

铀铌合金与 CO 反应后的表面层研究

伏晓国 柏朝茂 戴连新 邹觉生 汪小琳

(中国工程物理研究院 绵阳 621900)

摘要 采用 X 射线光电子能谱(XPS)和气相色谱(GC)研究了铀铌合金在 25℃ 与 CO 反应后表面层的组成和反应气氛的变化.结果表明,铀铌合金与 CO 反应后,表面层形成了 UO_2 , UC(或 UC_xO_y), Nb_2O_5 和 NbO 等多种物相,反应气氛中有 CO_2 生成.初步探讨了铀铌合金与 CO 的反应机理.

关键词 铀铌合金 CO XPS

中图分类号 O614.62 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)06-0311-03

STUDY ON SURFACE LAYER OF URANIUM - NIOBIUM ALLOY REACTED WITH CARBON MONOXIDE

FU Xiaoguo, BAI Chaomao, DAI Lianxin, ZOU Juesheng, WANG Xiaolin

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

ABSTRACT The surface reaction of uranium - niobium alloy with carbon monoxide has been studied by x - ray photoelectron spectroscopy(XPS) and gas chromatography(GC). The reaction leads to the formation of UO_2 , UC/ UC_xO_y , Nb_2O_5 and NbO on the surface of uranium - niobium alloy after exposure in the atmosphere of carbon monoxide for 72 hours at 25℃. In the meanwhile CO_2 has clearly been detected in the atmosphere after the reactions. The interaction mechanism of uranium - niobium alloy with carbon monoxide has been also discussed.

KEY WORDS uranium - niobium alloy, carbon monoxide, x - ray photoelectron spectroscopy

铀铌合金是一种重要的核工程材料,在加工和贮存的过程中不可避免地与环境气氛接触,其表面总会发生吸湿、氧化、腐蚀等物理化学过程,由此导致材料老化和核性能退化.在某些特殊用途的产品中,铀或铀铌合金的表面腐蚀问题可能带来非常严重的后果.因此,提高铀或铀铌合金的耐蚀性得到了广泛的关注.为了深入了解铀及合金表面腐蚀机理并探索有益于其表面钝化的有效气体环境,人们就铀与活性气体分子的相互作用^[1~4]进行了深入研究.目前的研究结果显示,在室温甚至低温条件下,CO 也能与清洁的金属铀表面发生一系列化学作用并产生 CO_2 和 UC(或 UC_xO_y). Cathcart 等人^[5,6]的工作表明,UC 或 UC_xO_y 在金属铀表面的存在可能是延缓金属铀在大气中腐蚀进程的一个重要因素.

因此,为了在铀铌合金表层获得含 UC 或 UC_xO_y 的防护阻挡层以提高其耐蚀性,本文尝试在 25℃ 将铀铌合金置于 CO 压力为 0.3 MPa 的不锈钢密闭容器中保存 72 h,然后分析其表面层的组成和反应气氛的变化,并初步探讨了铀铌合金与 CO 的反应机理.

1 试验方法

铀铌合金试样($\Phi 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)经 XPS 探测无明显杂质, Nb 含量为 6.4% (mass). 本实验所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水. CO 气源纯度为 99.99%, 其杂质含量 ($\text{Vol}\% \times 10^{-6}$) 是: $H_2 < 10$, $CO_2 < 20$, $O_2 < 10$, $N_2 < 100$, $H_2O < 10$. 试样经金相砂纸分级打磨至镜面状态,用丙酮、蒸馏水、无水酒精依次洗涤,棉球擦干后,试样表面呈银白色金属光泽. 将试样置于不锈钢密闭容器,用机械泵抽系统真空至 4 Pa(极限本底真空),充入 CO 返洗两次,之后均抽真空至 4 Pa,以保证容器内残余空气降至最低限度,充入 CO 至容器压力为 0.3 MPa. 试样于 25℃ 在容器内保存 72 h 后,转移至 XPS 超高真空分析

中国工程物理研究院基金资助项目(990567)
收到初稿:2000-11-29;收到修改稿:2001-03-02
作者简介:伏晓国,男,1973年生,硕士,助研
Tel:0816-3625059

室表征试样表面的组成. 容器内刚充入 0.3 MPa CO 时和保存 72 h 后, 分别取容器内的气样进行 GC 分析, 以考察反应前后反应气氛组成的变化.

