



第二屆和平利用原子能國際會議文獻

反應堆材料及冶金學

1

中國科學院原子核科學委員會編輯委員會編輯
科學出版社出版

反应堆材料及冶金学(1)

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会

科学出版社出版 (北京朝阳門大街1号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学出版社經售

1959年12月第一次印刷 印数: 14,000

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001—4,000 印张: 4 插頁: 8

定价: 0.70 元

目 录

P/319	鈹及氧化鈹制备工艺的某些問題.....	(1)
P/320	无压燒結鈹粉.....	(13)
P/1143	利用粉末冶金的滲透方法制备鈹合金.....	(26)
P/1544	高密度、高純度鈦酸盐陶瓷的电学性质.....	(38)
P/1772	鈹原料的供应.....	(45)
P/1785	鈹-鈹合金的物理冶金及性能	(52)
P/2049	鈹与鈹合金压力加工的一些問題.....	(63)
P/2378	反应堆元件不損坏檢驗技术的新发展.....	(73)

铍及氧化铍制备工艺的某些問題*

D. T. 列 維 (Livey)**

J. 威廉姆司 (Williams)**

引 言

不論氧化物状态的或金属状态的铍用于核子工程都是一个引人注意的元素。高熔点及对气体冷却剂的稳定性是铍氧化物的主要优点。以金属铍作为包皮材料是引人注意的,同时它在大多数普通的冷却剂中抗腐蚀能力是良好的。

本文中將論及氧化物及金属制备工艺的某些問題。第一部分討論制出的对于核子工程应用具有足够純度的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的分解,以及煅烧成的氧化物的某些制造性能。第二部分討論金属铍在 $500-700^\circ\text{C}$ 的二氧化碳气中的抗腐蚀性能。第三部分討論鈾包在铍内的各种問題。

一、氧 化 铍

分析 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 内的氧化物含量的純度,一般都大于 98%,其主要杂质在表 1 所示的范围内变动。

表 1 BeO 中杂质含量

杂 质	含 量
SiO_2	0.2—1.2%
Na_2O	0.5—1.0%
F	0.6—1.0%
Fe	百万分之 50—170
Mn	百万分之 30—130
Li	百万分之 125—300

揮发性杂质鈉、鋰及氟在高温煅烧时可被有效地除去。

$\text{Be}(\text{OH})_2$ 的分解

由于 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 轉化为 BeO 时重量損失 40%,故連續測量重量損失是研究脫水过程的便利方法,測量是用正常热平衡方法。

为了測定发生分解的温度范围,試样以每分鐘 2.5°C 的恆定速率加热,在各温度下重量損失曲綫示于图 1。在 $240-300^\circ\text{C}$ 范围内近乎 90% 发生分解,剩下的水份一直到达 500°C 尚不能除去。

* 第二屆和平利用原子能国际會議文献, A/CONF. 15/P/319, 联合王国, 1958 年 6 月 25 日, 原文: 英文。

** 联合王国原子能局, 原子能研究所, 哈威尔。

試样在 255°、272°、288° 及 305°C 进行等温分解, 这些試驗的結果示于图 2。分解量——時間曲綫是 S 型的, 有一个包括总分解量約 10% 的最初加速期, 这个加速期在較高温度时变得越来越不明显。在每种情况下, 分解在未及完成时便停止了, 但随温度升高分解愈近于完全。

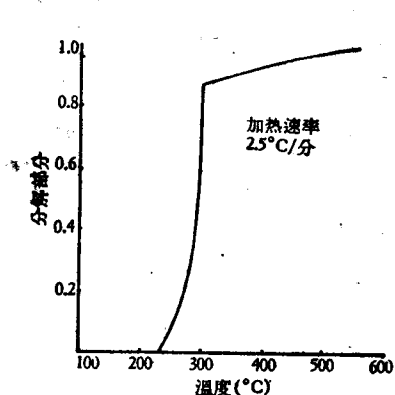


图 1 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的分解——温度曲綫

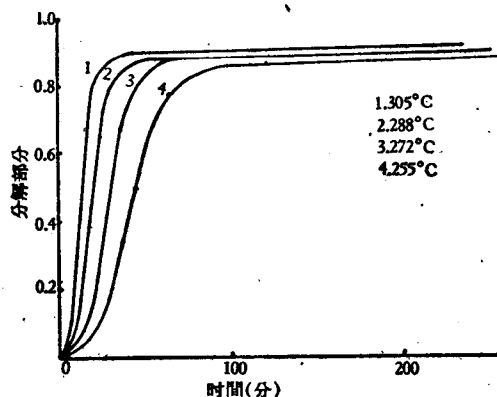


图 2 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的分解部分——時間曲綫

这些結果可用曼帕尔 (Mampel)^[1] 所推导的方程式来分析。粉末固体的分解一般认为是从固体自由表面形成的核心开始, 通过移动分解物和产物之間的接触面, 沿着表面到达内部而进行。对于分解过程的三个阶段, 曼帕尔方程式如下:

(1) 当初分解阶段时, 转变部分(f)与時間的四次方成正比。

$$f \propto t^4 \quad (1)$$

(2) 在中間阶段, 分解遵守方程式:

$$(1 - f)^{1/3} = 1 - \frac{Vt}{r} \quad (2)$$

此处 V = 作用物和产物之間接触面的进展速率,

r = 粉末顆粒的半径。

(3) 当最后时期时遵守单分子定律

$$\ln(1 - f) = -Kt^x + \text{常数} \quad (3)$$

此处 $t^x = (t - t^0)$, K = 速度常数,

t = 測量時間,

t^0 = 相当于上一阶段的終了時間, 由实验数据求得。

曼帕尔并且指出这些周期的范围为 V/r 之比率所决定。对于顆粒度相当大的粉末, 分解主要遵守四次方定律, 而对粒度很細的粉末几乎整个分解曲綫都遵守单分子定律。这意味着在細顆粒中是由一批核在其他核心未形成之前通过长大来完成完全反应。但是在较大粒度中, 当分解尚未进行到可觉察的程度之前, 核心的成核率已大得足够使另一些核心形成。

