

高等学校教学用书

国外反应堆建造用材料

GUOWAI FANYINDUI JIANZAO YONG CAILIAO

(概 論)

B. H. 鲍鲍洛維奇

B. K. 得尼索夫 著

A. II. 西洛特金

新 生 等 譯

人民教育出版社

U47
U411/18 TL3/29

高等学校教学用书



国外反应堆建造用材料

GUOWAI FANYINDUI JIANZAO YONG CAILIAO

(概 論)

B. H. 鮑鮑洛維奇

B. E. 得尼索夫 著

A. II. 西洛特金

新 生 等 譯

人民教育出版社

本书是根据 В. Н. 鮑鮑洛維奇(В. Н. Боболович) В. К. 得尼索夫(В. К. Данисов) А. П. 西洛特金(А. П. Сироткин) 等著的“国外反应堆建造用材料(概論)”[Материал, используемый в реакторостроении за рубежом(обзор)]一文譯出的,該篇論文載于苏联科学院全苏科学技术情报所快报第 47—48 期(181—188)合刊,1959 年 12 月(Экспресс-информация АН СССР, Всесоюзный институт научной и технической информации, выпуск 47—48(181—188)Декабрь 1959)。书中論述了当前采用的和有发展前途的反应堆用結構材料和核燃料的物理性能、机械性能等及其用途。

本书可供反应堆工程的設計、研究、实验人員及教学工作参考。

本书原由中国科学院原子核委员会組譯和出版,于 1962 年 8 月起,轉由人民教育出版社出版。在此次出版前,对譯文进行了一些修改。

国外反应堆建造用材料(概論)

В. Н. 鮑鮑洛維奇等著

新生等譯

北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

統一书号 K13010·1070 开本 850×1168¹/₃₂ 印张 2¹/₄ 插頁 1

字数 26,000 印数 0,001—700 定价 (7) 0.32

1962 年 10 月第 1 版 1962 年 10 月北京第 1 次印刷

目 录

引言	1
核燃料	1
鈾	1
钚	5
钍及其合金	6
反应堆活性区内应用的结构材料	8
铝及其合金	9
镁及其合金	12
铜及其合金	14
镍及其合金	16
钴及其合金	19
不锈钢	22
钼及其合金	25
钛及其合金	25
陶瓷材料	26
反应堆生物屏蔽材料	28
中子和物质的相互作用	34
屏蔽材料中的释热	38
慢化剂及反射层用材料	43
石墨	43
普通水	46
重水	46
铍	46
载热剂用材料	53
液体(金属)载热剂	53
在液态金属介质中结构材料的腐蚀性质	58

有机载热剂.....	60
气体载热剂.....	62
核反应堆控制棒用材料.....	63
参考文献.....	68

引 言

本概論的目的是介紹在反应堆建造中所采用的材料，它們的性質、优缺点以及对它們的要求，这将有助于設計师們在設計反应堆时選擇所要采用的材料。这里只介紹这些材料的一些最突出的特性，更詳細的資料可以从所介紹的参考文献中查到。

核 燃 料

鈾

鈾是主要的核燃料也是为了取得在反应堆中采用的二次核燃料所需的主要材料。天然鈾中含有 0.7% 可分裂的主要同位素鈾 235(U^{235})，其余的部分是鈾 238(U^{238})，它是取得另一种核燃料——钍的原料。

在反应堆中常采用金屬鈾，或含濃縮鈾 235 的氧化鈾。常常采用金屬鈾与其他中子吸收截面相当小的金屬例如鋁、鎂、鉬等組成的合金。

在地球外壳中含有 0.0004% 的鈾，鈾是以氧化物 UO_2 或者少数以 U_3O_8 的形式存在于各种矿物中，要用复杂的化学方法才能把鈾提炼出来。主要含鈾的矿物是鈾的瀝青矿和钒酸鉀鈾矿。鈾具有放射性，当呼吸时，鈾的非常小的粒子可能进入人体内部，这对人体机体将是很有害的，但如在大的鈾鑄件旁工作并不那么危險，因为在它的表面上产生了氧化层。

