

钹手册

212 科技图书馆《钹手册》翻译组

1972

气氧化也进行得很快。氧化反应通常持续到形成氧化物为止。

铀的性能在许多方面和铀相似，它的抗腐蚀性能尤其相似：在干燥空气中氧化缓慢，但在潮湿气氛中氧化却相当快。氧趋向于减弱水蒸气腐蚀的速度。虽然 PuO_2 可溶于 HNO_3 中，但浓 HNO_3 能使表面钝化。在这些方面，两种金属是相似的，没有重大的差别。但是，细微的差别和腐蚀机理上的差别还是存在的。

虽然没有直接测量过钚金属在水溶液中的电化学电位势，但已对铀作了测量。有充分理由相信氧对于钚的作用与铀相似。举例来说，已由实验室的试验和实践经验证实，氧能显著地减轻两种金属受湿气的腐蚀。为了说明氧的这种作用，Waber和Ward在资料〔²⁰〕中指出，氧可对铀建立起一个差别式充气电池。把两个抛光的铀样品接通电路，浸在同一溶液中，当供给一个样品的氧比另一个样品更多时，则约有50微安/厘米²的电流通过溶液，在缺氧的电极上发生了溶解和腐蚀。Ward和Waber〔²⁰〕随后指出，氧或其它氧化剂会使铀钝化。在除去了空气的蒸馏水（或 KClO_4 溶液）中的活性铀与在氧饱和了的水中的铀之间的电势差达1伏以上。在两个电极上形成的 UO_2 的特性也有很大差别：在缺氧的情况下，氧化物大半是多孔的，并且很容易从电极上剥落下来；而在供氧的情况下，氧化物则是薄的、几乎透明的致密氧化膜。Ward和Waber〔²⁰〕还提出了这样的证据，即铀在除去了空气的非氧化性溶液的溶解过程中，必然产生低价的铀离子。 Pu(III) 的稳定性比铀大，这有利于氧对钚及其合金建立起类似的差别式充气电池，由此可以预料到氧会减少两种金属受湿气的腐蚀。这种预测已由实验所证实。铀和钚在与水反应时，氧起一种“负催化剂”或钝化剂的作用。

6—1.2 钚腐蚀样品的操作

操作钚的主要危害是有可能吸入金属微尘。对人体的外照射来说，小样品的放射性不是一个严重的问题；但是，只要吞入少量金属，就有可能成为体内的永久性积累。对这个积累规定的允许限度为0.6微克，约相当于0.04微居里的放射性。由于钚金属的极高毒性，要求对生产操作中的粉尘和烟雾进行密封，所以钚腐蚀样品的机械抛光要在手套箱内进行。但是在一定条件下，钚金属也可以更方便的方法进行操作。人体直接与金属接触在任何条件下都是不允许的，但是，在适当的、小心的操作和有足够通风的条件下，可以在敞开的实验室中观察干净的样品。和天然铀不同，钚的化学毒性与它的放射性引起的危害相比较是不重要的。钚是一种亲骨性物质，在生物组织内，它的 α 粒子射程为30—40微米。钚的生物学损伤主要是妨害血细胞的形成。

减少工作人员受污染有两种途径：第一，个人需要穿戴防护服，在实验室内禁止抽烟和穿布底鞋；第二，操作钚时，必须戴医用橡皮手套。这种穿戴在某种意义上说，只能认为是减少污染传播的一种措施。必须经常更换防护衣服，特别是橡皮手套要经常更换，以避免污染传播到直接工作区以外。吸入钚气溶胶或细小分散的 PuO_2 粉尘（或其它化合物），就好像吸入慢性照射源一样。

对制备和称量钚样品的每个实验室的空气，要在规定的工作时间内连续取样。通过滤纸抽吸空气样品，待滤纸上的天然放射性衰变之后进行测量。在每天工作8小时的情

况下，空气允许污染水平规定为每立方米空气4.4衰变/分。对于近乎完全暴露在更高污染空气中的工作人员，需要戴呼吸保护器或使用供给空气的设备，以减少吸入污染空气。

在一段时间里，有人持有这样一种见解，即认为由于 α 粒子的内部轰击作用，使金属或氧化物分成为一些极小的微粒，并传给微粒以动能，结果促使污染传播。因此，曾力图彻底了解这个过程。把若干钚样品分别放在铂舟中，储存在一个天平箱内，并每日称量。仔细地观察了三年，没有发现有任何污染。放置铂舟的玻璃板仍然如天平箱一样是干净的。这些试验结果和日常金相观察中的经验都表明，在这些试验过程中引起的空气或表面污染的可能性是很小的。进一步说明上述试验结果的一个标志是，定期从参与这些试验和参与有同样危害性的腐蚀试验的工作人员身上取得的尿常规分析样品，没有测出有明显的钚积累。几年中曾发生过几次已氧化的样品“漏出”事故，但是，所造成的污染很快就由穿戴防护服的人员清洗干净了。一项减少这类事故危害性的日常预防措施是，工作人员在操作严重氧化的样品时，一定要戴呼吸保护器。

细菌学实验室的无菌措施是一种很好的工作守则。这种工作守则应当应用在钚的操作中。遗憾的是，只有很少几种去污方法，这就相当于在细菌学实验室中没有蒸汽消毒一样。在这种情况下，促使人们仔细地安排工作和小心进行操作以防止污染的传播，或者用络合剂和强酸进行去污。

6-1.3 钚的储存

幸好，块状钚对于干燥空气相对来说是惰性的，所以比较容易储存和操作。然而，湿气会加速腐蚀。洛斯-阿拉莫斯的经验表明，储存和操作钚的最实用的气氛是流通的干燥空气。企图把金属密封或减少氧的来路来防止腐蚀，似乎都因为残留的湿气而加速了腐蚀。因此，如果水蒸气有接触金属的任何可能，则宁可把切屑和金属碎块储存在空气中，而不储存在惰性气体中。

钚或铀储存在惰性气体中观察到的严重腐蚀问题尚未解决。在这种情况下，主要的氧化剂是湿气，它的来源可能是：①包含在惰性气体中的少量湿气；②吸附在钚表面上的，更重要的是吸附在容器和有关设备壁上的湿气；③被干燥剂（如硅胶）吸收，但随后又释放出来的湿气；④通过塑料袋扩散出来的湿气（常用在塑料中的结合剂和增塑剂可能是另外的供湿因素）；⑤通过质量不好的包覆物和容器进入的湿气。有可能找到一个化学链式反应，使残存的微量氧全部耗尽。预料这样一个链式反应在腐蚀过程中会形成一种氢化物，它氧化时放出氢，因此又形成了更多的氢化物。一个类似的链式反应也能以一种氢氧化物作为中间化合物而建立起来。对于这个引人注目的假说还没有直接证实。在氧含量很低的气体中，已经观察到铀或钚的严重腐蚀，这仍然是一个未搞清楚的问题。但是，这个实践的经验还是明确的：大量氧的存在，反而比惰性气体更能大大减少储存金属块的腐蚀。

