

贫铀表面激光氮化层的结构和氧化动力学研究

张延志^{1,2}, 张永彬¹, 管卫军², 陈志磊¹, 胡 殷¹, 刘柯钊^{1,2}, 汪小琳²

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 为了研究激光氮化对金属铀表面结构和性质的影响, 利用 X 射线衍射结合原位高温反应器, 研究了不同激光氮化工艺后的贫铀表面结构, 并对不同温度下 UN 的氧化过程进行了原位 XRD 实验分析, 获得了相应条件下的氧化动力学曲线。结果显示, 激光扫描速率对贫铀表面氮化层的相结构有显著影响, 较快的扫描速率能够获得单一的 UN 结构, 较慢的扫描速率将获得 UN 和 U_2N_3 的双相混合层。氧化动力学实验表明, 表面激光氮化制备的 UN 层对基材有很好的保护作用, 能够显著降低金属铀的氧化腐蚀速率。较低的温度下 UN 层的氧化非常缓慢, 温度升至 180 °C 以上时氧化速率明显加快, 其氧化动力学曲线与贫铀有明显差异, 文中对此现象和氮化层的氧化机制进行了分析和讨论。

关键词: 氮化铀; 结构; 氧化动力学; 激光氮化

中图分类号: O614.62

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2506-05

金属铀化学性质活泼, 容易同环境气氛相互作用而被腐蚀^[1]。由于铀和腐蚀产物的结构、密度等方面往往存在显著的差异, 导致腐蚀后表面出现破裂和剥落现象, 造成污染和经济损失。为此, 人们通过合金化^[2]、表面镀膜^[3,4]或表面改性^[5,6]等方式提高金属铀的抗腐蚀性能, 表面氮化改性^[7,8]是其中一种方式。表面氮化可以通过多种方式实现, 例如等离子体氮化^[5,9,10]、离子注入氮化^[6,11,12]和激光氮化^[7], 氮化后的表层对金属铀基体具有保护作用^[5,7,13]。相比于其他技术, 脉冲激光氮化具有易于密封等优点, 特别适合有毒有害材料的表面处理。脉冲激光氮化是采用脉冲激光辐照样品表面, 表面瞬间产生高温, 材料熔化、汽化产生等离子体, 等离子体反冲带动环境气体进入材料表面并与之反应生成薄层化合物。利用激光瞬时的高能量能够使金属铀表面熔融并与周围的氮相互作用, 从而在材料表面形成一定厚度的氮化层^[7]。

由于激光高能的原因, 激光氮化时表面不但有复杂的物理过程, 而且还会产生复杂的化学反应, 因此需要对表面激光氮化改性层的结构和性能进行更多的实验研究。除了应用于金属铀的表面改性, 氮化铀还是一种重要的核燃料材料^[1], 有关氮化铀各种性质的研究一直受研究者所关注^[14-16]。本工作中, 利用 X 射线衍射 (XRD) 方法研究了脉冲激光氮化层的物相结构和氮化层的氧化动力学, 分析了氮化参数与氮

化产物之间的关系, 获得了不同温度下贫铀表层 UN 的氧化动力学规律。

1 实 验

实验所用材料为贫铀 (U-238), 试样从棒料上机械切割获取, 尺寸约为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 2.8 \text{ mm}$ 。激光氮化前, 用水磨砂纸将试样逐级抛光至 1000#砂纸, 去除表面氧化层。抛光后的试样表面用乙醇清洗干净后, 放进激光氮化腔体内, 进行激光氮化处理。氮化过程中, 腔体内 N_2 气压力约为 4 个大气压, 激光能量约为 328 mJ, 激光扫描速率分快扫 0.61 mm/s 和慢扫 0.31 mm/s 2 种。

氮化层结构分析在 Philips 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪上完成。仪器参数为: Cu $K\alpha$ 射线, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA。实验前, 用标准 Si 试样对仪器进行校准。用广角 X 射线衍射 (WAXD) 分析材料的体相结构, 小角度 X 射线衍射 (SAXD) 方法观察试样表层结构, 通过改变入射角分析表面结构的纵向变化。

