

1

核工程丛书

核反应堆材料

B. R. T. 弗洛斯脱 M. B. 华尔特隆著

內容 提 要

本书是“核工程丛书”的第七册，书中扼要地介绍了核反应堆材料的种类和性能。第一章叙述晶体结构、相图、物理及化学性质和辐照效应等冶金学基础原理，第二、三、四章分别阐明结构材料、燃料材料及液态金属的一般性质，第五章讨论陶瓷与金属-陶瓷混合体在反应堆中的应用，最后一章用现代腐蚀理论来解释这些材料与水、水蒸气和其他气体以及液态金属接触时的行为。

本书可供反应堆工程技术人员阅读，亦可供从事反应堆工程的科学研究人员及核工程专业的学生作为参考之用。

Nuclear Engineering Monographs
NUCLEAR REACTOR MATERIALS
B. R. T. Frost and M. B. Waldron
Temple Press Limited

核 工 程 从 书 (7) 核 反 应 堆 材 料 張 杏 壤 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业登记证 093 号

上海市印刷六厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印张 3 排版字数 72,000
1965 年 12 月第 1 版 1965 年 12 月第 1 次印刷
印数 1—1,100

统一书号 13119·675 定价(科六) 0.48 元

序

本丛书的前几本是关于核反应堆物理与工程方面的，它們概述了这个領域內十五年来已經获得的大量知識。然而为了把物理与工程上的理論付之实践，就需要各式各样的結構材料：金属或陶瓷体的裂变材料或再生材料，它們要用中子吸收截面低的金属包覆起来，安放在作为减速剂的石墨或水中(热中子反应堆)以及被适当的傳热介质来冷却。由于要求的是面临着高中子流和高 γ 射綫流下的物理性质与机械性质，使这些材料的发展已經成为而且至今还是一項艰巨的任务。許多国家的冶金学家已經着手解决这个难题。他們已經发展了从矿石中萃取許多稀有金属(如鉢、鎔、銳等)，并且把这些金属加工成板材、管材和棒材的技术。已經在實驗室条件下和高中子流条件下对这些金属的許多物理与化学性质作了測量。而且常常表明它們的行为可以用現代固体理論來加以說明。

作为一个反应堆物理工作者和工程技术人员去估价他所可能使用的那些材料与限制是很关紧要的。本书首要的目的就是为这样的人員简单地介紹关于反应堆材料的科学与技术的現状。为了便于說明起見，开卷第一章就用較多的篇幅詳細地介绍了近代冶金学理論的一些較为重要的知識，其中引入了若干常用的冶金学术語。以后的几章分別叙述了燃料、包壳和减速剂材料，而最后一章是关于各种不同的燃料冷却剂和包壳材料的腐蝕問題。

本书是以哈威尔原子能研究中心冶金部門研究人員对核工程系学生所作的一系列演讲为基础的。陶瓷材料一章由哈威尔陶瓷組领导人威廉姆斯 (J. Williams) 所写，气体和水的腐蝕这一章是

由哈威尔腐蝕室领导人温克勒(J. N. Wanklyn)所写。很多題材涉及到哈威尔冶金部門所进行的工作，可能的参考資料是那里已經发表的有关这方面工作的文件，从这些文件中我們采用了不少的例証。

B. R. T. 弗洛斯脫 M. B. 华尔特隆

1959年6月

目 录

序

第一章 理論冶金学.....	1
第二章 結構材料.....	29
第三章 核燃料.....	43
第四章 液态金属.....	48
第五章 反应堆材料用的陶瓷与金属-陶瓷混合体	59
第六章 腐蝕.....	71
参考文献.....	84
索 引.....	88

第一章 理論冶金学

引 言

大部分重要的原子能材料是金属，显著的例外是石墨、重水和气体冷却剂。燃料、覆盖层和结构材料都是以金属为基础的，而研究它们的冶金学问题是反应堆技术中比较重要的分支之一。

普通的结构金属和合金都结晶成比较简单的原子排列。但是在原子能领域中所使用的一些金属，特别象可以裂变的金属铀和钚则结晶成复杂的结构。它们不仅具有复杂的结构，而且当温度改变时它们的结构性质也随之而改变。因此就有必要去研究金属、合金与化合物中所发生的各种不同类型的晶体结构以及这些结构形成多晶材料的方式。

