

中国核科学技术进展报告

(第五卷)

——中国核学会2017年学术年会论文集

第8册

- ▲ 铜系物理与化学分卷
- ▲ 同位素分卷
- ▲ 辐射研究与应用分卷
- ▲ 核技术工业应用分卷
- ▲ 核农学分卷
- ▲ 核医学分卷

中国原子能出版社

中国核科学技术进展报告

(第五卷)

——中国核学会 2017 年学术年会论文集

第 8 册

铀系物理与化学分卷

同位素分卷

辐射研究与应用分卷

核技术工业应用分卷

核农学分卷

核医学分卷



中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

中国核科学技术进展报告. 第五卷, 中国核学会 2017
年学术年会论文集. 第 8 册, 核系物理与化学、同位素、辐
射研究与应用、核技术工业应用、核农学、核医学 / 中
国核学会主编. — 北京 : 中国原子能出版社, 2018. 4
ISBN 978-7-5022-8807-5

I. ①中… II. ①中… III. ①核技术—技术发展—研
究报告—中国 IV. ①TL—12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 016063 号

内 容 简 介

中国核学会 2017 学术双年会于 2017 年 10 月 16—18 日在山东省威海市召开。会议主题为“安全、绿色、和谐、发展”。大会共征集论文 1 400 篇, 经过专家审稿, 评选出 701 篇较高水平论文收录进《中国核科学技术进展报告(第五卷)》, 报告共分为 10 册, 并按 26 个二级学科设立分卷。

本册为核系物理与化学、同位素、辐射研究与应用、核技术工业应用、核农学和核医学分卷。

中国核科学技术进展报告(第五卷) 第 8 册

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)
策划编辑 付 真
责任编辑 宋翔宇
特约编辑 张宝珠
装帧设计 赵 杰
责任校对 冯莲凤
责任印制 潘玉玲
印 刷 保定市中画美凯印刷有限公司
经 销 全国新华书店
开 本 890 mm×1240 mm 1/16
印 张 23 字 数 696 千字
版 次 2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5022-8807-5 定 价 120.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn> E-mail: atomep123@126.com
发行电话: 010-68452845

中国核学会 2017 年 学术年会大会组织机构

大会名誉主席 王寿君

大会主席 顾军

执行主席 李冠兴

大会副主席 (按姓氏笔画排序)

王森 刘永德 孙汉虹 余剑锋 张延克 张维岩
祖斌 贺禹 赵军 康克军 詹文龙 雷增光

高级顾问 丁中智 马栩泉 王乃彦 王大中 张国宝

杜祥琬 陈佳洱 胡思得 钱绍钧 穆占英

学术委员会

主任 李冠兴

副主任 叶奇蓁 邱爱慈 陈念念 赵志祥 程建平

成员 (按姓氏笔画排序)

王贻芳 卢文跃 叶国安 司胜义 田佳树 华跃进
张永学 张志俭 张志忠 张金带 李建刚 杨华庭
陈炳德 陈森玉 罗志福 罗顺忠 姜宏 赵宏卫
赵振堂 唐传祥 柴国早 彭先觉 曾毅君 樊明武
潘传红 潘自强

组委会

主任 雷增光

常务副主任 于鉴夫

副主任 王志 庄火林

委员 (按姓氏笔画排序)

丁有钱 马文军 王丽瑶 王国宝 石金水 帅茂兵
朱科军 刘伟 刘亚强 孙晔 李景烨 苏艳茹
张建 张勇 杨海峰 陈东风 陈怀璧 陈伟
胡绍全 郑卫芳 段旭如 郝朝斌 黄伟 彭太平
解新芳 魏素花

秘书处

主 任 秦昭曼

副主任 徐若珊 张 玮 黄海英

成 员 (按姓氏笔画排序)

于清妍 王 宇 王 凯 叶 琦 龙 云 刘世伟
孙俊燕 张宝珠 李 钢 李小禹 李 静 沈 莹
杨 爽 苏明煜 杜婷婷 陈 旭 陈晓鹏 胡 静
耿庆云 秦子淇

主办单位 中国核学会

承办单位 中国核工业建设集团公司

协办单位	中国核工业集团公司	国家电力投资集团公司
	国家核电技术公司	中国广核集团有限公司
	清华大学	中国工程物理研究院
	中国科学院	中国华能集团公司
	中国大唐集团公司	

技术支持单位 各专业分会及省级核学会、哈尔滨工业大学(威海校区)

