

超临界 CO₂ 处理后的金属铀表面氧化腐蚀 和电化学腐蚀实验研究

张广丰, 杨维才, 汪小琳, 罗文华, 唐洪权, 卢勇杰

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用重量法和电化学方法分别得到表面经超临界 CO₂ 处理后的铀试样在 60%、70% RH 条件下的氧化动力学曲线 ($m-t$) 和在 50 $\mu\text{g/g}$ Cl⁻ 溶液中的阳极极化曲线、自腐蚀电流等抗蚀评价指标。结果表明:经超临界 CO₂ 处理后,金属铀表面抗氧化腐蚀性能和抗化学介质腐蚀性能均有一定程度提高。对钝化膜提高金属铀表面抗腐蚀性能的原因进行了探讨。

关键词:超临界 CO₂; 铀表面; 腐蚀

中图分类号: TL214.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)03-0233-04

Experimental Study on Oxidative and Electrochemical Corrosion of Uranium Surface Treated With Supercritical Carbon Dioxide

ZHANG Guang-feng, YANG Wei-cai, WANG Xiao-lin,

LUO Wen-hua, TANG Hong-quan, LU Yong-jie

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

Abstract: The corrosion resistance of uranium surface treated with supercritical carbon dioxide (SCCO₂) is studied by mass gain and electrochemical methods. The oxidation kinetics curves ($m-t$) of uranium surface treated with SCCO₂ is obtained at 60%, 70% RH condition. The results show that the corrosion resistant of treated uranium in the researched pressure, time and temperature region is improved. The electrochemical corrosion resistance of treated uranium in the solution with the $(\text{Cl}^-) = 50 \mu\text{g/g}$ is also studied by electrochemical method. The result indicates that the electrochemical corrosion resistance of uranium surface is enhanced. It can be expected that the existence of the uranium carbide in the reaction products may be beneficial to improving of corrosion resistance for uranium surface.

Key words: supercritical carbon dioxide; uranium surface; corrosion

铀的化学性质非常活泼,贮存期间易与环境气氛(如 O₂、H₂O 汽等)发生反应而被腐蚀。

收稿日期:2002-06-06;修回日期:2002-09-04

基金项目:中国工程物理研究院科学基金资助项目(20010554)

作者简介:张广丰(1976—),男,吉林九台人,硕士,核燃料循环与材料专业

防止或延缓铀在大气中的腐蚀,关键在于改变其表面的物理、化学性质,以有效阻止或延缓腐蚀气体与金属铀的直接接触。用CO钝化金属铀^[1]及铀铈合金^[2]可有效提高铀试样抗腐蚀性能,但这方面的研究工作尚不够系统和深入。无论是U-O₂体系还是U-H₂O体系,碳原子和铀原子间的强烈相互作用对氧化和水气在铀表面的吸附以及氧化反应本身均将产生一定影响。由于CO对金属铀的钝化作用使铀试样的抗腐蚀性能得到提高,同样,CO₂也可能提高铀试样的抗腐蚀性能,与其它提高铀表面抗腐蚀性能法(如离子注入法、阳极氧化法等)比较,采用气体钝化较为简便。许多研究结果表明,CO₂与清洁金属铀表面相互作用后,呈吸附解离特性。McLean^[3]用AES和SIMS进行的深度剖析说明,由CO₂解离的C扩散进入金属铀体内并形成碳化物,而氧则作为氧化物留在表面。刘柯钊^[4]用XPS研究了CO₂在金属铀表面的初期氧化行为,认为CO₂分子在清洁铀表面反应主要形成UO₂、碳化铀(或含氧碳化物)和自由碳。另外,CO₂有一特殊性质:当其处于超临界状态时,会显著提高其溶解能力,可有效清除金属表面的有机污物^[5],这些污物的存在将不利于核材料的长期贮存。

综上所述,用超临界CO₂(Supercritical carbon dioxide, SCCO₂)处理铀,不仅可有效清除对延缓铀表面腐蚀不利的有机污物,还会与金属铀反应,使铀表面膜的结构和性质发生改变,从而有望提高铀的抗腐蚀能力。至今,国内外未见有关这方面的研究报道。本工作研究超临界CO₂与铀表面的相互作用,通过电化学腐蚀、氧化增重的测量来探讨其机理。

