

第 五 部 份

钚 及 其 合 金 的 制 备 和 利 用

第 17 章 非合金钚和钚基合金的制备

第 18 章 钚金属燃料

第 19 章 钚陶瓷燃料的制备

第 20 章 钚燃料的辐照性能

2018/06/05

℃时的孕育期大于6小时。将这样薄的样品从110℃的β相放到-115℃的乙醇中淬火，3秒钟后，随即放入液氮中。经过这样处理的铈样品，当热至-80℃到0℃温度范围时，在几秒钟内就发生了转变，从而证实了β→α相变会形成C型曲线。

表5.1 铈同素异晶体的晶体结构、密度和稳定温度范围

相	晶体点阵	单位晶胞的原子数	稳定温度℃	计算密度，克/厘米 ³
α	简单单斜	16	112以下	19.82(25℃)
β	体心单斜	34	112-185	17.8(150℃)
γ	面心斜方	8	185-310	17.14(235℃)
δ	面心立方	4	310-452	15.92(320℃)
δ'	体心四方	2	452-480	16.00(480℃)
ε	体心立方	2	480-640	16.51(510℃)

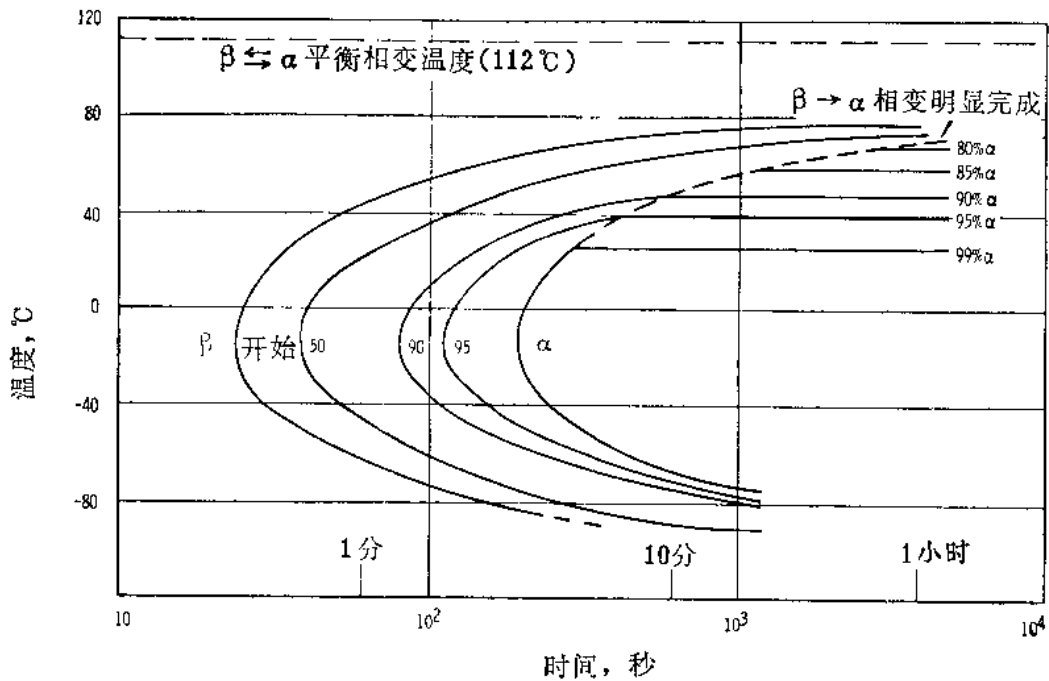


图5.1 最早的β→α相变的T-T-T曲线。铈的杂质总含量为1000ppm，铸态密度为19.60克/厘米³。

Loasby和Lowe应用电阻率和体积膨胀技术，对β→α相变也进行了大量研究^[15]。他们发现，相变速度与Nelson的结果基本符合，最大速度发生在-20到-30℃(图5.2)。通过流体取代技术，把一个直径为1吋、厚度为0.005吋的薄片用来建立T-T-T曲线，以便能接近等温状态。在T-T-T曲线鼻端以下，使用薄片试样很重要，因为这样的薄片金属可以迅速地达到等温转变温度，防止任何的β相在曲线鼻端转变成α相。

T-T-T 曲线的位置受一定温度下延缓或助长相变速度的一些变量的影响。例如，相变速度随 β 热处理温度、杂质含量以及内应力等的增加而降低。

不论是电解精炼的还是还原的高纯铌或真空铸造铌的 $\beta \rightarrow \alpha$ 等温相变速度（图5.3），都比早期所用的铌的相变速度快5倍。Peterson和Rosen^[21]用超声波方法研究了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变。他们报导，转变开始和转变50%是双C型曲线，而转变完成则是单C型曲线；上C型

曲线的鼻端大约在 55°C ，下C型曲线鼻端在 -10°C 左右。上下曲线鼻端的相变孕育期分别约为4秒和0.7秒。相变速度的差别与金属质量有关。图5.3中描述的是用高纯铌（密度为 $19.62-19.70$ 克/厘米³，杂质总含量少于200ppm）得到的曲线。Loasby在图5.2中描述的T-T-T曲线，是用杂质总含量为1000ppm的金属铌得到的。Nelson最初所用的金属铌的密度为 19.45 和 19.55 克/厘米³，杂质总含量为1000ppm，其中主要杂质是铁和碳。

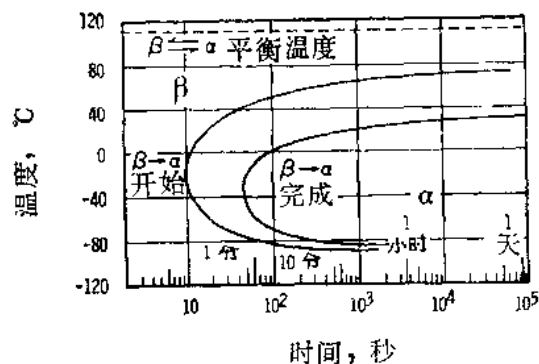


图5.2 Loasby和Lowe得到的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的T-T-T曲线^[16]

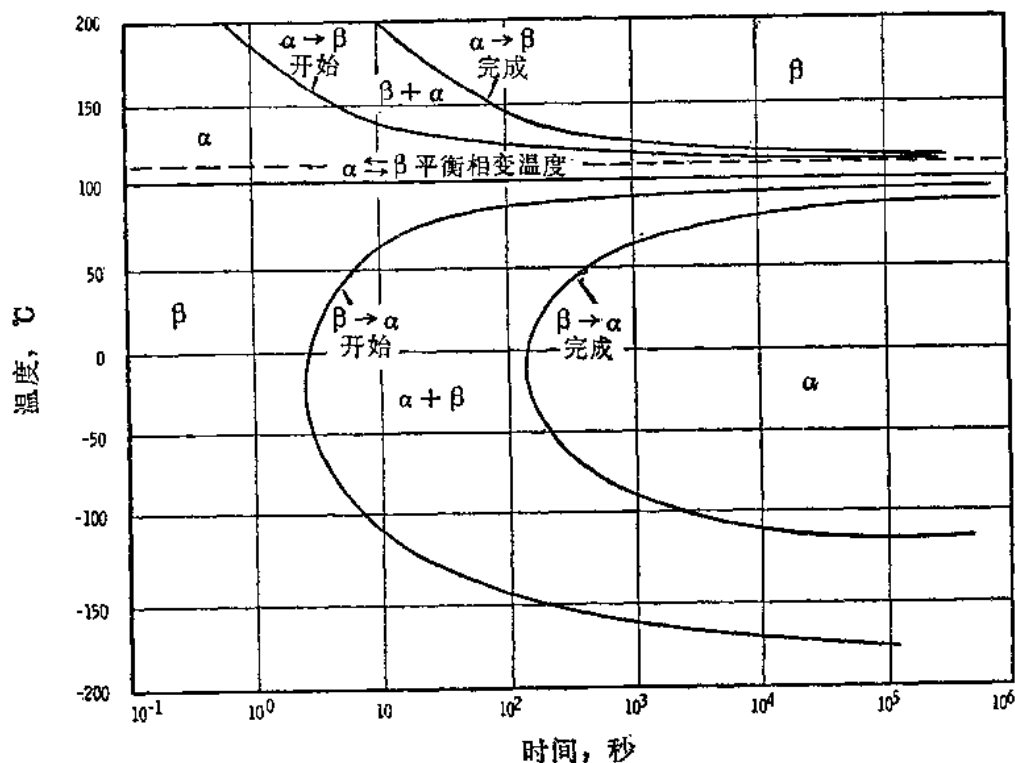


图5.3 典型的电解精炼铌的 $\beta \rightarrow \alpha$ 和 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的T-T-T曲线

