

文章编号 : 0253-9950(2003)02-0069-05

不同温度下 U_3O_8 结构的 XRD 研究

张延志, 汪小琳, 赖新春, 管卫军, 王勤国

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:在大气环境及 25 ~ 850 °C 条件下, 用 X 射线衍射 (XRD) 法研究了八氧化三铀 (U_3O_8) 的结构变化情况。在实验温度范围内发现, U_3O_8 存在两种相结构, 相变温度约为 300 °C。低于 300 °C 时, U_3O_8 为底心正交结构 (Amm2), 在 300 °C 附近转变为对称性更高的简单六方结构 (P-62m)。在两种相结构稳定的温度范围内, U_3O_8 的点阵参数随温度的增加呈现出规律性变化。

关键词: 八氧化三铀; 结构; X 射线衍射; 点阵参数

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A

金属铀由于其活泼的物理化学性质而极易发生氧化腐蚀, 特别是在形成 U_3O_8 过程中存在严重的体积膨胀, 使铀元件在运行、储存时受到严重破坏, 并造成巨大的经济损失。因此, 国内外学者对 U_3O_8 的组成结构以及形成过程作了大量的研究^[1~6]。至今, 对于 U_3O_8 的结构组成仍存在以下两种观点: (1) U_3O_8 是均匀的单一相结构, 但存在大量的点阵缺陷; (2) U_3O_8 由一系列紧密联系的相结构组成, 每一种相结构都包含非常有限浓度的点阵缺陷^[6]。目前, 对于 U_3O_8 氧化形成的温度还没有一个统一的认识, 不过在大气环境中可以明显地观察到大约在 300 °C 附近有 U_3O_8 生成, 但具体的生成温度视样品与实验方法的不同而异。另一方面, U_3O_8 有多种稳定相, 如 α , β , γ 及 δ 等, U_3O_8 不同相在结构方面的差异可以在 X 射线衍射图谱上明显地体现出来。因此, 可利用 X 射线衍射技术研究不同条件下 U_3O_8 结构变化情况以及相变条件。国内在此领域的系统研究开展得还不多。

本工作利用 X 射线衍射 (XRD) 方法, 对 U_3O_8 在 25 ~ 850 °C 温度范围内的十几个温度点进行 XRD 分析, 并用 Rietveld 方法^[7]对衍射图谱进行全谱拟合, 初步分析 U_3O_8 在不同温度条件下的结构组成及变化情况。

1 实验部分

1.1 样 品

U_3O_8 粉末, 中国核工业总公司兰州核燃料厂生产。样品中 U_3O_8 含量为 99.95 % (用恒电流库仑滴定法和硫酸亚铁还原-重铬酸钾电位滴定法测得), 不确定度为 0.02 %。

1.2 实验方法

数据采集由 Philips X'Pert X 射线衍射仪完成, 高温实验在衍射仪高温样品台附件——原位反应器内进行, 实验过程中反应室始终与大气相通。温度由两个热偶温度计测量并自动控温, 一个测量反应室温度, 另一个测量样品温度, 恒温过程中温度误差不超过 0.2 °C。X 射线靶材为 Cu K α , 工作电压 45 kV, 电流 40 mA, 步长 0.02°, 每步时间 1 s, 扫描角度 2θ 值为 10°~80°。实验前用标准硅样对仪器进行校准。在温度分别为 25, 100, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 750, 800 和 850 °C 时对样品进行 XRD 数据采集。其中 200 ~ 400 °C 升温速率为 5 °C/min, 其余的升温速率为 10 °C/min。当 $t \leq 400$ °C 时, 除了 250 °C 条件下保温 4 h 以外, 其它温度下测量前保温 1 h; 400 °C 以上时, 测量前保温半小时。

收稿日期: 2002-12-20; 修订日期: 2003-02-12

作者简介: 张延志 (1977—), 男, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事 X 射线衍射分析工作。

