

第七部份

健康与安全

- 第 23 章 影响钚危害性的生物学因素**
- 第 24 章 钚污染的控制和钚在体内沉积量的估计**
- 第 25 章 钚的外照射剂量的控制**
- 第 26 章 工厂和设备的設計**
- 第 27 章 钚的核安全和临界参数**
- 第 28 章 生物样品和环境样品中钚的測定**

第7章 铀的合金化行为

本章分三部份叙述：第一部份按四种合金系论述了铀合金的实际动向，第二部份包括二元和三元合金的组成和晶体结构，第三部份讨论了铀合金理论。

7-1 实际动向

铀合金最有希望用来作为反应堆燃料，但只是在最近才有足够数量的铀用在大功率反应堆中。小型反应堆实验已经证明：不同类型的铀燃料，不论是液体，还是合金和陶瓷混合物的固体，都可以用在大功率反应堆中。

本节将简要地介绍某些有前途的含铀燃料。

7-1.1 固溶体合金系

固溶体的一个重要类型，是合金化元素使面心立方的 δ 相铀稳定到室温；添加少量的合金化元素（如铝、镅、钼、镉、钎、钍、铈、铪和锆）在一定条件下能使 δ 相固溶体介稳定^[1]，而只有铝和铈能将这种固溶体稳定到室温。 δ 相铀固溶体比 α 相铀有较高的塑性和较好的成形性，然而，它的极限抗张强度和屈服强度却比 α 相铀低。 δ 相铀固溶体可以热加工，并且可以在相当宽的温度范围内进行热循环而不会象在纯铀中那样出现畸变，这种畸变是由于铀的同素异晶体转变产生了巨大体积变化所引起的。第一个以铀作燃料的反应堆就是应用稳定的 δ 相铀合金作为燃料的^[2]。

曾建议将铀和钍的三个同素异晶体制成合金作为反应堆燃料，但是因为这些合金对辐照损伤很敏感，于是就试图将钼和钎*添加到这些铀-钍合金中，以改进其辐照稳定性。但对含钼的铀-钍合金进行辐照检验后证明，其抗辐照损伤的效果并不明显。而对铀-钍-钎合金在阿贡实验室进行的研究则表明，这个合金在高于450℃时因肿胀而有些损伤，但在中等温度下，其辐照稳定性却很好^[3,4,5]。

铀-钎合金也可能作为增殖反应堆的含铀固溶体燃料应用，但对这种合金的了解还很少。Kelman^[6]曾报导，低铀的钎合金易于加工制造，它在从室温到500℃的温度范围内热循环200次仍很稳定。Horak等^[6]报导，含5%（重量）和10%（重量）铀-钎合金在450℃辐照时有较好的尺寸稳定性。

现在已开始研究将溶有铀的锆固溶体作为反应堆燃料应用，但对铀-锆合金的试验却出现了分歧的结果。Waldron等^[7,8]和Pugh^[9]认为铀-锆合金有良好的尺寸稳定性，而Horak等^[6]则认为，它们的尺寸稳定性很差。

* 钎：表示模拟的裂变产物，是钒、钼、钽、铪、锆和锡的一种混合物

7-1.2 共晶合金系

已经建造了使用熔融金属燃料（如铯与铷、铯、铁、钴、铜、镍或铀）的反应堆。应用这些燃料主要取决于能否为其提供合适的外壳材料；这种材料应当容易加工制造，能耐高温，并且不仅能与液体燃料，而且也能与冷却剂相适应。

洛斯-阿拉莫斯科学实验室的1号反应堆使用的一种10%（原子）铁-铯燃料的运行情况表明，熔融铯合金可以作为小型实验堆的燃料^[10]；然而，把铯-铁、铯-钴和铯-镍系的低熔点共晶体作为大功率生产快中子反应堆的燃料使用则被认为是太稠了，因为热萃取的限制，不允许对这样稠的燃料采用特别高的功率。因此，就希望寻找一种基本上不会提高这些共晶体熔点的稀释剂，结果找到了铯作为这种稀释剂。

正在洛斯-阿拉莫斯科学实验室中进行实验的铯-铷-钴系是唯一不含铀的液态燃料。这个三元合金系有很大的优点：当铯含量从0-88%（原子）之间变化时（相应减少铷），仅使液相线温度稍有变化。在洛斯-阿拉莫斯科学实验室的初步研究已经表明，铯浓度为1-5克/厘米³的合金，适合于与钽在650℃时长期配合使用。因此，这种成份的合金现在已开始考虑作为大功率生产快中子反应堆的燃料^[10]。

由于温度的关系，铯-铷-铜系合金的使用限制在比较狭窄的成份范围内，但也开始考虑作为大功率反应堆的燃料。这些合金的特点是它们比含钴的三元合金对钽的腐蚀作用较弱。

作为稀释液态燃料的铯-镁和铯-铷系，也是有希望用作反应堆燃料的合金，因为镁在552℃时与约15%（原子）的铯形成共晶。铯不会降低铷的熔点，但铯在铷中的溶解度却相当大（在840℃时，液态铷中可溶17%（原子）的铯），因此这个合金系也有希望作为反应堆燃料应用。

以铯-铀合金为基的稀释三元液体也已作为增殖反应堆的燃料而加以研究，初步的研究结果表明，这些合金的固相线温度高达700℃以上。

7-1.3 偏晶合金系

铯与钠或钾在液态和固态中都完全不互溶；由于这一特点，钠或钠-钾共晶（NaK）已被用来作为几种类型的铯燃料反应堆的冷却剂。有人曾提出，钠也可能用来作为反应堆燃料与其外壳之间的热扩散层，或者作为陶瓷混合物反应堆燃料的熔融金属载体。

虽然，钽和钨不是完全不溶于液态铯中，但溶解度很小，在800℃以下钽和钨在液态铯中只有少许溶解。这一事实是重要的，因为正是由于钽与液态铯的这种不互溶性和可加工性，钽才可能成为反应堆应用液态铯作燃料时最好的外壳材料。事实上在科研工作中，钽和钨坩埚已被用来熔炼铯及其合金。

7-1.4 高熔点金属间化合物

就含铯的合金作为反应堆燃料来说，铯-铝合金的资料比其他铯合金系的多。含2-

20%(原子)钚的铝合金是弥散型燃料,因为 PuAl_4 弥散在铝的基体中。这种合金能获得多达60%钚原子的燃耗,而其硬度和体积的增加却很少^[11]。与铝-钚性能相似的是铜-钚($\text{Pu}_2\text{Cu}_{11}$ 在铜基体中)和铁-钚(PuFe_2 在铁基体中)合金系。

高熔点金属间化合物的另一个重要类型是钚的氧化物、碳化物、硅化物、硼化物和氯化物。在这些金属陶瓷体中,对氧化物,特别是对 PuO_2 与 UO_2 , ThO_2 和其他金属或陶瓷基体组成的混合物和固溶体,研究得最多。由 PuO_2 与 UO_2 或 ThO_2 组成的混合物或固溶体燃料可以应用到增殖反应堆的活性区中。