金属密度常常用来作为鉴定金属质量的一个依据。然而，因为铸件不同，单纯用密度来确定高纯金属的质量并不满意。但是，密度加上金相的辅助，就不论非合金坯的质量如何，都能给出一个合理的指标。密度高于 19.65 克/厘米^3 的金属，可认为是高质量的，这个值与 19.83 克/厘米^3 理论值之间的差别，主要是金属中存在着空隙、微裂纹及残留相。

图5.4中的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变等温反应曲线是典型的S形曲线，它具有成核和长大的特征。Avrami方程已应用在这种曲线上^[36]：

$$(1-f) = \exp(-kt^n)$$

$$\text{或} \quad \ln \ln \left(\frac{1}{1-f} \right) = A + n \ln t \quad (1)$$

式中： f —转变分数；

t —时间；

n, k, A —常数。

验证相变是否服从Avrami关系，可以把 $\ln \ln \left(\frac{1}{1-f} \right)$ 作为 $\ln t$ 的函数作图，并确定其线性来实现。按这种方法对坯的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变作成的图5.5表明，相变曲线只有一段是直线。Loasby及其同事^[15]得出的Avrami图，在相变正好完成40%时偏离了直线。图5.5中曲线的直线部份的斜率为4。 $n=4$ 这个数值，是和成核及长大速度与时间无关的转变进程一致的。据此可以预料到，相变成核和长大过程需要热激发，但不需要合金选份分配。相变接近完成时与线性发生了偏离，这可以部份地用相变过程中产生巨大应力来解释。

由于相变不只由一步组成，而且相变速度明显地随温度而变化，因此，不可能确定每一步相变的激活能；同样，总的激活能也没有意义。这可以用Arrhenius型方程式看到：

$$\text{速率} = \sum_i^n A_i \exp \left(\frac{-Q_i}{RT} \right) \quad (2)$$

以速率作为 $1/T$ (T 为绝对温度) 的函数作图，就得出一条斜率变化很快的曲线。成核激活能也是温度的函数，因此，在这种情况下，计算 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变激活能没有意义。

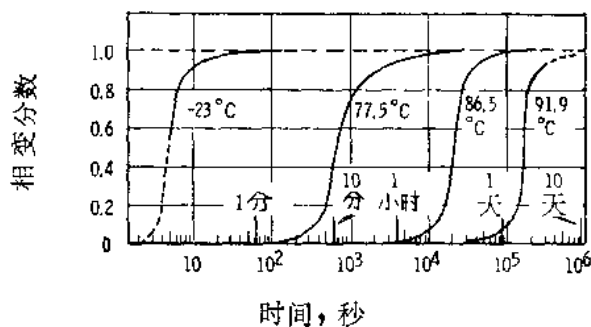


图5.4 典型的坯的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变等温反应曲线^[30]

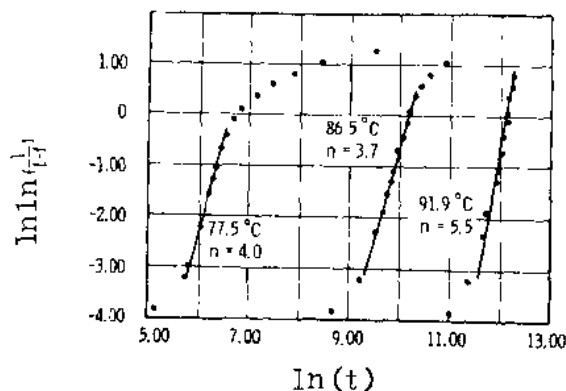


图5.5 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的Avrami图^[30]

Loasby 和 Lowe^[16]用 Borelius 方程式计算了激活能:

$$E_A = R \frac{d(\ln t_m)}{d(1/T)} \quad (3)$$

式中的 t_m 是相变速度为极大时的时间, T 是绝对温度。他们得出总杂质含量为 1000ppm 的金属在温度为 60、50 和 23℃ 时的激活能是 12.3 仟卡/克原子。

5-1.3 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变动力学

如图 5.6 所示, 在 115℃ 和 150℃ 之间的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变等温反应曲线也是典型的 S 型曲线, 这些特定曲线都是用流体取代技术测定的。由 Avrami 关系式计算得到的 n 值等于 4, 此值与 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变时的 n 值相同。为了测定在很高温度的 α 相分解的近似等温反应曲线, 用金相技术研究了 α 相直至 650℃ (此处有误, 因超过了熔点——译注) 的分解。这些研究结果充实了 α 相变动力学方面的数据。

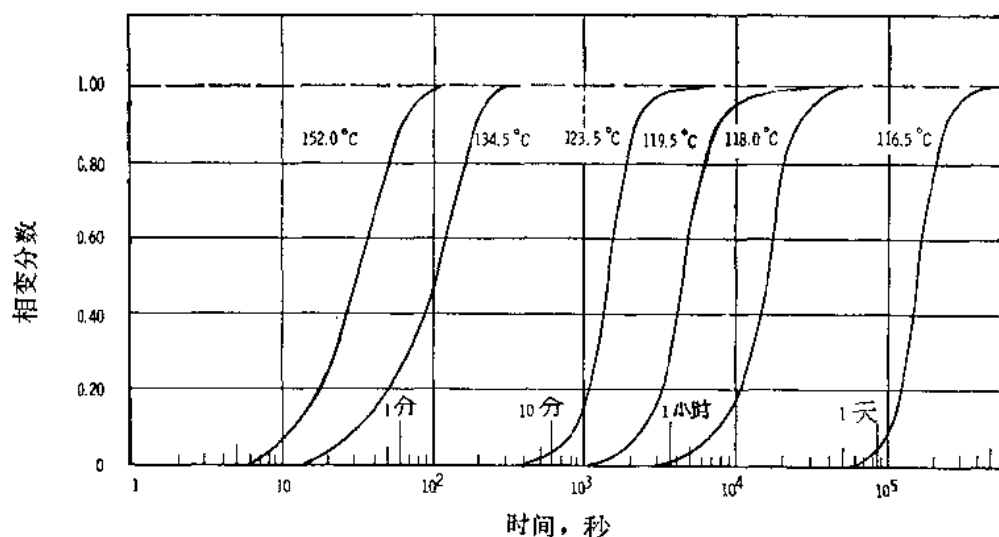
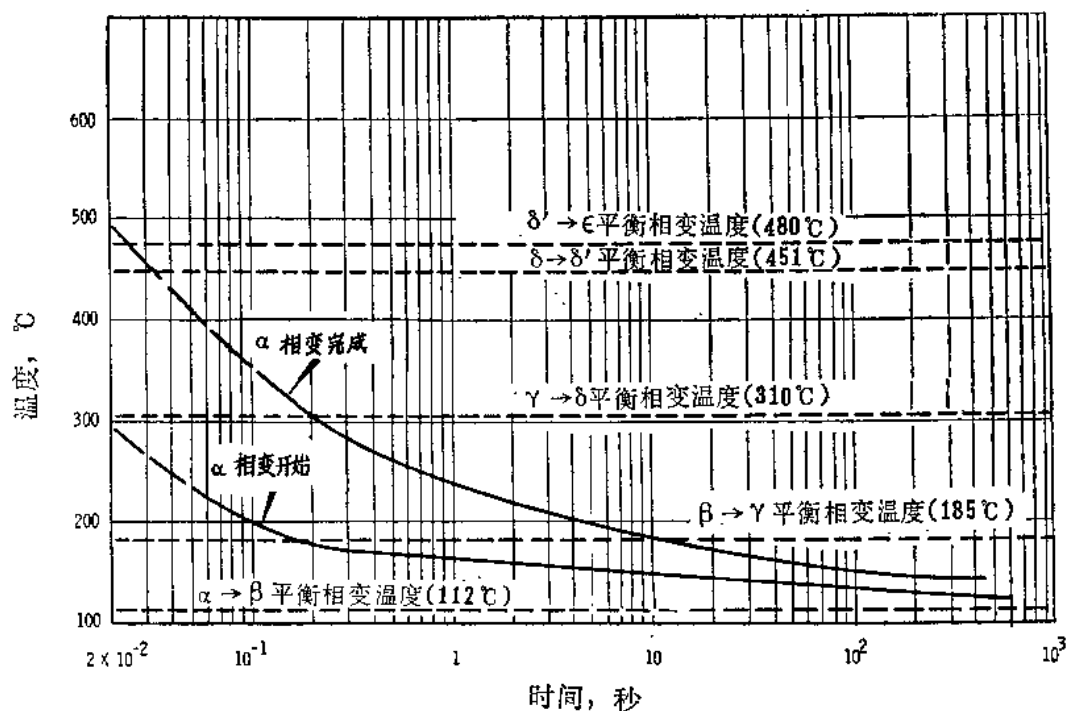


