

# 铀钷金属表面抗腐蚀性研究进展

傅依备<sup>1</sup>, 汪小琳<sup>1</sup>, 朱正和<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院, 四川省绵阳市 919 信箱, 621900;  
2. 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

**[摘要]** 金属铀钷表面的腐蚀与防腐蚀一直受到关注, 文章综述了自 1994 年来作者实验室在铀钷金属表面抗腐蚀性方面的研究进展。用 X 射线光电子能谱 (XPS)、气相色谱 (GC) 等方法系统地分析研究了金属铀和  $U_3O_8$  与  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$  等气体的相容性及其表面化学行为, 铀试样在  $CO$  气氛中的贮存氧化增重及  $\delta$ -Pu 金属和铀试样在该气氛贮存期气相组成变化; 应用改进的量子力学计算方法对金属铀钷化合物的分子结构、势能函数、光谱性质、热力学性质和动力学性质进行了系统研究; 应用热力学平衡原理方法研究了铀和钷在还原气氛中的表面化学反应。通过实验与理论结合的系统研究, 揭示了铀与上述气体介质相互作用的规律, 得到一系列具有实际应用和理论意义的实验研究和理论计算结果, 为进一步深化铀钷金属抗腐蚀研究奠定了基础。研究结果表明  $CO$  的存在有利于抑制铀钷金属的表面氧化腐蚀。

**[关键词]** 铀; 钷; 表面化学; 相对论有效原子实势 (RECP)

## 1 引言

近年来人们一直关注金属铀和钷的表面氧化腐蚀和抗腐蚀机理研究, 并致力于金属铀及其氧化物与活性气体分子之间的相互作用研究, 以探索能使核材料表面钝化或缓解腐蚀的有效气体环境。目前, 国外已在  $U-O_2$ 、 $U-H_2O$  ( $v$ ) 和  $U-O_2/H_2O$  ( $v$ ) 等体系的表面氧化反应进行了较为深入的研究<sup>[1,2]</sup>, 但对  $U-CO$ 、 $U-H_2$  等体系中铀金属表面的化学反应以及  $H_2$  中的其它气体 (如  $CO$ 、 $O_2$  和  $H_2O$  等) 对氢化反应的影响缺乏系统研究。国内在该领域的研究尚属空白, 未见相关报道。

有关钷的表面氧化腐蚀和抗腐蚀机理研究文献报道较少。考虑到铀和钷同属锕系元素, 其原子的外层电子结构和物理化学行为非常相似, 因此通过金属铀的表面化学系统研究, 不仅有利于提高金属铀的抗腐蚀性, 同时可预测金属钷的表面化学行为, 为进一步深入研究钷的表面化学奠定理论和实

验基础。

锕系与锆系元素化合物的量子力学计算存在若干困难: 外层电子结构复杂, 电子数目多; 相对论效应突出, 传统的忽略相对论效应的方法已导致错误结果;  $f$  轨道的对称性与成键特性有待进一步研究。文章中用相对论有效原子实势模型 (RECP, relativistic effective core potential) 和 MP2 方法, 并采用 Gaussian 94W 程序, 较好地解决了用量子力学 *ab initio* 计算锕系与锆系元素化合物结构的方法。

## 2 $U_3O_8$ 在 $CO/H_2$ 气氛中的表面反应研究

铀在自然界一般是以氧化物的形式 (如  $UO_2$ 、 $UO_3$ 、 $U_3O_8$  等) 存在。因  $U_3O_8$  是标准化学物质, 首先研究其在  $CO$  和  $H_2$  中的表面化学, 可为判断铀金属在  $CO$  和  $H_2$  气氛中的表面化学行为提供重要的实验依据和可借鉴的研究方法。

**[收稿日期]** 2000-07-21

**[作者简介]** 傅依备 (1929-), 男, 湖南岳阳市人, 中国工程物理研究院研究员, 博士生导师

$U_3O_8$  是由  $UO_2$  和  $UO_3$  组成的混合价化合物, 经 XPS 分析表明其组成符合  $U_2^VI U_{n-2}^{IV} O_{2n+2}$  模型<sup>[3,4]</sup>。CO 为还原性气体, 当  $U_3O_8$  处于 CO 动态气氛中, XPS 谱图分析发现, U4f 谱向低结合能端化学位移, 峰形变宽, 凸肩更显著<sup>[5]</sup>。这表明  $U_3O_8$  长时间置于 CO 气氛中, CO 对  $U_3O_8$  确实有一定的还原作用。 $U_3O_8$  除了被还原成  $UO_2$  之外, 可能还存在一种中间态产生, 即  $U_4O_{9-y}$  或  $UO_{2+x}$ 。该中间态同样随 CO 进气量的增加而增加, 并且结合能位置随 CO 进气量的增加而波动。O1s/U4f 比值的变化规律也说明了 CO 对  $U_3O_8$  的还原效果。