原位的氧化动力学实验在衍射仪的原位反应器 (XRK) 内进行。氧化过程中保持反应器内温度恒定, 反应器内气氛与大气相同, 温度控制精度为 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。恒温温度分别为 80、100、150、180 和 200 °C, 每隔一定时间, 采集一次 XRD 数据, 原位观察材料表层物

收稿日期: 2017-08-18

基金项目: 国家自然科学基金 (U1630250)

作者简介: 张延志, 男, 1977 年生, 博士, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907, E-mail: yanzhizh@163.com

相组分和结构随时间的变化情况。根据定性分析结果，利用 Rietveld 方法全谱拟合 XRD 数据，获得定量计算结果，进而对氧化的动力学进行分析。

2 结果与讨论

2.1 氮化层相结构分析

实验结果揭示，激光扫描速率是决定氮化产物的主要因素，而腔体中的氮气压力则对产物的结构没有明显影响，但对产物的量有一定影响。前期的研究显示，激光的能量密度对金属铀表面形成的氮化铀结构有显著的影响^[7]，而激光扫描速率是影响能量密度的重要方面，显然 2 次结果具有一致性。XRD 定性结果表明，相同的氮气压力下，较快的激光扫描速率容易形成 UN（见图 1）；较慢的扫描速率则更倾向于形成 U₂N₃，但仍然有 UN 的形成，因此通常会在贫铀表层形成 UN 和 U₂N₃ 的混合物（见图 2）。可见，当激光扫描速率较快时，扫描点附近的金属铀获得的能量较少且时间短，使得氮原子与之反应的时间以及向内部扩散的时间都相对较短，因此只能够在表面较浅层形成氮含量较低的 UN；反之，当扫描速率较慢时，先形成的 UN 会与氮原子进一步反应，生成含氮量更高的 U₂N₃。也就是说较低扫描速率时，氮化过程中试样表面先后发生如下 2 种反应：



这同样与铀氮化物的热力学数据相符，化学反应形成 U₂N₃ 要比形成 UN 需要更多的能量。对比图 1 和图 2 还可以看出，激光扫描较快时，由于形成的氮化层较薄，能够清晰地看到基材金属铀的衍射峰；而激光扫描较慢时，形成的氮化层较厚，金属铀的衍射峰几乎不可见。

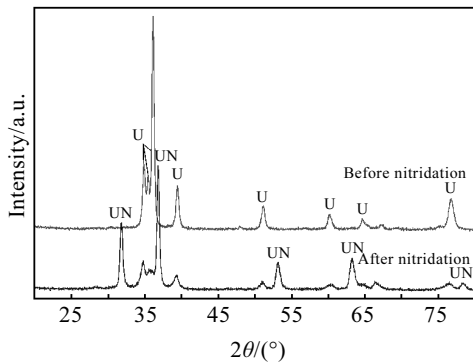


图 1 较快激光扫描速率氮化前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of sample before and after pulsed laser nitriding at faster scanning rate

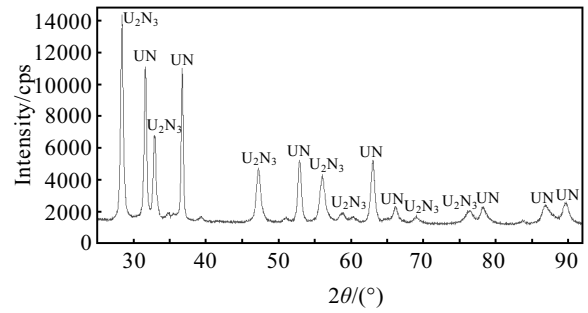


图 2 较慢激光扫描速率氮化后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of sample after pulsed laser nitriding at lower scanning rate

