

# 铀-铪-锆燃料合金物性模型

李文焱 谢国强

(中国原子能科学研究院, 北京)

文章用最小二乘法对数据的直接数学拟合或确定物理表式常数两种方法建立了铀-铪-锆燃料合金的物性模型, 变量为组成和温度。物性包括密度、固相线(液相线)温度、热膨胀、比热容和热导率。在置信度为95%时, 模型的不确定度分别为 $\pm 0.5\%$ ,  $\pm 5.7\%$ ,  $\pm 5.5\%$ ,  $\pm 5.0\%$ 和 $\pm 9.7\%$ 。这些模型也适用于铀-锆合金。

关键词 铀-铪-锆合金, 快堆金属燃料, 物性模型。

## 一、前言

铀-铪-锆合金是一体化快堆的燃料, 它具有良好的物理性质。在铀中添加锆和铪, 拓宽了 $\gamma$ 相温区, 提高了固相线温度, 改进了与不锈钢包壳的相容性。与氧化物相比, 它有较高的燃料密度、热膨胀系数和热导率。这些突出的性能是构成一体化快堆三个特性——增殖性、固有安全性和经济性的基础。

作为快堆燃料, 铀-铪-锆合金在国外已发展多年, 但其历史与氧化物的截然不同, 以致至今数据匮乏, 模型寥寥。本文根据已有的实验结果, 利用数学推导的或现成的理论公式, 或采用适当的数学函数, 对仅有的铀-铪-锆合金物性数据进行最小二乘法拟合, 建立经验的或半经验的模型, 包括密度、固相线(液相线)温度、热膨胀、比热和热导率。给出了模型在95%置信度下的不确定度。这些模型可用于快堆金属燃料元件的设计及其堆内性态分析。

## 二、密度

熔融的  $U-XPu-YZr^*$  合金在冷却时生成 $\gamma$ 相固溶体, 随后出现两个四相等温反应:

第一个相变  $\gamma + \beta U \rightarrow \alpha U + \xi(U \cdot Pu)$

第二个相变  $\alpha U + \gamma \rightarrow \delta(U \cdot Zr) + \xi(U \cdot Pu)$ 。

两个相变分别发生在  $928 \pm 9$  K 和  $867 \pm 3$  K。继续冷却到室温, 该合金保存  $\alpha U$ ,  $\xi(U \cdot Pu)$ ,  $\delta(U \cdot Zr)$  和含氧富锆相<sup>[1]</sup>。

若将  $U-XPu-YZr$  合金视为由上述四相组成的机械混合物, 则其密度( $kg/m^3$ )可由

$$\rho = \sum_{i=1}^4 A_i \rho_i \quad (1)$$

计算。式中  $A_i$ ,  $\rho_i$  分别为各相的体积分额和密度,  $i=1, 2, 3$  和 4 代表富锆相,  $\delta(U \cdot Zr)$ ,

X, Y 分别代表铪、锆的组成, 以重量百分数表示。

$\xi(\text{U}\cdot\text{Pu})$ 和 $\alpha\text{U}$ 相。根据S.T.Zegler<sup>[2]</sup>的分析,若合金中氧含量为 $m_0(\times 10^{-6})$ ,则 $A_1=90.91 m_0$ 。假定锆除形成富锆相外,其余都进入 $\delta(\text{U}\cdot\text{Zr})$ 相,那么 $A_2=(Y\rho-83.64 m_0-\rho_1)/0.4339 \rho_2$ 。如果铀只生成 $\xi(\text{U}\cdot\text{Pu})$ 相,则 $A_3=X\rho/0.6509 \rho_3$ 。于是,合金的理论密度表式为

