

05;07;11;12

Влияние условий формирования на структуру и фазовый состав приповерхностных слоев урана с высокотемпературным оксидом

© С.А. Воронов, И.Д. Гончаров, А.Ю. Кашин,
Н.Н. Скасырская, В.П. Тукмаков

Центральный физико-технический институт, Сергиев Посад-7
Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

Поступило в Редакцию 30 сентября 1997 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что оксидная пленка, образующаяся на поверхности урана в процессе окисления сухим кислородом при давлении 0.1–0.001 Па и температуре 500–700°С в течение нескольких часов, состоит из UO_2 и включений U_4O_9 . Вблизи поверхности урана обнаружены явления снижения температуры фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) на 150–160°С по сравнению с переходом в объеме металла и низкотемпературной стабилизации β -фазы урана.

Исследования состояния реальной поверхности урана вызывают большой интерес в связи с экологическими аспектами деятельности объектов атомной энергетики. При взаимодействии с воздухом на поверхности урана образуется оксидная пленка, фазовый состав и структура которой оказывают существенное влияние на процессы взаимодействия урана с окружающей средой, поскольку уран вступает в реакции как с атмосферным воздухом, так и с конструкционными материалами [1]. Известно о существовании оксидов урана более 20 различных типов [2]. Эти обстоятельства значительно усложняют исследования свойств приповерхностных слоев урана.

В работе представлены результаты исследования структуры приповерхностных слоев поликристаллических образцов обедненного урана с естественным оксидом и с пленками высокотемпературного оксида, полученными в соответствии с [1,3] при температурах, близких к температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в уране, в сухом кислороде при давлении 0.1–0.001 Па. Использовались урановые диски диаметром

