

必然反映在平衡源的测量中。所以这种测量方法对于 ^{103}Ru - $^{103\text{m}}\text{Rh}$ 源来说,不是一种很好的方法。若不得已而采用时,必须测量相应的 N_e/N_β 值,所以这种测量既麻烦且精度低。

(2) 从实验结果看出,薄膜源质量的好坏对平衡源及非平衡源的测量都有一定的影响。如果薄膜源的质量比较好,高效率点在 $\varepsilon_\beta > 90\%$,外推的误差就比较小。

(3) 根据我们的实验结果,计算出 ^{235}U 裂变中子谱诱发裂变时 ^{103}Ru 的产额值为3.38%。

(4) 从 ^{103}Ru - $^{103\text{m}}\text{Rh}$ 中分离出纯的 $^{103\text{m}}\text{Rh}$,关键是第一次 GCl_4 萃取Ru要完全。首先 GCl_4 要用 NaOCl 水溶液预处理,以除去 GCl_4 中的还原性杂质。否则 GCl_4 中的少量还原性杂质将部分地还原 RuO_4 ,使其不被 GCl_4 萃取而沾污 $^{103\text{m}}\text{Rh}$ 。其次, GCl_4 萃取时水相的pH要合适。据文献[5]报道,pH=6.5~7.5时,对Ru的萃取率最高。

参 考 文 献

- [1] 王连德等, $4\pi\beta$ - γ 符合测量工作条件的测试和一些校正量的测定(待发表).
 [2] 刘从贵等,符合测量中的效率外推法,原子能科学技术(待发表).
 [3] A. P. Baeg, *Metrologia*, 2, 23 (1966).
 [4] R. P. Larsen et al., ANL-5810, (1957).
 [5] Jih-Hung Chiu et al., *Anal. Chem.*, 50, 670 (1978).
 [6] D. F. C. Morris and M. A. Kham, *Radiochim Acta*, 6, 110 (1966).
 [7] Y. Kobayashi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1374 (1967).

用碳化锆细化晶粒制取大块氢化锆

郭星渠 赵 彤 王志英

(二机部一院) (冶金部有色金属研究院)

陶 琨 韶永海 钟礼和 文 燕

(清华大学工程物理系)

一、前 言

氢化锆具有良好的核特性:中子与束缚于锆晶格中的氢碰撞时,是按量子化的 $h\nu = 0.137\text{ eV}$ 一份一份地交换能量的。低于 0.137 eV 的中子不但不失去能量,而且得到一份能量,其几率正比于 $\exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right)$ 。温度 T 越高,越容易得到能量。从而使氢化锆具有很大的负反应性温度系数,成为良好的固体慢化剂。

铀锆合金也可用制备氢化锆基本相同的方法,制成铀氢锆元件。这种元件中,燃料温度的变化与慢化剂的温度变化是“同时”的,使得这种元件的负温度系数是瞬发的。因而用这种元件制成的反应堆具有固有的安全性并能脉冲运行,在科研和同位素生产中得到了日益广泛的应用^[1,2]。

由于锆吸氢到一定量时失去金属塑性，以及快速吸氢时发生剧烈的不均匀体积膨胀和相变，锆氢化时易碎裂。Houton^[3]等人发现，造成这种现象的原因，是由于锆吸氢相变时，由表向里长成垂直于表面的长达数毫米的柱状晶所致。以碳化锆的形式加入少量的碳作为成核剂和晶粒长大阻止剂，可以得到等轴细晶，从而将氢化的成品率由 20% 提高到将近 100%，氢化周期由一周左右缩短到一天半，性能大大改善。

1970 年以来国内研制氢化锆时，也遇到了国外早期同样的困难。我们用碳化锆细化晶粒的办法，解决了这一技术难关。本文对碳化锆粉的加入量、加入方法、分布规律及效果，进行了一些探讨。

二、实验步骤

1. 制备碳化锆粉 用 300 目 ZrH_{1.7} 粉与 275 目石墨粉搅匀后，倒在石墨坩埚内，用有细孔的石墨片盖好后，在真空碳管炉中 1800~2000℃ 保温半小时，就烧结成灰色碳化锆块，然后破碎成 350 目的碳化锆粉。用燃烧法分析其含碳量为 10.7 (wt)%，略低于理论值的 11.6 (wt)%，由此算出其分子式为 ZrC_{0.92}。矿物显微镜下观测，碳化锆粉大多在 10 μ 以下，有锐利边角，形状极不规则。

2. 压制电极 将需要加入的碳化锆粉用 0.8 毫米厚的锆箔分成 3~4 包包好，沿电极中心间隔放置在压模内，与海绵锆一起用 240 吨油压机压制成 φ 30 × 300 毫米的棒。用氩弧焊将两根棒焊成一根初熔电极。