金属钚的着火行为类似于铀，但比较地不易预测。因此，在操作大量钚时，要预先采取措施。有段时间，有人曾建议将几种二元和三元钚合金用在反应堆中，但后来由于考虑着火问题而对其能否安全使用产生了一些怀疑。

曾有人试图把金属块储存在冷冻器中以减少氧化速度和尽可能减轻自热影响,但是,某些试验已经证明,没有干燥剂存在,样品将受冷冻器中很高的相对湿度的作用,而比储存在室温时的氧化更为严重。样品在使用前常常储存为期一个月的时间,实践证明用双层塑料容器或结实的塑料袋储存是满意的。

如果钚或钚合金长期储存在封闭容器中,则在钚样品上,特别是在某些钚合金样品上可能形成着火产物。当打开容器时,自发燃烧可能随即发生,其结果常常使容器毁坏,并使金属氧化物通过手套箱和排气系统而散布开来。所以一切被怀疑为可能着火的新试验的合金或其它材料,以及已经储存了一个月以上的样品,都应当密封在抽空的派热克斯玻璃容器内,并装入金属罐内的塑料容器中。

尽管有可能探索抗腐蚀的合金,但是钚燃料元件还必须包壳,以便在反应堆中使用防止裂变产物的散布。预料使用这样的燃料元件的主要问题之一是针孔腐蚀。小的肿胀将在包壳或包覆层的缺陷附近形成。已知钚在大气腐蚀过程中形成氢化物。即使氧的来路受到不很完好的保护镀层或包壳限制的话,显而易见,也将形成大量的氢化物。接近缺陷的腐蚀产物,因其密度较低,故能造成足够的内部压力,而使金属以及任何镀层或包壳肿胀起来。这些产物常常是可着火的。Staritzky^[21]曾经指出,这些肿胀物中包含有 PuH_{2+x} 和一些三价的钚(可能为氢氧化物)。在腐蚀性气体中的氧可以大大地减少这些肿胀产物的形成。

6—1.4 钚的活泼性

Waber 和 Wright^[2]在 1957 年的第一次钚会议上,扼要地介绍了许多关于金属钚化学活泼性的资料。有关钚化学的其它资料可在第 11 章中找到。

比利时腐蚀研究中心的 Zoubov^[22]对与腐蚀反应特别有关的钚氧化—还原机理作了一个很好的概述,其主要结论是:在中性溶液中和在缺乏强氧化性或强还原性的物质中,预料主要产物将是 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 。同样在铀腐蚀中,预料也将是 $\text{U}(\text{OH})_4$ 。用 X 射线或电子衍射方法测定这种胶状氢氧化物的存在是困难的,但是有机化学的有关知识告诉我们,会形成聚合溶液或胶体溶液。许多研究者都把注意力集中在可以恰当地表征其腐蚀特性的 PuO_2 上,而忽视了也许有助于了解整个腐蚀机理的其它化合物。

已经用电子衍射和 X 射线衍射方法对 PuO_2 作过检定,无疑,它是在各种气氛和高温氧化试验中形成的主要产物。 PuO_2 具有萤石 (CaF_2) 型结构。其它稳定的氧化物 Pu_2O_3 和 Pu_4O_7 结构的特点是存在阴离子空位,它们的晶格排列如 Holley 等人^[23]所报导的那样,与氟化物晶格有密切关系。制备 PuO_{2+x} 类型组成的企图没有成功^[23, 24]。这样一来,似乎是混乱的阴离子空位将出现在具有 PuO_{2-x} 组成的氧化物中(在这里, x 很小),间隙阴离子只能是起因于反弗伦克尔 (anti-Frenkel) 缺陷的那些阴离子。

钚对氮不很活泼。例如,钚在氮气气氛下熔化,并在 0.5 大气压的氮气压力下,于 1000℃ 保温几小时以后,在其表面附近,只有少数树枝状氮化物。这样,钚在空气中的高温性质,就可以归结为在该温度下具有或者没有水蒸气时的氧的行为上。

6-1.5 对合金化元素的评价

要考虑合金的氧化,就要判定溶质是否比溶剂的惰性(抗氧化)小,这可以用比较在研究的温度范围内可能形成的全部化合物的生成自由能来做到。当涉及到不同化学式时,通常按氧当量来计算氧化物的生成热就足够了。

一般来说,合金化元素的三种类型,可以由确定合金化元素的氧化物是否比 PuO_2 优先形成来鉴别。

如果合金化元素更惰性(更抗氧化),那么,只有在其具有很大浓度时它的氧化物(在稀钷合金中)才会形成。而当钷含量逐渐增加到大于某一个数值时(但不容易估计), PuO_2 才开始形成。由于在 PuO_2 膜下面形成了一个缺钷带,氧化被延缓了。

如果合金化元素惰性较小,那么,甚至在小的溶质浓度(富钷合金)时,溶质氧化物也比 PuO_2 优先形成,在氧化初期阶段就形成了一个合金化元素的氧化物薄层。如果形成的氧化物对氧显现出低的扩散速度,那么它就可以使钷的氧化变慢,这样的合金化元素就可以对钷起保护作用。

第三种类型的合金化元素,趋向于形成一个不均匀的氧化物层。如果合金化元素比钷更惰性或更抗氧化,并且浓度低,则由于钷氧化而使合金化元素富集,这就导致形成被 PuO_2 包围着的孤立的“金属小岛”。

对于一个起有效抗腐蚀作用的合金添加剂来说,它必须溶解在钷中,更理想的是它的氧化物应当溶解在钷的氧化物中。如果氧化物的分布,比假如是成为第二氧化物相的岛状物那样的分布或多或少地均匀的话,它就能够对发生在氧化物表面的局部化学反应发挥较大的影响。可是许多金属在钷中的溶解度都相当低。

对其它金属有较大溶解度的钷的同素异晶体是面心立方的 δ 相。如第 7 章所述,铝在 δ 相中的溶解度约为 11%(原子)。如图 7.5 所示,在约 250℃ 以下,铈在钷中的溶解度范围为 17%(原子)到大约 5%(原子)。铈的溶解度约为 5%(原子)。由 7-2.61 节可知,高温时铈的最大溶解度不到 4.4%(原子),在室温时的介稳定值小于 1.8%(原子)。根据 7-2.15 节的数据,镱的最大溶解度是 12.5%(原子),但在室温时小于 8%(原子)。铈原子的尺寸与钷很接近,它在 δ 相中的溶解度达到 70%(原子)。如图 7.27 所示,铈在钷的 γ 相中的溶解度约为 2-3%(原子),而在 β 相中约为 3%(原子)。对这两个合金相的腐蚀行为尚未作过研究。

