

高效固态中子慢化材料研究进展

管婧宇, 申 腾, 刘国明, 贺 楷, 江小川, 齐安舟, 董 浩

(中国核电工程有限公司, 北京 100840)

摘 要: 高效中子固态慢化材料是微型核反应堆的重要组成部分。中子慢化材料主要功能为将裂变所产生的中子的能量降低至促进下一步发生裂变的能量范围, 是反应堆中的核心结构材料之一。耐高温高效中子慢化材料的应用有助于促进堆芯小型化的发展, 并推动微型核反应堆可移动性的发展。本文以慢化剂原理为出发点, 系统梳理了几类具有前景的高效中子固态慢化剂, 深入比较了各类材料的优缺点, 明确其具体适用场景, 并结合不同慢化剂的特性提出了未来发展的方向与展望。研究内容不仅解析了相关机制, 还为未来该领域的深入研究和实际应用提供了重要的理论依据和实践指导。

关键词: 慢化剂; 微型核反应堆; 金属氢化物; 氧化铍

中图法分类号: TL342

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)07-1895-11

1 引言

中子慢化剂自芝加哥一号堆起, 一直是核反应堆研究的核心之一。近期, 微小型反应堆由于其“紧凑性、固有安全、灵活便携”等设计特点, 成为各国研究热点。微小型反应堆^[1-4]是指在低功率(小于 30 MW)和高温(大于 600 °C)下运行的核反应堆, 旨在为各类设备以及偏远地区、矿区、灾区等环境提供能源, 小型化与可移动性是其发展的重要方向。因此, 耐高温且高效中子慢化剂的选择与研究不但可促进堆芯紧凑性, 更对提高反应堆的可移动能力以及促进堆芯向小型化的发展起到了至关重要的作用。

本文以中子慢化剂的基本原理为切入点, 调研并重点分析了几种固态慢化剂材料的性能与特点, 并对耐高温的高效中子慢化剂材料的未来发展方向进行了展望。

2 基本原理

当容易发生裂变的原子核被中子轰击后, 原子核将会俘获中子并吸收其结合能和动能, 当原子核所吸收的能量超过裂变临界能时, 原子核将会发生裂变, 释放能量。但由于裂变产生的次级中子为能量较高的快中子, 裂变反应截面小, 为增大裂变反应概率, 减小临界质量, 需将快中子慢化为热中子^[5-6], 这种具有慢化中子作用的材料则为慢化剂, 通过使裂变产生的快中子不断慢化为热中子以加快裂变反应速率。

慢化剂材料的评价标准通常采用对比材料的慢化能力($\xi \Sigma s$)和慢化比($\xi \Sigma s / \xi \Sigma a$)^[6-7]。其中, ξ 为中子的平

均对数能降, 为每次弹性与非弹性碰撞前后中子能量的自然对数变化均值; Σa 为介质的宏观吸收截面, 为中子穿过慢化材料的靶核后被吸收的概率; 而 Σs 则是介质的宏观散射截面, 是中子与慢化剂靶核发生弹性散射碰撞的概率。

目前常见的堆芯慢化剂通常由单一材料类型的化合物组成, 散射物理倾向于采用较轻的低中子吸收元素, 如水、重水、石墨、铍、氢化物等材料, 相关性能指标如表 1 所示^[8-9]。尽管水及石墨的慢化比很大, 但此类慢化剂密度小、应用过程中所占面积大, 并不适合微堆的使用。同时, 以水为慢化剂的体系也存在电厂终端热效率限制以及冷却剂丧失等相关安全问题。相比之下, 固态慢化剂如金属氢化物、铍、氧化铍作为耐高温和潜在固有安全的慢化剂材料具有一定的应用前景。因此, 本文将重点围绕这几类慢化剂材料展开详细介绍和分析。

3 金属氢化物

金属氢化物是金属原子与氢原子以稳定共价键、离子键或金属键形成的化合物, 又称间隙氢化物, 所形成的氢化物化学计量范围较宽, 以 IIIB-VB 族金属元素与氢所形成金属氢化物通常具有较好的稳定性^[10-13]。金属氢化物从被提出用于核反应堆系统到现在已经发展有几十年, 非常适合用于需最小化堆芯重量和体积的热反应堆系统^[14]。采用金属氢化物作为慢化材料时, 金属原子(M)主要功能是储氢, 而氢原子(H)才是实现慢化的关键。因此, 氢元素与金属元素的比(H/M)以及金属相对

收稿日期: 2024-09-28

作者简介: 管婧宇, 女, 1994 年生, 博士, 高级工程师, 中国核电工程有限公司, 北京 100840, 电话: 010-88573621, E-mail: guanjingyu1120@163.com

的中子吸收截面是选择合适慢化剂的关键,也说明高温下金属氢化物的氢保持量,即不同金属氢化物中氢分压是使其实现应用的重要考察因素。表2列出了核反应堆系统中具有潜在应用的一些二元金属氢化物的基本性质^[15-16],从二元金属氢化物慢化比的数值可以看出,氢化锆(ZrH_2)是一种慢化能力最强的金属氢化物材料,氢化钪(YH_2)的慢化能力仅次于 ZrH_2 。然而,当温度达到约650℃时, ZrH_2 所对应的氢平衡分解压可达到1个大气压,并随着温度的升高,平衡氢分压持续上升^[12,16],如图1所示,当温度达到800℃时, ZrH_2 所对应的氢平衡分解压达到约10个大气压,而相比于 ZrH_2 ,温度800℃时, YH_2 所对应的氢平衡分解压也不足一个大气压,远小于 ZrH_2 。而另一方面,从不同温度下金属的储氢量分析,如图2所示,温度于800℃以下时,氢化锆材料的储氢量一直高于氢化钪^[17],因此,对 ZrH_2 与 YH_2 材料展开详细研究对后续高效慢化剂的研制与应用均具有十分重要的意义。

3.1 氢化锆

3.1.1 基本性质

氢化锆具有优异的抗腐蚀性能、导热性能较好,同时,其氢密度($N_{\text{H}}=7.3\times10^{22}\text{ H atoms/cm}^3$)较高、中子俘获截面($1.84\times10^4\text{ Pa}$)低,并具备负的温度反应系数^[18-19],氢