2 结果和讨论

2.1 图谱分析

不同温度条件下样品的 X 射线衍射图谱示于图 1。从图 1 可以看出,在 25 ~ 250 °C 范围内,大量邻近衍射峰(21.4 °附近的衍射峰除外)都出现了互相靠拢,主要表现为弱峰向强峰靠近并逐渐合并的现象。这种强峰“吞并”邻近弱峰的现象随着温度的升高而逐渐明显,在 300 °C 时弱衍射峰消失,合并现象结束。分析 300 °C 之前的合并现象,可以发现虽然衍射峰逐渐合并,但各衍射峰并没有消失,总的衍射峰数量没有减少。强弱衍射峰的相对强度也没有发生变化,只是衍射峰的位置发生了一定的位移,峰形发生了部分重叠。升温至 300 °C 时,衍射峰的数量明显减少,峰形没有重叠现象,而且温度继续升高后衍射峰的数量与位置都保持不变。由于 U_3O_8 在这个温度点是稳定的,不会再氧化到更高价态的铀氧化物。所以,大量衍射峰的消失与合并只能说明样品的结构发生了变化,材料里有了新相产生。从升温条件获得的系列 X 射线衍射图看,新的相结构可能是在温度升高的过程中由旧相逐步转化形成

的。 U_3O_8 在 250 °C 恒温 2 h 后衍射峰就不再发生变化了,说明 250 °C 条件下没有形成新的相结构。可见,300 °C 时大量衍射峰的消失是 U_3O_8 在该温度附近相结构发生改变引起的。

根据文献[6], U_3O_8 在 1 100 K(827 °C)附近将发生相变,衍射峰发生分裂,由六方结构转变为一种对称性更低的结构,但本实验中并没有观察到这个现象。850 °C 获得的衍射图谱显示,衍射峰不但没有发生分裂,甚至有的重叠峰还发生了合并。但衍射峰的强度却有较大的降低,可见在此温度条件下 U_3O_8 结构内部的确发生了一定的变化,是否发生了相变有待于进一步研究。

2.2 Rietveld 精修

根据 U_3O_8 在 25 ~ 850 °C 范围内的两种相的晶体结构,用 Rietveld 方法对收集到的 XRD 图谱进行全谱拟合,精修晶体结构,精修内容包括点阵参数、原子坐标、热参数等参数变量。结果显示,低温相为底心正交结构,空间群为 $\text{Amm}2$;高温相为简单六方结构,空间群为 P-62m ;八氧化三铀两种相结构的点阵参数在其稳定温度范围内都随温度出现有规律的变化。