鈾一般的儲藏在矿物油如四氯化碳以及其他的有机物液体中。鈾在儲藏之前应当去污并进行干燥。鈾也可以儲藏在水中，但是必需清除水中分解出来的氫气。

鈾的物理性質^[1]

結晶鈾密度(克/厘米 ³)	18.7
熔化溫度(°C)	1130
沸騰溫度(°C)	3900
熔化熱(大卡/克分子)	2.5—3
比熱(卡/克分子·度)	
當 0°C	6.524
27°C	6.644
227°C	7.606
627°C	8.952
427°C	11.11
774°C*	10.147
* 774°C**	9.177
827°C	9.147

每一度的體積膨脹係數($\times 10^{-6}$)。

當 25—125°C	45.8
25—325°C	48.6
25—650°C	61.5

鈾的導熱係數和溫度的關係如圖 1 所示。有三種鈾的結晶相, 660°C 以下是 α 鈾, 660—740°C 是 β 鈾, 更高溫度時是 γ 鈾。

機械性能 鈾的機械性能與制件的製造工藝和它的热加工狀況很有關係。含碳量的很小波動同樣會顯著的影响鈾的機械性能。例如, 在 24°C 時鈾的鑄造樣品有下列的強度特性^[1]。 $\sigma_B = 40$ 公斤/毫米², $\sigma_T = 20$ 公斤/毫米², $\delta = 4\%$, 但是當溫度增高時它的強度將有顯著的下降。例如, 當 300°C 時, 經過延壓、加工並且在

* ——對 β 鈾

** ——對 γ 鈾

α -相内經退火的鈾在 500°C 时有下列的强度数据: $\sigma_B = 8$ 公斤/毫米², $\sigma_T = 3.5$ 公斤/毫米², $\delta = 61\%$ ^[1]。

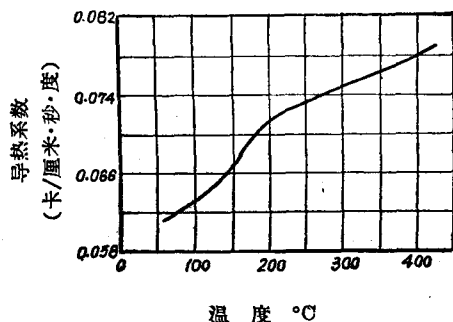


图 1 鈾的导热系数与温度变化的关系

了解在輻射和高溫作用下鈾的性質是很有用的。在溫度不高时鈾发生輻射增长，也就是鈾的形状发生了变化而其密度几乎不变。这时鈾表面会变得不平，产生所謂的“咀嚼性”（жеванность）（在样品上在每 1 厘米内单独測得的直径与其平均直径的偏差，称为咀嚼参数）。鈾的增长速度在 200°C 时达最大值，当溫度再升高时速度减慢，在 $400-500^{\circ}\text{C}$ 时速度等于零。

第二个現象是“斯維尔林格”（свеллинг）或气体肿胀。这是伴随着鈾密度剧烈下降而改变形状和体积的現象。在溫度高于 350°C 时产生气体肿胀。有人認為，气体肿胀的产生是由于在鈾中含有鈾的气态裂变产物——氦气和氙气而形成气孔的結果。溫度的升高和燃耗深度的增加，将导致裂紋的形成和扩大。气体肿胀与燃料的抵抗性和蠕变性有关，且随燃耗和溫度的增加而很快的增长。

鈾和它的一些合金的肿胀和輻射溫度的关系示于图 2 上^[2]。

减少气体肿胀的方法有：制成合金，从不同方向对燃料进行压紧，加强从鈾内部的导热。鉻、鉬、鈳的鈾合金有很好的抗气体肿胀性，加 1.5%—10%（重量比）的鉬可增加鈾的抗蠕变性，經過上

