

文章编号: 1000-6931(2001)03-0207-04

# 金属铀与 H<sub>2</sub> 表面化学行为的 XPS 研究

伏晓国, 汪小琳, 俞 勇, 赵正平

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究了金属铀的清洁表面在 100 和 200 °C 时与 H<sub>2</sub> 作用的表面化学行为。通入 12.0 Pa·s 的 H<sub>2</sub> 即可观察到明显的氢化反应, UH<sub>3</sub> 的 U 4f<sub>7/2</sub> 峰结合能为 378.7 eV。温度由 100 °C 升高至 200 °C 有利于 UH<sub>3</sub> 生成。深度分析表明: 清洁的金属铀表面与 H<sub>2</sub> 作用后, 表面层结构由表向里依次为 UO<sub>2</sub>、UH<sub>3</sub> 和 U。

**关键词:** 铀; H<sub>2</sub>; X 射线光电子能谱

**中图分类号:** O614.62 **文献标识码:** A

为探索有益于核材料表面钝化或缓解腐蚀的有效气体环境, 国内外对 U-O<sub>2</sub>、U-H<sub>2</sub>O (汽) 和 U-CO 等体系的表面反应进行了深入研究<sup>[1,2]</sup>。就 U-H<sub>2</sub> 体系而言, 国外曾对块状铀在高温 (0~500 °C)、高压 (10<sup>2</sup>~10<sup>7</sup> Pa) 条件下的表面氢化反应动力学进行了深入的研究<sup>[3,4]</sup>, 但运用 XPS 研究金属铀在氢气气氛中的表面化学行为则报道较少<sup>[5]</sup>, 有关金属铀的表面氢化反应机理有待于进一步系统研究。

国内曾用 XPS 研究铀的氧化物及金属表层在 H<sub>2</sub> 气氛中的表面化学行为<sup>[6,7]</sup>。本工作拟运用 XPS 研究 100 和 200 °C 时金属铀的新鲜清洁表面在 H<sub>2</sub> 气氛中的表面化学行为。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

金属铀为低碳贫化铀, 密度为 19.03 g/cm<sup>3</sup>, 纯度为 99.97%。实验用 H<sub>2</sub> 由充分活化的铀床加热至 (485 ± 5) °C 提供, 纯度优于 99.999%; 其它化学试剂均为分析纯。实验在 PHI-5600 ESCA 谱仪上进行。谱仪分析室 (SAC) 本底真空优于 6.0 × 10<sup>-8</sup> Pa, Mg 的 K (1 253.6 eV) 射线为激发源, 发射电压 15 kV, 功率 300 W, 用 Ag 3d<sub>5/2</sub> 峰 (368.26 eV) 标定 ESCA 谱仪,

收稿日期: 2000-01-03; 修回日期: 2000-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29871026); 中国工程物理研究院科学基金资助项目 (96Z055)

作者简介: 伏晓国 (1973—), 男, 四川阆中人, 助理研究员, 硕士, 核燃料循环与材料专业

分辨率为 0.8 eV。通过闸阀与谱仪分析室相连的样品处理室(STC)的本底真空优于  $3.0 \times 10^{-7}$  Pa。样品的温度由自动恒温系统控制,加热点在样品底座。

## 1.2 实验方法

金属铀试样( $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ )经 XPS 探测无明显杂质。试样经金相砂纸分级打磨、机械抛光、无水乙醇洗涤后,送入分析室。用氦离子枪清洁铀表面,直至探测不到 C、O 等元素。将试样转移至样品处理室,分别在 100 和 200 下通入  $\text{H}_2$  充  $\Omega_2$  完毕后,将试样转移至分析室进行 XPS 分析。当累计通入  $174.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$  后,用氦离子束原位溅射获取试样表面层沿深度方向的信息分布。氦离子溅射时,动能 3 keV,束流 6  $\mu\text{A}$ ,束斑  $2.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 。