样品的 XPS 分析在 PHI-5600 ESCA 谱仪上进行. 谱仪分析室本底真空优于 6.0×10^{-8} Pa, Mg 的 $K\alpha$ (1253.6 eV) 射线为激发源, 发射电压 15 kV, 功率为 300 W, 用 Ag $3d_{5/2}$ 峰(368.26 eV) 标定 ESCA 谱仪, 分辨率为 0.8 eV. 氙离子枪溅射样品时, 离子束能量为 4keV, 束流为 8.6 μ A, 束斑面积为 $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$. 本实验所用气相色谱仪为 HP5890 SERIES II 型, 程序升温控制, 独立式仪器, 检测 CO_2 时, 采用 porapak Q 色谱分析柱, He 为载气.

2 结果与讨论

2.1 铌合金与 CO 反应后表面层的组成

铌合金经 CO 钝化后表面层沿深度方向(以溅射时间衡量)的 XPS 谱示于图 1. 分别用 O1s、U4f 和 Nb3d 峰循环记录表面层的信息, 每溅射 2 min 取一次谱, 最后一次取谱溅射时间为 5 min. 氙离子溅射初期, O1s 峰的能量位于约 530.8 eV 处, 峰形表现为非对称峰, 与 UO_2 中的 O1s 峰一致. 在 U4f 谱中, U4f_{5/2} 和 U4f_{7/2} 的结合能分别为 391.5 eV 和 380.6 eV, 相应的卫星峰位置为 398.3 eV 和 387.4 eV, 即卫星峰在高结合能端 6.8 eV 处, 高结合能端 6.8 eV 处的卫星峰是 UO_2 的特征峰, UO_2 是由 CO 在铌合金活性表面吸附解离的 O 原子与 U 原子结合生成的. 当氙离子蚀刻 16 min 以后, 难以再探测到 O 的存在. 由 U4f 谱可知, 在溅射至 14 min 以前 UO_2 的谱峰比较明显, 当溅射至 25 min 时已完全为金属 U, 此时 U4f_{7/2} 的结合能为 377.3 eV. 由 Nb3d 谱可知, 溅射前 Nb3d_{5/2} 的峰位为 207.5 eV,

这是 Nb_2O_5 , 溅射至 16 min 之前, Nb3d_{5/2} 的峰位在高结合能端约 203.5 eV 处凸起, 表明 NbO 的存在. 溅射 25 min 以后, Nb3d_{5/2} 峰位在 202.2 eV 左右, 这是金属 Nb. 金属 U 和金属 Nb 的出现, 表明已溅射至铌合金基体.

图 2 为溅射至 4 min 时 U4f_{7/2} 峰的拟合图谱, 由图可知此时 U 存在 3 种化学状态: UO_2 (380.6 eV), UC(378.6 eV), U(377.3 eV). UC 的产生是由于 CO 在铌合金表面吸附解离, C 原子扩散进入基体与 U 结合的结果. 然而 T. Gouder 和 C. A. Colmenares^[7] 用紫外光电子能谱的研究结果表明, CO 与 U 作用表面会生成 UC_xO_y , UC_xO_y 是 UO 和 UC 的稳定固溶体. UC 和 UC_xO_y , UO 和 U 中 U4f_{7/2} 峰化学位移很小, XPS 谱仪的分辨率较紫外光电子能谱低, 运用 XPS 难以将它们分辨开来. 由上述分析可知, 铌合金经 CO 钝化后表面层由表及里大致组成为: $\text{UO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 // \text{UO}_2 + \text{NbO} // \text{U} + \text{Nb}$, 另外表面层还含有 UC/ UC_xO_y . 我们比较了铌合金经 CO 处理前后耐蚀性能的变化, 结果表明铌合金经 CO 处理后耐电化学腐蚀性能提高^[8], 这与表面层中 UC/ UC_xO_y 的存在有关系.