图 5.6 典型的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变等温反应曲线^[30]

根据等温反应曲线得出的图 5.7 中的 $T-T-T$ 曲线表明, 在 150℃ 以上, α 相很快就完全转变成高温相之一。在 140℃, α 相在 2.5 分以后完成转变; 而在 300℃, α 相在 1 秒以后至少转变了 90%; 低于 120℃, 相变稍微变慢了; 在 116℃, 直到 2 天以后相变才开始。 α 晶粒的大小和杂质等变量无疑会影响 130℃ 以下的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变动力学。但是, 只有杂质含量是已经研究过的唯一变量, 而且研究得比较粗糙。凡具有铸态密度大于 19.5 克/厘米³ 或总杂质含量少于 500ppm 的钕金属, 都将给出与图 5.7 很一致的 $T-T$ 曲线。溶解性的杂质使相变速度大大减慢。金属的形状和体积也影响相变速度。

图 5.6 和 5.7 中的数据是与试样加热速度的技术有联系的。Fairers 等人^[20]用电容器中的电能把钕加热到 β 相, 并测量其电阻, 以确定 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变速度。他们发现, α 相转变成 β 相的速度比图 5.7 中 $T-T-T$ 曲线所示的快得多。举例来说, 在 160℃ 时的孕

图5.7 α 相变的T-T-T曲线

育期为100微秒，在220℃时为10微秒。

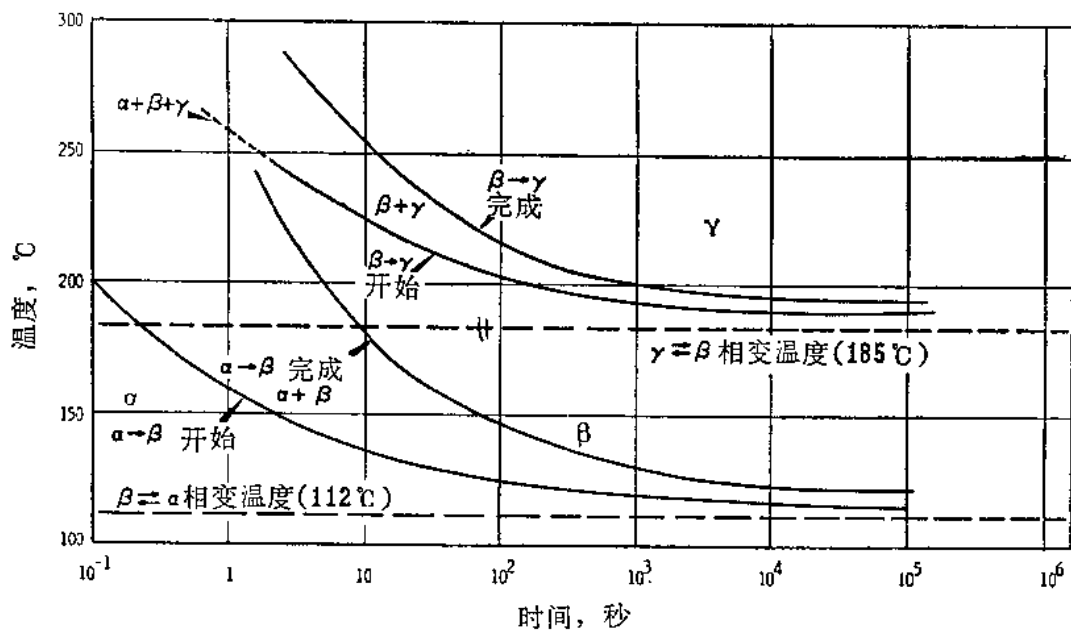
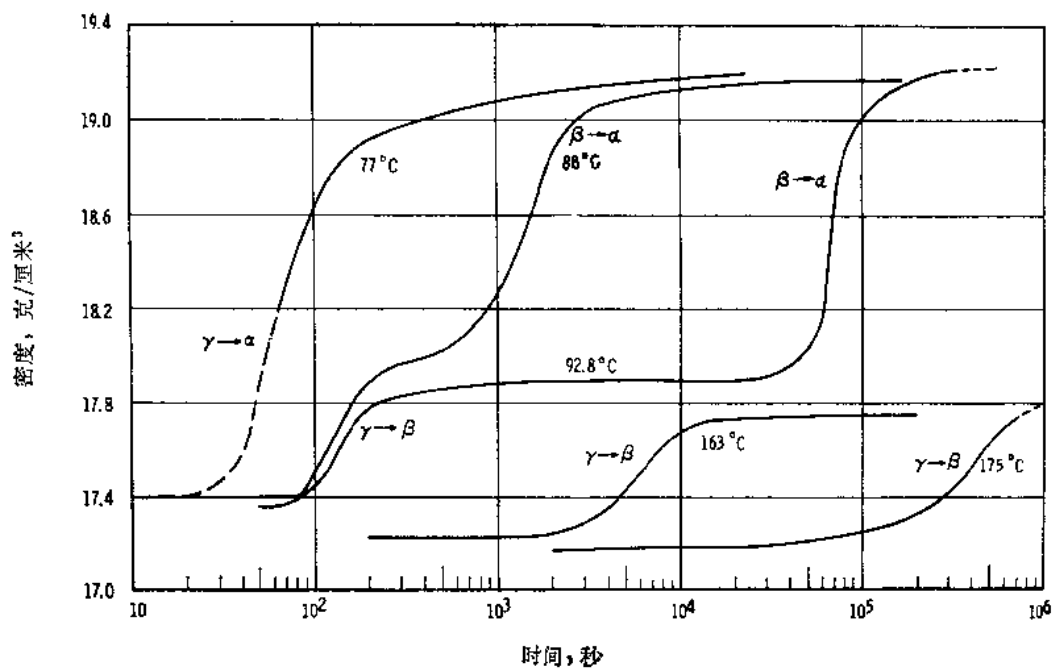
5—1.4 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 相变动力学

对于 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 相变等温反应曲线和T-T-T曲线亦已确定，其结果表示在图5.8中。在100℃（此处有误，因低于 β 相温度——译注）保温以后，金属钪由 α 相转变成 β 相。在200和250℃温度时的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变速度太快，以致不能用流体取代技术进行正确测量。高于200℃时，不到0.5秒 $\alpha \rightarrow \beta$ 就开始相变，在10秒之内相变完成。

$\beta \rightarrow \gamma$ 相变行为有点与 $\alpha \rightarrow \beta$ 类似，它的等温反应曲线与 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变相似。在250℃时仅1秒或者2秒以后就开始反应，在20秒内反应完成；而在195℃时转变则非常慢，在这一温度下，直到15分钟以后反应才开始，接近1天反应才完成。

5—1.5 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变动力学

曾应用研究 $\beta \rightarrow \alpha$ 和 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的类似方法研究了 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变^[24, 27]。图5.9中的等温反应曲线，表示在260℃ γ 相热处理30分钟以后，保持在低于 $\gamma \rightarrow \beta$ 平衡相变温度时的 γ 相相变。曲线的形状与 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变等温反应曲线相似，不同之点是，研究 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的温度范围是85—112℃和钪中杂质含量少于500ppm。在77—175℃温度范围内，每一条曲线都有一段平直部分，其长度随温度升高而增加。平直部分代表一个没有

图5.8 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 相变的T-T'-T曲线图5.9 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变的等温反应曲线

反应的过渡期，这时 $\gamma \rightarrow \beta$ 相变结束，在同一温度下， $\beta \rightarrow \alpha$ 相变即将开始。在85℃左右，平直部份仅表现为等温反应曲线斜率发生改变。曲线斜率发生改变的溫度与金属中的杂质有关。增加杂质含量一般都会降低过渡溫度，这对于在 β 相和 δ 相坯中有宽闊溶解度的元素尤其正确。