1 实验方法

1.1 试样与试剂

1.1.1 试样 桶状氧化腐蚀试样,其内径 $\phi 14$ mm \times 15 mm,外径 $\phi 20$ mm \times 15 mm;电化学试样形状:上半部分 $\phi 6$ mm \times 8 mm,下半部分 $\phi 8$ mm \times 10 mm。试样中的杂质碳含量 < 100 $\mu\text{g/g}$,其它金属元素杂质总量 < 150 $\mu\text{g/g}$ 。

1.1.2 试剂 CO₂纯度 $> 99.99\%$,西南化工研究院生产;蒸馏水;其它试剂均为分析纯。

1.2 实验设备及样品制备

1.2.1 实验设备 采用超临界CO₂实验装置进行铀试样的处理。低温恒温恒湿箱:SDH0501型,温度偏差为 ± 2 ,湿度偏差为 $-3\% \sim +2\%$;天平:Mettler toledo AT201型,感量为0.01 mg;极化仪:电化学腐蚀实验在Hz-1A型自动极化仪上进行,实验极化电位范围内仪器的分辨率为(1/32) mV。

1.2.2 样品制备 对于氧化腐蚀实验,先将氧化腐蚀试样用50% HNO₃溶液洗至试样表面呈银白色,然后,相继用蒸馏水、丙酮、酒精清洗,最后,用氩气将试样吹干,并放入充氩保护的称量瓶中备用;对于电化学实验,先将电化学试样用金相砂纸分级打磨研究表面,最后,用900#金相砂纸打磨,制得无宏观划痕的银白色表面,后续的制备过程与氧化腐蚀试样的制备过程相同。

1.3 试样处理及抗腐蚀性能测试

1.3.1 试样处理 将氩气气氛保护下的各种试样放入超临界CO₂反应装置的反应室中,用机械泵将反应室及管道抽至200~500 Pa,充入超临界CO₂,选择一定的 p 、 V 、 T 参数进行试样表面处理。

1.3.2 抗腐蚀性能测试 将处理后的氧化腐蚀试样放入低温恒温恒湿箱中,在60 和相对湿度70%条件下进行腐蚀,间隔一段时间取出试样,称量试样质量,测定氧化增重曲线。将处理后的电化学腐蚀试样在电化学极化仪上进行自腐蚀电位和阳极极化曲线测定。测定条件为:自腐蚀电位 E_{corr} ,以20 s内变化不超过1 mV作为稳定值记录;室温;介质,50 $\mu\text{g/g}$ Cl⁻溶液;参比电极,饱和甘汞电极;辅助电极,石墨棒;扫描速度,2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 超临界CO₂处理后金属铀表面氧化腐蚀

图1为经与未经超临界CO₂处理金属铀试样在60 、RH为70%下的氧化腐蚀增重动力学拟合曲线。由图1可知:处理后试样的氧化增重速率低于未处理样的速率,说明超临界CO₂处理后的金属铀的抗腐蚀性能得以提高;处理后试样的拟合曲线均出现转折,表明在转

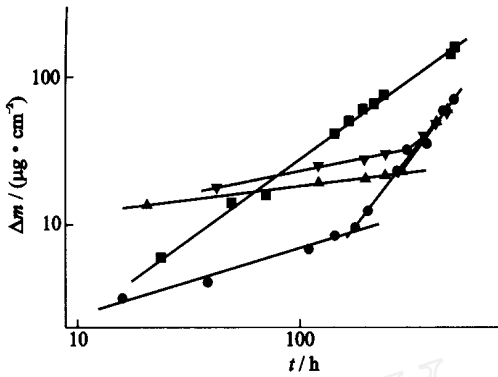


图1 不同条件下超临界 CO₂ 处理后铀的氧化动力学曲线

Fig. 1 The oxidation kinetics curves of uranium treated with SCCO₂ under various conditions

— 未处理试样; —●— 10 MPa, 50 °C, 12 h;
—■— 10 MPa, 50 °C, 24 h; ▼— 10 MPa, 40 °C, 24 h

