



第二届和平利用原子能国际会议文献

核燃料和废物处理

6

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编

科学出版社出版

核燃料和废物处理(6)

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962 年 2 月第 一 版

书号: 2466 字数: 137,000

1962 年 2 月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001—4,600

印张: 6 1/2

定价: 0.82 元

目 录

P/27	某些低合金鈾合金中相变的特点.....	1
P/49	鈾及其合金的高温特性.....	16
P/789	鉛-鈾-氫三元合金的制备及其特性.....	37
P/1855	鈾的金相研究.....	45
P/2099	U_3O_8 结构的确定	56
P/2182	苏联第一个原子能发电站照射后的释热元件重新处理的若干特点.....	69
P/2191	鈾的組織及性質对鈾在輻照下的行为的影响.....	73
P/2206	在醚萃取过程中裂片元素的分配.....	84
P/2253	用干法回收被照射过的鈾.....	90
P/2490	UO_2 - ZrO_2 与 ThO_2 - ZrO_2 系状态图.....	97

某些低合金鈾合金中相变的特点*

M. D. 傑普森 R. B. 凱荷 R. W. 尼科尔斯

G. F. 斯萊特瑞**

金属鈾燃料在輻射下的行为在一系列的报告中詳細地討論过了^[1]。这些报告中指出三个重要的效应：1) 各向异性生长,或发生表面粗糙不平；2) 在輻射下的蠕变及引起垂直安放的释热元件畸变的热蠕变；3) 惰性气体的扩散及肿胀。

所有这三个效应虽然程度不同但都是結構敏感的,然而把它們的影响減至最小的这种尝试对燃料結構的要求是相矛盾的。

产生的粗糙不平显著地取决于晶粒度。比如具有細小取向无序的結構的鈾做成的制件形状畸变最小,而当粗晶粒結構时抗蠕变性增加。

因此,測量及检查晶粒大小具有首要的意义,这就必須研究所有可能做核燃料用的合金中相变动力学及其特点。

个别相的顆粒形状及分布可以对蠕变及肿胀有很大影响。如果为了反应堆經濟地工作需要在整个時間内都保持一定性能,那么就應該既保証这些相的稳定性,又保証晶粒度的稳定性。

在研究高抗蠕变性合金^[2]的同时順便也在几年之内积累了一系列以工业用鈾为基础的二元及更复杂的合金的結構及热处理的数据。因为具有大俘获热中子橫截面的合金加入剂的含量是有限的,所有这些合金都适用做热反应堆的燃料。合金加入剂的总量通常不超过1原子%,且由于还缺乏在这个区域的相图的詳細数据,所以必需进行研究。必需或是确定許多在合金化时所得的及原来金属中存在的相,或是拟訂出能区别这些相与它們的分布很相似的杂质相的方法。

本报告是含有一种或数种下列金属：如鋁、鉻、鉄、鉬、鈮、硅、鈦、鈳及鈾的低合金鈾合金金相及膨胀分析所得結果的綜合。

工 业 純 鈾

确定杂质相 在本研究中所用的工业純鈾是用鎂热还原四氟化鈾制成,随后把鈾錠再熔一次并鑄成25毫米左右的棒。金属中典型的杂质含量如下(重量百分数)：

* 第二届和平利用原子能国际會議文献, A/CONE. 15/P/27, 1958年6月。

** 某些鈾合金稀释的变化状态(第27号报告,英国)。M. D. Jepson, R. B. Kehoe, R. W. Nichols, G. F. Slattery (美国原子能当局,工业組織)。

C	O	W	H	Fe	Al	Si	Cr	Mn
0.07	0.0015	0.002	0.0002	0.01	0.004	0.002	0.005	0.0015

属于通常鈾中所含的夹杂物有：碳化物、氧化物及氮化物，还有各种金属間的化合物，常呈网状。鈾結構独具的这些特点可以在磨片中用显微镜观察到，磨片是在磨粉紙上制成并在“selvyt”砂輪上以氧化铝或金鋼石糊抛光，然后在下列成分的溶液中电解抛光： H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COH 及 H_2O 比例 1:1:2:1。

鈾的碳化物夹杂为具有清晰稜角的单个顆粒状，可以看成是立方体（图 1）。在 50% HNO_3 溶液中浸蝕可以引起这些立方体变黑。X-綫結構分析检查也証实了立方体結構的假定，但并不排除其中 UO 及 UN 溶解的可能性。存在的碳的数量大大超过固态鈾中的溶解度极限，因此热处理对立方体沒有影响。

在鈾中也可以观察到复杂的立方体（图 2），其中有：碳化鈾、氧化鈾及可能有氮化鈾，它們乃是晶形化合物。

一氧化鈾呈橢圓形的容易抛光的夹杂物存在，其边缘略受侵蝕，但在硝酸中沒有被着色（参閱图 1）。一氮化鈾只有在个别情况下能观察到，呈亮灰色圍繞着夹渣分布，硝酸既不能侵蝕也不能使一氮化物着色。然而，在电解浸蝕时，在 10% 的铬酸水溶液中能够得到边缘略受侵蝕的一氮化物夹杂。

二氧化鈾夹杂极少見到（图 3），通常二氧化物呈表面污染物状存在。抛光以后二氧化鈾是紫色，在偏光下观察則为淡紅的干扰色。在个别情况下可以看到“絮状”夹杂物。它們可以是因有氢化鈾的存在而引起，并且是針状的暗顆粒，周围是棕色条紋（图 4）。

网状結構的存在（图 5）是由鋁、鉄及硅夹杂引起的。在淬火的鑄态材料中，杂质沿晶粒边界呈单个的析出物，但是在退火之后形成共析結構。“网”可以在一般的抛光之后观察到，但是用浸蝕法可以最清楚地显示出来。 UAl_3 相在电解浸蝕（用 2% 的檸檬酸及 0.5% 的硝酸混合物在 6 伏特电压时浸蝕 40 秒）之后可以观察到。 U_6Fe 用浸入等体积的硝酸及醋酸組成的浸蝕剂經 10—15 分钟可以最清楚地显出。