$$\rho = \frac{\rho_4 - K m_0}{1 + \alpha X + \beta Y} \quad (2)$$

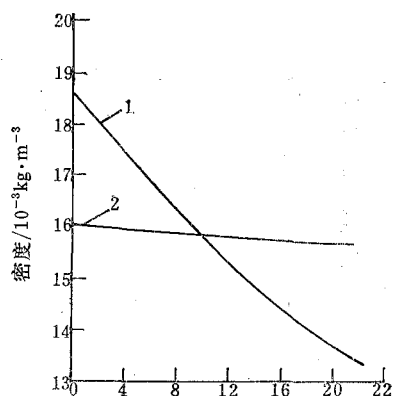
式中 $K=0.1018 \rho_2+0.0909 \rho_4-0.1928 \rho_1\rho_4/\rho_2$ ,  $\alpha=1.5362 (\rho_4/\rho_2-1)$ ,  $\beta=2.3047 (\rho_4/\rho_2-1)$ ;  $\rho_4$ 就是 $\alpha\text{U}$ 的密度,等于 $19.06 \times 10^{-3} \text{kg/m}^3$ 。显然,合金的密度可用富锆相, $\xi$ 相和 $\delta$ 相的理论密度算出 $K$ ,  $\alpha$ 和 $\beta$ ,再代入式(2)直接计算。但由该法算得的密度会有较大的不确定度。

用式(2)对R.Boucher, L. R. Kelmen<sup>[3]</sup>, D. R Harbur<sup>[4]</sup>, 和W.F.Murphy<sup>[5]</sup>等所测得的铸态和挤压态 $\text{U-XPu-YZr}$  ( $0 \leq X \leq 0.20$ ,  $0 \leq Y \leq 0.141$ ) 16个密度数据进行拟合,得到

$$\rho = \frac{0.01906 - 0.01674 m_0}{1 + 0.1364 X + 1.833 Y} \quad (3)$$

式(3)的不确定度包括系统的和统计的两部分,估计为 $\pm 0.5\%$ 。

图1示出了由式(3)计算的 $\text{U-XPu-0.10 Zr}$ 密度随铀组成和 $\text{U-0.15 Pu-YZr}$ 密度随锆组成的变化。人们认为:由于 $\alpha\text{U}$ 和 $\xi$ 相的密度相近,铀对密度的影响可不予考虑;当铀组成不变时,该合金密度随锆组成增大而线性下降。但从图中可见,铀从0增到0.20时,密度减少2%;  $\text{U}\cdot 0.15 \text{Pu}\cdot \text{YZr}$ 的密度与 $(Y+K_0)^{-1}$ 成正比( $K_0$ 为常数)。只有在锆组成小于0.06时,才可近似认为密度随 $Y$ 线性减小。



Pu 或 Zr 组成/%(m/m)  
图1 U-Pu-Zr 合金  
密度随Pu 或 Zr 组成的变化  
Fig.1 Pu or Zr content  
dependence of densities  
for U-XPu-YZr alloys  
1——U-0.15 Pu-YZr;  
2——U-XPu-0.10 Zr。

### 三、固相线温度和液相线温度

L.R.Kelmen 曾表明,锆可有效提高铀-铀合金的固相线温度 $T_s$ (K)和液相线温度 $T_L$ (K),并示出了 $\text{U-XPu}$ 合金在添加锆组成后其 $T_s$ 和 $T_L$ 的变化。R. Boucher 认为,如果三元合金是理想液体和固溶体,则其 $T_s$ 和 $T_L$ 可用 $\text{U-XPu}$ 合金和纯锆间的等浓度(%原子数)的固相线和液相线温度来计算。据此,先以F.H.Ellinger<sup>[6]</sup>的 $\text{U-XPu}$ ( $0 \leq X \leq 0.20$ )二元相图的 $T_s$ 和 $T_L$ 为基点,计算合金元素锆在不同添加量( $Y \leq 0.20$ )时的 $\text{U-XPu-YZr}$ 的 $T_s$ 和 $T_L$ 。同时以T.D.Massalski<sup>[7]</sup>汇编的 $\text{U-YZr}$ 二元相图的 $T_s$ 和 $T_L$ 、以及收集到的 $\text{U-0.15 Pu-YZr}$ 的 $T_s$ 和 $T_L$ 实测值作框架,进行内插、外推。将所得结果用多项式拟合,得到一组具有不同 $X$ 的 $T_s$ 和 $T_L \sim Y$ 的表式,最后再求各系数与 $X$ 的关系。由此得到 $T_s$ 和 $T_L$ 与 $X$ 、 $Y$ 的表式如下:

