

铀合金物理冶金

[美] J. J. 伯克 等编

原子能出版社

内 容 简 介

本书是美国陆军材料与力学研究中心和美国原子能委员会共同召开的第三次陆军材料技术会议的文集，于1976年出版。

文章总结了四十年代到七十年代铀合金的研究成果，着重交流了促进贫铀合金在新领域应用的经验。贫铀具有很高的密度，一些贫铀合金可以得到各种结构性能，可用于非核用途，特别是用在反坦克导弹用的铀合金炮弹和军用子弹的应用研究上。

文章介绍了铀合金的熔炼、铸造、粉末冶金、机械制造、热处理、切削加工和各种焊接工艺；介绍了铀合金的断裂、铀合金中氢的影响、铀合金的时效和沉淀硬化；介绍了各种二元、三元和多元铀合金的力学性能；介绍了铀合金的腐蚀、控制腐蚀的方法以及防护层等。

铀是战略性金属。美国几十年来组织很大力量来研究，工作比较细，比较深入。这些工作对研究其它金属有借鉴作用。文章报道的各种经典方法、新的研究方法和工具，对铀合金及其它金属与合金的研制有参考价值。

本书对从事原子能工业、放射性金属冶金、常规军火工业、活性金属研制等方面的科技人员和教学人员是有益的参考书；对从事其它金属和合金研制的科技、教学人员也有参考价值。

原书共收集文章26篇，译文中删去7篇。

铀合金物理冶金

(美国第三次陆军材料技术会议文集)

[美] J. J. 伯克 D. A. 科林奇 等编
A. E. 戈朗 J. 格林斯潘

石 琪 译

杜 挺 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

八九九二〇部队印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16·印张 26·字数 625千字

1983年10月第一版·1983年10月第一次印刷

印数1—1,000·统一书号: 15175·485

定 价: 3.20元

原 序

陆军材料和比学研究中心在1972年秋季召开了一系列新的会议，其明确目的是将最近材料技术的进展提供给工业界、学术界和政府机构。这本出版物是陆军材料与力学研究中心和美国原子能委员会在科罗拉多的维尔召开的第三次会议的成果。这次会议的目的是促进贫铀合金在新领域应用经验的交流。

贫铀由于其高密度和可得到的结构性质而用于非核用途上。因此，铀及其合金在物理冶金方面的发展被重视起来。特别最近十年内，把重点放在那些适用于高密度结构用途的独特合金的物理冶金、加工过程和性质的发展上。

对于A. V. Gallagher领导下的技术报告局的帮助及陆军材料与力学研究中心的M. M. Murphy女士领导下的技术情报局编成的最后稿本，均表示最大的感谢。特别感谢 Harold Laye先生为本书绘制了插图和Joseph Bernier 先生在后勤工作上的支持。

编者

目 录

铀合金的熔炼和铸造	1
铀合金的粉末冶金工艺	42
铀合金的机械制造、热处理和切削加工	55
铀合金的接合	75
铀合金的断裂	100
铀合金中的氢	122
低合金铀的时效现象	141
富铀的铀钛合金的沉淀硬化	169
U-Nb和U-Nb-Zr合金的弹性、塑性和强度性能	211
物理化学参数对一些各向同性铀合金的机械性能的影响	236
多元铀合金	261
DREV铀研究评论	273
铀合金的气体氧化	286
铀和铀合金的氧化	310
贫铀合金的应力腐蚀裂纹	320
铀合金腐蚀的电化学研究	325
一些二元和多元铀合金的电化学行为	353
铀合金的应力腐蚀裂纹	374
铀合金的防护涂层	382

铀合金的熔炼和铸造

J. L. CADDEN, N. C. JESSEN, JR, 和 P. S. LEWIS, JR.

铀合金属于化学性质活泼的材料，因此，必须在相对惰性的环境下进行熔炼。选取最适宜的熔炼方法，首先要看允许最终产品有多大的杂质含量和合金元素偏析程度。原材料的状态和最终锭的形状在一定程度上亦影响到熔炼方法的选择。

本文将讨论几种熔炼铀合金的常用方法和一些尚在探索的技术，重点放在熔炼参数、杂质来源和合金元素的偏析上。

感应熔炼

这是一种广泛应用的技术，一般都在真空下熔炼，但也可以在惰性气体气氛（如氩气）下进行。在这里，将介绍石墨坩埚和模具的使用、坩埚和模具的涂层、熔炼条件、炉子参数及炉料。对于杂质的来源和U-Mo、U-Nb、U-Nb-Zr、U-Zr及U-Ti等合金的偏析程度亦要讨论。

真空电弧熔炼

直流自耗电极熔炼是广泛使用的方法。本文将介绍几种制造电极的方法以及熔炼条件，如电流强度、电压、顶部保温技术以及极性对均匀性的影响等。还将介绍一种使高熔点的合金元素与熔点较低的铀之间增加“熔合”效果的电极结构。电弧熔炼引起了两种形式的宏观偏析：反偏析和组成的冷析出。将对U-Nb和U-Nb-Zr合金的这两种偏析进行讨论。

真空凝壳铸造

这种方法被用于减少杂质污染，但需要专用的设备。与电弧熔炼相比，它在模具设计上比较灵活。本文将结合U-Nb-Zr合金的熔炼参数来介绍炉子的设计。

电渣重熔

这种方法可以用来去除铀合金中常见的某些类型的夹杂物。将对熔渣的成分及其效果进行讨论，还将介绍U-Nb-Zr合金的熔炼条件。也将简要地讨论电渣重熔的偏析程度，并与真空电弧熔炼所得到的偏析进行比较。

渣壳感应熔炼

该法与电渣重熔相似，只不过熔化是由高频感应而获得的。曾经应用各种成份的熔渣对三元U-Nb-Zr合金进行了熔炼试验，本文将对炉子和熔炼条件作一介绍。

等离子弧熔炼

此法对熔炼铀合金来说，还是一种处于实验阶段的技术。本文将介绍U-0.75%（重量）Ti合金锭的熔炼结果。

引 言

熔炼铀合金最普遍的技术大概要算真空感应熔炼了。这不仅是因为不需特别的设备，而且对于大多数用途来说，可以得到质量满意的合金。

由于感应熔炼大规模地使用石墨坩埚和模具，故发生了增碳问题。在熔炼含有钛、锆或铌等很易形成碳化物的合金元素的铀合金时，这些元素便与石墨坩埚发生反应。碳化物的密度比铀低得多，它们浮到铸件的顶部，在铸件内部造成了合金元素的偏析。