以金属(如铀合金、金属铈、钼或不锈钢)为基的陶瓷混合物的强度和导热性大大地高于纯陶瓷的强度和导热性。Waldron^[7]、Paprocki^[12]和Storhok等^[13]研究了钚陶瓷与各种陶瓷和金属基体间的配伍性,结果表明,具有较高密度和导热性的 $\text{PuC}-\text{UC}$ 合金比它的氧化物系统更优越。

钚-铍合金是一种中子辐射体,在成份为 PuBe_{13} 时所具有的最大辐射为 67×10^6 中子/秒·公斤。这种辐射中子的化合物比金属铍和其他 α 辐射材料形成的机械混合物具有两个重要的优点,即有大的、可估计的中子产额和对时间的稳定性。

上面讨论的许多钚合金系的相图,在本章下一部份将由Ellinger加以介绍。各种元素在 δ 钚中的溶解度、钚在其他元素中的溶解度和反应温度以及相关关系的补充资料也将下面予以介绍。关于钚在反应堆中的特殊应用则在本书的其它章节中进行详细讨论。

7-2 钚合金相图和晶体结构

虽然应用钚的时间还不长,但已积累了大量的二元合金组成方面的资料。不过许多资料还不够完整,这些资料只是为了某一特定目的而对某些合金进行快速实验的结果。下面介绍的是在洛斯-阿拉莫斯科学实验室收集得到的这些不完整的资料。

相图或与相图有关的资料按元素化学符号的字母排列顺序作介绍,当没有资料可利用时,这种元素就不介绍了。钚的二元相图都是将钚标在图的左边,即所有合金都是以钚基来考虑的;但在叙述时仍然保留端相的专有名词,而中间相则按钚合金系中合金元素成份增加的次序以希腊字母命名。

钚的同素异晶体及其稳定的温度范围将在第13章中作完整的介绍,但为了便于介绍下面的相图,在表7.1中扼要地列出了钚的晶体结构资料。

7-2.1 铝-钚

Bochvar等^[14]和Ellinger等^[15]已报导了这个合金系基本完整的相图(图7.1),其局部相图则已由Waldron^[16]发表过。一般说来,Bochvar的结果与图7.1的结果很一致。只是有两点例外:①Bochvar的相图表明,在 175°C 时 δ 相发生了共析分解;②钚-铝包析线低于 Pu_3Al 的包析线。Waldron的局部相图,除在 450°C 以下的 δ 相区的富钚界线外,与图7.1有很大的差别。

表7.1 钚的同素异晶体的晶格结构及相变温度

同素异晶体	稳定温度范围 ℃	空间点阵 和空间群	晶胞大小, Å	每个晶胞 的原子数	X射线密度 克/厘米 ³
α	~115以下	单 斜 $P2_1/m$	$a = 6.182 \pm 0.001$ (25℃) $b = 4.826 \pm 0.001$ $c = 10.956 \pm 0.001$ $\beta = 101.74^\circ \pm 0.01^\circ$	16	19.84
β	~115—~200	单 斜 $I2/m$	$a = 9.284 \pm 0.003$ (190℃) $b = 10.463 \pm 0.004$ $c = 7.859 \pm 0.003$ $\beta = 92.13^\circ \pm 0.03^\circ$	34	17.70
γ	~200—310	斜 方 $Fddd$	$a = 3.159 \pm 0.001$ (235℃) $b = 5.768 \pm 0.001$ $c = 10.162 \pm 0.002$	8	17.14
δ	310—452	面心立方 $Fm3m$	$a = 4.6371 \pm 0.0004$ (320℃)	4	15.92
δ'	452—480	四 方 $I4/mmm$	$a = 3.34 \pm 0.01$ (465℃) $c = 4.44 \pm 0.04$	2	16.00
ϵ	480—640	体心立方 $Im3m$	$a = 3.6361 \pm 0.0004$ (490℃)	2	16.51

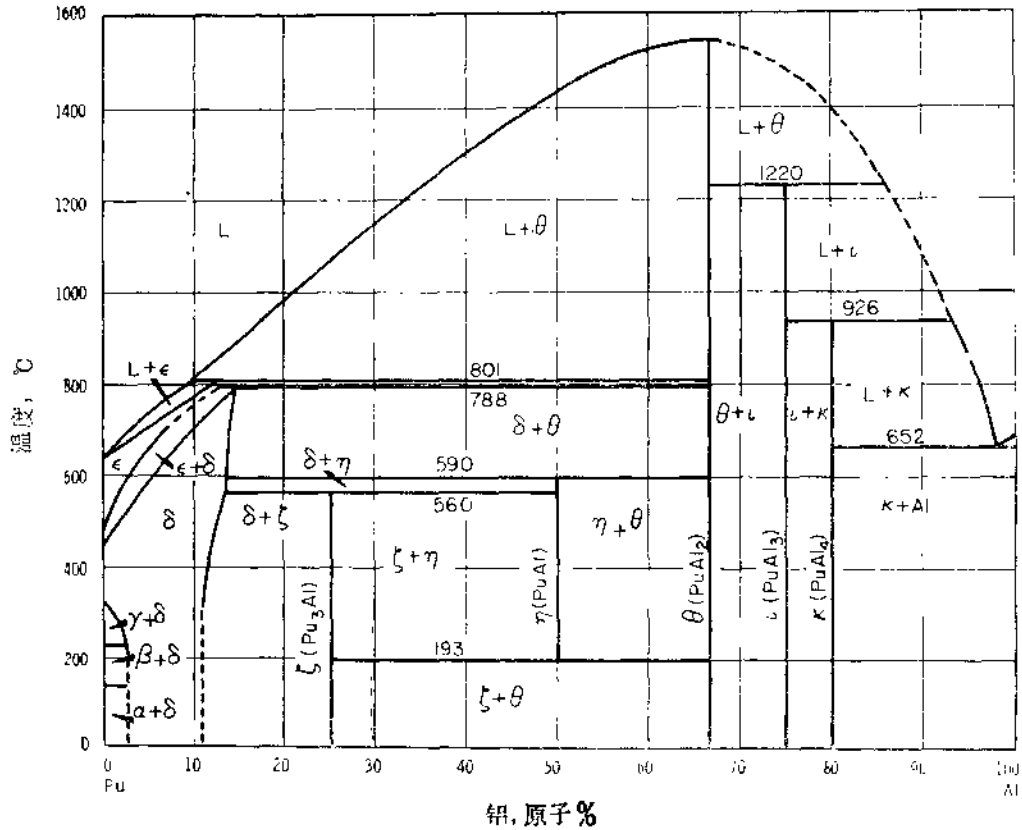


图7.1 钷-铝系

Bochvar相图的液相线(0-66.7%(原子)铝)与图7.1的液相线很一致,但在66.7%(原子)铝和98%(原子)铝(PuAl_4 -Al共晶点)之间的区域中,液相线偏低达 100°C 以上。Moeller和Schonfeld用金相方法研究确定了 PuAl_4 -Al的共晶成份^[11],Bochvar也找出这个共晶成份含98%(原子)铝;但他得到的共晶温度不是 $652\pm 2^\circ\text{C}$,而是 635°C 。

