

CNIC-01382
SMI-0015

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

用 X 射线光电子能谱研究 CO_2 在金属铀
表面的初期氧化行为

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY
OF CO_2 REACTION WITH POLYCRYSTALLINE
URANIUM SURFACE

(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-01382, SMI-0015: 用 X 射线光
电子能谱研究 CO_2 在金属铀表面的初期氧化行为 / 刘柯钊
等著. —北京: 原子能出版社, 1999. 10
ISBN 7-5022-2041-0

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 45846 号

原子能出版社出版发行

责任编辑: 孙凤存

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: 787×1029 1/16 印张 1/2 字数 13 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.

CNIC-01382

SMI-0015

用 X 射线光电电子能谱研究 CO_2 在金属铀表面的初期氧化行为

刘柯钊 俞 勇 邹觉生 武 胜 汪小琳

(四川材料与工艺研究所, 四川, 江油, 621700)

付依备

(中国工程物理研究院, 成都, 610003)

摘 要

采用 X 射线光电电子能谱技术 (XPS) 原位研究 CO_2 气体与清洁金属铀表面的相互作用机理。贫化铀试样在 XPS 分析真空室中经氩离子枪溅射蚀刻得到清洁金属铀表面。分别观测 $\text{U}4f_{7/2}$, $\text{O}1s$ 和 $\text{C}1s$ 光电电子峰随 CO_2 气体暴露剂量的变化, 分析表面各元素化学状态的变化和表面化学反应过程。实验表明, CO_2 气体首先在清洁金属铀表面解离吸附形成碳粒子、氧粒子和碳氧粒子等。吸附解离的产物导致金属铀表面形成 UO_2 , UC 和自由碳粒子并可能生成碳酸铀。讨论了 CO_2 气体与清洁金属铀表面的相互作用机理, 并与以前研究的 O_2 和 CO 气体与清洁金属铀表面反应的现象与机理进行了比较。

X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of CO₂ Reaction with Polycrystalline Uranium Surface

(In Chinese)

LIU Kezhao YU Yong ZHOU Juesheng WU Sheng WANG Xiaolin
(Sichuan Materials and Technology Institute, Jiangyou, Sichuan, 621700)

FU Yibei
(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

The adsorption of CO₂ on "clean" depleted polycrystalline uranium metal surface has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) at 300 K. The "clean" surface were prepared by Ar⁺ ion sputtering under ultra-high vacuum (UHV) condition with a base pressure 6.7×10^{-8} Pa. The results shows that adsorption of CO₂ on "clean" uranium metal took place in total dissociation, and leads to the formation of uranium dioxide, uranium carbides and free carbon. The total dissociation of CO₂ produced carbon, oxygen species, CO₂²⁻ and CO₃²⁻ species. The diffusion tendency of carbon was much stronger than that of oxygen, and led to form a carbide in oxide-metal interface while the oxygen remained on their surface as an oxide.

引言

金属铀在核工程中得到了广泛的应用。但由于此种材料的化学性质很活泼,极易与使用环境中的氧化性气体反应而氧化腐蚀。已有的研究结果显示^[1],甚至通常认为具有较强还原作用的 CO 气体也能在高温条件下使金属铀氧化生成 UO_2 和 UC 等腐蚀产物。金属铀与 O_2 、水汽、 CO_2 和 CO 的化学腐蚀,特别是其化学腐蚀的初始阶段的化学反应进程及其机理尤为人们所注意,已采用俄歇电子能谱仪、X 射线光电子能谱仪、二次离子质谱和 X 射线衍射结构分析仪等多种技术对铀及铀合金如 U-Ti, U-Fe 和 U-Al 系作了一些研究^[2~6]。这些研究结果认为,在室温甚至低温条件下,CO 气体也能与清洁的金属铀表面发生一系列的化学作用并产生 UO_2 和 UC 或含氧碳化铀 ($UC_{0.35}O_{0.78}$, $x+y \sim 1$)^[2,5]。W. McLean^[2] 等的研究结果显示,CO 和 CO_2 在金属铀表面是部分解离吸附,并在近表面区域形成金属氧化物、金属碳化物和束缚的 CO。而 CO 和 CO_2 在金属铀表面则表现为完全解离吸附,在近表面区域形成与上述相类似的表面产物,在过饱和 CO_2 吸附的表面还观测到吸附的碳氧粒子。刘柯钊等^[5] 用 XPS 研究 CO 在金属铀表面的吸附行为,其结果显示:CO 气体在清洁金属铀表面完全解离吸附,气体分子解离的粒子与金属铀发生化学反应产生 UO_2 , UC 或含氧碳化物 ($UC_{0.35}O_{0.78}$) 和自由碳。过饱和吸附 CO 气体导致表面产生吸附的 CO_2 粒子,并导致表面自由碳含量的增长。汪小琳等^[6] 的研究结果显示,在室温条件下 CO 对轻微氧化的金属铀表面 (U_3O_8 或 UO_{2+x}) 具有一定的还原作用。相关的动力学研究显示,UC 或碳化铀在金属铀表面的存在可能是延缓金属铀在大气中的腐蚀进程的一个重要原因^[1]。尽管金属铀在环境气体中的氧化性能研究已取得较大进展,但其初期氧化行为及其机理还存在许多研究空白。通过开展 U 与 CO_2 气体的表面初期氧化行为研究,可丰富和加深金属铀表面化学反应机理的认识。

