

CNIC-01383
SMI-0016

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

金属铀表面含氧碳化物的组成与性质

THE COMPOSITION AND CHARACTER OF
OXYCARBIDE PHASE ON URANIUM METAL

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告. CNIC-01383, SMI-0016: 金属铀表面含氧
碳化物的组成与性质 / 刘柯钊等著. —北京: 原子能出版社,
1999. 8

ISBN 7-5022-2042-9

I. 中… II. 刘… III. 核技术-中国-研究报告 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 45847 号

原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼利

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16 • 印张 1/2 • 字数 16 千字

1999 年 9 月北京第一版 • 1999 年 9 月北京第一次印刷

印数: 1—200

定价: 5.00 元



刘柯钊：四川材料与工艺研究所高级工程师，1990年毕业于浙江大学材料科学与工程系。

LIU Kezhao: Senior engineer of Sichuan Material and Technology Institute. Graduated from Material Science and Engineering Department of Zhejiang University in 1990.

金属铀表面含氧碳化物的组成与性质

刘柯钊 赖新春 俞 勇 倪然夫

(四川材料与工艺研究所, 成都, 610007)

摘 要

金属铀的表面极活泼, 易氧化腐蚀。为降低金属铀表面的活性, 人们曾尝试采用真空热氧化的办法在其表面形成所谓的一氧化铀。应用 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 和俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 研究了金属铀真空热氧化膜及其在大气中腐蚀的产物。分析结果得到金属铀真空热氧化膜主要含有二氧化铀 (UO_2) 和含氧碳化铀相 ($\text{UC}_x\text{O}_{1-x}$)。采用 AES 相对灵敏度因子法计算出 $\text{UC}_x\text{O}_{1-x}$ 相组成近似为 $\text{UC}_{0.41\pm0.04}\text{O}_{0.62\pm0.01}$ 。真空热氧化膜中的含氧碳化铀相在大气中会继续氧化腐蚀并产生二氧化铀和非束缚态碳。讨论了表面含氧碳化铀相对金属铀腐蚀性能的影响, 认为表面含氧碳化铀相的存在是延缓金属铀在大气气氛中腐蚀的关键因数。

The Composition and Character of Oxycarbide Phase on Uranium Metal

(In Chinese)

LIU Kezhao LAI Xinchun YU Yong NI Ranfu

(Sichuan Materials and Technology Institute, Sichuan, 610007)

ABSTRACT

The oxide layer of uranium metal formed by vacuum heating were examined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES). XPS results indicated that the air-exposed surface of the oxide layer were mainly consisted of UO_2 and free carbon. After the air-exposed surface were removed by low energy argon ion sputtering, C1s spectra shifted from 284.8 eV to 281.8 eV, indicating the existence of carbide phase. AES results of C (KVV) Auger transitions confirmed this result. Resolved and fitted using a combination of Gaussian and Lorentzian peak shape, $\text{U4f}_{7/2}$ spectra showed that three uranium chemical states existed in the layer, there were uranium dioxide, uranium carbide (or oxycarbide, $\text{UC}_x\text{O}_{1-x}$) and uranium metal phase. Calculated the AES data by relatively sensitive factor, the composition of oxycarbide was given as $\text{UC}_{0.41\pm0.04}\text{O}_{0.62\pm0.01}$.

前言

金属铀的化学性质很活泼, 极易氧化腐蚀。为理解金属铀的氧化腐蚀机理并寻求延缓金属铀在大气中的腐蚀, 人们已开展了较系统的研究工作。已有的研究结果显示, 甚至通常认为具有较强还原作用的一氧化碳气体也能在高温条件下使金属铀氧化生成二氧化铀和碳化铀等腐蚀产物^[1]。金属铀与氧气、水汽、二氧化碳和一氧化碳的化学腐蚀, 特别是其表面化学腐蚀的初始阶段的化学反应进程及其机理尤为引人注目。金属铀在空气中的反应机理经大量、系统的动力学和表面科学研究, 已经取得了较为统一的认识^[1], 其动力学行为可描述为“抛物线-直线”型。在相同温度条件下, 湿度的增加使得腐蚀速度加快, 氧气的存在可延缓铀-水汽反应的进行。

