

用 DSC 法测量 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的热容

李永静 李文焱

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

用示差扫描量热法(简称 DSC 法)测量了 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金 ($w(Zr) = 10\%$) 在 300 - 1010 K 温度范围内的热容。在 850 K 以下的摩尔热容合理地低于 T. Matsui 测得的 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的摩尔热容, 而与由 Y. Takahashi 的数据经内插得到的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 的摩尔热容基本一致。热容曲线示出了 4 个相变峰, 对应的 4 个相变焓分别为 583、116、2810 和 263 J/mol。它们不同于 T. Matsui 的值, 而与下落卡计法测得的完全吻合。4 个相变温度与文献值相近。

关键词 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金 热容 相变焓 相变温度

$U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金作为快堆燃料 U-Pu-Zr 合金的代用燃料受到了普遍的关注。其热容是反应堆燃料元件设计的重要参数; 在快堆运行工况下, $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金要发生 4 个固态相变反应, 其相变焓是影响堆安全的重要因素。然而关于热容和相变焓的数据至今未见报道。因此对 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金热容和相变焓的测量是非常需要的。

早期, Fedorov 和 Smirnov^[1]报道了 Zr 含量(以原子百分数计, 下同)为 13、14、61、73 和 89 的 U-Zr 合金的热容。近年来, Y. Takahashi 等^[2]测量了 4 种 Zr 含量(14、35、72 和 91)的 U-Zr 合金的热容; T. Matsui 等^[3]测量了 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的热容。与这些数据相比, Fedorov 的值显得过高。Y. Takahashi 测量的 $U_{0.86}Zr_{0.14}$ 和 T. Matsui 测量的 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的热容曲线都示出了 4 个相变峰, 但峰形和峰高(即相变焓)却有很大差异。

本工作用简便易行的示差扫描量热法(简称 DSC 法)测量 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的热容、相变焓和相变温度。在原理上, DSC 法不同于下落卡计法和脉冲卡计法, 属于动态方法, 其测量准确度较低, 但可以得到完整的热容曲线, 且同时能得到相变焓和相变温度的数据。

1 实验与误差分析

1.1 基本原理

在测定试样热容以前, 先将两个空坩埚放在试样架上, 按要求的升温速率加热, 记录下作为基线的 DSC 曲线, 然后分别将兰宝石标样和试样放入一个坩埚中, 记录下兰宝石标样和试样的 DSC 曲线。利用下式计算出 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的比热容:

$$C_p = \frac{y}{y'} \cdot \frac{m'}{m} \cdot C_p' \quad (1)$$

收稿日期: 1995-06-07 收到修改稿日期: 1995-07-12

其中: C_p' 、 C_p 分别为兰宝石标样和 U_{0.77}Zr_{0.23} 试样的比热容; y' 、 y 分别为兰宝石标样和 U_{0.77}Zr_{0.23} 试样的 DSC 曲线上某一温度下纵座标 (dH/dt) 与基线纵座标 (dH/dt) 的高度差; m' 、 m 分别为兰宝石标样和 U_{0.77}Zr_{0.23} 试样的质量。

测量相变焓只需测出 U_{0.77}Zr_{0.23} 试样的 DSC 曲线上相变峰的面积, 计算出峰面积所代表的热量值 A (mcal , $1 \text{ mcal} = 4.1868 \times 10^{-3} \text{ J}$), 再由下式算出相变焓 ΔH 的值:

$$\Delta H = RA/m \quad (2)$$

式中: m 的意义同于式(1); R 为仪器常数, 是温度的函数, 借测量标样的热效应来标定。本实验采用光谱纯金属 In、Sn、Zn 及 Al 等标样的熔点和溶解热进行温度和热量的标定, 得到了温度校正公式和热量标定公式, 它们的相关系数分别为 0.999 和 0.959。

1.2 试样及装置

U_{0.77}Zr_{0.23} 试样是由高频感应熔炼和射铸法制备的合金棒经切割加工磨平成直径 4 mm、厚度 1-2 mm 的圆片。实验所用的装置为日本理学株式会社生产的示差热分析仪。为防止试样氧化, 实验时通入流量为 300 ml/min 的高纯氩气保护。实验后未见试样有明显氧化。