应用坩埚涂层方法来防止这种反应的效果是有限的，因为大多数涂层在温度大约超过 1400°C 时就破坏了，熔体仍然与裸露的石墨接触。

真空电弧熔炼提供了一种熔化高熔点合金元素而又不增加杂质的方法。这种方法成本较高，并且需要专门的设备。

活性的合金组分（如铌、锆、钛和钼）可以弧熔成杂质含量低的铀合金。在这类合金中大都产生反偏析，其部分原因是由于凝固条件受到电弧熔炼的限制。

虽然在铀合金的电渣重熔方面经验不多，但它对精炼去除杂质的潜在能力是很大的。此外，由于这种熔炼方法在锭子周围表面形成了渣壳，从而改进了凝固条件，获得较好的化学均匀性。现在，已经找到几种熔渣，用它来熔炼如象机加工切屑这类很脏的料，能降低含氧量。

渣壳感应熔炼是一种特殊工艺，现在它只有有限的实验数据可以利用。它具有电渣重熔法那样的精炼潜力，而又不需制造自耗电极，在重熔机加切屑上有显著的优越性。

铀合金的等离子弧熔炼只做过一个试验。试验表明，熔炼没有大的问题，没有发现熔体增加杂质或合金元素受损耗。这种技术没有显现出比其它熔炼方法有明显的优点，但仍将受到注意。

感 应 熔 炼

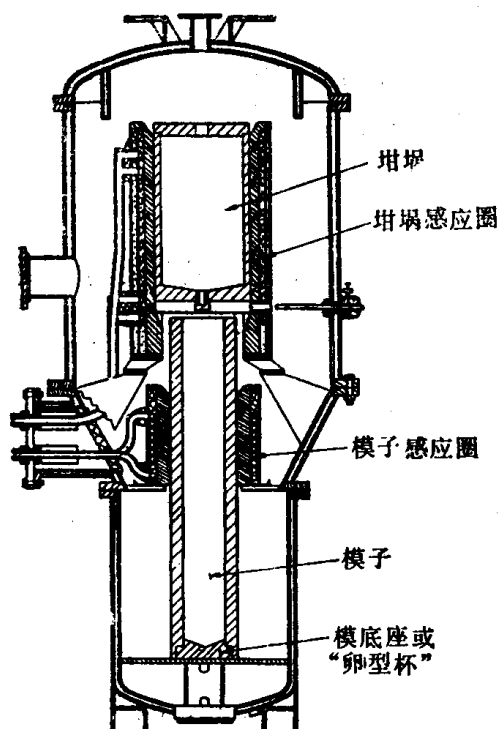


图1 俄亥俄国立铝公司的水冷钢壳炉^[1]

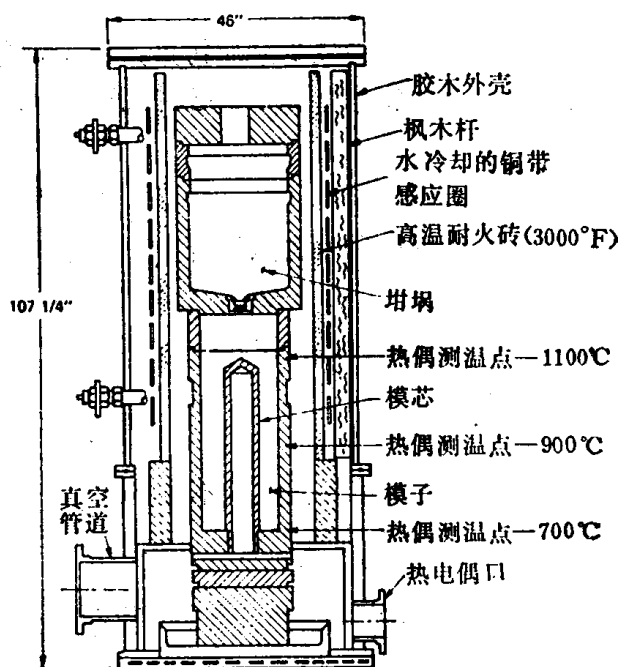


图2 Y-12工厂的胶木外壳炉

真空感应熔炼是制备铀合金广泛应用的方法，它具有这样的几个优点：设备和操作简单，积累了大量经验，合适的经济价值。它的主要缺点是可能从石墨坩埚中增碳。而石墨坩埚在工业生产上是普遍使用的。

设备包括水冷钢壳或胶木外壳，炉壳内是用高温耐火材料（如 Al_2O_3 ）加衬的感应圈。在某些情况下，应用隔热屏来防止过量的热散放到炉子外壳上。采用饱和铁芯电抗器来控制两个分开的感应圈，具有分区加热坩埚和模子的优点。

感应圈的功率由发电机供给。发电机的功率和频率取决于所熔铸的铸件的大小。对于铀合金的熔炼，要求低的频率，以使熔池产生电磁搅拌作用。

真空系统的设计要采用抽气速率大的泵，使炉室抽空到100微米以下，而在熔炼过程中保持200微米以下。与油扩散系统相反真空设备由正压排气型和（或）鼓风型泵组成。图1是俄亥俄国立铅公司^[1]提供的冷壁钢壳炉的示意图。图2是橡树岭Y-12工厂使用的胶木（Mica）外壳炉。

坩埚和模具的制备

铀被认为是化学活性高的金属，因此，对坩埚和模具必须选择适当的材料，避免金属被过多污染，同时还需考虑许多合金元素的化学活性。

BeO 、 ThO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 和 UO_2 这样的一些坩埚材料已成功地被使用^[3]。然而，从经济上考虑，在美国几乎专门用石墨作为坩埚和模具的材料。为了避免增碳，用几种涂层方法使用多种金属氧化物涂到石墨坩埚和模具上。

将 BeO 、 $BeSO_4$ 、 ZrO_2-SiO_2 （A种锆酸盐涂料）、 $MgZrO_3$ （B种锆酸镁涂料）和5号氧化锆等坩埚涂料制成含水泥浆，用涂刷或空气喷涂的方法制备涂层。这种类型的涂层直到1300℃左右足以防止增碳。高于这个温度，涂层开始剥落而变为无效。

利用氧-乙炔火焰喷涂氧化锆粉末可能比用涂刷或空气喷涂泥浆的效果更好，但涂层厚度受到限制并且不均匀。对于高温下使用等离子喷涂氧化镁、氧化锆和三氧化二铈稳定的氧化锆，可获得粘附性和防护性好的涂层。但是，高于1400℃，这些涂层中的大多数在与熔融铀接触时迅速变质。图3所示是等离子喷涂三氧化二铈稳定的氧化锆的坩埚的照片。图4是经过1450℃熔炼后的涂层情况。

最近的试验证明，等离子喷涂铈同氧化锆，钼同氧化锆，或铈、氧化锆同三氧化二铈的复合涂层，在温度直到1550℃，对减少碳的沾污是很有效的。这些涂层成本高，使用上稍有困难，并且需要专门的设备。

