

钹手册

212 科技图书馆《钹手册》翻译组

1972

那就不存在氧化问题, 这样快速处理样品(每个样品短时处理)就不是十分必要的了。

下面将叙述在洛斯-阿拉莫斯科学实验室里制备钷金相样品的步骤和使用的设备, 这与在其它实验室中的操作很可能有些差别, 但是, 如果不考虑工作场地的差异, 其基本要求应当是一样的。通过这种叙述, 我们将得到某些有益的启示。

在洛斯-阿拉莫斯科学实验室中用于制备钷金相样品的典型的手套箱布置如图9.1所示。排列手套箱时对容易产生大量粉末的操作应予特别注意, 进行粗磨和抛光的手套箱应尽可能与通风橱保持最大距离, 这样, 就能在手套箱内产生污染梯度, 因而较容易地控制钷粉末的扩散。此外还要使足够的空气流从实验室进入通风橱, 然后通到手套箱的排风系统中, 因为这是防止污染从手套箱泄漏到敞开实验室中的根本办法。在洛斯-阿拉莫斯实验室里, 进入通风橱的空气流速保持不小于100呎/分。手套箱内的气压一定要比敞开房间的气压稍为低些, 这样才能保证手套箱内的空气不致泄漏到大气中。

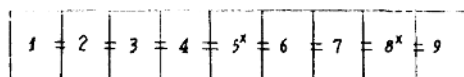


图9.1 制备钷金相样品的典型手套箱排列

1. 粗磨及镶样准备手套箱
2. 用320-600号砂纸细磨的手套箱
3. 放有600号 Al_2O_3 颗粒手动研磨盘的手套箱
4. 放有1/2微米金刚砂手动盘的手套箱
5. 镶样和腐蚀用的通风橱
6. 放有“Linde B”颗粒手动盘的手套箱
7. 放有1/2微米金刚砂或“Linde B”颗粒振动抛光机的手套箱
8. 放有“Linde A”颗粒或6微米金刚砂振动抛光机的手套箱
9. 放有600号 Al_2O_3 颗粒振动抛光机的手套箱
- X. 放有超声波清洗装置

9-2 样品的制备

9-2.1 镶样

为了便于制备和观察, 钷样品一般都要进行镶嵌。有许多镶嵌材料可以利用, 但是, 某些镶嵌材料要在高压, 特别是在高温时才能固化, 而钷样品甚至在低温时也会发生相变, 这就大大地限制了钷样品对这些材料的使用。在洛斯-阿拉莫斯现在使用的一种镶嵌材料是液态聚酯(80% Selectron 5026 + 20% Selectron 5208), 在它固化过程中, 要添加一种“氧化剂”(Lupersol DDM)和一种“催化剂”(naphenate钴)。镶样时, 要按比例使用这些液态聚酯、氧化剂和催化剂, 当镶样用10-12厘米³的聚酯时, 就要用两滴氧化剂和两滴催化剂。首先将氧化剂加到液态聚酯中, 并用一根木棒搅拌, 直

到混合均匀为止,然后再把催化剂加进去,并搅拌均匀,最后,当混合物变成均匀的紫蓝色时,就马上把它铸入模具中(延长搅拌时间是不合适的,因为这样会使混合物过早变硬)。室温固化时,12厘米³的聚酯混合物,其温度最好保持在85℃以下;氧化剂和催化剂不能直接混合在一起,这一点很重要,因为直接混合,会发生很强的放热效应。

用嵌镶材料嵌镶钎及其合金时,必须注意以下几点:①样品将遇到的温度;②嵌镶材料与抛光润滑剂、清洗溶剂、漂洗液和腐蚀剂等是否适应;③镶样的硬度;④材料发生的膨胀(或过份收缩)是否可能引起嵌镶样品抛光面的破裂等。

为了显露某一样品表面,或者需要减小样品使其适合镶样,必须进行切割(可用手锯)或进行手锉。一般说来,镶样前,制备样品的各种操作(切割或手锉)应当尽可能减少,以减少样品燃烧的可能性。许多钎合金很容易着火,因此试图将样品表面锉平,其结果却只能生成一堆燃烧碎屑。对于这种很容易着火的样品,更好的办法是将其劈开,以满足镶样要求。这样做,似乎增加了以后的粗磨量,但增加粗磨量对于样品的保存可能还有好处。