按传统的金属气体氧化机理, 氧化过程大致可描述为: 气体在金属表面吸附、解离→气体分子解离的粒子与金属发生化学反应产生氧化物膜→气体分子在氧化物膜表面继续解离的粒子以离子形式扩散通过氧化膜→扩散离子在氧化物/金属界面与金属发生化学反应, 氧化膜随反应进行而增厚。因此, 防腐蚀技术途径可能存在以下三种途径: (i) 隔绝气体与金属表面的直接接触, 如在金属表面的各种耐腐蚀涂、镀层; (ii) 改变金属材料本身或表面的抗腐蚀性能, 如金属的合金化、表面合金化或淬火; (iii) 改变气体分子在金属表面的吸附、解离性质, 如通过预吸附以降低金属表面的活性。人们曾尝试在一定真空条件下可控制地在铀表面形成一氧化铀的保护膜, 以达到降低表面活性、阻隔大气与金属铀的作用。实验结果表明, 金属铀表面形成的真空热氧化膜具有一定抗水汽腐蚀的能力。W.P. Eliss 应用 AES 研究金属铀在 600 °C 真空条件下加热 10 min 后表面形成的氧化物。经相对灵敏度计算得到, 真空热处理的金属铀表面形成的是碳氧化铀 (UC_xO_y , $x \approx y \approx 1$)^[20]。D.T. Larson 和 M. Haschke^[21]曾应用 XPS 和 AES 研究表面覆盖氧化物的金属铀在真空中经 500 °C 热处理后形成的表面产物, 实验结果得到表面氧化物是含氧碳化铀 (PuO_xC_y , $x + y \sim 1$), 计算的化学配比为 $PuO_{0.7 \pm 0.1}C_{0.4 \pm 0.1}$ 或 $PuO_{0.6 \pm 0.1}C_{0.5 \pm 0.2}$ 。金属铀的氧化动力学研究发现, 在温度范围为 300 °C 至 625 °C, 氧化速率 ω 的对数—— $\ln \omega$ 与温度 T 的倒数—— $1/T$ 之间符合线性关系。但当温度在 450 °C 附近时, $\ln \omega$ 不随温度变化, 基本保持一常数 (约 0.84)。这个现象被解释为金属铀表面氧化物性质发生了变化, 即由高度多孔的无保护作用的氧化层变为更致密的氧化层。氧化物的组成被认为是较高温度下形成含氧量比 UO_2 高的氧化物, 但在当时条件下从未测出 U_3O_8 或更高的氧化物^[2]。真空表面分析技术的发展, 使得对表面元素组成及所处化学状态的分析成为可能。应用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱分析金属铀真空热氧化膜及其在大气中的腐蚀产物, 研究氧化膜组成与氧化行为的关系, 将有助于探索延缓非合金铀氧化腐蚀机理。

1 实验

1.1 样品制备

实验采用厚度为 3 mm, 直径为 12 mm 的贫铀圆片状试样。样品中的金属杂质总含量小于 200×10^{-6} , 主要非金属杂质碳的含量为 $300 \sim 400 \times 10^{-6}$ (如表 1)。样品经三氯乙烯浸泡 5 分钟去油, 在硝酸溶液中蚀刻表面氧化膜, 得到银白色金属表面, 经自来水、

蒸馏水、最后无水乙醇清洗后自然风干。然后, 样品在本底真空 1.3×10^{-3} Pa 条件下充入微量氧气 (纯度 $> 99.99\%$, 氧分压 $< 0.6 \times 10^{-3}$ Pa), 并加热至 450°C 保温 1 h, 得到银白色表面。样品在 95°C , 100% RH 条件下贮存约 15 天得到暗古铜色表面, 然后在室温条件下放于干燥器中 (RH $< 70\%$) 经长时间 (十年以上) 贮存, 表面保持古铜色并有少量氧化物粉末。将此贮存样送入 XPS 或 AES 的分析真空室作表面分析。

表 1 铀试样中微量元素的化学成分

元素	C	N	Si	Cu	B	Fe	Al	Mn	Ni
含量/ $\times 10^{-6}$	300~400	20~40	<17	<25	<0.2	90~120	42~60	13~15	<20

1.2 表面分析系统

本实验用 PHI-5600 型 XPS 分析系统获取样品 U4f、O1s 和 C1s 峰电子轨道结合能以分析各元素的化学状态。分析真空室本底真空优于 1×10^{-7} Pa。X 射线光源为 Mg/Al 双阳极, 发射电压为 15 kV, 靶功率为 300 W。XPS 光电子能谱的获取均采用 $\text{MgK}\alpha$ (能量为 1253.6 eV) X 射线光源。能量分析器为半球能量分析器, 采用 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光电子峰 (结合能为 368.2 eV) 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 光电子峰 (结合能为 923.6 eV) 标定半球能量分析器。采用脉冲计数模式, 在通能为 58.7 eV 时, $\text{Ag}3d_{5/2}$ 峰的半高宽为 1.0 eV (FWHM)。采用氦离子枪超高真空原位溅射以去除表面污染层或进行元素深度剖析。氦离子枪溅射时, 离子束能量为 4 kV, 束流约为 $6 \mu\text{A}$, 扫描面积为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。俄歇电子能谱的获取采用 PHI-650 型扫描俄歇电子探针 (SAM), 其电子枪发射电子束的能量为 3 keV, 束流为 100 nA。电子枪激发的俄歇电子经双通道筒镜分析器 (CMA) 分析。所有 XPS 和 AES 数据均在室温下获得。