Hall^[12]用自射线照相方法确定,在 600°C 时钷在铝中的溶解度为0.03%(原子)(0.26%(重量))。

铝在 ϵ 钷中的溶解度随温度的升高而增加,并在包晶($\text{L} + \text{PuAl}_2 \rightleftharpoons \epsilon\text{-Pu}$)温度 $801\pm 3^\circ\text{C}$ ^[15]或 805°C ^[14]时达到最大,即溶解12-13%(原子)铝。曾企图用淬火的方法使 ϵ 相固溶体保留到室温,但没有成功。

图7.1表示的 δ 相相界,是用X射线法和膨胀仪法确定的。据Bochvar报导, δ 相固溶体在 175°C 时发生共析分解,而Ellinger和Waldron都没有发现这种分解。此外,Elliott和Gschneidner^[13]曾指出,含4.5%(原子)铝或含更多铝的 δ 相,在室温下经受11000个大气压也不会发生相变。图7.1中 δ 相的固相线是用测量晶格间距的方法确定的,有关面心立方的 δ 相晶格间距-成份的数据列在表7.2中。

Bochvar的相图表明,约有1%(原子)铝溶解在 γ 钷中。他还指出, β 钷能溶解少

量的铝,并且可以用淬火的方法稳定到室温;而Ellinger等没有发现铝在 α 、 β 和 γ 铀中有任何溶解度。

Elliott和Larson^[20]用高温衍射仪方法确定了铝在 δ' 铀中的溶解度小于0.25%(原子)。

在铀-铝合金系中有五个中间相。在 $560 \pm 5^\circ\text{C}$ 时, δ 相和PuAl以很慢的包析反应形成Pu₃Al^[15],而Bochvar的相图表明,这一反应发生在 δ 相和PuAl₂之间。Ellinger用热处理-淬火方法发现,Pu₃Al的分解温度比PuAl为低。Pu₃Al具有四方SrPb₃型结构,但还没有观察到原子的完整排列^[21],它的空间群是P4/mmm,每个晶胞有一个Pu₃Al分子,它的晶格参数为:

$$a = 4.499 \pm 0.002, \quad c = 4.538 \pm 0.002 \text{ \AA}^{(21)};$$

$$a = 4.499 \pm 0.001, \quad c = 4.536 \pm 0.001 \text{ \AA}^{(14)};$$

由此得到的理论密度为13.45克/厘米³。

PuAl是在 $590 \pm 5^\circ\text{C}$ 时,由 δ 相和PuAl₂的包析反应形成的^[15],这个反应很慢,所以得不到不含 δ 相和PuAl₂的大块PuAl。但从它的粉末照相图可以看出,PuAl是以体心立方晶格为基的,其晶格参数是:

$$a = 10.769 \pm 0.001 \text{ \AA}^{(15)};$$

$$a = 10.76 \pm 0.01 \text{ \AA}^{(14)};$$

根据其体积推断,它的单位晶胞应有29个PuAl分子,其理论密度应为10.25克/厘米³。重复检验装在抽空石英管中,并在室温下贮存了10年的合金铀屑时,出乎意料地发现:PuAl在低于 $193 \pm 3^\circ\text{C}$ 时会分解^[15],因为用连续升温的方法加热经过时效的合金时,确定了出现PuAl的临界温度为 $193 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

PuAl₂在 $1540 \pm 50^\circ\text{C}$ ^[15]或在 1380°C ^[14]时同元熔化。它是立方的Cu₂Mg型结构,空间群为F $\bar{d}3m$,每个晶胞有8个分子,其晶格参数有下面各种报导:

$$\text{富铀: } a = 7.838 \pm 0.001 \text{ \AA},$$

$$\text{富铝: } a = 7.848 \pm 0.001 \text{ \AA}^{(21)};$$

$$\text{富铀: } a = 7.840 \pm 0.001 \text{ \AA},$$

$$\text{富铝: } a = 7.836 \pm 0.001 \text{ \AA}^{(14)};$$

$$a = 7.831 \pm 0.005 \text{ \AA}^{(31)};$$

表7.2 δ 相的晶格间距-成份数据($23 \pm 2^\circ\text{C}$)

成份, %(原子)铝	晶 格 间 距, \AA
0.5	4.6359 ± 0.0003
0.7	4.6333 ± 0.0003
0.9	4.6326 ± 0.0003
2.0	4.6249 ± 0.0001
3.5	4.6143 ± 0.0004
5.0	4.6023 ± 0.0007
6.5	4.5927 ± 0.0003
8.0	4.5818 ± 0.0004
9.5	4.5710 ± 0.0010
11.0	4.5590 ± 0.0006

$$a = 7.874 \pm 0.001 \text{Å}^{(15)}$$

根据这些数据计算出来的理论密度为 $7.97-8.10$ 克/厘米³。

PuAl_3 是在 $1220 \pm 4^\circ\text{C}^{(15)}$ 或 $1270^\circ\text{C}^{(14)}$ ，由包晶反应 $\text{L} + \text{PuAl}_2 \rightleftharpoons \text{PuAl}_3$ 形成的，它是新型的六方结构，空间群为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ，每个晶胞有六个分子⁽²²⁾，其晶格参数有如下不同的报导：

$$\begin{aligned} a &= 6.10 \pm 0.02, & c &= 14.47 \pm 0.04 \text{Å}^{(22)}; \\ a &= 6.08 \pm 0.01, & c &= 14.40 \pm 0.03 \text{Å}^{(31)}; \\ a &= 6.084 \pm 0.001, & c &= 14.427 \pm 0.002 \text{Å}^{(14)}; \end{aligned}$$

其理论密度为 6.8 ± 0.1 克/厘米³。

PuAl_4 是在 $926 \pm 3^\circ\text{C}^{(15)}$ 或 $920^\circ\text{C}^{(14)}$ ，由包晶反应 $\text{L} + \text{PuAl}_3 \rightleftharpoons \text{PuAl}_4$ 形成的，它是斜方 UAl_4 型结构，空间群为 Imma ，每个晶胞有 4 个分子，其晶格参数有如下不同的报导：

$$\begin{aligned} a &= 4.387 \pm 0.002, & b &= 6.262 \pm 0.002, & c &= 13.714 \pm 0.004 \text{Å}^{(14)}; \\ a &= 4.42 \pm 0.02, & b &= 6.26 \pm 0.02, & c &= 13.66 \pm 0.03 \text{Å}^{(31)}; \\ a &= 4.41, & b &= 6.29, & c &= 13.79 \text{Å}^{(21, 23)}. \end{aligned}$$

由这些晶格参数计算出来的理论密度为 $6.02-6.11$ 克/厘米³。

7-2.2 锆—铀

在洛斯—阿拉莫斯科学实验室曾用X射线和金相方法研究了锆含量达 41.5%(原子)的铀—锆合金⁽²⁴⁾。合金是在氧化镁坩埚中用感应炉熔化制备的，因为熔化时锆的损失较大，所以合金中锆的含量最后是由同位素分析来确定的。