把-80到160℃范围内的 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 等温曲线综合成的T-T-T曲线表示在图5.10中。由图可见， $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变的T-T-T曲线是双C型曲线，上C型曲线代表 $\gamma \rightarrow \beta$ 相变，下面部份代表 α 相开始生成和相变结束。

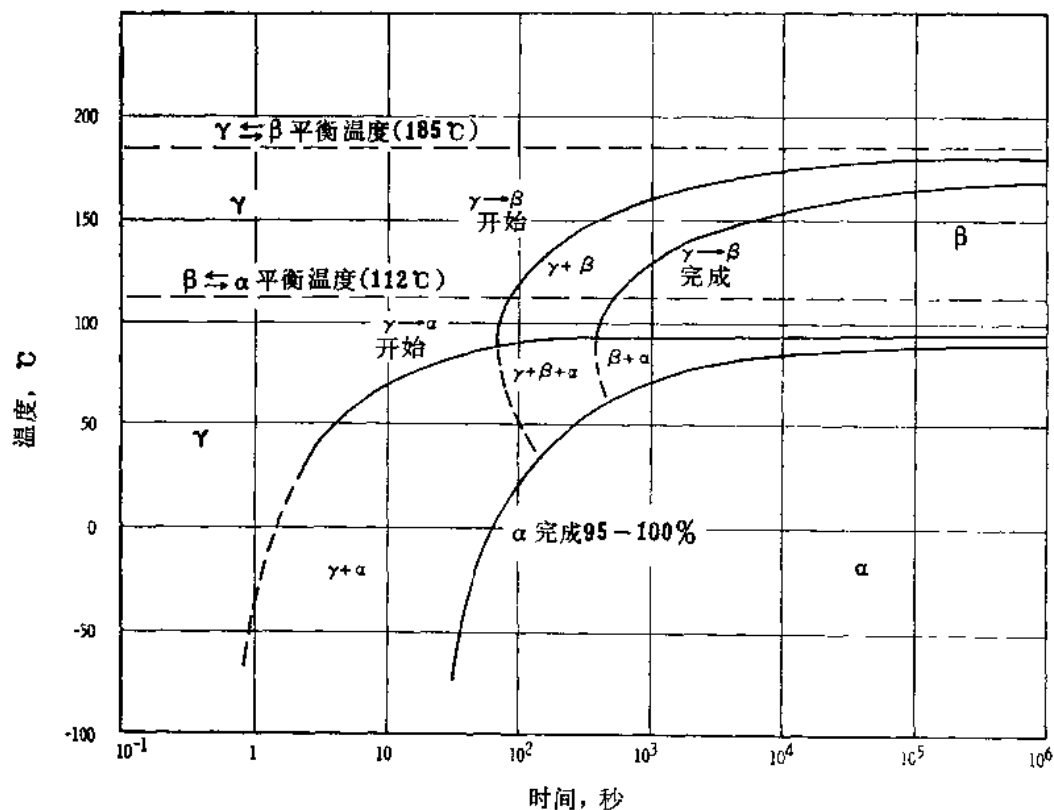


图5.10 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变的T-T-T曲线

当坯金属直接从 γ 相转变成 α 相时， α 相形成速度比金属从 β 相淬火时大5倍，甚至更多。在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的T-T-T曲线鼻端以下， α 相形成速度的差别越来越大，因为由 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变的T-T-T曲线表明，从 γ 相形成 α 相的速度不通过一个极大值，甚至在85-112℃时（在这个温度范围内， γ 相在 α 相出现之前已完全转变成 β 相），转变成 α 相的速度也很大。

γ 相热处理温度越高，使 $\gamma \rightarrow \beta$ 转变速度越低，而 γ 相热处理温度的改变，基本上不会引起 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变速度的变化。改变 γ 相热处理时间，基本上也不影响上述二种相变的速度。

$\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ 相变的综合T-T-T曲线表示在图5.11中。这些曲线表明，虽然 $\alpha \rightleftharpoons$

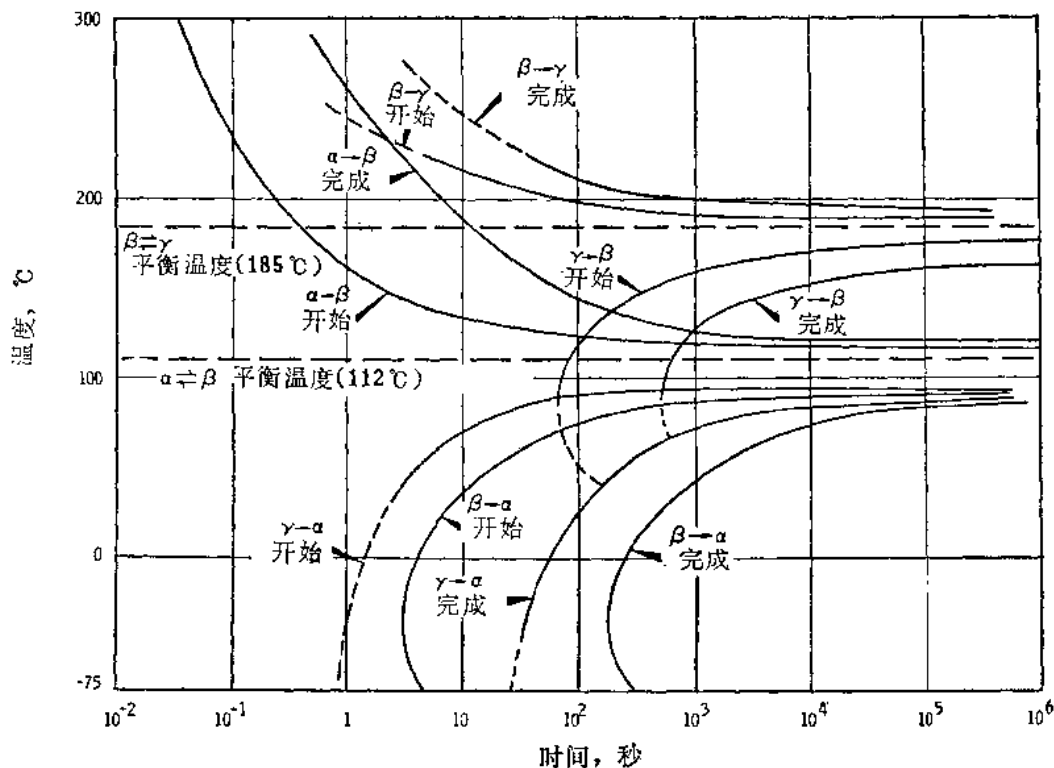


图5.11 钛的 $\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ 相变的T-T-T曲线

β 和 $\gamma \rightleftharpoons \beta$ 相变平衡温度接近112℃和185℃，但是 $\beta \rightarrow \alpha$ 、 $\alpha \rightarrow \beta$ 、 $\gamma \rightarrow \beta$ 和 $\beta \rightarrow \gamma$ 的实际转变温度大致分别为80—85℃、125—130℃、160—170℃及200—205℃。

5—1.6 微裂纹

金相和超声波技术检出铸态钛含有大量的微裂纹，这些微裂纹的体积变化从小于0.1%到高达2%。微裂纹的数量与杂质含量和 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度有关。在铸造过程中，这些微裂纹优先在晶界上形成。在同一金属内，微裂纹的尺寸、分布和数量一般变化都很大。 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 热循环会使微裂纹的尺寸和数目大大增加，图5.12就是一个实例。对于微裂纹与 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度和杂质含量的关系，将在有关热循环损伤的章节中比较详细地讨论。此外， $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度越高和金属越纯，通常会形成更多的微裂纹。