除了上述的合金化元素以外,其它的稀有元素如钍、镤、钷、镧等可用来形成室温时介稳定的 δ 相固溶体合金。Gschneidner 等人^[19]的论文是关于稳定 δ 钷的一篇好资料。

遗憾的是,有关氧化物与二氧化钷之间的溶解度方面的可以利用的资料很少。Mullford 和 Ellinger^[25,26]曾经发现,在 $\text{PuO}_2 + \text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2 + \text{CeO}_2$ 及 $\text{PuO}_2 + \text{ThO}_2$ 系中存在着完全的固态互溶性。在缺乏更多资料的情况下,Waber 等人^[4]在考虑了若干氧化物的相图之后,提出了下面的规则:元素之间的阳离子半径差大于 $\pm 14\%$,它们的

氧化物就不可能形成宽阔的固溶体。已经证明这个规则对于预测氧化物在 PuO_2 中的溶解度是有用的。

根据上述规则, Al_2O_3 、 Ga_2O_3 及 ZnO 似乎不会与 PuO_2 形成连续固溶体。虽然 ZrO_2 和 HfO_2 处于边界情况, 但 Waber、Olson 和 Roof^[4] 在稀铈和稀铈钡合金样品上形成的氧化膜中发现了它们。从热力学上还不能对 ZnO 和 CeO_2 作出预测。

在 PuO_2 中, 低于 4 价的阳离子的离解会增加 PuO_2 中阴离子空位的浓度, 其结果会加强阴离子通过氧化物的扩散。在一个狭隘的 X 值 (小于金属与氧的比值) 范围内 (接近 $2-X$), 准自由电子和正孔穴的浓度都很低。尽管有适宜的扩散速度, 氧化物的低导电性也会大大地减小氧化速度。就是说, 为了生成 O^{2-} 离子就必须从金属表面把电子传输给氧 (至少用传导机构之一)。如果没有电子传导, 大的空间变化就会在一个或两个交界面上建立起来, 从而大大地减少进一步的反应。在这方面, 电子传输就比离子扩散更能控制氧化速度。

6-1.6 試驗方法

为了对本章以后各节列举的腐蚀数据得到较好的理解, 有必要简略地讨论一下所应用的试验方法。

由于早期对大多数铈腐蚀的研究是直接针对预防这个有价值的金属在储存过程中因变质而造成的损失进行的, 所以试验设计成与检验和操作时可能发生的实际情况相模拟。为此, 样品放在金属“烧杯”内, 并且暴露在潮湿空气中。为了控制试验条件, 选择了各种饱和盐溶液来保持固定温度范围内不变的相对湿度。这些溶液盛入干燥器底部, 装有样品的烧杯定期从干燥器中取出, 并让其冷却, 随即在微量天平上称量, 然后又返回干燥器中进一步储存。曾设想, 这种微小的振动和在不大的温度范围内加热和冷却, 都与坯料储存条件相似。

最初把很大的注意力放在制备干净的电抛光样品上, 可是后来发现, 要用这种方法制备一个满意的铈表面是困难的。不过这样的表面不能代表常见的、通常不抛光的铈样品的表面。因此, 在洛斯-阿拉莫斯进行的全部腐蚀试验都采用了机械抛光的样品。

对于更基本的研究, 则要把经过仔细抛光的样品放在真空系统中, 并在常压下测量样品的耗氧量。这种方法主要在高温时使用。由于通常的气体容量法的灵敏度比微量天平法的灵敏度差, 特别是气体压力高时更是这样, 所以有些研究者就利用热天平。因为螺旋式石英天平能够很容易地在真空系统内操作, 所以采用这种天平对于作小样品的微小重量变化的科学试验是值得注意的一种方法。

量度氧化或腐蚀程度的两种方法将在本章中常常提到。一种方法是以每平方厘米多少毫克来表示样品重量的增加。如果认为氧化产物是 PuO_2 , 则 1 毫克/厘米² 相当于在 α 铈中 3.77 微米的贯穿深度; 对于 δ 相稳定合金的相应数字 (取决于合金密度) 是 4.8—5.0 微米。第二种量度方法用每平方厘米的毫克分子耗氧量来表示。1 毫克分子/厘米² 耗氧量对 α 铈来说大约相当于 120 微米的贯穿深度; 对于 δ 铈则相当于 156 微米。在这些计算中, 假定样品的表面粗糙度非常小, 以致样品的真正面积就等于它的投影面积。

6—2 铈及其合金的低温氧化

铈在100℃或更低温度时的氧化,比在100℃以上时有更多的资料可用。在气体—金属反应方面的资料中的这种不寻常状态,可能是由于研究者对保存这种价值昂贵的金属的方法感兴趣,也可能是由于发现放射性污物的散布与形成疏松粘附的腐蚀产物有联系所致。Waber^[3]首先报导了添加铝和锆对减少大气腐蚀的效果,随后又被其它研究者所证实^[4,5]。这种效果在下面将更详细地加以讨论。

6—2.1 非合金铈的行为

与铀相似,铈容易被水蒸气腐蚀;但是假如有氧存在,腐蚀程度就不那么大。Raynor和Sackman^[2,7]最近提出,腐蚀反应属于阳极控制,就是说,腐蚀是受阳极过程的速度(如金属的离解或阴离子的到达)控制的。按照他们的观点,金属与水或水蒸气的反应是受一个粘附氧化物膜的形成和发展控制的。氧化物膜的这种封闭作用,减少了用以形成腐蚀产物的金属的面积。

(a) 形成的产物 电子衍射研究曾经揭示了在氧化过程初期形成产物的本质。与对铀更详细的研究结果相一致,抛光的铈金属样品在室温下保持在 4×10^{-4} 毫米汞柱的真空中,在一个半小时之内(抛光以后算起)发现形成了可测数量的 PuO_2 。如将在第三部份中所述的,列于表12.1中的 PuH_{2+x} 的晶格参数,与列在表12.7中的 PuO_{2-x} 的晶格参数相似。当以X表示的晶格缺陷浓度小时,两个化合物(PuH_{2+x} 和 PuO_{2-x})都具有萤石型的晶格。基于这样一些理由,不可能认为铈在真空中也如铀在真空中观察到的那样会形成氢化物^[2,8]。铈形成氢化物的反应在热力学上是可能的,形成氢化物的趋向应当随湿气含量的增高而增加。然而,长时间暴露之后,铈的氧化产物可能是一个水合氧化物。不过很难确定这种产物是否是氢氧化物与氧化物的混合物,或者是被吸收的而结合松散的附加水份。