金属的物理性质一方面跟组成原子的性质有关，同时也跟这些原子的排列有关。另一方面，金属的化学性质则几乎完全取决于原子的特性。由于物理性质多少依赖于可以被形变所扭曲的晶体结构，因之这些性质称为“结构敏感的”，而化学性质则通常是“非结构敏感的”。

对于反应堆工程技术人员和物理工作者来说，为了设计目的而要求的冶金学数据最好包括以下的性质：

物理性质

晶体结构	电导率(欧姆/厘米 ²)
密度(克/厘米 ³)	热导率(卡/厘米 ² ·°C/秒)
熔点(°C)	热膨胀系数(厘米/厘米°C和吋/吋°C)
蒸汽压力(毫米汞柱)	比热(卡/克 °C)
扩散系数(厘米 ² /秒)	

化学性质

力学性质

形变的类型 疲劳性能

拉伸性能 冲击值

蠕变性能 硬度

合金化行为

平衡相图 显微结构

腐蚀行为(适应性)

除了最后一项以外，所有的性能将在本章以下部分讨论；同时对有些性能的辐照效应亦作了简单的说明。腐蚀问题将在第四和第六章中讨论。

晶体结构

原子键合(见书末参考文献中 Mansfield (1958))

离子键：均匀的“静电”场。

共价键：有方向性的，均分的键合。

范德瓦尔斯力：弱的偶极矩作用力。

金属键：自由电子引起离子之间均匀的吸引力。

大多数金属具有完全的金属键，但少数金属(例如铋)具有一些共价键，它们和复杂的晶体结构有关。

原子排列

可以用“晶胞”来说明，晶胞是描述点阵的最小的单元。图1表示晶胞的14种基本形式。

1. 面心立方(F.C.C.)。原子处在立方体的角上和每个面的中心。每个原子周围在相等距离上有12个其他的原子(即配位数为12)。

例如：铜、铝、银。

2. 密集六方(C.P.H.)。原子处在六角棱柱体的角上，加上在

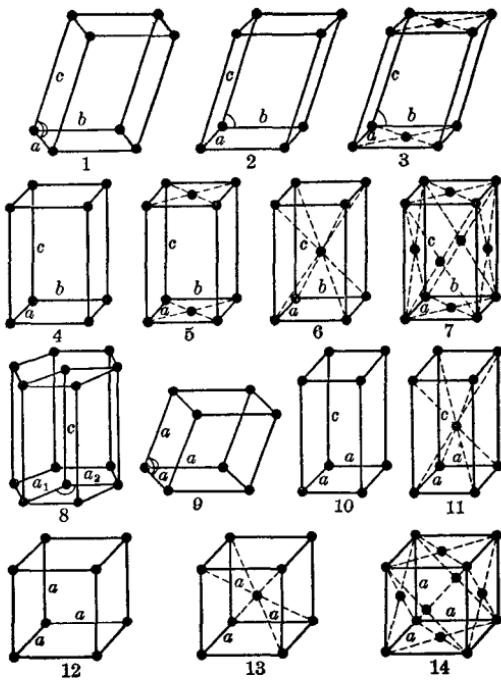


图1 晶胞的14种基本形式

- (1) 简单三斜； (2) 简单单斜； (3) 底心单斜；
- (4) 简单正交； (5) 底心正交； (6) 体心正交；
- (7) 面心正交； (8) 六角(六方)； (9) 三角(菱方)；
- (10) 简单正方； (11) 体心正方； (12) 简单立方；
- (13) 体心立方； (14) 面心立方

两底面的中心各有一个原子，中间平面有三个原子。每个原子周围在相等的距离上有12个其他的原子。棱柱体垂直方向的线度 c 除以水平方向的线度 a 等于 c/a ，称为“轴比”。它的理想的数值是1.63。