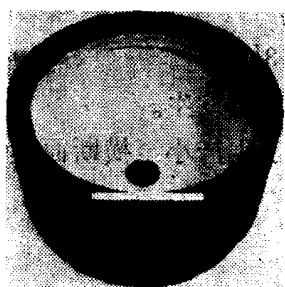


图3 等离子喷涂三氧化二铈稳定的氧化锆的石墨坩埚

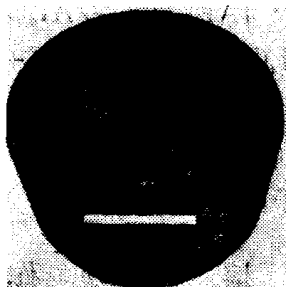


图4 等离子喷涂氧化锆涂层的石墨坩埚在熔炼U-0.75%（重量）Ti后的状态

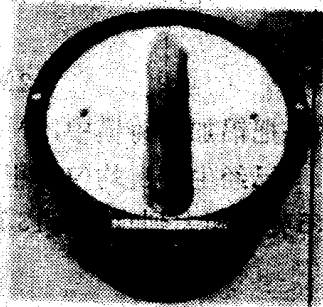


图5 涂刷A种锆酸盐水泥浆的模子

对模子涂层的要求没有坩埚那样的严格，因为模子只与很少量的熔融金属发生接触。模子涂层应能经受高温热震并具有适宜的模子透气性。如使用致密的石墨作模子进行冷模铸造，石墨模不加涂层也是可以的。图5是用A种锆酸盐涂料(ZrO_2-SiO_2)涂层的石墨模的照片。涂层是用刷子涂刷的含水泥浆。通常在涂刷之后进行干燥处理，驱除残余湿气。如果不进行干燥处理，从模子中放出的气体将造成铸件表面粗糙。

合金化技术

感应熔炼铀合金有好几种方法。在很大程度上，选用的熔炼方法取决于所要求的合金均匀性和杂质含量。

直接添加合金组分，就需要较长时间地保温，以便合金元素溶解到熔融铀中。如果在这样的情况下防护涂层破坏，铀和合金元素就会与石墨发生反应。钛、锆和铌等元素与石墨形成碳化物之后，由于这个碳化物密度较低而浮到熔体顶部，这样就引起合金总含量减少并造成锭子自上到下的化学不均性。

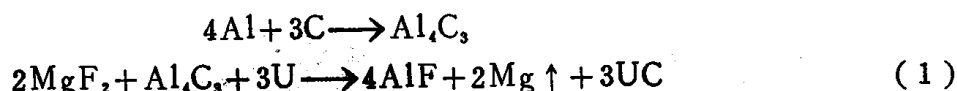
合金元素的表面积愈大，溶解的时间就愈短，从而减少了碳化作用造成的损耗。在熔配含钛或锆的低合金铀时，海绵钛或海绵锆普遍被采用，并且已成功地使用。由于考虑到海绵状合金元素密度较低而倾向于上浮，故坩埚装料时将它靠底部放置。如果把海绵状的合金元素放在炉料的顶部或接近顶部，它就不能与底部的炉料混合，要想得到均匀的合金是困难的。

熔配含铌合金时，由于铌的熔点高而存在一个难解决的问题。无论使用薄片或粉状的合金，都不能防止熔炼过程中大量的损耗。基于这样的原因而使用预合金化的材料。

预合金化用电弧熔炼的方法来实现。可以熔配成所要求的成份，也可以熔配成较高的合金成份，然后在坩埚中用铀稀释母合金。

俄亥俄国立铅公司利用共还原的粗铌作为炉料，在坩埚中熔制含5%（重量）锆的和5%（重量）钼的两种铀合金，获得了好的成效^[1]。这种方法亦可能用于铌合金，虽然还没有见到这方面的实验数据。

俄亥俄国立铅公司曾经把铝加到铸模中来生产含0.08%（重量）Al的铀合金^[1]。标准的方法是把几个粗铌（新料）与大量的回炉料（挤压短条或切头、切屑团块及报废的燃料元件芯体等）装到坩埚内。在不使用新料铸造含铝的铀合金时，可以预测铝的回收率，但实际生产不可能不使用新料。在使用新料时，铝的回收率就不好掌握，这与存在于粗铌表面上的残留 MgF_2 有关。当 MgF_2 与铝同时存在于炉料中时，将发生下面的反应：



如果把铝加到铸模中， MgF_2 从坩埚中挥发出去了，上述反应就不会发生。

已经生产出均匀性很好和铝回收率高的铸锭。这种工艺已用于生产小至横断面为 5.5×5.5 英寸和大到直径为13英寸的锭子而没有困难。

熔铸操作

操作方法依随每种合金而变化，甚至随每一炉次而变。所以，很难使用一套具有普遍性的方法来获得满意的结果。但是，对于一些显示出最大影响的操作参数是可以估计到的。

在大多数情况下，对于任一种给定合金，在尽可能低的温度下并尽可能保持最短的熔炼时间是有好处的，因为涂层将随温度升高而破坏。温度过高还使金属与模子发生反应，造成锭子与模子粘结。即使温度不太高，而熔炼时间较长，也能使涂层破坏。另一方面，温度太低，不能使合金元素扩散良好，并且容易在铸件表面上产生冷隔。

高于合金液相线 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的过热度，被认为是适宜的温度。一般用光学高温计聚焦在熔体的表面上来测量温度。由于在熔池表面上形成了氧化物，必须估及读数误差。

对U-0.75%（重量）Ti熔体在一个大坩埚内的温度分布作了测量，表示在图6中的测量结果表明混合状态不良。从所得数据还可以看到，在坩埚底部发生选择性感应加热而造成了这种情况。在坩埚底部附加一个环，证明对减少这种影响是有利的。

浇铸速度对控制铸锭质量有关系。浇铸速度应使锭模迅速而均匀地充满，并且不发生喷射和涡流。最先浇到模底的金属流可能使模底受到侵蚀，这种作用随熔融合金的温度增高和浇铸距离的增大而加剧。铸孔直径对铀的浇铸速度的影响表示在图7中^[3]。如图所示，铸速与铸孔直径之间的关系在实际应用上可以认为是近似直线关系，它可以外推到更大或更小的铸孔直径。对于铸温为 1350°C 的U-0.75%（重量）Ti合金，以400公斤/分的铸速浇铸，得到了良好的铸锭表面而没有发现模子受侵蚀。