1 实验

本实验应用 PHI-5600 型 XPS 分析系统获取样品各元素电子轨道结合能。分析试样置于系统主真空室。为保持主真空室超高真空状态,配置了离子泵和钛升华泵,使其本底真空优于 6.7×10^{-8} Pa。实验中为获得试样清洁表面,往往采用氙离子枪溅射蚀刻。当获得试样清洁表面后,主真空室的主真空度降至 $(1.33 \sim 6.7) \times 10^{-7}$ 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 Mg K α (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 368.2 eV, Ag 3d_{5/2} 光电子峰和 923.6 eV, Cu 2p_{3/2} 光电子峰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,Ag 3d_{5/2} 峰的半高宽为 1.0 eV (FWHM)。实验采用的金属铀试样分析区域小于 $\phi 1.0$ mm。氙离子枪溅射时,离子束能量选用 1 kV 和 4 kV,束流分别为 3 μ A 和 7 μ A,扫描面积为 5 mm $\times$ 5 mm。反应气体与清洁金属铀表面的相互作用是在一恒定的气体分压 (6.7×10^{-6} Pa),一定时间间隔下完成。样品分析真空室的真空度从 6.7×10^{-6} Pa 升至 6.7×10^{-7} Pa 约需 2 s。本实验使用圆片状 ($\phi 10$ mm $\times$ 2 mm) 多晶贫铀金属试样,试样中碳元素含量小于 100 μ g/g,而金属杂质含量的总量小于 150 μ g/g。金属铀表面经 4 kV 氙离子溅射清洗至“清洁”表面(无 O, N, C, S, Cl 等杂质),再用 1 kV

氙离子溅射清洗,以减轻较高能量氙离子溅射清洗时对表面造成的晶格损伤。

试验中分别以 $U4f_{7/2}$, $C1s$ 和 $O1s$ 峰作为 U, C 和 O 三种元素的特征峰。根据谱峰能量值确定元素所处的化学状态进行指认。采用直线法扣除 $C1s$ 和 $O1s$ 峰的噪声本底,采用积分法扣除 $U4f_{7/2}$ 峰的噪声本底。以各峰的积分峰面积记录峰的强度,根据其谱峰强度,采用相对灵敏度因子法计算(如下列公式)可得到某元素相对原子百分含量 C_A 。

$$C_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_n (I_n / S_n)} \quad (1)$$

式中: A ——所求原子;

n ——表面任一原子;

I ——光电子流强度;

S ——相对灵敏度因子。

2 结果与讨论

2.1 $O1s$ 区域

图 1 为 $O1s$ 峰随 CO_2 气体暴露剂量的变化情况。即使在低的 CO_2 气体吸附剂量下 (6 L), 在 $O1s$ 区域也能观测到一能量为 530.4 eV 峰形基本对称的峰, 并且 $O1s$ 峰的积分峰强度随 CO_2 气体暴露剂量的增加而增加。这一观测结果与以前研究 O_2 (3L) 和 CO 气体 (4L) 与金属铀表面氧化的观测结果类似, 其中 O_2/U 反应的能量为 530.5 eV^[7], 而 CO/U 反应的能量为 530.6 eV^[5]; 也与 G.C. Allen 等^[8]用 XPS 观测 $UO_{2.001}$ 晶体样品的 $O1s$ 峰结合能值 530.4 eV 及 G.E. Muilenberg^[9]编著的 XPS 手册中 UO_2 的数据一致。 CO_2 气体暴露剂量为 20 L 和 40 L 时, $O1s$ 峰的峰形略显非对称性, 其结合能向高结合能端偏移了 0.5 eV, 为 530.9 eV。气体暴露剂量增加为 100 L 时 $O1s$ 峰的结合能进一步偏移至 531.1 eV。峰的位移与表面氧化产物 (如 UO_2) 的形成改变了表面逸出功或表面形成了超化学剂量的 UO_2 。峰的非对称性来源于峰高结合能端存在能量为 532.6 eV 的光电子峰。在 CO_2 气体暴露剂量增加为 100 L 时, $O1s$ 主峰高结合能端还观测得到结合能为 532.6 eV 和 533.3 eV 的次峰, 其中前者对应的化学状态为化学吸附的 O_2^- 粒子或间隙 O^- 粒子, 而后者对应的化学状态为含氢氧化物^[10]。

