

# 大气环境中铀表面结构 XRD 研究

张延志,汪小琳,管卫军,陈勇忠,赖新春,王勤国

(中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900)

**摘要:**利用 X 射线衍射仪和 Rietveld 方法研究了金属铀在大气环境中经长时间氧化后表面结构与成分的变化。结果表明,铀表面  $\text{UO}_2$  含量随时间分为两个增长阶段:1) 扩散控制阶段,在金属铀表面快速形成一层氧化膜, $\text{UO}_2$  含量增加较快;2) 线性增长阶段,出现在反应后期, $\text{UO}_2$  含量增长缓慢。在氧化过程中,金属铀晶体结构中的原子坐标  $y$  值不稳定,随时间呈现一定的上升趋势。

**关键词:**金属铀;表面结构;X 射线衍射;Rietveld 精修

中图分类号:TB303

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2003)04-0353-05

## Study on Surface Structure of Uranium Under Atmosphere Using X-ray Diffraction

ZHANG Yan-zhi, WANG Xiao-lin, GUAN Wei-jun,

CHEN Yong-zhong, LAI Xin-chun, WANG Qin-guo

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The surface structure of uranium under atmosphere is studied by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld method. The two-step process, a fast step followed by a much slower step, of the  $\text{UO}_2$  growth kinetics is observed in the present experiment. The fast step is assumed to be a diffusion-controlled oxidation reaction, and the  $\text{UO}_2$  growth in the slower step is linear. The atomic coordination,  $y$ , in the metal uranium is unstable, and increase gradually during oxidation.

**Key words:** metal uranium; surface structure; X-ray diffraction; Rietveld method

金属铀及其氧化物作为一种重要的军事及能源材料而被广泛关注,世界各国对其进行了大量的实验研究<sup>[1~5]</sup>。金属铀活泼的化学性质极易导致表面发生氧化腐蚀,而铀部件中发生的氧化腐蚀行为有可能导致严重后果。如何减缓金属铀表面的氧化腐蚀,进而提高铀部件的使用寿命一直受到人们的高度关注。

材料的结构决定了它的许多物理化学性质,材料的表面层因与外界环境直接接触而对材料的物化性质有着决定性作用。利用 X 射线衍射研究金属铀表面组成和结构有助于了解铀的氧化腐蚀机理,对金属铀的表面改性也有助益。本工作将利用 X 射线衍射对金属铀在大气环境中长时间保存后的表面结构变化进行

收稿日期:2002-10-20;修回日期:2002-12-10

作者简介:张延志(1977—),男,河南新乡人,在读硕士研究生,材料专业

研究,并利用 Rietveld 方法对衍射结果进行全谱拟合精修。

## 1 实验

### 1.1 样品

实验样品为低碳贫铀,样品的主要杂质及其含量列于表 1。

表 1 铀样品中的主要杂质及其含量

Table 1 Main imbaritces and its content in uranium specimen

成份	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
C	100
N	86
Fe	32
Mn	< 10
Si	62
Cu	29
Al	50
Ni	< 10

样品尺寸为  $\phi 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。整个实验使用同一试样。

在进行第 1 次 X 射线衍射分析前,对样品表面进行预处理:首先,用金相水磨砂纸逐级打磨至 900<sup>#</sup>,去除金属轴表面氧化膜以及其它粘附物,并部分消除实验样品在加工过程中形成的应力;然后,将样品放进 1:1 HNO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 3~5 min,之后用蒸馏水冲洗;最后,用无水乙醇洗涤,并用滤纸快速拭去样品表面上的乙醇。

### 1.2 实验条件

实验在大气环境下进行,湿度为 40%~65%。样品氧化时间分别为 4、24、408、672、1 680 和 2 352 h(样品分别对应编号为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup>)。

利用 Philips 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对样品表面进行 XRD 分析,分析条件列于表 2。

分析时,X 射线小角度入射样品表面(取样深度在 100 nm 以内)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 图谱分析

利用 XRD 谱分析软件处理获取的衍射图谱,对样品表面成分作定性分析。

图 1 是经不同氧化时间后样品的 XRD 图谱,图中包括了定性分析结果。由图 1 可知,氧化后,取样深度范围内的样品表面为 U 和 UO<sub>2</sub> 的混合物。对比不同氧化时间样品的衍射峰形,如(111)衍射峰,可以看出:氧化时间增长,UO<sub>2</sub> 衍射峰的积分强度随之增强,U 峰减弱, $I(\text{UO}_2)/I(\text{U})$  升高。从图 1 还可明显看出,UO<sub>2</sub> 和 U 的衍射峰均已宽化(相对于理论宽度),UO<sub>2</sub> 峰展宽普遍比 U 峰显著;两种成分的衍射峰相互重叠,某些衍射峰因重叠而消失。