述处理后,合金应当有很好的抗气体肿胀性。

根据美国所公布的数据,抗气体肿胀性最好的合金是含有10%(重量比)的铈和4%(重量比)钆。含10%(重量比)钆的铈合金,在温度不高于 $600^{\circ}\text{C} \pm 90^{\circ}\text{C}$ 和燃耗约不低于2%(原子比)的辐射下有很好的辐射稳定性。但是当辐射温度为 700°C ,燃耗到0.8%(原子比)时已引起燃料的肿胀和裂纹的产生^[2]。

对这种合金的机械性能的测量证明,辐射使强度极限减少很多。

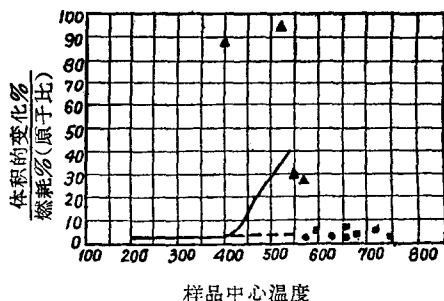


图2 铈及其某些合金的体积的增大(气体肿胀)
与辐射温度的关系

- 纯铈
- 含10%(重量比)钆的铈合金,
- ▲ 含1.2%(重量比)钆的铈合金(金属陶瓷),
- 含10%(重量比)钆的铈合金(铸件),
- 含2.5%(重量比)钆的铈合金(铸件)。

含有铈的裂变产物的合金同样具有很好的辐射稳定性。

气体肿胀主要决定了应用铈的温度界限;大家公认的是下列温度区域:经热加工的纯铈的温度范围在 $350-450^{\circ}\text{C}$ 以下;铈合金从 $350-450^{\circ}\text{C}$ 到 650°C ;而高于 650°C 时只能使用各种氧化物组成的耐高温陶瓷和碳化铈。

二氧化铈 二氧化铈广泛的应用在高温反应堆中,这是因为

它有很好的輻射穩定性，高的熔化溫度，很好的腐蝕穩定性和與許多結構材料的適應性。它是以壓延成或燒結成小片，或者將粉末弥散在非裂變物質如鋼、鋁中的形式來使用的。

UO₂的物理性質：熔化溫度為2800°C，比重為10.96克/厘米³，含鈾10.5克/厘米³，50°C時導熱系數為0.022大卡/厘米·秒·度，1200°C時為0.07大卡/厘米·秒·度^[3]。在輻射和溫度的作用下可能引起UO₂制件的腫脹，但是這種腫脹的值比其他材料的都小。根據對UO₂制件的體積的相對變化的測量，每燃耗1%原子鈾時，其變化為1/3%^[4]。

在不同的熱應力的輻射下，一般燃耗到 5800×10^3 千瓦日/噸時，UO₂制件即將裂開。含有2.5和6.3%（重量比）UO₂添加物的ThO₂燒結片，在1800°C下受輻照時，燃耗0.75%（原子比）以下時有很好的穩定性。在輻射時，含有2%和10%（重量比）UO₂的氧化鈹樣品的性能變化很大，當250°C和600°C時樣品約延長1%，強度和彈性模數減少20%—30%，導熱系數降為原值的1/7，隨著輻射劑量的增加，樣品的輻射變化將很快的達到飽和^[6]。