相对于 CO 气体在金属铀表面的吸附时 $O1s$ 峰的变化, CO_2 气体吸附时 $O1s$ 峰的演变更显著。合理的原因可归结为 CO_2 气体分子比 CO 气体分子含氧量多一倍。吸附的 CO_2 气体分子在表面解离后, 表面氧原子浓度更高, 从而使得表面氧化物的形成更为显著和充分。采用相对灵敏度因子法, 分别以 $U4f_{7/2}$ 和 $O1s$ 峰的积分峰面积强度计算表面铀和氧原子的相对百

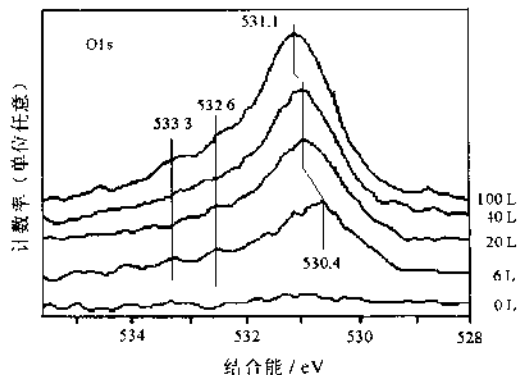


图 1 $O1s$ 峰随 CO_2 气体暴露剂量的变化

分含量, 比较 CO 和 CO₂ 气体在金属铀表面吸附过程中表面氧-铀原子比随气体暴露剂量的变化。当表面气体饱和和吸附后 (大于 60 L 气体吸附剂量), CO₂ 气体覆盖的表面氧-铀原子比是 CO 气体覆盖的表面的 1.6~1.7 倍 (如图 7 所示), 与 CO₂ 和 CO 气体分子中氧原子比值为 2 接近。

2.2 C1s 区域

在低的 CO₂ 气体暴露剂量下 (6 L), C1s 区域仅观测到峰结合能约为 282.0 eV (图 2 实线 a 位) 的峰形, 该峰被指认是 UC 相中 C 元素的 C1s 光电子特征峰^[2, 5]。峰形为高结合能端峰肩略显与低结合能端峰肩非对称, 峰的非对称性是由于在结合能为 283 eV 处存在一 shake-up 伴峰。Dillard 等^[11]认为该伴峰是源于 C2s 轨道电子向 UC 相的价电子转移 (C2s→U_{5f}/C2p) 引起的。在金属铀表面低 CO 气体暴露剂量下, 对应 C1s 区域也观测到类似的现象^[5]。当 CO₂ 剂量达到 20 L 时, 除 C1s 主峰能量仍保持在 282.0 eV, 峰形的非对称性更为明显, 积分峰强度较 6 L 吸附剂量时增强。在主峰高结合能端还分别观测到结合能为 286.0 eV, 287.0 eV, 290.0 eV 和 291.5 eV 的四个峰 (图 2 实线 c, d, e 和 f 位)。其中结合能量为 286.0 eV 和 287.0 eV 均指认为表面形成的 CO₂²⁻ 粒子, 结合能量为 290.0 eV 的峰被指认为表面形成的 CO₃²⁻ 粒子, 而 291.5 eV 的峰被指认为物理吸附的 CO₂ 分子。上述四个峰的指认是根据 K.R. Harikumar 和 C.N.R. Rao^[12]采用 XPS 研究 CO 气体在 Cu/ZnO 表面吸附的分析结果对比而来的。K.R. Harikumar 和 C.N.R. Rao 对 CO 气体在 Cu/ZnO 表面吸附后出现的结合能分别为 286.8 eV, 289.5 eV 和 292.4 eV 的峰, 并将其分别指认为表面形成的 CO₂²⁻ 粒子、CO₃²⁻ 粒子和物理吸附的 CO₂ 分子。虽然 CO₂ 在金属铀表面吸附的 C1s 区域的峰与 K.R. Harikumar 和 C.N.R. Rao 观测到 CO 气体在 Cu/ZnO 表面吸附的相应峰结合能有微小的差别, 并且这种差别主要是由于图 2 中相应峰不够显著, 峰的强度较小使得信号噪声本底影响了这些峰的结合能位置和峰形。但 CO₂ 在金属铀表面吸附后, 在其表面形成并存在 CO₂²⁻ 粒子、CO₃²⁻ 粒子和物理吸附的 CO₂ 分子应是合理的。当 CO₂ 在金属铀表面吸附后失去两个电子而与表面吸附位形成强的化学吸附, 形成的表面产物即是 CO₂²⁻ 粒子; 若强化学吸附的 CO₂²⁻ 粒子与已氧化的金属铀表面存在的 O 原子结合即形成 CO₃²⁻ 粒子的表面产物或表面和活性吸附位已不充足时, 多余的 CO₂ 气体分子将不能在金属铀表面形成化学吸附而可能由于分子间的作用力 (范德华力) 而物理吸附于表面。用下述反应式分别表示其可能的过程:



反应式 (4) 中 s 代表表面而 ads 代表吸附。

随着 CO₂ 暴露剂量的进一步增加 (40~100 L), C1s 在 282.0 eV 结合能峰的强度下降。在结合能在 285.0~287.0 eV 和 289.0~292.0 eV 之间的各峰峰形峰位变得更为复杂, 很难严格区分和确定具体峰的结合能位置及强度, 但如分别以上述两个能量范围记峰的积分峰强度, 则其强度相对于 282.0 eV 峰的强度却逐步随 CO₂ 剂量增大而增强。按反应式 (2)~(4) 可合理地解释此变化过程。另一个使人感兴趣的现象是在 CO₂ 暴露剂量为 40~100 L 时, 在 285.0 eV 处出现强度较低的峰。该峰的能量与非束缚碳 (Free-carbon)

284.8 eV 和束缚的 CO (Bond-CO) 285.0~285.5 eV 的能量接近。若将其指认为非束缚碳粒子, 则表面可能发生如下反应:

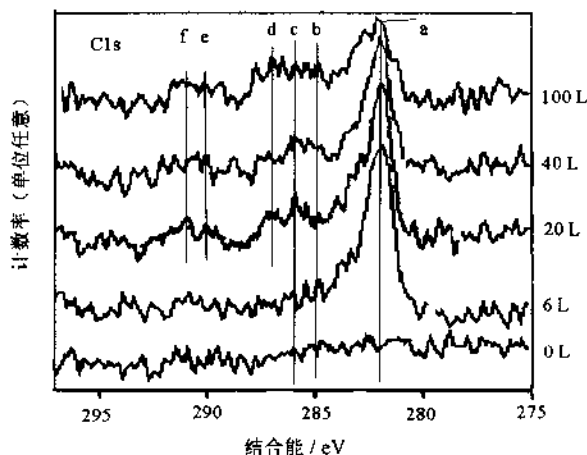


图2 Cls 区域各峰随 CO_2 气体暴露剂量的变化情况

图中实线 a, b, c, d, e 和 f 分别代表的结合能值为 282.0 eV, 285.0 eV, 286.0 eV, 287.0 eV, 290.0 eV 和 291.5 eV。

若将其指认为束缚的 CO, 则表面应发生如下反应:



与 CO 气体在金属铀表面吸附的情况相比较, 两者在 Cls 区域随气体吸附剂量的变化趋势是不一样的, 并且 CO_2 气体在金属铀表面吸附时, Cls 区域的情况要复杂得多。其区别在于:

(1) 随 CO 气体吸附剂量的增加, 依次逐渐出现 UC、非束缚碳、束缚的 CO 粒子、强化化学吸附的 CO_2^- 粒子和物理吸附的 CO 分子^[5]; 而随 CO_2 气体吸附剂量的增加, 表面产物的出现次序为 UC, CO_2^- 粒子、 CO_3^- 粒子、物理吸附的 CO_2 分子和非束缚碳(或束缚的 CO 粒子)。

(2) CO_2 气体吸附在金属铀表面形成多种产物, 显示其吸附气体分子解离形式的多样性, 如解离为单独的碳原子和氧原子, 或者解离为碳氧粒子和氧粒子; 而 CO 气体的吸附则相对要简单, 解离后仅产生碳原子和氧原子^[5]。