例如：镁、锌、铍。

以上这两种晶体的形式可以比拟为球堆积成的一个可以重复的点阵，而这种堆垛是可能的最紧密的堆垛方式。

3. 体心立方(B.C.C.)。原子处于立方体的角上，加上在立方

体的中心有一个原子，每个原子周围在相等的距离上有8个其他的原子。

例如：鈉、鉬、銻、鉭。

4. 一些不太典型的金属元素具有复杂的結構。除了裂变元素而外，其主要的例子有：

錫： 正方，

鉻和鎢： 菱方，

鎔： 正交。

5. 有一些元素的結構隨溫度的改變而變化(相變)。最好的例子是鐵，它在 906°C 以下是體心立方，從 906°C 到 1403°C 是面心立方，并且從 1403°C 到熔點 1535°C 時又是體心立方。明顯的表現出相變的原子能金屬有：

	相變溫度	起始相	到达相
鉻：	630°C	密集六方(C.P.H.)	六方
鎢：	862°C	密集六方(C.P.H.)	體心立方(B.C.C.)
釷：	1400°C	面心立方(F.C.C.)	體心立方(B.C.C.)

6. 鈾有三种同素异形体：

α ： 稳定到 660°C ——正交，

β ： 从 660°C 到 760°C ——正方，

γ ： 从 760°C 到 1133°C ——體心立方。

鉺有六种同素异形体，它們將在第三章中列出并进行討論。

以后我們将会明显地看到，最佳性能和简单的密集晶体結構(B.C.C. 和 F.C.C.)相联系，而且合金化的目的就是要将这些結構稳定到室温，也就是对鈾要稳定 γ 相，对鉺要稳定 δ 相或 ϵ 相。由两种或两种以上金属組成的合金，如果原先的那个基本的晶体結構完整地保留了下来，只不过略有扭曲的話，那么形成的是固溶体，如果形成了一种不同的晶体結構(常常是复杂的)，那么是化合物。

結晶學的指標

點陣可以用“晶胞”在三維空間中重複而形成。在一完整的晶体中，原子的圖樣連續不斷地重複，而且在不同的角度上穿過點陣所作出的一些平面能夠和若干原子相交。利用這些點陣平面來描述晶体的許多性質是最合適的了。這些平面的方向可以用三個已知的坐標來標志，這就稱為密勒(Miller)指數。

密勒指數 對於立方晶体而言，取彼此垂直的三軸。然後作一平面和三軸相交於 a, b, c 。任何其他的晶面能夠交三軸於 $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ ，這裡的 h, k, l 是小的整數。為了標明這個平面，我們記下 h, k, l ，並將這些分數有理化或簡化到最小公倍數，得出三個指數 H, K, L 。例如一個平面相交於 $2a, \frac{b}{3}, \frac{c}{4}$ ，那麼 $h, k, l = \frac{1}{2}, 3, 4$ ，即密勒指數為 $(1, 6, 8)$ 。括號()標志一個平面，括號< >標志一組平面。負指數以 $\bar{1}$ 來表示。圖 2 表示立方和六方晶体的一些重要的平面指數。

利用晶胞的截距，我們可以用類似的指標來表示結晶學的方向。在立方晶系中方向 $[h, k, l]$ 垂直於平面 (h, k, l) ，但在其他晶系中沒有這樣的关系。

晶体結構的確定 對於金屬來說，晶体的外形並不能提供它的結構的任何啟示。唯一有效的方法是利用電子束、X 射線或中子束在晶体中的衍射。X 射線被晶体中处在某一特征角度 θ 上的一簇平面所衍射， θ 的大小滿足布喇格

