

文章编号: 0253-9950(2004)03-0153-05

预热退火对铀和铀铌合金氢化动力学的影响

邹乐西, 孙 颖, 齐连柱, 杨锁龙, 郭文胜, 李庆松

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要: 用压力-体积-温度(P-V-T)法研究了铀和铀铌合金与氢气反应的动力学过程。研究表明, 加热预处理可以缩短铀和铀铌合金试样与氢气反应的孕育期; 加热预处理温度(600~700 °C)对铀和铀铌合金与氢气反应的影响不同。加热预处理温度为 600 °C、反应温度为 200 °C 时, 低碳铀、高碳铀、铀-7% 铌合金和铀-3.5% 铌合金与氢气反应的活性依次增强。因此, 高碳铀和铀铌合金比低碳铀更易于与氢气反应。

关键词: 铀; 铀铌合金; 氢气; 动力学

中图分类号: TG139.7 **文献标识码:** A

金属铀具有很强的化学活性, 容易与 O_2 , H_2 和水等起反应, 造成表面氧化或腐蚀, 从而影响金属铀的性能。

有关纯铀与氢气反应的研究已有很多文献报道^[1~5], 对于铀合金的报道则较少^[2,6]。具有新鲜表面的铀容易与氢气反应, 这已为实验结果^[6]所证实。由于铀的性质活泼, 实验制备的样品一般都有一层氧化物表面钝化层(SPL), 氢气要与铀或铀合金反应, 就需要扩散通过铀表面生成的氧化层, 这是铀块与氢气反应存在孕育期的原因^[1,2]。文献[1,5]报道, 铀块与氢气反应的诱导阶段一般与反应的成核有关, 但不同研究者的结果有较大差异, 表明金属铀对各种因素的敏感性不同。文献[7]报道了铀铌合金的抗氧化研究, 铀中加入少量铌, 明显增强了铀铌合金的抗氧化性能, 但铀铌合金与氢气的反应活性如何尚未见报道。本文研究铀和铀铌合金与氢气的反应, 旨在考察预热退火对铀和铀铌合金氢化动力学的影响。

1 实验部分

1.1 铀氢反应装置

本实验中铀氢反应的实验系统和容器采用不锈钢材料制作, 反应系统示于图 1。用数据采集系统实时采集反应容器中的压力、温度的变化。铀氢反应使用的气体为高纯氢气, 纯度为 99.999%。

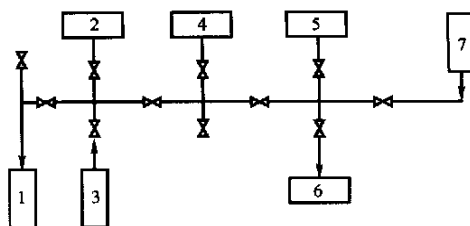


图 1 铀氢反应系统示意图

Fig. 1 Chart of reaction of uranium with hydrogen
1——真空泵(Vacuum pump), 2——真空计(Vacuometer),
3——氢气(H_2), 4——压力表(Pressure gage),
5——压力传感器(Pressure pickup), 6——反应罐(Reactor),
7——贮气罐(Gas holder)

1.2 铀和铀铌合金试样

试验所用试样: 低碳铀(碳含量约为 1.0×10^{-4}), 高碳铀(碳含量约为 5.5×10^{-4}), 铀-3.5% 铌合金, 铀-7% 铌合金。试样均为圆片: $\phi 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

1.3 铀氢反应动力学实验

将制备好的试样放入反应容器中, 借法兰连接到系统上, 抽真空至 3~5 Pa, 用管式电炉加热(在抽真空条件下)至 600~700 °C, 保持 1 h, 进行预处理。然后将反应容器温度降至所需实验温度(分别为 80, 160, 200, 240 和 300 °C), 最后向反应容器中通入一定压力(0.19 MPa)的氢气, 同时用计算机监测反应过程中压力和温度的变化。

收稿日期: 2003-07-14; 修订日期: 2004-04-08

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目(20010555)