Sackman^[5]观察到,α相铈样品氧化增重完全时,相当于分子式 $\text{PuO}_{2.1}$ 或 $\text{PuO}_2 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ 。虽然Sackman^[5]提到了形成铈的较高氧化物的可能性,但是Holley等人^[2,3]和Chikalla等人^[2,4]的工作没有提供形成 PuO_{2+x} 的证据。增重超出了 PuO_2 化学计量成分的原因可能是吸收了湿气的缘故。

Waber^[3]已研究了在铀和铈腐蚀产物中出现氢氧化物的可能性。几个样品在75℃和50%相对湿度的空气中达到完全氧化后,发现最后重量超过了假定全部原始样品都已转变成 PuO_2 的计算重量,平均重量超过1.15%。Sackman假定,腐蚀产物可以用 $\text{PuO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 来表示。Waber等人^[4]发现5个样品的X的平均值是0.165,它比Sackman^[5]报导的值(0.10)大得多。

Sackman^[6]研究了氧化产物的松密度与其超过 PuO_2 化学计量的重量之间的关系,这个关系支持了他本人的论点,即部分偏差是吸收湿气所致。他指出,Waber等人^[4]

试验用的样品不干燥。Sackman测量了干燥氧化物随后暴露于水蒸气中的湿气增量^[6]。他发现的X值(平均0.14)其实与Waber发现的X值(0.165)比较一致。可以指出, 硅胶或活性氧化铝的大气吸湿性, 能帮助我们恰当地理解钪水合氧化物的大气吸湿性。但试验证据还不能辨别超出的重量是代表氢氧化物和氧化物的混合物, 还是只代表吸收的水份。

(b) **非合金钪的大气腐蚀** 在1945年Kolodney最早进行了有关钪大气腐蚀的研究。其结果^[29]摘录在表6.1中。这些数据表明, 增加湿度对加剧腐蚀作用要比增加温度大得多。Kolodney曾说明, 用小样品在室温下进行的试验不代表大块金属的特性, 因为大块钪的自然使温度升高到室温以上。如果钪与周围环境热交换不良, 或者在真空中, 这种腐蚀作用就会增加。

表6.1 温度和湿度对非合金钪腐蚀影响的比较^[29]

试验温度, °C	相对湿度, %	经历时间, 小时	增重, 毫克/厘米 ²
25	40	900	0.01-0.07
	100	900	6.5
50	7	200	0.6
	7	900	4.3
65	0	200	0.015
	5	200	1.0

Sackman^[5]和Waber等人^[2,3]已对湿气的作用作了进一步试验。图6.1和图6.2的典型曲线说明, 当相对湿度增高时, 氧化程度增加。如图6.3所示, 在95°C时的特性也一样。此外, Sackman^[5]还观察到, 钪的变质因金属严重破裂成碎片而加剧。图6.3中的曲线, 因数据的重复性不太好, 只好表示出重量增加的范围。在洛斯-阿拉莫斯得出的复查数据没有说明试验过程中样品有任何破裂。在英国原子武器科学研究中心进行的试验表明, 样品之间的氧化行为有很大差别, 这说明有些变数没有控制。Sackman^[30]认为, 提高金属纯度和增加金属中形成微裂纹趋势的任何因素, 都导致腐蚀速度的波动变大和使样品破裂; 因为被暴露的受腐蚀表面积迅速而又无规律地增大, 所以腐蚀急剧地加快。显然, 金属破裂成碎片

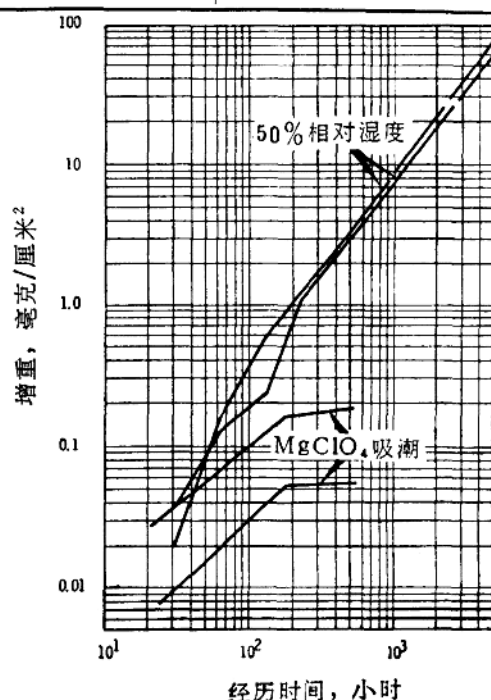


图6.1 非合金钪在55°C时, 在潮湿空气和干燥空气中的腐蚀^[2]

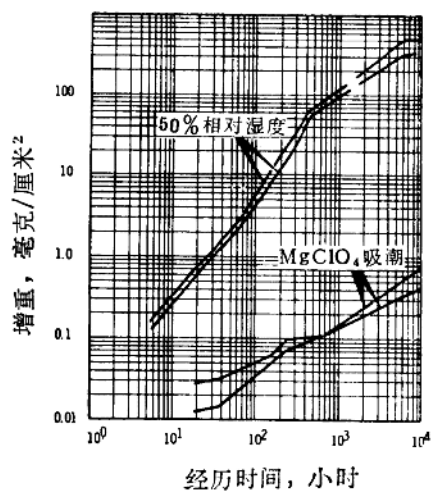


图6.2 非合金钪在75℃时潮湿空气和干燥空气中的腐蚀^[2]

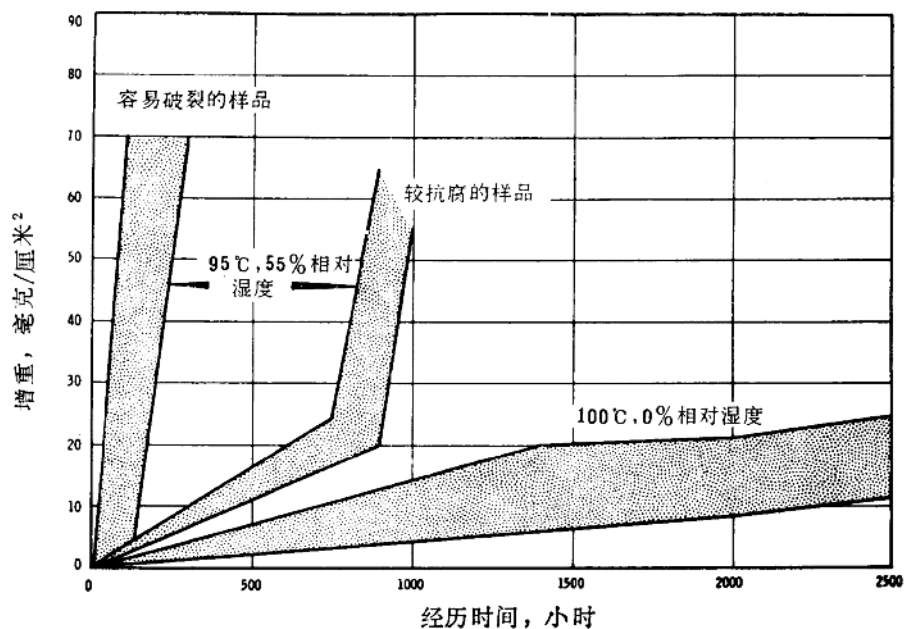


图6.3 暴露在热的潮湿空气中的非合金钪样品的腐蚀和破裂的加速^[6]