就其两者表面碳-铀原子比随气体吸附剂量的变化来看, 除饱和吸附后 C/U 原子比不同外, 其变化趋势基本是一致的(如图 3 所示)。关于气体饱和吸附, 前两者几乎重叠的曲线显示, 对于碳原子来说金属铀表面的黏附系数是相同的, 也就是表明金属铀表面对于碳原子的吸附位点的数量是相同的。因为金属铀样品的制备及表面清洁处理的技术参数是一样的, 即气体吸附前, 样品表面状态是一样的。因而得到上述吸附位点的数量相同的结果是合理的。

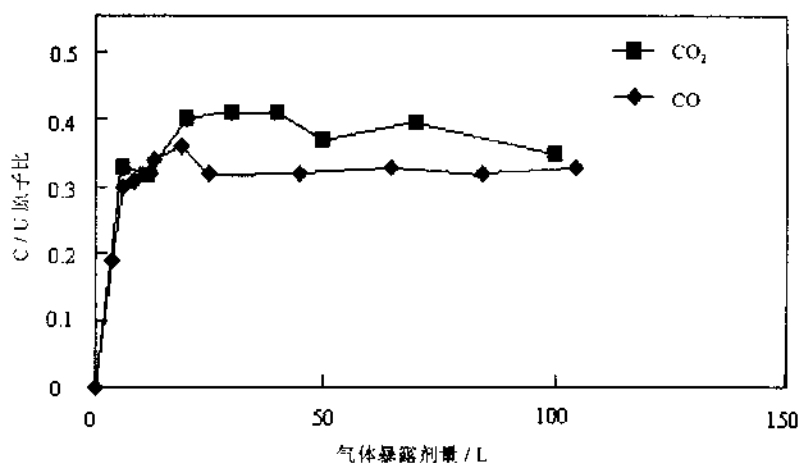


图3 金属铀表面碳-铀原子比随气体暴露剂量的变化

2.3 U4f 区域

对于清洁金属铀表面, U4f区域的光电子峰表现为结合能分别是 377.3 eV 和 388.5 eV 的双峰 (如图 4 所示)。双峰的出现缘于铀原子 4f 能级电子的轨道自旋分裂, 并分别对应于 $U4f_{7/2}$ 和 $U4f_{5/2}$ 。光电子峰峰形为 Doniach-Sunjic 非对称线型^[12]。随着 CO_2 气体在金属铀表面暴露剂量的增加, U4f 区域分别在 $U4f_{7/2}$ 和 $U4f_{5/2}$ 的高结合能端 380.4 eV 和 391.3 eV 处出现基本呈对称性的峰, 该峰指认为是铀的氧化物状态 (UO_2)。当气体暴露剂量达 100 L 时, 在距 $U4f_{5/2}$ 峰高结合能端约 6.7 eV 处出现一携上伴峰 (shake-up satellite), 伴峰的出现是由于氧 2p 能带电子向铀 5f 能带空轨道跃迁造成的^[2]。这个结果与体材的 UO_2 样品的 XPS 观测结果一致^[8]。