2.2.1 原子空间分布 根据各种结构参数信息,

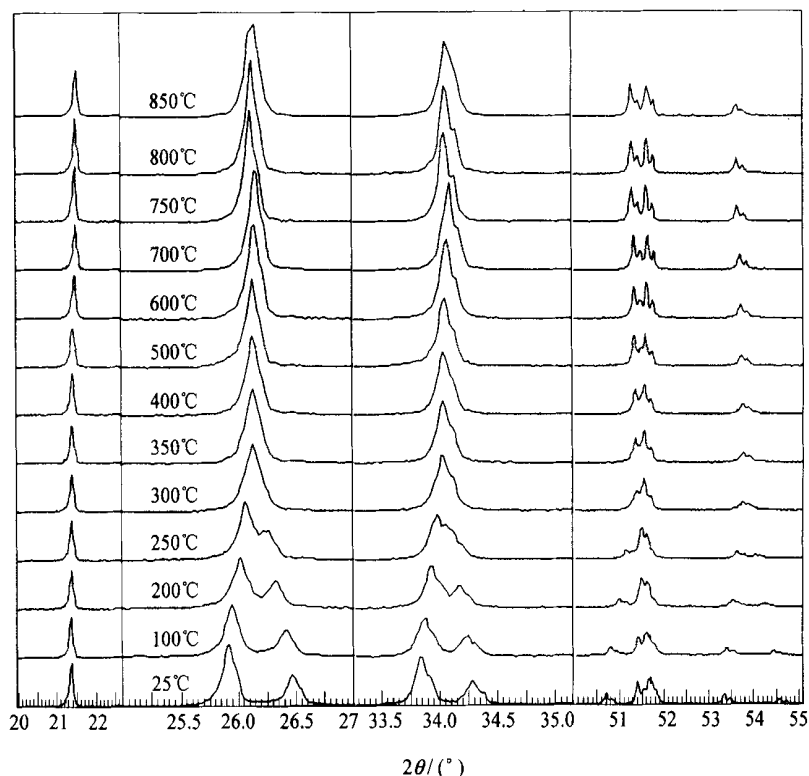


图 1 不同温度下样品的 XRD 图谱比较

Fig. 1 Comparison of XRD patterns of U_3O_8 at different temperature

绘制 U_3O_8 两种结构的原子空间分布图并示于图 2 和图 3。由图 2 可以看出,在此平面中 U_3O_8 两种结构的原子排布方式几乎是相同的,区别只是在于某些原子间距的差异。通过图 3 中两种相的晶体结构,可以看出 U_3O_8 虽然在高温条件下发生了相变,但两种相结构的点阵排布方式并没有发生大的变化。相对于低温相,高温相的结构分布显得更加均匀,所有铀原子周围的原子分布状况都相同。根据计算得到的铀原子最近邻原子坐标及原子间距发现,两种结构中的铀原子与周边

最近邻的七个氧原子都可以构成五角双锥结构,其中两个氧原子分布在双锥顶部,另五个氧原子与铀原子分布在同一平面。顶部的两个氧原子与铀原子的距离最短且相等,大约为 0.207 nm。 UO_2 中的铀-氧原子间距约为 0.237 nm,在 U_3O_8 五角双锥结构中只有一个氧原子与铀原子的距离大于这个值。因此,在一定条件下,这个氧原子可能将优先从 U_3O_8 中逃逸出去,使得 O 与 U 的原子个数比值降低,从而形成低于化学计量的 U_3O_{8-y} 。

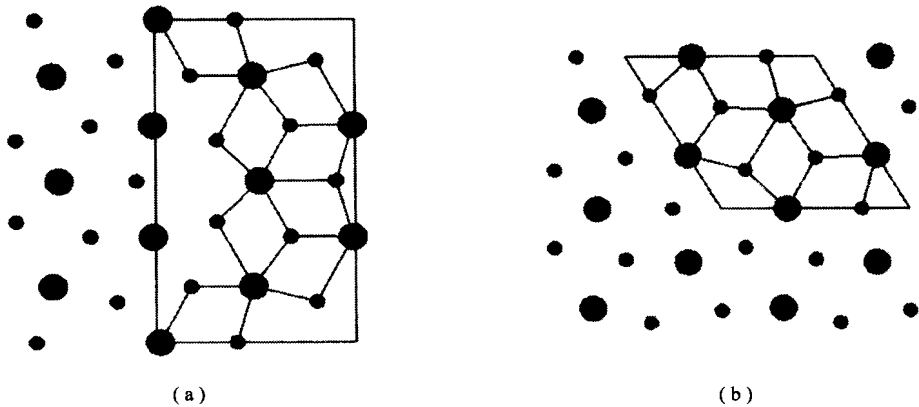


图 2 U_3O_8 两种相结构的平面点阵分布图

Fig. 2 The structural ichnography of U_3O_8 of different phases

●——U, ○——O;

- (a) 正交结构(沿 a 轴方向) (Orthorhombic structure,viewed along the a axis);
- (b) 六方结构(沿 c 轴方向) (Hexagonal structure,viewed along the c axis)

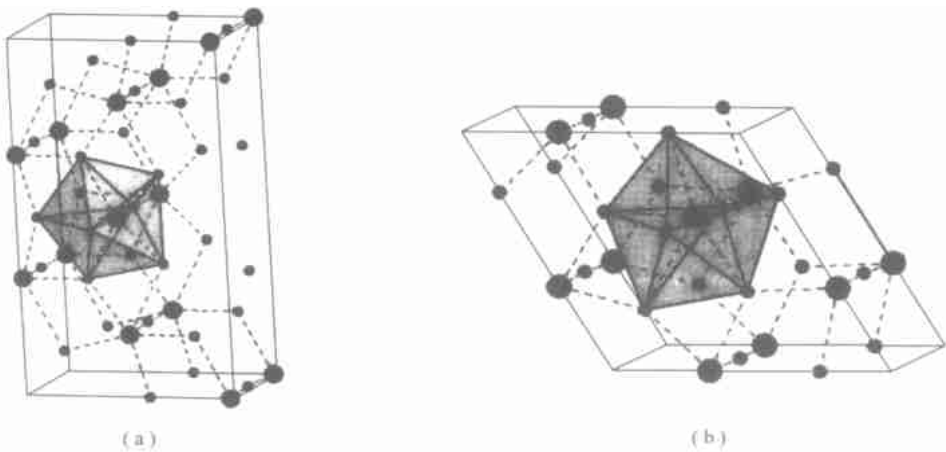


图 3 U_3O_8 两种相结构的晶体结构图

Fig. 3 The crystal structure of U_3O_8 of different phases

●——U, ○——O;