9-2.2 粗磨

在粗磨手套箱里每个样品都用一个手动振动器具固定在托板上,对该托板钻孔使样品的非抛光表面显露出来,以备下一步电解抛光时插入电探针之用。最后从托板上取下样品时,这个孔还有利于卸样操作。

粗磨时可用100、180、240和320号的碳化硅砂纸,除了必须大量磨去样品材料的情况外,一般的样品都是从240号砂纸开始粗磨。粗磨时不用润滑剂,用300、400和600号碳化硅砂纸进行细磨时,则要用CCl₄润滑剂。由于工业纯CCl₄含水较多,可能会腐蚀样品,所以要用试剂级的CCl₄。在粗磨和细磨时,可以用碳化硅颗粒研磨盘代替砂纸,因为这种研磨盘有一个优点,就是不像砂纸那样要经常更换,但是,研磨盘的颗粒比较粗糙,因此,这种研磨盘只适用于研磨大批样品的情况。

9-2.3 抛光

样品通常是用手将其按在转动盘(每分钟125—250转)上进行粗抛光的。转动盘的帆布底放上有600号Al₂O₃颗粒,用CCl₄作润滑剂。粗抛光隔壁的手套箱用来作最终抛光操作,在这个手套箱内有一个低速转动盘,它上面放有0.5微米金刚砂的细绒布,也用CCl₄作润滑剂。

下面介绍使用振动抛光机时的操作步骤。首先在振动抛光机上装上尼龙布并放上600号Al₂O₃颗粒,然后将样品从细磨手套箱转移到最右端的手套箱中(图9·1中的9号)。在振动抛光机上制备样品要特别小心,因为,待振动抛光样品的平坦度比用手盘时要求的平坦度要大。如果样品比较平坦,则粗抛光大约需要30分钟。振动抛光机是滚轮转动,而不是圆盘转动,外来颗粒容易保留在上面,以致把样品表面擦伤,所以样品、滚轮和手套箱内部的清洁就显得特别重要。此外,样品在振动抛光机上的操作时间

可能较长, 因此, 润滑剂与嵌镶材料要相适应。若用液态聚酯作嵌镶材料, 则试剂级的 CCl_4 和 Vythene 两种润滑剂都可以使用。

第二个振动抛光机使用尼龙布, 并放上 6 微米的金刚砂或 “Linde A” 颗粒, 用 CCl_4 作润滑剂; 第三个即最终的抛光机则使用细绒布并放上 0.5 微米的金刚砂或 “Linde B” 颗粒, 也用 CCl_4 作润滑剂。中间抛光和最终抛光可以同时进行, 也可以用更换绒布和颗粒的方法分别进行。中间抛光和最终抛光的时间分别约为 60 分钟和 30 分钟。每次可抛光多达 14 个样品, 而在需要时, 可将单个样品取出以进行下一步操作。

另外还有一个手套箱, 其中装有一个低速转动盘, 盘上使用细绒布, 并放上 “Linde B” 颗粒。这种转动盘适用于抛光—腐蚀—再抛光的方法, 同时也适用于那些与金刚砂淤浆起作用的钕合金样品。

9—2.4 腐蚀

镶样用的通风橱, 也可用于电解抛光、电解腐蚀和化学腐蚀。目前只有钕—碳合金和含有微量杂质或化合物的纯钕各同素异晶体使用电解抛光方法。这两种材料的样品可以直接用 600 号碳化硅砂纸抛光后进行电解抛光(和电解腐蚀), 关于这个问题将在下面谈到腐蚀剂时进行讨论。

(a) **电解腐蚀和化学腐蚀** 虽然, 用目前常用的腐蚀剂经常得不到高质量的金相表面, 或者不一定能腐蚀出所有重要的组织特征, 但是有许多腐蚀剂却可以给出满意的结果。用这些腐蚀剂鉴定和分辨各个相比较简单, 但描绘相界本身却很困难。

目前还没有一种简单的方法可以正确地预测, 什么样的腐蚀方法最适用于新的合金系, 但是已经发现, 用于富钕合金中的腐蚀剂可以满意地用来显露钕的各个同素异晶体。当选择一种用于贫钕合金的腐蚀剂时, 首先应当考虑的是对显露合金化元素能得到满意结果的那些腐蚀剂。