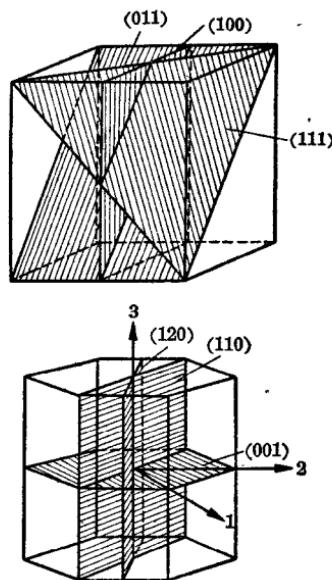


圖 2 在立方和六方晶体中
晶面的密勒指數

(Bragg)反射定律：

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

这里 n 是一整数，

λ 是辐射的波长，

d 是相邻二平面間的距离。

为了要确定新的晶体結構，需要应用一个单晶体。作为檢驗和比較目的，利用研磨多晶材料所获得的粉末就能够滿足要求了。

关于以上各节的进一步詳尽的說明可以参閱巴瑞脫 (Barret, 1943) 和泰勒 (Taylor, 1949) 的著作。

点陣缺陷 实际上，一个晶体点陣决非是完整无缺的。晶体由彼此略帶有傾斜(<1 度)的嵌鑲块所組成。其他的缺陷有：

空位——空着的点陣位置。

間隙原子——被点陣上各点所挤出的原子所填充的原子間位罝。

位錯——实质上是一个由于两个相邻平面上若干原子錯开一单位原子間距而造成的扭曲的区域(參見下面)。

对于一些結構灵敏的性质來說，空位与間隙原子是重要的，而位錯則能說明許多形变过程的特征。

大块材料

1. 商品形式的金属与合金都是由多晶体聚合物构成的，其中晶粒彼此之間任意地取向。在加工过程中，例如在拉絲、軋制和挤压的过程中，各个晶粒并不是任意取向的；它們常常会平行于加工的方向。这就称为“擇优取向”，而且会影响到結構灵敏的性质。另一种名称是軋制或拉絲“織构”。由于晶粒排列成行的緣故，一些性质就具有高度的方向性。

2. 晶粒的大小是非常重要的。对于强度和各向异性性质的要求來說，很希望具有細晶粒的取向任意的結構。在緩慢的冷却鑄件中以及金属长期处在高温状态下会产生大的晶粒。合金元素

和杂质能够帮助抑止晶粒的长大。

密 度

密度与元素的原子量有关，也与它结晶成的晶体结构有关。密度的数值从锂($d=0.53$ 克/厘米³, 原子序数 3, B.O.C.) 变到锇($d=22.5$ 克/厘米³, 原子序数 76, C.P.H.). 在核工程中涉及到的元素是从锂到铂($d=18.5$) 和钚($d=19.7$) 的整个范围，并且包括铍(1.8)、锆(6.5) 和铌(8.4).

熔点与蒸汽压力

这些性质与原子的性质之间的关系还没有弄清楚。可以这样说，没有一种熔点低于 600°C 的金属是可以作为结构材料的，这些金属作为液体金属冷却剂和液体金属燃料是最感兴趣的。除镁(650°C) 和铝(660°C) 之外，绝大多数结构材料的熔点均在 1000°C 以上。一般说来，任何一种用途都要求低的蒸汽压力，并且最好低于一微米汞柱(0.0001 毫米汞柱)。

扩 散

原子扩散穿过金属点阵的速率是很重要的，因为它确定了发生合金化和杂质沾污的快慢。扩散系数 D 是这样定义的，若在时间 dt 内，垂直地扩散穿过表面积为 A ，相距为 dx ，浓度差为 dc 的两个平面之间的物质 B 的总量为 dm ，则有

$$dm = AD \frac{dc}{dx} dt.$$

D 与浓度及温度有关：

$$D = K \exp(-Q/RT).$$

激活能 Q 在立方晶体中与方向无关，但在非立方晶体中则有关。扩散可以通过以下三种机制之一而进行：(i) 邻近位置上原子的

交換, (ii) 通过間隙位置而运动, (iii) 空位的运动. 其中第(iii)种机制是最可能的. 当两种金属接触时, 一种金属会更快地扩散到另一种金属中去, 而在它后面留下空穴, 这就是熟知的卡根达尔 (Kirkendall) 效应.

关于金属的物理性质方面的数据可参阅书末参考文献中 Smithells (1955).

电 导 率

在“正常”的金属中, 价电子并不束缚在原子上, 而是自由地穿过点阵运动. 然而量子理論认为这些电子具有分立的能量, 它們处在可以容許的能带中. 仅仅在頂部能級上的电子能够被激发到更高的能級上, 并参与导电. 在布里渊 (Brillouin) 区理論中, 能帶理論按晶体点陣的类型被推广到三維空間中去.

