

铀在 CO 气氛中表面抗氧化性研究*

汪小琳 傅依备 谢仁寿

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都, 610003)

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究了铀金属的不同表层在 CO 气氛中 25、80 和 200 °C 时的表面反应。研究结果表明: CO 与铀金属表层反应后, 氧化物中氧含量减少, O/U 比值随 CO 进气量的增加而减少; CO 对铀金属表面的还原效果随温度和铀表层氧化程度的提高而加强; 在 CO 气氛中, 铀表面具有一定的抗氧化性。

关键词 铀 CO X 射线光电子能谱 抗氧化性

中图分类号 TL 271.7

近年来, 人们一直关注金属铀的表面氧化腐蚀和抗腐蚀机理研究, 并致力于金属铀及其氧化物与活性气体分子间的相互作用研究, 以探索能使核材料表面钝化或缓解腐蚀的有效气体环境。目前, 国外已对 $U-O_2/U-H_2O$ (蒸汽) 和 $U-O_2/U-H_2O$ (蒸汽) 等体系的表面氧化反应进行了较为深入的研究^[1-5], 但对 $U-CO$ 等体系的表面氧化反应尚缺乏系统研究。作者^[6,7]曾用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行了 U_3O_8 的表面化学研究以及 25 °C 时 CO 对 U_3O_8 和铀金属表面的影响。

本工作用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究铀金属的不同表层在 CO 气氛中的表面反应以及温度和铀试样表面组成对表面反应的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 金属铀片选用贫化铀, 密度为 $19.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 4N 级 CO, 西南化工研究院产品; 其它化学试剂为分析纯。

1.1.2 仪器 表面分析仪为 KRATOS XSAM-800 电子能谱仪, 选用 Al 的 $K\alpha$ 射线。反应室真空度为 $5.0 \mu\text{Pa}$, 测量室工作真空度为 50 nPa , 工作电压为 13 kV, 电流为 25 mA。表面荷电效应对结合能的影响用污染的碳峰 $C1s$ (285.0 eV) 进行校正。XPS 谱仪的分辨率 (A_g 的 $3d_{5/2}$ 谱峰半高宽) 为 1.0 eV。自动恒温系统由热偶硅控制, 加热点在样品底座。

* 中国工程物理研究院科学基金资助项目

汪小琳: 男, 34 岁, 核化学与放射分析化学专业, 博士, 副研究员

收稿日期: 1997-08-21 收到修改稿日期: 1997-11-24

1.2 实验方法

1.2.1 试样处理与制备 铀片试样为 $\phi 8.2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。采用 U-I、U-II、U-III 3 种试样分别代表不同的氧化程度。试样 U-I: 用 $\varphi(\text{HNO}_3) = 50\%$ 的 HNO_3 溶液加热煮沸约 5 min, 相继用去离子水和丙酮冲洗, 金相砂纸分级打磨, 再用水和丙酮清洗。试样送入样品处理室后, 在 $50 \mu\text{Pa}$ 下用氩离子枪清洁表面, 工作电压 4 kV, 样品电流 $0.4 \mu\text{A}$ 。试样 U-II: 用丙酮清洗表面油污。U-III: 用丙酮清洗后, 加热约 5 min, 使表面进一步氧化。

1.2.2 CO 气氛下铀的表面反应 XPS 分析 U-I 试样送入样品分析室进行表征分析后, 在样品处理室动态气氛下, 分别在 25、80、200 下通入 10 Pa CO 气体累计约 45 h; 送入样品分析室分析试样在不同温度和不同 CO 进气量时的表面变化。对 U-II、U-III 试样, 进行表征分析后, 只进行 25 时表面反应的 XPS 分析, 以比较不同试样表面反应的差异。

2 结果与讨论

2.1 铀金属表面 XPS 分析

经对 XPS 谱图分析可以看出: U-I、U-II、U-III 试样的 XPS 谱有着很大差别, 主要表现在: 随着表面氧化程度的增加, XPS 谱 U 4f 峰向高结合能端化学位移(图 1), 同时高结合能端 6.8 eV 的卫星峰逐渐消失。