在试验成份范围内，发现含 8%(原子)锆或含更多锆的合金在室温时是 δ 相。预料 δ 铀和 β 锆（稳定在约 600°C 以上）会形成连续固溶体。现有的数据表明，在室温下要使 δ 相达到热力学稳定，需要大约 5%(原子)锆溶解在 δ 铀中。

锆在 δ 铀中的最大溶解度约为 8%(原子)。

7-2.3 砷—铀

已经知道在这个合金系中存在着一个中间相。Gorum⁽²⁵⁾曾在真空的或充氮气的感应炉中溶化组成元素，以生成 PuAs 。这种化合物约在 2000°C 时发生分解，它具有 $a = 5.855 \pm 0.004 \text{Å}$ 的立方 NaCl 型结构，其理论密度为 10.39 克/厘米³。

7-2.4 钡—铀

曾企图在钼坩埚中真空熔化铀和钡、钙或铯等基本组成元素以使铀合金化，但是没有成功，这表明铀与这些元素在固体和液体中都完全不互溶。

Bochvar等⁽¹⁴⁾还认为，铀与这些元素不会发生固态反应。

7-2.5 铍-钚

Konobeevsky^[28]、Bochvar^[14]和Schonfeld^[27]等曾简要地介绍了钚-铍合金的试验结果。一般说来,他们的结果与图7.2的相图是一致的。但是,图7.2已根据洛斯-阿拉莫斯科学实验室未发表的报告作了如下修改:

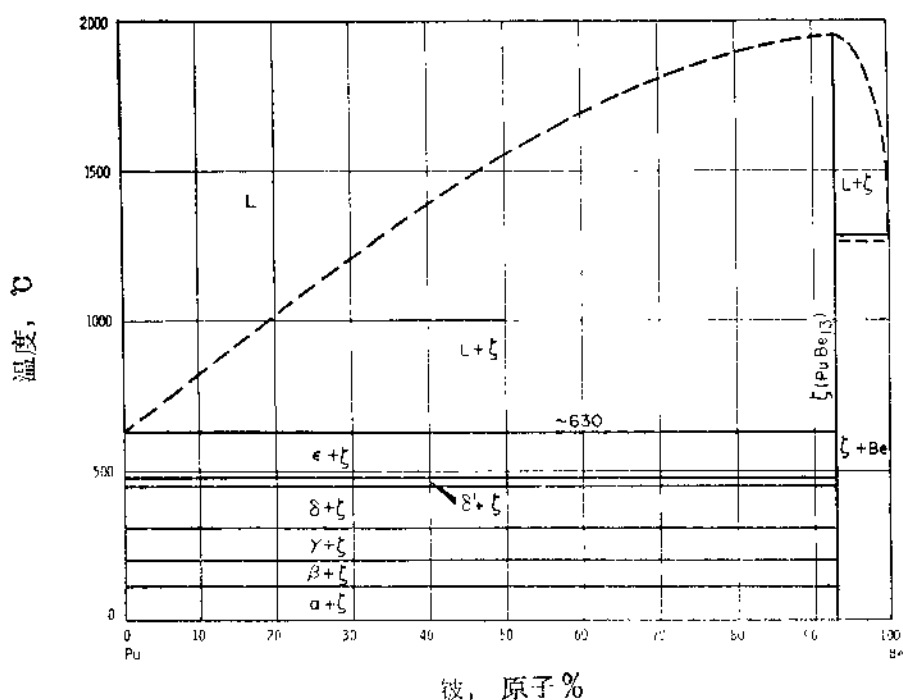


图7.2 钚-铍系

这个合金系的主要特点是存在通常用来作为标准中子源的高熔点中间相 PuBe_{13} 。Konobeevsky 给出它的熔点较低, 约为 1700°C 。而用光学高温计测量却发现 PuBe_{13} 在 $1950 \pm 50^\circ\text{C}$ 时才熔化^[28], 因此, 图7.2中的液相线近似地从 PuBe_{13} 的熔点(1950°C)划到末端组元的熔点。用热分析方法得出, 添加铍到富钚合金中会降低钚的熔点, 并在共晶线上达到最大的降低值(约 10°C)^[30]。而 Konobeevsky 则认为钚的熔点降低了 45°C 。但是, 富钚合金的显微组织没有显示出共晶结构的肯定证据, 这就证实了共晶温度实际上只比钚熔点低 10°C 。

根据 Konobeevsky 的结果, 合金中钚的同素异形体的相变温度与非合金钚的相变温度没有多大的差别。这就表明, 铍在钚的同素异晶体中的溶解度非常小。

PuBe_{13} 是立方 NaZn_{13} 型结构, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$, 每一个晶胞有 8 个分子。下面给出的晶格参数表明, 其成份变化范围不大。

富钚: $a = 10.278 \pm 0.001 \text{ \AA}$,

富铍: $a = 10.284 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ^[31];

$$a = 10.282 \pm 0.001 \text{ \AA}^{(21)};$$

$$a = 10.274 \pm 0.002 \text{ \AA}^{(14)}.$$

PuBe_{13} 的理论密度为4.35克/厘米³。

7-2.6 铋-钷

Schonfeld⁽²⁷⁾和Bochvar等⁽¹⁴⁾都曾经发表过这个合金系的不完整相图,综合这些结果得到的完整相图表示在图7.3中。在0—50%(原子)铋范围内的相关系,只有Bochvar的结果,但他的报告没有包括对试验工作的描述。