的趋势随空气中湿度的升高而增加。在 95% 相对湿度条件下得到的数据(该数据没有画在图 6.3 中)表明,甚至比较抗腐蚀的样品都位于图的左边区域内;就是说,在试验开始的 100 小时过程中样品就破裂了。

Sackman^[6] 提出了腐蚀量与相对湿度的密切依赖关系,如图 6.4 所示。这样的 S 型曲线可以根据表面吸附气体量的 Brunauer-Emmett-Teller 理论*来预测。

Waber^[31] 在研究铀受潮湿空气腐蚀时,也曾经观察到这种 S 型曲线。这就说明,腐蚀速度大致与样品表面吸附的水蒸气量成正比。但是,这种关系还没有完整地建立起来。

Raynor^[32] 介绍了一个事实: 一个一公斤的铀坯, 在一个充氩的涂漆的金属罐中[‡] 储存了 1-2 个月, 结果在铀坯上形成了多达 50 克的氧化物, 但是在使用了干燥剂后, 腐蚀量就减少了。他推荐用分子筛[†] 作干燥剂。分子筛要比许多其它市售的干燥剂, 每克可吸收更多的水和更多地降低平衡蒸气压。几种干燥剂的有代表性的数据列在表 6.2 中。Raynor^[32] 举例说明, 当以大量的分子筛添加到充氩的漆罐中并在罐内储存六周之后, 在铀的表面上只观察到干涉色。而在同样的储存条件下但不用分子筛, 则预料会形成大约 30 克的黄色氧化物。把金属储存在空气中, 而不储存在氩气中, 腐蚀作用可以部分地减少。Raynor 指出, 在潮湿空气中, 分子筛也是很有效的。

(c) **氧对水蒸气腐蚀作用的影响** 有关铀腐蚀的一般观察和各种试验已经证明在腐蚀性气体中的或溶解在腐蚀性液体中的氧, 能显著地减小水蒸气的腐蚀作用^[20, 31, 33]。预料铀也有同样的性质。一个早已证实了的试验结果示于图 6.5 中^[34]。两个试样

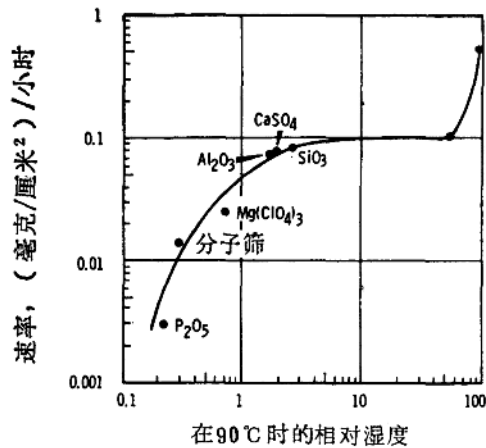


图 6.4 腐蚀量与相对湿度的关系^[30]

表 6.2 几种干燥剂脱水量的比较^[32]

度 量	硅 胶	活性氧化铝	分子筛
平衡露点, °C	-30	-60	< -78
脱 水 量, %	5	3	18

* 有趣地指出, 相对湿度与 B.E.T. 理论中命名的相对凝聚压力在数量上相等

‡ 这样严重的腐蚀说明可能有氧和湿气通过不良密封进入容器(如果容器密封良好的话, 罐中原先可能存有几克水)

† 具有沸石结构的钠或钙的铝酸盐结晶

都在75℃、大约50%相对湿度的气体中暴露同样的时间，一个样品的暴露气体是空气，另一个样品是氩气。在潮湿惰性气体中的氧化程度比在潮湿空气中的大60倍左右。暴露在潮湿空气中的样品只呈现干涉色，但暴露在潮湿氩气中的另一个样品上却形成了大片的黑色氧化物，这些氧化物已从样品上脱落下来。

虽然试验已确切地对氧起减缓腐蚀作用的观点提供了定性的支持，但很遗憾，可供利用的定量资料却很少。Barlow、Raynor和Sackman^[35]最近发表了下述数据：在空气中，非合金钎的平均腐蚀速度是0.024（毫克/厘米²）/天，即2.4 MDD（表示腐蚀数据的惯用单位）；而在氩气中是11 MDD。两次试验都是在95%的相对湿度下进行的，空气中的试验在30℃进行，氩气中的试验在23℃进行，试验时间持续了一个月。此外，援引在6-2.2节中的有关合金添加剂的效果的数据，也补充了氧减少水蒸气腐蚀作用的这一结论。

Raynor和Sackman^[27]曾经比较了在空气和氩气中25℃时水蒸气腐蚀的线速率。这些速率数据是从增长曲线的后期直线部分，亦即刚与原来线性发生偏离以后的直线部分求得的。试验时间一般都超过1800小时。有关数据列于表6.3中。在氩气中，腐蚀速度明显地高；但是在25℃完全干燥的空气中的腐蚀速度却小到不能测量的程度。这就说明，湿气（而不是氧气）是腐蚀剂。

Thompson^[16]用一个灵敏的天平测量了钎试样在85℃时两种等级的氧气中的氧化速度，其结果示于图6.6中。由图可见，增加氧气中的湿气含量，会导致腐蚀作用的增加，但影响不十分大。