有一些酸常常用于钕及其合金的各种腐蚀剂中, 如果制备出某一种新的腐蚀剂, 则应当说明使用了哪些酸。这些酸主要是指磷酸、醋酸、铬酸、硫酸和氢氟酸, 盐酸显然排除在使用之外, 因为, 甚至在很稀释的情况下, 它也对富钕相, 特别是对钕的同素异晶体造成极为严重的侵蚀。

当试验新的电解腐蚀剂时必须注意, 有些腐蚀剂要到电解液中的金属离子含量达到足以给出适当的电流密度时, 才能起腐蚀作用。

关于钕及其合金的电解腐蚀和化学腐蚀的有关资料列在表 9.1 和图 9.2 中。

(b) **离子轰击** 对于钕合金的腐蚀来说, 离子轰击是一种引人注意的方法, 因为用一般的腐蚀方法有时不易腐蚀某些钕合金成份, 或者这些方法不能用在那些具有很强 β 和 γ 放射性的合金中。目前主要限制阴极腐蚀使用的是腐蚀效果不够稳定。为了得到良好的腐蚀表面必须采用长时间腐蚀。由于对腐蚀的可变因素了解不多和掌握不好, 所以得到的腐蚀结果变化很大, 例如当操作条件十分严格时, 有时只用几分钟就可以得到很好的腐蚀表面, 但在相似的条件下却又可能得到很弱的腐蚀表面或者得到完全没有腐蚀的表面。

表9.1 用于钚及其合金的腐蚀剂

合金系	合金元素 范围 %(原子)	腐蚀剂*	时 间 秒	电 压 伏	说 明
α -Pu		L	30-120	20	很好。但样品必须在室温时效一天。
$\alpha + \beta$ -Pu		L	30-120	20	由于腐蚀剂吸水，因此，高湿度将
$\alpha + \beta + \delta$ -Pu		L	30-120	20	严重影响其效果
δ -Pu		D	7-10	7-10	好
δ -Pu		L	60	20	腐蚀表面质量变化很大
一般的Pu		S	30	10-16	用于腐蚀表面较大(2厘米 ²)的钚金属和氧化物等
Pu-Al	0-50	B	10-180	9-12	清晰
Pu-Al	50-100	B, D	~10	~10	腐蚀表面质量变化很大。可试用 F 擦10秒钟
Pu-Al	整个系统	Z	>10	10-15	只有抛光作用，没有腐蚀作用
Pu-Al-Cu	75 (Al-Cu)	B	20	24	清晰
Pu-Ag	0-50	A, B	>10	~10	差(按老的资料)，可试用 L
Pu-As	0-50	没有			抛光时，由差到清晰
Pu-Au	0-10	B	20	9	由清晰到好
Pu-Au	99	C	10-20	擦洗	由清晰到好
Pu-B	10	D	30	12	好
Pu-Ba	50	B	>10	~10	差
PuBe	0-92	B	10-15	7-10	由清晰到好
Pu-Be	92-100	G-1, G-2	10	擦洗	由差到清晰
Pu-Bi	0-85	K	10	擦洗	清晰
Pu-Bi	85-100	I	10	擦洗	清晰
Pu-Bi-C	15Bi-50C	J	~10	擦洗	由好到很好
PuC	0-60	L	10-180	20	很好。可在SiC砂纸上干法粗磨。该腐蚀剂直接从600号砂纸起腐蚀。如果是 α 钚，则腐蚀时间短些
Pu-Cd	0-4	D	10	10	清晰
Pu-Ce	0-15	B	10	10	好。可用 N-10 稍微擦去钚上的氧化层
Pu-Ce	15-100	D	10	10	好
Pu-Ce-Co		见图9.2			
Pu-Ce-Fe	0-50	B	10-60	5-12	由清晰到好
Pu-Ce-Ni		B, D	10	10	
Pu-Cr	0-4	没有			抛光时差
Pu-Cr	4-?	B	5-15	10	清晰

表9.1 用于钚及其合金的腐蚀剂 (续)