晶粒結構 鈾晶粒的結構最好是在阳极浸蝕（在 12 克 CrO_3 ，200 毫升 H_3PO_4 及 50 毫升 H_2O 溶液中以增加晶粒反差）之后在偏光中显示出来。鑄态鈾的結構不固定，由达数毫米直径的晶粒組成。用微电子束做工业純鈾的 X-綫研究表明^[1]：通常在显微镜下观察的大晶粒，一般都分裂成 1—10 微米的亚晶粒，它們的取向只差几度。退火对这种亚結構沒有影响，可以用显微镜看到它（图 6）。在用电解法和电子轰击加热炉熔炼得到的含杂质总量少于百万分之 100 的更高純度的鈾中，退火之后沒有看到这种細的亚結構，而它的大晶粒的尺寸，也就是在取向完全不同的晶粒間的距离为 50 微米。

工业純鈾特有的粗大晶粒必需細磨。实践表明：当晶粒度减小到 0.3 毫米以下时表面粗糙实际上便已消失，即粗糙度减小到具有一般晶粒的金属表面粗糙度的 1/10 以下。下面几节里用“滿意細磨”这个术语来描述这种晶粒尺寸减小。



图1. 椭圆形的UO夹杂(亮的)及UC的立方体(黑色).
浸蚀剂—50%硝酸.($\times 400$)

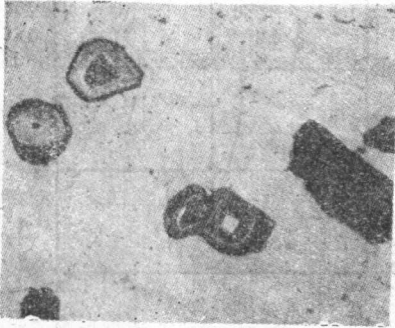


图2. 复杂的UC立方体带有氧化物及氮化物. 浸蚀剂—50% HNO_3 . ($\times 400$)

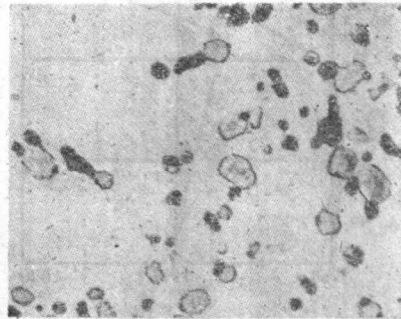


图3. UO_2 (暗)及UO(亮)夹杂. 未浸蚀.
($\times 400$)

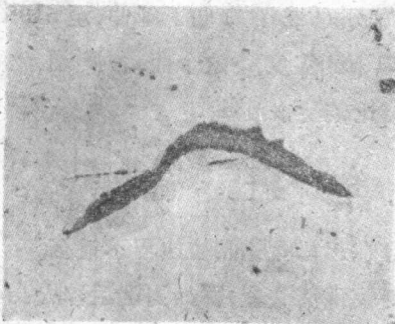


图4. “聚状”夹杂, 大约是氢化铀.
($\times 400$)

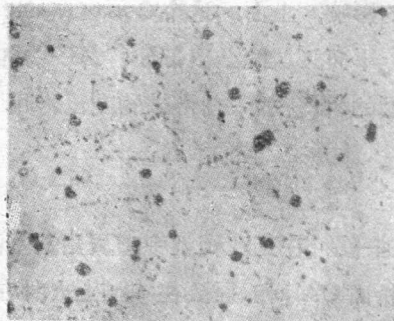
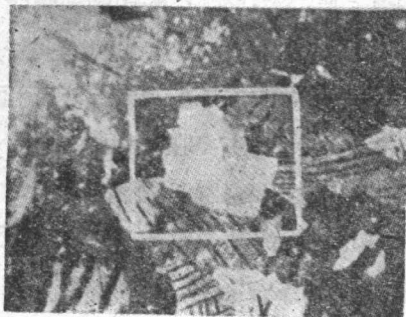
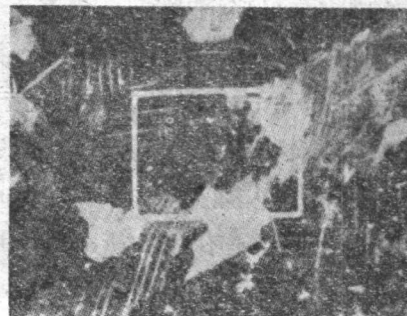


图5. 典型的有网状的铀的结构. 在硝酸及柠檬酸混合物中电解浸蚀之后.
($\times 400$)



(a)



(b)

图6. 铀的大晶粒
a——典型的, b——具有亚结构的典型晶粒, 试样旋转后观察到的, 偏极光下摄制. ($\times 220$)

自 β 及 γ 区淬火法热处理可以仅使这种铀的很薄的表面层或是使具有很细的横截面的试样结构细磨。

相变特点 相变所需时间与温度间的关系曲线根据长 25.4 直径 3.175 毫米的试样膨胀分析数据做出的, 在所有情况下试样预先在 720°C 保温 30 分钟, 然后在铅浴中淬火以便进行等温相变。试样在 5 秒钟左右的时间内便获得铅浴的温度。

在图 7 上所举出的高纯度铀相变时间与温度间的关系曲线具有一个 C 形区。工业纯铀的相应曲线具有两个 C 形区 (图 8), 而上面的一个不大, 显然它反映了加入其中的附加