为了定性判断和佐证  $U_3O_8$  - CO 的表面反应结果, 用气相色谱仪分析了  $U_3O_8$  - CO 反应体系室温下放置 1~8d 时间内  $CO_2$  含量变化。分析结果表明随着放置时间 (反应时间) 的增加, 体系中  $CO_2$  量也逐渐增加。这个变化规律与 XPS 研究结果是一致的。

$H_2$  也为还原性气体, 当  $U_3O_8$  长时间置于  $H_2$  气氛中, 表面虽有一定的还原效果, 但  $H_2$  对  $U_3O_8$  表面还原能力要弱于 CO。值得注意的是,  $U_3O_8$  在  $H_2$  气氛中不发生氢化反应, 这表明铀的氧化层可以阻止氢化反应。 $U_3O_8$  在 CO、 $H_2$  气氛中的化学反应热力学计算结果肯定了表面还原反应的可行性, 并证实了氧化层的抗氢化性。

### 3 铀在 CO 气氛中的表面反应研究

铀的清洁表面在通入 CO 气体后, 表面在 25℃ 时也发生氧化反应, 生成  $UO_2$  和 UC。XPS 分析表明:  $UO_2$  的  $U4f_{7/2}$  为 380.4 eV; UC 的  $U4f_{7/2}$  为 378.6 eV; U 的  $U4f_{7/2}$  为 377.3 eV; UC 的 Cls 为 282.0 eV。铀表面氧化反应在通入 ~40L (1L =  $1.33 \times 10^{-4} Pa \cdot s$ ) CO 时趋于饱和。

但铀金属即使在微量  $O_2$ 、 $H_2O$  (v) 等条件下表面也极易氧化<sup>[6]</sup>, 铀金属表层主要为氧化物。在铀金属置于 CO 气氛中时, 表面氧化层有被还原的倾向。XPS 图谱分析表明 U4f 谱峰向低结合能方向移动。这种化学位移是由原子荷电变化引起的, 而原子荷电本身随着向氧化态的转变而增强。由于  $UO_{2+x}$  的形成是进一步形成高价氧化物层的前提<sup>[2]</sup>, 因此 CO 气氛对铀金属表面的进一步氧化有抑制作用。

### 4 铀在 $O_2$ 、CO 和 $CO_2$ 气氛中表面初期氧化行为的比较

图 1 为  $O_2$ 、CO 和  $CO_2$  在金属铀表面吸附时表面 O/U 原子比随气体暴露量的变化。 $U-O_2$  表面氧化反应在饱和吸附 (40L) 前, O/U 原子比随气体暴露量近似呈线性增长, 此为氧分子在金属表面吸附解离并形成氧化物的特征。氧饱和吸附后, 表面已形成一初始氧化物膜, 氧已不再直接在金属铀表面吸附。氧气分子只能在氧化物表面吸附解离后通过氧化物层扩散穿过氧化物-金属的界面与金属铀反应, 表面的氧化生长受扩散控制。

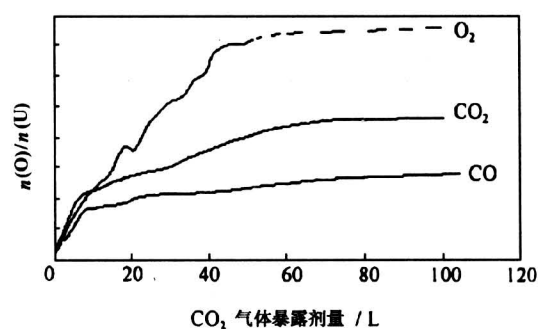


图 1 金属铀表面在  $O_2$ 、CO 和  $CO_2$  吸附时表面 O/U 原子比随气体暴露量的变化图<sup>[7]</sup>

Fig.1 Variation O/U atomic ratio at uranium metal surface with exposure of  $O_2$ , CO and  $CO_2$