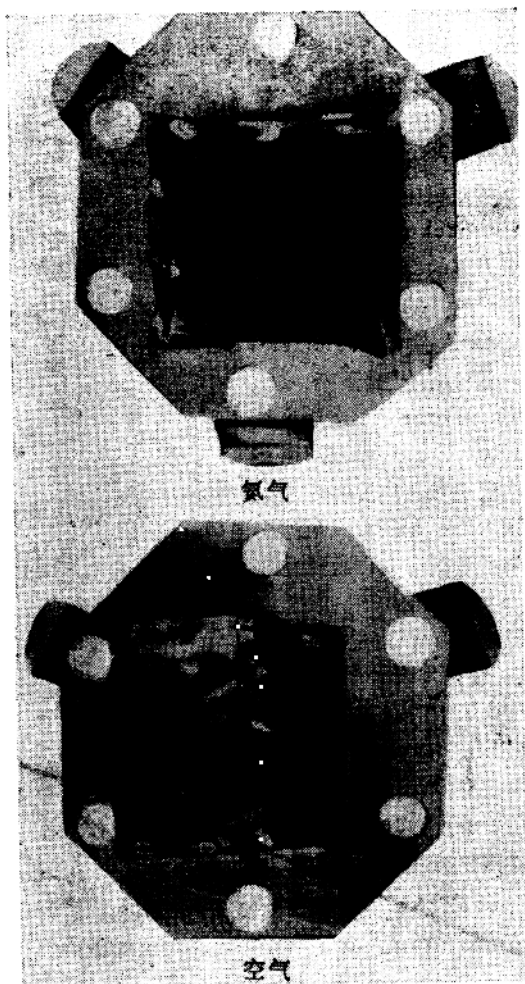


图6.5 Pu-Ga合金在潮湿空气和潮湿氩气中腐蚀的比较。在潮湿空气中的样品呈现干涉色，而暴露在潮湿氩气中的样品形成可以从样品表面剥落下来的黑色氧化物小片。两种气体的相对湿度都是50%，样品都是在75℃暴露26小时^[34]

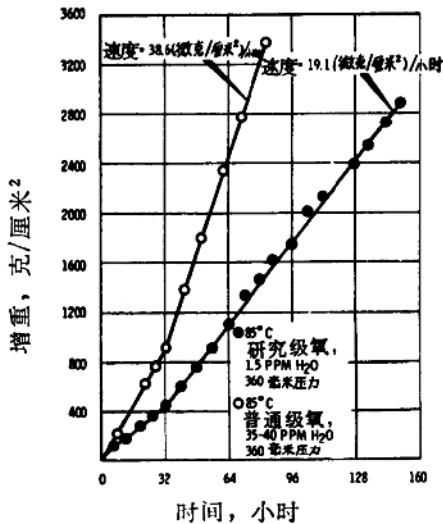
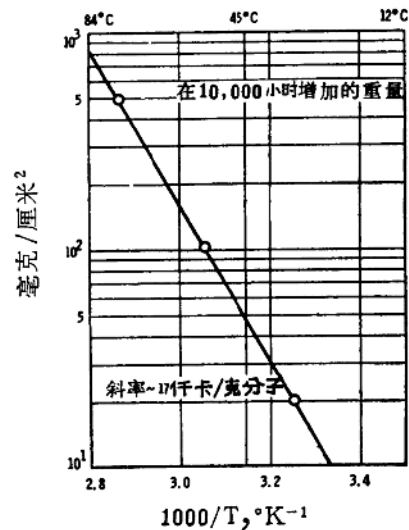
表6.3 钎在25℃时,在潮湿空气和潮湿氩气中腐蚀线速度的比较^[27]

铸件号	相对湿度 %	线速度, (毫克/厘米 ²)/小时*		速率比值
		在氩气中	在空气中	
92	95	0.0071	0.00028	25.4
106	95	0.0040	0.00096	4.2
108	95	0.0062	0.00029	21.4
119	95	0.0043	0.00087	5.5
119a†	95	0.0087	0.00065	13.4

* 从每个铸件截取样品作2次或3次试验的平均值

† 119号样品电抛光后再试验

(d) **温度的影响** 因为钎的行为反复无常,所以要得到重复性好的数据是困难的。但是长时间地(如10000小时,即大约14个月)暴露在潮湿空气中,就可以克服由于样品的制备等原因所造成的大多数差别。图6.7是以10000小时以后的增重对绝对湿度的倒数绘出的Arrhenius图,它表示出氧化增重与温度的依赖关系。由图可见,腐蚀量由35℃时的30毫克/厘米²增加到75℃时的450毫克/厘米²。根据观察,如果样品不发生严重破裂,在潮湿空气中的腐蚀速度是一个常数,即遵守线性规律。所以,可以用总增重作为反应速度常数的一种度量。

图6.6 非合金钎在85℃时,在两种氧中氧化速度的比较^[18]图6.7 暴露在潮湿空气中的钎样品的线性反应速度常数与温度的关系(温度范围是35-75℃)^[2]

增重与温度的依赖关系也可由激活能反映出来。根据氧化增长曲线的斜率,得出钎的

激活能大约为17仟卡/克分子。这个值实际上比铀的低, 铀的激活能是28仟卡/克分子。

6-2.2 合金化对大气腐蚀的影响

大多数铈合金添加剂能起防腐作用, 并有减少铈金属破碎成小片的趋向。但是, 曾经发现少数三元合金在接近室温的潮湿空气中会着火。

(a) **形成的产物** Waber、Olson和Roof^[4]已报导了用X射线衍射方法研究氧化产物的结果。 PuO_2 是被测出的铈的唯一氧化物。虽然添加锆和钪比添加铝对提高铈的抗腐蚀效果要小, 但曾经在腐蚀产物的薄膜中观察到 ZrO_2 和 HfO_2 , 而用X射线衍射方法却没有发现 Al_2O_3 的行迹。由于加入铈和钪只起较小的防腐作用, 因此, 用X射线衍射方法没有测出 ZnO 、 CeO_2 或 Ce_2O_3 是不奇怪的。似乎有理由推断, ZrO_2 和 HfO_2 能使锆和钪抗氧化, 并能阻止氧扩散。它们在腐蚀过程中不完全覆盖金属表面, 而只是犹如被 PuO_2 包围着的孤岛一样靠近金属存在着。从铝起极好的抗腐蚀作用来看, 似乎在金属表面上存在着 Al_2O_3 薄膜。不过, Al_2O_3 结晶体只能用电子衍射方法来测定。如果 Al_2O_3 是无定形的话, 则只能用间接的方法测定。在被腐蚀了的铝基合金上, 普遍发现有无定形的 Al_2O_3 。

对一种铈-铈合金进行了电子衍射研究, 研究的方法与Waber等人^[3,4]研究非合金铈采用的方法相同。把抛光的合金样品放置在真空中, 在 5×10^{-4} 毫米汞柱压力下暴露一个小时后, 在样品表面上探测出有 Ga_2O_3 存在。在这样的压力下暴露两天之后, Ga_2O_3 和 PuO_2 膜的厚度还不足以使 δ 合金表面模糊不清。研究证明, PuO_2 膜有一个以其(220)面与样品表面平行的择优取向。在非合金铈和铈样品上, 也发现过这种织构。