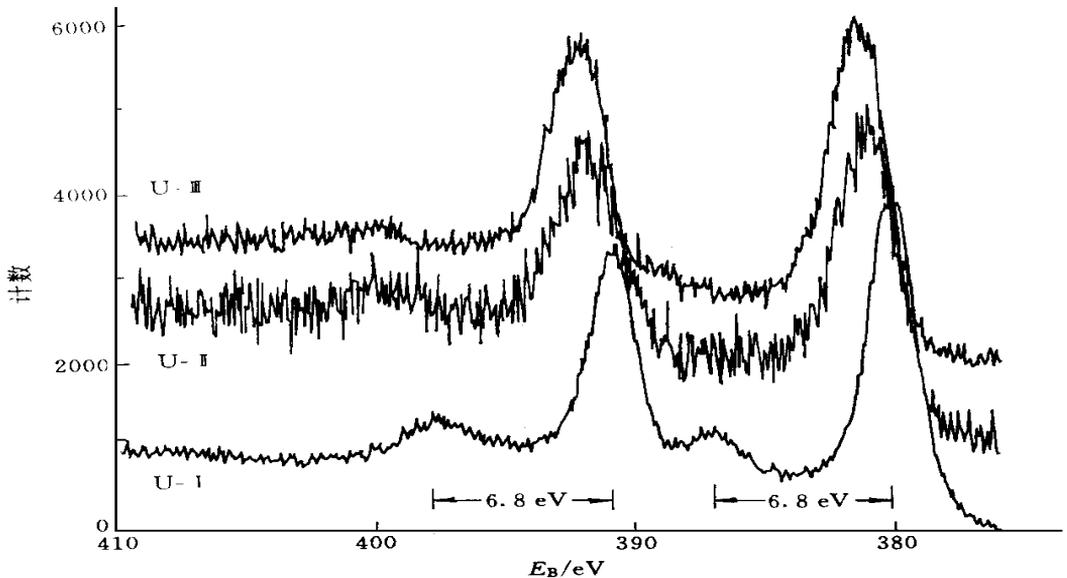


图 1 3 种铀试样 XPS 谱 U 4f 峰的比较

Fig 1 Comparison of U 4f spectra for three kinds of uranium samples

U 4f 峰高结合能端 6.8 eV 的卫星峰是 $\text{UO}_{2.0}$ 试样的典型特征, 随着试样氧化程度的增加, UO_{2+x} 的高结合能端卫星峰逐渐消失^[8]。因此, 图 1 的实验结果不仅与文献报道一致, 同时也说明经过化学处理和氩离子刻蚀后的 U-I 试样有可能在样品处理室中完全或部分被刻蚀掉表面氧化层, 但在转移至样品分析室过程中再度氧化生成 UO_2 薄层。

对 3 种试样的 $U 4f_{7/2}$ 峰进行拟合(图 2)后可看出: U-I 试样表面主要是 UO_2 (380.1 eV), 并有少量的 UO_{2+x} (381.2 eV) 和 UO_{2-x} (379.1 eV); U-II 试样的表面组成为 UO_2 (380.1 eV)、 UO_{2+x} (381.2 eV) 和 UO_3 (382.1 eV), 占主要成分的仍为 UO_2 , 但 UO_{2+x} 量已很大; U-III 试样的表面组成为少量的 UO_2 (380.1 eV)、占主导成分的 UO_{2+x} (381.2 eV) 和较多成分的 UO_3 (382.1 eV)。

从图 2 还可以看出: 铀金属的表面氧化层是非常复杂的, 其表面组成应为金属-亚化学计量氧化物区-高价稳定氧化物, 这与文献^[9, 10]报道是一致的。

U-I、U-II、U-III 试样间的 $O 1s$ 峰拟合谱示于图 3。由图可见, 它们存在较大差异。主要表现在: 未经处理的 U-II 试样中代表铀氧化物的 $O 1s$ 峰 (530.2 eV) 与 $O 1s$ 峰 (531.6 eV、533.7 eV) 相比, 仅占较小份额, 后者为吸附的 H_2O 、 O_2 或 O^- 所贡献。经过加热处理的 U-III 试样情况要好些。本工作中主要使用的 U-I 试样中, 代表铀氧化物的 $O 1s$ 峰 (530.2 eV) 虽然占主导地位, 但仍有吸附的其它气体的贡献和干扰, 这在进行 $O 1s$ 与 $U 4f$ 比值计算时应予以充分考虑。