从 XRD 图谱可以看出，UN 和 U₂N₃ 衍射峰峰形尖锐，且 2 种氮化物衍射峰的相对强度与国际粉末结构数据库（PDF 卡片号：73-1711 和 73-1712）都基本一致。这就是说，所形成的氮化物拥有好的结晶度和低的择优取向（织构）。由于氮化铀的密度与金属铀相差较大，因而表面氮化物形成过程中可能会在界面和产物内部产生较大的应力。但 XRD 结果显示，形成氮化物的衍射峰位置与 PDF 数据基本一致，且氮化前后金属铀与氮化物的衍射峰半峰宽（FWHM）也非常接近，说明形成的氮化层内的应力并不高。原因可能是，激光氮化时氮原子是在熔融状态下进入铀晶格的，因此在反应形成氮化物的过程中产生的应力很容易通过形变而被释放掉，这与通过气-固反应形成氮化物有所不同。实验中所形成的 2 种氮化铀均为立方结构，其中 UN 为 NaCl 型面心立方结构（fcc），U₂N₃ 为 Mn₂O₃ 型体心立方结构（bcc）。根据已知的晶体学参数对氮化后试样的 XRD 数据进行 Rietveld 全谱拟合精修，晶胞参数的精修结果列于表 1。可以看出，获得的 UN 晶胞参数与文献值基本一致，而 U₂N₃ 的晶胞参数略大于文献值，差异的主要原因可能与氮化物晶胞内的 N 或 O 含量有关。

图 3 为激光扫描速率较慢氮化试样的不同模式 XRD 图谱，其中 SAXD 有 1°、3°和 10° 3 种 X 射线入射角的 XRD 数据。为了区分不同条件的 XRD 谱线，图中将每个谱线中少量数据点用不同图标表示。图中

表 1 UN 和 U₂N₃ 晶胞参数的 Rietveld 精修结果
Table 1 Lattice parameters of UN and U₂N₃ by Rietveld refinement

Phase	Structure	Space group	Lattice parameter, a ₀ /nm	
			This work	Ref. [14]
UN	fcc	Fm-3m	0.48877 (2)	0.48900 (2)
U ₂ N ₃	bcc	Ia-3	1.08651 (7)	1.06691 (1)

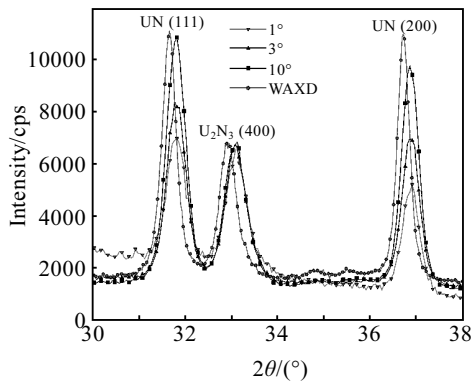


图 3 氮化试样的 WAXD 和 SAXD 图谱

Fig.3 WAXD and SAXD patterns of nitride sample

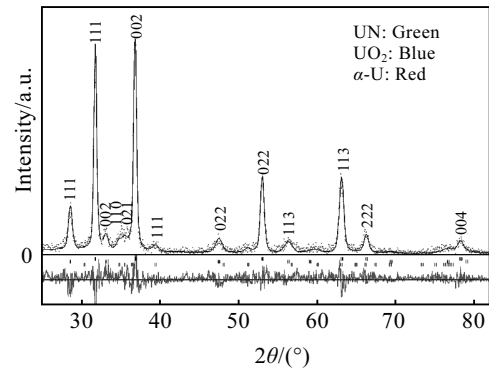


图 4 XRD 数据及其 Rietveld 全谱拟合精修结果

Fig.4 XRD data and the result of Rietveld refinement

WAXD 与 SAXD 衍射峰位置差异是吸收效应造成的。为了便于对比分析,绘图过程中将强度对 U_2N_3 (400) 衍射峰进行归一化处理。归一化后可以明显看出,随着入射角度的增加,UN 衍射峰强度逐渐增加,也可以说衍射峰强度比值 $I(UN)/I(U_2N_3)$ 逐渐增大。这表明随着深度的增加,UN 的相对含量越来越多,这也说明所形成的 2 种氮化物并非均匀混合状态,而是 U_2N_3 在上,UN 在下的分层结构。这与前文提出的先形成 UN,然后 UN 进一步与 N 作用形成 U_2N_3 的推测相一致。