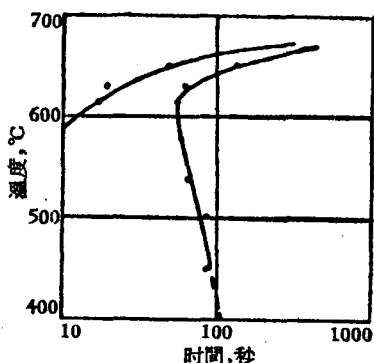


图 7. 高纯度铀等温相变曲线

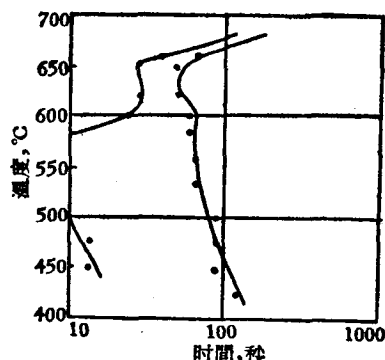


图 8. 工业纯铀等温相变曲线

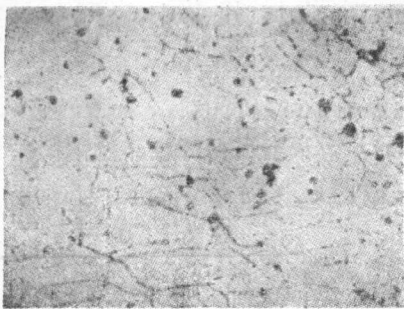
杂质的影响。上面的这个 C 形区在 640°C 具有凸出部分 (“鼻子”) 向下延伸, 至 610°C 时断开。下面区域的凸出部分 (“鼻子”) 相当于 570°C 以下的温度。这个曲线对于工业纯铀是典型的, 合金加入剂带来的变化将用它与标准曲线比较法来叙述。

二 元 合 金

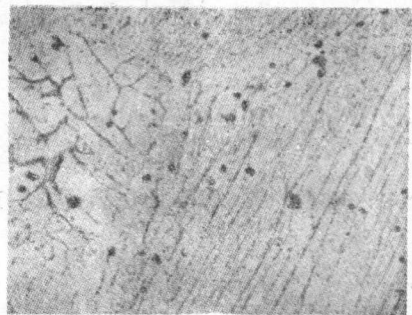
铀-铝 在工业纯铀中杂质铝是呈断续的网状存在, 与 α 相晶粒边界不重合。为了完全析出 UAl_2 相, 需要在 γ 相退火并在炉中冷却; 更快地热处理, 譬如浇铸后淬火会引起 UAl_2 不完全析出。在 γ 相退过火的试样中, 析出的网状 UAl_2 的数量及铝的含量之间是较一致的 (图 9, a、b、c)。

平衡图的一般形状以前已经发表过了。关于达 1.5 原子% Al 的平衡图的铀角的更详细报导已经在以工业纯铀为基的合金上得到 (图 10)。在 1.4 原子% Al 时发生共析反应 (γ -铀 $\rightarrow$ β -铀 + UAl_2)。铝在 β 铀中最大的溶解度约为 1 原子% (在 750°C)。 β 相中共析分解的证明尚不存在, 而铝在 α 铀中的溶解度小于 0.08 原子%。在 γ 相退火随后在水中淬火可保持铝在溶液中。以后在 550°C 在 α 相中退火会引起铝呈细弥散状析出, 这与铸态的网状结构完全不同。析出物产生在 α 铀大晶粒的内部及周围, 也能描绘出亚晶粒的轮廓。

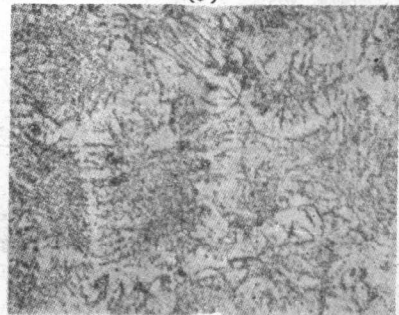
自 γ 区淬火可以引起晶粒比自 β 区淬火更强烈地细磨, 在实际上因为铀中含铝较高会发生裂纹, 故不利用这种淬火。用反摄影法得的 X 射线谱表明在淬火之后点阵畸变了, 并且



(a)



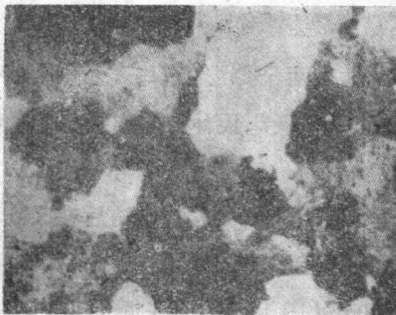
(b)



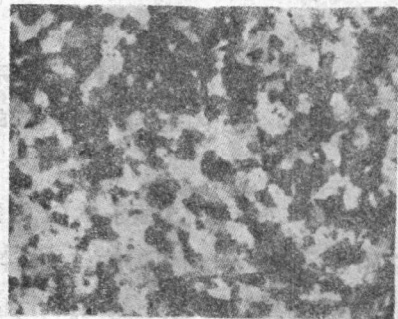
(c)

图 9. 铈合金

a——含 0.65 原子%Al; b——铈与 0.83 原子%Al 的合金; c——铈与 1 原子% Al 的合金. 合金在 γ -相退过火,并在炉中冷却. ($\times 185$)



(a)

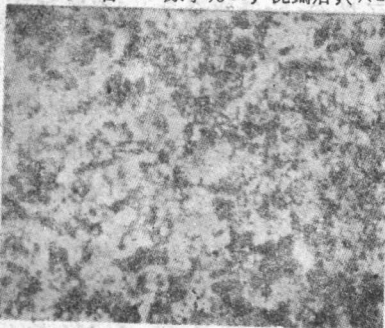


(b)

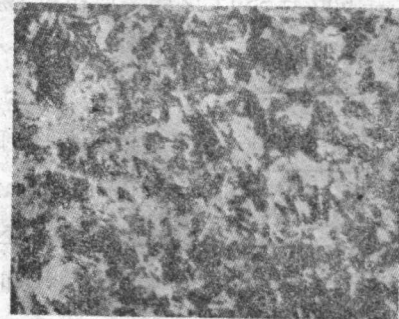
图 12.

铈 合 金

a——含 0.5 原子%Cr, 浇铸后, ($\times 25$); b——在 550°C 等温相变之后, 等轴结构. ($\times 25$)



(a)



(b)

图 13. 含 0.5 原子%Cr 的铈合金

a——针状结构 ($\times 75$); b——在 550°C 相变并在 500°C 保温 12 小时之后, 合金在硝酸与柠檬酸的混合液中浸蚀.