$$T_s = a_{s0} + a_{s1}Y + a_{s2}Y^2 \quad (4)$$

式中  $a_{s0} = 1401 - 961.1 X$ ,  $a_{s1} = 1037 + 7624 X - 1779 X^2$ ,  $a_{s2} = 129.6 - 30363 X + 3630 X^2$ 。

$$T_L = a_{L0} + a_{L1}Y + a_{L2}Y^2 \quad (5)$$

式中  $a_{L0} = 1401 - 532.7 X$ ,  $a_{L1} = 2683 - 5199 X + 17080 X^2$ ,  $a_{L2} = -4110 + 14173 X - 68104 X^2$ 。

模型的总不确定度约为  $\pm 5.7\%$ 。为了将式(4)、式(5)的计算值与实测值相比较,把所有数据点入图 2, 可见大部分均符合较好, 只有个别点与模型计算值的偏差较大。

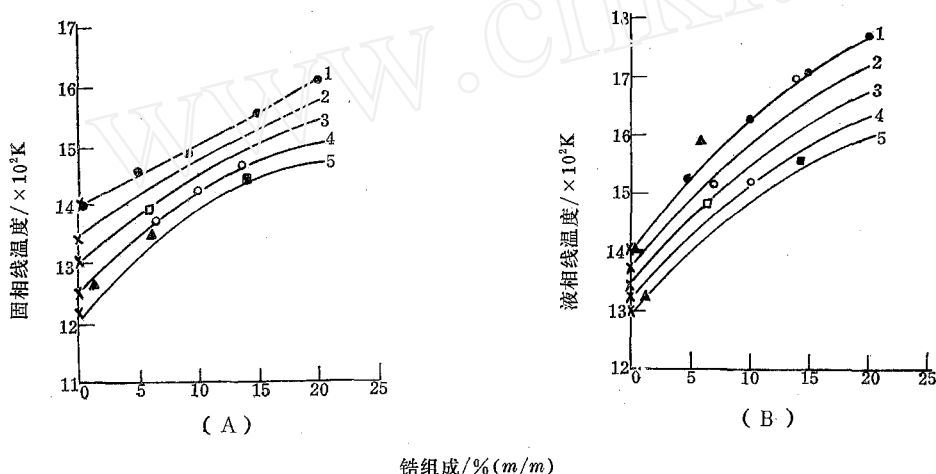


图 2 模型计算的 U-XPu-YZr 合金的固相线(液相线)温度  
Fig-2 Comparison of U-XPu-YZr solidus and liquidus temperature data with those calculated from models

1(•)——X=0; 2——X=0.05; 3——X=0.10; 4(◦)——X=0.15; 5——X=0.20; ◻——X=0.111, Y=0.063; ◼——X=0.185, Y=0.141; ▲——X=0.20, Y=0.013或X=0.213, Y=0.06; ×——Y=0, X=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20。

### 四、热膨胀

R.Boucher, L.R.Kelmen 和 V.Rhude<sup>[8]</sup>报导了三组 X, Y 的 U-XPu-YZr 合金的热膨胀曲线, 并表明其热膨胀随钚组成的提高而增大。U-XPu-YZr 合金的热膨胀模型可按其相变温度分为三段, 即多相合金区, 相变过渡区和  $\gamma$  相区。

(1) 多相区 (300 - 867 K): 以 U-0.15 Pu-0.10 Zr 的热膨胀为基准, 采用 M. C. Billoen<sup>[9]</sup>对 U-XPu-0.10 Zr 计算的相对膨胀量作比例, 再与 U-0.10 Zr 的热膨胀对照, 最后将算得的结果用多项式拟合得到 U-XPu-0.10 Zr 的热膨胀表式为

$$\Delta L/L = e_0 + e_1T + e_2T^2 \quad (6)$$

式中  $e_0 = -(0.9657 \times 10^{-3} + 0.5384 \times 10^{-3}X)$ ,  $e_1 = -(1.228 \times 10^{-6} + 0.7224 \times 10^{-6}X)$ ,  $e_2 = 15.129 \times 10^{-9} + 4.8714 \times 10^{-9}X + 16.113 \times 10^{-9}X^2$ 。