鈾的腐蝕性質 金屬鈾的抗腐性非常差，所以在反應堆中用鈾塊時應採用保護層。鈾在空氣中，在水和水蒸汽的作用下很容易被腐蝕，腐蝕的程度隨著溫度的增長而迅速加深。

最常用的復蓋材料是：不銹鋼、鋁、鎂、鈮。將鈾製成合金同樣可以提高鈾的腐蝕穩定性。在反應堆中常用的鈾合金是：鈾鋁合金、鈾鎂合金、鈾銻合金、鈾鉬合金和鈾鈹合金。

鈾

鈾是在反應堆中得到的人工元素。

從反應堆取出燃燒過的鈾燃料，然後用化學方法從鈾中取出鈾，這些鈾或者是用它作原子武器，或者是作為二次燃料添置于反

应堆中。

钚在反应堆中的使用方法: 或者是在燃料中均匀的分布, 或者是放在单独的放热元件中。

在第一种情况下, 在热中子反应堆中是用铀和钚的合金或钚和钚的合金, 其中钚的含量不超过 2%。在快中子反应堆中钚的含量约为 10%—20%。

在第二种情况下, 在热中子反应堆中采用的合金含有 1%—10% 的钚。在快中子反应堆中则含有 40% 以下的钚。

純钚的物理性质^[1]

密度(克/厘米³) 19.6

熔化温度(°C) 632

在温度为 -180°C 到 $+100^{\circ}\text{C}$ 时, 温度上升一度的线膨胀系数为 $48.39 \times 10^{-6} + 0.0959 \times 10^{-6} \times t$

处理钚时必需非常小心, 因为它有放射性并且有毒。

钍及其合金

钍是得到核燃料 U233 的潜在的源泉 (如从 U238 中得到 Pu239 一样), 但是目前它还没有得到广泛的应用。

钍在地球外层的分布很广泛, 大约占 $1.2 \times 10^{-3}\%$ 。但是由于钍有很高的熔点和很强的化学活性, 所以钍矿的开采和矿石提炼工作有很大困难。

钍的物理性质^[3]

密度(克/厘米³) 11.7

熔点(°C) 1690

沸点(°C) >3000

熔化热(大卡/克分子) 4.6

比热(卡/克分子·度)

当 99.3°C 6.59

198.7°C 6.61

当温度上升一度时的綫膨胀系数($\times 10^{-6}$)

当 30—100°C 11.5

30—500°C 11.9

30—1000°C 12.5

导热系数(卡/秒·厘米·度)

当 100° 0.09

650° 0.108

鈇和鈇相似,有 α 放射性。此外,在提炼过程中还产生放射性产物,所以在工作中应当遵守众所周知的注意事项。

机械性能 即使极微量的杂质也对鈇的机械性能有极大的影响,这就是各种鈇的样品有很大差别的原因。

已有的数据还不能完全说明金属鈇中所含的每种元素对它的影响,但是看来碳的含量是影响鈇的机械性能的主要因素。当碳含量增加时鈇的强度有很大的增加。当加氧和氮时有同样的效能,但是强度的增加要小得多。

一般鈇含有下列杂质($10^{-4}\%$)^[7]: O: 1500, H: 100, N: 100, C: 700, Al: 150, Si: 110, Be: 225, Fe: 300, N: 100, Cr: 200, 鈇的典型机械性能: 每分钟的变形速度为 0.05%, $\sigma_{np}=14$ 公斤/毫米², $\sigma_T=18$ 公斤/毫米², $\sigma_B=22$ 公斤/毫米², $\delta=63\%$ 。

温度升高时鈇的强度急剧下降。

已有的关于鈇的蠕变的数据还很少。

在室温和负荷为 14 公斤/毫米²时,鑄造样品的蠕变常速为每小时 $2.7 \times 10^{-4}\%$, 然后减少到零。

高温状态下蠕变的数据列于表 1 内^[11]。

表 1 高温时之蠕变

温 度 (°C)	σ (公斤/毫米 ²)	时 間 (小时)	总的变形(%)
93	14	1660	15.4
204	10	1500	1.55
316	7	1300	1.4

热鈇很軟且具有可塑性,机械加工也很容易。

腐蝕性能 从 300°C 开始,鈇在空气中的腐蝕速度迅速增加。鈇在水中受到强烈的腐蝕,在 150°C 时,于水中放置六昼夜就有部分的鈇被破坏;而在 300°C 时,放置两小时就有部分的鈇被破坏。