专 业 分 会 铀矿地质分会、铀矿冶分会、核能动力分会、核材料分会、同位素分离分会、核化学与放射化学分会、辐射防护分会、核化工分会、核物理分会、计算物理分会、粒子加速器分会、核电子学与核探测技术分会、脉冲功率技术及其应用分会、核聚变与等离子体分会、辐射物理分会、辐射研究与应用分会、同位素分会、核农学分会、核医学分会、核技术工业应用分会、核情报分会、核技术经济与管理分会、核测试与分析分会、核安全分会、核工程力学分会、铀系物理与化学分会

省级核学会 北京市核学会、湖南省核学会、江西省核学会、广东省核学会、四川省核学会、浙江省核学会、湖北省核学会、福建省核学会、黑龙江省核学会、陕西省核学会、辽宁省核学会、甘肃省核学会、山西省核学会、吉林省核学会、新疆自治区核学会、安徽省核学会、河南省核学会、江苏省核学会、上海市核学会、天津市核学会、贵州省核学会、山东省核学会

中国核科学技术进展报告

(第五卷)

总编委会

主任 李冠兴

副主任 叶奇蓁 邱爱慈 陈念念 赵志祥 程建平

委员 (按姓氏笔画排序)

王贻芳	卢文跃	叶国安	司胜义	田佳树
华跃进	张永学	张志俭	张志忠	张金带
李建刚	杨华庭	陈炳德	陈森玉	罗志福
罗顺忠	姜宏	赵红卫	赵振堂	唐传祥
柴国早	彭先觉	曾毅君	樊明武	潘传红
潘自强				

编委会办公室

主任 于鉴夫 潘启龙

副主任 王志 李涛 秦昭曼 谭俊

成员 (按姓氏笔画排序)

王丹	王朋	王笑	左浚茹	付凯
付真	李新邦	刘岩	孙凤春	宋翔宇
朱彦彦	肖萍	张关铭	张书玉	张宝珠
赵志军	赵明	胡晓彤	秦子淇	徐若珊
韩霞	蒋焱兰			

铜系物理与化学分卷

编 委 会

主 任 刘柯钊

副主任 刘 宁

委 员 (按姓氏笔画排序)

丁有钱 王旻凹 王 健 帅茂兵 孙晶晶

同位素分卷

编 委 会

主 任 罗志福

副主任 向新程 杜 进 杨俊诚 罗顺忠

委 员 (按姓氏笔画排序)

向学琴 刘宜树 张 岚 张锦明 黄 伟
蒋福宾

辐射研究与应用分卷

编 委 会

主 任 吴国忠

委 员 (按姓氏笔画排序)

杨晓明 李景烨 邵春林 赵弘韬 胡 胜
郭国祯 葛学武 翟茂林

核技术工业应用分卷

编委会

主任 赵志祥

副主任 王国宝

委员 (按姓氏笔画排序)

王传祯 王祝文 向新程 吴明红 张国光 曾心苗
戴志敏

核农学分卷

编委会

主任 华跃进

副主任 王志东 叶庆富 刘录祥 陈秀兰 哈益明

委员 (按姓氏笔画排序)

吴殿星 汪海燕 陈云堂 赵永富 柴丽红 高美须
郭波莉 涂书新 黄敏 曹宏 廖涛 潘家荣

核医学分卷

编委会

主任 何作祥

委员 (按姓氏笔画排序)

王荣福 方纬 兰晓莉 刘亚强 李亚明 李林
李思进 吴华 张永学 郑容 赵长久 蒋宁一

前 言

《中国核科学技术进展报告(第五卷)》是中国核学会 2017 学术双年会优秀论文结集。

2015 年以来,中国核科学技术领域亮点频出,喜讯不断:中国三代压水堆核电“华龙一号”全球首堆示范工程穹顶吊装圆满完成;全球首条高温气冷堆燃料元件生产线投料生产;北京正负电子对撞机重大改造工程(BEPCII)建成;大亚湾实验测得最精确的反应堆中微子能谱;国际热核聚变实验堆超热负荷第一壁原型件率先通过国际权威机构认证;国际首座微堆低浓化成功实施;用于激光核物理研究的 OPCPA 超高峰值功率激光系统处于国际同类装置领先水平;玲龙一号(ACP100)模块式小型堆全球首个通过 IAEA 安全审查;中国先进大型铀纯化转化生产线建成投产;自主化核级数字化仪控系统平台“和睦系统”研制成功与规模化应用……