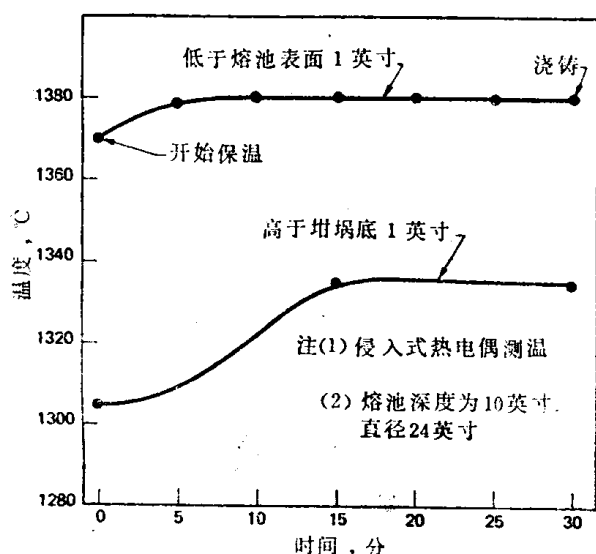


图6 坩埚内U-0.75%（重量）Ti熔体的热梯度

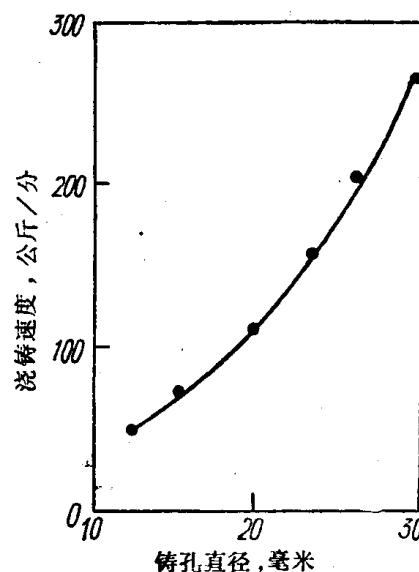


图7 铀的铸速与铸孔直径的关系

当合金浇到冷模中时，将产生相当多的冷隔和表面疏松。提高铸温和铸速可以改善冷隔，但表面斑点可能仍然存在。

模底预热到 700°C 时，得到了最适宜的结果。已经认定，这个温度是把涂层中的水分完全去除的最高温度^[4]。如果水分不被除去，它便与铀发生反应而产生气体，在锭表面上形成皮下气孔。这样的模底预热温度，也可以防止轻微过热的熔体生成表面冷隔。

模顶温度应当比模底高 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，以促进定向凝固，防止生成过深的缩管。高的铸温和较热的模子促使合金产生偏析和形成碳化物。在缓慢冷却过程中，形成的碳化物浮到锭子顶部。

熔炼过程中若真空控制不良，将形成厚的氧化皮，使石墨坩埚迅速侵蚀，并减少了合金化效果。一般情况，要使系统在冷态抽空至使压力低于50托，同时漏气率不超过20托/小时，

才能满意。

对涂敷的坩埚和模具进行预先除气处理是有好处的。处理方法是将它们加热到1350℃保温一小时。如果炉子是新砌的,也建议空载加热到1350℃对炉子进行除气。

如果不能达到足够的真空度,使用Y-12工厂新改进的一种技术可以防止熔体过度氧化。这种技术是简单地安放一根石墨管在熔池上面充入氩气,不断地抽空,使压力保持100托。氩气对熔体起了保护层的作用,并且排开了造成熔体增碳的CO和CO₂气体。用这种办法,金属熔炼回收率已经达到99.5%。

感应熔炼发生的合金偏析可以分成熔炼过程中造成的和凝固过程引起的两种情况。

如前所述,熔炼过程造成的偏析主要是由于合金元素形成碳化物的原故。合金元素既与坩埚反应,也与原料铀中的碳反应。

在含有100ppm碳的铀中加入0.75% (重量) 象钛这样的强烈形成碳化物的合金元素,熔成的合金中含碳将不到50ppm。由于钛形成了碳化物,浮到熔体顶部成为熔渣的一部份,这样就使合金的钛含量降低。假如碳化物尚未完全浮起而过早进行底铸,那么,将造成锭子钛含量由底部向顶部增高的偏析。

假如碳化物的形成是与石墨坩埚不断反应引起的,那个地方的碳化物就决不会完全上浮,亦将发生这样的偏析。底铸不能十分有效地扰乱坩埚中的偏析。如果浇铸大的锭子,冷凝需要较长的时间,碳化物在铸模中能继续上浮。

在坩埚中合金偏析之所以发生是由于: 1) 合金组分和铀之间密度差别大; 2) 如前所述,在熔体内部存在热梯度。为了减少这种效应,建议采用低频电磁搅拌^[5]。

用一个桨来机械搅拌熔体亦表明有减少坩埚偏析的趋势。利用搅拌桨对1000公斤的U-0.75% (重量) Ti熔体在浇铸之前进行搅拌,其结果如表1所示。合金浓度在锭子长度上的分布是均匀的。搅拌桨是用石墨制成的,它具有两个叶片。叶片距坩埚壁的距离不超过一英寸。除了使用桨搅拌以外,俄亥俄州国立铅公司有时用吹氩管插入熔池,通过气体造成的湍流进行搅拌^[1]。

表1 用桨进行机械搅拌的U-0.75% (重量) Ti铸件的化学均匀性●

取 样 部 位	U, %	Ti, ●%	C, ppm
顶部	99.53	0.783	27
底部	99.27	0.785	23

● 炉料包括贫铀板材和海绵钛, 总重1000公斤

● 炉料中加钛0.80% (重量)

俄亥俄国立铅公司对生产规模的铀锭 (直径8英寸、9英寸和10英寸) 的凝固进行了热分析研究^[2], 内容包括鉴定锭子和锭模的温度分布、凝固前峰的推进、凝固等时线、横向和纵向凝固速度, 以及金属凝固的容积百分数与凝固时间的关系^[2]。

数学热传导模型被用于探讨模壁温度与锭子坚实性的关系。缩孔的形成与锭子中心线上的横向凝固速度有关。猜想高宽比大的锭子中出现缩孔的原因是由于从横壁散失过量的辐射热。8英寸和9英寸锭子沿中心线上的纵向平均凝固速度表明了锭子的最终凝固是横向结晶, 而不是晶粒从锭子底部向上增长。