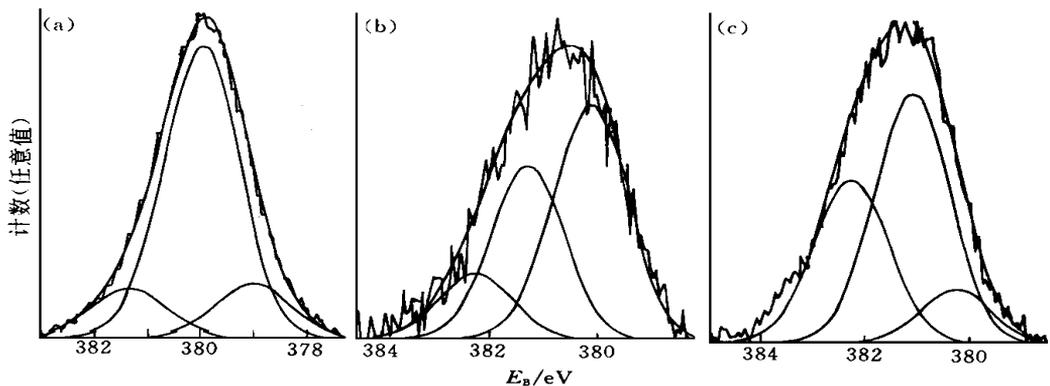


图 2 3 种铀试样的 $U 4f_{7/2}$ 峰拟合谱

Fig 2 $U 4f_{7/2}$ fitting spectra for three kinds of uranium sample

(a)——U-I; (b)——U-II; (c)——U-III

拟合条件: 379.1 eV —— UO_{2-x} ; 380.1 eV —— UO_2 ; 381.2 eV —— UO_{2+x} ; 382.1 eV —— UO_3

2.2 CO 气氛中铀的表面反应 XPS 研究

2.2.1 25 时的表面反应

铀金属即使在微量 O_2 、水气等条件下表面也极易氧化^[10]。XPS 图谱分析已表明: 铀金属表层主要为氧化物, 其 $U 4f_{7/2}$ 、 $U 4f_{5/2}$ 结合能分别为 380.0 eV 和 390.9 eV。将铀金属置于 CO 气氛中时, 表面氧化层有被还原的倾向。当通入 CO 气体累计量达 $6 \times 10^9 L$ ($1 L = 0.133 mPa \cdot s$) 时, XPS 图谱分析表明: $U 4f$ 谱峰和 $O 1s$ 与 $U 4f$ 峰强度比均有比较明显的变化。

图 4 为通入 CO 气体前后 U-I 试样的 $U 4f$ 谱比较图。在 CO 进气量达约 $6 \times 10^9 L$ 时, $U 4f$ 峰向低结合能方向移动了约 0.2~0.3 eV。金属铀及其化合物的 $U 4f_{7/2}$ 结合能均随氧化态的增高而加大^[11], 这是因为化学位移是由原子荷电变化引起的, 而原子荷电本身又随氧化态增强而加大。由于 $U 4f$ 峰向低结合能方向位移, 铀试样表层氧化物长时间置于 CO 气氛中可能局部被