作者简介: 邹乐西(1963—), 男, 湖南衡阳人, 高级工程师, 博士, 主要从事核化学化工研究。

2 结果和讨论

2.1 加热预处理温度的影响

2.1.1 加热预处理温度对铀与氢气反应的影响

在加热预处理温度分别为 600, 660 和 700 时, 对高碳铀和低碳铀与氢气反应(反应温度为 200)的影响结果示于图 2(a), (b)。图 2(a) 的结果显示, 高碳铀受加热预处理温度的影响较为明显, 且规律性较好。随着加热预处理温度从 600 升至 700, 铀与氢气开始反应的时间明显缩短, 在加热预处理温度为 700 时, 铀与氢气立刻反应, 几乎没有孕育期。与高碳铀相比, 低碳铀与氢气的反应(图 2(b)) 有较大惰性。加热预处理温度为 660 时, 低碳铀在约 0.67 h 时开始

与氢气反应, 700 加热预处理后, 在约 4.3 h 时才开始发生反应。而加热预处理温度为 600 时, 在经历了非常长的孕育期(约 41 h)之后才发生铀氢反应。从试验结果看, 加热预处理温度对低碳铀与氢气反应的影响并未显示出规律性。

高碳铀和低碳铀与氢气的反应特性表明: 碳含量是影响铀与氢气反应的一个重要因素。高碳铀试样受加热预处理温度和反应温度的影响更大, 这与 Hanrahan 等的研究结果一致^[8]。这表明: 铀中的碳对于铀表面的氢化物成核和长大具有促进作用。铀中碳主要以碳化铀形式存在, 当铀中碳含量很高时, 铀中的缺陷明显增加, 氢的成核点位增多, 从而使铀氢反应的速率增大。

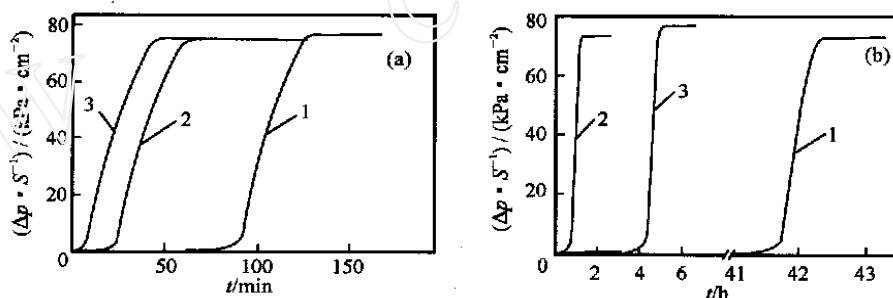


图 2 加热预处理温度对铀与氢气反应的影响

Fig. 2 Effect of preheating to reaction of uranium with hydrogen
(a) —高碳铀 (High-carbon uranium), (b) —低碳铀 (Low-carbon uranium);
1 —600, 2 —660, 3 —700

2.1.2 加热预处理温度对铀-铌合金与氢气反应的影响

加热预处理温度分别为 600, 660, 700, 反应温度为 200 时, 铀-铌合金与氢气反应的结果示于图 3。图 3 的结果显示, 在所考察的加热预处理温度范围(600 ~ 700)内, 铀-3.5 % 铌合金与氢气在较短的时间内(与高碳铀相比)开始发生反应。说明在该温度范围内进行加热预处理

理后, 铀-3.5 % 铌合金容易与氢气反应, 随着加热预处理温度从 600 升至 700, 孕育期有缓慢增大的趋势。铀-7 % 铌合金与氢气的反应显示出非常相似的结果。铀铌合金与氢气的反应受加热预处理温度影响的趋势与高碳铀的相反, 这可能与二者的结构差异有关, 有待进一步研究。