几种铀合金的典型熔铸参数及其化学分析结果列于表2中。

表2 铀合金典型感应熔炼工艺

铀合金重量百分率	炉料	重量, 千克	坩埚涂层	模子涂层	锭子形状	功率, 千瓦	频率, 周/秒	熔炼期	模温, °C	典型化学成分	
										顶部	底部
U-0.75Ti	铀粗锭、海绵钛、回炉铀	360	等离子喷涂的ZrO ₂	锆酸盐泥浆(A)	4×20×20英寸扁锭	175	960	由1370°C冷却到1320°C保温30分钟浇铸	顶部最低1000°C, 底部700°C	0.785%(重量) Ti; 30ppm C	0.758%(重量) Ti; 25ppm C
U-0.65Zr	回炉铀, 海绵锆	15	涂层的Mg ZrO ₃	MgZrO ₃ 泥浆	1×5×7英寸扁锭	45	960	1310°C保温10分钟浇铸	—	0.60%Zr	0.58%Zr
U-10Mo	铀粗锭, 钼粉	1055	等离子喷涂Y ₂ O ₃ 稳定的ZrO ₂	MgZrO ₃ 泥浆	8×20×20英寸扁锭	175	960	1450°C保温30分钟浇铸	顶部360°C 底部225°C	10.59%(重量) Mo; 88ppm C	10.31%Mo; 87ppm C
U-6Nb	电弧(中间)合金熔炼	375	等离子喷涂ZrO ₂	锆酸盐泥浆(A)	φ5×42英寸圆柱锭	175	960	1450°C保温30分钟浇铸	顶部最低1000°C, 底部700°C	5.94%Nb; 79ppm C	5.96%Nb; 87ppm C
U-8Mo-0.5Ti	铀粗锭、海绵钛、钼粉	184	等离子喷涂ZrO ₂	MgZrO ₃ 泥浆	φ7×14英寸圆柱锭	60	960	1425°C保温15分冷至1350°C保温15分浇铸	—	7.96%Mo; 0.85%Ti; 31ppm C	7.364%Mo; 0.666%Ti; 8ppm C
U-0.75Mo-0.75Nb-0.5Ti	铀粗锭、钛、海绵钼、钼粉、钽屑	360	等离子喷涂ZrO ₂	锆酸盐泥浆(A)	4×20×20英寸扁锭	175	960	1425°C保温15分浇铸	—	Mo0.84% Nb0.68% Zr0.80% Ti0.58%	C29ppm
U-5Zr	UF ₄ +Ca(过量4%)+Zr屑(过量100%)共还原	230	MgZrO ₃ 泥浆	MgZrO ₃ 泥浆	φ5英寸	200	3000	1370~1425°C保持1.5小时浇铸	—	5.23%Zr 50ppm C	4.72%Zr 50ppm C
U-5Mo (二次重熔)	UF ₄ +Mg(过量4%)+Mo粉+MoO ₃ (过量50%)共还原	230	第一次熔炼Zr坩埚, 第二次熔炼BeO泥浆	MgZrO ₃ 泥浆	φ5英寸	200	3000	第一次1260°C长时间保温浇铸; 第二次1370°C保温1.5小时浇铸	—	C<500ppm	
U-(加添剂, 1200C, 300Ni; 500Fe, 150Cr, 250Si)	合金材料以粉状和(或)屑状加入	545	没有涂层	没有涂层	φ7英寸	200	3000	1400°C保温1小时浇铸	—	C1120ppm.Ni 330ppm Fe 530ppm. Cr160ppm Si 270ppm.	
U-0.075Al	铀粗锭, 铝粒(铝在模内)	—	没有涂层	没有涂层	φ13英寸	200	3000	—	—	锭子均匀性很好	

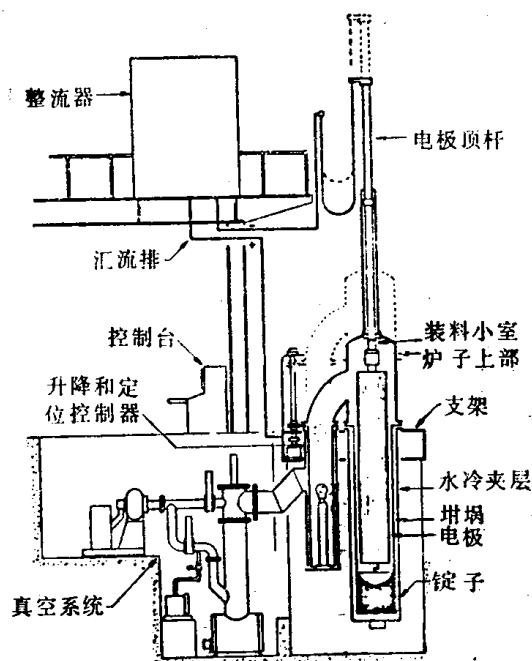
● 俄亥俄国主铅公司的工艺。

电 弧 熔 炼

一般述评

自耗电极直流电弧熔炼在工业上普遍用来生产铀合金，特别是对材料中的杂质要求低的时候，因为熔炼是在真空和惰性的坩埚中进行。

图 8 表示一个典型的电弧熔炼炉的示意图。简单地说，电源与阳极和阴极连接，在两极



间的间隙内产生了电弧，该电弧在水冷铜坩埚内实现熔炼。电源可以用交流电，但是通常都使用直流电。直流电由硒整流器供给，并与自耗电极（负极）和金属熔池（正极）相连接。在两极之间的电弧是肉眼可见的，它是由于气体和蒸气的激发和电离作用而产生的。电弧本身具有复杂的温度分布，但主要是由两部分组成：1) 电弧等离子区(激发的气体原子)；2) 被称为弧柱的白炽中心芯。弧柱温度最高(大约 5000K)，它是由高度离子化的气体和金属离子组成。阴极(自耗电极)到阳极(熔池)之间的连线即是电弧的长度。这个长度与熔炼过程中使用的电压有关^[6]。电弧的等离子区含有逸散能，这个能量与电弧区域内的气体成分有关^[7,8]。

图 8 典型的真空电弧熔炼炉示意图

在直流弧熔过程中，在正常熔炼条件下，凭经验估计，热的输送大约 60% 在电极界面上，40% 在熔池界面上。它受上面所述的电弧状态、电极的几何形状、电极的电流密度、水冷坩埚的冷却效果、由蒸发造成的冷却作用以及所讨论的问题有关的其它某些细小因素等条件的影响。然而，主要之点是在等离子区发出的极限热量，只有很少的一部分可以用来发生过热。对于大多数铀合金来说，过热度粗略估计比液相线温度高 50~100℃。即是说，当电极尖端达到合金液相线温度时就形成熔滴，并落到熔池中。当熔滴通过电弧等离子区时，只吸收很少的附加热量。当保持其它的参数不变时，提高电压和（或）电流只不过使电极自耗速度加快和使熔池稍为加深。

反极弧熔（即自耗电极作为正极，熔池作为负极）可以增加熔池的热量，改变电极的熔蚀。这种方法对于控制偏析是适宜的。在这种情况下，熔池加深，同时温度增高。

电弧下面的熔池形状和深度受到某些条件的影响。其中，电极直径是首要的影响因素。当电极直径与锭子直径之比值接近于 1 时，散热面积较大，熔池变得较平而深度减少。当比值较小时，发生了相反的情况。当熔池在与水冷铜坩埚接触面上凝固时发生了收缩，在坩埚和锭子之间形成了间隙。在真空熔化时，锭子传导给坩埚的热量很少，其结果减少了热梯度。在估量弧熔产生的偏析程度时，这种特点看来是最大的影响因素。

