

关于鈾的晶粒度的測定

黃崇明 邱友松 朱錫熊 田德誠

一、引 言

从使用观点來說，晶粒度是鈾的很重要的数据之一。特别是当我们考虑加工处理条件或杂质含量对晶粒度的影响时，如何精确测定晶粒的大小是个关键問題。对于在 α 相加工并經再結晶的鈾，它的晶粒非常均匀，呈正規的多角形状；但是經過相变的鈾，晶粒不但变粗大，而且形状和大小都非常不規則。因此，寻找一种能够簡便而正确地測定經過处理后的鈾的晶粒大小的方法是非常必要的。現在已知的測定晶粒度的方法有：(1)加尔德納 (Gardner)^[1] 提出的宏观金相法，即用盐酸、硝酸浸蝕，在 20 倍的明場下观测。这种方法可迅速而簡便地定出晶粒的大致等級，并可避免亚晶粒的作用，对于工业上的快速檢定是有用的。但它不能詳細定出晶粒大小的分布情况，而且当材料的晶粒大小差別不大时，这个方法的灵敏度就不够了。对于研究影响晶粒度的因素的工作，此法是不适用的。(2)微观金相法，即放大倍数在 50 倍以上的定量金相方法。这是一般常用的方法。定量金相方法又有許多种，例如割綫法、一定面积內数晶粒法、逐个測定晶粒大小等方法。(3)瓦伦 (Warren)^[2] 将 X 射綫衍射強度波动这一現象应用于晶粒度的測定。斯特肯 (Sturken)^[3] 将瓦伦的方法作某些修改后应用到吸收系数很大的金属鈾上(即表面衍射效应)。但是斯特肯并未报导具体的測定結果。此种方法在实验上看来倒是簡便易行的，但是对于該法的适用程度还有必要进行考察。(4)巴勒特 (Barrett)^[4] 曾經提出过一种 X 射綫显微照相方法，可以測定金属的晶粒大小。此法虽然具有很多优点，如能研究晶粒內部的細致結構等，但是頗为麻煩。(5)对于粗大的晶粒，用 X 射綫背射照相，所得衍射环不会是連續的，而是由許多斑点所組成的。因此有人以測定斑点数目来决定晶粒度的相对大小^[5,6]。但是，由于金属鈾晶粒內部的应力往往較大，所得斑点比較模糊，而且相互交迭，不易分开。因而，这种方法应用到鈾的晶粒度的測定上也是比較困难的。(6)用超声波方法測定晶粒度。这种方法广泛用于工业上燃料元件的非破坏性檢驗，但是还不适于实验室的研究工作。根据以上所述，我們选择了微观金相方法及瓦伦的 X 射綫方法对不同晶粒度的鈾样品进行了晶粒度的測定，以考察其中存在的問題。同时，在使用微观金相方法时，我們又用不同方法进行了定量金相測量，企图对这些方法也进行比较。

二、实验方法

采用工业純鈾，原始状态为 α 相軋制，試样为边长 10 毫米的立方体。样品的处理情况見

表 1 样品的处理

样 品 号	处 理 条 件	附 注
1	720°C, 5 分, 淬水	
2	720°C, 5 分, 空冷	
3	720°C, 5 分, 炉冷	通过相变点的冷却速度约为 20 °C/分
4	720°C, 5 分, 缓冷	通过相变点的冷却速度约为 10 °C/分

表 1.

对同一样品分别用X射线方法及金相方法测定其晶粒度。

1. X射线衍射强度波动法(瓦伦方法)

利用衍射仪,我们能够迅速而简便地测定材料的衍射强度。如果材料的晶粒不是很小,则在一定的照射面积之下,所照射的晶粒数有限。因此,同一样品的不同部位的衍射强度会呈现显著的波动。瓦伦利用这一事实提出了一种测定晶粒度的方法,并以此法对KCl晶体粉末进行了测定,结果与实际颗粒大小甚为符合。斯特肯将此方法应用到金属铀上,考虑到铀的吸收系数甚大,X射线的穿透深度不能大于一层晶粒,而将瓦伦的计算公式作了适当修改。若用衍射仪对同一样品的不同部位测定某一 (hkl) 线条的衍射强度,其值为 Y ,而不同部位的平均强度值为 \bar{Y} ,则可依据 Y 及 \bar{Y} 计算出样品的晶粒大小。由斯特肯的公式,我们有

$$\langle a_c \rangle = \left(\frac{A_0}{\sin \theta} \right) \left(\frac{jQ}{4\pi} \right) \frac{\langle (Y - \bar{Y})^2 \rangle}{(\bar{Y})^2}, \quad (1)$$