合金系	合金元素 范围 %(原子)	腐蚀剂*	时 间 秒	电 压 伏	说 明
Pu-Cu	0-10	B	10	10	清晰
Pu-Cu	10-80	D	10	10	清晰
Pu-Cu	90-?	R	10	擦洗	清晰
Pu-稀土	<30	D	10	10	
	>30	N-10至 N-30	10	擦洗	
Pu-Fe		B, D	10-60	10	由清晰到好
Pu-Fe-U		B, D	15-120	6-10	由清晰到好
Pu-Ge		B	20-45	10-16	由清晰到好
Pu-Hf		B, D			清晰
Pu-In	0-100	D	30	10	由好到很好, 但不能用水洗
Pu-Mg	0-50	没有			抛光时清晰
Pu-Mn	0-50	B	5-15	10	由清晰到好
Pu-Mo-U	0-80	D	30-120	6-8	由清晰到好
Pu-Na	0-50	没有			抛光时清晰
Pu-Ni	0-80	B	30-60	2-10	由清晰到好
Pu-Ni	80-95	W	60	1.5	由清晰到好
Pu-O	0-67	没有			抛光时好
Pu-Pb	0-90	没有			抛光时差
Pu-Pb	90-100	X	<10	浸一下	清晰
Pu-Ru	0-20	B, D	30-180	3-16	由清晰到好
Pu-Si	0-100	M-2	10	擦洗	由好到很好。这种腐蚀剂能很好分辨出化合物
Pu-Sn	0-75	B, D	10-30	10	由清晰到好
Pu-Sn	75-100	P-1, N-2	>10	擦洗	清晰
Pu-Ta	0-100	O	~10	擦洗	在钽相区内清晰
Pu-Ta	0-100	L	30-240	20	在钽相区内清晰
Pu-Th	0-50	B	20-60	10-12	清晰
Pu-Tl	0-24	D	20-30	10-12	清晰
Pu-Tl	24-50	V	10	擦洗	清晰
Pu-U		B, L	10-20	10-120	由清晰到好
Pu-Zr	0-70	A, B, D	~10	~10	清晰
Pu-Zr	70-	Y-1		擦洗	当样品最终没有钚相存在时才使用

* 配方见后面的表

表9.1(续) 腐蚀剂配方

腐蚀剂	成 份*
A	2份 $H_6P_4O_{13}$, 3份 H_2O , 5份2-乙氧基乙醇
B	7份 $H_6P_4O_{13}$, 57份2-乙氧基乙醇, 36份 H_2O ‡
C	5 KCN 溶在水中
D	8份 H_3PO_4 , 5份乙醇, 5份丙三醇
E	12份 $H_6P_4O_{13}$, 33份2-乙氧基乙醇, 55份 H_2O
F	1份 HNO_3 , 2份HF, 2份丙三醇
G	G-1=1%浓HF(40%)溶在甲醇中, G-2=2%浓HF(40%)溶在甲醇中, 以此类推
H	2份HCl, 1份 HNO_3 , 一滴HF
I	200标准乙醇
J	98份KI(饱和溶液), 2份HCl
K	1份HAc, 1份2-乙氧基乙醇, 1份乙醇
L	133毫升HAc, 25克 CrO_3 , 7毫升 H_2O
M	1份HF, 1份 HNO_3 , 1份乳酸
M-1	2份HF, 3份 HNO_3 , 4份乳酸
M-2	1份HF, 1份 HNO_3 , 3份甲醇
N	N-1=1% Nitol, N-5=5% Nitol, 以此类推
O	1份HF, 9份 H_2SO_4
P	1份HAc, 1份丙三醇, 1份 HNO_3
P-1	3份HAc, 5份丙三醇, 1份 HNO_3
Q	浓HAc
R	5份 NH_4OH , 5份 H_2O , 2份 H_2O_2
S	3份 $H_6P_4O_{13}$, 2份 H_2O , 5份2-乙氧基乙醇
T	3份 $H_6P_4O_{13}$, 3份 $C_3H_8(OH)_3$, 94份 H_2O
U	75份乙二醇, 24份 H_2O , 1份 HNO_3
V	35份HCl, 150份甲醇
W	53份 H_3PO_4 , 100份 H_2O
X	3份HAc, 1份 H_2O_2
Y	Y-5=5% HCl 溶在水中, Y-10=10% HCl 溶在水中, 以此类推
Z	2份 $HClO_4$, 7份HAc