化锆的慢化效率随堆内温度升高而下降,裂变反应速度降低,有助于堆内安全性的增强,因而得到了研究者广泛关注,也是目前研究最多的一种金属氢化物慢化材料。氢溶解于锆金属中形成不同氢含量的氢化物。图3为氢—锆体系相图(Zr-H)^[20]。室温下,金属锆为密排六方结构的 $\alpha\text{-Zr}$,当温度升高至1136 K时,从 $\alpha\text{-Zr}$ 向 $\beta\text{-Zr}$ 转变。由于氢的引入,使两相转变温度显著降低,随着氢含量的增加,氢化锆相结构依次从 α 相(密排六方固溶体)→ β 相(体心立方固溶体)→ δ 相(面心立方氢化锆相)→ ϵ 相(面心四方氢化锆相)转变,伴随晶格类型发生改变,体积膨胀,当氢含量上升至 H/Zr 为1.7时,此时,相比于初始状态,体积膨胀率可达约16%,导致材料内部产生较大的内应力,即金属延展性逐渐降低,得到脆性相氢化锆^[21-23]。锆及其相关氢化物($\alpha\text{-Zr}$ 、 $\beta\text{-Zr}$ 、 δ 、 ϵ 、 γ)晶体结构与晶格参数如表3所示。其中, γ 相氢化锆被认为是一种亚稳相,需在一定条件下才可稳定存在。此外,近期还发现第4种 ζ 相氢化锆($\text{ZrH}_{0.25}\sim\text{ZrH}_{0.5}$),具有密排六方结构^[24],可能是 $\alpha\text{-Zr}$ 基体与 δ 相或 γ 相氢化物之间的亚稳态过渡相。氢化锆的密度与氢含量直接相关,随着氢含量的增加,氢化锆的密度逐渐降低, H/Zr 为1.94时,密度为 $5.46\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。氢化锆的热膨胀系数不同于金属锆^[25],随温度的升高而降低,当 H/Zr 为1.54时,在室温下,其热膨胀系数为 $14.2\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。

表1 不同慢化剂材料性能

Table 1 Properties of different moderator materials

Moderator materials	Density/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Average logarithmic energy level	Macroscopic absorption cross section/ cm^{-1}	Moderating ability/ cm^{-1}	Moderation ratio
Light water	1000	1.50	0.022	1.5	68
Heavy water	1100	0.18	0.000085	0.18	2118
Graphite	1620	0.063	0.00037	0.065	176
Be	1840	0.16	0.0011	0.16	145
ZrH_2	5790	1.45	0.03	1.45	51
YH_2	4300	1.2	-	1.2	25

表2 不同金属氢化物材料性能

Table 2 Properties of different metal hydride materials

Hydride	Obtained hydrogen density		Hydride density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Moderation rate	Moderation ratio
	Hydrogen atomic density/ $\times10^{22}\text{ H atoms}\cdot\text{cm}^{-3}$	Mass density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$			
TiH_2	9.1	0.152	3.78	0.85	6.3
ZrH_2	7.3	0.122	5.56	1.45	55
LiH	5.8	0.095	0.78	1.2	3.5
YH_2	5.8	0.097	4.24	1.2	25
ThH_2	4.9	0.082	9.5	1.0	5.2

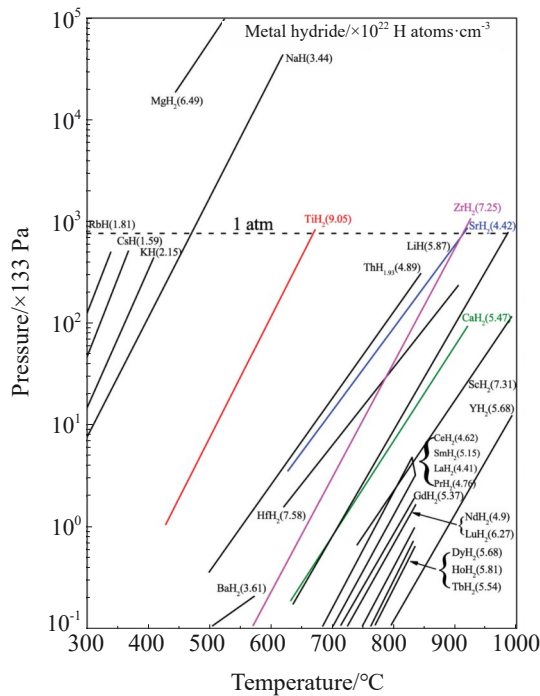


图1 不同金属氢化物的平台压力

Fig.1 Platform pressure of different metal hydrides^[12,16]

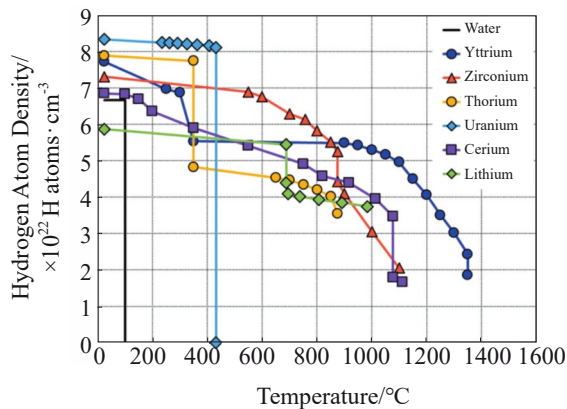


图2 不同金属氢化物材料的氢密度随温度变化

Fig.2 Variations of hydrogen density of different metal hydride materials with temperature^[17]

由于微型核反应堆在运行所面临的局部高温以及骤热降温的情况可能更多,从安全角度考虑,所应用的慢化材料应具备良好的导热性和热扩散系数,从而应对反应堆运行过程中的温度变化,尽快实现温度平衡,避免应力产生。热扩散系数和热导率与温度之间的关系(图4)^[26]表明,氢化锆中氢的含量对热扩散系数几乎没有影响,由热扩散系数随温度的升高而降低。在H/Zr为1.49~1.66时,热扩散系数基本相同,且热扩散系数低于纯金属锆的热扩散系数,伴随温度的升高,氢化锆与金属锆之间的热扩散率差异逐渐增大。常温下(300 K),氢化锆热导率低于纯金属锆,但

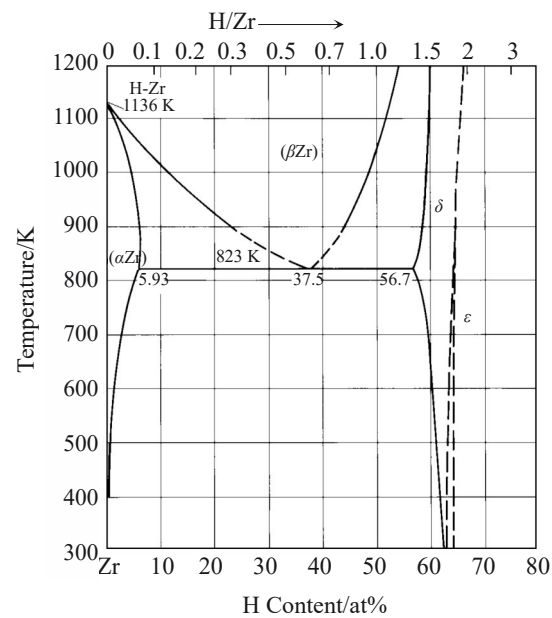


图3 Zr-H体系相图

Fig.3 Phase diagram of zirconium-hydrogen system^[20]