1.3 误差分析

测量了 3 个试样的热容。3 组热容数据的相对标准偏差按温度分 3 段: 室温 - 850 K 为 0.7%, 855 - 956 K 为 1.6%, 956 - 1010 K 为 2%。由式(1)各量算得 C_p 的相对标准偏差为 4%。因此测得的 3 个温度段热容数据的相对标准偏差分别为 4.7%、5.6% 和 6%。

相变焓的实验误差由量热池校正, 峰面积 A 和试样质量 m 的测量带来的。与前两部分相比, 试样质量的测量误差可以忽略, 则有

$$\frac{d(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{dk}{k} + \frac{dA}{A} \quad (3)$$

前一项为 2%; 峰面积测量误差对大峰和小峰分别为 1% 和 4%。因此相变焓测量误差为: 大峰 4%, 小峰 10%。

测温的误差由温度校正公式和温度曲线的宽度带入。它们分别为 $\pm 2.3 \text{ K}$ 和 $\pm 0.5 \text{ K}$ 。因此测温的总误差为 $\pm 3.0 \text{ K}$ 。

2 结果和讨论

2.1 U_{0.77}Zr_{0.23} 合金的 DSC 曲线

实验测量了不同升(降)温速率的 DSC 曲线。图 1 示出了两条典型的 DSC 曲线, 升温速率分别为 2.5 K/min 和 10 K/min。图 2 示出了升(降)温速率为 5 K/min 的 DSC 曲线。

采用高温速率有利于小的相变峰的检测, 即可提高检测灵敏度。对 U_{0.77}Zr_{0.23} 合金, 第二个相变 ($\alpha\text{U} + \gamma_2 \leftrightarrow \beta\text{U} + \gamma_2$) 反应在各种性能如电阻率^[4], 热膨胀^[5]上的变化甚小。虽然由图 1 可以看出第二个相变峰随升温速率的提高而更为明显, 但仍不能与第三个相变峰 ($\beta\text{U} + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$) 完全分开。由图 2 可见, 降温时第二个相变峰能够与第三个相变峰分开。这可能与第二个相变所需的过热度和过冷度较大有关。

根据图 2, 在升温时出现第四个相变 ($\gamma_1 + \gamma_2 \rightarrow \gamma$), 降温时不出现。这与热膨胀测量的结果是一致的。这表明: 在降温时 γ 相没有脱溶出 γ_2 相, 而到第三个相变时由 γ 相直接分解成 βU 相和 γ_2 相。这有待于进行结构分析作进一步证实。

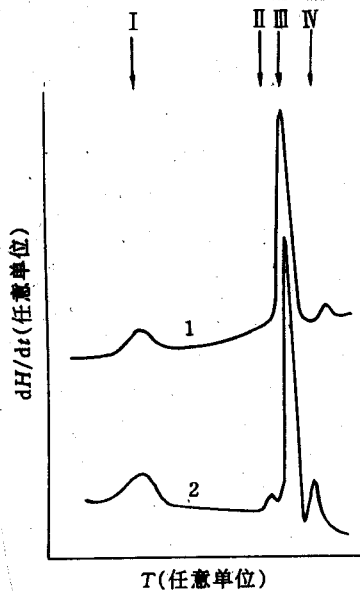


图1 不同升温速率下 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of $U_{0.77}Zr_{0.23}$

alloy at various heating rate

升温速率: 1——2.5 K/min; 2——10 K/min

I、II、III、IV 分别指示 4 个相变温度峰

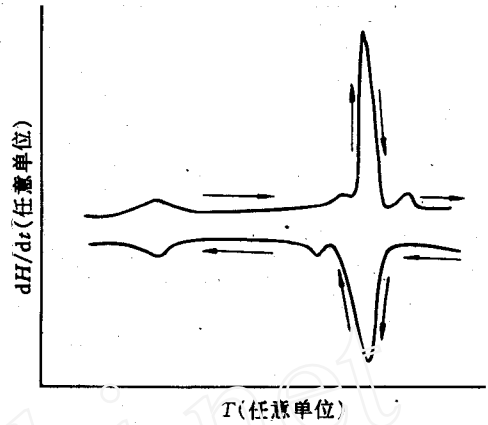


图2 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的 DSC 升(降)温曲线

Fig. 2 DSC curves of $U_{0.77}Zr_{0.23}$ alloy

during heating or cooling

2.2 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的摩尔热容

在升温速率 10 K/min 下测量了 3 个 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 试样的热容。试样的质量分别为 67.24、91.22 和 141.95 mg。3 组摩尔热容的平均值示于表 1 及图 3。