3. 熔炼 在 2 公斤的真空自耗电弧炉上，用 1200~1400 A，28~36 V，将初熔电极熔成 φ 65~70 毫米的初熔锭。将两个或三个这样的锭平头后用氩弧焊焊在一起，用 1800~2100 A，28~31 V，在 25 公斤真空自耗电弧炉上熔成 φ 100 毫米的二次锭。

将二次锭在油炉中加热到 700~800℃，在 750 公斤空气锤上锻成 φ 60~70 毫米，扒皮后进行第三次熔炼，电流电压同上。

在铸锭表面可以清楚地看到随碳含量的增加，晶粒度的明显细化。对于 0.2 (wt)%、0.3 (wt)%、0.4 (wt)% 碳含量的铸锭，晶粒大小分别约 1，0.5，0.2 毫米。

4. 挤压 挤压采用铜包套，用 800 吨卧式挤压机。挤压筒内径为 100 毫米，挤压温度 600℃，挤压速度约 10 毫米/秒，挤压比 11。

也试验了一种 780℃，挤压比 14.75 的挤压条件，发现加入 ZrC 对挤压性能影响不大。挤压棒校直后在硝酸溶液中去铜皮并出光。

5. 氢化 氢化工作曲线如图 1 所示。样品放在不锈钢管制成的氢化罐中，抽到 10⁻³ 托，升温到 900℃，然后开始通氢，随着氢气压力的升高，由 A 点到达 B 点。从 B 点开始保温保压，进入 β+δ 两相区。由于样品不断吸氢，为保持氢压力，需补充氢气。δ 相很

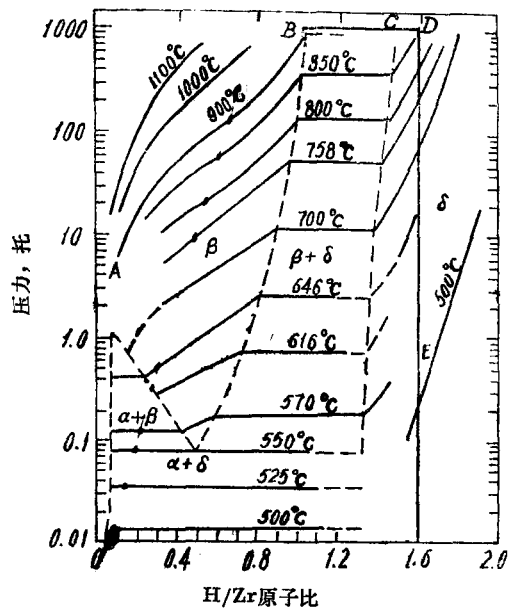


图 1 压力-成分等温线及氢化工作曲线

脆, 补充氢气时不宜过快, 勿使压力超过 800 托, 以免样品中氢的浓度梯度过大, 造成破裂。到达 G 点时, 样品全部进入 δ 相, 吸氢速度为零。此时保压降温, 仍须不断补充氢气, 到 730°C 时达到 D 点, H/Zr 原子比达 1.7。由 D 点开始等容降温, 到 550°C 时, 即可停炉冷却。由于氢化制度不是我们研究的重点, 所以我们没有研究氢化周期的影响。我们的周期(即由 A 到 E 的总时间)约 60 小时。

三、结果及讨论

1. 加 ZrC 后晶粒明显细化 见图 2, 未加 ZrC 粉的锆管, 氢化后由内外表面向基体生长柱状晶粒, 在两表面之间汇合。而加 ZrC 粉的氢化锆棒, 则随碳含量的增加而晶粒细



图 2 横截面晶粒度比较

由左至右: 1. 未加 ZrC 粉, 900°C 氢化之六方锆管(对边相距 33 毫米); 2. 未加 ZrC 粉, 900°C 氢化之氢化锆管; 3. 含 0.2 (wt)% C, 740°C 氢化之氢化锆棒; 4. 含 0.2 (wt)% C, 900°C 氢化之氢化锆棒; 5. 含 0.4 (wt)% C, 900°C 氢化之氢化锆棒。

化。含 0.2 (wt)% 和 0.3 (wt)% C 的锆棒 900°C 氢化后, 在边缘还有细小的不易用肉眼发现的柱状晶, 这柱状晶是由大小约几十 μ 的 ϵ 相和 δ 相晶粒组成。含 0.4 (wt)% C 的 900°C 氢化的棒, 则全无柱状晶, 晶粒度约 20 μ 。显微组织见图 3。

X 光衍射分析表明, 弥散于锆基体中的碳化锆, 经 900°C 氢化后, 大部分转化为 $ZrC_{0.32}H_{1.20}$ 三元化合物; 而 740°C 氢化后, 基本上维持原晶体结构, 仅有少量的晶粒转化为 $ZrC_{0.32}H_{1.20}$ 。