2 实验结果与讨论

2.1 原始表面 (As Received) 的 XPS / AES 谱

样品送入分析真空室后不进行 Ar^+ 离子溅射蚀刻, 得到金属铀真空热氧化膜原始表面的 XPS 能谱如图 1 所示。0~1000 eV 电子轨道结合能范围内的 XPS 能谱显示, 表面

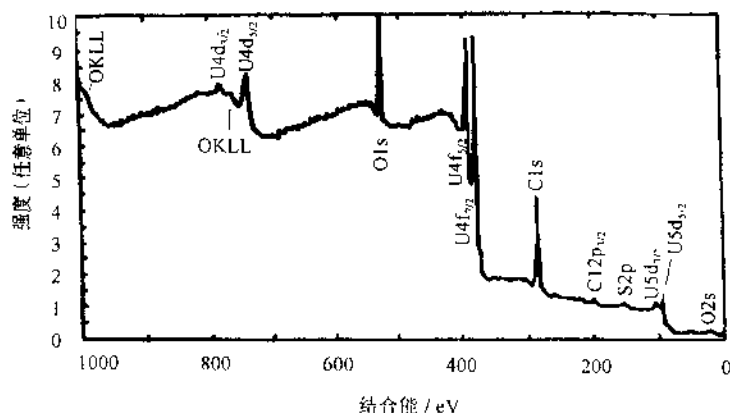


图 1 金属铀真空热氧化膜原始表面的 XPS 能谱图

主要有 U、O、C、S 和 Cl 等元素。U 元素的光电子峰有 $4d_{3/2}$ (982.4 eV), $4d_{5/2}$ (741.6 eV), $4f_{5/2}$ (392.8 eV), $4f_{7/2}$ (381.6 eV), $U5d_{3/2}$ (104.8 eV) 和 $U5d_{5/2}$ (97.6 eV) 等, 铀元素以氧化状态存于表面, 表面氧化物为超化学计量的二氧化铀 UO_{2+x} 。O 元素 1s 峰和 C 元素 1s 峰结合能分别为 532 eV 和 284.8 eV。而 O1s 和 C1s 光电峰的半高宽分别为 4.1 eV 和 3.0 eV, 表明有多种化学状态的 O 和 C 元素存在。

图 2 分别为 O1s 和 C1s 区域窄能量扫描的 XPS 谱。C1s 谱表明存在结合能分别为 284.4 eV 和 288.4 eV 两个峰。前者代表非束缚碳 (Free Carbon) 或称为“石墨碳”碳元素的峰, 后者为类似氢醌或对苯二酚的有机物中碳元素的峰^[3], 为表面污染物。O1s 峰形更为复杂, 为更好地释译谱峰, 采用 Gaussian-Lorentzian 峰形对 O1s 峰进行拟合^[4], 图中曲线 5 为原始谱, 曲线 1 为拟合谱, 而曲线谱 2、3 和 4 分别为拟合谱的组元曲线。各组元曲线 2、3 和 4 的结合能和峰半高宽分别为: 530.0 eV (2.0 eV), 531.5 eV (2.00 eV) 和 533.2 eV (2.32 eV)。能量为 530.0 eV 的组元曲线代表氧化铀中 O1s 峰^[5], 能量为 531.5 eV 的组元曲线代表化学吸附的 O_2^- 或表面氧化物晶格间隙的 O^- 粒子^[5], 而能量为 533.2 eV 的组元曲线则代表氢氧化物 (羟基) 中 O1s 谱峰^[4, 6, 7], 或类似对苯二酚中 O1s 的峰^[3]。通过变角 XPS 技术分析显示越是接近气-固界面, O1s 峰中能量为 531.5 eV 组元曲线所占峰面积比例越高, 即化学吸附的 O_2^- 粒子成分越多, 而 C1s 在 288.4 eV 处的峰强度随光电子起飞角增大而增强, 主峰为结合能是 284.4 eV 的非束缚碳的 C1s 峰。