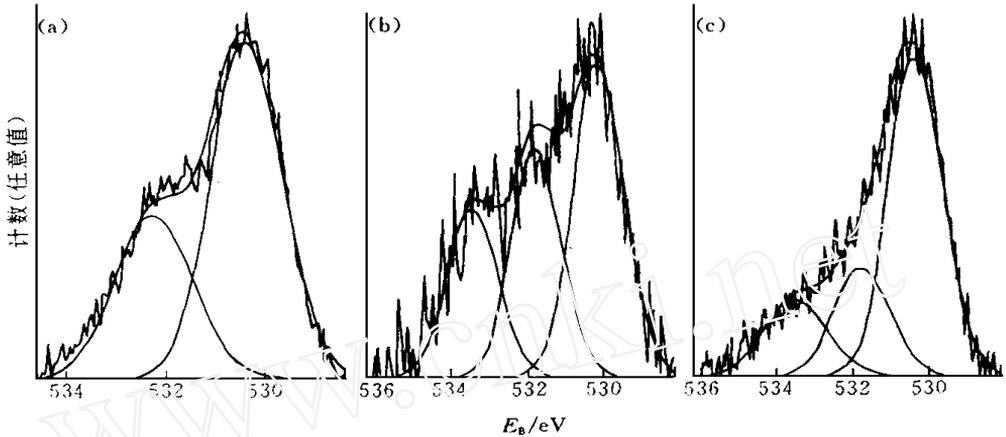


图3 3种试样的O 1s峰拟合谱

Fig 3 O 1s fitting spectra for three kinds of uranium sample

(a)——U-I; (b)——U-II; (c)——U-III

拟合条件: 530.2 eV —— 铀氧化物中的O 1s; 531.6 eV —— 吸附的 O^{2-}/O^- 的O 1s; 533.7 eV —— 吸附的水气的O 1s

还原, $UO_{2+x} \rightarrow UO_2 \rightarrow UO_{2-x}$ ($x > 1$)。用反应式可表示为:



图5为通入不同CO气体量时的U 4f_{7/2}谱峰拟合图。从图5可以看到:随着CO进气量的增加,低氧化态氧化铀(UO_{2-x} , U 4f_{7/2}, 379.1 eV)的量随之增加,表面氧化层中高氧化态氧化铀(UO_{2+x} , U 4f_{7/2}, 381.2 eV)则逐渐减少。这证实了发生式(1)所示的反应的可能性。由于 UO_{2+x} 的形成是进一步形成高价氧化物的前提^[1],因此,CO气氛对铀金属表面的进一步氧化有抑制作用。

2.2.2 温度的影响 用U-I试样进行80、200℃时表面反应的XPS研究。U 4f_{7/2}谱峰的拟合分析表明:80和200℃时还原效果随CO进气量的增加而增加;高氧化态氧化铀 UO_{2+x} 逐渐减少,低氧化态氧化铀 UO_{2-x} 逐渐增强,减少或增强的趋势较25℃时更为明显。用 UO_{2+x} 与 UO_2 原子数比值 $N(UO_{2+x})/N(UO_2)$ 和CO气体量 $V(CO)$ 绘制的关系曲线(图

6)直观地反映了这一变化趋势。由于微量水气的存在以及铀表面所起的催化作用,使得CO的还原活化能下降,从而在常温(25℃)下也能对铀金属表层有一定的还原作用。从化学角度看,高温有利于CO还原。谱图分析结果表明,200℃时CO对铀金属的表面还原效果确实明显。

O/U比的变化直接反映着铀金属表层氧化物中氧含量的变化趋势。在进行O 1s与U 4f强度比值 $N(O 1s)/N(U 4f)$ 计算时,O 1s选取代表铀氧化物的530.2 eV峰。实验结果表明:在通

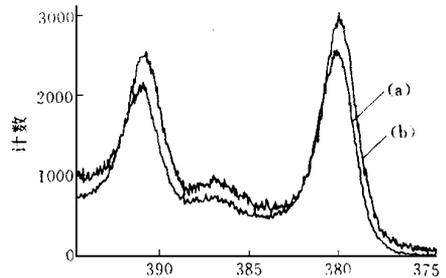


图4 25℃时通入CO气体前后U-I试样U 4f谱的比较

Fig 4 U 4f spectra of U-I sample in

vacuum (a) and exposed to

CO gas (b) at 25

(a)——未通CO气体;