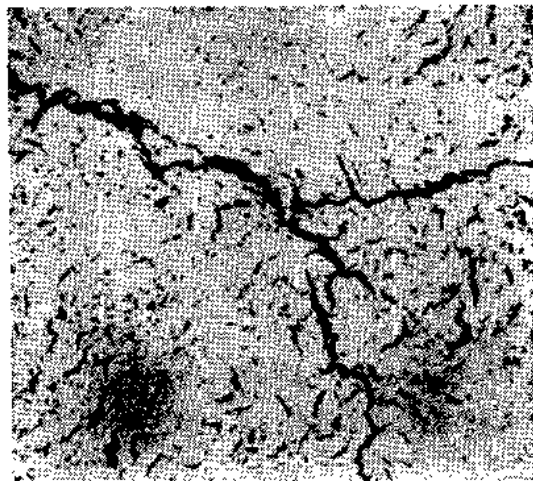


图5.12 电解精炼钛的典型显微照相。样品在 α 和 β 相之间循环了两次。

微裂纹是在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变完成50-60%以后才形成的。Loasby和Lowe⁽¹⁵⁾以形成空隙的百分数对相变百分数作图, 得到了一条空隙量与 β 相转变50%和100%之间的相变量成正比的直线。Nelson⁽³⁰⁾发现的是非直线关系(图5.13), 这与Loasby和Lowe的结果有矛盾。Nelson在全部试验中得到的曲线都与图5.13中的曲线相似。他们研究结果不一致的原因与样品大小、等温转变温度和杂质含量等因素有关。

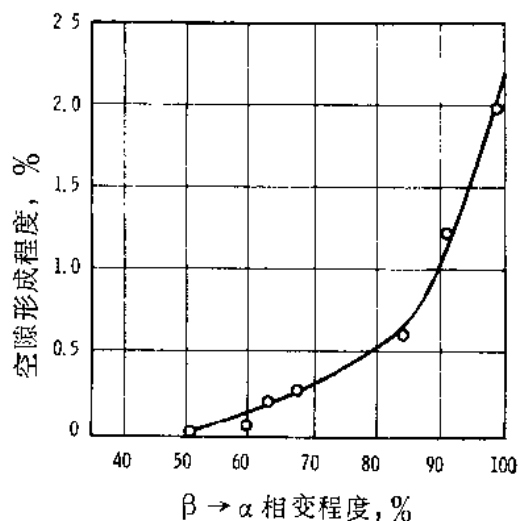


图5.13 $\beta \rightarrow \alpha$ (在73℃) 相变百分数与形成空隙的关系

在90℃ (α 相区内), 以6000大气压对样品进行液力压缩之后, 微裂纹所占有的体积只稍微减少了一点, 金属密度相应地增加了0-0.05克/厘米³, 这

主要是由于残留相转变而使体积减少的原故。以同样的压力, 但在180℃进行液力压缩并在压力下冷却到 α 相, 结果密度增加0.1克/厘米³甚至更多。密度增加的多少与压制温度、金属中的微裂纹、夹杂及其它缺陷有关。假如金属中有1%体积的微裂纹在压缩过程中消除了, 则密度将增加0.2克/厘米³。经过液力压缩, 曾经得到密度高达19.80克/厘米³(25℃时)的金属。这样的样品在放大250倍的视场下, 微裂纹才稍可辨认出来。

高质量铯在90℃压制之后, 密度稍微增加。这主要是由于少量残留 β 相的转变, 而微裂纹体积减小则很少。在180℃压制之后, 密度增加较多, 主要原因是减少了微裂纹体积, 而残留相的转变只起了很小的作用。在这两种情况下, 残留相转变产生的体积减少是相同的, 但在 β 相压制时, 微裂纹被压缩而产生的体积减少要比在 α 相压制时大得多。由压制而引起的密度增加值还与金属原始状况有关。

5—1.7 热循环损伤

在 β 相和 α 相之间热循环时, 铯样品产生了内部微裂纹和宏观裂纹。裂纹的总体积随着继续热循环而逐渐增加, 图5.14为一实例。损伤程度与金属质量、样品大小以及循环时 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变速度等因素有关。



图5.14 经过 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 循环损伤的铯样品。循环时, 样品以2-5℃/分加热和冷却。三个样品分别循环了0、50和100次。

使钎缓慢冷却（例如每分钟 2°C ），每次循环可以形成多达 3 % 的空隙（每循环一次密度降低 0.6克/厘米^3 ），最终造成各个方向尺度增加、普遍的畸变和严重的表面歪曲（如图 5.14 所示）。有时热循环仅 2—4 次就造成样品破断。有些热循环样品的密度从 19.7克/厘米^3 减少到低至 5克/厘米^3 。

图 5.15 表明， β 相在高的 α 相温度（例如 70°C ）进行热循环，金属中产生的物理损伤比零下温度严重。在这些试验中，用同一熔炼炉号的 5 个样品，在 α 相和 β 相之间热循环六次。每个样品在 180°C β 相热处理 30 分以后，使其在 α 相区的不同温度下等温转变。 α 相相变温度是 -80 、 -23 、 26 、 60 及 73°C 。每个样品在相应的 α 相温度下转变，直到观察到相变明显完成为止。每次循环以后，都在室温测定密度。

在 -23°C 和 -80°C 等温转变的样品中，第一次循环之后的密度降低值大致相等，即降低了 0.12克/厘米^3 。密度降低是由于样品中低密度的残留 β 相和 δ 相及微裂纹同时出现。在这两种温度下进一步循环到第六次，结果密度变化很小，因此物理损伤也很少。相变温度增至 -23°C 以上，便造成较严重的物理损伤。在 73°C 相变的金属中损伤量最大，每次循环密度降低 0.40克/厘米^3 。在 60°C 相变的样品损伤量稍为小些，每次循环密度降低 0.30克/厘米^3 。

用直接浸入方法使原来没有微裂纹的钎在 β 相和零下温度之间反复进行 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 转变，就不会形成微裂纹。然而，如果金属内部原来就有微裂纹，则这样的热循环处理会使微裂纹加剧。很多研究（象高温蠕变）就特别利用了这种优点，使金属从 β 相淬火到零下温度，以得到没有微裂纹的钎。用这种方法淬火的钎，其显微结构很细致，金属极脆。

这方面的一个例子叙述如下：把铸造时在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中形成原始微裂纹的钎棒，用直接浸入法在 β 相（ 180°C ）和 α 相的零下温度（ -80°C ）之间循环 17 次以后，随即进行 $\alpha \rightleftharpoons \alpha$ （ 100°C 到 -80°C ）循环，使残留相转变。棒的长度为 0.375 吋，直径为 0.375 吋。由金相检验观察到，热循环增加了微裂纹，并且循环以后密度大大降低。在铸造过程中，从 β 相淬火，然后以同样方式热循环的钎则没有物理损伤，金相检验没有发现微裂纹，循环以后的密度与循环以前的密度基本上一致。

直径为 0.4 吋的圆柱形样品的循环损伤与温度的依赖关系，明晰地表示在图 5.16 中。

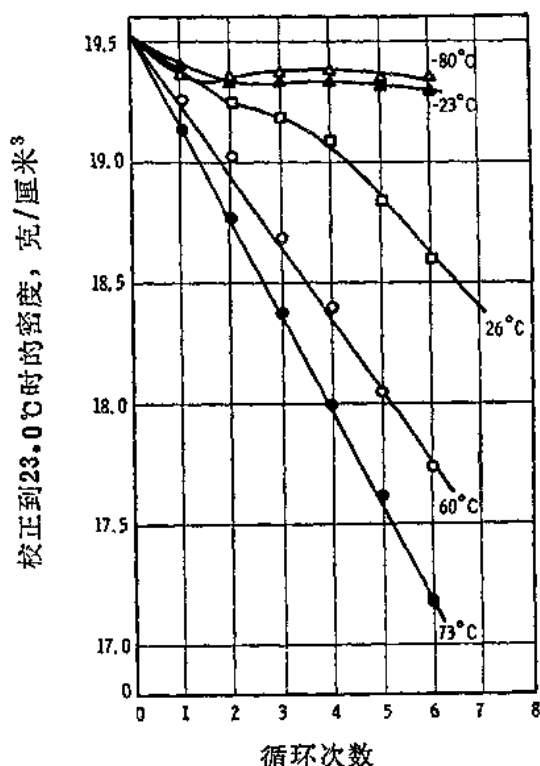


图 5.15 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 循环对钎物理损伤的影响（以室温时的密度值来表示）〔22〕

这个图是以每次循环产生的微裂纹百分数作为转变温度的函数绘制的。微裂纹的百分数是根据图 5.15 中曲线的斜率确定的。虽然，高纯钪在高的 α 相变温度时产生的微裂纹多，但是在 β 相和高的 α 相温度之间循环的钪试样中，残留相数量却非常少。另一方面，在室温以下，特别在第一循环过程中形成的残留相非常多。这将在下一节中较详细的讨论。