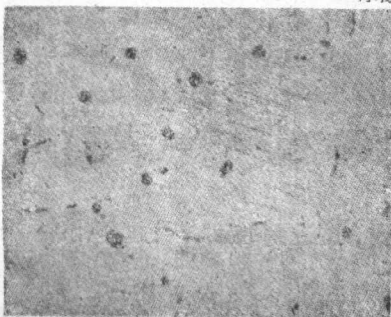


图 14. 含 0.5 原子% Cr 的铈合金在 500°C 相变之后, 可见到弯曲的晶界.

R18M 67/04

为了完成析出过程必需在 550°C 在 α 相退火 15 小时。淬火后所得的細晶粒结构在 550°C 以下退火时是稳定的,而且在晶界上析出能阻碍晶粒长大,因而可以促进这种作用。

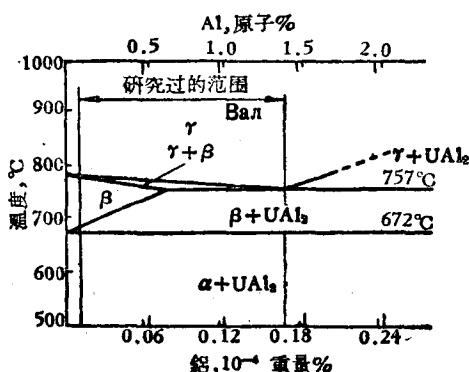


图 10. 铀-铝系的初步平衡图
(到 0.16 重量% Al)

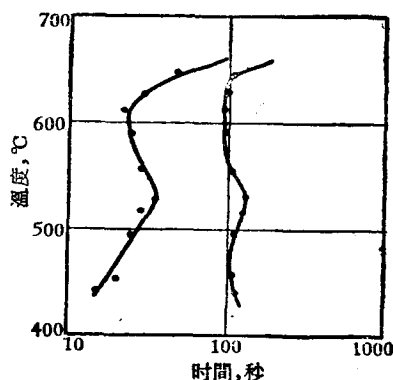


图 11. 铀与 0.5 原子% Al 合金
等温相变图

含 0.5 原子% Al 的合金的等温相变图 (图 11) 具有两个 C 形区,与工业純铀一样;但是上部区域的温度范围較寬,在更低的温度則开始有滑移 (馬氏体) 型相变,且孕育期增长。

铀-铬 在含有 0.5 原子% Cr 的铀合金中晶粒可能用在 β 区加热随后在 550°C 等温相变的方法細磨,此时可得均匀的等軸结构,晶粒度不超过 0.15—0.2 毫米 (图 12, a, b)。降低相变的温度可以减小晶粒尺寸,但其边界是断开的 (图 13, a),而在低于 500°C 的温度,則产生針状结构 (图 13, b)。

在 500 及 550°C 之間等温相变之后,含 0.5 原子% Cr 的铀合金是单相的,但不具有平衡的结构,因为在 550°C 重复退火 12 小时会有未知的杂质相沿晶界析出 (图 14)。

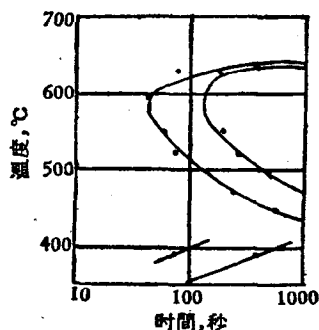


图 15. 含 0.5 原子% Cr 的铀
合金等温相变曲线

含 0.5 原子% Cr 的铀合金的相变时间与温度間的关系曲线 (图 15) 是由两个 C 形区組成,它們之間有很清晰的間隔。上面区域的“鼻子”在 575°C,它略高于細化晶粒的等温相变最适宜温度。

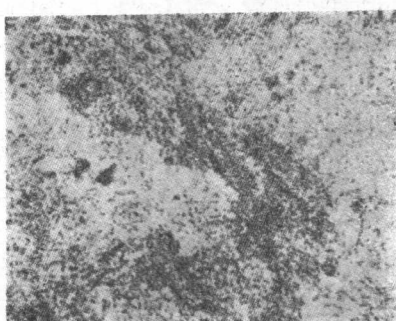
和工业純铀相比,在这种情况下可达到 β 相显著地稳定化。这种稳定化是如此之強,以致于在水中淬火时在低温便可以发生相变,在这种温度 β 相是脆的,因而引起急剧的开裂。

铀-铁 铀-铁系平衡图的铀角用工业純铀在 1 原子% 以下的范围内重新詳細考察过 (图 16)。发现了铁在 β 铀中的最大溶解度大約等于 0.5 原子%;且在 0.2 原子% Fe 时,固溶体发生共析分解成为 U_6Fe 及 α 铀。铁在 α 铀中的溶解度太小了以致于不能测中。

自 750°C 在水中淬火可以达到晶粒很好地細磨,但过剩的铁会引起 β 相保持下来,并

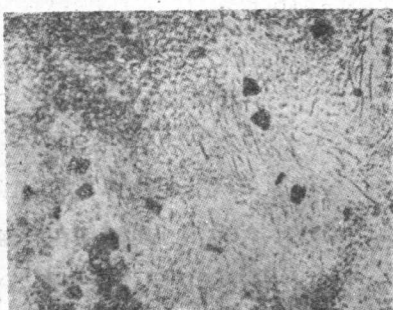


(a)



(b)

图 18. 含 0.5 原子% Mo 的铀合金
a——自 720°C 淬火于水中； b——在 550°C 退火 1 小时，合金经过了浸蚀。(×400)

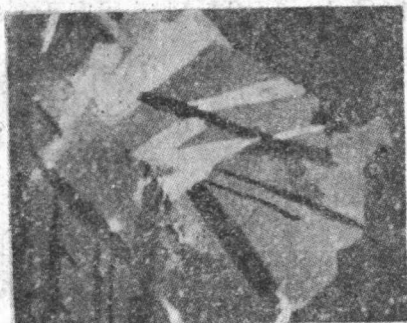


(a)



(b)

图 19. 含 0.5 原子% Mo 的铀合金
a——在 600°C 等温相变之后； b——在 550°C 等温相变之后，合金经过了浸蚀。(×400)



(a)



(b)



(c)

图 20. 室温时 U—Mo 合金 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变
a——淬火后 20 小时； b——淬火后 24 小时； c—— β 相晶粒完全转变。(×110)