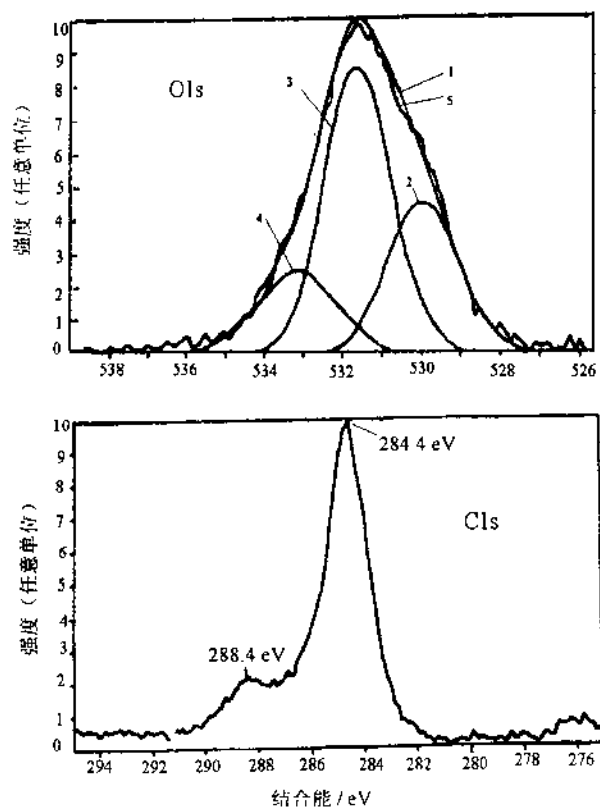


图 2 原始表面 C1s 和 O1s 峰窄能量扫描范围的能谱图

图3为原始样表面0~1000 eV(俄歇电子动能能量)俄歇电子能谱图。与金属铀或铀钼合金表面经机加抛光后原始表面类似^[7],表面上要存在U、C、O、S和Cl元素。U元素各特征俄歇跃迁能量分别为74.5 eV(OPV)、85.5 eV(O₅VV)、95.0 eV(O₄VV)、07.0 eV(O₃P₁P₁)和280.0 eV(N_{6,7}O_{4,5}V),表现为氧化状态的铀^[8]。C(KLL)、O(KLL)、S(LMM)和Cl(LMM)俄歇峰能量分别为272 eV、512 eV、151 eV和181 eV。C元素KLL(也即KVV)俄歇电子跃迁峰峰形和能量与石墨碳的KVV俄歇峰一致^[9]。这个结论与XPS的C1s峰的结果符合得很好。

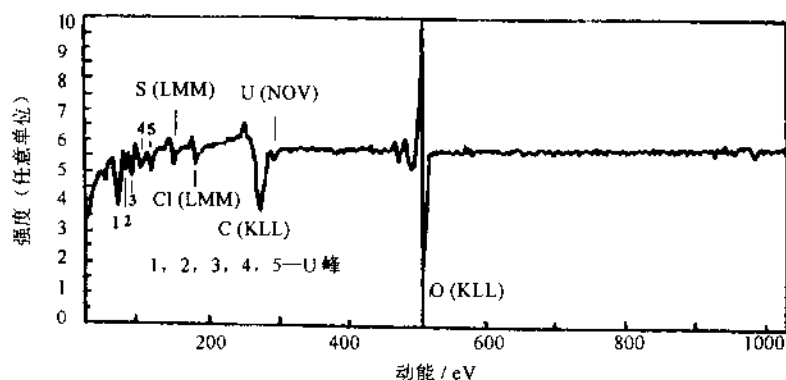


图3 样品原始表面宽能量扫描的俄歇电子能谱

2.2 氧化膜层的 XPS 和 AES 能谱

图4中各实线曲线分别为金属铀真空热氧化膜原始表面经Ar⁺离子轰击0.5 min后所得的U4f、O1s和C1s峰。O1s峰的半高宽较原始表面的小,为1.94 eV,结合能为530.0 eV,与UO₂中O1s峰结合能一致。采用Gaussian-Lorentzian曲线拟合分析,相对原始表面的O1s峰,经Ar⁺离子轰击0.5 min后,结合能为533.2 eV的组分峰基本消失,但仍有占25%积分峰面积,结合能为532 eV的组分峰存在。说明在经Ar⁺离子轰击0.5 min后,表面污染层基本去除。氧元素除主要以UO₂形式存在外,还以化学吸附或间隙式的O₂²⁻或O⁻粒子形式存在,即在此表面是富氧的。原始表面存在的U4f_{5/2}和U4f_{7/2}峰能分别为390.1 eV和380.0 eV与UO₂中U4f峰的结合能一致。在U4f_{5/2}峰高能端的一侧约6.7 eV出现UO₂的XPS谱所特有的“Shake-up”伴峰。伴峰的产生被认为是O-2P能带的电子填充于U的费米能级(E_F)未占态5f能带引起的^[11]。C1s区域的XPS谱图显示结合能为288.8 eV的峰消失,主峰结合能为284.4 eV,指认表面的碳元素主要以非束缚碳的形式存在。同原始表面的比较可知,在Ar⁺离子轰击作用下表面有机物已还原分解成非束缚碳,铀元素由UO_{2+x}状态转变为UO₂状态。