表 3 中列出了 UO<sub>2</sub> 和 U 的(111)衍射峰半高宽(FWHM)。由表 3 可看出:UO<sub>2</sub> 的 FWHM 普遍大于金属 U;随着氧化时间的增加,U 和 UO<sub>2</sub> 峰的 FWHM 呈现出先是减小、在 672 h 后突然增大、而后又有所减小的变化规律。

衍射峰的展宽有多种原因,一般来讲,主要有以下 5 个方面:1) 破裂导致颗粒减小;2) 化学计量式的多样性;3) 晶格畸变;4) 点阵缺陷;5) 对称性降低。在本实验中,衍射峰的展宽主要由后 3 种原因引起。

由于氧原子的进入,在铀表面产生了氧化层,这时,在低密度的氧化层和高密度的金属相之间有应力产生。在氧化膜形成初期,此应力的存在使得铀表面两种成分局部存在大的应变,衍射峰显著展宽。随着氧化时间的增加,应变程度减弱,衍射峰变窄(表 3 中的 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品)。随着氧化的进一步进行,应力与应变的量逐渐得以积累,当氧化进行到一定程度时,样品表面产生微裂缝,以释放内部应力,这时,微裂缝表面存在大的应变,衍射峰显著宽化(表 3 中 4<sup>#</sup> 样品)。氧化时间继续增长,微裂缝进一步发展并引起表面碎裂和剥落现象发生,这是长时间氧化后的金属铀表面掉粉的原因所在。

表 2 XRD 分析条件

Table 2 Parameters of Xray diffraction

X 射线源	电压/kV	电流/mA	步长/ $^{\circ}$	每步时间/s	扫描范围/ $^{\circ}$	X 射线入射角/ $^{\circ}$
Cu K	50	40	0.02	0.5	20~90	0.4

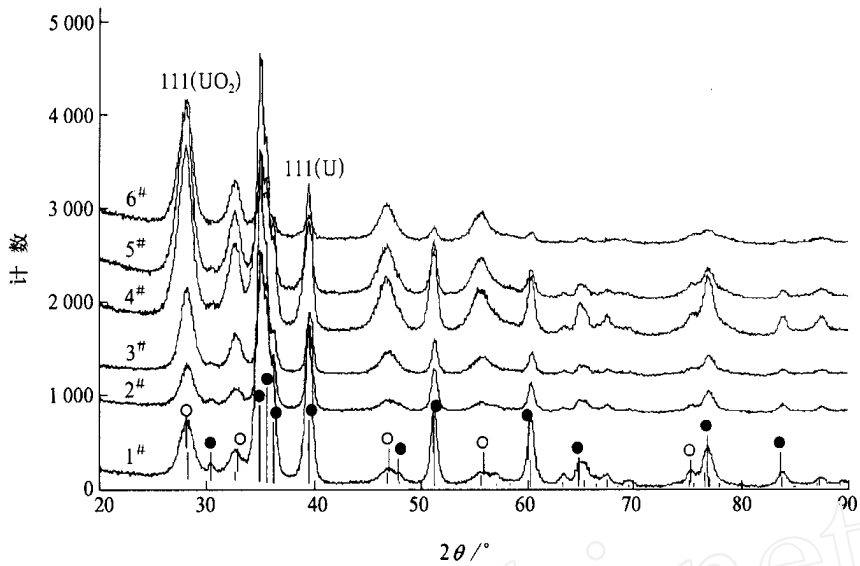


图1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of specimen at different oxidative time

—U; —UO<sub>2</sub>

表3 样品(111)衍射峰的 FWHM  
Table 3 FWHM of (111) peak

样品编号	FWHM/°	
	U	UO <sub>2</sub>
1#	0.669	1.495
2#	0.616	1.307
3#	0.568	1.272
4#	0.735	1.439
5#	0.723	1.395
6#	0.734	1.356

在氧化层形成过程中,金属铀中应力与应变的存在范围只限于两相接触的一定区域。由于 -U 的畸变仅产生在两相接触区域,影响较小,不像 UO<sub>2</sub> 中那么普遍存在,因此,U 的衍射峰展宽程度相对轻些。

另外,表面破裂使得颗粒减小、应变引起晶格对称性降低及材料自辐照形成的缺陷均是导致衍射峰展宽的原因。

### 2.2 Rietveld 精修

晶体结构测定的主要步骤如下:1) 衍射指标化;2) 提取结构因子;3) 挑选结构因子,处理重叠峰;4) 用 Patterson 法或直接法解出结构;5) 完成结构;6) Rietveld 方法精修结构。