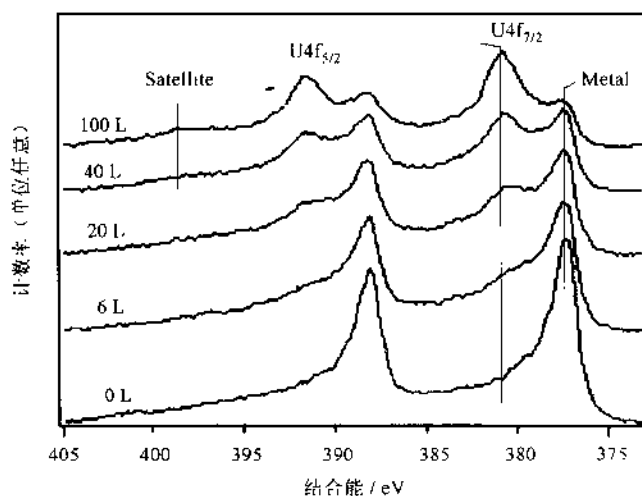


图4 U4f峰随 CO_2 气体暴露剂量的变化

$U4f_{7/2}$ 峰代表金属态和氧化态的结合能分别为 377.3 eV 和 380.4 eV。

根据对 O1s 和 C1s 峰随气体暴露剂量的变化情况的分析得知, CO₂ 气体覆盖的金属铀表面应存在 UO₂、金属铀和 UC 三种状态。采用与文献[5]相同的曲线拟合方法, 对 U4f_{7/2} 峰曲线进行更进一步的解析, 其中 UO₂ 组分采用高斯峰, UC 和 U 采用非对称峰。对应金属铀、UO₂ 和 UC 各化学状态的拟合峰参数详见表 1, 其中金属铀峰的拟合曲线参数取清洁铀表面的 U4f_{7/2} 曲线参数, UO₂ 拟合线的参数以 UO₂ 体材 (UO_{2.001}) 的数据为准^[8], 而 UC 拟合线的参数采用 UC 样品 U4f_{7/2} 峰的 XPS 数据^[11]。在不同气体吸附剂量下, U4f_{7/2} 峰的曲线拟合分析情况如图 5 所示。随 CO₂ 气体暴露剂量的增加, 代表 UO₂ 状态的组成峰积分峰面积增加, 而代表金属铀状态的组成峰积分峰面积减小。与前者不同, 代表 UC 状态的组成峰积分峰面积, 在 0~10 L 气体剂量范围随 CO₂ 气体暴露剂量的增加而增加并达到其最大值。当气体暴露剂量大于 10 L 以后, 其积分峰面积趋于平稳并缓慢下降。

表 1 U4f_{7/2} 峰中金属铀、UO₂ 和 UC 三种化学状态拟合峰参数

化学状态	结合能 / eV	峰半高宽 / eV	Gauss 参数	拖尾	尺度
U	377.3 ± 0.1	1.35 ± 0.05	67	16.5	0.85
UO ₂	380.3 ± 0.1	2.25 ± 0.05	100	0	0
UC	378.75 ± 0.05	1.3 ± 0.1	77	11 ± 1	0.9 ± 0.1

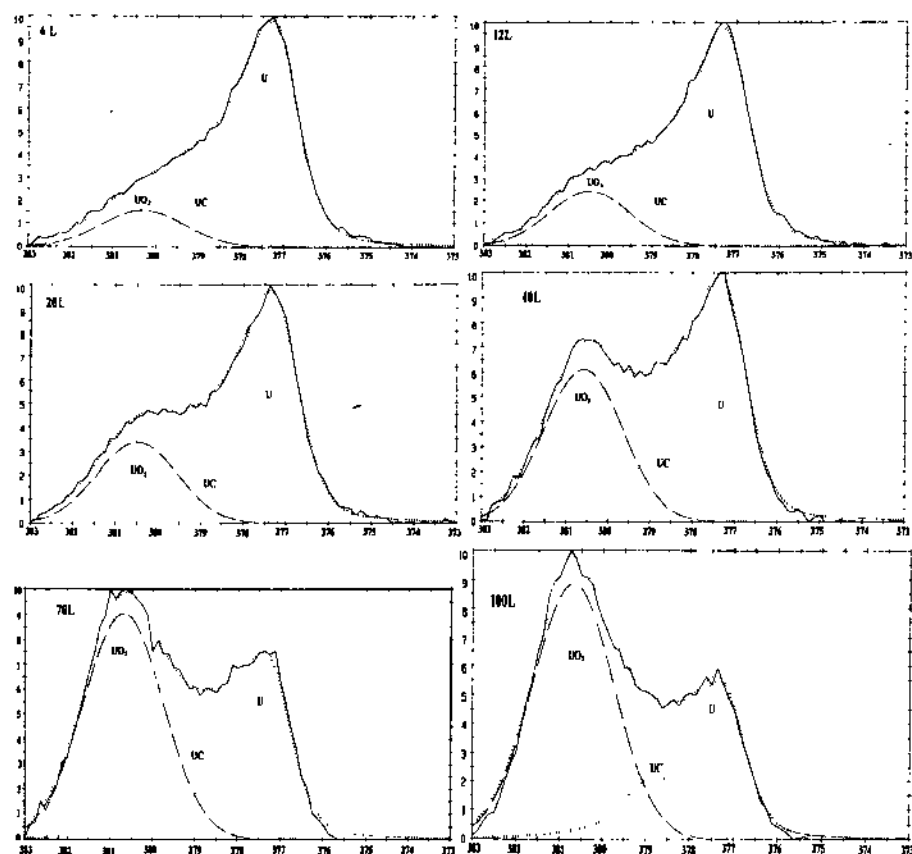


图 5 采用曲线拟合分析 U4f_{7/2} 峰随 CO₂ 气体暴露剂量的变化

图中纵坐标为计数率, 单位任意; 横坐标为结合能, 单位 eV。

记录各组成峰的积分峰面积强度, 并根据公式(2)计算, 可得到金属铀, UC 和 UO_2 三种化学状态的铀原子的相对百分含量随 CO_2 气体暴露剂量的变化(如图6所示)。于是, 图5中各组成峰的变化情况可按图6所示进行定量描述。随着 CO_2 剂量的进一步增加, 代表 UO_2 和 UC 的组成峰强度也逐步增加, 而代表金属铀的峰强度随之下降。当 CO_2 气体暴露剂量约为 10 L 时, UC 的含量达到最大值(约 15%)。 CO_2 气体暴露剂量进一步增加, UC 的含量开始缓慢下降。这可能由以下原因造成: (1) CO_2 气体分子解离的碳原子或碳离子向体相扩散, 使得表面 UC 相的含量减少; (2) 金属铀表面对于碳的吸附位已饱和而仍有氧的吸附位, 使得表面氧化物得以继续生长; (3) 或者上述两种原因兼而有之。