且在晶界上形成粗粒析出 U_3Fe 的同时产生淬火裂纹。在铁含量更低时,它可以保持在溶液中,但是在以后退火时呈细的弥散状析出。

相变(图 17)的研究表明,加入 0.25 原子% Fe 的影响反映在增大相变前孕育期上,而且阻碍着滑移相变。上部 C 形区的温度范围与工业纯铀相同。

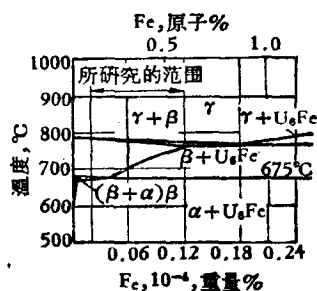


图 16. 铀-铁(达 0.12 重量%Fe)系的初步平衡图

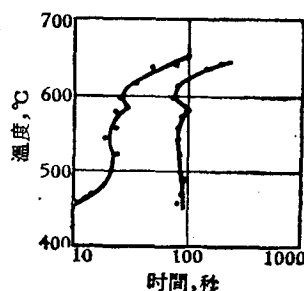


图 17. 含 0.25 原子%Fe 的铀合金等温相变曲线

铀-钼 加入 0.5 原子% Mo 不能促使热处理时晶粒细磨,只有在试样具有细的横截面的区域才能以自 β 相淬火的方法达到晶粒细磨。含钼丰富的相可以溶解在 β 铀中,且淬火于水中可以完全保持这种相成溶液状(图 18, a)。以后在 α 区退火会引起该相呈细弥散状析出(图 18, b)。

如果在 550°C 以上发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相的等温相变,那末在 β 相以形成晶核及扩散的方法分解成多边形 α 铀晶粒同时还发生明显的层状结构(图 19, a)。随着相变温度下降,这种层状共析体细磨(图 19, b)。当温度更低时,相变的滑移机构发生作用,自发生过 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的过饱和的 α 相固溶体中析出次生相。

加入 0.5 原子% Mo 对 β 相铀的稳定化作用是极微小的,因为自 β 区淬火于水中会引起 β 相仅在沿试样边缘处出现。这个被保持相的相变在室温时以滑移机构进行, α 铀晶

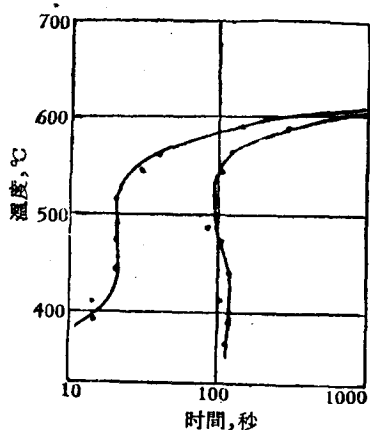


图 21. 含 0.5 原子%Mo 的铀合金等温相变曲线

体沿着 β 相晶粒内部一定的方向呈层状及针状生长,并形成具有规则的 α 相结构的小晶块(图 20, a, b, c)。

对于铀-钼系平衡图的铀角曾作过初步的研究。用电弧熔炼法制出一系列的工业纯铀与钼酸盐的合金,它们的结构在热处理之后曾用金相法研究过。研究的结果表明钼在 β 铀中的溶解度在 750°C 时在 0.1 到 0.2% 之间,在 700°C 时在 0.2 到 0.3% 之间。在 α 铀中的溶解度在 625°C 及 600°C 时小于 0.1%。在以前公布的平衡图^[6,7]中所列举的结果与舍列尔、鲁及沃根的数据^[7]比较一致。

对于含 0.5 原子% Mo 的合金的膨胀计研究(图 21)表明:相当于形成晶核及扩散相变机构的上部 C 形

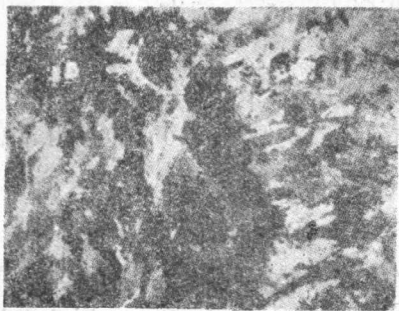


图 23. 含 1 原子% V 的钍合金, 电解浸蚀.
($\times 26$)

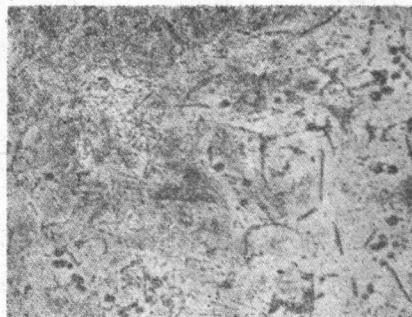


图 24. 含 1 原子% V 的钍合金, 自 900°C
慢冷却, 电解浸蚀. ($\times 225$)

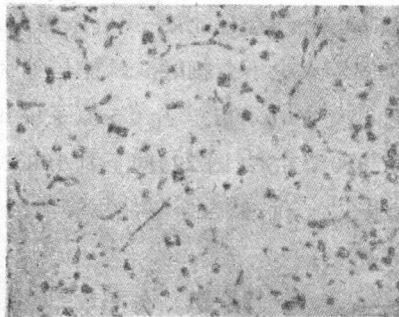
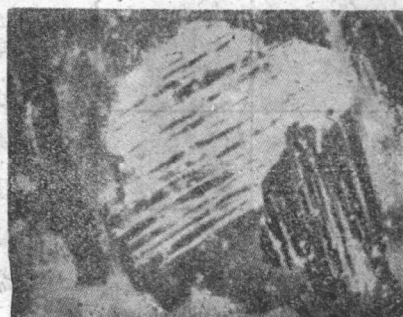


图 27. 含 0.5 原子% Cr 及 0.85 原子% Fe 的钍合金, 在 500°C
相变之后, 在硝酸及柠檬酸混合液中浸蚀. ($\times 300$)



(a)



(b)



(c)