折点前后呈现不同的动力学规律;处理后试样第一阶段的曲线斜率低于未处理试样和自身第二阶段曲线斜率,第一阶段的增重速率慢于未处理试样的增重速率;在增重曲线第二阶段内,第一阶段延长线段所代表的增重速率慢于第二阶段的增重速率,说明第一阶段的存在对铀试样抗腐蚀性能的提高起重要作用,第一阶段持续时间越长,对铀试样抗腐蚀性能提高越有利;处理时间对抗腐蚀性能的影响不明显,处理温度对抗腐蚀性能影响较为显著。处理时间过长或温度过高,如处理条件为 10 MPa、

50 °C、48 h 和 10 MPa、60 °C、24 h,则腐蚀初期生成的钝化膜易破裂、剥落,从而失去保护作用,这可能是因生成的钝化膜较厚,其内部应力较大造成的。因此,应控制处理条件,将生成的钝化膜控制在适宜的厚度范围内。

2.2 超临界 CO₂ 处理后的金属铀电化学腐蚀

金属铀在大气中的腐蚀可认为是水膜下的电化学腐蚀。因此,采用电化学方法评价超临界 CO₂ 处理后金属铀的抗化学介质的腐蚀能力。表 1 列出经和未经处理的金属铀试样的自腐蚀电位 E_{corr} 、电流 i_{corr} 以及对应极化电流为 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电极电位 V_{c100} 。由表 1 可知:处理后试样的 E_{corr} 比未处理试样的高,因此,从热力学角度可认为,经 CO₂ 处理后,金属铀表面在化学介质中的耐蚀能力增强。表 1 所列的 i_{corr} 用 V. Feliv 等^[6] 编写的 BASIC 程序计算。处理后试样在 $50 \mu\text{g}/\text{g Cl}^-$ 溶液中的 i_{corr} 小于未处理的铀试样,这同样说明金属铀经超临界 CO₂ 处理后,其耐蚀能力得以增强。从图 2、3 中可看出:在 $50 \mu\text{g}/\text{g Cl}^-$ 介质的极化过程中,未处理试样与处理试样的极化曲线趋势基本一致,整个极化过程表现为活化状态。对于这种活化体系,试样的抗点蚀能力可用 V_{c100} ^[1,2] 来表征, V_{c100} 越大,抗点蚀能力越强。由表 1 可知:经长时间处理的铀试样的 V_{c100} 均变大,表明处理后试样的抗点蚀能力得到提高。

表 1 经和未经超临界 CO₂ 处理铀试样的 E_{corr} 、 i_{corr} 和 V_{c100}

Table 1 E_{corr} , i_{corr} and V_{c100} of uranium treated with and without super-critical CO₂

处理条件			E_{corr}/mV	$i_{corr}/(\mu\text{A cm}^{-2})$	V_{c100}/mV
压力/MPa	温度/°C	时间/h			
未处理试样			- 605	5.527	- 296.0
10	40	24	- 538	2.572	- 243.3
10	50	24	- 463	0.296	- 211.5
10	60	24	- 572	1.933	- 229.6
10	50	12	- 551	5.110	- 278.5
10	50	48	- 574	2.741	- 245.8

注:介质为 $50 \mu\text{g}/\text{g Cl}^-$ 溶液

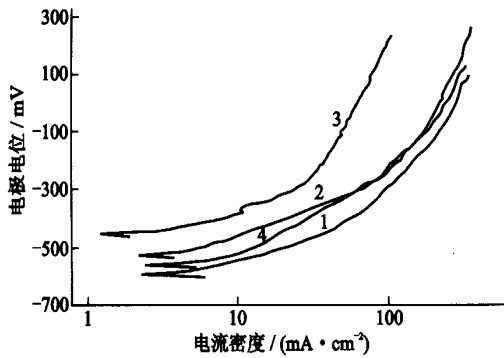


图2 经不同温度下超临界 CO_2 处理后铀试样的阳极极化曲线

Fig. 2 Anodic polarization curves of uranium treated with SCCO_2 under various temperature