* 除另有说明外, 均为体积比

‡ 原文误为 H_2 ——译者注

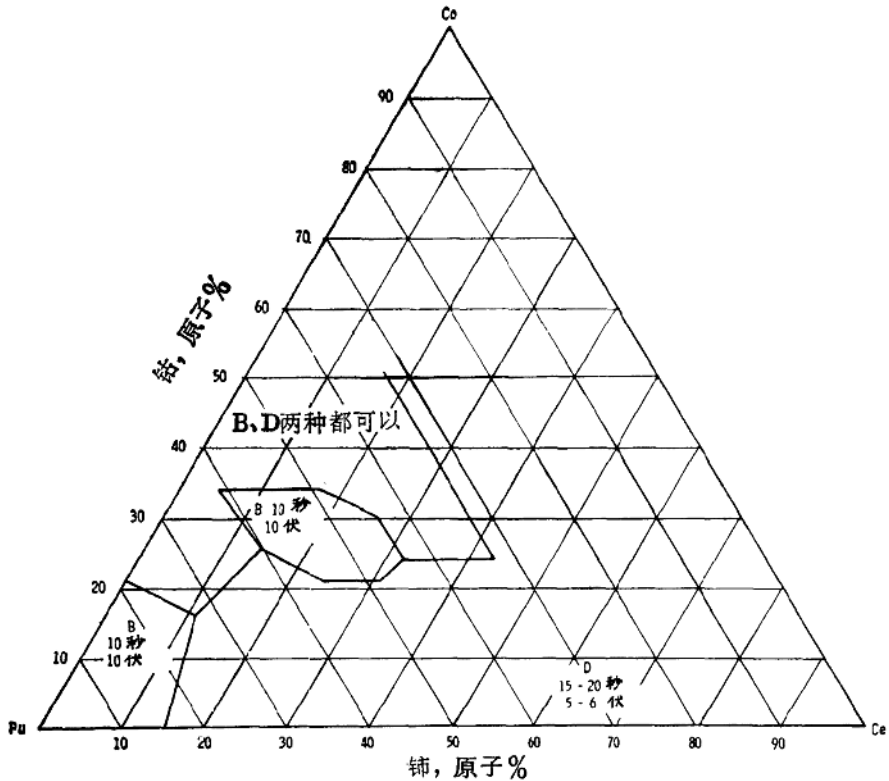


图9.2 用于铈-钚-铈系合金的电解腐蚀剂

9-3 电子显微镜

除污染问题外，观察裸体钚的表面覆型与观察其他材料的覆型很少差别。在洛斯-阿拉莫斯，曾用下述方法得到一种低污染的覆型（其 α 放射性小于1000计数/分）*，这种覆型不会引起电子显微镜的污染。

制备这种覆型时钚金属表面可以直接浸在一种溶有珂洛酊的醋酸戊酯溶液中，当钚表面的溶液干燥以后，就用小刀和镊子把它剥下来，然后放在蒸发皿中按标准方法，先用碳（在90℃）随后用锆（在45℃）造形。造形以后，将覆型移至通风橱中，并将其切成栅格大小的正方形片。观察时就把这种正方形片面朝下地放在电子显微镜的栅格上，然后用反向电桥^[1]将珂洛酊从碳覆型上溶解掉。图9.3和9.4是在电子显微镜中观察得到的典型显微照相图。