式中: $\langle a_c \rangle$ 为平均晶粒面积(面积权重平均值),即

$$\langle a_c \rangle = \frac{\sum_k \bar{m}_k a_k^2}{\sum_k \bar{m}_k a_k}, \quad (2)$$

其中 \bar{m}_k 为所有参加衍射的晶粒中面积为 a_k 的晶粒的平均个数; A_0 为入射光束的垂直截面积; θ 为布喇格角; j 为所测定的 (hkl) 衍射晶面的重复因子; Q 为参加衍射的晶粒的取向范围的立体角。

若假设晶粒近似球形,平均晶粒直径为 $\langle D \rangle$,则有

$$\langle D^2 \rangle = \frac{4}{\pi} \left(\frac{A_0}{\sin \theta} \right) \left(\frac{jQ}{4\pi} \right) \frac{\langle (Y - \bar{Y})^2 \rangle}{(\bar{Y})^2}. \quad (3)$$

在瓦伦及斯特肯对KCl粉末的测定中,都是采用平行的入射光束。因而

$$\begin{aligned} Q &= \phi \varepsilon, \\ \phi &= \frac{W}{2R}, \\ \varepsilon &= \frac{l}{2R \sin \theta}. \end{aligned}$$

W, l 分别为接收狭缝的宽度和高度; R 为样品到接收狭缝的距离。由于采用平行入射光束,光束的截面必须很小,因而照射面积亦甚小。经过 β 处理的铀,晶粒甚大,同时由于铀的吸收系数很大,只有表面晶粒参加衍射,照射面积过小,所能照射的晶粒数是很少的,若照射部位变更的次数不多,结果没有足够的统计性。因而,我们决定采用X射线源自身的发射束,而将发散角考虑到立体角中去。

在YPC-50H衍射仪上进行测定。狭缝的配置如图1所示。两道入射狭缝的

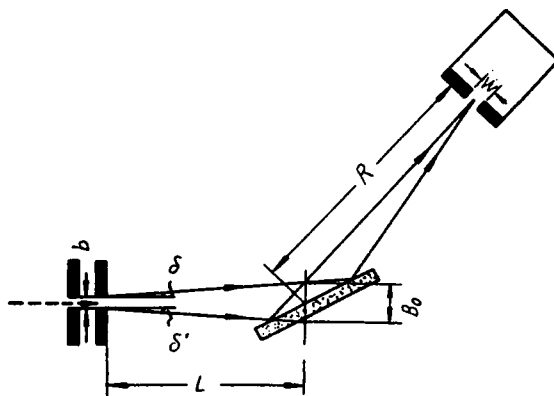


图 1 狭缝的配置示意图

宽度 $b = 0.1$ 厘米, 接收狭缝宽度 $W = 0.2$ 厘米, 高度 $l = 0.8$ 厘米, 样品与第二道入射狭缝的距离 $L = 8.5$ 厘米, 样品与接收狭缝的距离 $R = 16$ 厘米, 用底片直接感光, 测得在样品处入射射线束垂直截面的宽度 $B_0 = 0.246$ 厘米, 高度 $h_0 = 0.63$ 厘米, 故 $A_0 = B_0 h_0 = 0.15$ 厘米², 从而水平方向的发散角 $= 2\delta = \frac{B_0 - b}{L} = \frac{0.146}{8.5} = 0.0172$ 弧度, 由此得

$$\phi = \frac{W}{2R} + 2\delta = \frac{0.2}{2 \times 16} + 0.0172 = 0.0234 \text{ 弧度.}$$

垂直方向的发散, 由于受接收狭缝高度 l 的限制, 对立体角无影响, 所以

$$\Omega = \phi \epsilon = \left(\frac{W}{2R} + 2\delta \right) \frac{l}{2R \sin \theta}.$$

对于接收狭缝的选择, 一般要求其宽度大于衍射线的 2θ 宽度, 以避免亚晶粒的作用, 但须指出, 衍射线的宽度对立体角并无影响, 在我们的实验中, 测得的 2θ 线宽约为 $40'$, 而接收狭缝的张角 $= \frac{W}{R} = 0.0125$ 弧度 $\approx 43'$, 与 2θ 线宽相近, 故可认为, 所得结果基本上不是反映亚晶粒的大小.