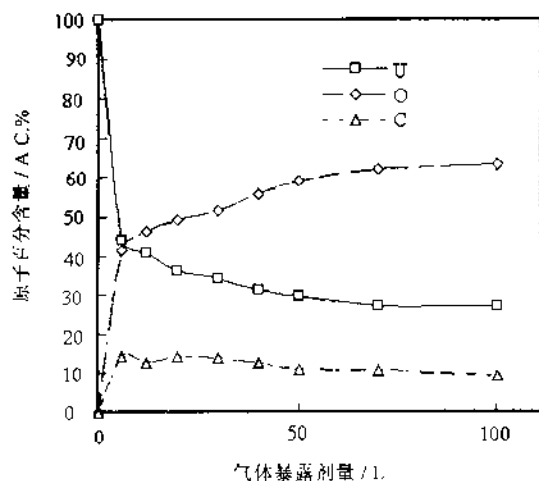


图6 用 $\text{U4f}_{7/2}$ 峰的曲线拟合分析金属铀, UC 和 UO_2 三种化学状态相对百分含量随 CO_2 气体暴露剂量的变化

2.4 O_2 , CO 和 CO_2 在金属铀表面初期氧化行为的比较

图7为 O_2 , CO 和 CO_2 在金属铀表面吸附时表面 O/U 原子比随气体暴露剂量的变化。根据相对灵敏度因子法(按公式1)计算出表面氧和铀原子的相对百分含量, 将计算值相除可以得到相对应的 O/U 原子比。 O_2 -U 表面氧化反应在饱和吸附(40 L)前, O/U 原子比随气体暴露剂量几乎呈线性增长, 此时为氧气体分子在金属表面吸附解离并形成氧化物的特征。气体饱和和吸附后, 表面已形成一初始氧化物膜, 氧气已不是在金属铀表面吸附解离, 氧气分子只能在氧化物表面吸附解离后, 氧离子扩散通过氧化物层到达氧化物-金属界面与金属铀反应形成氧化物, 表面的氧化生长受扩散控制。

$$C_i = I_i / \sum_n I_n \quad (7)$$

式中: i ——所求元素;

n ——表面任一元素;

C ——相对百分含量;

I ——拟合组成峰积分强度。

对于 CO 和 CO₂ 与金属铀表面氧化反应的初始阶段行为来说, 在气体饱和吸附 (约 10 L) 前, 表面 O/U 原子比随气体的暴露剂量以与 O₂/U 表面氧化反应相近的斜率呈线性增长。此阶段主要是由于气体分子在金属铀表面吸附解离, 解离的碳、氧粒子与金属铀反应生成 UO 与 UC。由于解离粒子与金属铀的反应速度很快, 表面 O/U 原子比的增长取决于表面吸附活性位的多寡, 也即, O/U 原子比曲线斜率与气体在金属铀表面的粘附系数有关。

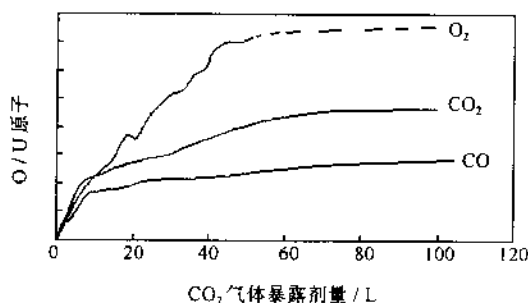


图 7 O₂, CO 和 CO₂ 气体在金属铀表面吸附过程中表面氧-铀原子比随气体暴露剂量的变化

CO 气体饱和吸附后, 表面初始氧化物薄膜形成。氧化物薄膜由 UO₂ 和 UC 或含氧碳化铀 (UC_{0.38±0.01}O_{0.74±0.10}) 组成, 刘柯钊等^[13]定量计算过饱和吸附 CO 气体的金属铀表面含氧碳化铀的组成为 UC_{0.38±0.01}O_{0.74±0.10}。这种含氧碳化铀物相被认为是 UO 与 UC 的固溶体^[14], 或由于碳固溶于 UO 而使得 UO 得以在室温下稳定地存在^[15]。正是由于表面除 UO₂ 外还形成了含氧碳化铀 (UC_{0.38±0.01}O_{0.74±0.10}), 降低了金属铀表面的活性, 改变了表面气体吸附解离的行为方式, 所以使得金属铀饱和吸附 CO 气体表面的 O/U 原子比约是相同吸附剂量 O₂ 的三分之一。