试图用以上方程式来分析图 2 的結果, 发现方程式 (2) 与实验数据不能很好符合, 但方程式 (1) 与 (3) 在某些分解范围内是适应的。图 3 中对在 255° 和 272°C 所得曲綫作出的分解部分对時間四次方的图, 表明直到 3—4% 分解总量时得到良好重合。方程式 (1) 不能适用于高温所获得的数据, 是因为最初周期的范围极有限。图 4 中方程式 (3) 的单分子

定律是适应于实验结果的,并可見到,分解的大部分約从 5% 到 90% 都重合良好。但在所有情况下分解到高精度时,都从直线段发生偏离。实验结果一般是符合曼帕尔理論的,即很細粉末的分解将遵守单分子定律,因为粒度分析得出的平均顆粒直径是 60μ , 它比尋常用于这一类分解研究的要小。

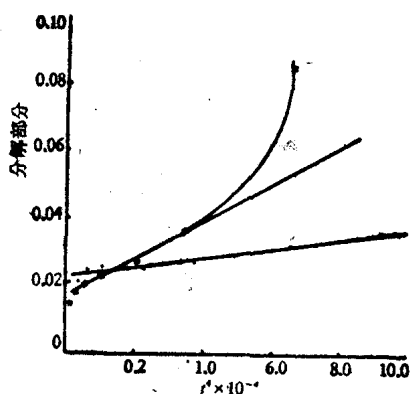


图 3 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解——(时间)⁴曲线

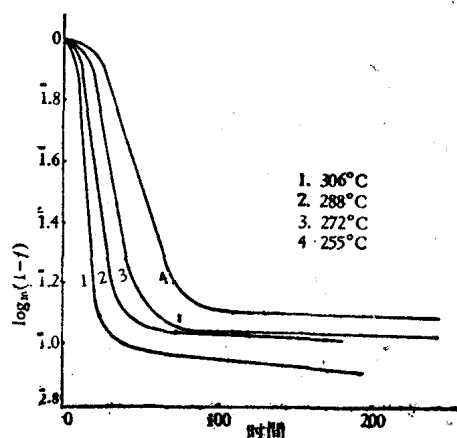


图 4 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的 Log_{10} (分解部分)——时间图

从图 4 直线段推导出的速度常数列于表 2。

表 2 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 单分子分解数据

T	$10^3/T$	$K_{\text{分}}^{-1}$	$\log K$
528	1.895	0.0336	2.526
545	1.836	0.054	2.732
561	1.786	0.0785	2.895
578	1.732	0.1088	3.037

图 5 表明一个 $\log K - \frac{1}{T}$ 的图,从直线的斜率推得 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解的活化能是 14700 卡/克分子,約为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 活化能的 2 倍。要考虑的另外两点是:

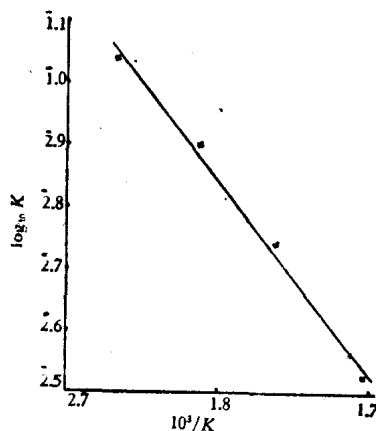


图 5 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解的示意图

(1) 到分解程度高时不遵守单分子定律。

(2) 恒温分解终点是温度的函数,在去除最后极少量的水份以前必须升高温度约 200°C。

从以上二点可看到,在分解的较后阶段,某些其他过程成为能决定速率的因素,再者,这一过程的激活能将低于主要过程的激活能。在这种情况下,一种可能是水分子的脱出被它们通过粉末本身所阻碍。因此,在分解程度高时,决定分解过程速率的是水分子的体积扩散。

BeO 的煅烧

氧化物的煅烧是在高于研究分解的温度进行。由于结晶长大和烧结作用,粉末的性质起了变化。挥发性元素如 Li 和 Na 等的失去也发生了,而这也可能影响到粉末的特性,这方面没有进行研究。结晶长大及烧结带来的变化反映在粒度、粒度分布的改变和粉末表面积的改变上。从氢氧化物制备的 BeO 粉末表面积的改变作为温度的函数示于表 3。

表 3 煅烧后 BeO 的表面积

煅 烧 温 度 °C	表 面 积 米 ² /克
500	273
700	124
800	72
900	61
1100	5.8
1250	5.2
1400	5.7

在低温煅烧表面积是很大的,但在 1100°C 时表面积就降低到较低的值 5—6 米²/克,利用已知的表面积和球形颗粒直径的关系,

$$S = \frac{6}{\rho d}$$

当 S = 表面积 (厘米²/克)

ρ = 密度 (克/厘米³)

d = 直径 (厘米)

并且假设在所有煅烧温度得到的 BeO 粉末都是理论密度,这意味着,煅烧温度从 500°C 增到 1100°C 时晶粒的大小从 0.007 μ 增到 0.4 μ 。所以低于 1000°C BeO 晶粒的长大是很迅速的。这些特性与用相同方法制备的其他氧化物是相似的,如从 Mg(OH)₂ 制备 MgO^[2,3],同时在不同温度制备的粉末所显现出的质量的变化将会反映到氧化物的烧结和热压特性上。

BeO 的烧结特性

粉末的氧化物在直到 5 吨/吋² 的压力下压制,随后在空气中烧,在某些情况下,为了在烧结前样品易于操作,以 2% (重量) 的黄耆树胶或樟脑作为粘结剂。烧后进行密度测量,可用排水法,或者、只要样品扭曲不过大时,亦可用测定样品容积求得。不同煅烧的压块在 1600°C 烧结得到的结果列于表 4。