电 极 的 制 备

制备铀合金自耗电极使用了好几种方法。对选择电极制备方法起影响的指导因素应当是

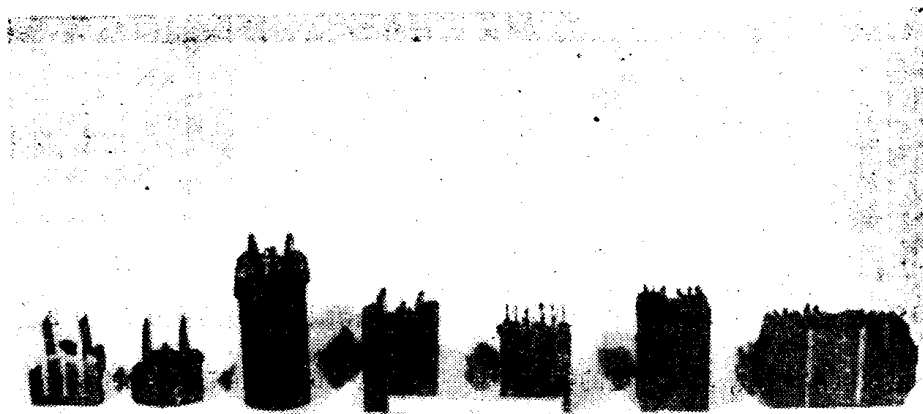
方便和经济这两个条件。即便是合金，也推荐使用板条而不用粉末作电极，虽然粉末常常是惯用的材料。铀粉不仅制造成本高，而且极易着火，并常被氧污染。

在制备 90% (重量) U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 合金电极时，将铌板条和锆板条按重量与铀板条配合在一起。对铀板条的宽度和厚度的严格要求不是很重要的，这样就可以节省时间和减少废料。

在即将装配板条之前，先用稀硝酸对铀进行酸洗，以去除轧屑和剪切产生的毛刺。以四根铀板条，两根铌板条和一根锆板条制造成一个电极。

由于铀和铌熔点的差别 ($\Delta T 1336^{\circ}\text{C}$)，在熔化过程中引起电极烧损不均匀。即是说，由于电极尖端的温度大约等于铌的熔点，从电极尖端向电极后部传导的热量，使铌后面的铀先行熔化，这样就在熔炼过程中造成如图 9 所示那样参差不齐的电极，其中铌条大约比铀和锆条向下延伸 $1\frac{1}{2}$ 英寸。为了弥补这种影响，故意把铌条增长 $1\frac{1}{2}$ 英寸，这样就可在此初期造成均衡熔炼条件，并且防止铌子底部产生高的铀含量。

将称好重量的板条按下列次序集合在一起：U-Nb-U-Zr-U-Nb-U。这样特定排列的目的是使得铀与铌、锆同时接触。这样，当铀熔化后顺铌条和锆条向下流动，在铌条的尖端形成比较均匀的熔滴。当然，熔滴的均匀性亦受板条的数量的影响，但是从经济上考虑，板条少些较好。电极几何形状和熔炼参数要根据试验结果来确定。



1. 用 5 英寸的坩埚正极性熔炼。
2. 在氩气氛下，用 5 英寸的坩埚进行反极性熔炼的标准电极。
3. 电极与 (1) 相似，但用的是 7 英寸的坩埚。
4. 薄的板条电极用正极性法熔炼。
5. 薄的板条电极在氩气氛下用正极性法熔炼。
6. 大型薄板条电极在氩气氛下用反极性法熔炼。

图 9 表明正极性和反极性以及薄的和厚的板条电极弧熔后的残极差别的照片

美国矿务局 (Albany, Oregon) 发现由板条电极熔炼成的 4 英寸直径的 U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 锭中存在着低密度的颗粒，甚至重熔两次之后仍然存在。为了解决这个问题，首先在真空中对原始电极进行反极性电弧熔炼，即将电弧熔炼普遍采用的正极法中的负电极改变为正极进行熔炼。

在真空中进行反极性熔炼，发现坩埚受损坏，脱锭困难。为了克服这个问题，在氮气或氩气气氛下进行反极性熔炼，其结果对坩埚没有造成损坏，并且脱锭容易。总结生产没有低密度夹杂物的 U-7.5% Nb-2.5% Zr 的经验是：在氩气氛下用反极性法熔炼板条电极，然后

在真空中以正极性法熔炼电极。

图10表示用于熔炼成5英寸锭子，再重熔为7英寸锭的板条电极的示意图。一个这种结构的电极，在氩气氛下以反极性法熔炼成5英寸的锭子，另一个电极在同样的条件下熔炼成7英寸锭子。对这两个锭子，以及用正极性法熔炼的5英寸锭一起进行了检验，结果表明，三个锭子在锭表面或靠近表面都含有低密度颗粒，但是，用反极性法熔炼的锭子中，低密度颗粒的数量较少而尺寸较小。

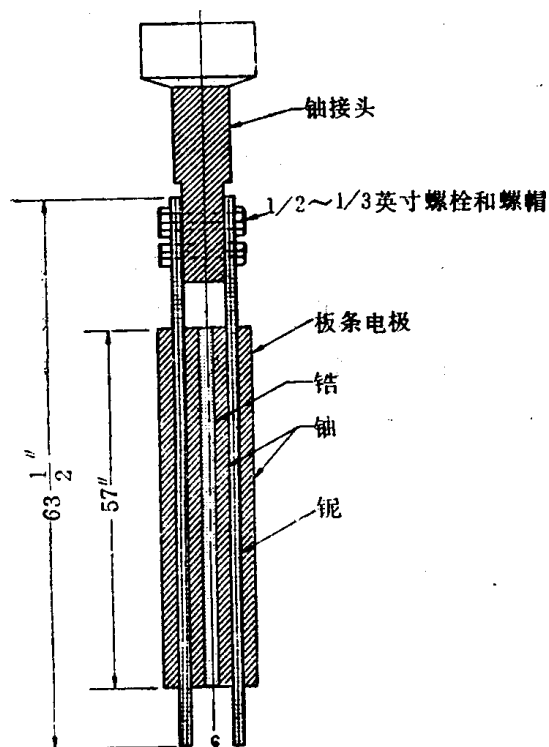


图10 熔炼 U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 的初始板条电极 (由4根 $\frac{1}{2}$ 英寸厚度的铀板条，2根0.230英寸厚度的铌板条，和1根0.175英寸厚度的锆板条组成)