本计算并未完全按照以上步骤进行,而是参照文献[5,6]直接构造出晶体结构模型(表4)。

从计算得到的 UO<sub>2</sub> 晶体结构电子密度函数(图2)可看出,表4建造的结构模型正确。

### 2.3 氧化反应机理初探

各成分的晶体结构模型构造完成后,利用 Rietveld 方法对样品 XRD 谱进行全谱图拟合,以精修晶体结构。

图3是2#样品的全谱拟合图。表示拟合程度的各 R 因子分别为  $R_{exp} = 12.4\%$ 、 $R_p = 7.0\%$ 和  $R_{wp} = 10.5\%$ ,拟合结果良好。

根据不同氧化时间下样品表面 UO<sub>2</sub> 的含量,绘制 UO<sub>2</sub> 含量随氧化时间的变化曲线(图4)。从图4可看出,U 表面的 UO<sub>2</sub> 生长速度呈现出两个阶段:1) 扩散控制阶段,它出现在氧化初期,在该阶段,金属铀表面快速形成一层氧化膜,UO<sub>2</sub> 含量较快增加,但反应速度却随时间快速下降;2) 线性增长阶段,出现在反应后期,氧化 672 h 之后,金属铀表面已形成一定厚度的氧化膜,这时,UO<sub>2</sub> 含量增加缓慢。

一般认为,铀氧反应是氧在铀表面吸附、解离、扩散的过程。在反应初期,氧在金属铀表面容易完成以上铀氧反应过程,速率由氧的解离速度控制,此过程的历程很短,用 XRD 法不易

观察到。氧化层生长到一定厚度后,氧的扩散变为控制步骤,随着  $UO_2$  层增厚,氧通过氧化层向内部扩散变得困难,反应速度快速减慢。这时,表面形成的氧化层阻碍氧向金属 U 内部扩散,U 表面的氧化速度减慢。在氧化过程中,材料内的应力不断积累,应力积累到一定量,产生一定的应力释放,释放使得表面产生微裂缝。这时,氧化速率不再单独由氧的扩散控制,而表现为一种近似线性的增长方式。

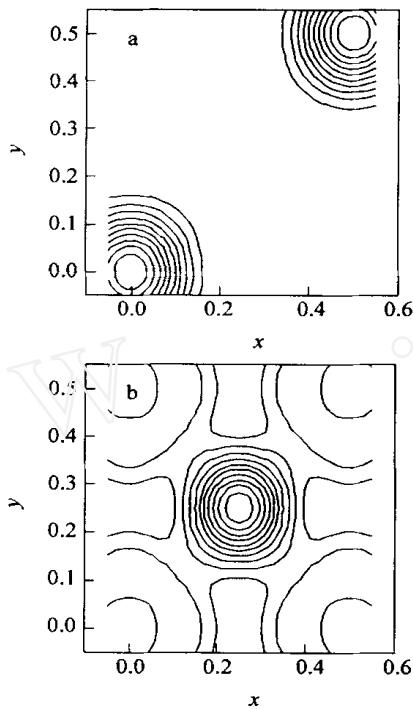


图2  $UO_2$  晶体结构的电子密度函数  
Fig.2 Fourier map of uranium dioxide  
a ——  $z = 0$ ; b ——  $z = 0.25$

观察样品中铀组分原子坐标变化情况可以发现:在整个氧化过程中, -U 结构的原子坐标  $y$  并非固定不变,总体趋势为随氧化时间逐渐增大。氧化 4 h 衍射图谱的拟合结果为  $y = 0.1033$ ,氧化时间为 2 352 h 时, $y$  值增加到了 0.1156。在此变化过程中,U 原子间的最近距离不断扩大,由 0.2754 nm 逐步增大到 0.2820 nm。当  $y$  值逐步增大时,观察 U 点阵的变化情况可以发现, $y$  值的变化与结构的演变相符合。由 U 结构和  $UO_2$  结构(100)晶面二维点阵情况考察结果可知, $y$  值增加时,U 原子的点阵分布向  $UO_2$  点阵排列变化。从化学角度可将这一变化作如下解释: -U 中铀原子间呈波浪形状的化学键的键长因氧原子的扩散进入而逐渐增长,键能逐渐削弱;在 U-U 键削弱的同时,U-O 键逐渐形成并增强,最后,热力学上更稳定的 U-O 键占据主导地位,从而形成  $UO_2$  结构。

### 3 结论

1) 大气环境中金属铀表面氧化为  $UO_2$ ,氧化过程中出现了两个反应阶段:(1) 扩散控制阶段,在此阶段,金属铀表面快速形成氧化膜层, $UO_2$  生长较快,但  $UO_2$  含量的增加速度却随时间快速下降;(2) 线性增长阶段,这一阶段出现在反应后期, $UO_2$  含量增加缓慢,其增长速度近似于线性。