从摩尔热容曲线相变区的形状看,第三个相变峰明显高于其他相变峰。第二个相变峰为 3 组数据的平均值,只出现一个小平台,但足以表明其存在。而 T. Matsui 得到了 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的热容曲线第二个峰比其他 3 个峰高。本实验得到的热容曲线相变区形貌与 Y. Takahashi 的基本吻合。

图 3 也示出了在 850 K 以下本测量结果与文献值的比较。由 $U^{[6-8]}$ 和 $Zr^{[9-11]}$ 热容值用加法定理计算出的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 的摩尔热容稍低于本实验测得的摩尔热容,且随温度的升高其差别越明显。这是由于用加法定理计算热容时把 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金看成是 U 和 Zr 的机械混合物,而实际上 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金在 850 K 以下是由 $U(\alpha)$ 和 $\delta-UZr_2$ 两相组成。根据 Y. Takahashi 的结果, $\delta-UZr_2$ 相的摩尔热容在温度高于 350 K 时比 Zr 的摩尔热容高,且此差异随温度的升高而增大。因此用加法定理计算的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的摩尔热容值应比实测值低。

本实验测得的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 的热容数据与由 Y. Takahashi 的数据经内插得到的和由电阻率与热扩散率^[12]换算得到的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 的摩尔热容基本一致。换算公式如下:

表 1 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的摩尔热容数据

Table 1 Experimental molar heat capacities of $U_{0.77}Zr_{0.23}$ alloy

T/K	$C_p/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	T/K	$C_p/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	T/K	$C_p/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
367	28.88	876	72.51	959	75.60
406	28.85	878	73.14	962	121.20
458	29.54	881	68.26	964	179.97
506	30.51	883	54.02	966	224.36
553	31.65	888	45.87	968	262.57
610	33.21	890	42.59	969	17.56
654	34.51	893	43.37	972	64.79
709	36.23	905	46.51	976	54.72
753	37.65	917	46.69	977	58.28
786	38.74	927	52.36	979	63.06
850	41.64	938	55.32	982	65.62
851	42.15	944	56.95	984	62.78
855	43.22	947	57.77	986	55.21
859	45.07	948	67.90	988	51.22
862	47.60	951	61.30	992	41.56
863	49.77	953	64.87	993	39.76
865	52.72	954	67.26	995	39.75
871	64.21	956	67.32	1006	39.77

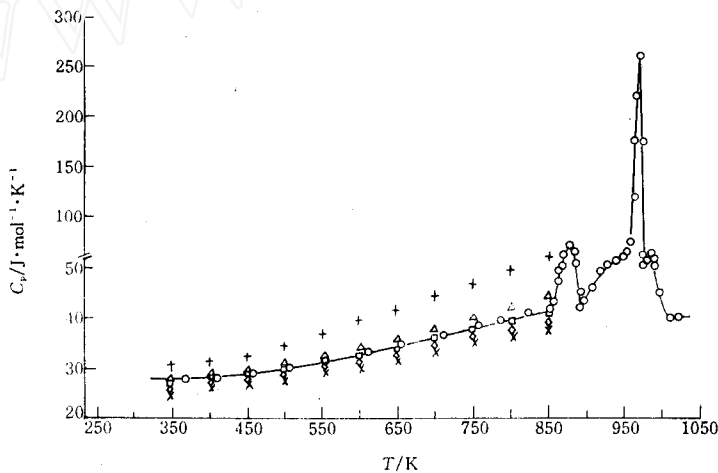


图 3 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金的摩尔热容曲线及其与文献数据比较

Fig. 3 Molar heat capacities of $U_{0.77}Zr_{0.23}$ alloy and their comparison with those calculated from data of other sources

○——本实验测得的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 的摩尔热容值; ×——由加法定理计算的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 摩尔热容值; □——由电阻率和热扩散率换算的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 摩尔热容值; ◇——由 Y. Takahashi 的数据经内插得到的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 摩尔热容值; +——由 Fedorov 的数据内插得到的 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 的摩尔热容值; △——T. Matsui 测得的 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的摩尔热容值

$$C_p = \frac{\lambda}{\alpha\rho} = \frac{L\sigma T}{\alpha\rho} \quad (4)$$

式中： L 、 σ 、 T 、 α 、 ρ 分别为洛伦兹常数、电导率、温度、热扩散率、密度。由 Y. Takahashi 的数据用内插法得到的数据在接近相变时比本工作的要低。这是由于他的热容曲线第一个相变开始得较晚，而本实验测得的该相变开始得较早而使热容升高较快的缘故。