图4中各虚线代表样品经Ar⁺离子蚀刻深度约28 min后,O1s、C1s和的XPS谱图。O1s峰结合能为530.1 eV,U4f_{5/2}和U4f_{7/2}峰分别为390.6 eV和379.8 eV。与UO₂的U4f峰比较偏小约0.3 eV。C1s峰结合能为281.8 eV,与原始表面污染层和自由碳的C1s峰结合能相差较大,而与UC中碳元素的C1s峰结合能一致^[13]。McLean等^[13]研究CO与金

属铀表面反应时所得到的 C1s 结合能为 281.6 ± 0.2 eV, 并认为此结合能的 C1s 峰表示表面形成了金属碳化物。

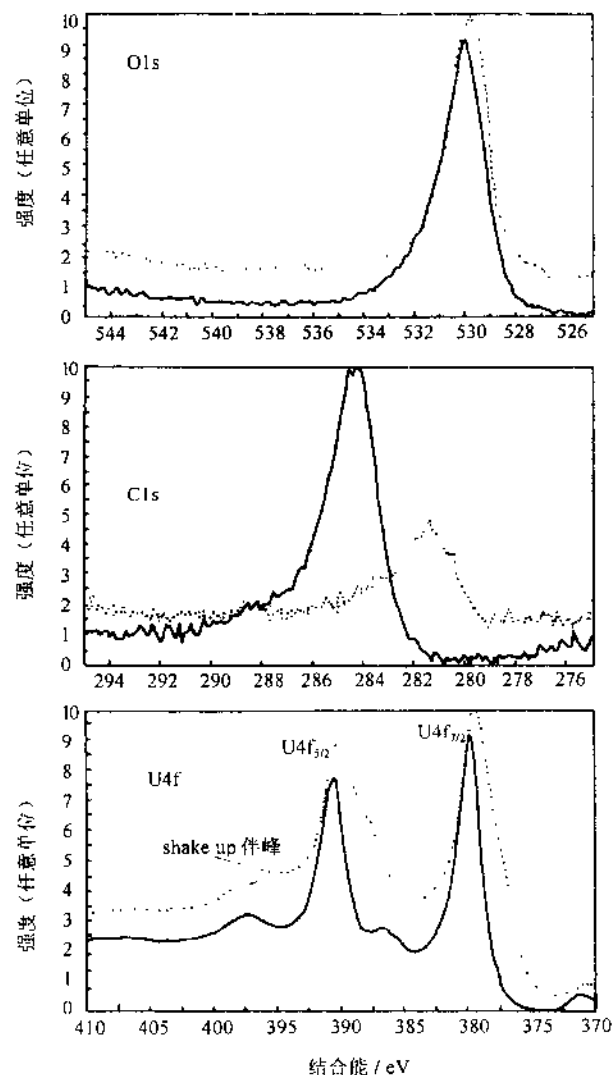


图4 样品经 Ar^+ 离子蚀刻 0.5 min (实线) 和 28 min (虚线) 后 O1s、C1s 和 U4f 峰的光电子能谱

$\text{U4f}_{5/2}$ 和 $\text{U4f}_{7/2}$ 峰的半高宽分别为 3.3 eV 和 3.4 eV, 而二氧化铀和金属铀 U4f 峰的半高宽在本实验中均小于 2.7 eV。此时 $\text{U4f}_{5/2}$ 和 $\text{U4f}_{7/2}$ 较宽的半高宽表明存在着多种化学状态的铀。采用 Gaussian-Lorentzian 峰形对 $\text{U4f}_{5/2}$ 和 $\text{U4f}_{7/2}$ 的原始曲线进行拟合。拟合结果显示存在三种化学状态的铀, 其一为二氧化铀状态, $\text{U4f}_{5/2}$ 和 $\text{U4f}_{7/2}$ 分别为 379.5 eV 和 390.3 eV; 其二为金属铀状态 $\text{U4f}_{5/2}$ 和 $\text{U4f}_{7/2}$ 分别为 376.8 eV 和 387.6 eV; 第三种状

态 $U4f_{5/2}$ 和 $U4f_{7/2}$ 结合能分别为 378.4 eV 和 398.7 eV, 与 UC 块材的 $U4f$ 峰的测量结果一致^[12]。各组元曲线的结合能及半高宽列于表 2 中。

表 2 $U4f_{7/2}$ 曲线拟合中各组元曲线的参数

组成曲线	能量 / eV	峰半高宽 / eV	所占峰面积比 / %	指认的化学状态	参考文献
3	379.5	2.4	56	—氧化铀	[5]
4	376.8	2.1	18	金属铀	[5]
5	378.4	2.7	26	碳化铀	[12]