没有一个压块在这些温度下烧结到较高密度,即使增加烧结时间到超过表 4 中所列

表 4 BeO 1600°C 30 分钟 烧 结 数 据

煅 烧 温 度 °C	压 后 密 度 克/厘米 ³	烧 后 密 度 克/厘米 ³	体 积 收 缩 %	观 察 结 果
500	1.13	1.80	37	样品破裂
700	1.22	1.82	33	样品破裂
900	1.43	2.01	29	样品破裂
1100	1.53	2.03	25	样品完整
1250	1.57	2.19	28	样品完整
1400	1.91	2.01	5	样品完整

的,也没有显著增加密度,但从已发生的可觉察的体积收缩能清楚地看到,在低于 1250°C 煅烧的粉末制备成的压块已广泛烧结。烧后的密度低是由于压后密度低及压块是于 900°C 前煅烧而成的,在这些压块中存在开裂和裂孔。1400°C 制备的粉末是不活化的,由它制备出的压块在烧时固密作用小。所用的粉末中,在 1250°C 制备的烧后所得密度较高显得比其他的稍为优越些。低温煅烧制备的压块其烧结密度低的原因之一是压制密度低,所以提高已煅烧后粉末的压制密度可以提高烧结密度。在压以前捣碎粉末或压后捣碎再压重复数次,可增加压制密度,但能增加的密度也是有限的。最好的情况时,700°C 煅烧后制备的压块在与表 4 相同的条件下其烧结密度可提高到 2.05 克/立方厘米。为了想用简单的冷压和烧结的方法来改进密度,可以考虑加入在烧结温度能形成液相的助熔剂。仅有某些元素适用于核子工程,在可应用的元素中,CaO 低于 1600°C 与 BeO 共熔。文献^[4]曾指出 BeO-CaO 系中在 1450°C 可能生成 BeO 与 BeO 和 CaO 生成的化合物之间的共晶。加入 CaO 是借机械混合 BeO 粉及 CaCO₃ 粉而达到,BeO—2% (重量) CaO 压块的烧结结果列于表 5。

这些压块表明对 900°C 煅烧的氧化物在固密作用上颇有改进,达到了 86.3% 的理论密度。在 700°C 和 1250°C 之间煅烧的任一种粉末都达到了相近数值。对 1400°C 制备的氧化物的固密作用也有相当改进,但是密度仍比较低。压制密度及烧结密度都随煅烧温度而变,例示于图 6,图上表明压制密度不断随煅烧温度而增加,而烧结密度在中等煅烧温度时达到最高值。这和活化的 MgO 的烧结行为相似。

如上述对 CaO 那样用机械混合粉末法加其他附加物到 BeO 中,由于不存在生成液相而起的共熔作用,对固密作用并没有表现同样有利的效果。例如 BeO-MgO 及 BeO-Al₂O₃ 系中的共晶点各发生在 1860°C^[4] 及 1835°C^[5]。

但是,曾发现如将一种氧化物,象 MgO 加到在 500°C 制备的 BeO 悬浮液中,通过共沉作用或 Mg(OH)₂ 的水解沉淀使 MgO 均密地分布在其中则可相当改进固密的结果。

表 6 中列出两类 BeO 的化学分析:一类包含共沉的 MgO 而另一类没有加 MgO。两种氧化物都在 1250°C 灼烧 1 小时,此温度是最满意的。因为氧化物在此温度煅烧可避免

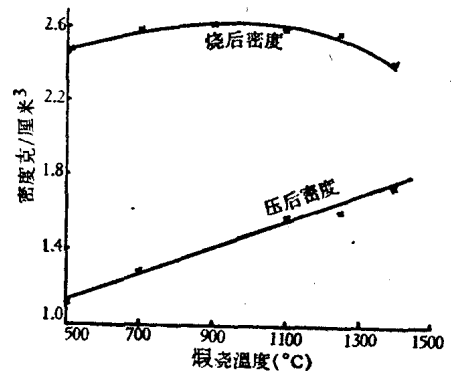


图 6 BeO~2 重/O CaO 压块的压后和烧后密度—煅烧温度

表5 BeO—2% (重量) CaO 压块 1600℃ 1小时烧結数据

制 备 温 度 ℃	压 后 密 度 克/厘米 ³	烧 后 密 度 克/厘米 ³
500	1.10	2.49
700	1.28	2.59
900	1.49	2.61
1100	1.56	2.59
1250	1.58	2.58
1400	1.75	2.40

在低温煅烧时的破裂倾向,亦証明烧結性能比更高温度制备的要好。

表6 BeO I 及 BeO II 的 分 析

氧 化 物	Mg 重/O	Ca 重/O	Na 重/O	Al 百万分之一	Si 百万分之一	Fe 百万分之一	Li 百万分之一	B 百万分之一
BeO I	0.75	0.03	0.27	<100	100	74	20	2
BeO II	0.025	0.03	0.35	<100	135	55	30	2

由这二类粉末制备的压块其典型的烧結結果如表7所示。

表7 BeO I 及 BeO II 的 烧 結 数 据

压 后 密 度 (克/厘米 ³)		烧 結 温 度 (℃)	烧 結 时 間, (小时)	烧 后 密 度 (克/厘米 ³)	
BeO I	BeO II			BeO I	BeO II
1.86	1.84	1550	5 $\frac{1}{2}$	2.47	2.83
1.78	1.70	1650	16 $\frac{3}{4}$	2.43	2.86

加 MgO 的氧化物在此温度下曾固結到 94% 的理論密度。不加 MgO 的氧化物亦比表4所指的条件下固結要大得許多,这是由于如表7所示的較長時間烧結处理的結果,同时,这个效应已为其他实验所証实。