Y. Takahashi 的实验表明：U-Zr 合金的热容随 Zr 含量的增加而降低。U_{0.80}Zr_{0.20} 的摩尔热容显然要比 U_{0.77}Zr_{0.23} 的高，图 3 定性地示出了该比较的合理性。

由 Fedorov 的数据经内插得到的 U_{0.77}Zr_{0.23} 的摩尔热容比本测量值高很多。Y. Takahashi 和 T. Matsui 也曾证明了 Fedorov 的值高得不合理。

通过以上分析可以看出本测量结果的合理和可靠性。

2.3 U_{0.77}Zr_{0.23} 合金的相变焓

相变焓是在 3 个升(降)温速率下对 8 个 U_{0.77}Zr_{0.23} 试样测得的平均值。表 2 列出了该相变焓与用下落卡计法测得的 U_{0.77}Zr_{0.23} 的相变焓^[13]及 T. Matsui 的 U_{0.80}Zr_{0.20} 相变焓的比较。

表 2 U_{0.77}Zr_{0.23} 合金的相变焓
Table 2 Enthalpy changes of U_{0.77}Zr_{0.23} alloy at the transitions

研究者	相变焓/(J·Mol ⁻¹)				测量方法
	$\alpha + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	$\alpha + \gamma_2 \leftrightarrow \beta + \gamma_2$	$\beta + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	$\gamma_1 + \gamma_2 \rightarrow \gamma$	
本工作	533	116	2810	263	DSC 法
张莉丽 ^[13]	569	118	2813	-	下落卡计法
T. Matsui	1570	1430	190	100	脉冲法

由于 T. Matsui 测得的热容曲线形状与本工作的不同，体现在相变焓上也有明显的差异。本实验测得的热容曲线形状与 Y. Takahashi 的一致，而且用下落卡计法测得的相变焓在误差范围内与本实验结果完全符合。由此可见：本实验测得的热容曲线是合理的，相变焓数值是可靠的。

2.4 U_{0.77}Zr_{0.23} 合金的相变温度

U_{0.77}Zr_{0.23} 的 4 个相变温度由图 1 中箭头所示，其值与文献值的比较列于表 3。

表 3 U_{0.77}Zr_{0.23} 合金相变温度的比较
Table 3 Comparison of transition temperatures of U_{0.77}Zr_{0.23} alloy with those of references

研究者	相变温度/K				测量方法
	$\alpha + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	$\alpha + \gamma_2 \leftrightarrow \beta + \gamma_2$	$\beta + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	$\gamma_1 + \gamma_2 \rightarrow \gamma$	
李永静	881	937	971	990	电阻测量
R. I. Sheldon ¹⁾	890	935	966	约 995	金相法
李文垓	888	934	966	980	热膨胀测量
T. Matsui	879	957	971	约 1011	热容测量 ²⁾
本工作	876	953	966	978	DSC 法

注：1)相图中第四个相变线的最高点；2)试样为 U_{0.80}Zr_{0.20}

由表3可见:第二个相变温度值可分为两组,一组在935 K附近,另一组约为955 K。第二组是由热效应测得的,可见第二个相变的热效应有滞后现象,因此造成第二个峰与第三个峰发生部分重叠。

3 结论

1) DSC法测量了 $U_{0.77}Zr_{0.23}$ 合金在300-1010 K温度范围内的热容。850 K以下的摩尔热容数据合理地低于 T. Matsui 测得的 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的摩尔热容值,而与 Y. Takahashi 的数据经内插得到的基本一致。

2) 相变区热容曲线明显不同于 T. Matsui 测得的 $U_{0.80}Zr_{0.20}$ 的热容曲线,而与 Y. Takahashi 测得的 $U_{0.86}Zr_{0.14}$ 的热容曲线相同。测得的相变焓和相变温度为:

$\alpha + \delta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	583 J/mol	876 K
$\alpha + \gamma_2 \leftrightarrow \beta + \gamma_2$	116 J/mol	953 K
$\beta + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	2810 J/mol	966 K
$\gamma_1 + \gamma_2 \rightarrow \gamma$	263 J/mol	973 K

相变焓均不同于 T. Matsui 测得的结果,而与下落卡计法得到的完全一致。

本实验工作得到了谢国强同志的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Fedorov GB, Smirnov EA. Heat Capacity of Uranium-Zirconium Systems. *Sov J At Energy*, 1968, 25:795.
- 2 Takahashi Y, Yamamoto K, Ohsato T, et al. Heat Capacities of Uranium -Zirconium Alloys From 300 to 1100 K. *J Nucl Mater*, 1989, 167:147.
- 3 Matsui T, Natsume T, Naito K. Heat Capacity Measurements of $U_{0.80}Zr_{0.20}$ and $U_{0.80}Mo_{0.20}$ Alloys From Room Temperature to 1300 K. *J Nucl Mater*, 1989, 167:152
- 4 李永静,李文城. U-10 Zr 合金的电阻率,热导率和相变. *原子能科学技术*, 1993, 27:446.
- 5 李文城,张莉丽,谢国强. U-10Zr 合金的热膨胀. *核科学与工程*, 1993 13:94.
- 6 Gittus JH. "Uranium" in "Metallurgy of the Rarer Metals". London: Butterworths, 1963. 263.
- 7 Moore GE, Kelley KK. High-Temperature Heat Contents of Uranium, Uranium Dioxide and Uranium Trioxide. *J Am Chem Soc*, 1947, 69:2105.
- 8 Ginnings DC, Corruccini RJ. Heat Capacities at High-Temperature of Uranium, Uranium Trichloride and Uranium Tetrachloride. *J Res Natl Bur Stand*, 1947, 39:309.
- 9 Douglas TB, Victor AC. Heat Content of Zirconium and of Five Compositions of Zirconium Hydride From 0° to 900°C. *J Res Natl Bur Stand*, 1958, 61:13.
- 10 Scott JL. A Calorimetric Investigation of Zirconium, Titanium and Zirconium Alloys From 60 to 960 °C. ORNL-2328, 1957.
- 11 Coughlin JP, King EG. High-Temperature Heat Contents of Some Zirconium-Containing Substances. *J Am Chem Soc*, 1958, 72:2262.
- 12 Zhang Lili, Li Wendan. Thermal Diffusivity and Conductivity of U-10Zr Alloy. *Proc of the 3rd Asian Thermo-*

physical Properties Conf. Beijing. Oct 12 - 15, 1992. 114.

13 张莉丽,李文瑛,黄英. U-10Zr 合金的热焓、比热容和相变焓. 计量学报, 1996(在排印中).

14 Sheldon RI, Peterson DE. The U-Zr (Uranium-Zirconium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagram, 1989, 10(2):165.

HEAT CAPACITY MEASUREMENT FOR U_{0.77}Zr_{0.23} ALLOY BY DSC

Li Yongjing Li Wendan

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 - 51, Beijing, 102413)

ABSTRACT

Heat capacity of U_{0.77}Zr_{0.23} alloy is measured by differential scanning calorimetry (DSC) in the temperature range from 300 to 1010 K. Below 850 K, the molar heat capacities are reasonably lower than the values of U_{0.80}Zr_{0.20} alloy measured by T. Matsui, and are in consistent with the data of U_{0.77}Zr_{0.23} alloy by interpolation from the experimental data measured by Y. Takahashi. The molar heat capacity curve shows four transition peaks. The corresponding four transition enthalpy which are 583, 116, 2810 and 263 J/Mol respectively are all different from the values measured by T. Matsui, but are in good agreement with the results obtained by drop calorimetry. The four transition temperatures are in consistent with the values in references.

Key words U_{0.77}Zr_{0.23} Heat capacity Phase transition enthalpy Phase transition temperature

关于文稿中统计学符号的使用

有关统计学符号的使用,应符合 GB 3358-82《统计学名词及符号》规定。样本标准差用 s , 而不能用总体标准差 σ , 也不用 SD。标准误差用 s_x , 不用 SE。自由度用希文小写 ν 。样本数用英文小写 n 。样本的相关系数用英文小写 r 。置信概率用英文大写 P 。请作者投稿时注意使用规定的统计学符号。

本刊编辑部