CO 和  $CO_2$  在气体饱和和吸附 (约 10L) 前, O/U 原子比随气体的暴露量以与  $U-O_2$  表面氧化反应相近的斜率呈线性增长。此阶段气体分子在金属铀表面吸附解离成碳、氧离子并与金属铀反应生成  $UO$  与 UC。由于上述离子与金属铀的反应速度很快, O/U 原子比值增长取决于表面吸附活性, 也即, O/U 原子比曲线斜率与气体在金属铀表面的粘附系数有关。

CO 气体饱和吸附后形成表面初始钝化薄膜。该膜由  $UO_2$  和 UC 或含氧碳化铀 ( $UC_xO_{1-x}$ ) 组成, 这种含氧碳化铀物相被认为是  $UO$  和 UC 的固溶体, 或由于碳固溶于  $UO$  而使得  $UO$  得以在室温下稳定地存在。由于含氧碳化铀的形成进一步降低了金属铀表面的活性, 使得金属铀表面的 O/U 原子比约为相同吸附量  $O_2$  的 1/3。

暴露气体为  $CO_2$  时, O/U 原子比与气体暴露量关系曲线不同于 CO。这可能与二者化学性质的

差异有关：(1) CO<sub>2</sub> 为三原子分子，吸附解离的产物不同；(2) CO<sub>2</sub> 与 CO 氧化性能的差异。在相同气体暴露量下，金属铀表面氧化物含量的增长是 U-O<sub>2</sub> 体系反应较快，U-CO<sub>2</sub> 反应次之，U-CO 反应较慢。

### 5 铀在 H<sub>2</sub> 气氛中的表面反应研究

25 ℃ 时，铀的新鲜表面在通入 ~1000 L 的 H<sub>2</sub> 之后，通过对 U4f 峰的比较和拟合分析，表面虽能观察到发生了氢化反应，但不显著。随着温度的升高，表面即可观察到发生较显著的氢化反应<sup>[8]</sup>。XPS 谱表明：UH<sub>3</sub> 的 U4f<sub>7/2</sub> 为 378.5 eV（与文献值<sup>[6]</sup>378.5 eV 一致），UO<sub>2</sub> 的 U4f<sub>7/2</sub> 为 380.4 eV，金属 U 的 U4f<sub>7/2</sub> 为 377.5 eV。但由于 H<sub>2</sub> 中的痕量 H<sub>2</sub>O (v) 的影响，表面的氧化反应也较为明显。通过对表面产物进行溅射分析发现，在铀氧化物下面有较多的氢化物。

图 2 是 100 ℃ 和 200 ℃ 时 UO<sub>2</sub>、UH<sub>3</sub> 和 U 与 H<sub>2</sub> 进气量的关系，纵坐标为原子百分数。随着 H<sub>2</sub> 暴露量的增加，UO<sub>2</sub> 和 UH<sub>3</sub> 的量递增，相应金属铀的量递减。温度升高对 U-H<sub>2</sub> 体系氧化反应和氢化反应速率均有影响，而对氢化反应的影响更大。

图 3 为金属铀暴露 1.3 × 10<sup>6</sup> L H<sub>2</sub> 后，表面层沿纵向（以溅射时间衡量）的信息分布。暴露相同量的 H<sub>2</sub> 后，200 ℃ 时溅射至金属铀基体需 10 min，100 ℃ 溅射至金属铀基体仅需 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 ℃ 时大，UH<sub>3</sub> 在表面层中所处的位置深得多，即表面氢化反应产物 UH<sub>3</sub> 在温度较高时形成的量更多。当然温度升高，使得氧化反应速率增大，形成的 UO<sub>2</sub> 层也相对较厚。在 200 ℃ 和 100 ℃ 时，UO<sub>2</sub> 随着溅射时间的增加而减小，而 U 随着溅射时间的增加而增加。

值得注意的是 UH<sub>3</sub> 随着溅射时间的增加，其含量先是增加，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，也就是说金属铀发生氢化反应后的表层结构由内向外大致为：金属铀/氢化铀/氧化铀。