空隙和微裂纹在整个样品中分布不太均匀。曾经在样品中心或中心附近发现了巨大的宏观裂纹，例如，直径大约为 $1\frac{1}{2}$ 吋的球体，在 175°C 和 25°C 之间以每分钟 2°C 的速度热循环 8 次之后，在中心产生了直径为 $\frac{3}{8}-\frac{1}{2}$ 吋的空隙。在热循环以后的棒的中心也曾观察到巨大的宏观裂纹。

增加样品尺寸，通常会增加空隙的形成量（图 5.17）^(2*)。然而，曾经观察到以每分钟 2°C 的速度热循环时，直径为 $\frac{1}{4}$ 吋的棒几乎与直径为 1 吋的棒的密度降低一样，同样的数据也在不同直径的球体上得到。这就说明，在这样缓慢的相变速度下，样品尺寸不如金属质量或 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变条件那样重要。

样品尺寸对微裂纹形成的影响随相变温度的升高而增加。在零下温度，小样品中形成的微裂纹数量是不大的，但是，直径大于 $1\frac{1}{2}$ 吋的棒或球体，从 β 相淬火到零下温度时，由于 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变速度达到了极大值，样品将很容易破裂。这是因为金属内部有很大温差，以致在样品外部形成了致密而缺乏展性的 α 相，而样品内部仍由低密度的 β 相所组成， β 相随后相变并收缩，因而引起破裂。

在 β 相和 α 相之间热循环而伴随产生的物理损伤，与金属中的杂质数量和类型有关。在固态钪中溶解度很小的元素（如铁和镍等），以及在 δ 相有宽阔溶解度的元素（如铝等），都能减轻热循环损伤；某些元素（如碳）可能增加微裂纹，可是在这方面还没有进行详细研究。1000ppm 镍或铁能把杂质总含量小于 250ppm 的非合金钪的微裂纹数量减少到 $1/4$ ；加入 600ppm 铝能把上述非合金钪的物理损伤量减少到 $1/10$ ；加入 1000ppm 铝就能消除微裂纹。然而，这样多的铝大大地增加了残留相（可能 δ 相和 β 相均有）的数量。

由密度测量值得知（如图 5.18），在 γ 相和 α 相之间热循环而伴随产生的物理损伤，随着 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变温度降低而增加。这种温度关系刚好与 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 相反，但是绝对量值不如 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 热循环那样大。在 -75°C 和 $+73^{\circ}\text{C}$ 之间的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变速度的变化不如 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变那样大。在这样的温度区间内， γ 相可直接转变成 α 相。

对于 γ 相首先转变成 β 相然后转变成 α 相的这种温度下造成的物理损伤还没有作过测量，但推想是非常大的。金属从 γ 相转变成 β 相，随即淬火到零下温度，这样产生的损伤量最少。

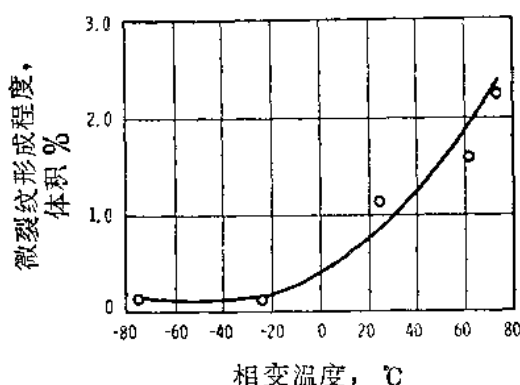


图 5.16 相变温度对高质量钪中微裂纹数量的影响⁽³⁰⁾

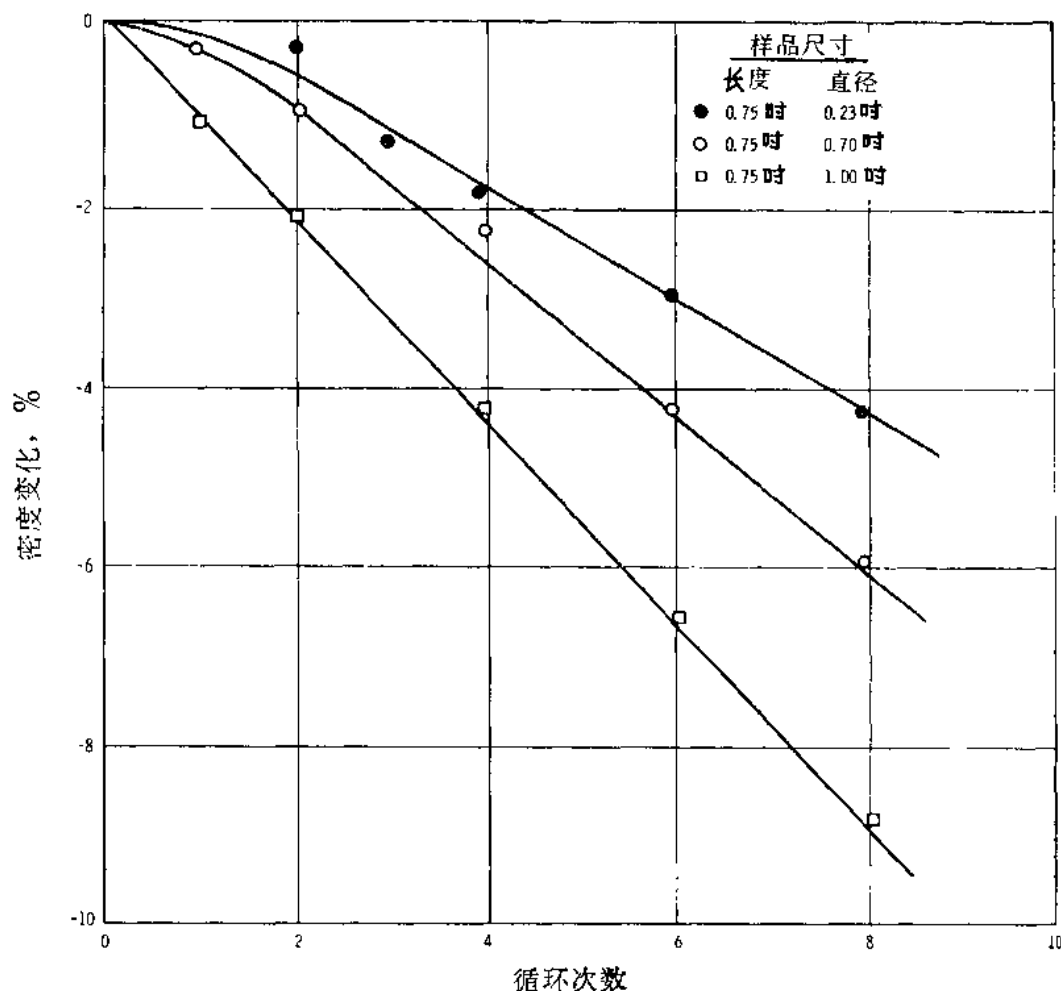


图5.17 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 相变热循环时, 钕样品大小对密度降低的影响

当 $\gamma \rightleftharpoons \beta$ 、 $\delta \rightleftharpoons \gamma$ 或 $\delta \rightleftharpoons \beta$ 热循环时, 没有观察到物理损伤。然而, 曾发现第一次 $\delta \rightleftharpoons \gamma$ 循环后密度降低 0.08 克/厘米^3 , 这是由于在 190°C 时保留了少量 δ 相所致。由 $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ 热循环而伴随产生的物理损伤的比较, 用密度量值表示在图5.19中。全部数据都是用最初在 180°C 液力压制并在压力下冷却的钕样品得到的。

把样品从 δ 相或 γ 相在 -75°C 介质中淬火, 再加热到 δ 相或 γ 相, 经过最初几次 $\delta \rightleftharpoons \alpha$ 或 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 热循环之后, 普遍发生破裂。这种破裂是由于相与相之间的巨大体积变化造成的。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 和 $\delta \rightarrow \alpha$ 的体积变化分别为15%和25%左右。

5-1.8 残留相

Nelson^[11, 25, 26, 28]早期的工作及 Loasby 和 Lowe^[15]的工作指出, 在 15°C 和

70℃之间, $\beta \rightarrow \alpha$ 等温相变看来已明显完成, 但是, 降低温度引起了进一步相变, 这就表明在他们试验的样品中, 至少有一部份相变是无热的。其后降低转变温度, 减少了任何既定温度下残留相的数量。后来, 在 Peterson 和 Rosen^[21] 的试验中也证实了这点。在 Nelson 的试验中, 残留 β 相数量不如 Loasby 和 Lowe 报导的多, 如图 5.20 所示。他们研究结果的差别是由于所用的金属质量不同, 主要是金属含铝量不一样。Loasby 和 Lowe 的结果表明, 相变分数和等温转变温度之间呈直线关系。但是 Nelson 的数据表明, 相变渐近地接近 100% 完成。要比较相变完成 99% 还是 100%, 在测定和分析上是困难的。 β 相被保留是因为有大量杂质 (500—1000 ppm 或更多) 存在。残留 β 相或 δ 相的数量与杂质元素的类型有关。