随着温度的升高,部分具有一定氢含量的氢化锆热导率略高于纯金属锆,在H/Zr为1.49~1.66时,氢化物的热导率在15~20 W·(m·K)⁻¹之间。

表3 锆及其相关金属氢化物的晶体结构以及晶格参数

Table 3 Crystal structure and lattice parameters of zirconium and the related metal hydrides

Phase	Hydrogen content/at%	Crystal structure	Lattice parameter	
			a/×0.1 nm	c/×0.1 nm
α-Zr	0	hcp	3.23	5.15
β-Zr	0	bcc	3.61	-
δ	56.71~62.69	fcc	4.78	-
ε	62.69~66.67	fct	4.98	4.45
γ	50	fct	4.60	4.97

3.1.2 制备方法

早期氢化锆的制备采用传统烧结法,即采用氢化锆粉末冶金方法^[27-28]。然而所制备得到的氢化锆样件机械性能差,并伴有微裂纹,且形状尺寸受到烧结反应室限制,无法加工大规模氢化物样件。另一种常见的制备方法,先对金属锆加工成一定所需形状后,进行整体氢化的方式,并通过控制通过氢气的压力和温度,抑制裂纹的产生。

3.1.3 应用

氢化锆早在20世纪50年代末到60年代初,就被用于核动力航空和空间电源应用。美国政府1989年SEI计划核动力火箭的设计中采用了以氢化锆做为空

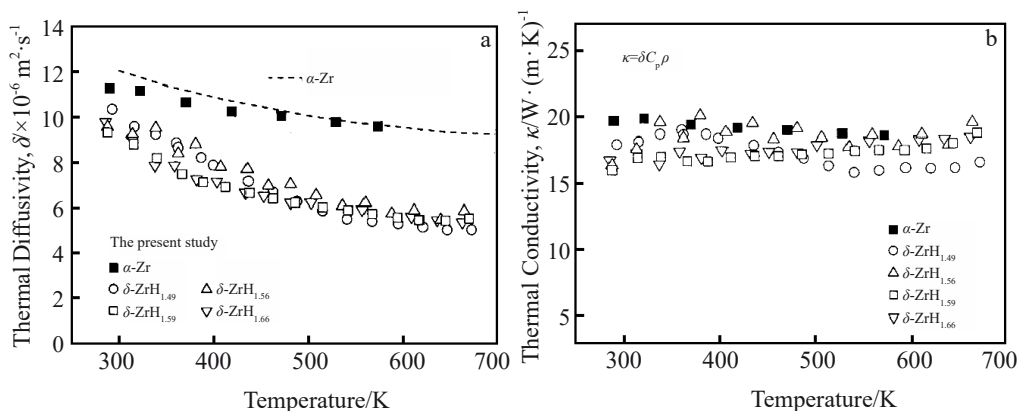


图4 热扩散系数与热导率随温度变化关系

Fig.4 Variations of thermal diffusion coefficient (a) and thermal conductivity (b) of zirconium hydride with temperature^[26]

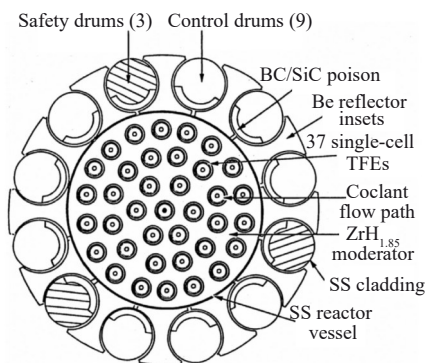


图5 以氢化锆做慢化剂的TPOAZ-2 核心结构

Fig.5 TPOAZ-2 core structure with zirconium hydride as moderator^[5,30]

间核反应堆的慢化剂^[29]。1987年,前苏联的实验卫星“宇宙1818”和“宇宙1867”,所搭载的热离子核反应堆(TPOAZ-1)采用了氢化锆作为慢化材料,并在后续TPOAZ-2和TPOAZ-4中继续沿用氢化锆作为慢化剂^[30],如图5所示。此外,除美国与前苏联,由德国设计的KNK钠冷反应堆也使用了氢化锆作为慢化剂^[31],法国、日本等国家也在积极针对氢化锆进行研发。中国在20世纪80年代建造的固态零功率反应堆中,就使用了氢化锆作为慢化剂,所建成的固态零功率反应堆稳定性良好^[32]。

3.1.4 展望

氢化锆是一种理想的固体慢化剂材料,然而,尽管氢化锆具有可观的慢化能力但氢化锆在工作温度大于500℃下存在氢释放及损失的问题,且氢的损失率随着温度的升高而进一步增加,H/Zr在1.8的氢化锆于600℃时所对应的氢平衡分解压为 $(2.6\sim6.7)\times10^4$ Pa^[5],且从图1可看出随着温度的升高,平衡氢分压不断增加,氢的解离会直接造成了高温下氢化锆中氢密度的快

速下降,在高温以及大功率长寿命的工作环境下氢化锆作为慢化剂明显存在不足,不利于反应堆的可靠运行。因此,高温下的氢保持问题将是氢化锆材料研发的重要方向。

3.2 氢化钇

3.2.1 基本性质

氢—钇(H-Y)体系相图由α-Y、δ-YH₂、ε-YH₃以及β-Y组成^[16],α-Y为密排六方结构;当氢含量逐渐增加至65%~66.67%(原子分数)时,由密排六方结构转变为面心立方结构的δ-YH₂相;继续增加氢含量,当氢含量达73.3%~74.5%(原子分数)时,又转变为密排六方结构的ε-YH₃相,晶格参数如表4所示^[5,16]。由于α-Y和β-Y的相变温度在1200℃以上,故在核反应堆慢化材料的应用中通常可不考虑。Khatamian等人^[33]通过多位研究者的实验结果总结出Y-H体系相图,如图6a所示,由于金属钇亲氧性较强而导致高温下不同研究者实验数据的差异。Peng等人^[34]通过第一性原理计算的方法得到了Y-H实验相图,并与实验数据进行比对,发现了相变线和相界吻合良好,如图6b所示。

日本大阪大学Ito等人^[35]研究了δ相YH_x(x=1.72~2.00)在温度300~700 K范围内的热学性能,图7a和7b

表4 钇及其相关金属氢化物的晶体结构以及晶格参数

Table 4 Crystal structure and lattice parameters of yttrium and the related metal hydrides

Phase	Hydrogen content/at%	Crystal structure	Lattice parameter	
			a/×0.1 nm	c/×0.1 nm
α-Y	0	hcp	3.64	5.73
	20	hcp	3.66	5.79
δ-YH ₂	65~66.67	fcc	5.21	-
ε-YH ₃	73.7~74.5	hcp	6.36	6.66