### 6 CO 对铀钚金属表面抗腐蚀性的影响

铀金属在 CO 气氛中表面发生还原反应，随着 CO 进气量增加，低氧化态氧化铀 (UO<sub>2-x</sub>) 的量

也随之增加，同时表面氧化层中高氧化态氧化铀 (UO<sub>2+x</sub>) 逐渐减少（见图 4）<sup>[9~11]</sup>。而形成的 UO<sub>2</sub> 或 UO<sub>2-x</sub> 薄层，不仅阻止了进一步形成高价铀氧化物，同时也可能形成了单一 UO<sub>2</sub> 稳定晶体表面，从而消除了因表面多种氧化物的多种晶型所造成的表面不稳定性。而稳定的晶型表面具有较好的抗腐蚀性能，如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。热力学计算结果显示，CO 很容易使铀或氧化铀发生下列转化：U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> → UO<sub>2</sub>；UO<sub>3</sub> → UO<sub>2</sub>；U → UO<sub>2</sub>，这表明 CO 有利于形成单一的 UO<sub>2</sub> 稳定晶面。因此，铀金属在 CO 气氛中其表面具有一定的抗氧化性<sup>[12]</sup>。

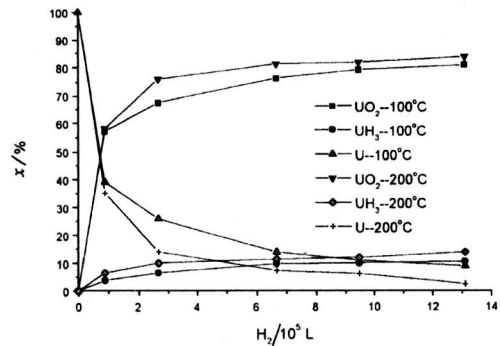


图 2 UO<sub>2</sub>、UH<sub>3</sub> 和 U 与 H<sub>2</sub> 暴露剂量的关系图  
Fig.2 The relationship of variation between UO<sub>2</sub>, UH<sub>3</sub> and exposure of H<sub>2</sub>

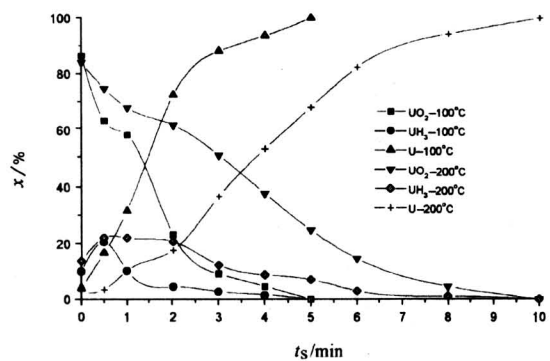


图 3 铀表层氢化反应 (1.3 × 10<sup>6</sup> L H<sub>2</sub>) 后 UH<sub>3</sub>、UO<sub>2</sub> 和 U 与溅射时间关系图

Fig.3 Variation of UH<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>, U at different sputter time after hydriting reaction at surface uranium

H<sub>2</sub> 气氛中铀金属表面在 200 ℃ 发生氧化反应

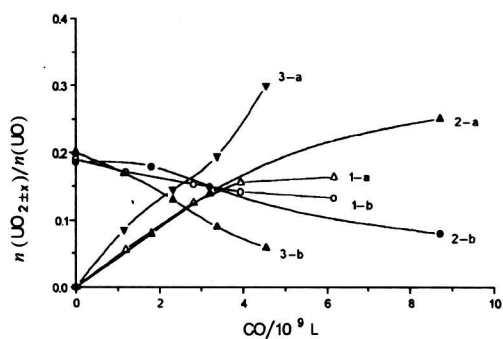


图4 铀试样中  $UO_{2+x}$  与 CO 进气量关系图

1-25℃, 2-80℃, 3-200℃;  
a- $UO_{2-x}$ , b- $UO_{2+x}$

Fig.4 The relationship of  $UO_{2+x}$  in uranium sample with different exposure of CO

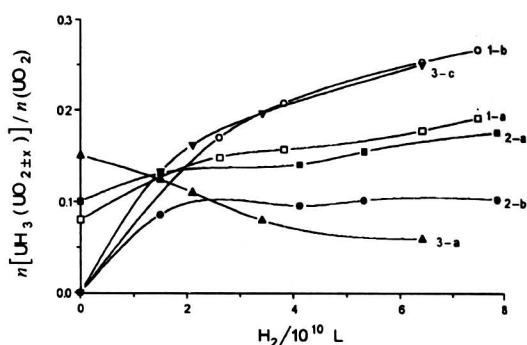


图5  $H_2$ -CO 气氛中  $UO_{2+x}$  和  $UH_3$  与  $H_2$

进气量关系图

1- $H_2$ , 2- $H_2$ -2%CO, 3- $H_2$ -50%CO;  
a- $UO_{2+x}$ , b- $UH_3$ , c- $UO_{2-x}$