(2) 相变过渡区(867 - 928 K): 合金的热膨胀不随 X, Y 而变, 该区的总膨胀量等于

$$\Delta L/L = 5.198 \times 10^{-3} \quad (7)$$

(3)  $\gamma$  相区(928 K- $T_s$ ): 合金的热膨胀随温度线性增加, 经拟合得到

$$\Delta L/L = e_0' + e_1'T \quad (8)$$

式中  $e_0' = -(3.131 \times 10^{-3} + 1.542 \times 10^{-3}X)$ ,  $e_1' = 18.82 \times 10^{-6} + 8.776 \times 10^{-6}X$ 。由于 U-0.10 Zr 的热膨胀数值是从 W.Chubb<sup>[10]</sup> 对其他组成的 U-YZr 热膨胀测量值拟合所得, 其不确定度约为  $\pm 3\%$ , 故模型的总不确定度以多相区为最大, 等于  $\pm 5.5\%$ 。图 3 示出

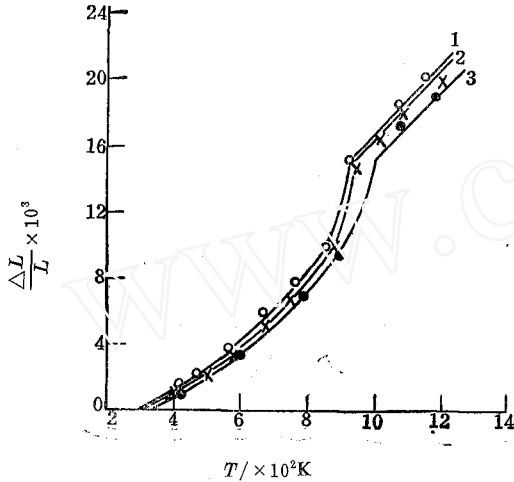


图 3 U-0.10 Zr 和 U-XPu-0.10 Zr 热膨胀数据与模型的相比较

Fig.3 Comparison of U-0.15 Pu-0.10 Zr, U-0.20 Pu-0.10 Zr and U-0.10 Zr thermal expansion data with those calculated from models

1(○)——U-0.15 Pu-0.10 Zr; 2(×)——U-0.20 Pu-0.10 Zr; 3(·)——U-0.10 Zr.

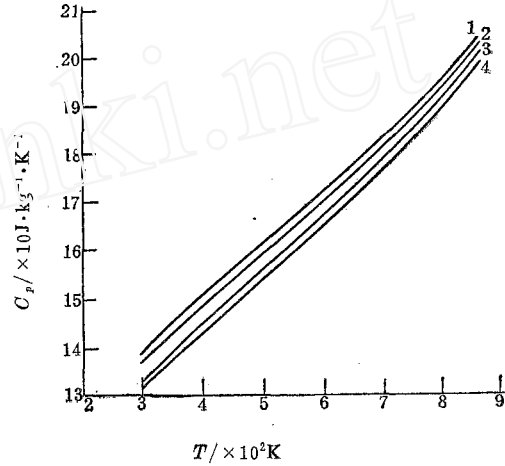


图 4 由模型计算的 U-0.10 Zr 和 U-XPu-0.10 Zr 的比热容

Fig.4 The specific heat capacities calculated by models for U-XPu-0.10 Zr and U-0.10 Zr

1——0.19 Pu; 2——0.15 Pu; 3——0.08 Pu; 4——U-0.10 Zr.