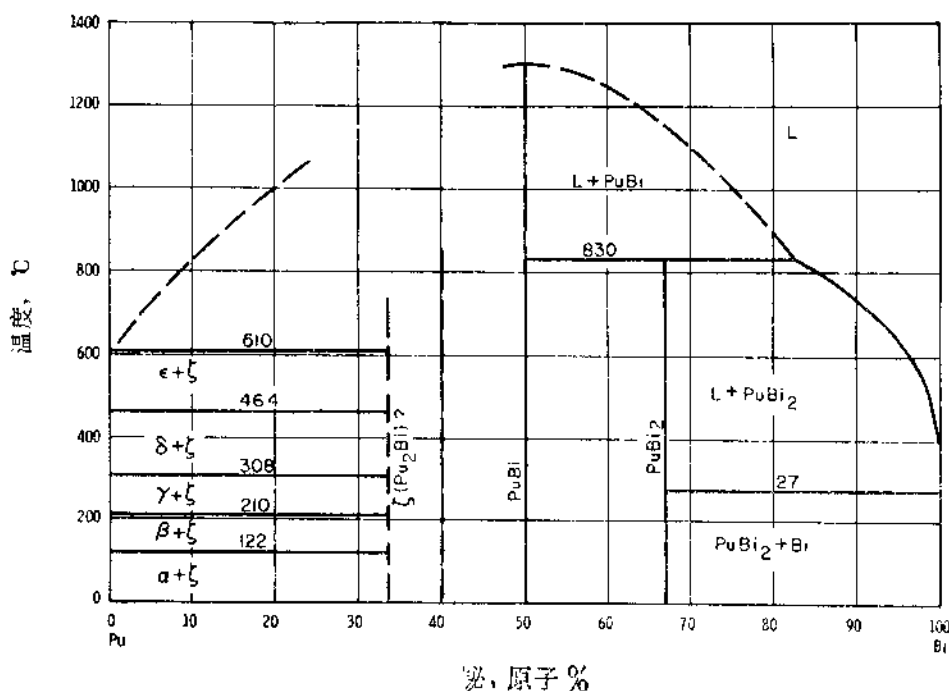


图7.3 铋-钷系

用过滤法只确定了80.8—100%(原子)铋的液相线,并且已经仔细地描绘在图7.3中^(26,30)和列在表7.3中。

这个合金系的中间相氧化很快,曾用金相方法对其中的两个中间相作过鉴定⁽²⁴⁾。一个含50%(原子)铋的铸态合金的显微组织大部分由单相组成,并且没有显示出包晶反应的迹象。这就表明,这个相是PuBi,它是同元凝固的,其熔点约为1300°C⁽²⁸⁾。PuBi也可以在抽真空的石英管中,通过熔化与铋屑相接触的金属铋而生成。对生成物的粉末照相检验证明,反应产物之一为PuBi,它具有 $a = 6.350 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 的NaCl型结构⁽²¹⁾,而Bochvar给出的PuBi的 $a = 6.348 \pm 0.002 \text{ \AA}$, PuBi的理论密度为11.62克/厘米³。

富铋合金的显微组织表明,大多数富铋相相当于PuBi₂,它是由包晶反应形成的⁽²⁶⁾。对67和75%(原子)铋的钷合金进行了热分析,结果给出包晶温度为830°C⁽³⁰⁾;Bochvar的相图也已证实, PuBi₂由包晶反应形成,但给出的温度低得多,为528°C。

表7.3 铈在液态铋中的溶解度

温 度, °C	铈, %(原子)	温 度, °C	铈, %(原子)
831	17.2	502	1.3
806	14.4	471	0.87
785	13.0	443	0.79
760	11.6	424	0.52
732	8.8	407	0.44
700	8.0	379	0.44
652	5.7	349	0.35
603	3.3	335	0.20
586	2.7	320	0.13
562	2.3	296	0.16
544	1.9	282	0.096
528	1.5		

7-2.7 硼—铈

McDonald 等^[32]将组成元素的粉末混合物, 在0.25个大气压的氩气中加热熔化的方法制备了4个铈的硼化物。PuB、PuB₄和PuB₆在1200°C形成, 但PuB₂则在800°C, 而不是在1200°C形成。这些化合物已由X射线粉末方法得到的数据所证实。

PuB是立方NaCl型结构, 其晶格参数 $a=4.92\text{Å}$; PuB₂是六方AlB₂型结构, 其晶格参数 $a=3.18$, $c=3.90\text{Å}$; PuB₄是四方ThB₄型结构, 其晶格参数 $a=7.10$, $c=4.014\text{Å}$; PuB₆是立方CaB₆型结构, 其晶格参数 $a=4.115-4.140\text{Å}$, 这表明PuB₆有一定的成份变化范围。

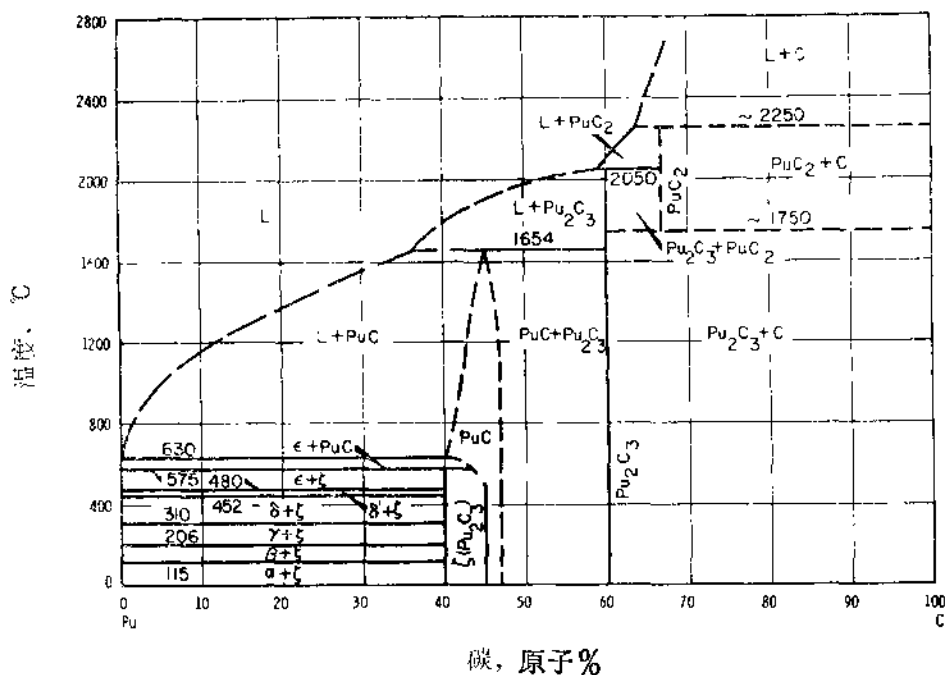
7-2.8 钙—铈

见7-2.4钡—铈。

7-2.9 碳—铈

Mulford等^[33]研究了铈—碳合金的组成, 他们推荐的相图表示在图7.4中。大部分合金由电弧炉熔化制备, 并在温度高于700°C时, 于真空钼管电阻炉中进行热处理, 而低于700°C时, 则在抽真空的石英管中进行热处理。这些合金, 已用测定熔点、热分析, 金相及X射线等方法研究过, 含小于10%(原子)碳的铈合金的液相线是用过滤方法确定的。

用热分析方法研究发现, 碳添加到铈中会降低铈的熔点, 到共晶线时约降低10°C; 但是, 共晶的显微组织未能在这些合金中辨认出来。

图7.4 钚—碳系^{[33]*}

热分析的结果还表明, 添加碳实际上不会影响钚的固态反应, 这表明, 碳在钚的同素异晶体中的溶解度也许是很小的。

Elliott等^[20]用高温衍射仪研究了添加碳对 $\delta \rightarrow \delta'$ 和 $\delta' \rightarrow \epsilon$ 相变的影响, 结果表明, 碳在 δ 和 ϵ 钚中没有多大的溶解度。

已经确定在这个合金系中存在着4个钚的碳化物。 PuC 和 Pu_2C_3 可以在铸态合金中发现; 但是, Pu_3C_2 和 PuC_2 只能通过对这些合金进行适当热处理以后才能得到。

Pu_3C_2 (ζ 相) 在 575°C 由包析反应 $\epsilon\text{-Pu} + \text{PuC} \rightleftharpoons \text{Pu}_3\text{C}_2$ 形成, 它的晶体结构还没有确定^[33]。