图 29. 含有小量硅及铁加入剂的钍的等温相变

a ——在 280°C 保温 5 分钟之后, α 相沿着一个基本方向形成 ($\times 185$); b ——在 280°C 保温 10 分钟之后, 相变几乎完全停止; c ——在 280°C 保温 25 分钟之后, 相变停止

区比鈾的移向温度更低得多,且延伸至 450°C,而它的上端渐近于 620°C,这与金相研究是一致的。在此时 β 相稳定化的趋势是不显著的。

鈾-鈮 含鈮小于 1 原子%的合金不能用热处理法細磨。当含 1 原子% Nb 时自 γ 区淬火可得到一些晶粒細磨,但是同时发生表面裂紋。在 450—550°C 范围内等温相变不能使鑄态金属晶粒細磨,但加入鉍可以細磨。

鈾-硅 加入少量硅可以促使鈾在自 β 区于水中淬火时晶粒細磨。硅含量增加到 0.8 原子%則使 β 区強烈地稳定化,比加入等当量的鉄較大。自 γ 区淬火会引起試样开裂,这是由于 β 相強烈地稳定化所引起的。如果硅及鉄共同存在,可以近似地认为这二者的稳定作用是相加的。

鈾-鈦 含到 1 原子% Ti 的鈾-鈦合金比鈾-鈮合金对热处理是較不敏感的,因为含 1 原子% Ti 的合金甚至自 γ 区淬火也不会細磨。鈦能与鈾中的碳反应,改变合金成分及碳化物的形状,但不会严重地改变它的分布。含 0.5 原子% Ti 的合金的等温相变曲綫具有很寬的上部 C 形区,它通过 670°C 左右(图 22)向下到 500°C 下部区域的开端,在整个这个温度范围内孕育期的改变很少。鈾-鈦合金不能用等温热处理法細磨晶粒,和鈾-鈮合金一样,只能用加入鉍的方法細磨。

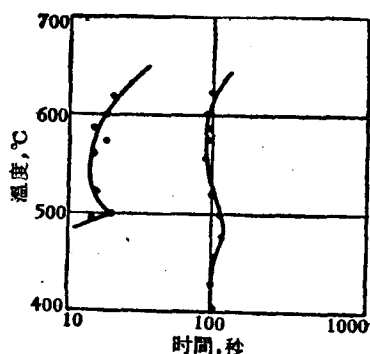


图 22. 含 0.5 原子%Ti 的鈾合金等温相变曲綫

鈾-鈳 在文章^[8]中所列举的鈾-鈳系平衡图是很简单的共晶型的,沒有中間相。

γ 及 β 鈾的固溶体按共析反应分解,形成相应的鈾相及富含鈳的固溶体。以前曾找出鈳在 γ 、 β 及 α 鈾中的最大溶解度相应地为 10、2 及 1 原子%。然而,我們以工业純鈾为基础的合金做金相研究,結果不能不設想上述在 β 及 α 相中的溶解度值太高了,根据这个研究认为在 730°C 鈳在 β 鈾中的溶解度小于 0.54 原子%,在 α 鈾中更小得多。

以工业純鈾为基础的鈾-鈳合金的晶粒可以用标准的热处理細磨,这一点已有确凿的証明。含 1 原子% V 的合金可以用 γ -淬火的方法細磨,而不能用 β 淬火;某些合金在 γ 淬火时能保持 β 相。在室温或接近室温发生相变并形成不平衡的針状結構(图 23),这种結構在制造金相磨片时常产生,此种情况即显示出了保持 β 相的能力。如果在此时能以避免裂紋形成的話,含 0.5 原子% V 的鈾合金最好是用在接近 500°C 等温相变的方法細磨。快速的感应加热及自 γ 及 β 区在水流中淬火从得到細晶粒的观点上来說是比一般的退火及在水浴中淬火更有效的。很可能这是由于在短時間退火时高温相晶粒生长較少。在含 1 原子% V 的合金中可以得到一有趣的效应:自 γ 区緩慢冷却可以导致自 β 相形成粗晶粒的具有其他針状相的共析結構(图 24)。重复热处理不能再得到相似的針状結構。在含 2 原子% V 的合金中也观察到相似的結構。利用在一角度下摄下的試片 X 綫譜及粉末摄譜来試图証明这个結構是相同的,但未成功。可以

假定这些針状結構是富于钒的固溶体;如果这是正确的,則它們的产生应取决于在 $\gamma \rightarrow \beta$ 相变温度范围内的特殊冷却条件。显然,这些条件是只有在第一次热处理时才能滿足,而在以后則不能。含 2 原子% V 合金的細晶粒結構可以用硬模浇鑄的方法得到,这也是很特別的。

含 2 原子% V 的合金相变時間与温度关系曲綫 (图 25) 的上部間隔通过比鈾的相似間隔低 70°C 的地方,且下部間隔的开始处是与 540°C 左右的温度相当。它也具有那种独具的特色:即在 500°C 以下孕育期不变化,大約为 23 秒。

鈾-鋳 含鋳 2 原子% 以下的合金在从 γ 及 β 区淬火时可以很好地細磨。鋳与鈾相似,趋向于在鈾中形成碳化物,甚至于在那些低合金中,通常浇鑄及在 β 区热处理不能細磨碳化物析出,但是可能在 γ 相高温区热处理会导致更細的彌散度。

复 杂 合 金

鈾-鉬-鉻 加入鉬可以提高工业純鈾的抗蠕变性,但二元合金不能用热处理法細磨。因为鉻可以很好地稳定 β 相,所以可以用它做促进細磨晶粒的加入剂。对于三元合金來說,需要等温处理,因为在水中淬火会引起材料开裂。

在 500°C 以上时形成多边形的 α 鈾晶粒,而針状結構是用在 500 及 450°C 之間相变的方法产生的。在可以更强烈地稳定化的合金中,例如含有 0.375 原子% Mo 及 0.375 原子% Cr 的合金中,在以 3°C/分鐘的速度从相当于 β 或 γ 区的温度連續冷却之后可以达到細磨的作用。在 600°C 退火 24 小时不能看出晶粒长大。

第二相完全溶解在 β 相中。含 0.375 原子% Mo 的二元合金的結構在 500°C 以上相变以后完全是共析型的,且在加入达 0.375 原子% Cr 以后也不改变。