## 1.3 数据处理

XPS 的数据采集、保存和处理均在与 ESCA 谱仪相连的 Apollo 小型计算机上完成,原子百分浓度采用相对灵敏度因子法进行计算,不易分离的谱峰以相应峰形进行多峰拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铀在 $\text{H}_2$ 气氛中表面反应的 XPS 分析

100 下铀的新鲜清洁表面通入  $\text{H}_2$  后的  $\text{U } 4f_{7/2}$  拟合图谱示于图 1。金属铀与  $\text{H}_2$  作用后, $\text{U } 4f_{7/2}$  峰存在 3 种化学状态: $\text{UO}_2$ , 结合能为 380.5 eV; $\text{UH}_3$ , 结合能约为 378.7 eV;金属铀,结合能为 377.2 eV。通入  $12.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$  后,即可观察到表面有较明显的氢化反应,随  $\text{H}_2$  的增加, $\text{UH}_3$  所在峰位强度增大,氢化反应更加明显。由于  $\text{H}_2$  中的微量  $\text{H}_2\text{O}$ (汽)和  $\text{O}_2$  对铀十分敏感,铀的氧化反应也相当显著<sup>[7]</sup>,谱图中  $\text{UO}_2$  的峰强度最大,且随  $\text{H}_2$  的增加而加强。

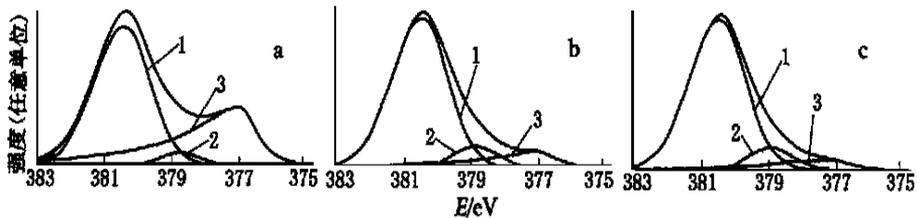


图 1 100 时  $\text{U}-\text{H}_2$  反应  $\text{U } 4f_{7/2}$  的拟合谱

Fig. 1  $\text{U } 4f_{7/2}$  fitting spectra of uranium samples exposed to  $\text{H}_2$  at 100

a— $12.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$ ; b— $89.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$ ; c— $174.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$

1— $\text{UO}_2$ ; 2— $\text{UH}_3$ ; 3—U

### 2.2 温度对 $\text{U}-\text{H}_2$ 体系表面氢化反应和氧化反应的影响

200 下通  $\text{H}_2$  后的  $\text{U } 4f_{7/2}$  峰仍存在 3 种化学状态: $\text{UO}_2$ 、 $\text{UH}_3$  和金属铀。表面发生氢化反应的同时也发生氧化反应。图 2 是不同温度下  $\text{UO}_2$ 、 $\text{UH}_3$  和 U 含量与  $\text{H}_2$  进气量的关系。由图 2 可知:随着  $\text{H}_2$  进气量的增加,铀表层  $\text{UO}_2$  和  $\text{UH}_3$  的含量递增,金属铀的含量相应递减。当通入  $89.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$  后, $\text{UO}_2$  的含量基本上不再变化,U 的含量则减少,而  $\text{UH}_3$  的含量相应增加。这表明,在 XPS 谱仪信息深度范围内的金属铀通过氢化反应逐渐转变成  $\text{UH}_3$ 。温度升高对  $\text{U}-\text{H}_2$  体系氧化反应和氢化反应速率均有影响。当在 100 和 200 下通入  $12.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$   $\text{H}_2$  时, $\text{UO}_2$  的含量分别为 57.1 % 和 58.3 %,  $\text{UH}_3$  含量分别为 3.8 % 和 6.5 %, 温度对氢化