对于 CO₂ 气体的吸附, 金属铀表面的 O/U 原子比与气体暴露剂量关系的曲线存在与 CO 明显不同之处。在经历了 0~10 L 范围的直线增长后, 曲线在 10~60 L 范围内以比前阶段较小的斜率近似直线地增长。这个现象可能与如下几方面有关:

- (1) 形成了初始氧化物层, 氧化产物与 CO 气体覆盖的金属铀表面的氧化物组成类似。
- (2) CO₂ 气体分子比 CO 的复杂得多, 吸附解离的产物也复杂得多。
- (3) CO₂ 气体具有氧化性, 而 CO 气体却具有一定的还原性, 但 CO₂ 气体的氧化性比氧气弱。

与 O₂/U 和 CO/U 表面反应比较, 在约 40 L 气体暴露剂量时, 对于前者反应已达到饱和吸附, UO₂ 相相对含量在表面占 82%, 其余为金属铀 (<18%), O/U 原子比等于 2.7; 而后者, 此时表面 UO₂ 相相对含量仅占 25%, 其余为少量 UC 相和金属铀 (>50%), O/U 原子比等于 1.09; 而对于 CO₂-U 反应, 表面 UO₂ 相的相对含量有 35%, O/U 原子比等于 2.15。这说明, 在相同暴露剂量下, 金属铀表面氧化物含量的增长 CO₂/U 反应比 CO/U 反应的快, 而比 O₂/U 的慢。

3 结 论

CO₂ 气体在清洁金属铀表面呈吸附解离特性, 解离的方式为完全解离。CO₂ 气体在清洁金属铀表面解离形成碳粒子、氧粒子和碳氧粒子(CO₂⁻), 并导致金属铀表面形成 UO₂, UC (或含氧碳化物) 和自由碳粒子并可能生成碳酸铀。表面形成的初始氧化物膜降低了金属铀表面的活性, 从而延缓了金属表面碳化物的生长。CO₂ 气体分子在清洁金属铀表面解离产生的 C 和 O 粒子以离子状态向体相扩散, 且 C 离子比 O 离子向体相扩散得更深, 从而在氧化物—金属界面形成具有 UC 或含氧碳化物的中间过渡层。

参 考 文 献

- 1 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, 石琪译, 北京: 原子能出版社, 1983 286~309
- 2 McLean W, Colmenares C A, Smith R L. Phys. Rev., 1982, B25 8
- 3 Takuya Yamamoto, Satoru Tanka and Michio Yamawaki. J Nucl. Mater., 1990, 170 140
- 4 Schultz J C, Colmenares C A, Naegele J, Spirlet J C. Surface Sci., 1988, 198 301
- 5 刘柯钊, 俞勇, 赖新春, 邹觉生. CO 在金属铀表面吸附行为的 XPS 研究, 《1998 中国核学会核材料分会学术会议论文集》, 江油, 1998
- 6 江小琳, 傅依备, 谢有. 氧化碳对金属铀表面及氧化物的影响, CNIC-01102, SINPC-0005, 1996
- 7 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》, 1996 宜宾
- 8 Allen G C, Crofts J A, Curtis M T, Tucker P M. J C S Dalton (1974) 1296
- 9 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. G E Muilenberg, (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1979)
- 10 Winek K, Colmenares C A, Smith R L, Wooten F. Surface Sci. 1987 183 67
- 11 Dillard J G, Moers H, Klewe-Nebelius H, Kirch G, Pfennig G, Ache H S. J. Phys. Chem., 1984, 88 5345
- 12 Doniach S, Sunjic M. J. Phys. 1970, C3, 285
- 13 Liu Kezhao, Yu Yong, Zhou Jusheng, Wu Sheng. The adsorption and reaction of CO with uranium metal surface, 待发表
- 14 Potter P F. J Nucl. Mater., 1972, 42, 1
- 15 Ellis W P. Surf. Sci., 1981, 109 L567

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 7-5022-2041-0



9 787502 220419 >