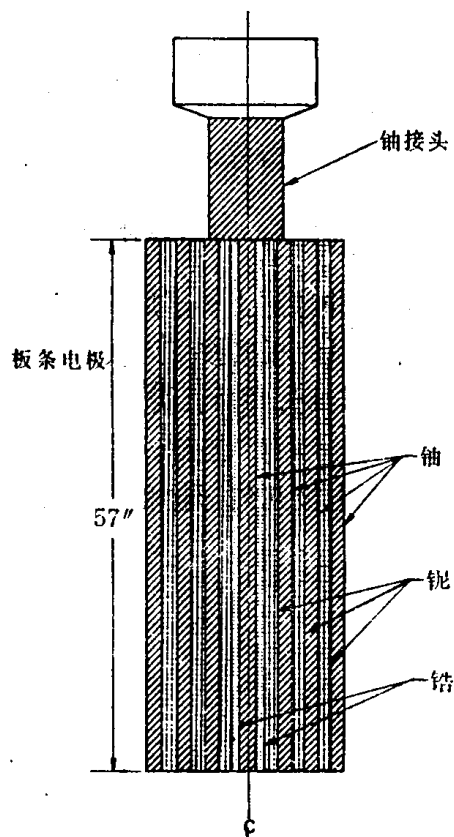


图11 薄板条电极结构 (7根0.25英寸厚的铀板条; 6根0.077英寸厚的铌板条; 2根0.063英寸厚的锆板条)

人们设想，制备电极的板条愈薄，产生低密度颗粒会愈少，因此，制备了两个如前所述那样形状相同的电极，不过用的板条较薄（铀板厚度为0.25英寸，铌板0.077英寸，锆板0.063英寸）。两个电极都熔炼成6英寸的锭子，其中一个用正极性法，而另一个用反极性法熔炼。然而，在两个锭子的表面或靠近表面处都含有低密度的夹杂物。但是，根据矿务局的试验的启发，决定进一步研究反极性法熔炼是必要的。为此制备了如图11所示的，大约5英寸见方的两个薄板条电极。

从每一个锭上取试片进行射线照相检验，并对每一个锭上大约一平方英尺的机加工表面进行表面检验，只发现一个低密度的金属夹杂物，而且这个夹杂物是在正极性法熔炼的锭中发现的。由于夹杂物在锭内的分布是混乱的，因此不应当认为，在没有发现夹杂物的锭中，就证明该锭不存在低密度的颗粒。

一些经过试验的板条残极示于图 9 中。

前面已指出,在正极性法熔化时,铀比铈先熔化,使铈条比铀条向下伸出 $1\frac{1}{2}$ 英寸,而且铈条减薄成为刀口形状。此外,铈条比铀条向下伸出 $\frac{3}{8}$ 英寸变成圆弧状棱边变钝。对粘结在铈条尖端上的金属液滴进行电子显微探针分析,表明其中含铈很高。

在图 9 中,残极 2 和残极 3 是用同样尺寸的电极进行反极性法熔炼后的剩余电极。残极 4 和残极 5 是用薄板电极分别进行正极性和反极性熔炼后的剩余电极。残极 7 是大的薄板电极反极性熔炼后的剩余部分。

很明显,用反极性法熔炼,铈条比铀条向下伸出的长度就不如正极性熔化那样多。对残极进行表面检查得出这样的印象:用反极性法熔炼,在电极上粘附的液体金属比用正极性法熔炼要多得多。图12是残极 1、2、3 的另一视图,它表明正极性和反极性熔炼的电极尖端有很大的差别。用反极性熔炼,在电极上似乎粘附着较多的液体。

另外有一种制备电极的方法,它不需对铀板条进行焊接、轧制和剪切,而是直接把铀浇铸到铈板条和铈板条的周围。图13表示用这种方法制备的一个电极的横断面。

用这种方法制备电极时,铀凝固时的容积收缩按3%考虑,以此来计算铈和铈的配料量。

由于铀、铈、铈之间发生了冶金结合,给熔炼过程中提供了均匀的电通路。因为板条结合成一体,熔炼可以平稳地进行,并且,在熔炼过程中,不会象焊接电极那样可能发生分离。这种电极制备方法,不需对铀进行酸洗,并且避免了在板条加工过程中产生的铈屑和铈屑。这种电极一般说比板条电极直,因此,允许坩埚和电极之间的间隙小一些。



正极性熔炼成 5 英寸直径的铈子 反极性熔炼成 5 英寸直径的铈子
反极性熔炼成 7 英寸直径的铈子

图12 表示在图 9 中的三个残极的另一视图
(从左至右为图 9 中的残极 1、2、3)



图13 在环形的铈和铈板条周围浇铸铀而制成的弧熔电极的横断面

电 弧 熔 炼 参 数

电极与电弧熔化器接头相连接的方法有好几种,但是对熔炼没有明显的影响。

熔炼所用的铜坩埚,一般用40号无缝铜管与铜法兰焊接而成。坩埚的直径应使坩埚壁与电极最近点之间的间隙最小允许值大约为 1 英寸,以防止坩埚壁起弧。

应当小心地防止坩埚起弧而造成器壁破裂。融熔铀暴露到水中不仅发生蒸气爆炸,而且能反应生成氢而再次引起氢爆炸。

坩埚的结构一般有两种形式：一种是坩埚具有密封的底，将其翻转可使锭子脱出，另一种是具有活底的坩埚，将坩埚抬起而将锭子脱出。把合金废料放在坩埚底部作为垫块，以防止在铜底上起弧而造成铜沾污。

一旦电极就位，炉子即抽空，有时抽到低达10微米汞柱的压力。在熔炼过程中，由于放气和炉子漏气等原因，压力将稍回升。如果极大值不超过100微米汞柱，氧含量的增加是很小的。

根据经验，冷却坩埚的水流量是每1000安培电弧电流为每分钟10加仑。当水压增加到80~90磅/英寸²，常常发现冷却效果更好。

图14是一个由7根板条组成的电极经直流电弧熔炼成U-7.5%（重量）Nb-2.5%（重量）Zr合金锭的典型工艺自动记录图。这种专用的仪器不仅记录了电压和电流，而且记录了真空度和电极行程。从图可以看到，当电压保持24伏时，电弧电流由3200安培增至3900安培（在这种情况下，估计电极与熔池之间的间距为 $\frac{1}{2}$ 英寸）。可以用记录仪器观察到电压上的波动减弱，但是记录图上出现的电压波动提供了对熔炼过程的某些认识。当熔滴形成并从电极尖端脱落时，在电路中出现明显的短路，从而记录到大的电压波动。熔炼过程的正常图形一经建立，与正常过程发生的偏差就成为重要的事件。譬如说，当电弧触发到坩埚壁时，电极起弧或大片电极熔蚀时，这些现象都与细小熔滴的脱落有显著区别。

在熔炼快结束时，逐步降低电流，可以造成适当的热补缩条件。一般地说，如果缩管的深度小于锭子半径的一半，就认为热补缩的条件是得当的。对大多数铌合金来说，使缩管深度比这个值还小是容易达到的。如果在设备中使用程序控制电压调节器，就可实现最佳的热补缩条件，并且较易获得极好的重复性结果。