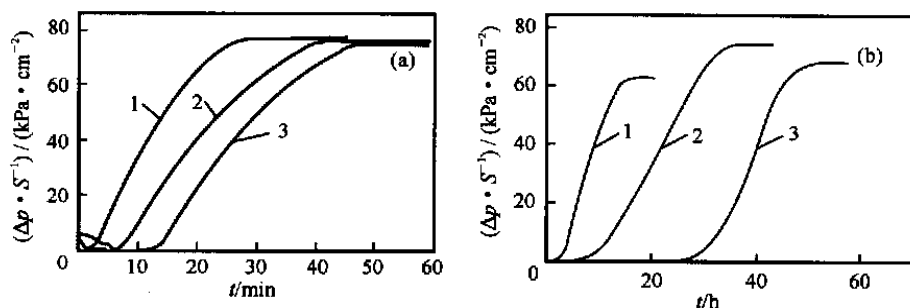


图 3 加热预处理温度对铀-铌合金与氢气反应的影响

Fig. 3 Effect of preheating to reaction of uranium-niobium alloy with hydrogen
(a) —铀-3.5 % 铌合金 (U-3.5 % Nb alloy), (b) —铀-7 % 铌合金 (U-7 % Nb alloy);
1 —600, 2 —660, 3 —700

铀与氢气的反应速率受多种因素影响,它对材料处理、表面状态和金属中的杂质等条件都非常敏感。真空加热预处理会导致两种主要的表面变化^[3]: (1) 较低温度下(低于 200 ℃),在钝化层表面发生气体的解吸; (2) 温度高于 400 ℃时,表面氧化物要进行重新调整。由于氧化物的扩散和金属的析出 (Segregation),使得表面状态发生改变,即在真空条件下加热时,表面的氧化物会向次表面层扩散,而少量铀在表面氧化层上析出,这使得氢容易与铀接触,从而使铀与氢气的反应活性增大。

与纯铀相比,由于增加了元素铌,使铀钼合金与氢气反应的影响因素更为复杂。而铀和铌性质上的差异,决定了难于形成完全均匀的铀钼合金,因此铀钼合金的表面同时有较多铌和碳化物夹杂存在,这就给氢气的成核提供了有利条件。加热预处理会使铀钼合金表面发生微结构的改变,从铀钼合金的相图来看,在加热预处理温度范围 (600 ~ 700 ℃),铀-3.5 % 铌合金和铀-7 % 铌合金都经历了相变过程,形成富铌或贫铌的两个或多个不同的相,铀钼合金与氢气反应的特性很可能与这种变化有关,还需要作进一步的研究。

2.2 反应温度的影响

2.2.1 反应温度对高碳铀与氢气反应的影响
在加热预处理温度为 660 ℃,反应温度分别为 80, 160, 200, 240 和 300 ℃时,高碳铀与氢气反应的压力-时间曲线示于图 4。图 4 的结果表明,随着反应温度由 80 ℃升至 300 ℃,高碳铀与氢气反应的孕育期逐渐缩短;当反应温度大于 240 ℃时,基本上没有孕育期;温度低于 160 ℃时,孕育期

较长。从图 4 还可以看出,反应一旦开始,反应速率较快。这说明,铀表面一旦生成氢化物,则有利于氢进一步与铀的反应,铀表面生成的氢化物对于铀和氢气的反应具有促进作用。

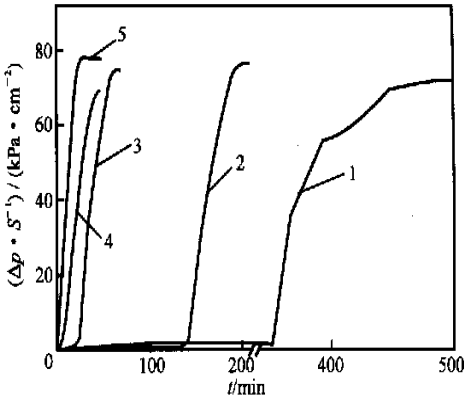


图 4 反应温度对高碳铀与氢气反应的影响
Fig. 4 Effect of temperature to reaction of high-carbon uranium with hydrogen

$t_{\text{preheat}} = 660 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
1 — 80 , 2 — 160 , 3 — 200 ,
4 — 240 , 5 — 300

2.2.2 反应温度对铀-钼合金与氢气反应的影响

在加热预处理温度为 660 ℃,反应温度分别为 80, 160, 200, 240 和 300 ℃时,铀-钼合金与氢气反应的压力-时间曲线示于图 5。图 5 的结果表明,80 ℃时,铀-3.5 % 钼合金与氢气开始反应的时间较长,在 160 ~ 300 ℃时,在较短的时间就开始发生反应,与高碳铀相比,铀-3.5 % 钼合金显示出更大的与氢反应的活性。反应温度在 160 ℃以上时,反应很快发生。