在金属中这些带或区并不是完全被填滿的. 在离子固体中区恰好被填滿. 在共价固体中沒有自由电子. 在半导体中杂质象阶梯那样把电子送到更高的能級上去.

一个完整的点陣电阻應該是零, 因为在电場作用下, 导电电子的运动并沒有阻抗. 电阻是由于点陣振动 (用它可以解釋温度与电阻率的关系)、杂质以及点陣的缺陷所引起的. 線度为电子波长大小的物体 (即原子标度) 所引起的效应比起大的物体所引起的效应要大得多; 杂质原子比內应力具有更大的效应. 电导率的数值按布里渊区的充填程度或重迭程度而异. 单价金属是最好的导体. 另一个极端情形是鉱, 它的布里渊区重迭得很少, 所以是一种不良导体.

热 导 率

导热的情形和导电一样, 电子运动是主要的机制, 阻力是由点陣的振动和缺陷所引起的. 結合强的金属例如 Cu, Ag, Fe, Ni

总是良好的导热体和导电体，因为作用在振动原子上的回复力很强，因此振幅也就很小。由于同样的原因，这种结合强的金属的比热将是很高的。

核 材 料

大多数核金属具有非立方晶体的结构，所以电导率，热导率，扩散系数和热膨胀系数在不同的结晶学方向上是不同的。注意到下面一点是很重要的：如果改变某个金属的温度，晶体的结构发生了变化，那末它的物理性能在大小和方向性两方面都要起变化，这可以用铀作为例子來說明（參閱 Cottrell (1955)）。

化 学 性 质

有关核金属的很多化学方面的行为不在这一特殊章节的范围内进行討論，将在后面例如討論水和气体腐蝕时考虑。这里只考慮原子价和某些化学热力学的原理就已經足够了。

原 子 价

考慮化学行为时与考慮金属的冶金学和物理的行为相反，主要涉及的是离子化合物的形成，而較少地涉及到共价化合物的形成。在和非金属元素如氯、氟、氬、氮、氧等形成这种化合物时，金属可以显示出不同的原子价。原子外层軌道上的电子能使原子結合在一起或者和另一个原子集團結合在一起。外层电子或者价电子本身被原子核所吸引。由于吸引的程度不同就有可能出現同一种元素表現出不同的原子价来，例如铀形成两种氟化物 UF_4 和 UF_6 ，并已証实可以形成三种氧化物 UO ， UO_2 ， UO_3 以及一种中間型的氧化物 U_3O_8 。这些由同一种元素形成但原子价不同的化合物的性质也会有些差別，例如 UF_4 和 UF_6 的熔点就相差大約 $1000^{\circ}C$ 。

当离子固体溶解在一种电解溶液时（例如水中），就会发生电

离，也就是分解成为带有相反电荷的离子，例如 NaCl 分解成为 Na^+ ，它是少了一个价电子的钠原子，这个电子给了氯原子而再形成一个 Cl^{-1} 。当负离子是氯时，电解溶液呈酸性；当它是 $(\text{OH})^{-1}$ 时则呈碱性。

在学术语中，按不同程度电离的固体之间的电子交换（包括零）称为氧化或还原，甚至那里可能根本没有牵涉到氧，例如 $\text{UO}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 很容易被认为是还原过程，这里每个氢原子失去一个电子，而铀则获得两个电子，然而 $\text{UF}_4 + 2\text{CaF}_3 \rightleftharpoons \text{UF}_6 + 2\text{CaF}_2$ 是一个牵涉到电子交换的氧化过程。

热力学

化学热力学是一种描述化学化合物相对稳定性的非常有用的方法。在一定温度和压力的条件下能够确定一个化合物与其他元素或化合物理论上的反应方式。没有考虑弥散的状态，事实上它决定了反应的速率而不决定反应的方向。

热力学定律 在一定温度 $T(^{\circ}\text{K})$ 的一个物体，在一定环境中，具有确定的内能 E ，它大致相当于原子的结合能或者原子的化合热。它还有一个确定的熵 S ，这是确定原子聚集状态的一个量。当结构变得更为无序时 S 就增加，即熵随温度的增高而增加。假使原子集团在某一组态的几率是 p ，则 $S = k \log p$ ，这里 k 是玻尔兹曼常数。