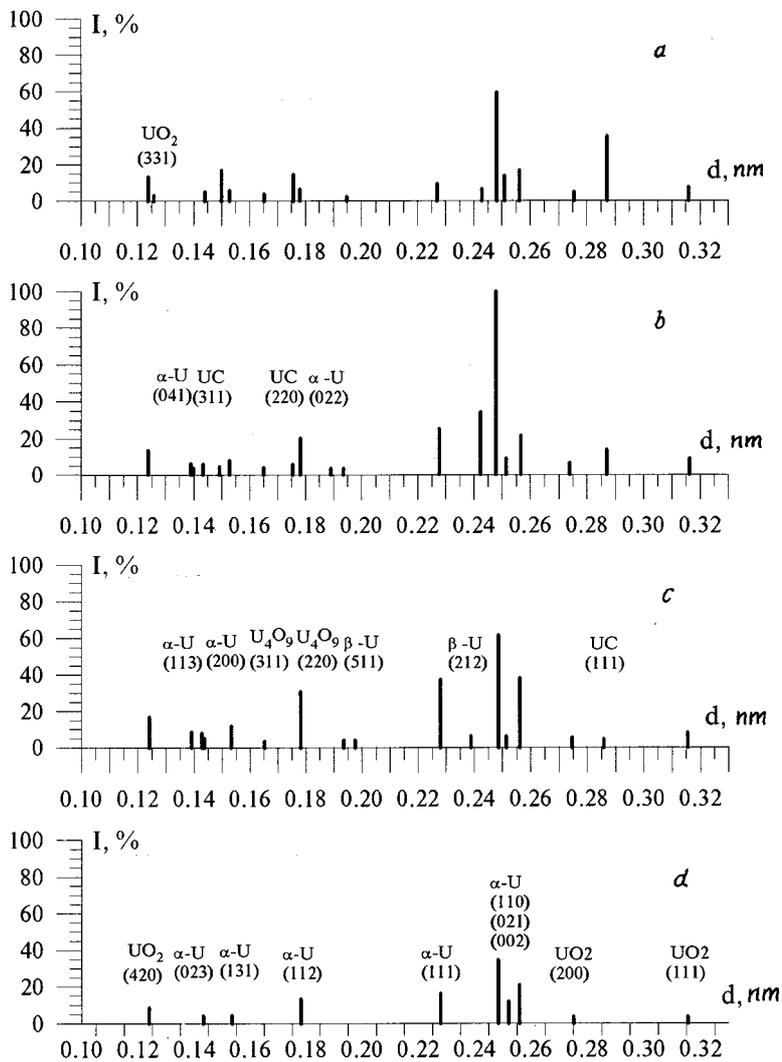


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы приповерхностных слоев образцов урана с пленками высокотемпературного и естественного оксида: *a* — высокотемпературный оксид, 700°C; *b* — высокотемпературный оксид, 600°C; *c* — высокотемпературный оксид, 500°C; *d* — естественный оксид.

10 mm и толщиной 1.5 mm. Естественный оксид представлял собой сплошную непрозрачную пленку сине-черного цвета, а высокотемпературный оксид — прозрачную слегка желтоватую пленку. Рентгеноструктурные измерения выполнялись на дифрактометре ДРОН-2 с медным катодом (линия $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), идентификация фаз выполнена с использованием картотеки JCPDS. На рис. 1 представлены рентгенограммы приповерхностных слоев четырех образцов урана. Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния низкотемпературной кристаллической фазы урана ($\alpha\text{-U}$) согласуются с данными JCPDS. Линии, соотнесенные с кубической фазой диоксида урана (UO_2), смещены и соответствуют увеличенному периоду решетки по сравнению с данными для объемного образца. В рентгенограммах образцов с высокотемпературным оксидом появляются линии высокотемпературной тетрагональной фазы урана ($\beta\text{-U}$), стабильной при температурах 668–772°C. Периоды решетки для этой фазы слегка отличаются от соответствующих параметров объемного $\beta\text{-U}$. Кроме того, возникают дополнительные линии оксидов урана UO_{2+x} (220), (311) и карбидные линии UC (111), (220), (311), причем интенсивности линий оксидов и карбида урана увеличиваются для образцов с более высокой температурой синтеза оксидного слоя, что объясняется заполнением вакансий в решетке UO_2 атомами кислорода, увеличением стехиометрии высокотемпературного оксида и переходом примесных атомов углерода, содержащихся в уране в незначительном количестве, из состояния твердого раствора в монокарбидную фазу.

Обнаруженное нами появление рентгеновской линии $\beta\text{-U}$ (212) в рентгенограммах образцов с высокотемпературным оксидом (которая, в соответствии с данными JCPDS, является наиболее интенсивной для β -фазы урана) свидетельствует не только о наличии фазового перехода $\alpha\text{-U} \rightarrow \beta\text{-U}$ в приповерхностных слоях урана при температурах по крайней мере на 150–160°C ниже соответствующей температуры перехода в объеме металла, но и о последующей стабилизации β -фазы урана при нормальных условиях. Для объяснения этих явлений следует проанализировать типы и параметры кристаллических решеток тех фаз, которые могут существовать в приповерхностных слоях исследуемых образцов.

Легко видеть, что параметры решетки β -фазы урана (полупериоды по осям a , b ; период по оси c) совпадают с периодом решетки UO_2 с высокой точностью ($\sim 1\text{--}3\%$). Это означает, что граница раздела уран-оксидное покрытие является двумерным макроскопическим зародышем