未加 ZrC 细化晶粒之样品, 氢化后大多有宏观及显微裂缝, 表面凹凸不平。而加 ZrC 细化晶粒之样品, 氢化后除一根含 0.2 (wt)% C 的样品有一条微裂缝外, 其他均无裂缝, 表面光滑。将表面都没有裂缝的含 0.2 (wt)% C 的氢化锆棒和未加 ZrC 的氢化锆样品各一段, 以 170°C/小时的速度, 在 200~640°C 之间热循环三次, 前者仍无裂缝, 后者布满网状裂纹。

2. 碳化锆粉分布的不均匀性随碳化锆加入量的增加而增加 熔炼后的 ZrC 粉与原始 ZrC 颗粒边角尖锐的情况不同, 表面比较平滑, 而且在铸锭中形成链条, 如图 4 所示。挤压后链条破坏, 有沿挤压方向排列的趋势。

在挤压棒中 ZrC 的平均直径, 对含 0.2 (wt)% C, 0.3 (wt)% C 和 0.4 (wt)% C 的锆棒, 分别为 2.7 μ , 5.5 μ , 6.1 μ 。在含 0.4 (wt)% C 的锆中, 甚至发现相当于几千个原始颗粒组成的、直径达 0.6 毫米以上的碳化锆颗粒。这种现象可能是由于初熔电极中, 用锆泊包着的碳化锆粉, 成堆地进入熔池, 互相粘连所致。为了克服这现象, 可改变加入方式。例如在压制初熔电极时, 增加 ZrC 粉包数, 减少每包份量; 或将碳化锆粉与氢化锆粉在较

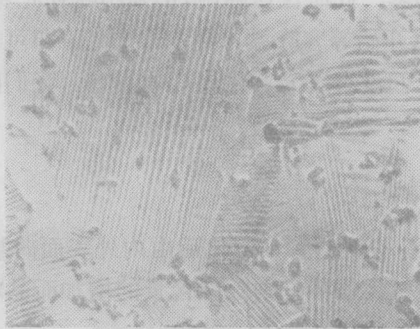


图3 含0.2(wt)%C, 900°C氢化之氢化
锆棒显微组织
有条纹的为 α 相, 无条纹的为 β 相, 小颗粒为
ZrC; 200 \times .

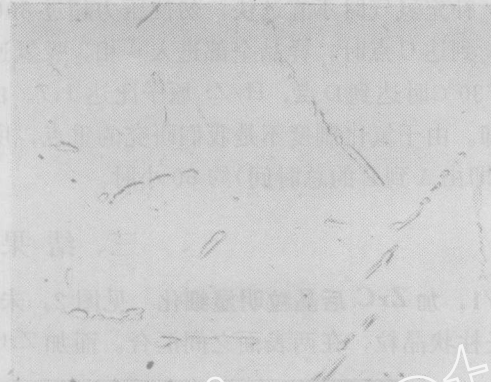


图4 含0.2(wt)%C的二价铈中ZrC的分布
470 \times

低温下氢化, 使碳化锆颗粒能初步隔开, 防止粘结。若能使碳化锆粉更加均匀地弥散, 则可使碳化锆粉作为成核剂和晶粒长大阻止剂的作用增加。

作者对姜圣阶总工程师的关怀, 叶仲义、王鸿禧、伍显泉同志的大力支持, 以及有色院有关室组的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 郭星渠, 国外铀氢锆元件的发展现状, 原子能参考资料, 1979.5.
- [2] M. T. Simnad et al., *Nucl. Technol.*, 23, 1, 31(1976).
- [3] R. Van. Houton, *Massive Metal Hydride Structures and Methods for their Preparation*, U. S. Patent, 3, 720, 752(1973).

(上接第 599 页)

- [2] 赵静安等, 原子能科学技术, 5, 388(1963).
- [3] 王其俊, 原子能科学技术, 1, 93(1964).
- [4] D. J. Shoemaker, 西德专利, №.3, 194(1971.7).
- [5] A. G. Muller, BNL-923, 7~380(1965).
- [6] 赖祖武, 核物理电子学方法, 上海科技出版社, 1965.

更 正

本刊1980年第4期359页,
表1下第1行末 10^1 应为 10^{12} ;
表1下第11行“重复两次, 然后用1.5毫升3N HNO 反洗6次”句应为“重复一次, 再用等体积的3N HNO₃ 洗涤2分钟, 离心一分钟, 去水相, 加入一定比放的 Hf(NO₃)₃ 溶液1.5毫升, 混合振荡5分钟, 离心1分钟, 去水相, 然后用1.5毫升3N HNO 反洗6次。”