铀表面热氧化膜在该深度的俄歇电子能谱图 (如图 5) 显示, 铀元素在动能为 60~110 eV 能量范围内的各俄歇峰的能量分别为 74.5 eV(OPV), 85 eV(O_5VV), 90 eV(O_5VV), 95 eV(O_4VV) 和 108 eV($O_3P_1P_1$), 表明表面铀元素至少存在着金属铀和氧化铀两种化学状态^[8]。碳元素的 KVV 俄歇峰除有 271 eV 处的主峰外还分别在 255 eV 和 262 eV 存在两个峰。这种特征峰形一般为金属碳化物中碳元素 KVV 俄歇峰^[14], 与石墨碳的 KVV 俄歇峰相差大 (如图 3)。俄歇电子能谱图的结果与 X 射线光电子能谱的分析结果一致, 更进一步证实氧化层中碳化铀相的存在。

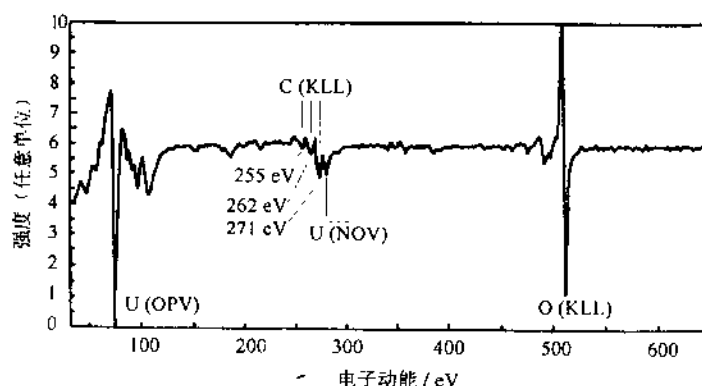


图 5 样品经 Ar^+ 离子蚀刻 28 min 后, 0~700 eV 能量范围的俄歇电子能谱图

2.3 AES 元素深度剖析

采用氟离子原位溅射对金属铀真空热氧化膜在大气中腐蚀的表面做铀、氧和碳元素的深度剖析, 如图 6 所示。表面膜存在四层不同的结构, 在表面污染层 (对应图 6 中区域 1) 下为氧化铀层 (对应图 6 中区域 2)。根据 AES 相对灵敏度因子法计算结果, 氧化物层中主要是二氧化铀。沿深度方向, 氧化铀由超化学计量的 UO_{2+x} 逐渐变化为次化学计量的 UO_{2-x} 。氧化层之下, 是氧化物与金属铀的界面扩散层 (对应图 6 中区域 3), 氧元素的浓度沿深度方向呈类似抛物线性下降。这与氧化膜的增长依赖于氧离子扩散机理相符合。之后, 氧、铀元素的含量值趋于相等。氧、铀原子比等于 1 (对应图 6 中区域 4)。

在上述区域, 碳元素沿深度的分布情况与以前研究金属铀在大气或干燥氧气中的行为不同^[8]。未作真空热氧化处理的金属铀在大气中腐蚀的表面, 碳元素浓度经 3~5 min 溅射后即低于 AES 或 XPS 的检测灵敏度, 碳元素的 KLL 俄歇峰和 1s 光电子峰确认其化学状态是非束缚碳。而在真空热氧化处理的金属铀在大气中腐蚀的表面, 碳元素浓度首先随溅射时间迅速下降(对应图 6 中区域 1), 经约 7 min 溅射后达到最小值略为 10A.C.% (对应图 6 中区域 2)。此时碳的 1s 光电子峰结合能由溅射前的约 285 eV 变为约 282 eV, 化学状态由非束缚态变化为束缚的金属碳化物态。沿深度的增加, 在氧化物与金属铀的界面扩散层碳元素的浓度增加(对应图 6 中区域 3), 并于溅射 44 min 后达到最大值。在 44~84 min 溅射时间范围内(对应图 6 中区域 4), 铀、碳和氧元素的浓度均保持稳定, 三种元素的原子比近似为 1: 1: 0.45。由于该层膜碳含量较高, 暂称之为富碳层。碳的 1s 光电子峰结合能为约 282 eV, 确认此层膜中碳元素是束缚的金属碳化物态。