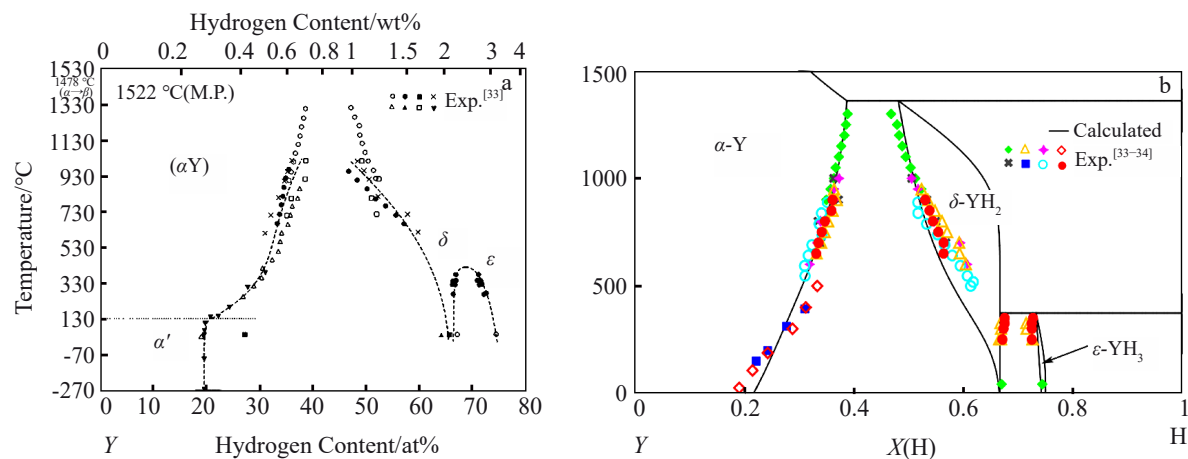


图 6 Y-H体系的实验相图与计算相图
Fig.6 Experimental phase diagram (a)^[33] and computational phase diagram (b)^[34] of Y-H system

分别展示了纯金属 Y 与 δ 相氢化钇的热容 (C_p) 与热扩散系数随温度的变化。可以看出在室温以上, 氢化钇的 C_p 要远大于金属钇。在温度 300~700 K 的范围下, 氢化钇的热扩散系数均大于金属钇, 但随着温度的升高, 氢化钇的热扩散系数逐渐降低, 与金属钇的热扩散系数逐渐接近。研究者利用热容、热扩散系数以及密度计算得到了热导率 (κ), 如图 8a 所示, 与扩散系数一样, 氢化钇的 κ 随着温度的升高而降低, 同时, 研究者继续分析了声子与电子热导率, 如图 8b 所示, 认为氢化钇与纯金属钇之间的 κ 差异主要源于德拜温度。而对于氢化锆和氢化钛^[26,36], 温度对二者热导率的影响较小, 因此在散热方面, 氢化钇的性能要明显优于氢化锆和氢化钛材料。

3.2.2 制备方法

氢化钇的制备方法与氢化锆类似, 氢化钇在制备过程中产生了裂纹直接阻碍了其的使用与发展^[15,36], 而裂纹的产生主要与进行反应的金属钇中所含杂质较多, 即

纯度较低直接相关。此后, 研究者们围绕无裂纹的氢化钇开展了研究, Houten 等人^[37]采用以碳化物或硼化物作为添加剂, 可以实现较小的金属晶粒尺寸, 并且经过精心调整的氢化循环产生无裂纹的氢化物。日本某研究小组^[38]使用超高真空 Sieverts 装置成功制备了无裂纹的氢化钇小样品, 用于探究氢化钇材料的热力学性能与氢浓度的关系。洛斯阿拉莫斯国家实验室研究组^[39]采用粉末烧结的方法也实现了大规模的氢化钇制备, 但粉末烧结的工艺过程过于繁琐, 涉及多个处理和加工步骤, 需要在惰性手套箱中处理金属和氢化物粉末, 而这很可能导致杂质引入氢化物中, 同时, 与氢化锆一样, 该法所制备得到的氢化钇材料只能加工简单形状。近期, 橡树岭国家实验室研究组 Hu 及 Khanolkar 等人^[16,40-41]开发了一种完全可编程的氢化系统, 该系统具有连续氢气分压和流量控制, 并与精确的温度控制相协调, 该工艺采用 99.99% 的超高纯度金属钇材料, 初期供氢保持恒定氢气通入流量, 金属样件迅速吸入氢, 从而在容器内形成稳定真空环

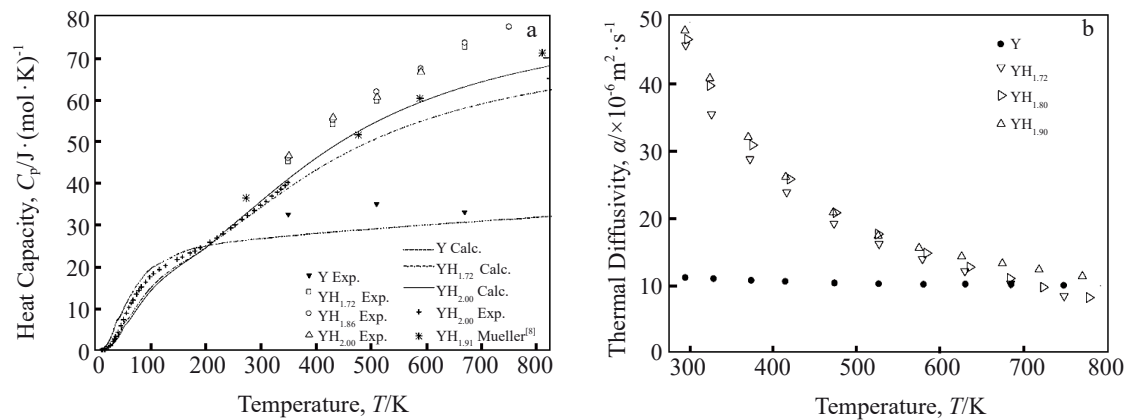
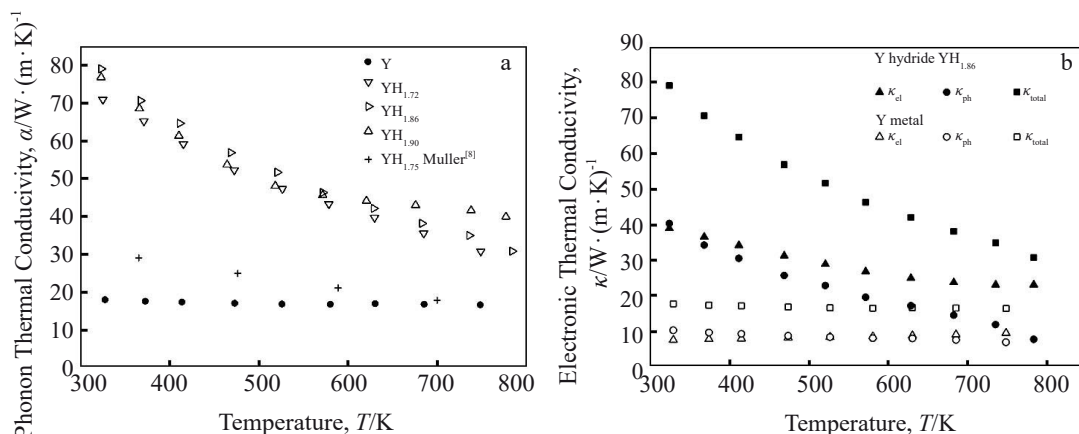