一碳化钚有一个颇宽的均匀区。虽然, 它的化学计量组成目前尚未得到, 但通常认为是 PuC , 它在 $1654 \pm 20^\circ\text{C}$ 时由液体和 Pu_2C_3 的包析反应形成^[33]。Zachariasen 首先报导了 PuC 的晶体是 NaCl 型结构^[34]。Mulford 认为 PuC 的晶格参数由贫碳的 $4.9582 \pm 0.0003\text{\AA}$ 变化到富碳的 $4.9737 \pm 0.0003\text{\AA}$, 这与 Drummond 的数据 $4.959 - 4.973\text{\AA}$ ^[35] 很相符。 PuC 的理论密度为 13.6克/厘米^3 。

Pu_2C_3 是在 $2050 \pm 20^\circ\text{C}$ 由液体和 PuC_2 的包析反应形成^[33], 它具有新型体心立方结构, 空间群为 $I43d$, 每个晶胞有8个分子^[36]。 Pu_2C_3 的晶格参数由贫碳的 $8.1258 \pm 0.0003\text{\AA}$ 变化到富碳的 $8.1317 \pm 0.0003\text{\AA}$, 这与化学计量的晶格参数有些出入^[33]。 Pu_2C_3 的理论密度为 12.70克/厘米^3 。

Drummond 等^[35]首先报导了在钚—碳系中还存在较高的碳化物, 并估计是 PuC_2 ,

* 图7.4钚—碳相图中的 $\zeta(\text{Pu}_2\text{C}_3)$ 应为 $\zeta(\text{Pu}_3\text{C}_2)$

后来发现,它在2200℃是稳定的,但在1650℃不稳定。Mulford等^[33]证实了较高碳化物的存在,并把它的稳定范围确定在约1750℃—2250℃之间,但它的晶体结构目前尚未确定。

7-2.10 铈—钚

Ellinger 等用热分析、金相、X 射线衍射和膨胀仪等方法研究了铈—钚合金的组成^[37]。合金试样用电弧炉熔化制备,制备合金用的铈和钚的原料纯度约为 99.8%(重量)。

由上述研究结果得到的相图表示在图7.5中,这个相图具有以下主要特点:①在720℃时发生逆包析反应,面心立方的 γ 铈固溶体在冷却过程中分解为面心立方的 β 铈固溶体和液体,但 γ 铈的成份范围目前尚未完全确定;②在约 17.5%(原子)铈处,625℃时发生了 $L \rightarrow \epsilon\text{-Pu} + \beta\text{-Ce}$ 共晶反应;③ ϵ 钚(在 625℃时的最大溶解度为 16%(原子)铈), δ 钚(在 592℃时最大溶解度为 25%(原子)铈),和 β 铈(在 592℃时的最大溶解度为 38%(原子)钚)都具有较宽成份的固溶体;④含 5%(原子)或含更多铈的钚合金的 δ 相由于低温 α 、 β 和 γ 钚同素异体的消失,可稳定到室温;⑤没有中间相存在。

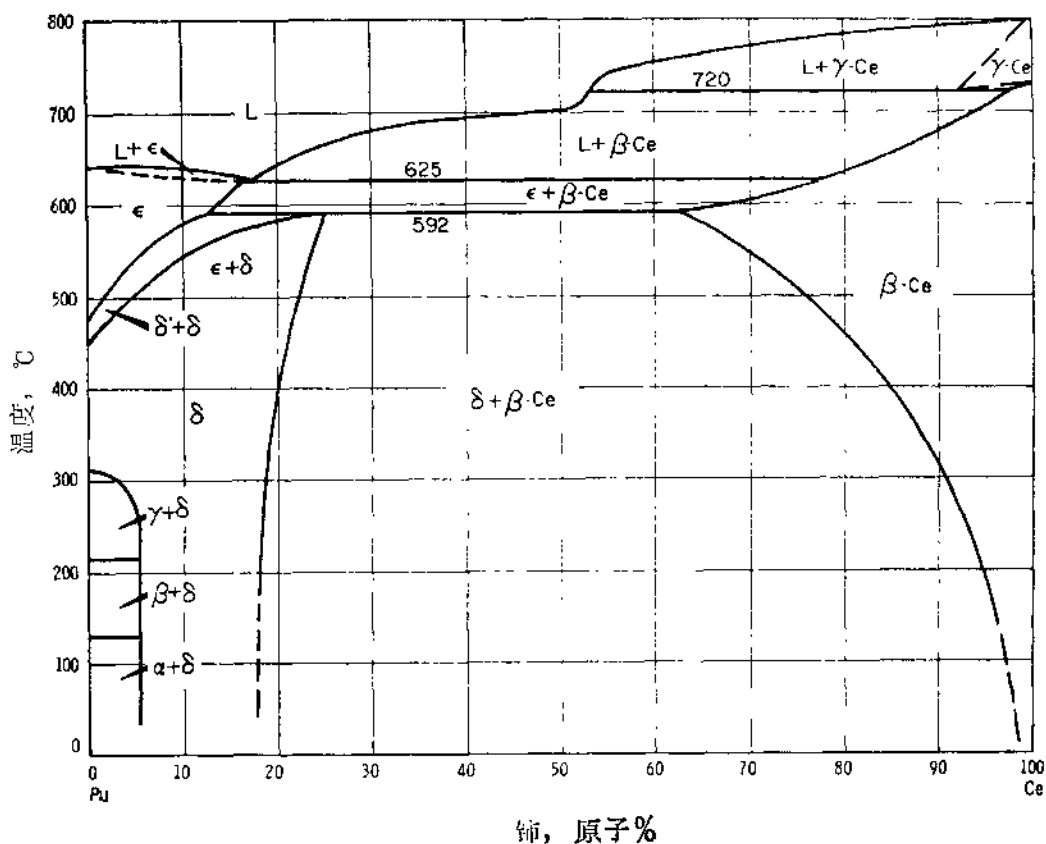


图7.5 铈—钚系^[37]

关于面心立方的 δ 铯和 β 铯固溶体的晶格间距—成份数据列在表7.4中。

表7.4 室温时 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) δ 铯和 β 铯的晶格间距—成份数据

δ 铯 固 溶 体		β 铯 固 溶 体	
成份, %(原子)铯	晶格间距, Å	成份, %(原子)铯	晶格间距, Å
5	4.6485 ± 0.0005	2	5.1534 ± 0.0005
7	4.6536 ± 0.0004	4	5.1432 ± 0.0004
9	4.6583 ± 0.0006	6	5.1338 ± 0.0004
11	4.6606 ± 0.0010	8	5.1235 ± 0.0003
13	4.6648 ± 0.0008	10	5.1118 ± 0.0003
15	4.6672 ± 0.0016	12	5.1032 ± 0.0006
18	4.6758 ± 0.0008	14	5.0917 ± 0.0008
20	4.6804 ± 0.0010	16	5.0762 ± 0.0005
		20	5.0620 ± 0.0013
		25	5.037 ± 0.005
		30	5.009 ± 0.006