(b)——累计通入CO气体6 GL

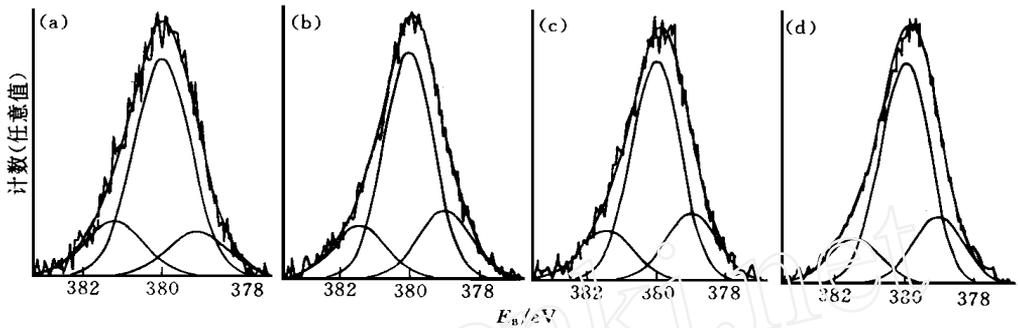


图 5 25 时 U-I 试样在不同 CO 进气量下的 U 4f_{7/2} 拟合谱

Fig 5 U 4f_{7/2} fitting spectra of U-I sample exposed to CO at 25

(a) — 1.2 GL; (b) — 2.8 GL; (c) — 3.9 GL; (d) — 6.2 GL

拟合条件: 379.1 eV — UO_{2-x}; 380.1 eV — UO₂; 381.2 eV — UO_{2+x}

入 CO 气体后, 不同温度时 U-I 试样中的 $N(O 1s)/N(U 4f)$ 随 CO 进气量增加皆逐渐降低(图 7), 高温时的 $N(O 1s)/N(U 4f)$ 降低的趋势更明显些。当 CO 进气量达 6 GL (25 °C)、8.7 GL (80 °C) 和 4.5 GL (200 °C) 时, O 1s 与 U 4f 强度比分析表明: 铀氧化物中氧的含量分别减少了约 20 %、24 % 和 30 %。这表明铀金属表面被局部还原而失氧, 同时也证实了反应确按式(1)进行和高温条件更有利于 CO 气氛对铀金属表层的还原。

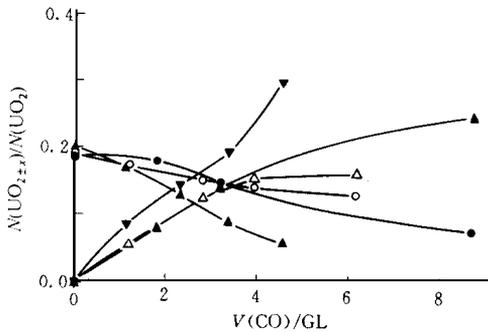


图 6 不同温度时 U-I 试样中 UO_{2+x} 与 CO 进气量关系

Fig 6 Variation of UO_{2+x} with exposure of CO for U-I sample at different temperature

— 25 °C, UO_{2-x}; — 25 °C, UO_{2+x};
— 80 °C, UO_{2-x}; — 80 °C, UO_{2+x};
▼ — 200 °C, UO_{2-x}; — 200 °C, UO_{2+x}

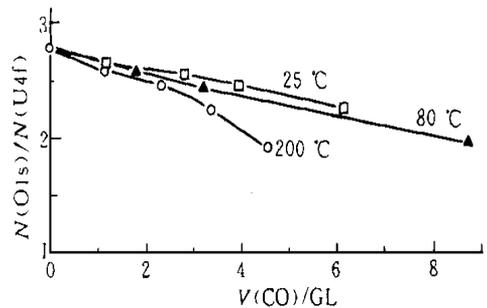


图 7 不同温度时 U-I 试样中 O 1s 和 U 4f 的强度比与 CO 进气量关系

Fig 7 Variation of intensity ratio (O 1s/U 4f) with exposure of CO for U-I sample at different temperature

2.2.3 铀表面组成的影响 用 U-I、U-II、U-III 3 种不同的试样比较在 25 °C 时与 CO 表面反应的情况。U-II 和 U-III 试样中表面氧化物所含高氧化态氧化物甚至高价氧化物比 U-I 试样高得多, CO 对它们的还原效果更为明显。这主要表现在氧化物价态的变化较大, 而 O 1s 与

U 4f 比值 $N(O 1s)/N(U 4f)$ 的降低趋势大体相同(图 8、9)

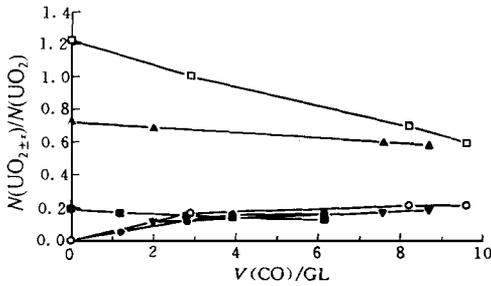


图 8 25 时不同铀试样 U - I、U - II、U - III 中的 UO_{2+x} 与 CO 进气量关系

Fig 8 Variation of UO_{2+x} with exposure of CO for U - I, U - II, U - III sample at 25