* 是用“Pee Wee”正比计数管测量的结果



图9.3
 α 钚基体中的 PuN 枝晶 (由 D. Douglass 提供) $\times 10770$



图9.4
Pu₆Fe 基体中的 α 钚 (由 D. Douglass 提供) $\times 10910$

9—4 图例

图9.5至9.18是钚合金的某些典型的显微组织和在金相中已发现的一般结构。

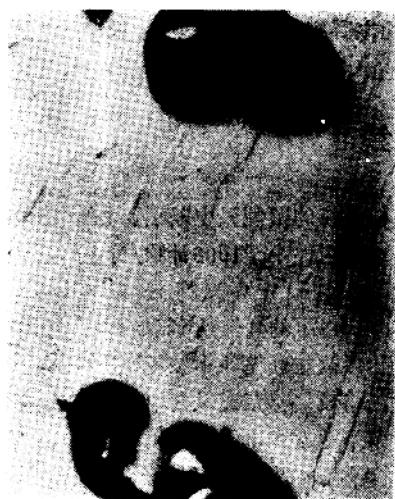


图9.5
高纯 α 钚 (由 S. Bronisz 提供) $\times 500$



图9.6
如图9.5所示的同一区域的偏光图 (由 S. Bronisz 提供) $\times 500$



图9.7

以钚的同素异晶体为基的钚-铝合金。暗灰色点是在电解抛光时析出的氧化物 $\times 1000$



图9.8

图上这些“蠕虫”是精炼高纯钚的抛光表面放在空气中曝露24小时后产生的结果。显然在许多情况下氧化物在夹杂物和微裂缝上成核。虽然这些氧化物是松散的,但是抛光后一般都不能把所有的氧化物痕迹全部去掉 $\times 100$



图9.9

被 Pu_6Fe -钚共晶包围的 δ 钚晶粒。灰色点是在电解腐蚀时形成的 $\times 300$



图9.10

40%(原子)碳-60%(原子)钚合金在 555°C 真空退火850小时后的显微组织。 ζ 相(棒状)是从 PuC (白色)和 Pu (灰色)之间的内表面生长出来的 $\times 500$

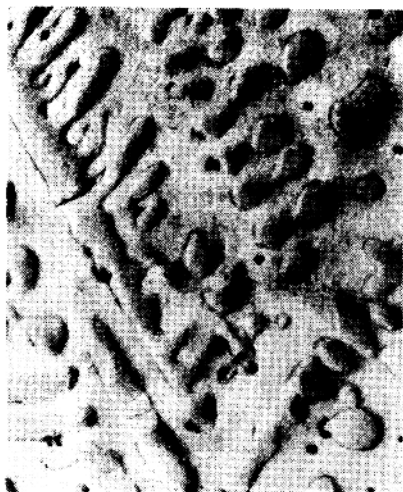


图9.11

51% (原子) 碳-49% (原子) 钚合金的铸态显微组织。PuC基体中的 Pu_2C_3 枝晶

×500

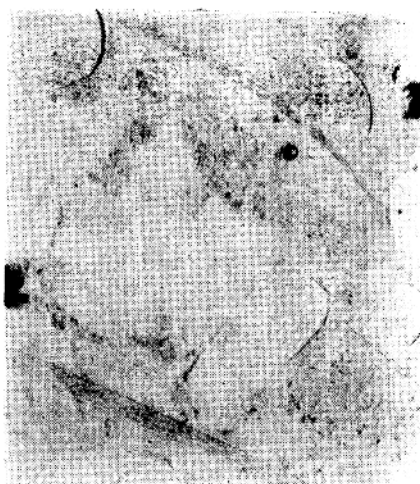


图9.12

40% (原子) 铟-60% (原子) 钚合金在940℃退火142小时并随之淬火后的显微组织。高温“η”相是基体中的亚共析“θ”相(PuIn)。η相在共晶界上开始共析分解($\eta \rightarrow (\zeta\text{Pu}_3\text{In}) + \theta(\text{PuIn})$)

×500

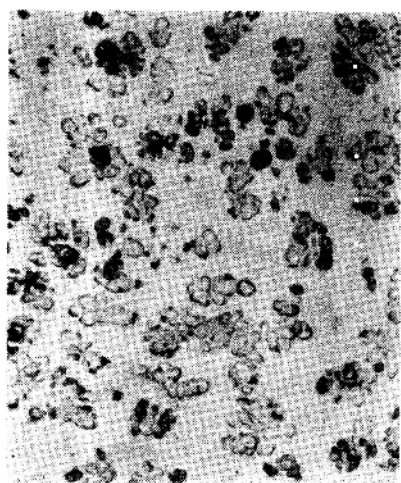


图9.13

15% (原子) 锆-85% (原子) 钚合金的铸态显微组织。富锆相枝晶分散在 α 钚基体中, 这种组织代表了大多数镧族元素在这种成份范围内的组织

×500

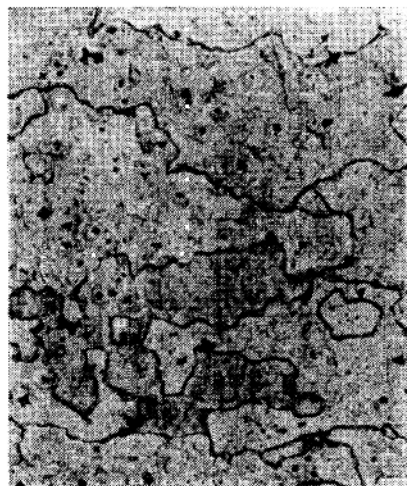


图9.14

80% (原子) 钨-20% (原子) 钚合金的铸态显微组织。黑点是少量杂质的枝晶 (可能是氧化物)