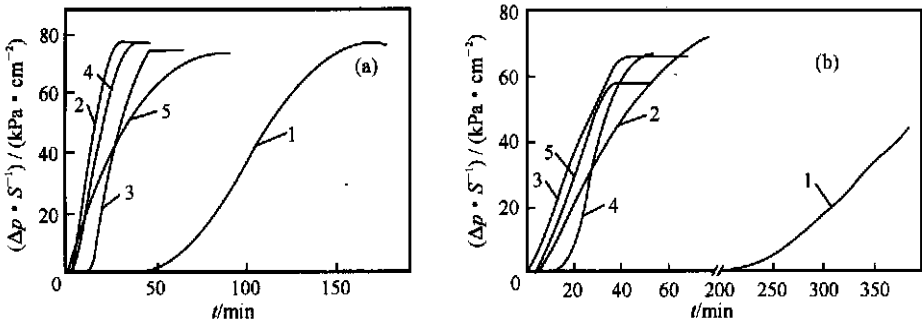


图 5 反应温度对铀-钼合金与氢气反应的影响

Fig. 5 Effect of temperature to reaction of uranium-niobium alloy with hydrogen

$t_{\text{preheat}} = 660 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
(a) — 铀-3.5 % 钼合金 (U-3.5 % Nb alloy), (b) — 铀-7 % 钼合金 (U-7 % Nb alloy) ;
1 — 80 , 2 — 160 , 3 — 200 , 4 — 240 , 5 — 300

比较图 4 和图 5 可以看出,经 660 ℃ 加热预处理后,在反应温度为 160 ℃ 时,高碳铀与氢气反应有一个较长的孕育期,约为 140 min,而铀-3.5 % 铌合金和铀-7 % 铌合金则在较短时间就开始与氢气反应,表明与高碳铀相比,铀-3.5 % 铌合金和铀-7 % 铌合金与氢气的初始反应在较低温度下更容易发生。这意味着,在铀铌合金表面上氢的初始成核更为容易。

2.2.3 铀和铀铌合金与氢气反应的活化能 由实验结果得到的铀和铀铌合金与氢气反应的 Arrhenius 曲线示于图 6。铀和铀铌合金与氢气反应的活化能计算结果列入表 1。

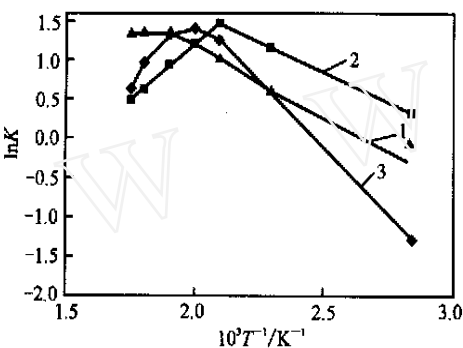


图 6 U 和 U-Nb 合金与氢气反应的 Arrhenius 曲线
Fig. 6 Arrhenius curves of reaction of uranium and uranium-niobium alloy with hydrogen
1——高碳铀 (High-carbon uranium) ,
2——铀-3.5 % 铌合金 (U-3.5 % Nb alloy) ,
3——铀-7 % 铌合金 (U-7 % Nb alloy)

表 1 铀和铀铌合金与氢气反应的活化能		
Table 1 Activation energy of reaction of uranium and uranium-niobium alloy with hydrogen		
试样 (Sample)	初始线性段的平均级数 (Average stage)	$E_0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
铀-7 % 铌合金 (U-7 % Nb alloy)	0.60	30.45
铀-3.5 % 铌合金 (U-3.5 % Nb alloy)	0.2	13.70
高碳铀 (High-carbon uranium)	0.37	16.43

注 (Note): 高碳铀在 80 ℃ 点上的数据偏离直线 (The data of the high-carbon uranium at 80 ℃ leave the line)