热压特性

用于热压 BeO 的工艺与繆兰 (Murray) 所描述的相似^[6]。粉末装在石墨模內于加热时在 1—2 吨/吋² 下加压,加热是在炭管炉中或用高频感应的方法进行。为使压力均匀采用两端加压,并接入靜压計指示所加的压力。

在 1600℃ 及 1400℃ 2000 磅/吋² 压力下不同煅烧温度制备的粉末得到的密度列于图7。在 1400℃ 热压时 1000℃ 温度煅烧的粉末固結到 90% 以上的理論密度,粉末高于 1000℃ 煅烧固結容易变劣。在 1600℃ 热压也存在相似情况,粉末高于 1200℃ 煅烧不能达到 90% 的理論密度。在这二种热压温度下,大約在 700—800℃ 煅烧的粉末能得到最高密度的产品。

图8中在 1400℃ 制备的氧化物于 1600℃ 热压达到的密度随時間而变。最起固密作用的发生在最初 10 分钟內,虽然压的时间延长些是有好处的,可是要达到在 800℃ 制备的氧化物的那种密度则需要很長的时间。但是加入 CaO 或 MgO 将显著改进在 1400℃ 制备的氧化物所能达到的密度。此已例示于图9中,图中表明 1% 和 2% (重量) 附加物

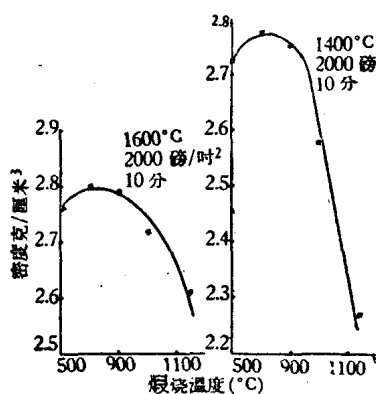


图7 BeO 热压密度——煅烧温度

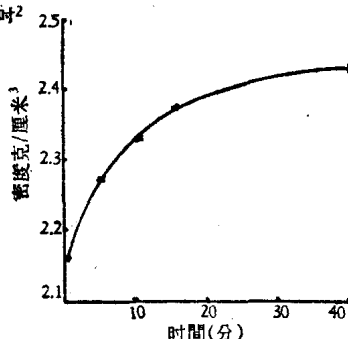


图8 在1400°C煅烧的 BeO 热压密度(1600°C, 1400 磅/吋²)——时间

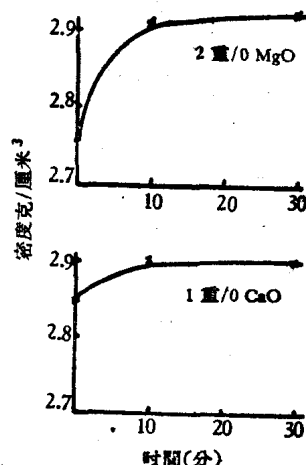


图9 在1400°C煅烧的 Be 和 MgO 及 CaO 附加物热压密度——时间

的影响。此时,在很少几分钟内可达到 2.9 克/厘米³。

没有附加物而用注浆法制备 BeO 粉末在 1800°C 2240 磅/吋² 压力下, 2 小时可达到更高的密度,在此情况下可得到 2.98 克/厘米³ 的密度。

結論

1. 氢氧化铍在空气中 300°C 时, 90% 受到完全分解, 并且絕大部分的分解是服从单分子定律的。为了去除最后剩余的水份, 温度需增到接近 500°C。
2. 在 500°C 从氢氧化铍制备的粉末, 其表面积是 272 米²/克, 随温度升高表面积急驟下降 1100°C 时接近于 5—6 米²/克。
3. 为核子工程应用而制备的足够純的 BeO 在 1600°C 空气中不易燒結到高密度, 但将 CaO 加到在 700° 及 1250°C 之間制备的氧化物中, 1600°C 燒結可得到 2.6 克/厘米³。用共沉法加 MgO 到 1250°C 制备的氧化物中, 在 1550—1650°C 燒后得到 2.8 克/厘米³ 的密度。
4. 由 Be(OH)₂ 在 700—800°C 煅燒制得的 BeO 于 1400° 或 1600°C 热压达到最好的密度。在 1 吨/吋² 压力下得到的密度各为 2.78 克/厘米³ 和 2.8 克/厘米³。
5. 在 1400°C 煅燒制得的 BeO 中附加 CaO(1%) 或 MgO(2%), 在 1 吨/吋² 压力下 1600°C 热压易得到 2.9 克/厘米³ 的密度。
6. 以注浆法制备的 BeO 在 1800°C 2 小时 1 吨/吋² 下热压可达到 2.98 克/厘米³ 的密度。

二、在 500—700°C 温度范围内铍与二氧化碳的作用

二氧化碳已被确认为良好的石墨減速反应堆的气体冷却剂。铍在这种堆内能否作为包皮或結晶材料, 必須先知道它与二氧化碳的反应速率。已有的仅是铍在氧和氮中的腐蝕数据, 而且仅是相当短的曝露时间。

研究中用了各种工艺制造的不同純度的铍。但主要的工作是根据滤洗过的电解磷片铍, 以它通过复套挤压制成管来进行。二氧化碳气体是从轉化器中用固体物质制得, 并使

通过氯化钙及过氧化镁以得到干燥的气体。而湿的气体是使二氧化碳通过 30℃ 的水制得。用不锈的管子装试样,其温度控制到 $\pm 2^\circ\text{C}$ 之内。气流约 20 毫升/分。腐蚀过程通过测定重量的变化来研究。

鳞片粉末制成的试样在干气和湿气中 500° 、 600° 、 650° 及 700°C 试验的结果简列于图 10。这些曲线大概可列入三种类型:即重量增加速率随时间降低,重量增加速率起先随时间降低然后又增高,以及速率仅随时间增高。