7—2.11 铯—铯

铯和碱金属，不论是液态还是固态都不会形成合金^[14, 27]。

7—2.12 铯—铯

Bochvar等发表了铯—铯相图^[14]，这个相图与洛斯—阿拉莫斯科学实验室未发表的相图基本上相符（图7.6）。Bochvar确定的共晶点温度为 615°C ，共晶成份小于 2.2%(原子)铯；而在洛斯—阿拉莫斯实验室得到的共晶温度为 626°C ^[38]，并且没有在含 1%(原子)和 2%(原子)铯的铯合金中发现共晶组织^[28]。测量淬火得到的 δ 铯合金的晶格间距表明，铯在 δ 铯中的最大溶解度约为 1%(原子)^[39]。

7—2.13 铯—铯

Poole等发表了这个合金系的完整相图^[40]。在他们的试验工作中，曾使用电弧炉熔化合金，并对这些合金用热分析、X射线衍射及金相方法进行过研究。Schonfeld^[27]总结了洛斯—阿拉莫斯科学实验室不同研究者的工作，并发表了一个局部相图。Elliott等^[39]用高温衍射仪方法研究了添加铯对 δ 铯的影响。图7.7中示出的相图是综合上述研究者的成果后作出的。

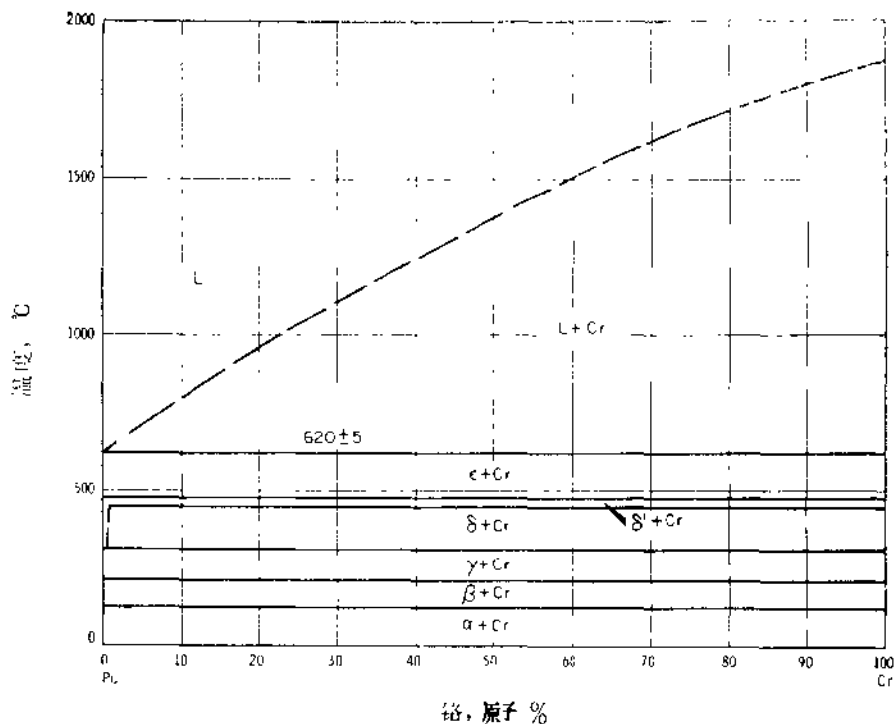


图7.6 钚—铬系

这个相图的液相线全部是由热分析方法确定的。Poole给出的液相线，特别是在富钚一边，较之最近在洛斯—阿拉莫斯得到的结果约低20℃或更多。这个相图的液相线有两个共晶点：①12.0%(原子)钚， $408 \pm 3^\circ\text{C}$ [27] 或 12.5%(原子)钚， 406°C [40] 的 δ -Pu— Pu_3Co 共晶；②约82%(原子)钚， $1193 \pm 4^\circ\text{C}$ [41] 或约82%(原子)钚， 1175°C [40] 的 PuCo_3 — $\text{Pu}_2\text{Co}_{17}$ 共晶。上述共晶成份已用金相方法所证实。

钚在钚中具有有限的溶解度。Elliott等[20]发现，钚在 ϵ 钚中的最大溶解度，在 419°C 时约为2%(原子)；而当 ϵ 钚固溶体冷却时，由于逆包析反应， ϵ 钚分解成 δ 钚和液体。他还发现，钚在 δ 钚中的最大溶解度小于0.5%(原子)，而钚在 α 、 β 、 γ 和 δ' 钚中的溶解度似乎更小。

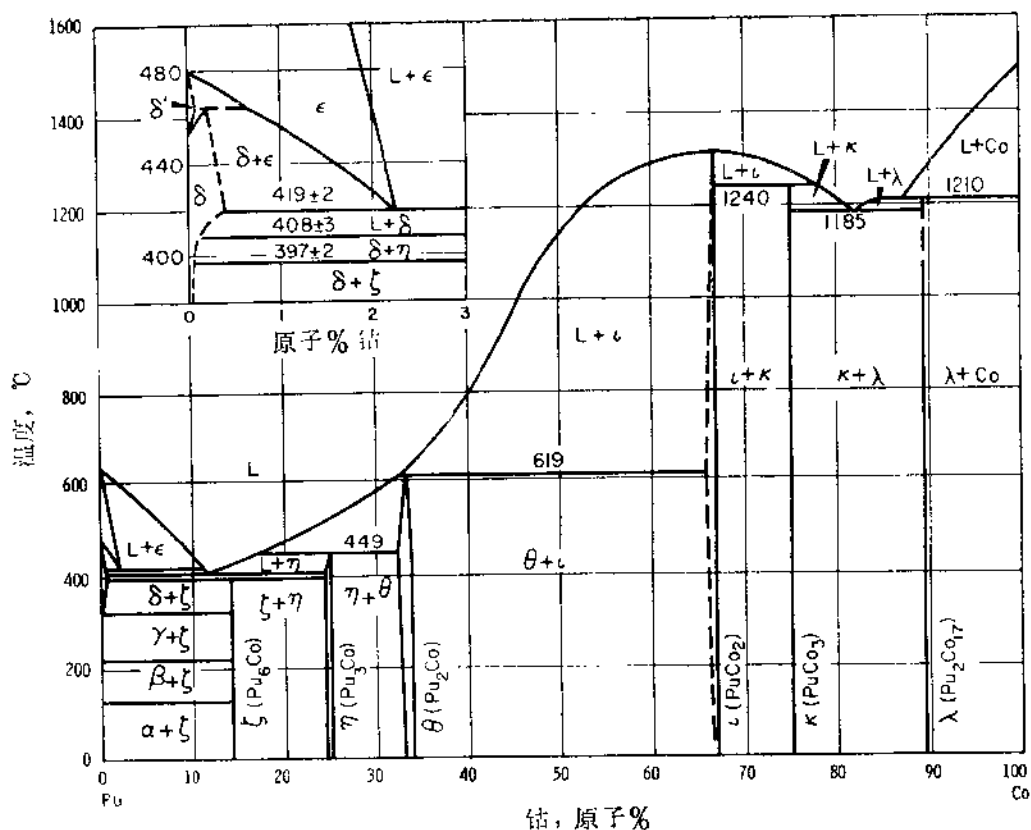
这个合金系的6个中间相的个别性质曾经用晶体结构分析方法进行过研究。

Pu_6Co 由包析反应 $\delta\text{-Pu} + \text{Pu}_3\text{Co} \rightleftharpoons \text{Pu}_6\text{Co}$ 生成。用膨胀方法确定的包析反应温度为 397°C [38]；而Poole用高温衍射方法确定的反应温度则在 $392-402^\circ\text{C}$ 之间。 Pu_6Co 具有四面体 U_6Mn 型结构，空间群为 $I4/mcm$ ，每个晶胞有4个分子，对晶格参数有各种报导，如：