以上所取得的成绩首先得益于中国共产党的坚强领导。习近平总书记 2015 年对核工业创建六十周年重要批示指出,“要坚持安全发展、创新发展、坚持和平利用核能,全面提升核工业的核心竞争力,续写我国核工业新的辉煌篇章。”总书记的重要批示确立了核工业发展新的指导思想,开启了核工业发展的新时代。其次,得益于成千上万中国核科技工作者顽强拼搏、锐意进取、不畏挫折、无私忘我的工作精神,正是广大核科技工作者勇于登攀、勇于创新,才攻克了一个又一个科技难关,不断推动中国核科技事业蓬勃发展,推动核行业向前进步。

中国核学会 2017 学术双年会于 2017 年 10 月 16—18 日在山东省威海市召开,由中国核工业建设集团公司承办。会议主题为“安全、绿色、和谐、发展”。学术年会报告分为大会报告、分会场口头报告和张贴报告;同期举办核医学科普讲座、“高温气冷堆与四代核能”高端论坛、青年论坛、妇女论坛等多层次的专题论坛。年会发布了中国核学会“2015—2017 年度中国十大核科技进展”和《宣传绿色核能 建设美丽中国——科普行动宣言》;进行了优秀论文及团队贡献奖颁奖活动。来自核能动力、铀矿地质、核材料、核安全等 20 多个分会的 84 篇论文获得中国核学会 2017 年学术年会优秀论文奖。核工程类专业工程教育认证、核专利信息服务两个团队获得团队贡献奖。

大会共征集论文 1 400 篇,经过专家审稿,评选出 701 篇较高水平论文收录进《中国核科学技术进展报告(第五卷)》公开出版发行。《中国核科学技术进展报告(第五卷)》分

为 10 册,并按 26 个二级学科设立分卷。

《中国核科学技术进展报告(第五卷)》顺利结集、出版与发行,首先感谢中国核学会全体分支机构和 22 个省级(地方)核学会的鼎力相助;其次感谢总编委会和 26 个(二级学科)分卷编委会全体同仁的严谨作风和治学态度;再次感谢中国核学会秘书处和出版社工作人员,在文字编辑和校对过程中做出的具体贡献。

《中国核科学技术进展报告(第五卷)》编委会
2018 年 3 月 10 日

锕系物理与化学

Actinides Physics and Chemistry

目 录

国外 Pu-Ga 合金的低温马氏体相变实验研究进展	陈守闯(1)
HERFD-XANES 技术探测氧化钍 6d 轨道的晶体场效应	
..... 鲍洪亮,段佩权,张林娟,等(8)	
氧化石墨烯-壳聚糖复合物的制备及其吸附性能	杨爱丽,武俊红,李 萍(13)
贫铀冲击载荷下转变带内部超细晶组织研究.....	邹东利,路 超,肖大武,等(19)
碳对铀铌合金组织及碳化物的影响.....	陈 冬,马 荣,唐清富,等(25)
典型杂质元素对 U-Ti 合金显微组织和电化学腐蚀性能的影响	
..... 郭 军,张广丰,唐清富,等(32)	

国外 Pu-Ga 合金的低温马氏体相变实验研究进展

陈守闯

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907)

摘要: Pu-Ga 合金在核工业中有着重要应用。Pu-Ga 合金的低温马氏体相变行为是 Pu-Ga 合金研究文献中的主要话题。本文综述了国外 Pu-Ga 合金的低温 $\delta \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变行为及其逆变过程的实验研究进展, 并进行了简单的讨论。低温马氏体相变为无扩散型的直接等温 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变, 相变终产物为 δ 与 α' 的混合相。在加热逆变过程中存在直接相变与间接相变的竞争, 该过程受诸多因素影响, 如加热速率、稳定温度、Ga 原子浓度、 α' 含量等, 各因素主要是通过影响 Ga 原子的扩散速率来影响逆变过程。当 Ga 原子的扩散受到限制时, 直接相变发生的概率就会升高。间接相变主要经 β'/γ' 相发生, 并经常伴随出现纯 β -Pu / γ -Pu 相。 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变与 $\alpha' \rightarrow \delta$ 逆变的起始温度受 Ga 含量、晶粒尺寸、均匀化程度、老化等诸多因素的影响。Ga 含量越高, 则相变温度与逆变温度越低; 晶粒尺寸越小, 相变温度越低; 均匀化程度越高相变温度越低; 老化会削弱马氏体相变行为; 长时间的室温静置可能会在晶体内产生 α' 晶胚, 影响后续的马氏体相变的形核过程。部分合金低温马氏体相变过程中会的 TTT 曲线呈现出双 C 特征, 形成原因不确定, 值得深入研究。