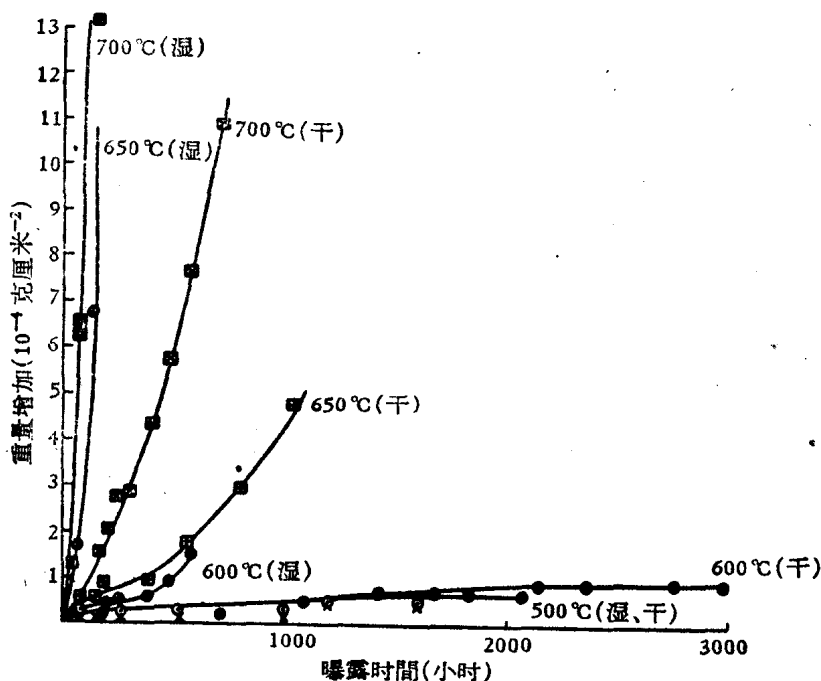


图 10 在 500°C 到 700°C 温度于湿和干 CO_2 中铍的重量增加对暴露时间曲线

500°C 在干的和湿的二氧化碳中的腐蚀与 600°C 在干二氧化碳中的腐蚀曲线列入第一类,在实验精确范围内这些曲线可以用双曲线关系来代表。

$$W^2 = Kt$$

此处: W = 重量增加 (克/厘米²)

t = 时间 (秒)

K 在 500°C 为 5×10^{-16} 克²·厘米⁻⁴·秒⁻¹,而在 600°C 为 7×10^{-16} 克²·厘米⁻⁴·秒⁻¹,与从高柏兰森(Gulbransen's)所得到的氧化反应数据分别为 5 和 6×10^{-16} 克²·厘米⁻⁴·秒⁻¹ 相近似,这表明,在这些特殊条件下的试验氧化作用是主导过程。

600°C 在湿气中与 650°C 在干气中约 400 小时后曲线发生“分岔”。在 650°C 干燥氧中并无相似迹象(图 11)。虽然出现了加速的腐蚀速率,但估计这些现象的严重性时应注意:重量增加 3×10^{-4} 克/厘米² 是相当于生成一微米厚的氧化铍膜,因此,甚至在 650°C 干气中 1000 小时后,也即在分岔的曲线上腐蚀渗透也低于 2 微米。

在 600°C 干二氧化碳中暴露 9000 小时的腐蚀试验证明不存在“分岔”。由滤洗过的电解磷片和由热还原的粉末制备的试样总的重量增加都低于 3×10^{-4} 克·厘米⁻²·秒⁻¹,同样的材料在湿气中 550°C 、6000 小时的试验表明滤洗过的电解磷片试样略次于热还原

的材料,但这样曝露以后重量增加仍仅有 4×10^{-4} 克·厘米⁻²·秒⁻¹。

“分岔”的原因可能是伴随有碳化铍的生成或石墨的沉积,这就干扰了氧化铍膜的保护性能。验证此假定的试验正在进行。

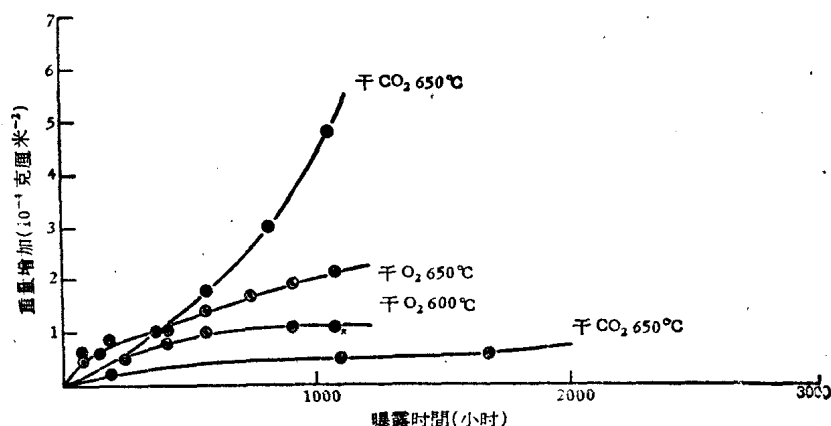


图 11 600°C 及 650°C 在 CO₂ 和 O₂ 中铍增重的比较

結論

在 CO₂ 冷却的反应堆中,假如气体的水份含量被控制在低的水平,铍在 600°C 的抗腐蚀性能大概不会限制其寿命。

三、铍的包镀工艺

当考虑用铍作为铀的包皮材料时,已采取的二个主要的决定是关系到所使用的铍的类型和封固包皮的方法。施于铍包皮最厉害的应力大概是来自辐照下铀体积膨胀的结果。很少知道在高温时二向或三向应力作用下的机械性能。但是这些在一个或二个方向具有高的延性而其余方向延性极小的铍,在多向应力作用下就未必会显示出适当的延性来。所以首先应注意于使用各向异性最少的制备铍的方法,即热压以及热挤材料。