我们选定了(112), (131)两线条进行测定, 以观察所得结果的差别情况. 在立方体样品的周围四个面上进行测定. 每测定一次, 即用电解去除一层表面, 再进行第二次测定. 电解去除表面层的深度, 对于淬水、空冷、炉冷的样品, 分别为 0.10, 0.15, 0.20 毫米. 每个样品进行 24 次强度测定. 采用 $\text{Cu } K\alpha$ 射线, 自动记录衍射线条, 测定其面积.

2. 微观金相方法

金相方法是测定晶粒度最常用的方法. 但是对于 β 处理的铀, 晶粒显露颇为困难, 晶粒形状非常不规则, 对晶粒的分辨比较费事. 因而如何测得准确, 不因不同的测量者或同一样品的不同测量次数而带来重大的差异, 是非常重要的. 我们对以下两种显露晶粒组织的方法进行了比较:

(1) 甘油-磷酸-酒精电解抛光, 偏振光照明.

(2) 氧化着色显露组织法. 由于此法的简便易行, 具有许多优点. 据文献介绍^[1], 这种方法可以得到很满意的结果. 样品事先用过氧酸-醋酸(1:4—9)电解抛光, 电流密度 ~ 0.5 安/厘米², 抛光时间 2—3 分. 然后在烘箱中加热氧化, 加热温度为 $120-150^\circ\text{C}$, 升温时间约 45 分, 保温时间约 15 分. 我们观察到, 对不同成分的材料, 或同一材料而晶粒大小不同的样品, 氧化速度有所不同. 一般说来, 大晶粒样品较细晶粒样品易于氧化. 因而, 加热温度及保温时间的正确选定, 须根据具体情况而定, 以便将氧化程度控制适宜. 如氧化不足, 则组织的显露不清楚; 氧化过度, 则会使不同晶粒形成一片相同的颜色.

对上述两种显露组织的方法比较的结果, 氧化着色在显露清晰的组织方面有明显的优点, 尤其是它所显现的晶粒组织不象偏振光那样随着载物台转动而改变, 而是确定的. 而且, 我们在同一样品上用偏振光和氧化两种方法所测得的晶粒度数值, 没有重大的差别. 因而在以后的工作中, 我们一律采用氧化着色, 明场下观察.

在晶粒度的定量测量方面, 我们用以下不同方法, 对同样的样品进行了测定.

(1) 逐个晶粒的测定 用带刻度的目镜测定了 200 个晶粒, 每个晶粒的两个相互垂直的方向的尺寸为 l_1, l_2 . 采用面积补偿法, 使得 $l_1 l_2$ 近似地等于晶粒的面积. 为了避免大量测量中已测的晶粒和未测的晶粒相互混淆, 我们限于测量视场中和一条通过中心的直径相交的所

有晶粒,测完这一直径线上的所有晶粒,再平行移入另一个相邻视场进行测量。晶粒直径的计算公式如下:

$$\text{如果按圆形计算}^{1)}, \text{则 } d = \sqrt{\frac{4}{\pi} (l_1 l_2)};$$

如果按方形计算,则晶粒的边长是 $l = \sqrt{l_1 l_2}$ 。

(2) 测量一定视场中的晶粒数 选择几个不同视场,计数视场中的晶粒数,按下式计算平均直径:

$$n = S + kp,$$

式中: S 为视场中完整晶粒数; p 为与视场周界相交的晶粒数;

$$k = 0.5 - 4 \frac{d}{d_{视}};$$

$d_{视}$ 为视场直径。

晶粒平均面积为

$$f = \frac{A_{视} N}{\sum_{i=1}^N n_i},$$

式中: N 为测量的视场数目; $A_{视}$ 为视场面积。

如果按圆形晶粒计算,则晶粒的平均直径为

$$d = \left(\frac{4}{\pi} f \right)^{\frac{1}{2}};$$

如果按方形晶粒计算,则晶粒的平均边长为

$$l = f^{\frac{1}{2}}.$$

为了便于计数,可适当地选择放大倍数,使视场中完整颗粒数在 30—80 之间,与周界交割的晶粒数在 15—35 之间。测量的视场数应使总共的被测晶粒数在 200 颗以上。测量时应注意计数的准确性,一般同一视场可作 2—4 次的重复测定。