- (a) 正交结构(Orthorhombic structure);
- (b) 六方结构(Hexagonal structure)

2.2.2 点阵参数 精修结构显示,对于 300 以下稳定的正交结构,其点阵参数 a, b, c 在加热条件下出现了不同的变化。例如:25 条件下分别为 0.414 60, 1.196 04 和 0.671 20 nm,而 250 恒温 1 h 后变为 0.414 46, 1.184 71 和 0.677 58 nm; a 值变化较小, b 值的变化最大,超过 0.01 nm。六方结构点阵参数 $a'(b), c$ 也同样随温度出现了不同的变化:300 时为 0.680 68, 0.414 31 nm; 700 变为 0.682 89, 0.413 93 nm。点阵参数虽然不断有所变化,但在 25 ~ 850 范围内 U_3O_8 两种结构的密度都基本保持不变,约为 8.40 g/cm^3 。

在 25 ~ 700 范围内, U_3O_8 两种相结构的点阵参数随温度的变化情况及其拟合曲线示于图 4。从图 4 可以看出,正交结构中(图 4(a)), a 和 b 随温度的升高而减小, c 则随温度的升高而增加,增加速度随温度的升高呈上升趋势;六方结构中(图 4(b)),点阵参数 a 随温度的升高而增加,

参数 c 则随温度的升高而减小。对数据进行拟合,结果显示:在正交结构中,点阵参数 a 值与温度呈线性函数关系,而点阵参数 b 和 c 与温度都呈现出二次函数关系;在六方结构中,点阵参数 a 与温度也为线性函数关系,而参数 c 随温度的变化则大体为一种二次函数关系,分析六方结构的点阵参数,作 a'/c 随温度的变化曲线,拟合结果显示曲线变化也大体为一条直线,这可能由于参数 c 总的变化量非常小,小于 0.000 4 nm,而 a 的变化量相对就大得多,约为 0.002 2 nm,两者比值 a'/c 随温度的变化曲线主要由 a 值的变化情况控制。

700 以上的数据处理结果显示,从 750 开始, U_3O_8 六方结构的点阵参数变化出现了新的趋势,参数 c 保持在约 0.413 91 nm,不再发生变化;而参数 a 则继续保持之前的变化趋势,即随着温度的升高而增加。