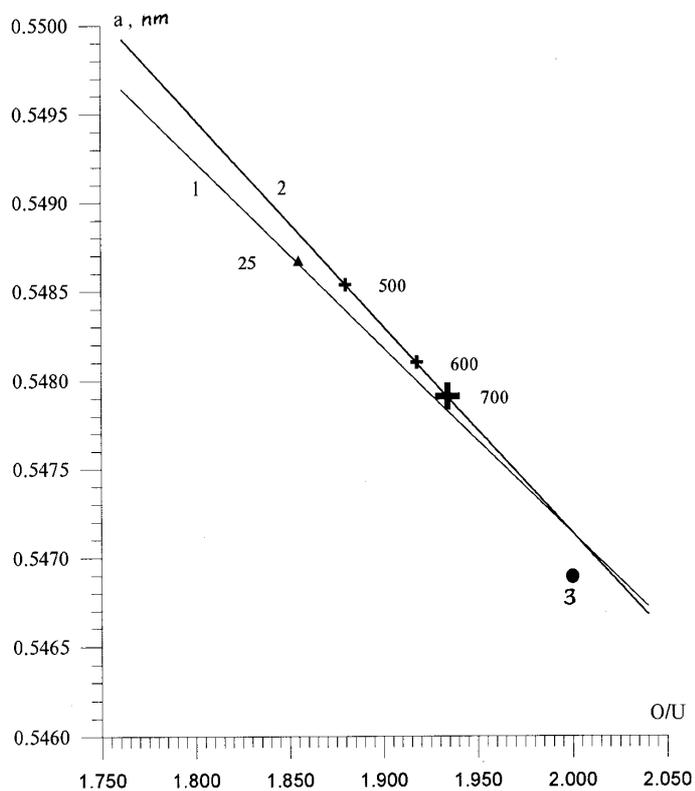


Рис. 2. Зависимость параметра a кубических решеток оксидов урана UO_{2+x} (1) и U_4O_{9-y} (2) от кислородной стехиометрии [6]; 3 — данные JCPDS для объемного образца UO_2 .

β -U и, кроме того, пространственным стабилизатором этой фазы, так как в интересующей нас области температур диоксид урана не имеет фазовых переходов. При термодинамическом и кинетическом анализе условий синтеза высокотемпературных оксидов в вакууме установлено, что оксидный слой должен состоять главным образом из UO_2 и U_4O_9 [4,5]. При изменении стехиометрии по кислороду в широких пределах (1.75–2.25) решетка оксида остается кубической, а ее параметры меняются незначительно [6]. Обработка рентгеновских данных

Соединение	U α -фаза	U β -фаза	UC	UO	UO ₂	U ₄ O ₉	U ₃ O ₈	UO ₃
Сингония	Ромб.	Тетр.	Кубич.	Кубич.	Кубич.	Кубич.	Ромб.	Гекс.
простр. группа	Cmcm	P4 ₂ mm	Fm3m	Fm3m	Fm3m	F43m		
Периоды решетки, nm	0.2858	1.0759	0.4951	0.4910	0.54689	2.1770	0.6720	0.3971
	0.5877	1.1940	...
	0.4955	0.5656	0.4143	0.4168
Число форм. ед.	4	30	4	4	4	64	2	1

позволила установить, что период кубической решетки для высокотемпературного оксида монотонно уменьшается с возрастанием температуры синтеза. С учетом данных о зависимостях периодов решетки оксидов U₄O_{9-y} и UO_{2+x} от стехиометрии по кислороду [6] нами установлено, что усредненные значения кислородной стехиометрии высокотемпературных оксидных слоев оказались менее 2.0 и лежат в диапазоне 1.875–1.930 (рис. 2). Это объясняется образованием переходного слоя металл–оксид и относительной избыточностью количества атомов урана по сравнению с объемным образцом UO₂ [7].

Авторы признательны В.В. Бражкину и С.В. Поповой за содействие при выполнении работы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Watts B.N., Cayless M.A.* Pat. GB 858656 C23F G21, 11.01.1961.
- [2] *Константы взаимодействия металлов с газами: Справочник / Под ред. Б.А. Колачева, Ю.В. Левинского.* М.: Металлургия, 1987. 368 с.
- [3] *Petit G.S., Wright R.R.* Pat. USA 3547709 C23F 7/02, 15.12.1970.
- [4] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко и др. Т. 1, Кн. 1.* М.: Наука, 1978. 495 с.
- [5] *Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Бекетов А.Р.* Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
- [6] *Воронов Н.М., Софронова Р.А., Войтехова Е.А.* Высокотемпературная химия оксидов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 360 с.
- [7] *Smissa E., Shamir N., Mints M.N., Bloch J.* // J. Nucl. Mater. 1990. V. 173. P. 87–97.