在进行变化的过程中，若吸收的热量为 dQ ，则熵的改变为

$$dS = dQ/T.$$

在压力和体积为恒量的实际系统中，对于一个可逆的反应来说

$$S = dQ/T,$$

对于一个不可逆的变化则 $S > dQ/T$ 。

实际上，这就是热力学第二定律，即对任何反应来说，在系统及其周围环境中总的熵的变化必须大于零。在进行变化的过程中：

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV.$$

我們也可以定义一个系統的焓 H

$$H = E + PV,$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP.$$

在恒压和恒体积下

$$dH - T \cdot dS = 0$$

或

$$d(H - T \cdot S) = 0.$$

量 $G = H - TS$ 就是自由能。在自由能极小的条件下，系統呈平衡状态。現在也就是依靠这个自由能决定了化合物的相对稳定性。它的数值为卡/克或卡-克分子。

假使我們考慮各种金属氧化物在恒定温度下的自由能，那么我們就得出稳定性以高到低为次序的下表(即 CaO 最稳定)。

表中所有的数值都是负的，因为氧化物的形成象大部分其他化合物一样有热量放出；所以自由能的变化或对系統所作的功都是负的。表 1 的用意是表示出某一种氧化物只能被表中位置比它高的那种元素来还原，例如鈾是从它的矿石中被分离成 UO_2 的，

表 1 金属氧化物的自由能

氧化物	自由能 (千卡/克分子 O_2)		氧化物	自由能 (千卡/克分子 O_2)	
	在 1000°K	在 300°K		在 1000°K	在 300°K
CaO	-126	-144	TiO	-101	-117
BeO	123.5	140	V_2O_3	—	92
ThO_2	125.5	140	Nb_2O_3	76	91
MgO	119	136	Na_2O	65.5	90
Li_2O	112	134	Cr_2O_3	68.5	83
Al_2O_3	112	126.5	H_2O	45.5	55
BaO	109	126	NiO	—	52
ZrO_2	108	124	PbO	29	45.5
UO_2	109	123.5	Bi_2O_3	23	40
PuO_2	106	121			

它和表中次序比它高的元素(常常是鎂和鈣)发生反应就可以被还原为金属鈾。鈣是具有最稳定的氧化物的元素，并且已經被广泛地应用到金属的还原过程中。对氟化物与氢氧化物等可以編制出类似的表以确定化合物的相对稳定性。(参阅书末参考文献中 Kubaschewski and Evans (1955).)

力学性质

形变的类型

形变过程最容易先从单晶体来考虑，再从多晶体排列的复杂性来考虑。形变由于下列两种机制而发生：

1. 滑移 通常是一些最密集的原子的平面，其中一个平面在另一个平面上滑移，很象一迭我們經常玩的紙牌。同时晶体的張力促使平面轉到某一方向上，使它們更进一步地和拉伸方向一致。

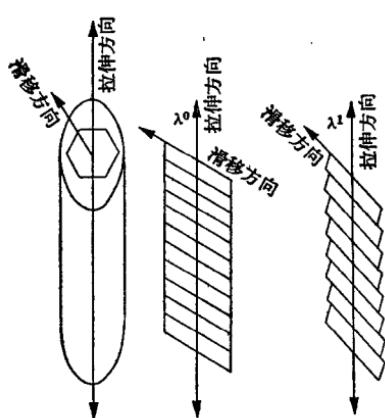


图3 表示密集六方金属的滑移。在这个过程之后，“滑移线”就显露在表面，平面的間隔不是 10^{-8} 厘米而是 10^{-4} 厘米。

2. 攀生 在此过程中晶体某一部分的所有原子以这样的方式来运动，使得这个区域中的整个点陣处在其余部分晶格的鏡象的位置，因此称为“攀晶”。它是以突然的方式出現的，并且在外施应力下或者高

温退火时都可以发生。 α -鈾在室温下形变时就有大量攀晶发生。

不論通过那一种过程而发生形变时，金属都逐步变硬和韌性变差(加工硬化)，直到在高度形变时晶体开始断裂为止。

在加热“冷加工过”的金属时，最先发生的过程是在金属中内