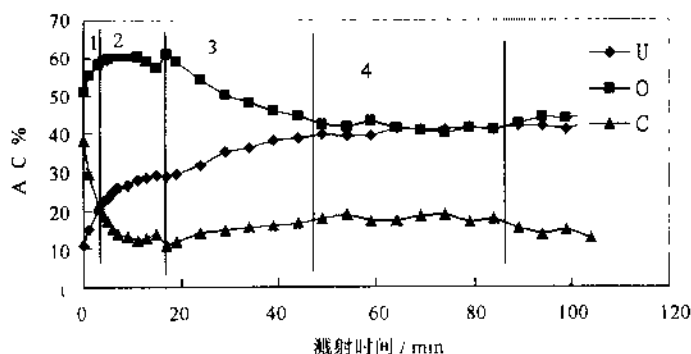
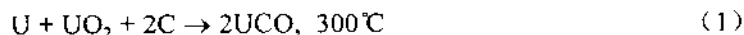


图 6 AES 元素深度剖析铀、碳和氧元素沿深度的分布

采用 SiO_2 标定氩离子溅射速率为 $\sim 1 \text{ nm/min}$; 图中区域 1 代表表面污染层; 区域 2 代表氧化铀层; 区域 3 代表氧化物与金属界面层; 区域 4 代表富碳层。

2.4 表面碳化铀或含氧碳化铀相的组成

碳化铀相或含氧碳化铀的形成主要在样品真空热氧化处理过程中, 碳元素的来源有两个, 其一为体材样品中碳含量较高, 为 $300 \sim 400 \times 10^{-6}$ 。在真空热处理过程中, 体材中的碳元素向表面偏析而形成。T. Gouder 和 C. Colmenares 认为, 在 300°C 附近碳原子可与金属铀表面的氧化物和金属发生反应而生成含氧碳化铀^[16], 如方程式 (1):



其二, 真空热处理系统本底真空只有 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 真空系统中的残留气氛主要是 CO 、 CO_2 等含碳化合物气体, 热处理过程可加速它们与表面铀金属的化学反应过程而形成。已有的关于 CO 、 CO_2 气体与金属铀表面反应的 XPS 研究结果证实, 表面反应产物存在含氧碳化铀或碳化铀^[13, 17, 18]。

含氧碳化铀被认为是一碳化铀和一氧化铀的固溶体^[19], 含氧碳化铀相的组成被认为是 $\text{UC}_x\text{O}_{1-x}$ 。一氧化铀相在室温或高于室温时是不稳定的, 但有碳掺杂的情况下, 可稳定地存在于金属铀的表面^[16]。AES 的元素深度剖析显示, 溅射时间在 44~84 min 范围

内, 铀、碳和氧元素的原子百分比浓度不随溅射时间变化, 其原子比保持在 1:1:0.45 附近。说明在这深度范围存在一稳定的表面化合物相。采用 AES 相对灵敏度因子法计算其化学计量配比, 铀、碳和氧元素分别采用 U(OPV, 75 eV), O(KLL, 511 eV) 和 C(KLL, 272 eV) 峰的强度计算, 结果列于表 3 中。考虑到俄歇电子非弹性平均自由程 (λ) 的影响, 以碳和铀峰的取样深度为准, 将 O(KLL) 峰的强度按 $\lambda \propto E^{0.7-0.8}$ 的关系进行修正, 得到 UC_xO_{1-x} 相的平均化学配比及标准误差为 $UC_{0.41 \pm 0.04}O_{0.62 \pm 0.01}$ 。这一结果与 D.T. Larson 和 John M. Haschke^[21]应用 XPS 和 AES 研究金属铀在真空中热氧化形成的表面产物 (计算的化学配比为 $PuO_{0.7 \pm 0.1}C_{0.4 \pm 0.1}$ 或 $PuO_{0.6 \pm 0.1}C_{0.5 \pm 0.2}$) 的组成类似。

表 3 金属铀真空热氧化膜富碳层由 AES 谱和修正计算得出的化学配比

溅射时间 / min	实验谱计算的化学配比		修正计算的化学配比		
	O/U	C/U	O/U	C/U	O/U+C/U
130	1.26	0.37	0.78	0.37	1.15
140	1.10	0.44	0.69	0.44	1.13
150	1.00	0.42	0.62	0.42	1.04
160	1.00	0.45	0.62	0.45	1.07
170	0.98	0.47	0.61	0.47	1.08
180	0.99	0.41	0.61	0.41	1.02
190	1.00	0.44	0.62	0.44	1.06
200	1.00	0.36	0.63	0.36	0.99
210	1.05	0.33	0.78	0.33	1.11