Fig.5 The relationship of  $UO_{2+x}$ ,  $UH_3$  with increasing exposure of  $H_2$  in  $H_2$ -CO atmosphere

的同时也发生氢化反应，但  $H_2$  中少量 CO 的存在有利于抑制铀金属表面氢化反应的进行。当 CO 的含量增多时，它甚至可以抑制表面氧化反应的进行（见图 5 中  $UO_{2+x}$  和  $UH_3$  的变化）。实验结果还显示铀金属在用 CO 气体浸泡处理后，其表面也具有一定的抗氢化性<sup>[8]</sup>。

在一般的铀表面， $H_2$  可以进入氧化层并扩散到金属内部而发生氢化反应。但 CO 的存在参与了  $H_2$  在表面吸附点的竞争。此外，CO 作用所形成的  $UO_2$  晶体能够使表面稳定、致密，并可以阻止  $H_2$

在表面氧化层的扩散。化学热力学计算结果表明， $H_2$  可以使 U 转化为  $UH_3$ ，但不能使  $UO_2$  ( $UO_3$ 、 $U_3O_8$ ) 转化为  $UH_3$ ，即  $H_2$  不能破坏  $UO_2$  的稳定晶面。因此， $H_2$  中 CO 的存在可以使铀金属的表面具有抗氢化性和一定的抗氧化性。

铀试样在不同相对湿度的空气中贮存氧化质量增加的实验结果如图 6 所示。经 CO、 $CO_2$  钝化后的试样，其氧化腐蚀增量明显小于未经钝化的试样，且 CO 的钝化作用效果要好于  $CO_2$ 。

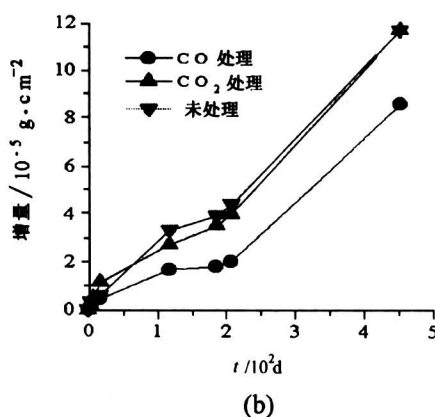
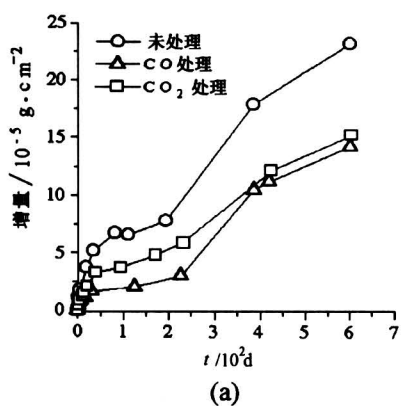


图6 铀试样在空气中贮存氧化增重趋势图 (a) 50~70%RH; (b) 90%RH

Fig.6 The rate of increasing oxidation of uranium in air atmosphere storage

为了进一步验证 CO 对铀表面的还原作用，用大的管状铀试样 ( $\phi 32 \times 3 \times 50$  mm) 在 CO 气氛中贮存，用四极质谱计分析气相成分变化。实验结果

表明，随贮存时间的增长，由于 CO 还原而产生的  $CO_2$  量确实也逐步增加。这进一步肯定了 CO 对铀试样表面的还原作用，表明含 CO 的气氛有利于铀

的防腐贮存。

从  $\delta$ -Pu 金属试样在 CO 气氛中的贮存压力 (见图 7) 和气相分析 (见图 8) 来看, 变化趋势与铈基本一致。CO<sub>2</sub> 量随贮存时间的增长而逐步增加。实验结果说明 CO 对  $\delta$ -Pu 试样表面也有一定的还原作用。根据铈的表面化学相关研究结果判断, 可以认为 CO 气氛同样也有利于  $\delta$ -Pu 试样的表面防腐贮存。