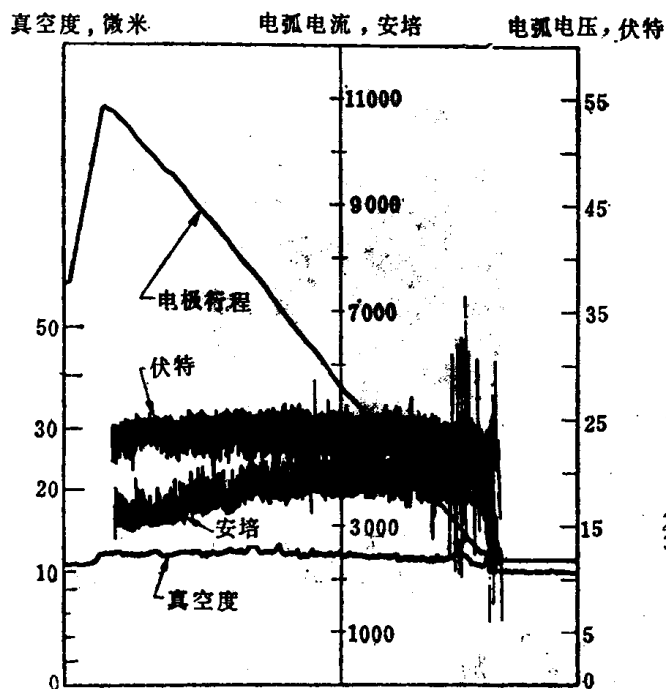


图14 熔炼U-7.5%（重量）Nb-2.5%（重量）Zr合金板条电极过程中电流、电压、电极行程和压力的典型记录图

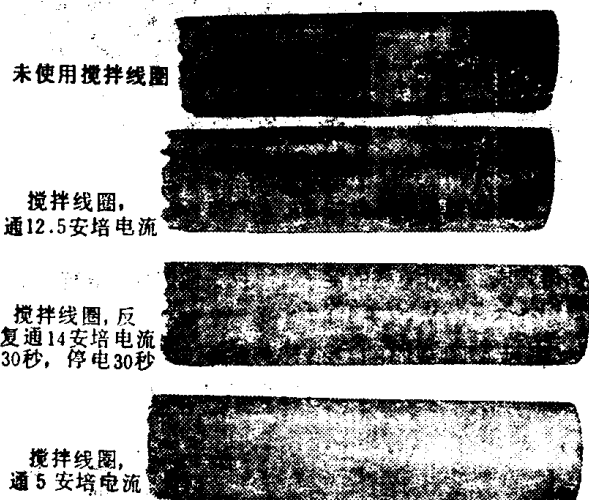


图15 搅拌线圈对单次熔炼的5英寸直径的锭子的表面质量的影响

在炉子上安装搅拌线圈对于改善电弧稳定性和锭子表面是有好处的。这种措施是在围绕坩埚的螺线管中通以直流电流来实现。线圈产生的磁场与熔池电流交互作用使熔池产生旋转

运动。线圈用0.030 英寸直径的磁铁导线制成，它连接到低电流的直流电源上，产生 15~70 高斯的磁场强度。

图15表明搅拌线圈对锭子表面质量的影响。在这个例子中的几个 5 英寸直径的 U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 合金锭，有的是使用搅拌线圈熔炼的，有的是未使用搅拌线圈的。

熔炼结束后，大约需冷却4~6小时才脱锭，以防止表面过度氧化。反复充氩或氮可以加速锭子和坩埚之间（收缩间隙）的热传导，从而大大缩短了脱锭时间。

熔炼铀合金普遍都进行两次熔炼操作，这样作的目的主要是避免锭子内部疏松和高合金含量的夹杂物。其步骤一般需要把第一次熔炼的锭子的缩孔区切除，因为在熔炼过程中，常常有大量的杂质浮到熔池顶部，截留在最后凝固的区域。在铀-铌合金中，还由于偏析的效应，这个区域一般合金元素含量高。

锭底部切除小部分也是必要的，因为底部常被铜沾污，并且可能合金含量稍低一些。

端部一旦切除之后，就可以把几个第一次熔炼锭头对头地焊接起来，然后进行再次电弧熔。按相似的程序还可继续熔炼。由于改善了电极的均匀性，所以在第二次熔炼过程中，一般说来电压的波动较小。图16表示用 5 英寸直径的 U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 的第一次锭作电极进行二次熔炼的电压和电流的变化，它表明熔炼过程中电压是稳定的。从图上可以看到，在熔炼过程中电压保持不变而电流逐步降低，其目的不仅造成熔炼终期的热补缩条件使缩管减至最少，而且也可消除内部疏松。这一点与图14（利用板条电极熔炼）相似。

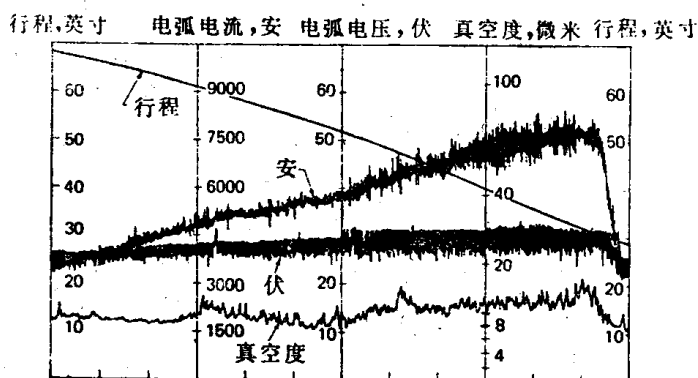


图16 二次熔炼U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr合金的典型工艺记录图

偏析

在这些合金系中，晶内偏析是很显著的。图17是一个弧熔的 6 英寸直径的 U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 合金锭的典型显微组织。从这个图上可以看到晶内偏析的形迹：白色区域是最先凝固的枝状晶，其平均含铌量为 14~20%；其余的黑色区域是贫铌区，由显微探针方法测定，其含铌量低达3~5%。从这个锭中取试样进行电子显微探针扫描，其结果表示在图18中。它表明铌的峰值与峰值之间的距离在50~60微米范围内变化。在1000℃均匀化处理 4 小时消除了这种偏析。

射线照相术和湿法化学分析技术可以用于观察铀合金中的宏观偏析。

从一个 U-7.5% (重量) Nb-2.5% (重量) Zr 合金锭中，沿纵向切取一薄层试片，进行射线照相，其结果见图19，它呈现出明显的高密度带和低密度带，这些带相应于熔炼过程中熔池形状，表现出铌含量的变化达5~10% (重量) 之多。

从一个同样的合金成分的锭中切取横向试片，在试片上取样进行化学分析。铌含量的变化表示在图20中，在表面部分的铌含量为7.4%，中心部位为8.5%。