×100

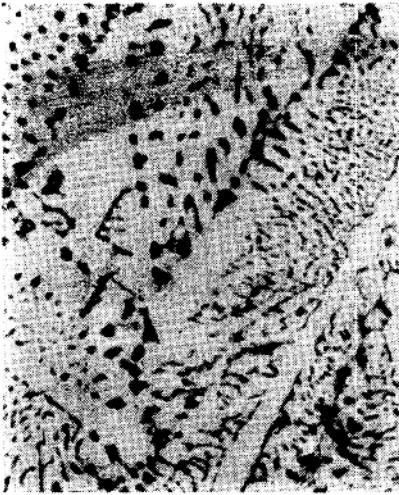


图9.15

假定为反应堆液体燃料的43.7% (原子) 钚-25.2% (原子) 锆-31.1% (原子) 钚合金的铸态显微组织。初晶“A”(白色棒状), “A”- β 钚共晶和最后凝固的“B”(灰色相)- β 钚共晶 $\times 500$



图9.16

45% (原子) 硅-55% (原子) 钚合金的铸态显微组织。在 Pu_3Si_2 基体中的 PuSi 枝晶 $\times 100$

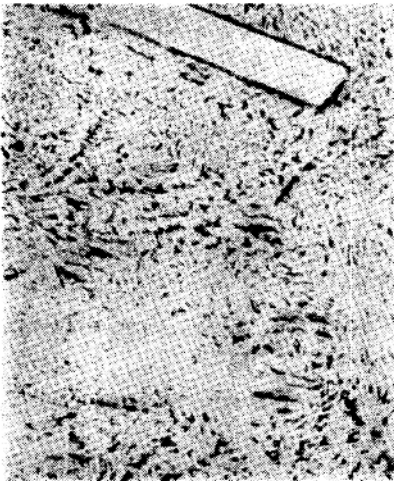


图9.17

85% (原子) 硅-15% (原子) 钚合金的铸态显微组织。白色条状物是在 Si-PuSi_2 共晶中的初晶硅 $\times 500$



图9.18

50% (体积) PuO_2 -50% (体积) 不锈钢(302B型)粉末的烧结块。反应区周围是钢(白色)。抛光态 $\times 500$

参 考 资 料

1. E. Kalmus, Z. Wiss., Mikroskop, 64 : 414 (1960).

钚冶金方面的有关著作

1. E. M. Cramer et al., 2nd Geneva Conference, Vol. 17, pp. 668-675, 1958.
2. W. D. Wilkinson (Ed.), Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys, pp. 149-167, Interscience Publishers, New York, 1960.
3. W. D. Wilkinson (Ed.), Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys, pp. 181-188, Interscience Publishers, New York, 1960.
4. W. D. Wilkinson (Ed.), Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys, pp. 189-214, Interscience Publishers, New York, 1960.
5. P. G. Mardon et al., J. Inst. Metals, 86 : 166 (1957-1958).
6. R. D. Nelson et al., HW-67737, 1961.
7. H. M. Finniston et al. (Eds.), Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 1, pp. 355-357, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1956.
8. J. A. C. Marples, J. Less-Common Metals, 2 : 331 (1960).
9. V. D. Scott, J. Nucl. Mater., 3 : 284 (1961).
10. V. W. Storhok et al., BMI-1532, 1961.
11. C. A. Hampel (Ed), Rare Metals Handbook, 2nd ed., pp. 375-378, Reinhold Publishing Co., New York, 1961.
12. E. Grison et al. (Eds.), Plutonium 1960, pp. 229-236, Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1961.
13. A. S. Coffinberry et al. (Eds.), The Metal Plutonium, pp. 205-209, University of Chicago Press, Chicago, 1961.
14. A. S. Coffinberry et al. (Eds.), The Metal Plutonium, pp. 210-224, University of Chicago Press, Chicago, 1961.