后来的工作^[30] 证明, 如果使高质量钚 (杂质总含量小于 300ppm, 同时 β 或 δ 稳定剂小于 100ppm) 从 β 相转变成 α 相, 并在 α 相高的相变温度保持足够长的时间, 那么, 相变将达到完全。在高质量钚中观察到, 在零下温度相变以后的残留 β (或 δ) 相, 比在室温以上相变以后多 4% 以上 (图 5.21)。高纯钚中的残留相是 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中产生巨大的应力造成的。Taylor^[37] 曾经指出 Pu—1% (重量) Zr 合金和铈含量达 7%^[38] 的 Pu—U 合金, 在室温以上完成 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变是很慢的; 就是说, 等温反应曲线在相变完成之前出现一段水平线, 有点与原来研究的稍为不纯的钚相似^[25, 26]。其它一些元素 (如铝和硅) 趋向于延迟 δ 相转变。碳和铁等杂质对相变速度或残留相数量不会有可以察觉的影响, 因为它们分别形成了 Pu_3C_2 (ζ 相) 和 Pu_6Fe 化合物。

一般说来, 金属中的杂质含量越多, 残留相也越多。密度 ≥ 19.6 克/厘米³, 杂质含量小于 300ppm 的钚, 室温时可能有 0—4% 残留相。残留相的数量还与金属先前的加工处理条件有关。另一方面, 密度为 19.2 克/厘米³ 的钚将含有 10—15% 甚至更多的残留相, 这不单与金属先前的加工处理条件有关, 而且与所含杂质的类型有关。对非合金钚中的残留相还没有作过鉴别, 但是, 无疑地, 不是 β 相就是 δ 相。

室温时, 对这些残留相的转变很容易精确地检验和确定。举例来说, 假如金属中有 1% 的残留 β 相转变成 α 相, 则密度大约增加 0.02 克/厘米³。这样小量的相变可以非常容易地根据体积变化来确定, 而相应于这种密度变化的相的数量则还没有用任何技术直接观察到。对一些样品中残留相的转变观察了 18 个月之久, 图 5.22 表示出不同质量的铸态样品密度随时间而增加的典型结果。除了十分缓慢地通过 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的金属之外, 其

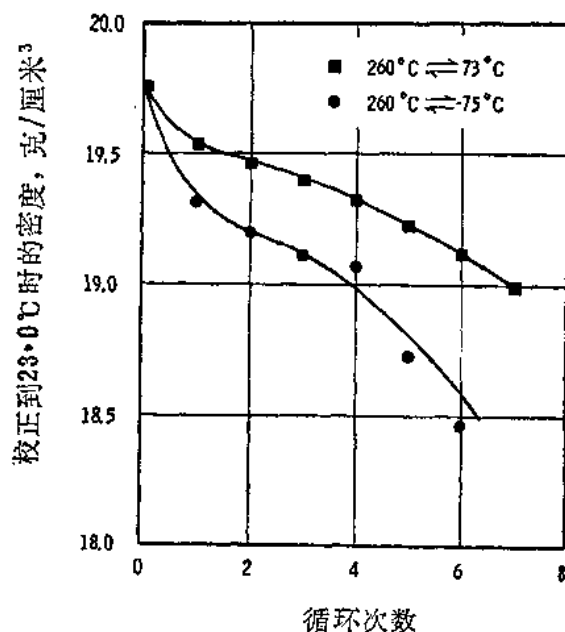


图 5.18 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 循环对钚的物理损伤的影响 (以室温密度值来表示) [22]

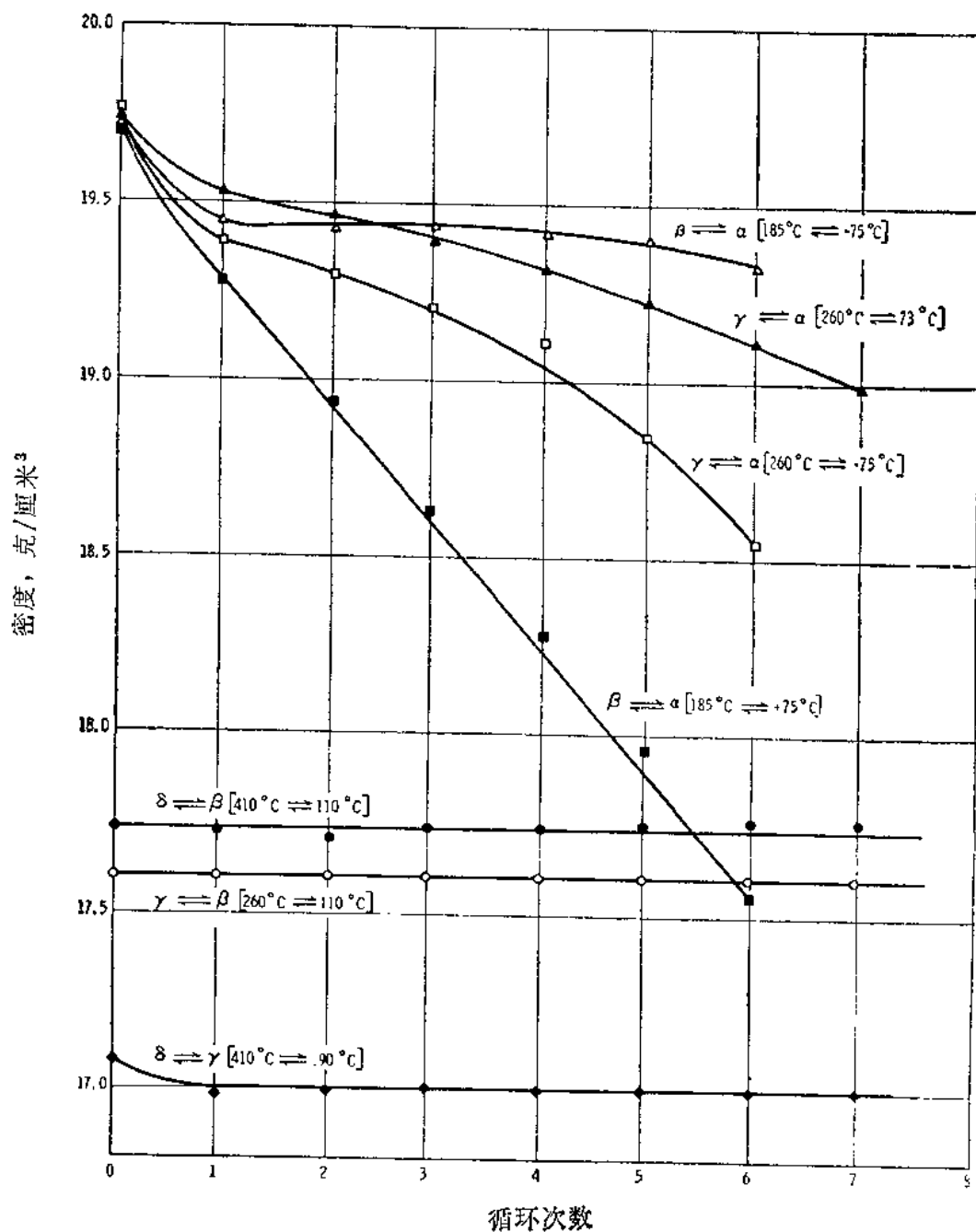


图5.19 相变循环对环的物理损伤的影响 (以室温密度值来表示) [22]

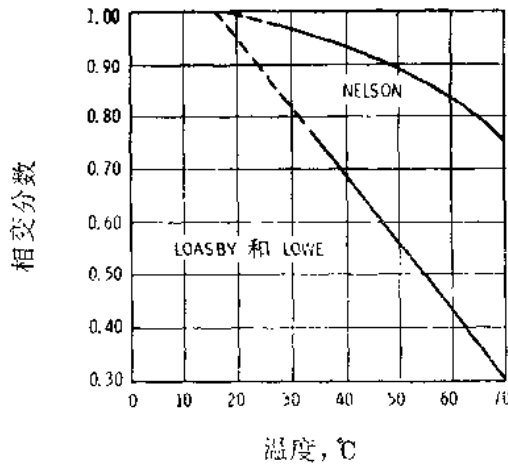


图5.20 相变温度与等温相变分数的关系 (Nelson^[11]及Loasby和Lowe^[16]的数据)