图 7 纯金属 Y 与 δ 相氢化钇的热容和热扩散系数随温度的变化
Fig.7 Heat capacity (a) and thermal diffusion coefficient (b) of pure metal Y and δ -phase yttrium hydride as a function of temperature^[35]

图8 纯金属Y与 δ 相氢化钇的声子热导率与电子热导率随温度的变化Fig.8 Variations of phonon thermal conductivity (a) and electronic thermal conductivity (b) of pure metal Y and δ -phase yttrium hydride with temperature^[35]

境,之后容器内随着氢气的压力增加,氢化物逐渐开始形成,根据所需H与Y原子比设置压力阈值,成功制备了无裂纹的大块氢化钇,同时,制备出了多种形状的材料,如图9所示。

3.2.3 应用

目前,氢化钇作为微反应堆和小型模块化反应堆的慢化剂正在美国能源部(DOE)和美国国家航空航天局(NASA)等多个项目中开发^[41-42]。DOE核能办公室于2019年启动了转型挑战反应堆(TCR)计划,该计划旨在展示一种更快、更经济的先进核能方法,于橡树岭国家实验室建造并运行一个增材制造的微反应堆,其中,该反应堆选用了氢化钇作为慢化剂材料^[43]。通用电气开发的气冷飞机核推进项目(ANP)中,反应堆采用了以氢化钇材料为包壳的六角横截面棒作为慢化元件。

氢化钇材料若要在反应堆中实现实际应用,不仅要全面评估其在正常运行条件下的性能表现,还需深入研究其在事故工况条件下的响应特性。基于此,橡树岭国家实验室 Kane 等人^[44]设计温度在 550~650 °C 范围内的干燥空气环境来模拟反应堆产生减压失效循环事件,从而探究氢化钇材料的行为。

3.2.4 展望

尽管氢化钇慢化剂一直极具吸引力,但在核时代初期,由于无法获得工业上高纯度的金属钇,其成本也达金属锆的30倍,而使其没有得到广泛应用。随着科学技术的发展,高纯度的金属钇现已作为一种价格合理的商业产品广泛被使用,即使是99.9%的超高纯度金属钇,其价格也仅低于50美元/公斤^[12,42]。因此,利用这种金属氢化物——氢化钇来实现先进核能材料应用的时机已经成熟。

目前,国内还尚未见到使用氢化钇作为慢化剂材料应用于核反应堆的相关报道,但考虑到我国在微型、可移动型核反应堆,空间核电源等领域的不断发展,未来在氢

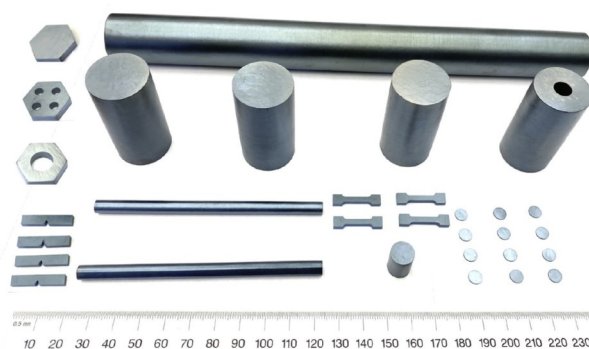


图9 氢化系统下所制备得到的多种形状氢化钇材料

Fig.9 Various shapes of yttrium hydride materials prepared by hydrogenation system^[16]

化钇慢化剂材料的研发投入会持续增大,预计未来对该材料会有较大的需求。

4 铍类

4.1 金属铍

4.1.1 基本性质

铍(Be)是一种灰白色的碱土金属,在自然界中以绿矿石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 和 BeAl_2O_4 的形式存在,具有高度各向异性的六方晶体结构。原子质量低,是一种较为轻质的金属,密度小,理论密度 $1.848 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。同时,其导热性好于多数常见金属,热导率约为 $200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,在温度发生变化时,材料内部产生的结构变化最小,是一种尺寸稳定性高的金属^[45]。此外,可通过 $(n, 2n)$ 反应实现中子增强。其硬度相比于大多数金属更为坚硬,摩氏硬度可达5.5,机械性能较好。但其延展性在室温下较低,约为2%~5%^[46],其性能在很大程度上取决于原材料和制造工艺对晶粒尺寸以及纯度的影响,例如,杂质氧会使其发生氧化生成氧化铍(BeO)杂

质^[12,47]。而对于高纯度 Be，延展性也可以分为 3 种温度相关的状态。在低温下(20~200 ℃)，Be 具有 2 个独立的基底滑移和柱面滑移，由于 Burgers 向量在该温度下垂直于基底平面，因此没有沿 *c* 轴分量可以滑移，意味着晶体塑性不可能导致穿晶断裂；当温度升高至 200~500 ℃ 时，柱面滑移的临界应力减小，2 种滑移模式结合在一起，由于晶粒的各向异性，约产生总伸长量的 50%，此时，主要发生的是韧性/纤维性断裂。

4.1.2 制备方法

Be 的制备方法主要分粉末冶金与熔化/铸锭冶金 2 大类。由于由铸锭铸造的 Be 样件往往具有较大的晶粒尺寸，而造成了 Be 样件机械性能较低且不均匀，且由于 Be 的晶格参数 *c* 比 *a* 的值仅为 1.568，滑移系少塑性低^[47]，因此目前制备工艺中首选粉末冶金工艺，并以真空热压 Be 块体为最常见形式。

4.1.3 应用与展望

早在 20 世纪 50 年代初，Be 就被认为是一种裂变反应堆的慢化剂。包括美国高通量同位素反应堆、先进试验反应堆的反射层，以及国际热核聚变实验反应堆(ITER)的第 1 个屏蔽层均有使用到 Be。在近期的 ITER 项目中所使用的 Be 采用由 Materion 生产的热等静压 S-65C 金属 Be 样件和 Bochvar 研究所生产的类似等级(DshF-200)的金属 Be 样件。所应用的金属 Be 样件均具有较低的铁和铝含量(~0.1wt%)以及 BeO(~1wt%)含量，以保证未辐照条件下所制备的 Be 样件的伸长率大于 3%^[12]。