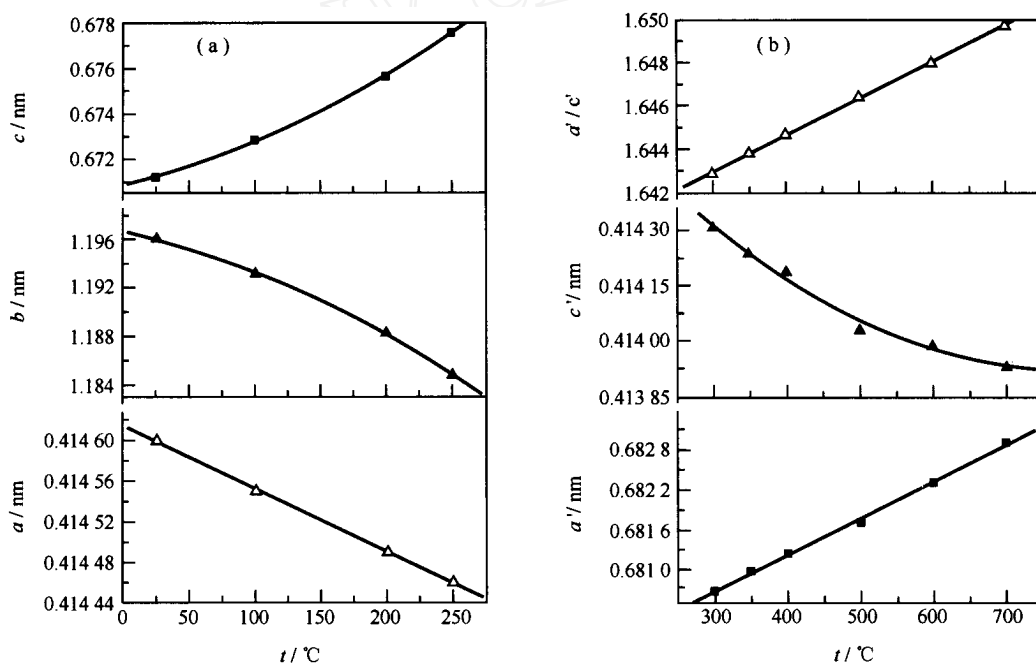


图 4 不同相结构的点阵参数随温度的变化

Fig. 4 The lattice parameter as a function of temperature

(a) —底心正交结构(End-centered orthorhombic structure);

(b) —简单六方结构(Primitive hexagonal structure)

3 结 论

(1) 在 25 ~ 800 范围内,八氧化三铀有两种稳定的相结构。温度低于 300 时, U_3O_8 为底

心正交结构,空间群为 $Amm2$;高于 300 时, U_3O_8 为简单六方结构,空间群为 $P-62m$ 。在 U_3O_8 正交结构温度范围内,随着温度升高,邻近的 X 射线衍射峰逐渐靠拢并合并,最后在 300

时发生相变。

(2) 在 25 ~ 850 范围内,随着温度的升高, U_3O_8 两种相结构的点阵参数都出现了有规律的变化。在正交相结构中,温度不高于 300 时,点阵参数 a 和 b 随温度升高逐渐减小, c 随温度升高逐渐增大。在六方相结构中,点阵参数 a 以及 a' / c 随温度升高逐渐增大, c 值随温度升高逐渐减小;温度高于 750 时,点阵参数 c 随着温度的升高不再减小, a 仍然随温度升高而增加。

参考文献:

- [1] FUJINO T, TAGAWA H, ADACHI T. On Some Factors Affecting the Nonstoichiometry in U_3O_8 [J]. J Nucl Mater, 1981, 97: 93 ~ 103.
- [2] HAYWARD P J, WVANS D G, TAYLOR P, et al. Oxidation of Uranium in Argon-25 % Oxygen at 190 ~ 610 [J]. J Nucl Mater, 1992, 187: 215 ~ 222.
- [3] JANECEK J, EWING R C. X-ray Powder Diffraction Study of Annealed Uraninite [J]. J Nucl Mater, 1991, 185: 66 ~ 77.
- [4] PETER T, WOOD D D, DUCLOS A M. The Early Stages of U_3O_8 Formation on Unirradiated CANDU UO_2 Fuel Oxidized in Air at 200 ~ 300 [J]. J Nucl Mater, 1992, 189: 116 ~ 123.
- [5] CHOI J W, ROD J M, PETER T, et al. The Effect of Fission Products on the Rate of U_3O_8 Formation in SIMFUEL Oxidized in Air at 250 [J]. J Nucl Mater, 1996, 230: 250 ~ 258.
- [6] DHARWADKAR S R, CHANDRASEKHARAISH M S, KARKHANAVALA M D. A Physicochemical Study of the Uranium-Oxygen System Between $UO_{2.65}$ and $UO_{2.67}$ [J]. J Nucl Mater, 1978, 71: 268 ~ 276.
- [7] 顾永达. Rietveld 法在多晶结构分析中的最新进展 [A]. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文集 [C]. 天津:南开大学, 1999, 12(1): 1 ~ 11.

XRD STUDY OF U_3O_8 STRUCTURE AT DIFFERENT TEMPERATURE

ZHANG Yan-zhi, WANG Xiao-lin, LAI Xin-chun,
GUAN Wei-jun, WANG Qin-guo

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

Abstract: The structure change of triuranium octaoxide (U_3O_8) is studied by X-ray diffraction in ambient atmosphere at temperature from 25 to 850. There are two kinds of phases of U_3O_8 in the temperature range are studied, and the transformation temperature is about 300. The lower temperature phase is orthorhombic with space group $Amm2$, and it changes to another phase with better symmetry around 300. Another phase, the higher temperature phase, is hexagonal with space group $P-62m$, which is stable from 300 to 800. The lattice parameters of XRD peaks of U_3O_8 are also investigated at different temperature. It is found that they change with the temperature under rules.

Key words: triuranium octaoxide (U_3O_8); structure; X-ray diffraction (XRD); lattice parameter