了由该模型计算的 U-0.15 Pu-0.10 Zr, U-0.20 Pu-0.10 Zr 及 U-0.10 Zr 三种合金的热膨胀曲线与测量值的比较。可见其符合程度较好, 偏差均落在标明的不确定度以内。

## 五、比热容

在缺乏实测数据情况下, U-XPu-YZr 合金比热容 (J/kg·K) 可用 Kopp-Neumann 公式

$$C_p = \sum_{i=1}^3 W_i C_{pi} \quad (9)$$

计算, 相变区除外。式中  $W_i$  和  $C_{pi}$  分别为组元  $i$  的重量百分比和比热容。铀和钚的比热容由拟合 J.H.Gittus<sup>[11]</sup> 和 A.S.Coffinberry<sup>[12]</sup> 的数据得到:

$$C_p^U = \begin{cases} 97.55 + 3.76 \times 10^{-2}T + 7.285 \times 10^{-5}T^2 & 300 \leq T \leq 935 \text{ K} \\ 182.5 & 935 < T < 1045 \text{ K} \\ 160.0 & 1045 < T < T_m \end{cases} \quad (10)$$

$$C_P^{Pu} = \begin{cases} 47.18 + 42.89 \times 10^{-2}T - 30.30 \times 10^{-5}T^2 & 300 \leq T \leq 723 \text{ K} \\ 150.7 & 873 < T < 923 \text{ K} \\ 171.7 & 935 < T < 1045 \text{ K} \end{cases} \quad (11)$$

锆的比热容采用 J.P.Coughlin<sup>[13]</sup>的经验公式

$$C_P^{Zr} = \begin{cases} 31.35 + 51.41 \times 10^{-3}T - 39.93 \times 10^{-5}T^2 & 300 \leq T \leq 1135 \text{ K} \\ 333.7 & 1135 < T \leq 1400 \text{ K} \end{cases} \quad (12)$$

将 U-XPu-YZr 合金的比热容按其相变分三段计算, 个别相变区除外。由式(9-12)算得其比热容与 X, Y 及 T 的关系如下:

(1) 300-867 K

$$C_P = S_0 + S_1T + S_2T^2 + S_3T^{-2} \quad (13)$$

式中  $S_0 = 97.68 - 50.49X + 215.8Y$ ,  $S_1 = (36.43 + 392.5X + 14.99Y) \times 10^{-3}$ ,  
 $S_2 = (7.235 - 37.58X - 7.285Y) \times 10^{-5}$ ,  $S_3 = -39.93 \times 10^5Y$ 。

(2) 873-923 K

$$C_P = S_0' + S_1'T + S_2'T^2 + S_3'T^{-2} \quad (14)$$

式中  $S_0' = 97.68 + 53.05X + 215.8Y$ ,  $S_1' = (36.43 - 36.43X + 14.99Y) \times 10^{-3}$ ,  
 $S_2' = 7.285 \times 10^{-5}(1 - X - Y)$ ,  $S_3' = -39.93 \times 10^5Y$ 。

(3) 935-1045 K

$$C_P = S_0'' + S_1''T + S_2''T^{-2} \quad (15)$$

式中  $S_0'' = 182.5 - 10.89X + 130.6Y$ ,  $S_1'' = 53.92 \times 10^{-3}Y$ ,  $S_2'' = -39.93 \times 10^5Y$ 。式(13-15)的总不确定度为±5.0%。图4示出了由该模型计算的 U-0.10 Zr 和三种常见的 U-XPu-0.10 Zr 合金的比热容曲线。

## 六、热 导 率

D.R.Harbur 和 R.J.Dunworth<sup>[14]</sup>曾公布 U-XPu-YZr 三组热导率, 数据甚少。后者指出, 三元合金的热导率与合金中各相的体积分额有关, 已知  $\xi(\text{U-Pu})$  相是低热导率相。由于铈的加入增加  $\xi$  相而减少  $\alpha\text{U}$  相, 从而降低合金的热导率。根据这个结论, 先取 U-0.10 Zr 的热导率, 寻找在添加铈后热导率减少的规律, 最后应用于 U-XPu-0.10 Zr 合金, 或推广到 U-XPu-YZr 合金。