曾經得出可以描述 0.125% Mo 及 0.125% Cr、0.125% Mo 及 0.375% Cr 与 0.5% Mo 及 0.5% Cr 的合金相变時間与温度关系的曲綫,此时似乎随着自一个合金过渡到另一合金曲綫的变化愈来愈大。

相当于曲綫的上 C 形区“鼻子”的温度保持不变,但是孕育期增长了:自 25 秒增到 250 秒。增加合金加入剂的含量可以使两区之間の間隔展寬,并且显著地增长相应温度的孕育期。这些在图 26, a, b, c 中可看到。

含有小量合金加入剂的合金开始相变前的孕育期大大超过含 0.5 原子% Cr 及 0.5 原子% Mo 的两个二元合金的相应孕育期的总和。

鈾-鉻-鉄 做为杂质存在的鉄可以使含 0.5 原子% Cr 的鈾合金在給定的等温相变温度时增大晶粒度,而同时降低針状結構形成的温度。而当鉄含量增加到 0.34 原子% 时,晶粒度更大了;可是再增加鉄含量到 0.85 原子% 时几乎不影响晶粒大小。加入鉄可

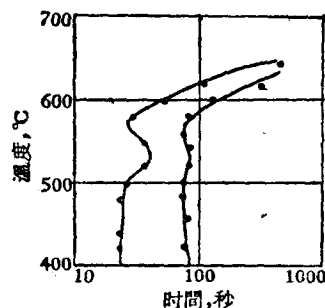


图 25. 含 2 原子% V 的鈾等温相变曲綫

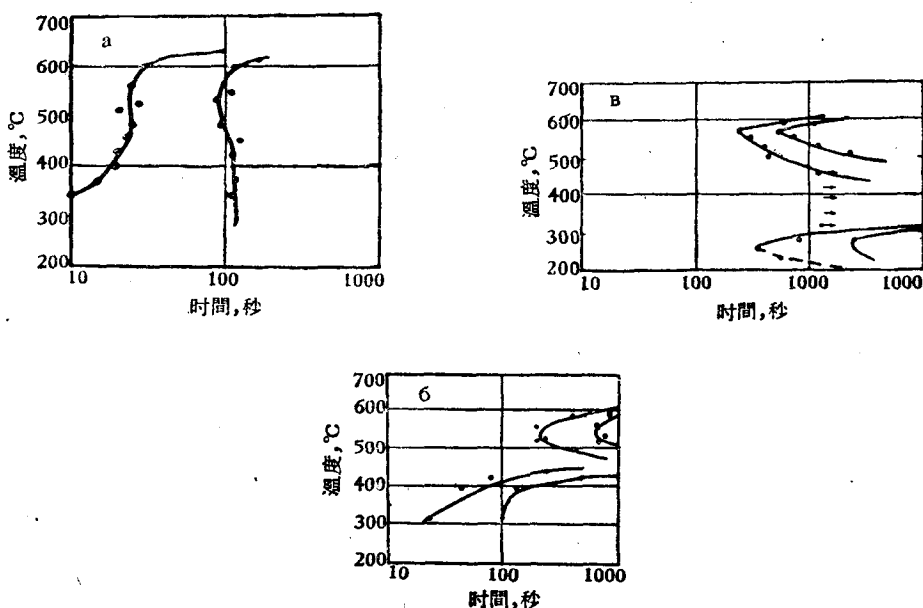


图 26. 鈾合金等温相变曲线

a ——含 0.125 原子% Mo 及 0.125 原子% Cr; b ——含 0.125 原子% Mo 及 0.375 原子% Cr;

c ——含 0.5 原子% Mo 及 0.5 原子% Cr

以引起形成一种相,它是在含 0.5 原子% Cr 的二元鈾合金中經 500°C 等温相变之后所不存在的(图 27)。

加入 0.2 原子% Fe 至含有 0.5 原子% Cr 的鈾合金中可以引起孕育期通常下降到原有的 1/5。相当于上 C 形区“鼻子”以及曲线中间部分折断的温度下降 50°C (图 28)。

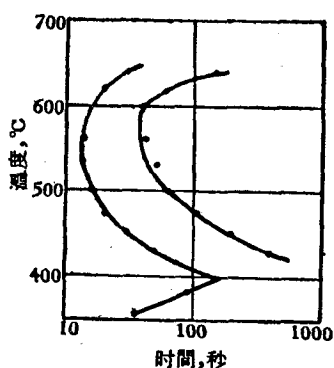


图 28. 含 0.5 原子% Cr 及 0.2 原子% Fe 的鈾等温相变曲线

鈾-鋁-鋁 在含 0.5 原子% Cr 的鈾合金中鋁对晶粒大小的影响很弱。比如,含 0.2% Al 的合金在热处理之后晶粒大小与二元合金相同。

鈾-鋁-鉄 鉄的存在可以加强由于鋁的存在引起的 β 相微小稳定化作用,且总的效应超过根据简单相加的计算值。加入少量鉄对于含 0.5 原子% Mo 的鈾合金在相变之后所产生的结构没有影响,这种结构显然是和以前一样仍是共析型的。含 0.5 原子% Mo 及 0.875 原子% Fe 的合金的次生相可以完全溶解在 β -鈾中,并且以淬火的方法可以保持在溶液中。

鈾-硅-鉄 在含有少量鉄及硅加入剂的合金中,在 β 处理之后看到在 280°C 即有相变,它显然是以滑移机构进行的;在某些晶粒中,滑移仅是沿着一个基本的方向进行。所得到的 α -鈾晶粒在形状及尺寸上与 β -鈾母体晶粒相似(图 29)。由于相变温度不同,滑移可能沿着一个,或是数个方向进行。当以一个方向滑移相变时,由于合金化或缩短热

处理时间(热处理温度相当于 β 相存在区的下部范围的温度)等方法限制 β 相的晶粒大小可以促使 α -铈最终的晶粒度减小。

討 論

在討論上节所总结出来的数据时不能设想从可否利用这些数据进行设计改良的释热元件的观点出发来研究它们,也不能设想研究它们对于铈性能的影响。研究晶粒细磨实验结果整个说来是为了确定合金化对铈结构的影响的一般规律性。