2.2 UN 的氧化动力学

已有研究表明,表面氮化层能够减缓贫铀的腐蚀速率^[5,7,13],但对于激光氮化层的防护效果还需要更多的实验数据。从前文的结果分析可以看出,贫铀表面激光氮化后会形成不同的氮化物组分和结构,但 U_2N_3 与 UO_2 衍射峰位置重叠较为严重,氧化后的数据分析困难,且制备表层具有单一 U_2N_3 物相的试样也较为困难。为了降低实验难度,我们选择表层具有单一的 UN 物相的试样进行氧化动力学实验。前期的工作表明,表面氮化后的贫铀试样拥有良好的抗腐蚀性能,室温氧化非常缓慢,氧化动力学曲线需要长时间的贮存观察。为了加快实验过程并获取更多温度的氧化动力学数据,我们选择在较高的温度下进行高温加速实验,进而评估氮化层的防护效果。

利用 Rietveld 方法对 XRD 数据进行全谱拟合精修,该方法能够在精修材料各相组分晶体结构参数的同时获得各物相的质量分数。图 4 为试样 XRD 图谱及其 Rietveld 全谱拟合精修结果,实验中的所有 XRD 数据及其 Rietveld 全谱拟合结果与之相似。(上部为拟合图,红点为实验值,蓝线为拟合值,图上标注了各相主要衍射峰的晶面指数;下部为残差图,即实验值

和拟合值的差值;中间短柱状线为各相衍射峰位置。)从图中可以看出,Rietveld 的拟合结果与实验数据非常吻合,各项指标参数也表明拟合效果良好。由于 Rietveld 全谱拟合法按照均匀混合模型计算各物相的相对含量,因此对于分析深度范围内存在物相分层的试样,其计算含量与实际情况会有差异,计算结果给出的上层物相含量将比实际情况偏高,而下层物相偏低。在本实验中,最上层的 UO_2 的计算值应该比真实值偏高,但由于所有测试条件相同,因此并不影响结果的定性判断、趋势分析和氧化动力学规律的认识。

将获得的各相含量和相应的恒温氧化时间做图,绘制出各温度下分析深度范围内各相组分的含量随氧化时间的变化曲线,如图 5 所示。从图 5 可以看出,初始试样表层已经有少量的氧化物,这些氧化物一部分是氮化过程中产生的,还有一部分是升温过程中形成的,因此保温温度越高,初始氧化物含量越多。较低温度(80 和 100 °C)下,试样的氧化速率非常缓慢,各物相的相对含量随保温时间并没有明显的变化,原位 XRD 图谱的衍射峰强度随时间的变化也证实了该现象。较高温度(180 和 200 °C)下,试样基材金属铀的衍射峰已不可见,XRD 衍射峰随保温时间发生明显变化,氧化物(UO_2)衍射峰逐渐增强,UN 衍射峰强度逐渐减弱,表明试样表层氮化物逐渐被氧化(图 5d, 5e)。从图 5d, 5e 的高温结果可以看出,UN 的氧化动力学曲线与贫铀的有所不同,大气下贫铀的氧化动力学曲线呈抛物线变化^[17],而 UN 的氧化动力学曲线大约为直线。

氧化动力学的差异可能与两者的氧化机理不同相关。由于密度上的差异,贫铀初期氧化会形成一层较为致密的氧化膜,该氧化膜对之后的氧化进程具有阻碍作用。外界的氧在界面解离后,需要扩散通过表面