鈇在 600°C 时,于鈉鉀合金中有很好的抗腐性;在 1000°C 时,于熔化鉛中有很好的抗腐性;600°C 时,在鋰中也有很好的抗腐性;但是在 600°C 时,于熔化鎔中則受到严重的破坏,在 900°C 时,在鉍中也是这样。为了防止鈇受到腐蝕,可用專門的电鍍方法将鈇鍍上鋁、錫、鉄和其他元素的保护层。

鈇合金 在鈇中加入 5% (原子比) 以下的大多数元素并不能使它的强度增加,加入少量的鈦、鋳、鈳会使它的硬度减小。加入鈷可使鈇的强度增加很多,并且鈷鈇合金易于加工。

反应堆活性区内应用的結構材料

活性区的結構材料包括作为防止放热元件裂变碎片逸出的复盖层材料;載热剂流通管道需用材料;放热組件及元件的构造零件需用材料等等。对于这些材料,除了一般技术中对結構材料的要求(耐热性、抗腐性,机械强度,易得性,价廉,可加工性)之外,还对它們有两个特殊要求:中子吸收截面小,抗輻射性强。第一个要求是因为在活性区中鏈式反应只能在活性区内无益吸收中子最小的情况下才能进行。第二个要求是由于在中子和 γ 射綫的作用

下, 结构材料的机械性能(粘度、强度、硬度等等)有所改变。

材料在辐射的作用下改变性能的原因主要是由于快中子与材料的原子核碰撞, 而把结晶格子的正常位置上的游离原子打出来。此外, 材料核反应所引起的元素的辐射转化也会使材料的性能发生变化。

辐射对材料的作用主要是使材料的强度极限和屈服极限增加, 可塑性减少, 所改变的数值, 在积分中子通量为 10^{19} — 10^{20} 中子/厘米² 以下时, 与积分中子通量成正比地增加, 以后就达到饱和。在辐射的作用下, 屈服极限的增加要比强度极限增加的多。当辐射剂量很大时, 屈服极限将接近强度极限。所以可塑流动范围将缩小, 同时材料将失去因可塑流动引起的新生分布应力的能力。

随辐射温度的增高辐照破坏的程度将减少。

对被辐射过的材料进行加热时可以部分地恢复它们的机械性能。

由于上述要求, 可以应用到反应堆中的结构材料的数量是非常有限的。它们是: 铝、锆、铍、不锈钢, 镁和其他某些材料。

铝 及 其 合 金

铝的中子吸收截面小, 在低温时有足够的强度, 抗腐蚀性又好, 所以被广泛采用为低温反应堆活性区的结构材料。它主要用作放热元件的复盖层, 元件盒子和水冷堆管道的管子。铝是首先利用到反应堆中的材料之一, 对铝的性能曾进行过很好的研究, 人们还创造了许多以铝为基础的合金, 关于这些合金的所有数据, 可以在参考文献^[7]中查到。

铝的物理性质^[1]

密度(克/厘米 ³)	2.7
熔化温度(°C)	660

沸騰溫度(°C)	2327
熔化熱(卡/克分子)	2550
熔化時之體積增加(%)	6.6
熱容量(卡/克·度)	
當 -150°C	0.1367
0°C	0.2079
100°C	0.225
300°C	0.248
600°C	0.277
每一度的綫膨脹系數(10^{-6})	
當 20—100°C	23.8
20—200°C	24.7
20—400°C	26.7
20—600°C	28.7
導熱系數(卡/秒·厘米·度)	
當 20°C	0.503
100°C	0.503
200°C	0.530
400°C	0.546