但迄今未见 U-0.10 Zr 合金的热导率数据, 只有 R.C.Westphal<sup>[15]</sup>测得的 U-YZr 的热导率。以 Y 和 T 为变量经拟合得到

$$K_1 = C_0 + C_1T + C_2T^2 \quad 300 \leq T \leq 873 \text{ K} \quad (16)$$

式中  $C_0 + 21.3 e^{-6.29Y}$ ,  $C_1 = 0.793 \times 10^{-2}(1 + 4.43Y - 6.75Y^2)$  及  
 $C_2 = 1.45 \times 10^{-5}(1 - 2.74Y + 4.65Y^2)$

$K_1$  的单位为 W/m·K。式(16)的适用范围为  $0 \leq Y \leq 0.1$ 。由此得到 U-0.10 Zr 的热导率  $K_2$  为

$$K_2 = 11.4 + 1.09 \times 10^{-2}T + 1.12 \times 10^{-5}T^2 \quad (17)$$

再拟合由 Dunworth 实测的 U-0.15 Pu-0.10 Zr 的热导率与温度的关系, 得到

$$K_3 = -7.58 + 5.04 \times 10^{-2}T - 1.87 \times 10^{-5}T^2 \quad (18)$$

显然, 式(17)与式(18)之差即为生成 $\xi(U \cdot Pu)$ 相后, U-0.10 Zr 合金热导率的减少量。将此加入式(16)的系数便得  $C_0' = 21.3 Ce^{-6.29Y} - 5.92 X$ ,  $C_1' = 0.793 \times 10^{-2}(1 + 4.43 Y - 6.75 Y^2 + 33.2 X)$ ,  $C_2' = 1.45 \times 10^{-5}(1 - 2.74 Y + 4.65 Y^2 - 1.38 X)$ 。

故 U-XPu-YZr 合金的热导率应为

$$K = C_0' + C_1'T + C_2'T^2 \quad (19)$$

用  $Y = 0.10$  代入式(19)的系数, 可得到 U-XPu-0.10 Zr 合金的热导率表式为

$$K = 11.4(1 - 11.1 X) + 1.09 \times 10^{-2}(1 + 24.1 X)T + 1.12 \times 10^{-5}(1 - 17.8 X)T^2 \quad (20)$$

式(19—20)的适用范围为  $Y \leq 0.10$ , 其总不确定度为  $\pm 9.7\%$ 。图 5 为由该模型计算的热导率曲线与 Harbur, Dunworth 的实测值的比较。两者的偏差均小于式(19—20)的不确定度。

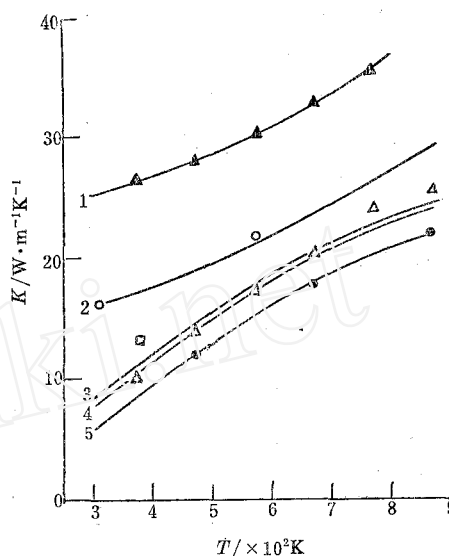


图 5 由模型计算的 U, U-0.10 Zr 和 U-XPu-0.10 Zr 热导率与实测值的比较

Fig.5 Comparison of some U-XPu-YZr thermal conductivity data with those calculated from models  
1—U 2—U-0.10 Zr; 3—U-0.166 Pu-0.063 Zr; 4—U-0.15 Pu-0.068 Zr; 5—U-0.15 Pu-0.10 Zr.