铍包皮的封固工艺要求在 ~500°C 操作,这使自熔焊接或固相焊接工艺受到限制。为了用熔焊方法使包皮密封过程得以成功,曾研究了二种整体包铍工艺,同时使用了二种加工铍的常用方法。

以铍包铀复套锻造的整体包皮

1949 年在哈佛尔用铍包铀的首批试样是在 800°C 于金属模中以铍粉填在铀心的四周通过热压来制备的。可塑性很好的 γ -铀作为传递液压力给铍的介质。此装置经修改后曾用于 800°C 将铍粉围绕管状铀心压制,传递压力的介质是熔铅。热复套锻造工艺已成功地用于固结铍和铀粉,并试图沿这些方向改变成完全用粉末的包皮工艺。

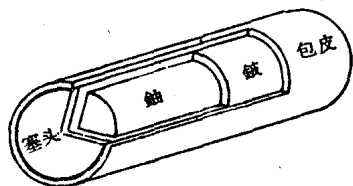


图 12 锻前组合

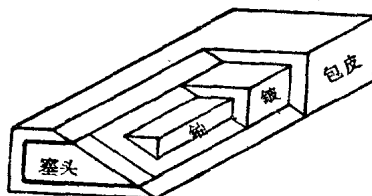


图 13 锻后组合

对复套鍛造固結过程的初步分析指出,要以最少的工作量使鈹达到充分的密度及良好的尺寸精度,必須采用圓柱体的包皮并沿着其主軸向鍛平。从剖开的草图上显出此方法是应用一个薄壁軟鋼管,鈹心置于此管之中間,圍繞鈹心完全填以鈹粉,軟鋼包皮的两端焊上鋼塞封閉(图 12)。然后将这个复合的包裹热鍛到鈹固結在鈹的四周,最后将鋼皮在硝酸中浸蝕而除去(图 13)。

所采取的第一个成型方法是将管子在沒有側当板的压力板之間鍛平。虽然在这类复合体的平面上鈹包皮是达到理論密度的,但沿边及端头仅有 1.7 克/厘米^3 。增加鋼包皮的厚度,及改变鈹夹心的厚度都不能在破裂发生前容許有足够的形变以使鈹包皮完全固密。

破裂問題可以用模鍛来克服,模子的尺寸只容許包皮产生有限的寬展,例如,1 吋直径的包皮用 1.5 吋寬度的空腔模子。采用 1000°C 鍛温,模温 350°C ,鍛造压力为 25 吨/吋^2 而压制鈹粉的壓力为 5 吨/吋^2 。已获得 0.40 吋厚的鈹包皮,側面密度 $> 1.8 \text{ 克/厘米}^3$,但端头仅 $\sim 1.7 \text{ 克/厘米}^3$ 。

这样的組合中在平面上发现了一个特有的缺陷是,鈹有縱向脊綫突起并貫穿了鈹包皮(图 14)。改变鍛温、压力、和心子/包皮的直径比率对这些缺陷的几何形状都不发生影响,因此这些缺陷可視为是变形过程的特征。縮小模內的寬度約 10% 可除去这些缺陷并将鈹的最低密度提高到 1.78 克/厘米^3 。

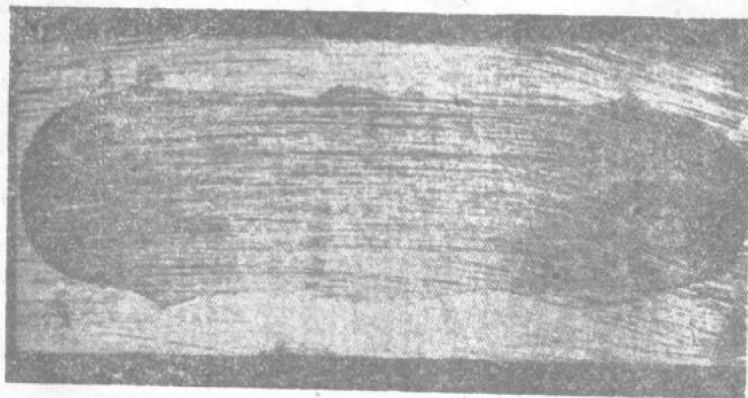


图 14

进展到現阶段,主要的缺陷将是如图 15 所示的心子形状的不規則及鈹包皮的密度不够高。心子端头外凸的通性可用碟狀軟鋼塞来改正。心子端头凸出的“角”是随包裹时圍繞圓周的和心子二端的鈹預压后的相对密度而变。心子四周裹的粉不均匀亦会引起包皮壁厚密的不勻。填充粉末的方法最后选用振盪充填,使心子得到最大的均匀,鋼塞头在焊合以前加大約 8 吨/吋^2 的压力压入。从鈹粉中除去粗的集块及采用二端压制,可使心子形状的規則性进一步得到改善。

在室温和 620°C 之間的热循环中包鈹的鈹試样的寿命可作为对其可靠性的估計。尽管具有良好的心子形状,在 27 吨/吋^2 压力下鍛出的試样热循环寿命不良。提高鍛温到 1040°C 及鍛压到 $\sim 50 \text{ 吨/吋}^2$ 逐漸地改善了热循环性能。这样的更改及同时采用二端稍为尖的心子制备的包鈹試样能从 50° 到 620°C 耐 1000 次循环而不破坏。一个典型元件的透明图如图 16。当热循环时,鈹的变形通常是在长度和寬度上收縮而在中心截面上增