从一个严重氧化的合金样品上取下来的氧化物的化学分析结果表明, 氧化物中的铈含量不高^[3,4], 就是说, 氧化物中铈与铈的比值比原来样品中的比值低。根据这个分析结果可以推断, 铈起的保护作用属于两种类型之一: 在表面上形成一个类似于 Al_2O_3 的不连续的保护氧化物; 或在残留金属中有一些铈富集。但是, 在富集被证实(例如, 用X射线方法研究各种成分合金的氧化样品中残留金属的晶格参数的变化)之前, 只能把这种解释作为一个假说来看待。对名义成分为3、6、9及12%(原子)Ga的样品, 用类似于Waber、Olson和Roof^[4]研究 δ 相合金的方法进行表面处理^[3,4]。经过机械抛光的含3%(原子)Ga的合金含有一些 α 相, 这就说明, 合金在研磨过程中发生了相变。从电抛光的样品中没有测出 α 相的事实, 证实了这种相变趋势。含12%(原子)Ga的合金在电抛光之后含有少量 Pu_3Ga 相。这4种铈含量的样品在75℃、50%相对湿度的空气中暴露1000小时以后, 对样品拍摄了X射线衍射图。在含3、6和9%(原子)Ga的样品中, PuO_2 是主要组份; 但在含12%(原子)Ga的样品中 PuO_2 则是最少的组份。在每个样品中, 除 PuO_2 外, 铈是被发现的唯一的另一个组份。然而, 要精确地确定金属相的晶格参数, 衍射图还不是最理想的。

(b) **δ 相合金的大气腐蚀** 为了对腐蚀起有效的防护作用, 要求合金化元素必须均匀分布在合金中。溶解合金化元素能力最大的同素异晶体是面心立方的 δ 相。鉴于 δ 相合金有优越的成型性能, 所以对 δ 相合金的腐蚀研究受到了重视。对于具有 α

和 β 相的复相合金,当前还没有进行广泛的研究。虽然单斜结构的 β 相能被铈、钛和锆保持到室温,但是还没有研究过这些合金的腐蚀性能,也没有对含大量铈的 α 相合金做过这方面的工作。

镓象铝一样,能对铈起良好的防腐作用^[34]。例如,一个含3.5%(原子)Ga的箔片样品暴露在实验室的空气中,在27000小时的试验过程中定期测量其增重;此外,还连续观察了两年半,在这个时期中样品没有发生显著的变质。另一个含6%(原子)Ga的箔片样品暴露在实验室的空气中,在18000小时过程中定期称重;在附带进行的6年的连续观察中,也没有发现样品有明显的变质^[34]。

为了简化数据起见,用优值比来比较合金添加剂的防腐效果是很方便的。对于任何一个固定的暴露条件和试验时间,优质比定义为:

$$\text{优值比} = \frac{\text{非合金铈的增重}}{\text{合金的增重}}$$

如果合金的腐蚀速度对时间的依赖关系与非合金不一样,则优值比将随时间而变化。常常发现优值比随时间而增加。举例来说,如果非合金铈有破裂趋向或遭受其它形式的加速腐蚀,而合金则没有,那么,优值比的提高就反映了合金化元素所起的抗腐蚀作用。

Waber^[3,36]总结了许多早期的主要资料,这些资料的数据示于图6.8中。由图可见,高纯铈曲线的斜率大致为1,如6

-2.1(d)节所述,这说明非合金铈的腐蚀服从近似的直线增长规律。相反,两个锆合金曲线的斜率大约为0.5,这就表明这些合金服从近似的抛物线增长规律,即腐蚀速度随时间而减小。列举在表6.4中的有代表性的数据证实了优值比随暴露时间而增高的规律。一个含3.5%(原子)Ga的合金,在同样的暴露条件下,优值比由300小时的8增至8730小时的40。优值比往往波动很大,

表6.4 优值比随时间而增加(数据是从暴露在35℃、20%相对湿度中的 δ 相合金得出的)^[3]

合金成份 (%) (原子)	优 值 比		
	900小时	4300小时	8730小时
7.5 Zr	22	150	225
10 Zr	22	130	200
8 Zr	20	42	50

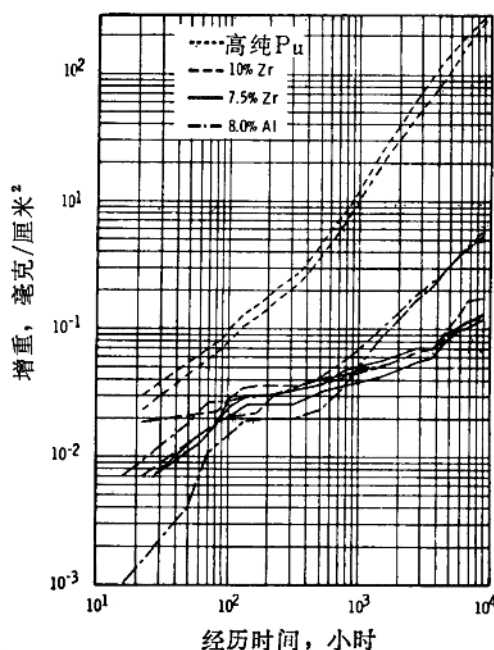


图6.8 添加铝、锆对减缓 δ 相合金腐蚀的效果的比较(暴露在35℃、20%相对湿度的空气中)^[36]

这是因为其数值密切地与非合金钎反复无常的性质有关。以钎所起的防腐作用为例, 在 55°C 、50% 相对湿度的空气下进行的一次试验中, 两个以 α 相为主体的样品分别增重 68 和 85 毫克/厘米², 这些增重相应于在 5600 小时的优值比为 140 和 170。而含 10% (原子) Zr 合金的增重只有 0.5 毫克/厘米²。然而, 一个含 7.5% (原子) Zr 合金的优值比 (暴露于 75°C 、50% 相对湿度的空气中) 却从 250 小时的 33 显著地降低到 9000 小时的 7.6。就是说, 当温度升高时, 钎的防腐蚀效果减小了。

一些低钎含量的合金在 75°C 、潮湿空气中的短期试验结果列于表 6.5 中⁽³⁴⁾。非合金样品仅 5.5 小时就开始呈现出粉末状的绿色氧化物, 而含 0.7、2.1 和 3.5% (原子) Ga 的合金则分别在 25、40 和 250 小时以后才呈现粉末状绿色氧化物。为了比较起见, 将一个含 3% (原子) Zr 的合金也包括在表 6.5 中, 它在 100 小时以后才显现出疏松的氧化物。在疏松的氧化物出现以后, 每个样品的氧化曲线就由抛物线变成了直线 (即加速)。这些合金的增长曲线表示在图 6.9 中。由图可见, 含 3.5% (原子) Ga 的合金直至 10000 小时仍继续遵守近似的抛物线增长规律。在 55°C 时的一个类似的试验结果表示在图 6.10 中。

Waber⁽³⁾ 报导了添加少量铝或钍组成的二元钎合金的优值比 (表 6.6)。这些样品的试验条件是暴露在 50% 相对湿度的空气中约 15 个月。Sackman⁽⁵⁾ 也报导了类似的优值比, 他的数据列于表 6.7 中。