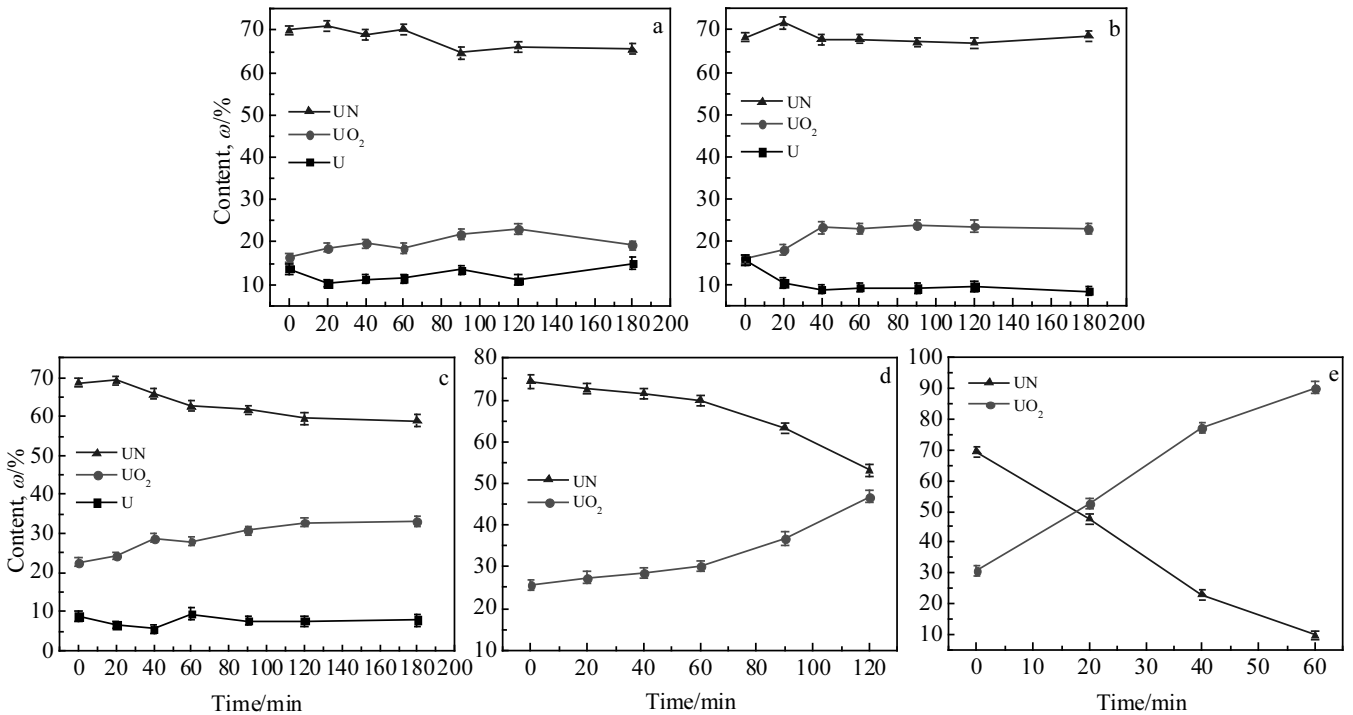


图 5 不同温度下氮化试样恒温氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetics curves of nitriding samples at different temperatures: (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 180 °C, and (e) 200 °C

的氧化层, 进入氧化物和金属的界面, 并在界面与下面的金属反应。在此过程中, 氧在氧化膜中的扩散属于速率控制步骤, 使得氧化过程符合扩散控制的抛物线增长动力学。UN 氧化缓慢与其性质有关, UN 本身的化学活性低于金属铀, 与氧气反应相对较慢, 特别是当氮化物表面形成一层薄的致密氧化膜后, 氧化更加缓慢。有了氧化膜和氮化层的双重阻挡, 氧原子难以到达金属界面, 从而极大减缓基材金属的氧化腐蚀速率, 实现保护作用。另一方面, UN 的密度介于金属铀和 UO_2 之间, 在一定程度上能够起到过渡层的作用, 有利于各层之间的紧密结合, 提高保护膜的稳定性。但在较高的温度下, 氮化物的氧化速率得到加快, 形成的氧化物密度较低, 体积膨胀引起应力增加。原子尺度上, 氧化过程中氧原子进入晶格的四面体间隙, 同时 N 原子从晶格的八面体间隙移出, 这个过程会产生大的应力和晶格畸变。这样, 在一些应力集中区域可能会引起氧化膜发生破裂而产生微裂纹, 使得氧化膜的保护作用减弱。但是, 氧化速率的决定步骤可能来自氮化层本身, 取决于氧进入氮化铀晶格和氮从晶格内扩散出去的速度, 这可能是氧化动力学大体呈线性变化的原因。

实验中有明显反应趋势的氧化动力学数据较少, 但仍然能够据此估算出相应的活化能。我们将图 5 中

150、180 和 200 °C 下 UN 和 UO_2 的动力学数据用线性拟合, 并将其定义为速率常数 k (单位 min^{-1})。计算结果显示, 各个温度下 UN 减少的 k 值与 UO_2 增加的 k 值基本相同。根据 Arrhenius 公式