关键词: Pu-Ga 合金; 马氏体相变; 逆变

金属 Pu 是一种重要的核材料, 在核工业中有着重要的价值。由于纯 Pu 金属在室温下可加工性较差, 通常需要添加其他化学元素形成能够在室温下存在的易加工 δ 相合金, 当前得到应用的主要是 Pu-Ga 合金。由于 Pu-Ga 合金性质的复杂性与重要性, 美国、俄罗斯(苏联)、法国、英国等国家均在积极进行相关研究。1964 年, 美国的 Ellinger 等^[1] 发布了第一个 Pu-Ga 相图, 在该相图中, Ga 含量在 2%~9% 的 δ 合金相稳定区一直延伸到亚室温。1975 年, 苏联的 Chebotarev 等^[2] 提供了另一版本的相图, 认为室温下的 δ 相是亚稳相, 会通过缓慢的共析反应分解成单斜 α 相和 Pu_3Ga 金属间化合物。1991 年, Adler^[3] 通过计算证实可能存在共析反应。此外, 热力学第三定律也决定了成分多变的 δ 相不能在 0 K 附近稳定存在^[4,5]。

尽管 Ga 含量在 2%~9% 的 δ -Pu 为亚稳相, 但 Ga 原子在 δ 相中的扩散系数极低, 在室温下需要一万年左右才能完成共析反应^[6]。由于其亚稳特性, 当环境条件发生变化时, 都会发生相变, 并伴随着巨大的体积变化, 这给材料的使用带来一定的麻烦, 因此相关国家都极其重视 Pu-Ga 合金的相变行为。大量的研究表明, 低温下及压力下的相变以及相关逆变过程都存在典型的马氏体相变特征。本文将重点关注 Pu-Ga 合金的低温马氏体相变行为, 以为国内的相关研究提供参考。

1 低温马氏体相变

1976 年, Orme 等^[7] 发表了关于 Ga 含量在 0.17 at. %~1.9 at. % 的 Pu-Ga 合金的冷致 $\delta \rightarrow \alpha$ 相变的首篇综合研究成果。他们相信, 相变是马氏体型的, 并且较高温度下可能是块体相变, 形核与时间相关, 是由热激发的。此后, 有大量关于 Pu-Ga 合金的低温马氏体相变行为的报道。

1.1 Pu-2 at. % Ga 合金的低温马氏体相变行为

2010 年, Texier 等^[8] 在等时及等温条件下研究了成分均匀性在 80% 以上的 Pu-2 at. % Ga 合金的低温 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变热力学与动力学, 用膨胀仪原位追踪了各温度下的整个相变过程。

在等时测量中, 使用了不同的加热和冷却速率: 1、5、10 K/min。用 Kissinger^[9] 和 Ozawa^[10] 的方法计算了马氏体相变的表观活化能, 分别为 -55 kJ/mol 和 -58 kJ/mol。明显低于 C250 钢的扩散型

奥氏体逆变活化能(342 kJ/mol)^[11]。这意味着 Pu-Ga 合金的相变显然不是扩散型相变。

等温测量中,用膨胀仪原位分析了 166 K、161 K、156 K、151 K 的析出动力学,通过长度变化率计算出了 α' 相的含量,之后用 JMAK 方程分析了 α' 相的含量随时间的变化关系。通过作图获得了 Avrami 指数 n 和反应速率常数 K (图 1)。

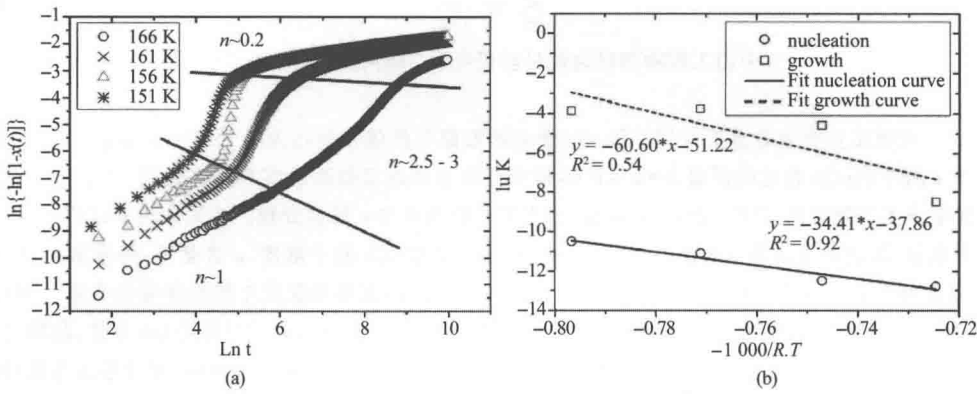


图 1 (a) 用于确定 166 K、161 K、156 K、151 K 温度下的 JMAK 参数的 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}-\ln(t)$ 曲线
(b) 用于计算等温条件下形核与生长活化能的 $\ln(K)-1000/RT$ 曲线(引自文献[8])