除 Be 粉本身具有毒性外，其应用的关键点在于延展性。由于其延展性特点，核反应堆内温度一旦超过 500 ℃，则会出现晶间破坏，使 Be 样件总伸长率降至 20% 以下。同时，还会形成大量氦(He)稳定的空隙，造成 Be 内部过度膨胀^[12,48]。因此，延展性以及在中高温状态下 He 稳定的空隙导致大量的非饱和膨胀的问题是使

金属 Be 应用于慢化剂的设计限制。

4.2 氧化铍

4.2.1 基本性质

BeO 作为陶瓷材料导热系数相对较高，是一种稳定且致密的难熔材料。惰性气氛下，2000 ℃ 也可维持稳定^[49-51]，高温下仅与碳、硅和硼发生较弱的反应。但由于 BeO 与水会发生反应生成氢氧化铍(BeOH)，故在氧化性气氛下，温度超过 1800 ℃ 会发生挥发^[49]。BeO 主要性能如表 5 所示。其中，BeO 的热导率主要取决于其纯度与致密度，纯度和致密度越高，其导热性能越好，高纯 99%、密度 99% 以上的 BeO 陶瓷材料的热导率室温下最高可达 310 W·(m·K)⁻¹^[52]。未辐照状态下，BeO 的热导率随温度升高呈下降趋势，比热容升高，热膨胀系数略有提高。BeO 在高温下仍具有较好的强度，1000 ℃ 下，抗压强度可达 248.5 MPa，但其脆性较大，故需避免剧烈震动或强外力作用。

辐照后，BeO 晶粒尺寸会发生变化而引起样件体积变化，乃至裂纹的生成。Collins 等人^[53]测试了初始晶粒度 20 μm、密度 2.9 g·cm⁻³ 的 BeO 试样在不同温度和不同辐照剂量后，强度随辐照肿胀率的变化，如图 10a 所示，其中纵坐标为辐照后强度与未辐照强度的比值，可以发现在辐照温度 100 ℃ 下，BeO 试样强度在体积肿胀率约

表 5 BeO 的主要性能
Table 5 Main performances of BeO^[50]

Item	Value
Theoretical density/g·cm ⁻³	3.02
Thermal conductivity/W(m·K) ⁻¹	209
Elastic modulus/GPa	392
Thermal expansion coefficient/×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	8.8
Melting point/°C	2530
Mohs hardness	9

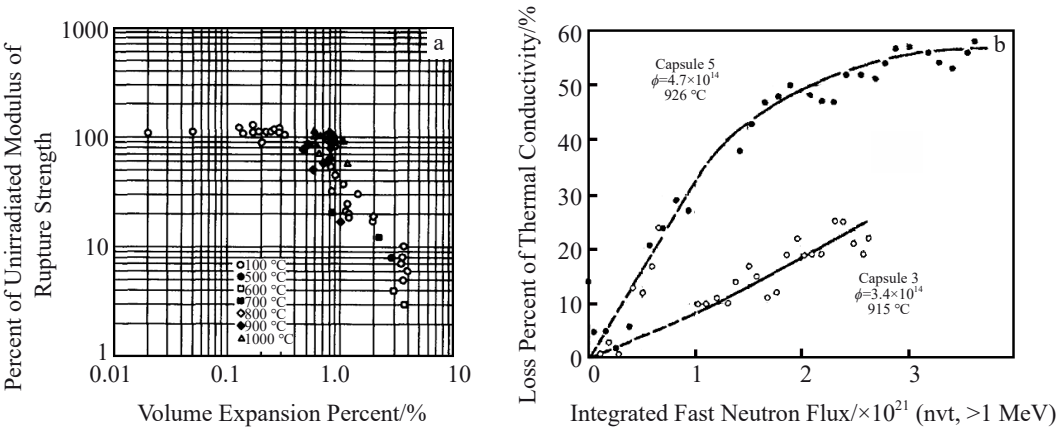


图 10 BeO 俘获强度的未辐照模量分数与体积肿胀率的关系及 BeO 热导率损失百分比随快中子通量的变化
Fig.10 Percent of unirradiated modulus of rupture strength vs volume expansion percent in BeO (a)^[53]; loss percent of thermal conductivity of BeO vs integrated fast-neutron flux (b)^[54]

为 0.4% 时开始下降, 在更高的辐照温度下 (500~1000 °C), 其强度在稍高的体积肿胀率时开始下降。同时, Collins 等人^[53]研究发现在中子注量 7×10^{20} nvt 下, BeO 试样在辐照温度 100 °C 下, 总体积肿胀率大于 6%, 而随着温度升高至 600 °C 时, 总体积肿胀率约为 6%, 继续升高温度在 900~1000 °C 时, 总体积肿胀率仅为 1%。Keilholtz 等人^[54]研究了 BeO 的热导率随快中子注量的变化, 如图 10b 所示, 其中纵坐标为热导率损失百分比, 可以相比于图中 Capsule 3 区域, Capsule 5 区域即更高的快中子通量区域, 热导率下降的更快, 当快中子注量达到 4×10^{21} nvt 时趋于稳定, 稳定时热导率约为初始值的 45%, 即说明 BeO 的热导率随辐照剂量的升高而下降, 可能由于辐照后会造成 BeO 样件产生晶格缺陷与微裂纹。

4.2.2 制备方法

BeO 陶瓷材料可通过多种粉末加工和烧结路线生产, 与 Be 的粉末冶金制备方法类似, 典型的生产工艺“陶瓷工艺”, 包括粉末(浆料或干料)制备、成型和烧结。由于 BeO 的强共价性, 使得其粉末熔化和烧结温度均很高, 分别可达 2570 和 1900 °C。可通过加入第二相助剂(如 Al_2O_3 或 MgO)来降低烧结温度, 但会影响 BeO 的热导率。目前用于核应用的 BeO 陶瓷材料通常由纯 BeO 粉末或含有少量添加剂 MgO 或核级 ZrO_2 的粉末所制成^[51,55]。

4.2.3 应用

BeO 最显著的应用是在电子工业领域有, 是军用电

子信息技术以及航天航空领域不可缺少的基础电子材料。BeO 用于核应用的开发和研究可追溯到石墨时代, BeO 是 Daniel 堆的候选反射层材料, Daniel 堆是高温气冷堆 (HTGR) 的第 1 个概念设计^[12,56-57], 然而, 尽管当时 BeO 材料制备与加工技术已达先进, 但由于资金限制, HTGR 项目最终被取消。不过, BeO 体系中的辐照损伤和 BeO 陶瓷形成的基础研究仍在继续, 并在许多反应堆体系中得到了广泛应用。Daniels 项目中所生产的 BeO 粉末纯度大于 95.5%, 并加工成长 15 cm、宽 7.6 cm 的六边慢化剂块体样件。图 11 分别为 1954 年飞机核动力装