$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中, k 为速率常数, E_a 为反应的表现活化能, A 为指前因子, R 为气体常数 ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T 为绝对温度。将 UN 的 k 值带入上式, 线性拟合可获得 $E_a = 91.9 \text{ kJ/mol}$, 该值高于相同条件和方法下获得的铀-氧反应活化能^[17]。

3 结 论

1) 激光氮化后, 贫铀试样表面形成一定厚度的氮化铀层, 形成的氮化铀主要有 UN 和 U_2N_3 2 种组分和结构。2 种物相的形成与激光氮化参数密切相关, 特别是激光扫描速率, 较快的扫描速率能够获得单一的 UN 物相, 较慢的扫描速率制备的氮化层包含 UN 和 U_2N_3 2 种氮化物。因此, 可以通过调节氮化参数改变氮化层结构。

2) 激光氮化后的 UN 层对贫铀有较强的保护作用, 能够显著降低贫铀的氧化速率。温度较低时, 表面氧化物增加缓慢, 表层各物相的相对含量能够较长

时间保持稳定；温度较高（150 °C 以上）时，氧化速率明显增加，氧化物含量大体呈线性增加。

参考文献 References

- [1] Li Guanxing(李冠兴), Wu Sheng(武胜). *Nuclear Fuel*(核燃料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 92
- [2] Field R D, Thoma D J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 436(1-3): 105
- [3] Liu K Z, Luo L Z, Zhou W *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 270: 184
- [4] Wang Qingfu(王庆富), Zhang Yuting(张羽廷), Xie Donghua(谢东华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40 (9): 1671
- [5] Raveh A, Arkush R, Zalkind S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 82: 38
- [6] Arkush R, Mintz M H, Shamir N. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 281(2-3): 182
- [7] Zhang Y B, Meng D Q, Xu Q Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 397(1-3): 31
- [8] Liu K Z, Bin R, Xiao H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 265: 389
- [9] Liu K Z, Luo L Z, Luo L L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 268
- [10] Long Z, Hu Y, Chen L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 620: 289
- [11] Arkush R, Mintz M H, Kimmel G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 340: 122
- [12] Arkush R, Zalkind S, Mintz M H *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2002, 208(1-3): 167
- [13] Bin Ren(宾韧), Liu Kezhao(刘柯钊), Chen Lin(陈林) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2012, 46(7): 775
- [14] Poineau F, Yeaman C B, Silva G W C *et al.* *J Radioanal Nucl Ch*[J], 2012, 292(3): 989
- [15] Baranov V G, Tenishev A V, Kuzmin R S *et al.* *Annals of Nuclear Energy*[J], 2016, 87: 784
- [16] Solntceva E S, Taubin M L, Vybyvanets V I *et al.* *Annals of Nuclear Energy*[J], 2016, 87: 799
- [17] Zhang Yanzhi(张延志), Guan Weijun(管卫军), Shuai Maobing(帅茂兵) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2006, 40 (5): 529

Structure and Oxidation Kinetics of Nitride Layer on Uranium by Pulsed Laser

Zhang Yanzhi^{1,2}, Zhang Yongbin¹, Guan Weijun², Chen Zhilei¹, Hu Yin¹, Liu Kezhao^{1,2}, Wang Xiaolin²

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to study the effect of pulsed laser nitriding on uranium, the crystal structure and oxidation kinetics of a nitride layer on depleted uranium surface were investigated using X-ray diffraction and in situ reactor chamber. The results indicate that the crystal structure of nitride is affected by the scanning speed of pulsed laser remarkably. The UN is the sole nitride at high scanning rate while the mixed structure of UN and U₂N₃ is achieved at slow scanning rate. The UN layer by pulsed laser nitriding can protect the substrate and decrease the oxidation corrosion rate of uranium. The oxidation kinetics of uranium is slow in the extreme when the surface is covered with a layer of UN. However, the oxidation becomes fast when the temperature increases to 180 °C. The oxidation kinetics of UN is quite different from that of the depleted uranium. The oxidation kinetics and oxidation mechanism of the nitride layer were also discussed.

Key words: uranium nitride; structure; oxidation kinetics; laser nitriding

Corresponding author: Zhang Yanzhi, Ph. D., Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, P. R. China, E-mail: yanzhizh@163.com