反应的影响较氧化反应显著。随着 H<sub>2</sub> 进气量进一步增大, UO<sub>2</sub> 的含量逐渐趋于平衡, 当通入 126.4 Pa·s H<sub>2</sub> 时, 100 和 200 下的 UH<sub>3</sub> 含量分别为 10.0 % 和 11.9 %。

### 2.3 U-H<sub>2</sub> 体系氢化反应机理探索

通入 174.2 Pa·s H<sub>2</sub> 后, 金属铀表面层沿深度(以溅射时间衡量)方向的信息分布示于图 3。200 时溅射至铀基体需 10 min, 100 时仅需 5 min。因此, 200 时 U-H<sub>2</sub> 体系的氧化反应和氢化反应速率均较 100 时为大。200 时生成的 UH<sub>3</sub> 明显多于 100 时的, 100 时溅射 2 min 后, UH<sub>3</sub> 含量急剧下降, 而 200 时溅射 5 min 后 UH<sub>3</sub> 的相对含量仍有 10 %。因此, 200 时 UH<sub>3</sub> 在表面层中所处的位置深得多, 即温度由 100 升高至 200 有利于 UH<sub>3</sub> 的生成。温度升高, 使得氧化反应速率增大, 形成的 UO<sub>2</sub> 层相对较厚。在 200 和 100 时, UO<sub>2</sub> 随着溅射时间的增加而减小, U 则随之增加。随着溅射时间增加, UH<sub>3</sub> 含量先增加, 而后变小, 有一极大值。这表明: UH<sub>3</sub> 主要分布在 UO<sub>2</sub> 和金属铀的过渡层之间, 即金属铀发生氢化反应后的表层结构由表向里依次为 UO<sub>2</sub>、UH<sub>3</sub> 和 U。UH<sub>3</sub> 的形成大致经历 3 个过程: 1) H<sub>2</sub> 分子通过物理吸附停留在金属铀清洁表面, 随后与金属铀通过化学吸附形成共价型原子氢, 微量 O<sub>2</sub> 和水汽对铀十分敏感, 优先与铀形成致密的 UO<sub>2</sub> 薄膜; 2) 共价型原子氢溶解变成溶解型原子氢并通过 UO<sub>2</sub> 的晶格间隙向铀基体扩散。UH<sub>3</sub> 比 UO<sub>2</sub> 分布较深表明氢扩散透过氧化膜, 但氢化反应中氢透过氧化膜扩散的具体行为和方式不清楚; 3) 原子氢与金属铀形成 UH<sub>3</sub>。

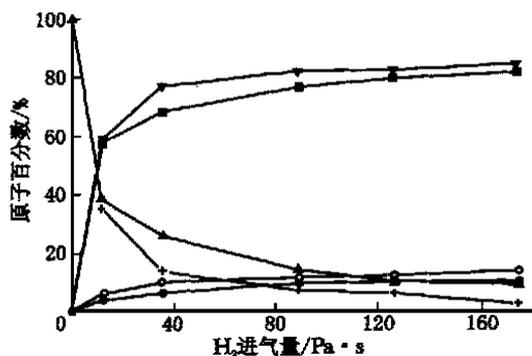


图 2 UO<sub>2</sub>、UH<sub>3</sub> 和 U 含量与 H<sub>2</sub> 暴露量的关系

Fig. 2 Content variation of UO<sub>2</sub>, UH<sub>3</sub> and U with exposure of H<sub>2</sub> at 100 and 200

100 : —□—UO<sub>2</sub>, —○—UH<sub>3</sub>, —△—U;

200 : ▼—UO<sub>2</sub>, —○—UH<sub>3</sub>, +—U

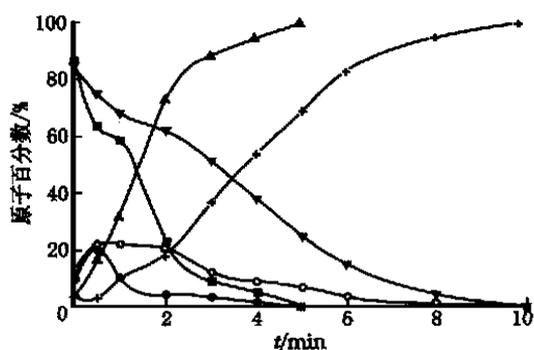


图 3 铀表层氢化反应后(通入 174.2 Pa·s H<sub>2</sub>)