(3) 直接交割晶界法 测量其长度与视场直径相等的直径上被交割的晶界数目 n , 按一定方式使视场和直径线作相对移动,总共测量 50 条线,计算每两个晶界的平均间距,并以此作为晶粒大小的平均直径 $\langle d \rangle$:

$$\langle d \rangle = \frac{50L}{\sum_{i=1}^{50} n_i},$$

式中 L 为割线长度。

由此法所得的晶粒平均直径 $\langle d \rangle$ 还可计算比晶界长度 S , 即单位面积上晶界长度的总和:

$$S = \frac{\pi}{2\langle d \rangle}.$$

在所有以上的金相测定方法中,都必须注意如下几点: (i) 对晶粒的正确判断。由于经过热处理的钍晶粒形状非常不规则,因而对晶粒的正确判断要特别慎重。(ii) 在大晶粒之间常有許多甚小的晶粒 (10—20 微米), 对这些小晶粒不能忽略, 否则会給测量结果带来较大误差。

1) 本文全按圆形公式计算。

三、结果及讨论

在衍射仪上从每个样品所测得的 24 次的强度数值列于表 2。由此所计算的平均直径 $\langle D \rangle$ 值见表 3。由 (112) 及 (131) 所得的数值差别较大; 并且由 (131) 所得的数值, 空冷样品的晶粒度小于淬火样品的数值, 显然这是不合理的。按理来说, 由不同线条测得的数值应该是一致的。这种偏离是由于照射次数不够多, 因而统计代表性不够所引起的。从结果看来, (112) 的数值比较合理, 这是由于对 (112) 线条, 照射面积较大, 在相同的照射次数之下, 所照射到的晶粒数也就较多, 故结果近于合理。本文以后的讨论均以 (112) 的结果为准。

图 2 为四个样品的金相组织。用金相方法从每个样品上所测得的 200 个晶粒, 其直径 d_k 与相应的个数 n_k 的分布关系如图 3 所示。由图 2 可见, 对于淬火铀, 晶粒不但比较细小, 而且也较均匀。随着 $\beta \rightarrow \alpha$ 冷却速度的降低, 晶粒变得更为粗大, 而且也愈不均匀, 分布在很大范围之内。

用不同定量金相方法测得的平均直径 $\langle d \rangle$ 值也列于表 3。从结果看来, 不同定量方法得到的结果彼此略有不同, 但数值仍比较接近。然而考虑到方法本身的特点, 不同的方法各具优缺点。采用逐个晶粒测定, 我们不但得到了平均晶粒尺寸, 同时对于晶粒尺寸的分布, 也就是晶

表 2 衍射线强度 Y 的测量结果

测量次数	衍射线强度 Y (任意单位)							
	淬 (112)	水 (131)	空 (112)	冷 (131)	炉 (112)	冷 (131)	缓 (112)	冷 (131)
1	575	245	367	470	450	465	317	193
2	572	284	537	336	312	302	801	153
3	503	180	555	348	596	171	71	183
4	645	238	578	462	825	176	82	429
5	606	426	485	344	615	153	169	173
6	513	234	426	377	378	130	296	487
7	743	363	445	546	532	129	818	165
8	543	462	484	413	459	386	480	193
9	635	225	601	332	290	612	126	639
10	560	209	513	498	577	373	271	738
11	638	284	386	686	145	504	296	345
12	580	346	464	457	360	561	398	370
13	624	300	424	411	480	554	376	617
14	604	223	526	283	388	276	184	438
15	702	239	446	332	750	172	807	132
16	505	389	422	525	578	843	217	216
17	475	380	438	343	866	315	543	127
18	626	317	545	407	510	650	735	242
19	540	389	333	325	756	227	518	233
20	646	321	480	543	563	701	148	215
21	611	348	532	452	848	554	935	249
22	603	375	502	410	80	717	275	282
23	586	353	301	358	575	316	270	296
24	565	418	540	375	305	211	576	620
\bar{Y}	591.7	314.5	472	418	505.7	395.7	404.5	322.3
$\frac{\langle(Y - \bar{Y})^2\rangle}{(\bar{Y})^2}$	0.0108	0.0596	0.0252	0.0479	0.1693	0.2795	0.3898	0.3013



图2 被测样品的金相组织
氧化法, 明场, 125 \times .

a—淬火; b—空冷; c—炉冷; d—缓冷.