数据显示, n 与温度无关, 每个温度点的等温保持过程中有 3 个 n 值。第一阶段为 1, 对应于点位饱和和后在晶界形核的机理, 与预存在晶胚的假定相符; 第二阶段在 2.5~3 之间, 可能是形核与生长混合理机; 第三阶段, n 值接近 0.2。这与不锈钢中快速析出之后的后相变机理的数值相似。Ravat 等^[12] 用 XRD 研究了 Pu-Ga 合金 143 K 的等温相变, 得到的 n 值为 0.3。这些相似性表明, 该相变阶段可能对应于条状 α' 马氏体缓慢生长的界面控制机理。

实验算出的形核活化能为 $E_n = -34.4$ kJ/mol, 置信度较高。该形核能与 Adler 等^[13] 通过模拟非均匀马氏体形核过程确定的 153 K 时 Pu-1.9 at. % Ga 合金的形核活化能 24.5 kJ/mol 接近, 他们用了与超级位错形核点的应变关联。该数值接近钢铁中位错附近的形核能(约 100 kJ/mol)。

1.2 ²⁴²Pu-Ga 合金的低温相变

2004 年, 为便于用中子衍射技术研究 Pu-Ga 合金的低温相变行为, Lawson 等^[14] 用 95% ²⁴²Pu 同位素丰度的含 2%、4%、6% Ga 的 Pu-Ga 合金样品进行实验, 用 Los Alamos 中子科学中心(LANSCE)的脉冲中子衍射技术进行了较大温度范围内的中子粉末衍射测量, 用 GSAS 的 Rietveld 分析包分析了 2% Ga 样品的晶格常数、尺度因子、本底、扩散本底、Debye-Waller 因子以及峰截面参数等; 用 Lujan 中心的高强度粉末衍射仪(HIPD)确定了 4% Ga 样品的极图。结果发现, 2% Ga 合金的首轮冷却过程中, 未出现 α' 衍射峰, 仅出现了 δ 峰。低温数据的 Rietveld 分析表明, 这可能是 α' 相含量低于 0.5% 或者 α' 析出相尺寸小于 50 Å。同时, 在低温下及加热至室温后发现 111 和 200 的 δ 峰明显展宽, 二者的展宽程度不同, 这意味着晶格空间的峰展宽是各向异性的。而在 4% Ga 样品中未出现峰展宽。微应变分析结果显示, 首轮缓冷至 150 K 前, 微应变很小, 之后冷却至 15 K 的过程中快速增长至 2 500 μ , 加热至 175 K 后, 微应变部分修复至 2 000 μ , 回冷至 15 K 时又增至 2 500 μ 。加热至 300 K 后, 修复仍然不完全, 为 1 000 μ 。第二轮冷却至 15 K 时, 微应变达到了 3 000 μ , 加热至室温后, 变为 1 500 μ 。最终加热至 600 K 后, 微应变恢复至初始值 500 μ 。4% Ga 样品中则无微应变出现。通过非均质应变系数 S_{400} 和 S_{220} 室温计算发现, [100] 方向的晶格常数变化最大, [111] 方向变化最小。

1.3 Pu-1 at. % Ga 合金的低温相变与逆变行为

2013 年, Ravat 等^[15] 用 XRD 及膨胀仪分析技术研究了 Pu-1 at. % Ga 合金的马氏体相变与逆变

行为。结果显示,低温下的 $\delta \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变是直接发生的,不存在中间相 γ' 。而逆变过程存在直接 $\alpha' \rightarrow \delta$ 相变与间接相变 $\alpha' \rightarrow \beta$ 纯 $\text{Pu}(+\delta_c) \rightarrow \gamma$ 纯 $\text{Pu}(+\delta_c) \rightarrow \delta$ 的竞争。二者的比例受间接相变中的 Ga 扩散过程控制。在间接逆变过程中存在残留 δ 相中的 Ga 富集以及纯 $\beta\text{-Pu}$ 及 $\gamma\text{-Pu}$ 的出现。作者用 Pu-Ga 二元系统的平衡相图讨论了间接逆变的各阶段,认为在逆变过程存在直接相变与间接相变的竞争。二者的比例受间接相变中的 Ga 扩散过程控制。间接逆变过程包括残留 δ 相中的 Ga 富集以及纯 $\beta\text{-Pu}$ 及 $\gamma\text{-Pu}$ 的出现。晶体学表征显示, α' 相晶胞体积高于纯 α 相,直接证明该过程中未发生 Ga 原子的扩散。在 β 稳定区,出现的 β_c 相晶格参数与 β 相一致,而 δ 相的晶格参数与 $\text{Pu-2 at. \% Ga}$ 合金相符,意味着二相各占 50%。再冷却将 β 相转变为 α' 相,则 α' 相的晶格参数接近纯 α 相。在 $130 \sim 200^\circ\text{C}$, β 相的量与晶格参数都未发生变化。整个实验过程中的相变行为可以用图 2 来描述。