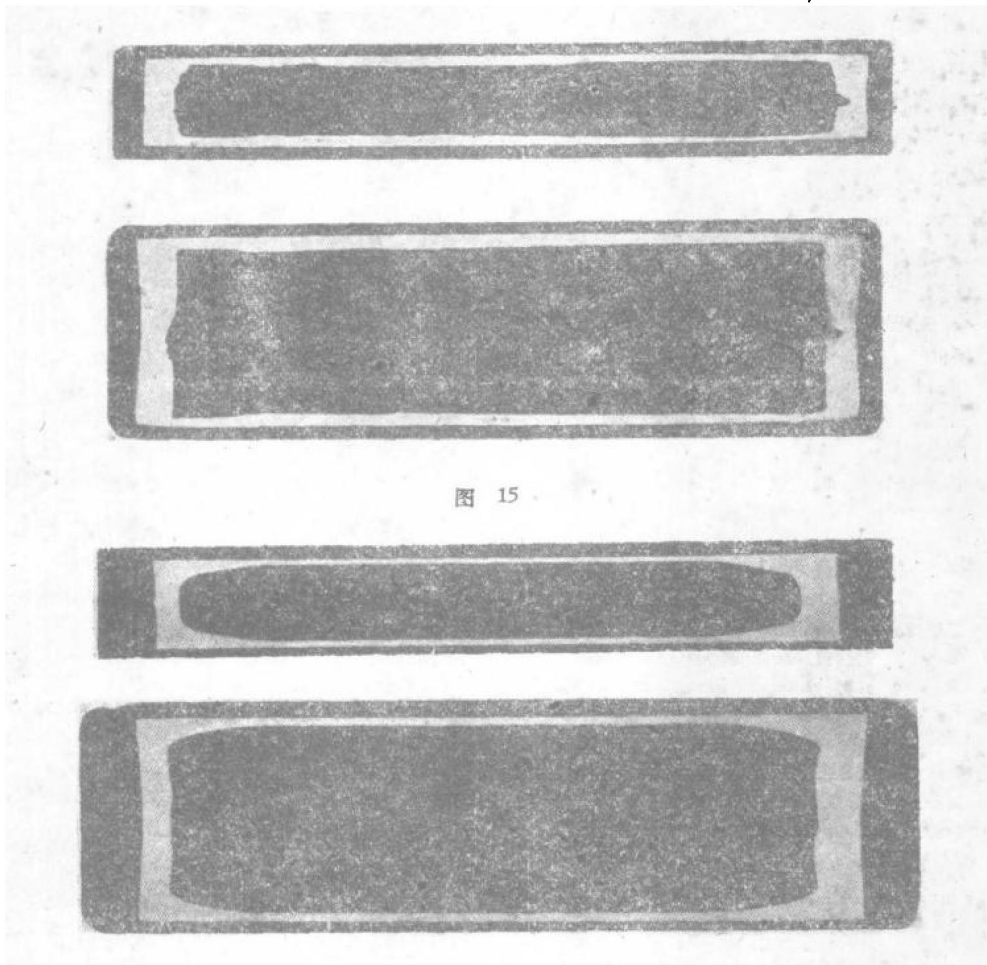


图 15

图 16

厚。受 1000 次循环而不破坏的试样现出厚度增加直达 10%。此种类型铍有能抗这样变形的能力,使人信赖它具有作为稳定的包皮材料的可能性。

用套合挤压 (Co-extrusion) 的整体包皮

在 400—500℃ 用挤压来制备铍是确定的完善工艺。观察挤压常数及铍和铀的硬度随温度而变的情况,提示在接近 500℃ 时套合挤压是可能的。

最初的试验是在热压铍块上钻出一个不通的孔,以后再将开口的一端刻成螺纹。金属铀条装到孔内,然后以带有螺纹的铍塞将孔封闭,此后这组合的金属条通过以石墨锥做导口的挤压模在 450℃ 挤压。采用 4:1 的收缩率。所要求的挤压压力与单独挤铍时所需要的相近。成品的心子直径是 ~0.25 吋而包皮壁厚 ~0.060 吋。

在 600℃ 空气中加热数百小时后证明包皮未曾漏气。进一步研究证明,仅需 2:1 的收缩率就可达到不漏气的封闭,同时带螺纹的塞头还不如用直塞头方便。要焊接的表面在机械加工后用化学方法去油。所获得的心子形状的均匀性在很大程度上决定于铀的晶粒大小,细晶粒的 β -淬火结构得到好的结果。

不同类型的,由热挤到热压制出的各种铍棒对挤压所要求的压力的影响很小。决定挤压参数的更重要因素是在于挤压模嘴的表面制造和用石墨滑润的效果。由热压的铍棒

和細晶粒鈾制备的有包皮的試样,在 60° 到 620°C 及 60° 到 720°C 作热循环試驗。在低温范围里,1000 次循环內沒有发现破坏。当热循环处理时,由于鈾形状的变化,鈾局部直径增加了 3—4%。类似的容积变化在通过 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变点約 200 次循环后发生。

以这样方法包天然鈾的試样曾受輻照到 300 兆瓦·天/吨,在 250°C 燃烧,經受 40 星期的时期而未破坏。

結論

包鈾的鈾燃料元件可以在 1000°C 复套鍛造或在 $400\text{—}500^{\circ}\text{C}$ 套合挤压来制造。对这些試驗性的燃料元件所作的热循环試驗得到了滿意的結果。

参 考 文 献

- [1] Mampel, K. L., "The Developments of the Mathematical Methods and the Derivation of Surface Area vs Amount of Reaction Formulas" *Z. Physik. Chem. A* 187, 43 (1940).
- [2] Gregg, S. J. and Packer, R. K., "Production of Active Solids by Thermal Decomposition VI Calcination of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ " *J. Chem. Soc.* 46—50 (1955).
- [3] Livey, D. T., Wanklyn, B. M., Hewitt, M. and Murray, P., "The Properties of MgO Prepared by The Decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ " *Trans. Brit. ceramic Soc.* 56, 217 (1957).
- [4] Wartenburg, H. von., Reusch, H. J. and Saran, E., "Melting Point Diagrams of Highly Refractory Oxides VII Systems with CaO and BeO " *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 230, 257 (1937).
- [5] Geller, R. F., Yavorsky, R. J., Steierman, B. L. and Creamer, A. S., "Studies of Binary and Ternary Combinations of MgO , BaO , BeO , Al_2O_3 and ZrO_2 in Relation to their use as Porcelains." *J. Res. N. B. S.* 36, 277 (1946).
- [6] Murray, P., Rodgers, E. P. and Williams, A. E., "Practical and Theoretical Aspects of The Hot Pressing of Refractory Oxides" *Trans. Brit. Ceramic Soc.* 53, 474 (1954).