## 七、结 语

1. 本文在缺乏实测数据的情况下, 基于合金理论和实验规律, 建立了 U-XPu-YZr 燃

表 1 由模型计算的 U, U-0.10Zr 和 U-XPu-0.10 Zr 合金的物理性质  
(计算温度为 873K, 括号内数据为 Billone 的)

Table 1 Physical property values calculated from models for U, U-0.10Zr and two U-XPu-0.10Zr alloys

物 理 性 质	U	U-0.10Zr	U-0.08Pu-0.10Zr	U-0.19Pu-0.1Zr
室温密度/ $\times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	19.1 (19.0)	16.0 (15.9)	15.9 (15.9)	15.7 (15.9)
液相线/ K	1401 (1405)	1628 (1643)	1562 (1565)	1492 (1487)
固相线/ K	1401 (1405)	1506 (1510)	1465 (1435)	1405 (1330)
第一相变温度/K	— (942)	928 (923)	928 (923)	928 (923)
焓/ $\times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (相对于 298 K)	83.9 (83.5)	94.4 (95.0)	96.2 (96.6)	98.7 (98.7)
热膨胀系数/ $\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	—	16.6 (16.5)	17.1 (17.4)	18.2 (18.3)
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	39.3 (40.6)	29.4 (30.5)	25.5 (26.3)	20.2 (20.4)

料合金的密度、固相线(液相线)温度、热膨胀、比热容和热导率等模型。在设定的95%置信度下,其不确定度分别为 $\pm 0.5\%$ ,  $\pm 5.7\%$ ,  $\pm 5.5\%$ ,  $\pm 5.0\%$ 和 $\pm 9.7\%$ 。

2. 对几种可能作为快堆燃料的 U-XPu-0.10 Zr 合金用本文建立的模型计算了各种物性值,并与 Billone 的一併列入表 1。可见在标定的不确定度内,两者符合甚好。这些数据可作为快堆金属燃料元件设计参数使用。

3. 快堆金属燃料物性模型化工工作诚然是极其初步的,尚需大量的实验工作支持使模型有可靠的数据基础,尤其对哪些不确定度较大的性质更是如此。

### 参 考 文 献

- [1] Boucher, R. et al., CEA-R-2531, 1964, p. 1.
- [2] Zegler, S. T. et al., ANL-7155, 1965, p. 14.
- [3] Kelmen, L. R. et al., Status of Metallic Plutonium Fast Power Breeder Fuels in Plutonium 1965, Eds. Kay, A. E. and Waidron M. B., London, Chapman and Hall, 1967, p. 458.
- [4] Harbur, D. P. et al., LA-4512, 1970, p.1.
- [5] Murphy, W. F. et al., ANL-7302, 1967, p. 1.
- [6] Ellinger, F. H. et al., *J. Nucl. Mater.*, 3, 233 (1959).
- [7] Massalski, T. D. et al., Binary Alloys Phase Diagrams, V. 2, Ohio, ASM, 1986, 2151.
- [8] Rhude, H. V., ANL-7155, 1965, p. 18.
- [9] Billone, M. C. et al., Status of Fuel Elements Modeling Codes for Metallic Fuels, Inter. Conf. on Reliable Fuels for LMR, Sept. 7-11, 1986, Tucson, Arizona, 5-77.
- [10] Chubb, J. H., BMI-1350, 1959, p. 78.
- [11] Gittus, J. H., Uranium in Metallurgy of the Rarer Metals, Vol. 8, London, Butterworths, 1963, 263.
- [12] Coffinberry, A. S. et al., The Metal Plutonium, Chicago, The Univ. Pr., 1961, 188.
- [13] Coughlin, J. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2262 (1950).
- [14] Dunworth, R. J., ANL-7155, 1965, p. 20.
- [15] Westphal, R. C., AECD-3864, 1954, p. 1.

(编辑部收到日期: 1991年3月30日)

## MODELING OF PHYSICAL PROPERTIES FOR U-Pu-Zr FUEL ALLOYS

LI WENDAN XI GUOQIANG

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

### ABSTRACT

Five physical properties correlations are developed as functions of temperature and local composition for FBR fuel-U-Pu-Zr alloy. The properties of interest include RT theoretical density, solidus (liquidus) temperature, thermal expansion, specific heat capacity and thermal conductivity. The uncertainties in models are estimated to be 0.5%, 5.7%, 5.5%, 5.0% and 9.7% respectively for the 95% confidence limit. These models are also suitable to U-Zr alloy also.

**Key words** U-Pu-Zr alloy, FBR metallic fuel, Models for physical property.