鋁的機械性能 純鋁的強度極限在室溫情況下等於 7—9 公斤/毫米²，屈服極限為 2—3 公斤/毫米²。隨著溫度的升高，鋁的強度急劇地下降。純鋁是非常不堅固的材料，但是當進行合金加工後，鋁的強度就會提高若干倍（40—50 公斤/毫米²）。銅是一種主要的強化合金材料。使用鋁合金作為結構材料是很重要的，因為當溫度升高時它具有極高的疲勞強度和良好的抗變度以及腐蝕穩定性。

當然，為了使鋁合金的中子截面不致太大，加入鋁中的合金元

素应尽量少。

一些最坚固的铝合金的蠕变情况和放置 10000 小时后的强度数据示于表 2 和表 3 中^[7]。

表 2 一些铝合金受拉时的强度极限和屈服极限

合 金	20°		204°		316°	
	σ_B	σ_T	σ_B	σ_T	σ_B	σ_T
3S—H18	21	18	10	5	3.5	1.4
52S—H36	28	24	16	—	5.6	2.8
61S—T6	32	28	13.2	11.2	—	1.4
27S—T3	49	35	17.5	14.6	5.6	4.2

表 3 蠕变极限(变形速度每小时 0.001%, 单位为公斤/毫米²)

合 金	38°	93°	209°
3S—H18	15	7.8	3.5
52S—H38	23	8.2	3.5
61S—T6	29	20	10.5
24S—T3	48	31	14

铝合金的化学成分和更详细的机械性能的数据可以在一些参考书中查到^[1,7]。

特别值得指出的是 CAII。它是用铝粉和氧化铝挤压和烧结而成的, 室温时, CAII 的强度要比以铝为基础的高强度合金差一些。当温度低于 300°C 时, 应用它是不合算的。但是当温度高于 300°C 时, CAII 要比所有已知的铝合金的强度都要高。特别是对长期工作的零件更为适合, 因为在实验温度下, CAII 制品在实际上无限增加工作时间(直到五千到一万小时)时具有特殊的稳定性。

不久前在美国制成的标号为 BM1-T-38(6% 的 Mg, 0.5% 的 Cr, 0.1% 的 Ti) 的合金具有很有价值的性能。当温度约为 315°C 时其强度很高。其热中子吸收截面与铝的大致相同, 在沸水中的

抗腐性很好。

鋁有不算坏的輻射穩定性,鋁合金被照射时它的 σ_B 和 σ_T 要比鋼增加的慢些,但是在最大的剂量照射时也不停止增加。

当輻射的积分中子通量为 10^{21} 中子/厘米²以后,鋁的延伸性有显著的下降,这时与鋼在約为 10^{20} 中子/厘米²的情况相似^[1]。

抗腐性 工业上純鋁在空气中和在水中有最大的抗腐性。

鋁合金同样有很好的抗腐性,它的主要合金元素为鎂、錳和鉻,或鎂和硅。加銅可使鋁的抗腐性降低,但是可使鋁合金的强度增加。

随着溫度的增加鋁合金的腐蝕速度也增加,所以为了保护合金,要采用防护复盖层,有几种塗防护复盖层的方法:电氧化法,这是用电解的方法将預先清洗过的合金表面塗上一层氧化鋁防护层;用电鍍方法塗上一层抗腐性更好的金屬层(鋅、鉻等);塗有机物层;鍍一薄层純鋁等。

鎂 及 其 合 金

鎂已广泛用作石墨减速气体載热的反应堆中的放热元件复盖层的材料。由于鎂的热中子吸收截面非常小,密度也很小,容易加工,并具有制造以鎂为基础和其他材料組成强度很大的合金的可能性,所以鎂是非常有前途的結構材料。

按在地球外壳中的含量來說,鎂在具有工业意义的金屬中占第三位。鎂矿很丰富,用現代化的方法可以很容易地从矿中把金屬鎂提炼出来。主要的鎂矿有白云石($MgCO_3 \cdot CaCO_3$),菱鎂矿($MgCO_3$)和光鹵石矿($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$)。

鎂的物理性質^[3]

密度(克/厘米 ³)	1.74
熔化溫度(°C)	650