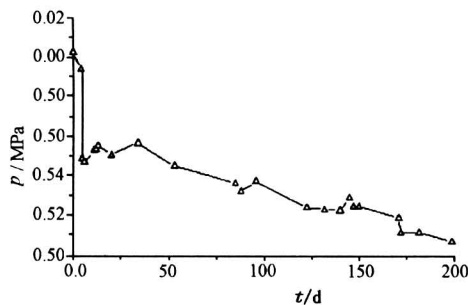


图 7  $\delta$ -Pu 金属试样在 CO 气氛中贮存压力与时间关系曲线

Fig. 7 Variation of CO pressure with increasing storage time for  $\delta$ -Pu metal sample

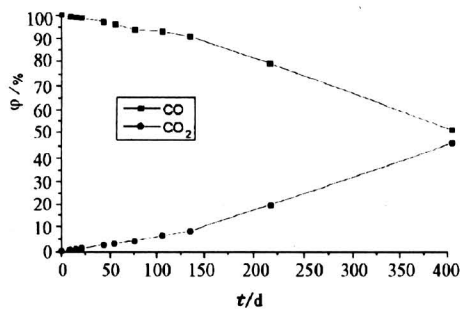


图 8  $\delta$ -Pu-CO 体系中气相浓度随贮存时间的变化趋势图

Fig. 8 Variation of concentration CO and CO<sub>2</sub> with storage time for  $\delta$ -Pu - CO system

但是体系中 CO 的量 (分压、气相浓度) 下降较快, CO<sub>2</sub> 量随贮存时间的增长也增加得更多, 这与 U-CO 表面反应明显不同。主要原因是  $\delta$ -Pu 的核辐射可使 CO 分子键断裂, 产生游离碳和活性的氧。后者与 CO 又重新组合生成 CO<sub>2</sub>。游离碳和活性氧在  $\delta$ -Pu 试样的表面也可能生成一层 PuC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 相。与 UC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 一样, PuC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 也有延缓金属表面氧化腐蚀的作用。宏观实验的研究结果证实了 CO

对  $\delta$ -Pu 试样的表面抗氧化性。有关 CO 对  $\delta$ -Pu 试样的表面抗腐蚀性机理应做进一步的系统研究工作。

## 7 金属铈钚化合物的分子结构和表面抗腐蚀性研究

### 7.1 金属铈钚化合物的分子结构和势能函数

通常的分子结构计算软件不包括锕系元素的基函数, 应用相对论原子实势方法 RECP (relativistic effective core potential) 可以解决这个问题, 该方法使用单电子有效势来取代 Hamiltonian 算符中涉及原子实的电子势能项, 有效地处理了 Darwin 修正和质量速度 (mass-velocity) 修正, 因此是一种准确程度很高的近似方法。为了计算方便, U 原子采用 14 个价电子 (6s<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>5f<sup>3</sup>) 的相对论有效原子实势及 (5s4p3d4f) / [3s3p2d2f] 收缩价基集合, 或相对论有效原子实势及 (4s4p3d4f) / [3s3p2d4f] 收缩价基集合, 氧、碳、氮、氢原子采用 6-311G\* 或 6-31G\* 全电子基集合, 应用 Gaussian 94 程序对 UO 等进行了量子力学计算。计算中采用了 MP2 方法, 即在 HF 基础上加上二阶 Moller - Plesset 相关能。

双原子分子的势能函数较好的一种形式是 Murrell - Sorbie 势能函数:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho),$$

上式为五参数的 Murrell - Sorbie 势能函数形式。式中  $D_e$  为离解能,  $\rho = r - r_e$ ,  $r$ ,  $r_e$  分别为核间距和平衡核间距,  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  为参数。通过计算, 优化出平衡核间距以及不同核间距对应能量值, 在此基础上, 采用最小二乘法拟合出 Murrell - Sorbie 势能函数, 再进一步计算出力常数和光谱数据。有关铈化合物的分子结构、势能函数参数、光谱数据和力常数的计算结果可参见文献<sup>[13-16]</sup>。

Pu 原子的 94 个电子是这样分割的, 原子实包含 80 个电子 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup> 4f<sup>14</sup> 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup> 和 14 个价电子即 5f<sup>6</sup>6p<sup>6</sup>7s<sup>2</sup>, 文献列出了它的 RECP 和对应的基函数。采用 Pu 的 RECP 近似和 O、H、C、N 等原子的 6-311G\* 全电子基函数, 在 Born - Oppenheimer 近似下, 用量子力学方法计算了上述分子基态的平衡几何结构  $R_e$  和一系列单点势能值, 并用上述方程式拟合 Murrell - Sorbie (M - S) 势能函数及由此计算得到的光谱数据可参见文献<sup>[17-20]</sup>。