UH<sub>3</sub>、UO<sub>2</sub> 和 U 的含量随溅射时间 *t* 的变化

Fig. 3 XPS depth profile of uranium

surface layer after exposure to 174.2 Pa·s H<sub>2</sub>

100 : —□—UO<sub>2</sub>, —○—UH<sub>3</sub>, —△—U;

200 : ▼—UO<sub>2</sub>, —○—UH<sub>3</sub>, +—U

### 3 结论

1) 100 和 200 时, 在金属铀发生氢化反应的同时, 受反应体系中的微量 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(汽) 的影响发生了显著的氧化反应。

2) UH<sub>3</sub> 和 UO<sub>2</sub> 的含量均随 H<sub>2</sub> 暴露量的增大而增加, 温度由 100 升高至 200 有利于氢化反应的进行。

3) 深度分析表明:清洁的金属铀表面与  $H_2$  作用后表面层结构由表向里依次为  $UO_2$ 、 $UH_3$  和  $U$ 。

傅依备、武胜、谢仁寿、邹觉生和柏朝茂研究员等对本工作给予了大力帮助,黄文莉等为本工作制备了贫铀样品,在此一并致谢。

#### 参考文献:

- [1] Colmenares CA. Oxidation Mechanisms and Catalytic Properties of the Actinides[J]. Prog Solid State Chem, 1984, 15:257~364.
- [2] Mclean W, Colmenares CA, Smith RL. Electroreflectroscopy Studies of Clean Thorium and Uranium Surfaces Chemisorption and Initial Stages of Reaction With  $O_2$ ,  $CO$  and  $CO_2$ [J]. Phys Rev B, 1982, 25:8~23.
- [3] Bloch J, Mintz MH. Types of Hydride Phase Development in Bulk Uranium and Holmium[J]. J Nucl Mater, 1982, 110:251~255.
- [4] Bloch J, Cimca F, Kroup M, et al. The Initial Kinetics of Uranium Hydride Formation Studied by a Hot-stage Microscope Technique[J]. J Less-Common Met, 1984, 103:163~171.
- [5] Allen GC, Stevens JCH. The Behavior of Uranium Metal in Hydrogen Atmospheres[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1988, 84(1):165~170.
- [6] Wang Xiaolin, Fu Yibei, Xie Renshou. Surface Chemical Behavior of Triuranium Octaoxide in the Atmosphere of Carbon Monoxide and Hydrogen[J]. J Nucl Mater, 1998, 257:287~294.
- [7] 汪小琳,傅依备,谢仁寿,等.  $H_2$  气氛中铀金属表面反应的 XPS 研究[J]. 核化学与放射化学,1998,20(2):85~89.

## Research on the Surface Chemical Behavior of Uranium Metal in Hydrogen Atmosphere by XPS

FU Xiao-guo, WANG Xiao-lin, YU Yong, ZHAO Zheng-ping

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

**Abstract:** The surface chemical behavior of clean uranium metal in hydrogen atmosphere at 100 and 200 °C is studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. It leads to hydriding reaction when the hydrogen exposure is 12.0 Pa·s, and the  $U 4f_{7/2}$  binding energy of  $UH_3$  is found to be 378.7 eV. The higher temperature (200 °C) is beneficial to  $UH_3$  formation at the same hydrogen exposures. XPS elemental depth profiles indicate that the distribution of uranium surface layer is  $UO_2$ ,  $UH_3$  and  $U$  after exposure to 174.2 Pa·s hydrogen.

**Key words:** uranium; hydrogen gas; X-ray photoelectron spectroscopy