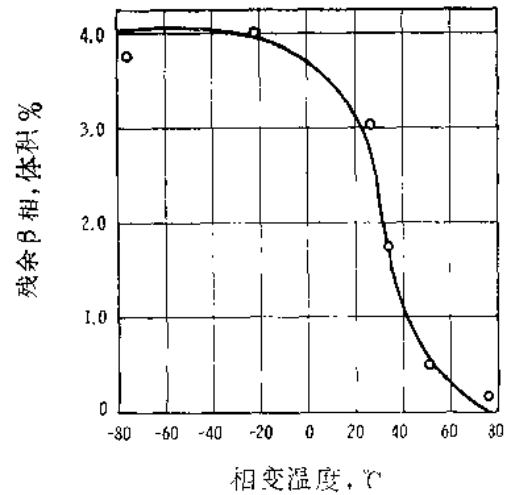


图5.21 高质量钎中残留β相数量与β→α转变温度的关系

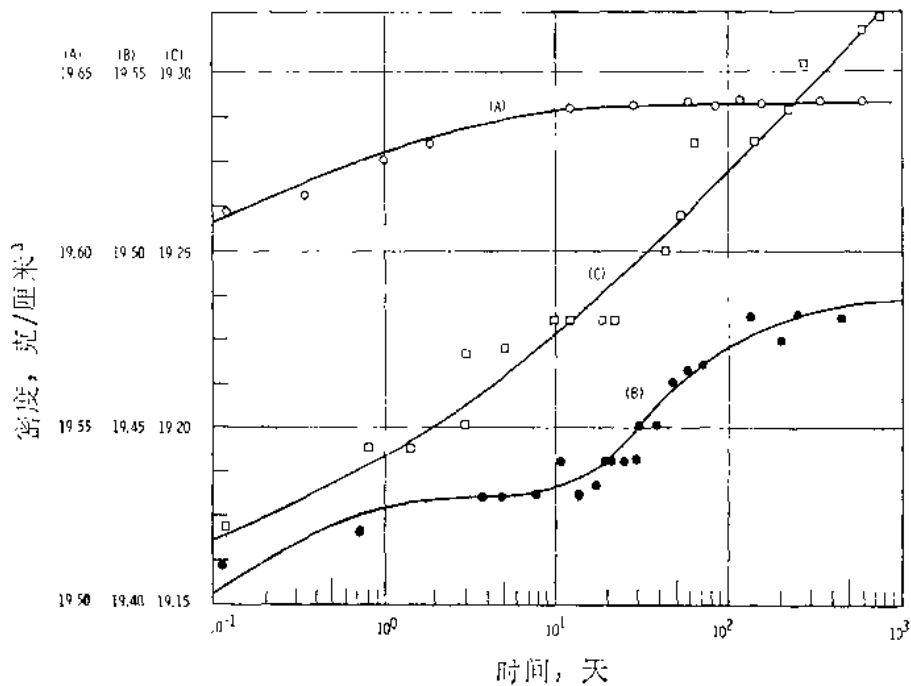


图5.22 三个质量不同的铸态钎样品的室温密度随储存时间而增高的典型曲线

余铸件的密度随时间而增加很多, 达0.02克/厘米³甚至更多。对于同一熔炼炉号的金属密度随时间(从铸造算起)的增加值, 铸态金属和经过冷处理(冷却到-40℃后恢复到室温)的金属是相同的, 就跟没有冷处理一样。

高质量铈在70—75℃进行 $\beta \rightarrow \alpha$ 等温转变基本上不产生残留 β 相，但在零下温度等温转变时，残留 β 相的数量则相当多。在70—75℃等温相变的金属在室温保持18个月没有发生进一步的转变，而在-80℃等温相变的铈的密度则在随后增加了0.06克/厘米³，并且在这个时期以后，密度还在继续增加（图5.23）。可见，相变温度越高，样品密度越低。对这种现象的解释是： $\beta \rightarrow \alpha$ 相变温度越高，形成的微裂纹数量就越多。

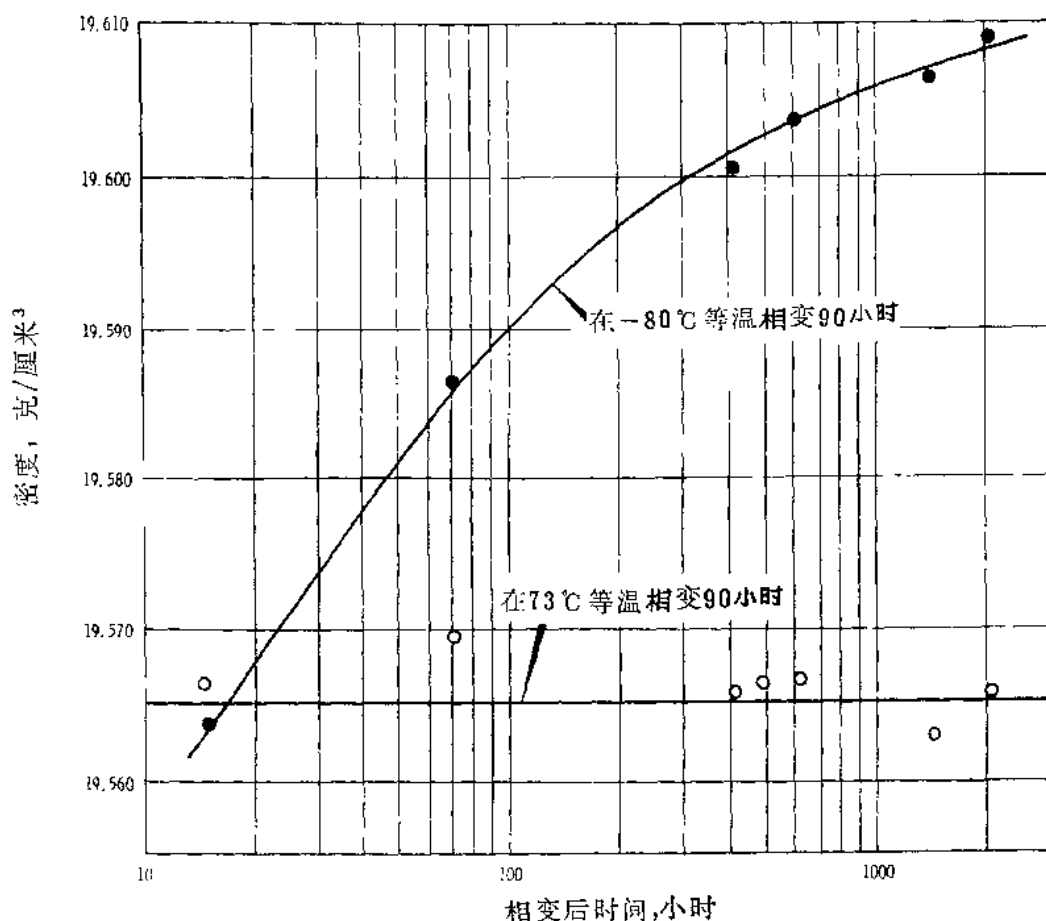


图5.23 铸件冷却到 β 相，随即在73℃和-80℃进行等温转变的铈，在25℃储存时密度的变化

图5.24表明，在 α 相区内热循环可以使残留相转变。循环范围最好从接近 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变点的 α 相上限温度开始到零下温度（譬如-80℃）。杂质总含量少于300ppm及铸态密度高于19.6克/厘米³的铈，经5—10次循环就足以使全部残留相转变。转变残留相所必须的循环次数随金属纯度的降低而增加。

以90000磅/时²压力液力压制 α 相（ α 压制）或 β 相（ β 压制）并在压力之下冷却，这是使残留 β 相转变成 α 相的最有效的方法。对若干不同质量的铈样品进行了 α 和 β 压制，目的是要确定在室温时样品密度随时间变化的关系。业已发现，在室温压制15分钟以后，金属的密度就不再随室温储存时间而增高。图5.25是 α 压制铈的典型数据，数据