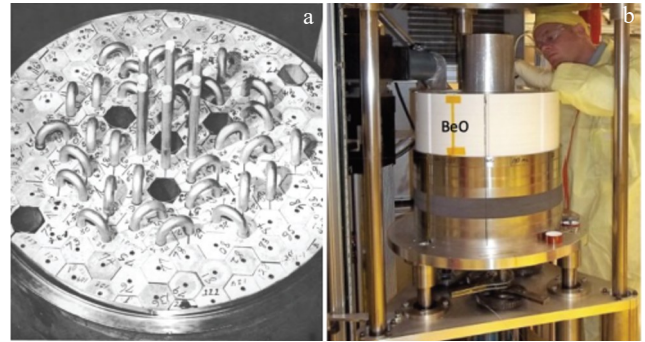


图 11 BeO 应用于反应堆示例

Fig.11 Applications of BeO in reactor cases^[12]: (a) the aircraft reactor experiment prior to reactor decommissioning and (b) the kilopower reactor under assembly

表 6 不同慢化材料对比分析

Table 6 Comparative analysis of different moderator materials

Moderator material	Advantage	Drawback	Applicable scenario
ZrH ₂	Excellent moderating ability Low neutron absorption cross section	Limited thermal stability Hydrogen release at high temperatures Difficulty in high-purity processing	Medium to high temperature gas cooled reactors or light water reactors; temperature should not exceed 600 °C
YH ₂	Excellent stability at high temperatures Fine moderating ability Stronger corrosion resistance	Difficulty in high-purity processing Moderating ability slightly lower than ZrH ₂	High-temperature gas cooled reactors, molten salt reactors and other high-temperature stable reactor types; stable temperature can be maintained within 800 °C
Be	Strong resistance to radiation damage Excellent stability at high temperatures	High toxicity Brittleness Helium bubble induced cracking after irradiation	High-power fast neutron reactors; ensure safety due to its toxicity
BeO	Strong resistance to radiation damage Excellent stability at high temperatures	Toxicity (dust) More brittle than Be Difficulty in special-shape processing	Hot neutron reactor and high-temperature gas cooled reactor

置反应堆实验中采用 BeO 六方棒样件贯通燃料做慢化剂(图 11a),以及 2018 年所测试的以 BeO 作为反射层的 Kilopower 空间反应堆(图 11b)^[12]。4 种慢化材料优缺点以及各自适用场景对比如表 6 所示。

4.2.4 展望

尽管氧化铍高温性能优异,但小于 800 °C 的辐照温度下,由于形成简单的缺陷团簇,其密排六方晶格的各向异性尺寸变化较大,可能会导致微裂纹和显著的力学退化。理论上,600 °C 时,He 在晶界上形成,在 800 °C 以上则形成广义氦泡。目前还暂无明确数据来说明氧化铍的高温膨胀和机械完整性,这也是未来的一个研究方向。

氧化铍目前在反应堆上应用的经验较为有限,大部分仍停留于堆芯方案的概念设计阶段。国外已经进行了一些辐照性能测试,但数量较少。国内在氧化铍应用于核反应堆的研究尚处于起步阶段,主要集中于基本材料性能摸底及样品试制的环节。

铍由于其自身毒性以及延展性问题,若将其应用于微型核反应堆,面临着较大的挑战。因此,未来的研究势必将集中于铍的氧化物——氧化铍,探究并填补当前氧化铍在堆内应用经验以及辐照性能掌握上的不足,一旦这些问题得到解决,氧化铍可应用于微型核反应堆慢化剂,有望实现微型核反应堆的小型化与可移动性。

5 结 语

从慢化能力角度看,氢化锆具有最优的慢化能力,其低中子吸收截面也十分有利于中子经济性,可增强反应堆的燃料利用效率。其在高温下具有一定稳定性,但高温氢解离问题使得目前氢化锆更适用于温度不超过 600 °C 的中高温气冷堆或轻水堆堆型;从高温稳定性角度看,氢化铪高温下的稳定性更好,尽管其慢化能力略低于氢化锆,但其更适用于高温气冷堆、熔盐堆等高温稳定的堆型,然而其高纯均匀化加工目前仍存在一定难度;从无释氢角度来看,铍和氧化铍从本质上杜绝了氢的产生,并且根据现有的辐照数据看,具备一定的抗辐照损伤能力,但金属铍毒性过大,使用需注意防护安全,并且其在低温下易脆,在堆内运行时一旦受到外力冲击易致裂,且辐照后更易产生氦泡加速样件断裂。氧化铍材料尽管粉尘具有毒性,但生成块体后无粉尘吸入更利于毒性的控制,相比于金属铍无疑更适用于热中子反应堆和高温气冷堆。

本文以微型核反应堆关键材料——慢化剂为主要调研对象,从中子慢化剂原理入手,根据微型核反应堆特性以及材料的慢化能力,固态慢化剂如金属氢化物、氧化铍被认为是具有前景的慢化剂材料。继续调研分析表明,

金属氢化物——氢化锆尽管具备优异的抗腐蚀性能以及较高的氢密度,但高温下氢损失问题急需解决。氢化铪材料除了具备氢化物的固有特点,符合做核反应堆慢化剂材料的基本要求,且相比于氢化锆材料,尽管氢化铪的慢化能力略低于氢化锆,中子经济性不如氢化锆,但其在高温下的氢分压更低,更有利于实现高温气冷堆的应用,因此氢化铪的应用以及后续进一步优化研发将有望解决氢化物的高温氢损失问题,无疑是一类非常具有广阔前景的慢化材料。另一方面,铍及氧化铍材料在本质上解决了氢释放的问题,且相比于金属铍,氧化铍材料毒性更可控,辐照后形成导致样件变脆的有害氦泡理论上所需温度更高,故氧化铍材料更具备应用潜力,但目前在反应堆上应用的经验尚有限,主要处于堆芯方案的概念设计阶段,因此探究并解决氧化铍当前所缺数据以及问题,将有助于推动耐高温的高效中子固态慢化剂的发展。