采用 Ar^+ 蚀刻分析表面层沿深度方向 C、O、U、Nb 元素的相对原子百分含量. C、O、U、Nb 元素信号强度记录分别选用 C1s、O1s、U4f_{7/2} 和 Nb3d 峰, 相对原子百分含量采用相对灵敏度因子法计算. 结果如图 3 所示, 随着溅射时间的增加, U 和 Nb 的百分含量增加, 而 C 和 O 的百分含量降低. 但 O 比 C 分布的深, 这与贫铀暴露在低剂量 CO 下的结果^[1] 不一样. 这是由于 O 原子的电负性比 C 原子强, 特大剂量的 CO 在 U-Nb 合金表面解离出的大量 O 原子优先与金属 U 形成致密的 UO_2 降低了 C 原子的扩散速率.

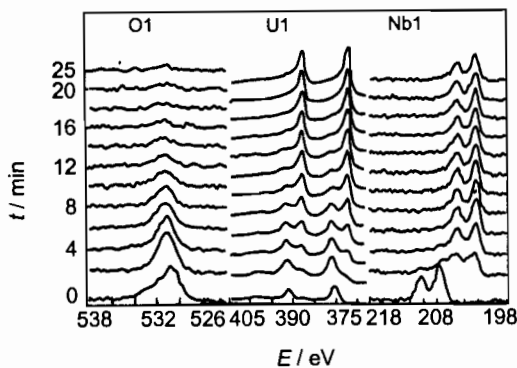


Fig.1 XPS spectra of uranium-niobium alloy surface exposed in carbon monoxide for 72 h

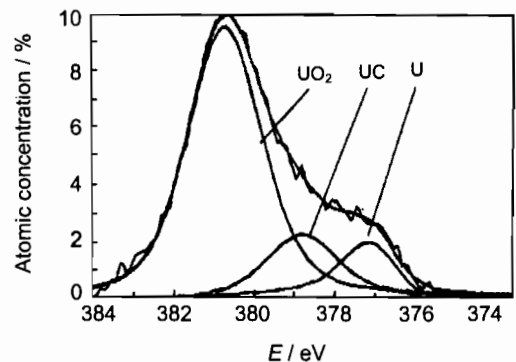


Fig.2 U4f_{7/2} fitting spectrum after sputtering 4 min

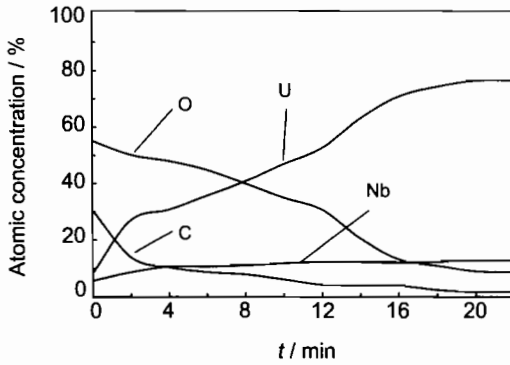


Fig. 3 XPS elemental depth profile of uranium - niobium alloy surface exposed in carbon monoxide for 72 h

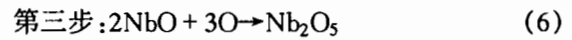
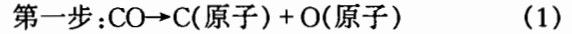
2.2 铀铌合金与 CO 反应的 GC 分析

表 1 是铀铌合金与 CO 反应前后反应气氛的 GC 分析结果. 不锈钢密闭容器中刚充入 CO 至 0.3 MPa 时气氛取样分析结果表明, O₂、N₂ 和 CO₂ 含量较 CO 气源中相应杂质的含量高, 这主要是由于充入 CO 前容器本底气氛中仍有少量残余气体. 铀铌合金在不锈钢密闭容器保存 72 h 后, 反应气氛中 O₂ 和 N₂ 含量基本不变, 而 CO₂ 含量却显著增加, 因此我们认为铀铌合金与 CO 反应会产生 CO₂, 这与 W. Mclean^[1] 等就纯 U 与 CO 初始反应的研究结果一致.

