>
<b>5.2 Fe-Nb-Zr ternary system.....</b>	<b>154</b>
5.2.1 Research status of Fe-Nb-Zr ternary system.....	154
5.2.2 Thermodynamic optimization process.....	154
5.2.3 Results and discussion .....	155
<b>5.3 Fe-Sn-Zr ternary system .....</b>	<b>157</b>
5.3.1 Research status of Fe-Nb-Zr ternary system.....	157
5.3.2 Thermodynamic optimization process .....	157
5.3.3 Results and discussion .....	158
<b>5.4 Fe-Nb-Sn and Nb-Sn-Zr ternary systems .....</b>	<b>160</b>
5.4.1 Research status of ternary systems .....	160
5.4.2 Optimization process .....	160
5.4.3 Results and discussion .....	160
<b>References.....</b>	<b>164</b>
<b>CHAPTER 6 Development and application of thermodynamic</b>	
<b>database for nuclear fuel element materials .....</b>	<b>166</b>
<b>6.1 Development of thermodynamic database for nuclear fuel element</b>	
<b>materials.....</b>	<b>166</b>
<b>6.2 Application of thermodynamic database for nuclear fuel element materials</b>	
<b>.....</b>	<b>170</b>
6.2.1 Alloy design of metallic nuclear fuel .....	170
6.2.2 Componential design of oxide nuclear fuel .....	195
6.2.3 Alloy design of Zr-based cladding material .....	199

References.....	209
<b>CHAPTER 7 Conclusion.....</b>	<b>210</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>211</b>
<b>Publications .....</b>	<b>212</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>213</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 我国核能的重要地位及发展现状

能源是人类生存和发展的重要物质基础,电力作为人类社会生产和生活中最重要的能源,已经成为现代国民经济发展的命脉<sup>[1]</sup>。早在 2000 年,中国发电量已经超过法国、英国、加拿大、德国、俄罗斯和日本,居世界第 2 位。进入新世纪以来,电力工业进入了历史上的高速发展阶段,2004 年全国发电装机容量突破 4 亿 kW,2005 年超过了 5 亿 kW,2006 年接近 6 亿 kW,发电量达到 2.8 万亿度。中国已经成为世界上名副其实的电力生产和消费大国,但人均值仅为世界平均值的一半<sup>[2]</sup>。

然而,近些年来,电力供应紧张一直是我国电力工业所面临的最大问题,中国能源问题面临严峻的挑战,主要表现在以下几个方面<sup>[2]</sup>:(1) 能源供需矛盾极为尖锐,按 2020 年我国 GDP 翻两番的经济发展目标估计,我国能源发展估计只能翻一番,无法满足经济发展的需求;(2) 能源需求与人均能源资源不足之间存在较大矛盾,中国人均能源资源占有量低,能源和资源的地理分布极不平衡,这些问题都制约着中国经济的高速发展;(3) 能源结构不合理,目前我国电力供应主要由煤电、水电和核电组成,其中,煤电占发电总量 74%,而核电仅占 1.6%<sup>[3]</sup>。随着经济的发展,作为第三大能源生产国和第二大能源消费国,中国的环境问题日趋严重。大量燃煤造成严重的环境污染,还产生严重的温室气体问题。中国已经成为世界上 SO<sub>2</sub> 排放的第一大国和温室气体排放的第二大国<sup>[1]</sup>。因此,在 2010 年的哥本哈根全球气候会议上,中国提出减排 45% 的艰巨目标<sup>[4]</sup>。为应对上述挑战,我国必须采取积极措施,开拓能源供应的新增长点,逐步改变目前不合理的能源结构。

现在,全世界已经达成共识,核能作为一种非常具有潜力的清洁能源,是可以大规模替代常规能源的最现实选择。国务院制定了大力推进核电发展的方针,提出了核电中长期发展规划,明确 2020 年我国核电装机容量应达到 40GWe 左右,这意味着届时约占全国总装机容量的 4%。这需要在今后 10 年期间新开工建设 30 台左右的百万级核电机组,要求从现在起每年要开工建设 2~3 台百万千瓦级

的核电机组<sup>[2]</sup>。但是，由于我国核电起步晚，整个国家的核电产业发展还处于初级阶段<sup>[1]</sup>，要实现核能的可持续发展，解决我国的能源问题，还需要进行大量的工作。其中，核材料的研发不仅是实现核能的可持续发展的重要条件，而且是振兴具有自主知识产权的中国核能工业的重要基础。

2011年3月11日，日本发生9.0级强烈地震，受地震引发的海啸的影响，日本福岛县的福岛第一核电站发生放射性物质泄漏。日本政府已将本次核泄漏定为7级重大核事故。日本福岛核电站泄漏事故，为全世界敲响了安全警钟，我国“十二五”规划提出“要在确保安全的基础上高效发展核电”<sup>[5]</sup>，要实现这个目标，需要加强核材料方面的基础科学技术研究，从根本上提高安全度，是合理、高效、安全地发展我国核电事业的重要途径。

## 1.2 核燃料元件材料的定义及面临的挑战

### 1.2.1 核燃料元件材料的定义

核能的产生需要在核反应堆内进行，利用易裂变核素发生可控的自持核裂变链式反应的装置成为裂变反应堆，简称反应堆，如图1.1所示。由于反应堆技术的发展，出现了多种多样的反应堆，分类方法也有许多种，但没有一种公认的分类方法，常用的分类方法如按冷却剂类型分类有：（1）压水堆；（2）沸水堆；（3）重水堆；（4）石墨水冷堆；（5）气冷堆等；按引起裂变的中子能量分类有：（1）热中子反应堆；（2）快中子反应堆；（3）中能中子反应堆；按反应堆用途进行分类，可分为动力堆、生产堆和研究堆三类。目前常用的反应堆主要有压水堆、沸水堆、高温气冷堆和快中子增殖堆等<sup>[6]</sup>。

无论是哪种核反应堆，它们都有一个共同的基本组成。以目前建造得最多的热中子反应堆为例，它主要由核燃料元件、慢化剂、冷却剂、堆内构件、控制棒组件、反射层、反应堆容器、屏蔽层构成<sup>[6]</sup>，其中核燃料元件是核反应堆内以燃料为主要组成的结构最小的独立部件，是核反应堆的核心构件，主要有核燃料和包壳组成，如图1.2所示。核材料，从广义来说，是指核工业及核科学研究中所专用的材料的总称。它是核能建设的物质基础，它又是核能发展的先导，两者相互依赖，又相互促进。同时，核材料研究、开发和应用的深度和广度反应



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库