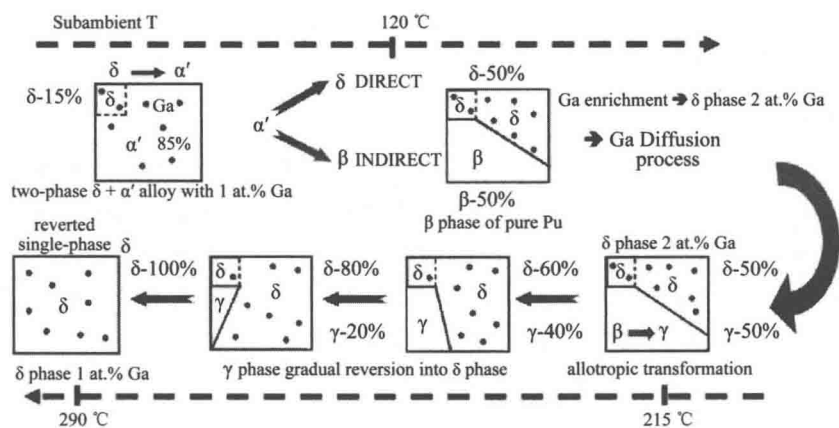


图 2 加热、冷却过程中 $\text{Pu-1 at. \% Ga}$ 合金的整个逆变过程示意图(引自文献[15])

Perron 等^[16]用 CALPHAD 模拟结合实验分析研究了 $\text{Pu-1 at. \% Ga}$ 合金的逆变过程。结果显示,间接逆变中有两个 Ga 扩散通道:从 α' 相到 δ 相;在纯 $\beta\text{-Pu}$ 出现以前的过渡 β' 相到 δ 相。直接与间接逆变的比例取决于三个参数:加热速率、初始 α' 相分数以及 Ga 含量。模拟结果都得到了实验验证。热力学计算显示,在 125°C 时, $\text{Pu-1 at. \% Ga}$ 合金倾向于形成 74.7% 的纯 $\beta\text{-Pu}$ 和 25.3% 的富 Ga δ 相,这意味着间接逆变可以发生,但需通过 Ga 的扩散来实现。加热速率太快, Ga 原子来不及扩散,直接转变为 δ 相;初始 α' 相分数大于 75% 后,或者 Ga 含量较高,则在扩散过程中 δ 相的 Ga 含量容易达到饱和,从而抑制间接逆变。

1.4 低温相变的双 C 动力学研究

Orme^[7]研究了 0.17 at. % ~ 1.9 at. % Ga 含量的 Pu-Ga 合金在 $60 \sim -155^\circ\text{C}$ 温区内的时间—温度—相变($T-T-T$)曲线,结果发现, Ga 含量在 1.4 at. % ~ 1.9 at. % 的 Pu-Ga 合金的 $T-T-T$ 曲线中存在两个拥有独立拐点的交叠 C 曲线。 $\text{Pu-1.9 at. \% Ga}$ 合金的上 C 拐点大约为 -130°C , 而下 C 曲线的拐点大约为 -155°C ^[7]。作者认为上 C 中的相变源于块体相变,而下 C 是马氏体相变的产物,但未观察到过块体相变的显微结构证据。

Deloffre^[17]报道了相变中的扩成分与取代成分,指出在 $\sim 1.5 \text{ at. \% Ga}$ 位置机制发生了变化。双 C 的出现意味着相变中存在两种截然不同的热激发机制。Oudot 等^[18]的差示扫描量热仪(DSC)结果为双 C 行为提供了新的证据,并且显示出了在上 C 温度以上发现了第三个放热反应,冷却至亚室温后等温保持过程的 DSC 显示出三个峰位。在逆变峰面积(正比于 $\delta\text{-}\alpha'$ 逆变量)—等温保温曲线上有两个极值点,分别是在 -130°C 和 -155°C 保温 18 h。此外, Deloffre 等人^[17]参考了钢铁材料中的双 C 行为以及压致相变中的现象,认为上 C 曲线可能出现了中间 γ' 相。