无压烧結鈹粉*

T. R. 巴勒特 (Barrett)**

G. C. 爱立司 (Ellis)

R. A. 納爱特 (Knight)

引言

奥尔特曼斯頓 (Aldermaston) 原子武器研究所 (U. K. A. E. A) 在生产規模上开展并建立了将疏松的金属鈹粉 (45—50% 体积密度) 烧結到 95—98% 高密度 (1.76—1.81 克/厘米³) 的无压烧結工艺。

此法是将特定粒度分布的粉末在石墨模内于 1200—1220℃ 6 小时真空感应加热烧結。—200 篩目粒度的粉末 (平均直径 35 微米) 由鈹錠鑢削下来的标准质量的碎屑經球磨而制得。

此法显然优于商业上的粉末生产方式和粉末的真空热压固結。

能生产的烧結形状范围很广, 包括用石墨芯子制出的中空形状。为应用于反应堆, 产品可以直接用于机械加工状态或压制成合适形状 (此时伴有抗张性能的改进) 后使用。管、棒和块能机械加工成燃料的包皮和慢化剂的形式。圆柱体和片材能拉成管或軋成板。烧結的和压力加工后的金属都可以用氩弧焊接。

极有意义的是, 在制造燃料元件中, 有可能性将鈹粉直接烧結在鈷陶瓷体芯子的四周。这样就取消了由管子或板材来制造元件包皮时所必須的焊接, 因而避免了金属鈹的“鑄态”脆性所带来的困难。此法的现实性于小試样上已証实; 但此过程中的起鳞现象 (Scaling-up) 又成了棘手問題。

粉末制备

—200 目級的粉末是由电解鱗片金属鈹制成。生产过程包括三个不同阶段:

- (1) 用真空熔炼来提純和固結鱗片鈹并鑄成錠。
- (2) 在特定的条件下鑢削錠, 制成标准质量的碎屑。
- (3) 在特定条件下将碎屑球磨成标准质量的粉末。

控制其以后固密作用的金属粉末主要特性之一是粒度的分布。这特性对无压烧結比之寻常所采用的压力固結工艺更关键。因此, 为了达到高密度, 无压烧結要求标准化并严格控制制备粉末的因数, 以寻求一个正确的和合宜的粒度分布。

鑄錠

鱗片鈹的压結块放在氧化鈹坩堝内用高频真空熔炼成 2.5 公斤 (4 吋直径) 的錠。氧

* 第二届和平利用原子能国际会议文献, A/CONF. 15/P/320, 联合王国, 1958 年 5 月 21 日, 原文: 英文。

** 联合王国原子能局, 原子武器研究所, 奥尔特曼斯頓。

化鍍坩堝用注漿法製成，坩堝支承在銅片上，錠由頂鑄入衬氧化铝的石墨或軟鋼模子內。模子上备有保温帽以得到錠的最大完整度。

真空熔煉減少了鹵化物和揮发的金属杂质，亦未被来自坩堝中的氧化鍍沾污金属(比較表 1)。氯化物的含量可減少到 0.001%。有趣的是，在注漿成的氧化鍍坩堝中經過三次熔煉，金属屑中的氧化鍍含量可以从 1.0% 減少到正常錠含量的 0.2%。

表 1 电解磷片鍍和鍍錠的化学成份

金属	化 学 成 份 (%)										
	Fe	Al	Si	Mg	Mn	N	Cl	F	BeO	Ca	Na
磷片	.023— .054	.050— .055	.028— .055	.001— .008	.001	.001— .005	.070— .15	.001— .004	.20— .31	.01	.01
錠	.02— .05	.05— .07	.05— .15	.008— .010	.001— .003	.003	.001— .004	.001— .004	.15— .20	.01	.01

对于性能來說，要紧的是氯化物含量要低，这也保證得到好的固密作用，抗腐蝕和机械性能。除此以外，錠的其他化学成份似乎不是很关键。优质的粉末曾經由杂质成份在一个寬范围内的初次金属鍍經注錠过程来生产，初次金属鍍內包含有还原金属的鎂，鍍中并含有 1.0—1.5% 的铁。

鍍削碎屑

标准质量的碎屑是从 4 吋直径的錠上鍍削下来，鍍床密封在备有純氬的惰性气体的箱內。使用了鑲炭化物头的工具，切削条件如下：

速 度 每分 160 轉

切削深度 60 絲

进 刀 量 每轉 4.7 絲

碎屑的氧化鍍含量 0.25%。典型的标准碎屑的篩分如表 2。

表 2

目	碎 屑 重 量 (%)
5	99
10	95
12	88
14	66
16	45
18	29
30	10
44	3.5
60	2.0
100	1.0

錠的切削条件是很重要的。它控制着碎屑的顆粒形状，大小和脆化程度(由于加工硬化)。而这些因素又控制着碎屑研磨的特性以及最終的粉末顆粒和质量。若由于改变切削条件而使碎屑的质量有了变化，則要求相应地变动研磨時間以便生产标准质量的粉末。同时，不可能由与标准碎屑质量相差很远的碎屑生产出好的粉未来。因此，从机械工場回