1 — 未处理试样; 2 — 10 MPa, 40 °C, 24 h;
3 — 10 MPa, 50 °C, 24 h; 4 — 10 MPa, 60 °C, 24 h

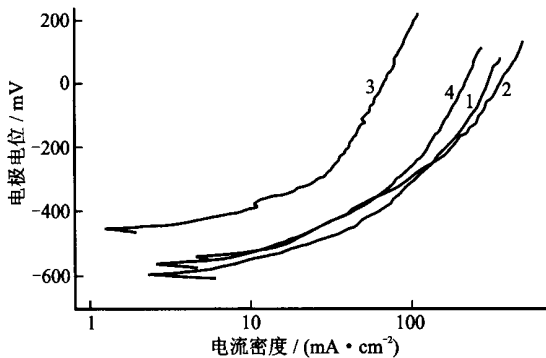


图3 经不同时间超临界 CO_2 处理后铀试样的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curves of uranium treated with super-critical CO_2 for various time

1 — 未处理试样; 2 — 10 MPa, 50 °C, 12 h;
3 — 10 MPa, 50 °C, 24 h; 4 — 10 MPa, 50 °C, 48 h

综上所述,金属铀经超临界 CO_2 处理后,其抗氧化腐蚀能力和抗化学介质腐蚀能力均得到提高。有人认为,若金属铀表面生成的 UO_2 是致密而稳定的 UO_2 晶体,则将提高其抗腐蚀性能^[7]。也有人认为,碳化铀或含氧碳化物的存在对提高金属铀的抗腐蚀性能可能起着重要作用^[8]。超临界 CO_2 与金属铀反应可生成碳化铀(或含氧碳化物),在一定程度上阻碍氧离子或氢氧根离子与金属铀在界面上的反应^[8],可延缓铀在大气中的腐蚀,使金属铀表面经超

临界 CO_2 处理后的抗腐蚀性能得到提高。

3 结论

1) 金属铀表面经超临界 CO_2 处理后,在 60%、70%RH 的氧化腐蚀条件下,处理后试样的氧化动力学曲线出现转折现象,转折点前一阶段的增重趋势与未处理试样的变化较大,这说明第一阶段的存在对金属铀表面抗腐蚀性能的提高起到关键作用。由于处理时间不同,即生成的钝化膜厚度随之各异,从而导致转折点出现的时间不尽相同。处理时间增加到一定程度后,金属铀表面在 60%、70%RH 氧化条件下的抗腐蚀能力方可明显提高。

2) 金属铀表面经超临界 CO_2 处理后,其自腐蚀电位和自腐蚀电流发生改变,变化趋势与氧化腐蚀得到的结论相一致。

本工作中的电化学实验得到了王庆富、王晓红、王嘉勇等的支持和帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 杨江荣. 金属铀表面经 CO 处理后的抗腐蚀性研究[D]. 四川:中国工程物理研究院, 2001.
- [2] 伏晓国. 铀铈合金的 CO 钝化及电化学腐蚀特性研究[D]. 四川:中国工程物理研究院, 1999.
- [3] McLean W, Colmenares CA, Smith RL. Electro-spectroscopy Studies of Clean Thorium and Uranium Surfaces: Chemisorption and Initial Stages of Reactions With O_2 , CO and CO_2 [J]. Phys Rev B, 1982, 25(1): 8~24.
- [4] 刘柯钊, 愈勇, 邹觉生, 等. 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: CNIC-01382/SMF0015 [R]. 北京:原子能出版社, 1999.
- [5] McHardy J, Sawan SP. Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology and Applications [M]. [s.l.]: Huges Aircraft Company, 1999. 176.
- [6] Feliu V, Feliu S. A Noniterative Method for Determining Corrosion Parameters From a Sequence of Polarization Data [J]. Corrosion, 1986, 42(3): 151~156.
- [7] 王红艳, 谭明亮, 朱正和, 等. CO 和 H_2 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究: CNIC-01202 [R]. 北京:原子能出版社, 1997.
- [8] 刘柯钊, 赖新春, 愈勇, 等. 金属铀表面含氧碳化物的组成与性质: CNIC-01383/SMF0016 [R]. 北京:原子能出版社, 1999.