就 PuO 分子来看, 量子力学的理论计算结果与实验数值逆向推导结果符合得相当好, 这说明所选用的 RECP 和对应的基函数是准确的, 在这个基础之上的量子力学计算结果是可信的。首次用量子力学计算了 PuH、PuC 和 PuN 的分子结构、势能函数和完整光谱常数, 除 PuN 分子有少量光谱数据外, 另外两个分子均还没有实验光谱数据公布。

## 7.2 铀、钷和 $U_3O_8$ 在 CO、 $H_2$ 气氛中表面反应的热力学平衡计算

根据热力学一般原理可以进行铀、钷和  $U_3O_8$  在 CO、 $H_2$  环境系统中平衡态及其反应移动方向性的研究。计算热力学函数变化所应用的基本公式是众所周知的, 相关的热力学数据和计算结果可参见文献<sup>[5,21]</sup>。根据计算结果可以看出,  $U_3O_8$  在 CO、 $H_2$  气氛中发生表面还原反应的  $\Delta G$  值均为负数, 即反应是可以进行的。这就从理论上印证了前面讨论的表面还原反应的实验结论。

另外,  $U_3O_8$  在  $H_2$  气氛中发生氢化作用产生  $UH_3$  的反应  $\Delta G$  值为正数, 即反应不可能进行。在  $U_3O_8 - H_2$  体系 XPS 研究中也确实未能观测到  $UH_3$  的 U4f 峰。这表明铀的氧化物不能与  $H_2$  作用而发生氢化反应。而铀在  $H_2$  气氛中发生表面氢化反应的  $\Delta G$  值为负数, 即反应是可以进行的。 $H_2$  分子(原子)的直径较小, 可以透过破裂的氧化层进入铀金属体内与铀作用而发生氢化反应并形成  $UH_3$ 。该结论与实验结果<sup>[8]</sup>是一致的。如果这层氧化物厚度增加, 则发生氢化反应的难度也加大, 即铀的表面氧化层可阻止表面的氢化反应。

CO 对高氧化态(或高价)氧化物的还原性, 理论计算结果得到实验的验证。另外, CO 与表层氧化物反应生成 UC 的  $\Delta G$  为正值, 这表明 CO 即使是在表面解离吸附, 碳也是透过氧化层进入金属体内才形成 UC。

## 8 结论和展望

实验研究与理论计算得到的具有实际意义的结论是: CO 与金属铀表面作用具有还原性, 从而使铀金属表面由不稳定且疏松的多种氧化物层变成单一稳定的氧化物表层; 稳定、致密的表面使铀对  $O_2$ 、 $H_2O$  (v) 和  $H_2$  具有一定的抗腐蚀性, 因此铀在 CO 气氛中表面具有一定的抗氧化性和抗氢化性。这些研究结果对金属核材料的防腐蚀和表面改

性以及贮存气氛的选择均具有一定的指导意义。

CO 气氛也有利于  $\delta$ -Pu 试样的表面防腐贮存。但金属钷的表面化学系统研究尚须进一步深入。由于钷可能存在着与  $PuO_2$  同时形成  $Pu_2O_3$  的外加复杂性, 钷(合金)在环境气氛中的表面氧化机理将更为复杂化。为了进一步探索钷的抗腐蚀性, 在本实验室工作基础上, 可对  $Pu - O_2$ 、 $Pu - CO/CO_2$  和  $Pu - H_2$  等体系开展较为系统的表面化学研究工作、Pu 及  $\delta$ -Pu 合金的电化学腐蚀研究、 $Pu + H_2O + O$  体系的表面反应动力学研究以及  $Pu - O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2$  等体系中表面化学反应的理论研究等。