2009 年, Schwartz 等^[5]总结了早期的几种观点,摒弃了 Orme 等^[7]存在体相变的观点以及

Sadigh 和 Wolfer^[19]上 C 存在扩散成分的观点。但是仍然没有找到合理的解释。无法确定双 C 是由不同的相变机制、不同的相变路径、不同的形貌、不同的晶胚或形核点造成,还是由其他原因造成的。

2011 年 Blobaum 等^[20]在上 C 和下 C 曲线上分别取温度点 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$,用先进光源的原位 XRD 研究了 Pu-1.9 at. % Ga 合金 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变过程及等温动力学,发现双 C 的马氏体相变均是直接相变,未观察到 γ' 相。并且在 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下还在 $\delta(111)$ 峰位观察到了一个无法解释的肩峰。

2016 年, Lalire 等^[21]声称在 Pu-1 at. % Ga 合金的 TTT 图中发现了双 C 行为,并发现上 C 和下 C 温度点对应的马氏体表面形貌差异较大,这与前人的结论存在较大的差别。此外,作者通过简单对比钢铁中的马氏体相变行为以及一些数值计算结果认为上 C 发生了弹塑性协调相变,下 C 为弹性协调相变。不过作者所提供的多张重要图片略显粗糙,部分 TTT 曲线数据点不充分,表征二者形貌差异的样品也有疑点,这使该文相关结论的真实性大打折扣。

2 马氏体相变的影响因素

2.1 晶粒尺寸对相变的影响

马氏体相变的一个基本特征是,当晶粒尺寸低于临界尺寸后,动力学由相变在晶粒之间的自催化扩张来决定,晶粒细化会以 Hall-Petch 强化^[22]的方式抑制相变。为验证该效应,1988 年,Adler 等^[13]制备了各种晶粒尺寸的 Pu-1.7 at. % Ga 合金样品,在进行不同的长时间时效之后,以 $2.08 \times 10^{-2}\text{ K/s}$ 的速率冷却观察 Pu-1.7 at. % Ga 合金的马氏体相变。结果发现,当晶粒尺寸小于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 时,马氏体相变起始温度 $M_s \propto D_x^{-1/2}$ 。当晶粒细化时,马氏体相变会受到抑制。

2.2 中低温“退火”(conditioning)对相变的影响

2006 年,美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)的 Blobaum 等^[23]在研究 Pu-2.0 at. % Ga 合金的低温相变时,在 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 8 h 之后,对样品进行冷热循环发生马氏体相变与逆变之前,添加了 $0 \sim 70\text{ h}$ 的 $-50 \sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的中低温“退火”步骤,用 DSC 研究了中低温“退火”对冷致马氏体 α' 相变量的影响。结果发现,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ “退火”6 h 之后,冷却阶段产生的 α' 相最多,更长的“退火”不会产生更多的 α' 相。作者认为, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在相图的共析相变温度以下,在“退火”阶段基体中可能会产生 α_m 相晶胚,这些晶胚在冷却阶段为 α' 相提供形核点。尽管在热处理过程中,材料中也可能存在其他形核点,如 β 晶胚、本征缺陷位等,但对形核的贡献方面, $\alpha_m > \beta > \text{本征位}$ 。作者同时进行了热力学模拟计算,结果显示,高温的快速扩散效应与低温高驱动力之间存在竞争, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶胚的最快形核速率是源于二者的平衡。

Jeffries 等^[24]用金相显微镜研究了室温 8 h 以上的“退火”后,电解抛光与阳极化处理的 δ -Pu-1.9 at. % Ga 合金的显微结构与温度、时间、低温保持等的关系,以解释室温“退火”在相变中的作用。该实验选择了 3 个相变温度, $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在达到目标温度 30 s 及 4 h 后进行了金相显微分析。用统计学方法记录了 α' 颗粒的中间长度、数量面密度、相变百分比。结果显示,颗粒生长不受室温“退火”处理的影响,室温“退火”只影响形核过程。

2.3 老化对相变的影响

Pu 的强放射性会在 δ 相 Pu-Ga 合金中产生大量的晶体学缺陷,对其相变行为产生一定的影响。Mitchell 等^[25]用膨胀仪研究了自然老化 22 年以及掺杂 ^{238}Pu 加速老化 90 年的 δ 相 Pu-2 at. % Ga 合金样品的温致相变行为。结果发现,直接从室温冷却至 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,这两种样品都不发生相变,只有在加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上再重新冷却的过程中才会发生 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变。这意味着老化产生的自辐照缺陷可能会稳定 δ 相,抑制 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变的发生。对老化样品的 $120 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火研究显示, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后低温相变量很少。 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的退火能带来较多的低温相变量。这意味着 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的退火能够修复部分辐照损伤,促进相变的发生。