2.3 铀铌合金与 CO 反应机理

由于铀铌合金清洁表面处于一种不稳定状态, 化学活性很高, 当 CO 气体分子与之作用时首先在表面发生化学吸附并解离出 C 原子和 O 原子, 如第一步; O 原子与 U 作用生成 UO 相, 但在 U4f 谱中, 未发现 UO 相, 可能因为 UO 相不稳定, 难以单独存在, 有资料^[9] 表明 UO 相只因存在碳或氮等杂质而存在, UO 相将与近邻的 O 原子形成稳定的 UO₂, 因此 XPS 分析发现了 UO₂ 的存在. Nb 与 O 原子作用生成 NbO, 因此 XPS 分析发现了 NbO 的存在. 余下活性的 C 原子由表及里扩散, 最终可能以 UC 或 UC_xO_y 的形式存在, 因此在 C1s 谱中发现了 UC 或

UC_xO_y 的信息, 如第二步; 当铀铌合金表面达到饱和和吸附时, 钝化气氛中仍有大量的强还原性 CO, 这时 CO 可能和金属表面的 O 原子 (CO 分子吸附解离所得) 作用而生成 CO₂, 因此 GC 分析检测到了 CO₂ 的信息. 而不太稳定的 NbO 相也会与氧原子形成更稳定的 Nb₂O₅ 相, 因此在 Nb_{3d} 谱发现了 Nb₂O₅, 如第三步.



3 结论

1. GC 分析表明, 铀铌合金与纯 U 一样, 与 CO 反应会产生 CO₂.

2. 铀铌合金与 CO 反应后, 表面层由表及里大致组成为 UO₂ + Nb₂O₅ // UO₂ + NbO // U + Nb, 另外表面层还含有 UC/UC_xO_y.

3. 铀铌合金与 CO 作用的机理可简单描述为: 首先 CO 在铀铌合金清洁表面吸附解离, 解离出的 O、C 向基体中扩散并与 U、Nb, 气相的 CO 相互作用而生成 UO₂、UC/UC_xO_y、Nb₂O₅、NbO 和 CO₂ 等物相.

致谢: 武胜院士和刘柯钊高级工程师对本作给予了大力指导和帮助, 在此深表感谢.

参考文献:

- [1] Mclean W, Colmenares C A, Smith R L, et al. Phys. Rev. B., 1982, 25:8
- [2] Winer K, Colmenares C A, Smith R L, et al. Surf. Sci., 1987, 183:67
- [3] Schultz J C, Colmenares C A, Naegle J, et al. Surf. Sci., 1988, 198:301
- [4] 伏晓国, 汪小琳, 余勇等. 原子能科学技术. 已接受.
- [5] Cathart J V. in Physical Metallurgy of Uranium Alloys, ed. by Burke J J. Hill Publishing Company, 1976:775
- [6] 刘柯钊, 俞勇, 赖新春等. 中国核科技报告. CNIC-01382/SMI-0016. 北京: 原子能出版社, 1999.
- [7] Gouder T, Colmenares C A. UCRL-ID-118664. University of California, 1994:1
- [8] 伏晓国, 戴连新, 邹觉生等., 2000 国际表面工程与防腐蚀技术研讨会论文集. 上海. 2000.
- [9] Ellis W P. Surs. Sci., 1981, 109:L567

Table 1 Comparison of composition of before and after reaction

	Content (Volume nominal $\times 10^{-6}$)		
	O ₂	N ₂	CO ₂
Before reaction	60	120	35
After reaction	65	128	225