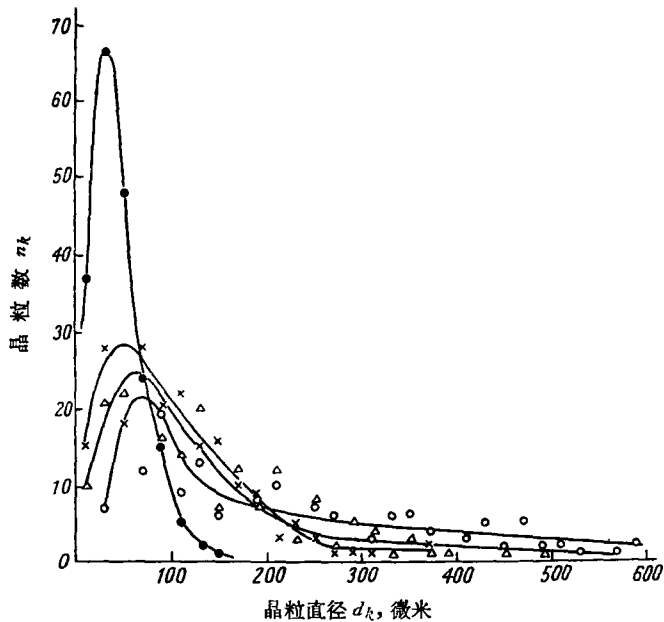


图3 在不同热处理条件下所得晶粒度分布曲线
●—淬火; ×—空冷; △—炉冷; ○—缓冷.

粒的不均匀性,也可得到一些了解。因而,这种方法适用于需要仔细研究晶粒大小的情况。然而,在显微镜下大量测量各个晶粒的大小是件很费力的工作,因而在一一般仅需要知道平均晶粒度的情况下,可以采用其他的方法。采用面积补偿法来测量每个晶粒的相互垂直两方向上的

表 3 由表 2 数据算得的平均直径

晶粒直径数值, 微米			样 品			
			淬 火	空 冷	炉 冷	缓 冷
金 相 法	算 术 平 均 值	逐个晶粒测定法	44	103	138	251
		一定视场中计数晶粒法	37	94	115	232
		割线法	31	74	110	213
	面积权重平均值 $\langle D \rangle$		81	228	456	700
	最大几率晶粒尺寸		20—40	40—60	60—80	80—100
	X 线 射 法	$\langle D \rangle$ (112)		20	31	81
	$\langle D \rangle$ (131)		42	37	90	94

线性尺寸时,由于铀的晶粒形状非常不规则,会引起很大的误差。在一定视场下计数晶粒,看来是求平均晶粒度的方法比较方便,而且由于测量者的主观因素引入的误差也较小。当然,在选择显微镜的放大倍数时,应当注意。放大倍数过小,一个视场中的晶粒数太多,计数时容易混乱。放大倍数过大,一个视场中的晶粒数过少,最后算得的平均直径的误差也会加大。割线法虽也是一个简便的方法,但由于热处理后铀的晶粒形状十分不规则,同一晶粒的周界可能与割线交割许多次,因而测出的晶粒直径可能偏小。对于晶粒形状比较规则的等轴晶(例如形变后再结晶的铀样品),割线法是比较方便的。然而,割线法的另一优点是,它可以给出比晶界值,对于不是平均晶粒直径而是比晶界值有重要意义的场合(例如我们要计算晶界表面能时),割线法则较其他方法更为优越。

由表 3 可见,金相方法得到的晶粒直径的算术平均值及面积权重平均值分别为 X 射线法测得数值的 1.5—3 倍和 4—6 倍,但 X 射线法的结果与金相法的最大几率晶粒尺寸范围相接近。