表 1 的结果表明,在线性区,按零级计算的活化能中,铀-3.5 % 铌合金的活化能最小,高碳铀的

活化能略大一些,铀-7 % 铌合金的活化能最大。说明在线性区,铀-3.5 % 铌合金和高碳铀与氢气的反应更易于进行,虽然铀-7 % 铌合金在反应初始阶段容易成核,但是铀-7 % 铌合金与氢气在随后的线性反应阶段需要克服更大的能垒,这表现在铀-7 % 铌合金与氢气反应的线性区,反应进行的时间更长一些。

3 结 论

- (1) 加热预处理可以使铀和铀铌合金与氢气的反应孕育期缩短,随加热预处理温度升高,高碳铀与氢气反应的孕育期呈现缩短的趋势。
- (2) 高碳铀与氢气反应受反应温度的影响很大,在 80 ~ 300 ℃ 的反应温度范围,随着温度的升高,孕育期逐渐缩短。
- (3) 在本试验条件下,铀铌合金比纯铀更容易与氢气发生反应,而纯铀中的杂质碳会加速铀与氢气的反应。降低铀中的碳量对于增强铀的抗氢化能力具有积极意义。

致谢: 本项工作得到了李 嵘, 蔚永军, 敬文勇, 冀三平, 丁海成, 刘铁中, 余春蓉等人的帮助, 在此向他们表示衷心感谢。

参考文献:

[1] Allen G C, Stevens J C H. The Behaviour of Uranium Metal in Hydrogen Atmospheres [J]. J Chem Soc, Faraday Trans ,1988,84:165 ~ 174.
[2] Bloch J, Mintz M H. The Effect of Thermal Annealing on the Hydriding Kinetics of Uranium[J]. J Less Common Met, 1990, 166:241 ~ 251.
[3] Swissa E, Shamir N, Mintz M H, et al. Heat-induced Redistribution of Surface Oxide in Uranium[J]. J Nucl Mater, 1990,173:87 ~ 97.
[4] Demint A L, Leckey J H. Effect of Silicon Impurities and Heat Treatment on Uranium Hydriding Rates[J]. J Nucl Mater, 2000,281:208 ~ 212.
[5] Moreno D, Arkush R, Zalkind S, et al. Physical Discontinuities in the Surface Microstructure of Uranium Alloys as Preferred Sites for Hydrogen Attack[J]. J Nucl Mater, 1996,230:181 ~ 186.
[6] Bloch J, Brami D, Kremner A. Effects of Gas Phase Impurities on the Topochemical Kinetic Behaviour of Uranium Hydride Development [J]. J Less-Common Met, 1988,139:371 ~ 383.
[7] William L Manner, Jane A Lloyd, Robert J Hanrahan

Jr, et al. An Examination of the Initial Oxidation of a Uranium-base Alloy (U-14.1 at. % Nb) by O_2 and D_2O Using Surface-sensitive[J]. Appl Surf Sci, 1999, 150:73 ~ 88.

[8] Hanrahan R J, Thoma D. Environmental Cell Optical Microscopy of Hydrogen Reaction on the Surface of α -Uranium [R]: LA-UR-97-3434. USA: Los Alamos National Laboration, 1997.

Influence of Preheating and Annealing on the Reaction Kinetics of Uranium and Uranium-Niobium Alloys With Hydrogen Gas

ZOU Le-xi, SUN Ying, QI Lian-zhu, YANG Suo-long, GUO Wen-sheng, LI Qing-song

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

Abstract: The reaction kinetics of uranium and uranium-niobium with hydrogen gas is studied by pressure-volume-temperature (P-V-T) method. The results show that preheating and annealing can shorten the incubation period for the reactions of bulk uranium and uranium-niobium alloys with H_2 . The influence of preheating in the temperature range 600 ~ 700 on the hydrogenation kinetics is different for uranium and uranium-niobium alloys. When samples are preheated at 600, cooled down to 200, and then let to react with H_2 at this temperature, the reactivity increases along the sequence low-carbon uranium < high-carbon uranium < 93 % U-7 % Nb alloy < 96.5 % U-3.5 % Nb alloy.

Key words: uranium; uranium-niobium alloy; preheating; kinetic