### 参考文献

- [1] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 一氧化碳对金属铀表层及氧化物的影响 [R]. 中国核科技报告 (CNIC-01037/RIPCE-0003). 北京: 原子能出版社, 1996
- [2] Colmenares C A. Prog. Solid State Chem, 1984, 15: 257
- [3] Wang Xiaolin, Fu Yibei, Xie Renshou. Effect of CO on surface behavior of  $U_3O_8$  [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 218 (2): 243
- [4] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿等. 八氧化三铀的 XPS 研究 [J]. 核技术, 1997, 20 (4): 210
- [5] Wang Xiaolin, Fu Yibei, Xie Renshou. Surface chemical behavior of triuranium octaoxide in the atmospheres of carbon mono-oxide and hydrogen [J]. J Nucl Mater, 1998, 257 (3): 287
- [6] Allen G C, Stevens J C H. J Chem Soc, Faraday Trans 1, 1988, 84 (1): 165
- [7] 刘科钊, 俞勇, 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 [R]. 中国核科技报告 (CNIC-01382/SMI-0015). 北京: 原子能出版社, 1999
- [8] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿, 等.  $H_2$  气氛中铀金属表面的 Xps 研究 [J]. 核化学与放射化学, 1998, 20 (2): 85
- [9] Wang Xiaolin, Fu Yibei, Xie Renshou. Effect of CO on surface oxidation of uranium metal [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 220 (1): 113
- [10] 汪小琳, 段荣良, 傅依备, 等. 一氧化碳对铀表面层的影响研究 [J]. 核化学与放射化学, 1997, 19 (1): 18
- [11] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 金属铀在 CO 气氛中表面反应的 xps 研究 [J]. 核技术, 1998, 21 (4): 233
- [12] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 铀在 CO 气氛中表面抗

- 氧化性研究 [J]. 原子能科学技术, 1999, 33 (1): 1
- [13] 王红艳, 高涛, 朱正和, 等. CO 和 H<sub>2</sub> 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究 [R]. 中国核科技报告 (CNIC-01276/SUINST-0018). 北京: 原子能出版社, 1998
- [14] 王红艳, 高涛, 朱正和, 等. UO<sub>2</sub> 体系的分子动力学研究 [J]. 化学物理学报, 1999, 12 (6): 681
- [15] 王红艳, 高涛, 朱正和, 等. UO<sub>2</sub> 分子的多项展式势能函数 [J]. 物理学报, 1999, 48 (12): 2215
- [16] 王红艳, 高涛, 朱正和, 等. UC 分子基态<sup>3</sup>Π 的量子力学计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17 (1): 17
- [17] 高涛, 王红艳, 朱正和, 等. PuO 分子 X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> 态的势能函数及热力学函数的量子力学计算 [J]. 物理学报, 1999, 48 (12): 2222
- [18] 高涛, 王红艳, 朱正和, 等. 二氧化铀分子的多体展式势能函数 [J]. 物理化学学报, 1999, 15 (12): 1082
- [19] 高涛, 王红艳, 朱正和, 等. PuO<sub>2</sub> 体系的分子反应动力学研究 [J]. 原子与分子物理学报, 1999, 16 (2): 162
- [20] 高涛, 王红艳, 朱正和, 等. PuH 分子的 x<sup>8</sup>Σ<sup>+</sup> 态的势能函数及热力学函数的从头计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17 (1): 46
- [21] 王红艳, 谭明亮, 朱正和, 等. CO 和 H<sub>2</sub> 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究 [R]. 中国核科技报告 (CNIC-01202/SUINST-0015). 北京: 原子能出版社, 1997

## Progress in the Research of Surface Corrosion Resistance of Uranium and Plutonium Metals

Fu Yibei<sup>1</sup>, Wang Xiaolin<sup>1</sup>, Zhu Zhenghe<sup>2</sup>

(1. *China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;*

2. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

**[Abstract]** It has been received considerable attention for surface corrosion resistance of uranium and plutonium metals. This paper is dedicated to the review of progress in the research above field in the laboratory. The surface chemical behavior and compatibility of uranium metal and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in the atmospheres of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> have been systematically studied with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and gas chromatography (GC). While uranium and plutonium placed in CO atmosphere the oxidation rate of uranium was studied gravimetrically with a microbalance, and the charges of gase phase components was detected by quadruple mass spectrometer. The molecular structure, potential energy function, the corresponding spectroscopic data, thermodynamic and dynamic data of uranium and plutonium metals and compounds were systematically studied using the MP2 (the HF calculation followed by a second-order Moller – Plesset correlation) of Gaussian 94W and the RECP (relativistic effective core potential). The surface chemistry of metals were studied also by thermodynamic calculations in reducing atmospheres. The investigation indicates the metals have resistance to further oxidation corrosion in the atmosphere of CO.

**[Key words]** uranium; plutonium; surface chemistry; relativistic effective core potential (PECP)