— U - I, UO_{2+x} ; — U - I, UO_{2-x} ;
— U - II, UO_{2+x} ; ▼ — U - II, UO_{2-x} ;
— U - III, UO_{2+x} ; — U - III, UO_{2-x}

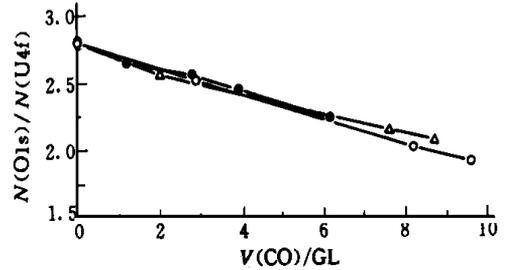


图 9 25 时不同铀试样 U - I、U - II、U - III 中的 $N(O 1s)/N(U 4f)$ 与 CO 进气量关系

Fig 9 Variation of $N(O 1s)/N(U 4f)$ with exposure of CO for U - I, U - II, U - III sample at 25

— U - I; — U - II; — U - III

3 结论

根据 CO 与铀金属表面反应的 XPS 分析, 可得到如下结论:

- 1) 铀的表面主要为氧化物, 其组成为金属-亚化学计量氧化物区-高价稳定氧化物;
- 2) CO 与铀金属表层反应后, 氧化物中氧含量逐渐减少, 当 CO 进气量达 6 GL (25 °C)、8.7 GL (80 °C)、和 4.5 GL (200 °C) 时, 表面铀氧化物中氧的含量分别减少了约 20 %、24 % 和 30 %;
- 3) CO 对铀金属表面的还原效果随温度和铀表层氧化程度的提高而加强, 在 CO 气氛中, 铀表面具有一定的抗氧化性。

四川联合大学左长明、赵纯培和陈红等同志在 XPS 测量工作中给予了大力协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Colmenares CA. Oxidation Mechanisms and Catalytic Properties of the Actinides Prog Solid State Chem, 1984, 15: 257
- 2 Allen GC, Tucker PM, Lewis RA. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Initial Oxidation of Uranium Metal in Oxygen + Water-vapor Mixtures J Chem Soc, Faraday Trans, II, 1984, 80: 991
- 3 Gouder T, Colmenares CA, Naegele JR, et al Study of the CO Adsorption on U, UN₂ and UN₃ Surf Sci, 1992, 264: 354
- 4 Winer K, Colmenares CA, Smith RL. Interaction of Water With Clean and Oxygen-covered Uranium

- Surfaces Surf Sci, 1987, 183: 67
- 5 Allen GC, Stevens JCH. The Behavior of Uranium Metal in Hydrogen Atmospheres J Chem Soc, Faraday Trans, I, 1988, 84(1): 165
- 6 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿, 等. 八氧化三铀的 X 射线光电子能谱研究. 核技术, 1997, 20(4): 210
- 7 汪小琳, 段荣良, 傅依备, 等. 一氧化碳对金属铀表面氧化层影响研究. 核化学与放射化学, 1997, 19(1): 18
- 8 Allen GC, Tyler JW, Tucker PM. The Behavior of Uranium Oxides in Low Partial Pressures of O₂ Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. Vacuum, 32(8): 481
- 9 Allen GC, Tucker PM, Tyler JW. Oxidation of Uranium Dioxide at 298 K Studied by Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. J Phys Chem, 1982, 86: 224
- 10 Winer K, Colmenares CA, Smith RL. On the Stability of Sub-stoichiometric Uranium Oxides Surf Sci, 1986, 177: 484

STUDY ON THE SURFACE OXIDATION RESISTANCE OF URANIUM METAL IN THE ATMOSPHERE OF CARBON MONOXIDE

Wang Xiaolin Fu Yibei Xie Renshou

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 525, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

The surface reactions of different layers on uranium metal with carbon monoxide at 25, 80 and 200 °C are studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The experimental results show that the carbon monoxide is adsorbed on the surface oxide layer of uranium and interacted each other. The content of oxygen in the surface oxide and O/U ratio are decreased with increasing the exposure of carbon monoxide to the surface layer. The effect of reduction on the metal surface is more obviously with a higher temperature and increasing of layer thickness. The investigation indicates the uranium metal has resistance to further oxidation in the atmosphere of carbon monoxide.

Key words Uranium Carbon monoxide X-ray photoelectron spectroscopy Oxidation resistance