2) -U 晶体结构中的原子坐标  $y$  在氧化过程中发生变化,随时间的增加呈现出一定的上升趋势。

表 4 U 和  $UO_2$  结构模型数据<sup>[5,6]</sup>

Table 4 Structural data of uranium and dioxide uranium

物种	空间群	原子	原子占位	原子坐标		
				$x$	$y^{1)}$	$z$
U	Cmcm	U	4c	0	0.1	0.25
$UO_2$	Fm $\bar{3}$ m	U	4a	0	0	0
		O	8c	0.25	0.25	0.25

注:1)  $y$  的初始值

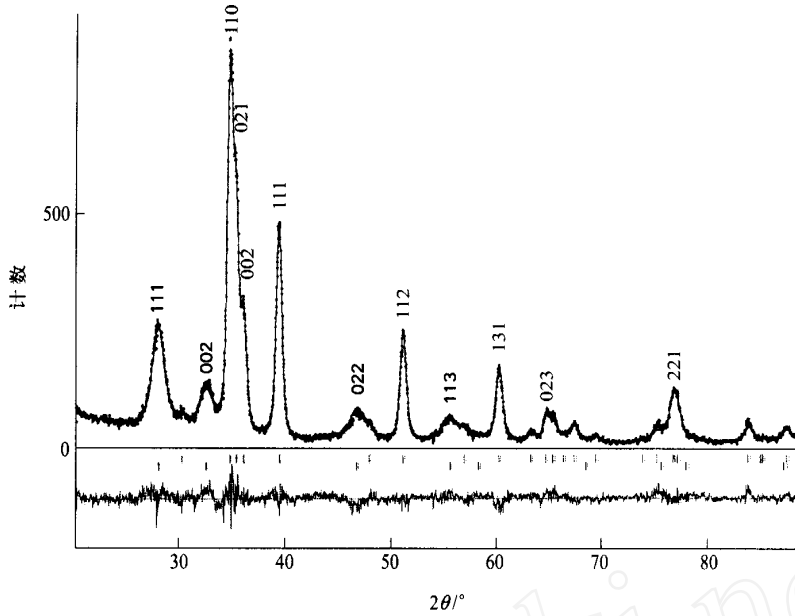


图3 2# 样品 Rietveld 方法全谱拟合结果

Fig.3 Rietveld refinement of the 2# sample oxidated for 48 h

上部为拟合图,其中,点划线为测量值,实线为拟合图;

下部为差分图,其中,柱状短线为衍射峰位置,上为金属U衍射峰位置,下为UO<sub>2</sub>衍射峰位置

$$R_{exp} = 12.4\%; R_p = 7.0\%; R_{wp} = 10.5\%$$

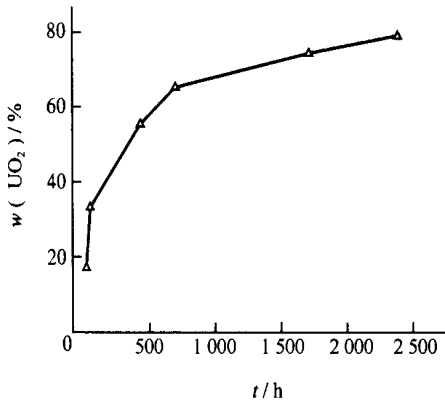


图4 铀表面 UO<sub>2</sub> 含量随时间的变化

Fig.4 UO<sub>2</sub> content on uranium surface as a function of time

参考文献:

[1] Bloch J, Atzmony U, Dariel MP, et al. Surface Spectroscopy Studies of the Oxidation Behavior of Uranium[J]. J Nucl Mater, 1982, 105:196 ~ 200.

[2] Choi JW, McEachem RJ, Tayler P, et al. The Effect of Fission Products on the Rate of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Formation in SIMFUEL Oxidized in Air at 250 [J]. J Nucl Mater, 1996, 230:250 ~ 258.

[3] Teixeira SR, Imakuma K. High Temperature X-ray Diffraction Study of the U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Formation on UO<sub>2</sub> Sintered Plates [J]. J Nucl Mater, 1991, 178:33 ~ 39.

[4] Hayward JP, Evans DG, Taylor P, et al. Oxidation of Uranium in Argon-25% Oxygen at 190 ~ 610 [J]. J Nucl Mater, 1992, 187:215 ~ 222.

[5] Sturcken EF, Post B. The Atomic Position Parameter in Alpha Uranium[J]. Acta Cryst, 1961, 14 (3):313 ~ 314.

[6] Wilkinson WD. Uranium Metallurgy Volume : Uranium Corrosion and Alloys[M]. [s. n]: Interscience Publishers, 1962. 1 400.