$$\begin{aligned} a &= 10.46 \pm 0.02, & c &= 5.33 \pm 0.01 \text{ \AA} [21]; \\ a &= 10.45 \pm 0.01, & c &= 5.32 \pm 0.01 \text{ \AA} [14]; \\ a &= 10.475 \pm 0.005, & c &= 5.340 \pm 0.005 \text{ \AA} [40]. \end{aligned}$$

计算的理论密度为 17.0 克/厘米^3 。

Pu_3Co 是在 $449 \pm 8^\circ\text{C}$ [41] 或 442°C [40] 由包晶反应 $L + \text{Pu}_2\text{Co} \rightleftharpoons \text{Pu}_3\text{Co}$ 生成的。



7.7 钚—钴系

上述两个反应温度都是由热分析方法得到的数据。 Pu_3Co 是斜方 Al_2CuMg 型结构，空间群为 Cmcm ，每个晶胞有 4 个分子^[42]，对晶格参数有如下不同的报导：

$$a = 3.475 \pm 0.004, \quad b = 10.976 \pm 0.010, \quad c = 9.220 \pm 0.008 \text{ \AA}^{[42]},$$

$$a = 3.470, \quad b = 10.939, \quad c = 9.196 \text{ \AA}^{[21]},$$

$$\text{富钚: } a = 3.501 \pm 0.003, \quad b = 11.03 \pm 0.03, \quad c = 9.23 \pm 0.015 \text{ \AA};$$

$$\text{富钴: } a = 3.477 \pm 0.003, \quad b = 10.99 \pm 0.03, \quad c = 9.20 \pm 0.015 \text{ \AA}^{[40]}.$$

理论密度为 14.7 克/厘米^3 。

Pu_2Co 是在 $619 \pm 5^\circ\text{C}^{[41]}$ 或 $605^\circ\text{C}^{[40]}$ 由包晶反应 $\text{L} + \text{PuCo}_2 \rightleftharpoons \text{Pu}_2\text{Co}$ 生成的，较高的温度值 (619°C) 已在研究钚—铈—钴三元系时予以证实了^[43]。 Pu_2Co 是六方 Fe_2P 型结构，空间群为 P321 ，每个晶胞有 3 个分子^[21]。下面报导的晶格参数表明， Pu_2Co 具有较宽的成份变化范围：

$$\text{富钚: } a = 7.902 \pm 0.004, \quad c = 3.549 \pm 0.002 \text{ \AA}^{[21]},$$

$$a = 7.803 \pm 0.008, \quad c = 3.606 \pm 0.005 \text{ \AA}^{[40]}.$$

$$\text{富钴: } a = 7.763 \pm 0.002, \quad c = 3.648 \pm 0.003 \text{ \AA}^{[21]},$$

$$a = 7.732 \pm 0.008, \quad c = 3.654 \pm 0.005 \text{ \AA}^{[40]}.$$

平均计算的理论密度为14.0克/厘米³。

PuCo₂在1315±3℃^[41]或约1300℃^[40]时同元熔化。它具有六方Cu₂Mg型结构,空间群为Fd3m,每个晶胞有8个分子,对晶格参数曾有如下报导:

$$\begin{aligned}\text{富钚: } a &= 7.081 \pm 0.001 \text{ \AA}^{[21]}, \\ a &= 7.095 \pm 0.005 \text{ \AA}^{[40]}, \\ a &= 7.083 \pm 0.001 \text{ \AA}^{[14]}, \\ \text{富钴: } a &= 7.023 \pm 0.005 \text{ \AA}^{[40]}, \\ a &= 7.066 \pm 0.001 \text{ \AA}^{[14]}, \\ a &= 7.075 \pm 0.005 \text{ \AA}^{[31]}.\end{aligned}$$

平均计算的理论密度为13.4克/厘米³。

PuCo₃是在1245±5℃^[41]或约1235℃^[40]由包晶反应 L + PuCo₂ ⇌ PuCo₃生成,它是斜方六面体 PuNi₃ 型结构^[44],空间群可能为R3m,每个晶胞有3个分子,这个斜方六面体的晶格参数是:

$$a = 8.635 \pm 0.010 \text{ \AA}, \quad \alpha = 33^\circ 40' \pm 4',$$

而非基本六面体的晶格参数是:

$$a = 5.003 \pm 0.007, \quad c = 24.42 \pm 0.06 \text{ \AA}^{[40]}.$$

计算的理论密度为11.74克/厘米³。

Pu₂Co₁₇是在约1210℃^[40]或1211±4℃^[41]由包晶反应 L + Co ⇌ Pu₂Co₁₇ 生成的。热分析数据(未发表的)表明,在这个相中有一个热滞后现象发生在1168±4℃^[41]。Pu₂Co₁₇是六面体Th₂Ni₁₇型结构,空间群为P6₃/mmc,每个晶胞有2个分子,对晶格参数曾有如下报导:

$$\begin{aligned}a &= 8.325 \pm 0.002, & c &= 8.104 \pm 0.003 \text{ \AA}^{[21]}, \\ a &= 8.327 \pm 0.005, & c &= 8.107 \pm 0.005 \text{ \AA}^{[40]}.\end{aligned}$$

计算的理论密度为10.10克/厘米³。

7-2.14 铜—钚

Rhinehammer等^[45]和Bochvar等^[14]都曾报导过这个合金系的相图,这两个作者的相图的主要差别是在约75%(原子)到90%(原子)铜这个区间内,Rhinehammer发现了中间相PuCu₄、Pu₄Cu₁₇和Pu₂Cu₁₁,而Bochvar只发现了PuCu₄和PuCu₆。

Rhinehammer的相图完全由示差热分析方法确定。示差热分析用的合金在密封的钽瓶中制备。制备合金时可將热电偶与盛装合金的钽瓶壁接触,当加热到1200℃时,要强烈摇动钽瓶,使瓶内液体完全均匀。Bochvar的报告没有介绍实验工作。

Rhinehammer的相图示于图7.8中,整个液相线和固相线温度已完整地确定。这个相图给出三个共晶,两个同元熔化相和两个异元熔化相,其不变平衡反应列在表7.5中。中间相的个别性质还没有用晶体结构分析方法加以确定。