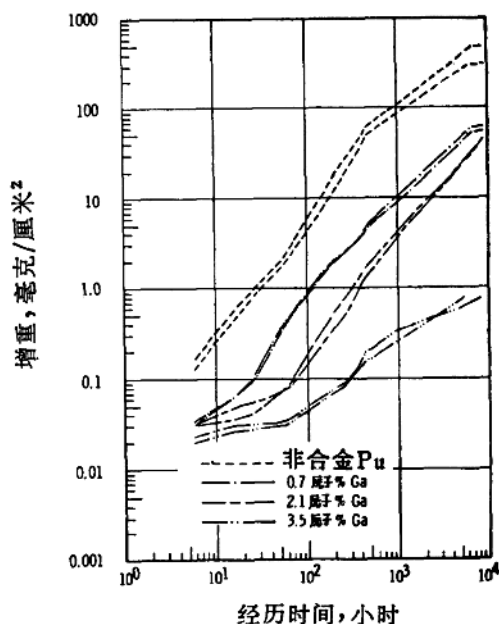


图 6.9 增加钎含量对暴露在 75°C 、50% 相对湿度空气中的合金的优值比和动力学行为的影响⁽³⁴⁾

表 6.5 钎含量对优值比的影响 (δ 合金暴露在 75°C 、50% 相对湿度的空气中, 暴露时间为 250 小时)⁽⁴³⁾

合金成份 %(原子)	优 值 比*	
0.7 Ga	9.0,	9.1
2.1 Ga	31,	46
3.5 Ga	250,	270
3.0 Zr	32,	34

* 两个值是用两个试样得到的数据

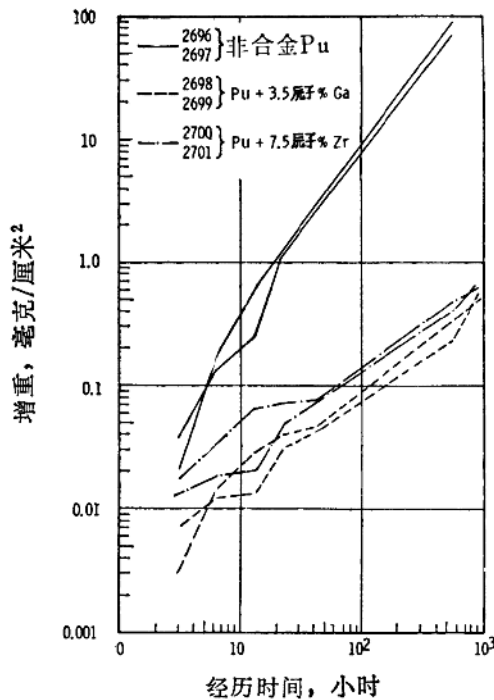


图6.10
加钆合金和加镓合金在
55℃、50%相对湿度的
空气中的抗腐蚀效果的
比较^[84]

表6.6 添加少量铝和钍的合金的优值比^[8]

合金成分, %(原子)	在55℃试验10800小时	在75℃试验10750小时
3.5 Al	21	17.5
3.5 Th	1.03	3.1

注: 样品暴露在50%相对湿度的空气中

表6.7 成分为3.5%(原子)Al的δ相合金在不同暴露条件下得出的
优值比^[8]

温 度 ℃	相对湿度 %	优 值 比					
		12小时	24小时	50小时	250小时	500小时	1000小时
30	95	—	—	—	13	13	8
90	55	50	100	120	—	—	—
90	95	130	—	—	—	—	—
100	0	—	—	—	20	12	6

Waber、Olson和Roof^[2]对 δ 相合金的腐蚀性能作了充分的研究,其试验条件是将样品在75℃下暴露于潮湿空气中,结果摘录在表6.8中。表中含锌较高的合金可能有两个相($\delta + \text{PuZn}_2$),因为锌在 δ 相中的最大溶解度只有4.4%(原子)(参看7-2.61节)。根据7-2.10节中的图7.5,虽然 δ 相在室温时溶解5至~17%(原子)的铈,但这里研究的两个铈合金在抛光之后却发现少量 α 相。因此,铈合金和铈合金低的优值比可能与两相性质有关。表6.8中的其它合金已由X射线衍射方法证明完全是单相 δ 合金。

表6.8 各种 δ 相合金的优值比^[4]

合金成分 %(原子)	优 值 比*		合金成分 %(原子)	优 值 比*	
	500小时	1000小时		500小时	1000小时
9 Al	430	670	6 Zn	39	122
12 Al	390	590	9 Zn	23	80
9 Ce	2.7	2.2	12 Zn	33	62
12 Ce	5.6	2.7	4.3 Zr	1.2	0.6
9 Hf	24	44	6.0 Zr	1.1	—
12 Hf	29	53*	8.9 Zr	17	7.4

* 双值的平均值,准确至两位数

从这些数据可以得出一个结论,即如果铝和铈的加入量足够多,则其抗腐蚀效果很大,而铈的效果很小。关于铈的效果进一步示于图6.11中。含大量铈的合金抗腐蚀的希望不大,因为纯铈本身对潮湿空气的抗腐蚀能力就很低。任何一个合金化元素的抗腐蚀效果,取决于纯合金化元素形成的氧化膜的长期抗腐蚀能力,或者说取决于合金化元素本身原有的钝性。

以增重表示的铝、铈和铈所起的防腐作用分别示于图6.12、6.13和6.14中。在这里,没有必要对这些图进行精确详细的介绍。铝和铈曲线的平均斜率较低,这表明,对于长期储存过程来说,添加铝和铈的相对优值比,要比添加铈或添加Waber、Olson和Roof^[4]研究过的其它任何合金化元素的优值比提高的更多。

(c) **湿度的影响** 只有少量的直接与湿度影响有关的资料可供利用。在图6.14和6.15中比较了非合金铈和含7.5%(原子)Zr合金的氧化性质。低铈合金与非合金铈的比较示于图6.16中。由图可见,如果铈暴露于干燥空气中,添加铈或铈的防腐作用就不大。

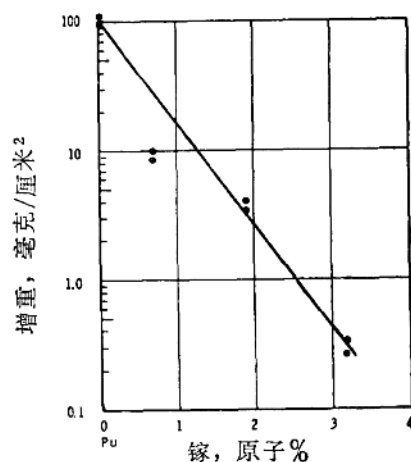


图6.11 合金化元素铈对在75℃下暴露于潮湿空气中的铈的抗腐蚀效果的改善