必须指出,考虑到在推导瓦伦公式时所引入的条件。X 射线法的数值应该与金相法的面积权重平均值比较,而不应与算术平均值或最大几率晶粒度数值作比较。这样大的偏离绝不可能是由于实验上的误差所引起的。问题在于,按照瓦伦法所得的平均晶粒面积 $\langle a_c \rangle$ 值是由(2)式所定义的。如果在金相法中对 200 个晶粒的测定就具有足够的代表性,则在任何一次照射中,全部照射面积中所有晶粒的尺寸分布应与图 3 具有相同的形式,设如图 4 所示,则与 X 射线法的结果作比较的金相数值,就应按下列式求出:

$$\langle D \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi} \langle a_c \rangle},$$

其中

$$\langle a_c \rangle = \frac{\sum_{k_1}^{k_2} n_k a_k^2}{\sum_{k_1}^{k_2} n_k a_k}.$$

而 k_1, k_2 应由下式决定:

$$N n_{k_i} \left(\frac{jQ}{4\pi} \right) \geq 1.$$

式中:脚标 $i = 1$ 或 2 ; N 为不同部位的照射次数,在 N 不够大的情况下,所得数值与金

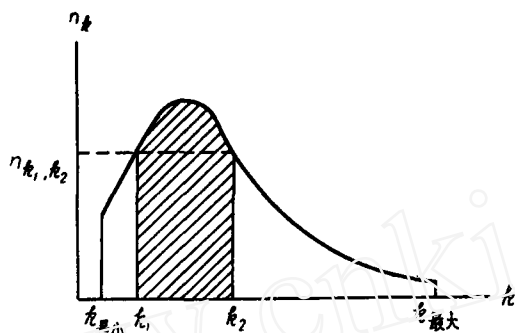


图4 晶粒尺寸分布

相方法的最大几率晶粒度范围相近是合理的。斯特肯从KCl粉末所测得的结果^[3],也与实际颗粒大小的最大几率值相符,而不同于其总体的面积权重平均值。此外, α 铀晶粒中大量孪晶的存在,也是使X射线数值小于金相数值的原因之一;不过这种影响不会是很大的。由此可见,瓦伦方法只有在晶粒大小较为均匀时,才比较适用。另外,瓦伦在推导他的公式时,是假定落在衍射立体角中的晶粒数符合泊松分布。可以证明,这个假设不是导致上述缺点的原因。如果不是泊松分布,而是二项式分布,所得的情况是一样的。

四、总 结

1. 采用瓦伦方法测定晶粒度的主要问题在于,在不多的照射次数之下,所得数值只能是接近最大几率晶粒度范围内的平均值。欲得到晶粒度的总体平均值,必须增加照射次数,必须的照射次数决定于晶粒度的不均匀程度。因而,瓦伦方法存在一定的局限性,只适用于测定晶粒度较为均匀的样品。增加照射面积,则可相应减少照射次数,故在测量中可以尽量采用小角度线条(如111线条)。入射线采用发散光束对减少照射次数有利。

2. 在目前已有的许多晶粒度的测定方法中,金相方法仍然是最适用的基本方法。

采用氧化着色法显露晶粒组织,在实验上简便易行,而且由于在金相观察中呈现鲜艳的色彩对比,在大量的测量中,对于减少目力的疲劳是有利的。因而,这种方法值得推荐采用。

在各种定量金相方法中,逐个晶粒测定法除了能得到晶粒度的平均数值外,还可得知晶粒度的不均匀程度;但此法甚为费事,而且由于铀的晶粒形状非常不规则,对于晶粒线性尺寸的确定,误差较大。在只需要知道平均晶粒度的情况下,在一定视场内计数晶粒法是比较简便的方法;而且由于测量者的主观因素引入的误差也较小。割线法可以给出比晶界值,在比晶界值有意义的场合下,用此法进行定量测定有明显的优点。

* * *

孙吉昌、刘起秀、富家骏等同志参加了本文中金相方法测定晶粒度的讨论。

参 考 文 献

- [1] H. R. Gardner, HW-41343 (1956).
- [2] B. E. Warren, *J. Appl. phys.*, **31**, No. 12, 2237 (1960).
- [3] E. F. Sturken, HW-74429 (1961).
- [4] C. S. Barrett, *Trans. AIME*, **161**, 15 (1945).
- [5] R. A. Stephen, R. T. Barnes, *J. Inst. Metals*, **60**, 285 (1937).
- [6] G. L. Clark, *Applied X-Rays*, McGraw-Hill, 1955.
- [7] 周邦新、孔令枢,原子能科学技术,第3期,249 (1965).

(编辑部收稿日期1965年3月17日)