已经令人信服地表明^[9],在纯铈中有滑移相变机构发生。“滑移机构”这个名词应理解为: α 相的子晶粒的生成是以引起各点阵面共同运动的滑移方式进行的,由于这种运动的结果,在母晶粒及子晶粒的取向之间产生一定的关系。所生成的晶核可能或是以继续滑移、或是以扩散的方式、或是由于这两个过程共同作用而长大。可以预料在低温时,过程仅是依滑移方式进行。

大家都知道,杂质原子的存在使得沿各平面的同时滑移显著地困难了,因此,正如本文所揭示的,滑移机构的作用在加入较少的加入剂时受到强烈的延误这是毫不足为奇的,可是外来原子的浓度低几乎不影响扩散速度;并且可以预期,随着合金加入剂的含量增多扩散相变的作用愈来愈大,而以滑移机构为基础的相变的影响愈来愈小。

怀特^[10]对一系列铬合金的研究以及该项研究都表明了:由两个C形区组成的等温相变曲线的下C形区可以与纯铈的C形曲线等同起来,即是相应于滑移法相变。上部区域具有众所周知的由形成晶核及扩散过程所决定的形状,这点可以由在上部线段温度时发生相变的结果产生平衡晶粒的结构证明。C形曲线在两个因素的作用下产生:即形成晶核(其数量随温度下降而增多)及扩散(起的作用随温度上升而增大)。曲线的最下部分相应于混合针状-等轴结构,这可以做为下列观点的证明:根据这个观点,达到亚显微成长度的晶核是在滑移过程中发生的。在更高的温度,由于生成晶核的速度大及它们靠着扩散生长很慢,所以产生大量细的等轴晶粒。

所有研究过的合金加入剂都具有降低任意冷却速度时的相变温度的趋势和减低相变速度的趋势,然而它们在这方面的效果差别很大;例如,铬有很显著的影响,而加入同样数量的钼几乎不引起任何变化。从研究相图可以做出某些总结:在相变时显著改变溶解度的那些元素如:铁、铬、硅等的影响比起象钼、铌等这些局部溶解于低温相中的元素大得多。

可是根据这些,目前尚不能确定任何定量的关系。

如果加入剂对铈点阵的影响是并不能太强烈地阻碍滑移,那末在滑移温度范围及形成晶核及扩散的温度范围之间就不会有明显分界了。在这种情况下,在低于上C形区的“鼻子”处的温度范围内相变时,是不可能得到等轴的细晶粒结构的,因为晶粒长大会依靠滑移过程而部分地进行。

由此,得出下列结论:如果在等温相变图上在两个C形区之间有相当大的间隔,那末

正如上面所討論的,在略低于上区“鼻子”处温度的相变会导致等軸的細晶粒結構。

自高温相区淬火达到滿意地細磨,这无疑的不只是因晶核扩散长大所致。可以从下面得到証明:在所得的結構中发现很不圓滑的晶界,这种晶界在用品核扩散长大法細磨所得到的合金中是没有的。把含 1 原子% V 的鈰合金 γ 淬火之后(参閱图 23)的显微結構及含 0.5 原子% Cr 的鈰合金經受过等温热处理后的显微結構(参閱图 12,6)做一对比,对这一点看得就特別清楚了。晶粒細化的原因显然是由于形成了大量的晶核,因此它們当中的每一个晶核只能长大得不多、結構中有很強的应力,因此在退火时,除去松弛应力之外,还发生少量扩散,这扩散引起晶粒“变圓”。高純度鈰退火的时候会发生再結晶,并出現等軸結構。如果相变是同时以“滑移机构”及扩散法产生的,那末系統立刻就过渡到无应力状态,且晶粒边界就不会变圓滑了。为了要使 β 淬火产生滿意的晶粒細磨,則降低一些 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的温度起着重要作用;在較高的温度相变时,甚至是在进行滑移的范围之内,也不会产生滿意的結果。相变时间与温度間关系曲綫以及进行淬火的結果都証明这个观点正确,虽然較短得多的相变时间是更适宜于 β 淬火的条件的。可以設想,如果等温相变曲綫表示在 400°C 左右时相变不能在 10 秒鐘內开始,那末 β 淬火可以得到預期的效果。但是如果相变延迟到在接近室温才发生,那末这时就可能产生更粗大的晶粒,且通常都产生淬火裂紋(例如:在含 0.5 原子% Mo 及 0.5 原子% Cr 的鈰合金中)(参閱图 26,6)。裂紋的发生是由于在 α 鈰及 β 鈰較脆的温度发生相变过程,在过程中有引起体积变化的应力。如果合金中开始相变的温度延迟到相当低的温度,則晶粒細磨作用可以在冷却速度的中間值处发生,例如:在硬模鑄造过程中。含 2 原子% V 的鈰合金就有这种情况发生(参閱图 25)。

在較复杂的合金中,主要有兴趣的問題是:加入一系列的合金元素,它們的作用可否是大于相加性的?个别加入的元素之間互相影响是无疑的了,正如由实验所証明的事实可以看到的那样,也就是在那个实验中鉄对 0.5 原子% Cr 的鈰合金的不利影响被鋁所中和,而被鉻及鉍的同时共存所大大加强。后者似乎特別令人奇怪,如果考虑到单是一种鉍的影响非常小,而且非常象这两个元素合在一起对鋼热处理的影响。在加入各种加入剂时合金行为的改变以及很有限的數據資料使得我們不能导出任何能够預測合金行为的一般規律。

为了一定的目的来选择合金,数据可能是不够的,例如只是根据物理及机械性能,此时就必需也从合金的工艺性出发来做选择。如果比較两种合金,其中之一是直接淬火的,另一个是要用等温处理的,那末后面的一种便具有一系列的优点,因为:

- 1) 可以对得到的产物小心地控制;
- 2) 相当大量的杂质对热处理过程影响很小,这在处理富集的或再生金属时特別有利;
- 3) 所得产品质量通常都是均匀的,且自溶液析出杂质或是已經完成,或是在相变温度时用較長時間的保温办法在同一的这个处理过程中可能完成。