2.5 碳化铀相对真空热氧化膜氧化行为的影响

从 AES 元素深度剖析的结果知道, $UC_{0.41 \pm 0.04}O_{0.62 \pm 0.01}$ 相存在于氧化物-金属界面, 厚度约为 40 nm。金属铀在环境气氛中 (如空气) 的氧化行为大致可分为三步^[15]: (1) 气体在金属表面解离吸附后与表面铀原子反应形成初始氧化层。(2) 气体在氧化铀表面解离形成的氧离子或氢氧根离子扩散通过氧化层达到氧化物-金属界面, 与金属铀反应生成二氧化铀, 不断加厚氧化层。(3) 氧化膜达到一定厚度后, 膜层开裂, 导致氧化速率大大加快, 氧化层出现粉化。氧化层的开裂被认为是由于氧化膜密度比体相金属低, 而导致体积膨胀效应使氧化膜中产生应力。当应力达到足够大时, 导致氧化膜开裂以释放应力。氧化物/金属界面存在的含氧碳化铀, 增大了氧化层的密度, 缓减了氧化层应力增大的趋势也增加了氧化膜在金属表面的粘附性。另一方面, 由于二氧化铀晶体是面心立方结构而含氧碳化铀晶体是密堆立方结构, 导致氧离子或氢氧根离子的输运变得更困难, 在一定程度上阻挡了氧离子或氢氧根离子与金属铀在界面的反应。在氧化膜中的碳离子还可成为氢离子和氢氧根离子的捕获中心, 阻碍其向金属界面的扩散。T. Gouder 和 C. Colmenares 的研究结果得出, UC_xO_y 的表面活性比清洁的金属铀表面低^[16], 使得气体在表面的吸附解离变得更困难。所有这些原因, 使得金属铀真空热氧化膜具有较金属铀更好的抗水汽氧化能力。当温度在 450℃ 附近时, $\ln \omega$ 不随温度变化而基本保持一

常数(约 0.84)这一现象也与表面形成了含氧碳化铀从而改变了金属铀表面的氧化特性有关。

3 结论

金属铀真空热氧化膜主要由表面的二氧化铀和界面的含氧碳化铀组成。含氧碳化铀的化学配比为 $UC_{0.41\pm0.04}O_{0.62\pm0.01}$ 。在大气中腐蚀时,含氧碳化铀反应分解生成二氧化铀,碳元素由束缚态转变为非束缚态的碳。

邹觉生研究员和柏朝茂研究员对本文给予热情指导并提出有益意见,在此深表感谢。

参考文献

- 1 Terry C Totemeier, A Review of the Corrosion and Pyrophoricity Behavior of Uranium and Plutonium,
- 2 Cathcart J V “铀合金的气体氧化”,《铀合金物理冶金》,J.J 伯克等编著,(中译本,石琪译,原子能出版社,1983,286~309)
- 3 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Muilenberg G E, Ed., (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1979)
- 4 Winer K, Colmenares C A, Smith R L, Wooten F. Surface Sci. 1987, 183: 67~99
- 5 Allen G C, Crofts C A, Curtis M T, Tucker P M, Chadwick D, Hampson P J J C S Dalton, 1974, 1296
- 6 Bloch J, Atzmony U, Latief M P, Mintz M H, Shamir N. J Nucl Mater 1982, 105 196
- 7 G C Allen and P M Tucker. J. C. S Dalton, 1973, 470
- 8 刘柯钊, 柏朝茂, 赖新春 铀及铀合金的俄歇能谱研究,《1996 中国核材料和聚变材料学术会议论文集》(C 分册)
- 9 MacDonald N C, Palmberg P W, Riach G E, Weber R E. Handbook of Auger Spectroscopy, Davis L E, Ed., (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, MN, 1976)
- 10 Methods of Surface Analysis, Walls J M, Ed., (Cambridge University Press, Cambridge, U K)1989, 50
- 11 Beatham N, Orchard A F, Thorton G J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1980, 19, 205
- 12 Asuvathraman R, Rajagopalan S, Ananthasivan K, Mathews C K, Mallya K M. J. Nucl Mater, 1995, 224 25
- 13 Mclean W, Colmenares C A, Smith R L, Somorjai G A. Phys. Rev B, 1982, 25 8
- 14 吴清辉编著《表面化学与多相催化》,化学工业出版社,1991,282
- 15 J I Stakebake. J Less-Common Metals, 185-197, 1996, 6~13
- 16 Gouder I, Colmenares C The Effect of Actinide Thin Films on the Electronic Structure and Reactivity of Various Elements, UCRI-ID-118664, 1994
- 17 Ke-Zhao Liu, Yong Yu, Ju-Sheng Zhou and Sheng Wu The Adsorption and Reaction of CO with uranium Metal Surface, 待发表
- 18 刘柯钊, 俞勇, 邹觉生 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究 CO_2 在金属铀表面的初期氧化行为 中国核科技报告, CNIC-01382, 1999
- 19 Potter P F J Nucl Mater, 1972, 42, 1
- 20 W P Ellis, Surf Sci, 1981, 109 1567
- 21 D T Larson and Jonh M. Haschke, RFP-3108, 1980

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-2042-9



9 787502 220426 >