Whell 等^[26]用光学显微镜、EMPA、密度测量、DSC 及硬度测试方法研究了 35 年老化 Pu-0.27

wt. % Ga 合金的结构与相稳定性,相关结果显示,室温下原始样品中不存在 α -Pu,不过在高温退火后,室温静置会产生一定量的 α' 相,在 β 稳定区的 DSC 曲线上会出现明显的 $\alpha' \rightarrow \beta$ 相变峰。这也一定程度上验证了 Mitchell 等^[25]所观察到的老化对 δ 相的稳定作用以及对马氏体相变的抑制作用。不过,作者在冷却实验前对样品进行了高温退火处理,消除了老化效应,无法判断老化是否会同样抑制低温马氏体相变。

3 讨论与结论

膨胀仪、DSC、TEM、XRD 等技术是研究 Pu-Ga 合金低温马氏体相变行为的有效工具。

Pu-Ga 合金的低温马氏体相变为无扩散型的直接等温 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变,相变终产物为 δ 与 α' 的混合相,在加热逆变过程中存在直接相变与间接相变的竞争。间接相变的出现受加热速率、稳定温度、Ga 原子浓度、 α' 含量等诸多因素影响。各因素主要是通过影响 Ga 原子的扩散速率来影响逆变过程,当 Ga 原子的扩散受到限制的时候,直接相变发生的概率就会升高;在 β 相区的间接逆变主要经 β' 相发生,而在 γ 相区的间接逆变主要经由 γ' 相发生。由于 Ga 原子在 β' 相及 γ' 相的扩散较快,因此在这个过程中经常伴随着纯 Pu 的 β 相及 γ 相的出现。

低温 $\delta \rightarrow \alpha'$ 相变与 $\alpha' \rightarrow \delta$ 逆变的起始温度受诸多因素的影响,如 Ga 含量、晶粒尺寸、热处理过程、老化等。总的来讲,Ga 含量越高,则马氏体相变温度与逆变温度越低;晶粒尺寸越小,马氏体相变温度越低;经过均匀化处理的样品马氏体相变温度也会降低;老化会削弱马氏体相变行为,可能是 Pu 原子衰变能较高,能促进 $\alpha' \rightarrow \delta$ 逆变,同时老化还会产生大量的晶格缺陷,抑制马氏体颗粒的生长。长时间的室温“退火”可能会在晶体内产生 α' 晶胚,在 6 h 左右达到饱和。这些晶胚会影响后续的马氏体相变的形核过程。

低温马氏体相变过程中,Pu-Ga 合金 TTT 曲线的双 C 特征是一个复杂的问题。双 C 曲线形成的原因已经困扰了科学家很多年。不同科学家的研究中所用到的材料成分、降温过程均有一定的差距,难以进行统一的评判。

此外,由于 Pu-Ga 合金材料的特殊性,公开发表的某些结论的真实性存疑,因此在阅读与参考国外的实验数据时仍需要仔细分析,摒弃其中似是而非的内容与结论,辩证使用。

参考文献:

- [1] F H Ellinger, et al. The plutonium-gallium system [J]. J. Nucl. Mater, 1964, 12 (2): 226-236.
- [2] N T Chebotarev, et al. Some results of a study of the Pu-Al-Ga phase diagram [C]// 5th Int. Conf. on Plutonium and Other Actinides, Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1976: 37-46.
- [3] Adler P H. Thermodynamic equilibrium in the low-solute regions of Pu-group IIIA metal binary systems [J]. Met. Trans. 1991, 22A: 2237-2246.
- [4] A J Schwartz. Plutonium metallurgy- The materials science challenges bridging condensed-matter physics and chemistry [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444-445: 4-10.
- [5] A J Schwartz, et al. Atomic structure and phase transformations in Pu alloys [J]. Progress in Materials Science, 2009, 54: 909-943.
- [6] Timofeeva L F. Low temperature equilibrium aging under self-irradiation in binary alloys of plutonium with elements of the IIIB group [C]//Mallison L, editor. Proceedings of international conference on ageing studies and lifetime extension of materials. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000: 191-198.
- [7] Orme JT, et al. The kinetics of the delta to alpha transformation in Pu rich Pu-Ga alloys [C]. // 5th Int. Conf. on Plutonium and other actinides, Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1976:761-773.
- [8] G Texier, et al. Phase transformation in delta Pu alloys at low temperature: in situ dilatometric study [J]. Materials Science and Engineering, 2010, 9(1): 012033.
- [9] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. Anal. Chem. 1957, 29(11): 1702-1706.
- [10] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. Polymer, 1971, 12: 150.