参考文献 References

- [1] Tang Bo(汤 搏). *Nuclear Safety*(核安全)[J], 2024, 23(3): 1
- [2] Du Shuhong(堵树宏), Li Yonghua(李永华), Sun Tao(孙 涛) et al. *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2022, 43(4): 1
- [3] Gehin J. *Development and Demonstrations at Idaho National Laboratory*[R]. Idaho Falls: Idaho National Lab, 2021
- [4] Yilgor I, Sellers Z, Hartvigsen J et al. *Nuclear Technology*[J], 2024, 211(5): 905
- [5] Wang Zhihui(王智辉). *The Composition Design and Hydrogen Absorption Properties of Yttrium Zirconium Alloy* (钇锆合金氢化物的成分设计与吸氢性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology Beijing, 2021
- [6] Wang Ziyi(王子义). *Theoretical Foundation of Neutron Multiplication in Nuclear Reactors* (核反应堆中子倍增理论基础)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 1
- [7] Ren P, Xiao L, Cai Z et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2023, 52(4): 1267
- [8] Mueller W, Blackledge G. *Metal Hydrides*[M]. New York: Academic Press, 1968: 137
- [9] Wang Zhihui, Liu Fangchen, Guo Zhancheng et al. *International Journal of Energy Research*[J], 2021, 45(8): 11493
- [10] Cinbiz M, Taylor C, Luther E et al. *Nuclear Technology*[J], 2022, 209(S1): S136
- [11] Yan Youhua(阎有花), Zhou Shaoxiong(周少雄). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 1169
- [12] Snead L, Sprouster D, Cheng B et al. *Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2022, 10(1): 9
- [13] Nivedhitha K, Beena T, Banapurmath R et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 61(1): 1259
- [14] Bhuiya M, Kumar A, Kim K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 40(1): 2231
- [15] Vetrano J. *Nuclear Engineering & Design*[J], 1971, 14(3): 390
- [16] Hu X, Schappel D, Silva C. *Journal of Nuclear Materials*[J],

- 2020, 539(1): 152335
- [17] Shicprasad A. *Advanced Moderator Material Handbook*[M]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2020: 1
- [18] Cui Changxing(崔昌兴), Zhang Wen(张 文), Li Yanchao(李延超) *etal. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2021, 45(5):58
- [19] Peng Jiaqing(彭家庆). *Fabrication and Characterization of the Zr-Y Alloy Hydride Moderator*(含钇氢化锆慢化材料的制备及其性能研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016
- [20] Zuzek E, Abriata J, San-Martin A *et al. Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1990, 11(4): 385
- [21] Bai Wei(白 伟). *Study on the Mechanism of Phase Transformation Induced Crack in Zirconium Hydride*(氢化锆相变致裂纹机理研究)[D]. Beijing: Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, 2021
- [22] Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳), Zhong Xuekui(钟学奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1038
- [23] Li Shijiang(李世江), Yan Shufang(闫淑芳), Chen Weidong(陈伟东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 793
- [24] Zhao Z, Fernando H. *Environmental Fluid Mechanics*[J], 2007, 7(2): 121
- [25] Yoshioka S, Yoshioka K, Uno M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 293(5): 23
- [26] Yamanaka S, Yamada K, Kurosaki K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 294(1): 94
- [27] Su Zhuting(苏著亭), Yang Jicai(杨继材), Ke Guotu(柯国土). *Space Nuclear Power*(空间核动力)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2016: 242
- [28] Chen Weidong(陈伟东), Wang Lijun(王力军), Wang Jianwei(王健伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(11): 1970
- [29] Widargo R, Anghaie S. *American Institute of Physics*[J], 1999, 458(1): 1507
- [30] El-Genk M, Paramonov D, Marshall A. *American Institute of Physics*[J], 1994, 301(1): 1059
- [31] Gilles J, Hendl G, Herberg G *et al. Atomwirtsch Atomtech*[J], 1973, 18(2): 88
- [32] Lin Shenghuo(林生活), Luo Zhanglin(罗璋琳), Su Zhuting(苏著亭). *China Nuclear Science and Technology Report*(中国核科技报告)[J], 1999(S1): 2
- [33] Khatamian D, Manchester F. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1988, 9(3): 252
- [34] Peng Jiaqing, Wu Ming, Du Fu *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 531(1): 152035
- [35] Ito M, Matsunaga J, Setoyama D *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 344(1–3): 295
- [36] Ade B, Betzler B, Burns J *et al. Nuclear Science and Engineering*[J], 2022, 196(12): 1539
- [37] Houten R. *Nuclear Engineering & Design*[J], 1974, 31(3): 434
- [38] Setoyama D, Ito M, Matsunaga J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 394(1): 207
- [39] Shivprasad A, Vogel S, Mehta V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 850(1): 156303
- [40] Khanolkar A, Cinbiz M, Yu J *et al. Materials Today Communications*[J], 2023, 35(1): B105879
- [41] Hu X, Terrani K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 867(1): 158992
- [42] Trellue H, Taylor C, Luther E *et al. Nuclear Technology*[J], 2022, 209(S1): S123
- [43] See N, Cetiner S, Betzler B. *Nuclear Science and Engineering*[J], 2022, 196(12): 1476
- [44] Kane K, Hu X, Stack P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 556(1): 153166
- [45] Li Shurong(李树荣), Wang Dongxin(王东新), Luo Wen(罗 文) *et al. World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2024, 20(1): 54
- [46] Xu Demei(许德美), Li Feng(李 峰), Li Meisui(李美岁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2819
- [47] Xu Demei(许德美), Li Meisui(李美岁), Dai Yanming(代彦明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 2971
- [48] Moons F, Chaouadi R, Puzzolante J. *Fusion Engineering & Design*[J], 1998, 41(1): 187
- [49] Noda T, Fujita M, Araki H *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2002, 61(1): 711
- [50] Wang Quanku(王 圉 库). *Development & Innovation of Machinery & Electrical Products*(机电产品开发与创新)[J], 2012, 25(4): 3
- [51] Manly W. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14(1): 3
- [52] Li Wenfang(李文芳), Huang Xiaozhong(黄小忠), Yang Bingchu(杨兵初) *et al. Light Metal*(轻金属)[J], 2021, 2(4): 20
- [53] Collins C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 14(1): 69
- [54] Keilholtz G, Lee J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 11(3): 253
- [55] Quan Jun(全 俊). *Rare Metals & Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2012, 40(2): 15
- [56] Anderson J, Lantz E. *Nuclear Applications*[J], 1968, 5(6): 424
- [57] Snead L, Zinkle S. *American Institute of Physics*[J], 2005, 746(1): 768

Research Progress of High-Efficiency Solid-State Neutron Moderator Materials

Guan Jingyu, Shen Teng, Liu Guoming, He Kai, Jiang Xiaochuan, Qi Anzhou, Dong Hao
(China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China)

Abstract: High efficiency solid-state neutron moderator materials are crucial component in micro-nuclear reactor. The main function of neutron moderator is to reduce the energy of neutrons produced by fission to a range that sustains further fission. Meanwhile, moderator materials are also one of the core structural materials in reactors. The application of high-temperature-resistant and efficient neutron moderator can help promote the development of miniaturization and mobility of micro nuclear reactors. Starting from the principle of moderators, several promising high-temperature resistant and efficient neutron moderators were summarized. The development prospects for different moderators were discussed, providing valuable guidance for subsequent researches and applications.

Key words: moderator; micro-nuclear reactor; metal hydride; beryllium oxide

Corresponding author: Guan Jingyu, Ph. D., Senior Engineer, China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, P. R. China, Tel: 0086-10-88573621, E-mail: guanjingyu1120@163.com