

文章编号 : 0253-9950(2005)01-0027-04

石墨涂层对铀抗蚀性能的影响研究

张广丰, 汪小琳, 杨维才, 罗文华, 熊必涛, 卢勇杰

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要: 为了提高铀的抗氧化腐蚀能力, 利用石墨的粘附特性, 在铀表面涂覆一层石墨, 并进行真空热处理, 在 100 °C 条件下对热处理后的样品进行氧化腐蚀试验。结果表明, 在测量腐蚀增重时间内, 无论是初始氧化腐蚀还是长时间氧化腐蚀, 经过真空热处理后的石墨层均能够起到对铀表面的保护作用。对不同热处理工艺参数对抗蚀性的影响进行了探讨, 认为涂覆石墨层的铀表面经真空热处理后, 表面膜层所发生的变化是提高铀表面抗蚀性的主要原因。

关键词: 铀; 石墨; 真空热处理; 腐蚀

中图分类号: TL214.6 **文献标识码:** A

铀的化学性质非常活泼, 极易与环境中的氧气、水蒸汽等物质发生反应而被氧化腐蚀。抗腐蚀方法有: 如在金属铀表面注入碳离子^[1]或碳氧离子^[2], 用 CO^[3]或 CO₂^[4]对金属铀表面进行钝化处理等, 都可以提高铀材料的抗蚀性能。文献[5]认为, 钝化膜层中生成的碳化物(或含氧碳化物)可能起着关键作用, 而在材料表面镀膜也可以对基体起到很好的保护作用。黄桂芳等^[6]在类金刚石膜涂层对不同基体在 NaCl 溶液中耐蚀行为的影响研究中指出, 类金刚石膜在 NaCl 溶液中有较好的耐蚀性能。文献[7]认为, 石墨是金刚石的同素异形体, 在室温下, 除强氧化物质及部分卤素以外, 石墨几乎在所有的化学介质中都是稳定的。石墨具有粘附固体表面的能力, 当用石墨涂抹固体铀表面时, 能形成附着薄膜。但是这种涂覆方法形成的石墨薄膜, 对铀表面的保护作用很弱。后经研究发现, 对涂覆后的铀样品在一定温度范围内进行真空热处理后, 可以提高其抗蚀性能。本文主要研究真空热处理温度(即电炉与容器壁之间的温度, 与样品的真实温度可能存在差异)和时间对铀样品抗蚀性能的影响, 通过对氧化增重数据的评价来寻找合适的工艺参数, 并对石墨涂层提高铀表面抗蚀性能的原因进行探讨, 为延缓铀的表面腐蚀和其它易腐蚀材料的防腐提供参考。

1 实验部分

1.1 试样和试剂

1.1.1 试样 金属铀片: $\phi 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}, \phi 18 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 分别用于氧化腐蚀和 X 射线衍射分析。试样中杂质碳的质量分数约为 1.1×10^{-4} , 其它金属元素杂质的质量分数 $< 2.23 \times 10^{-4}$ 。

1.1.2 试剂 石墨粉, 纯度 $> 99.85\%$, 粒度 $< 30 \mu\text{m}$, 上海胶体化工厂生产; Ar, 纯度 $> 99.99\%$, 西南化工研究院生产; O₂, 纯度 $> 99.5\%$, 西南化工研究院生产; 实验用水为蒸馏水; 其它化学试剂均为分析纯。

1.2 实验设备

简易真空热处理系统示于图 1。CS101-1AB 型电热鼓风干燥箱, 重庆银河试验仪器有限公司生产; STA449C 型综合热分析仪, 天平感量为 $0.1 \mu\text{g}$, 德国耐弛仪器制造有限公司制造; AT201 型天平, 瑞士 Mettler toledo 公司生产, 感量为 0.01 mg ; X'PerT Pro 型 X 射线衍射仪, 荷兰 PHILIPS 公司制造。

1.3 样品制备

将片状试样的上下表面用水砂纸打磨至 $800^\#$, 用 50% 硝酸洗至试样呈银白色, 再用蒸馏水去掉硝酸, 酒精脱水, 最后用氩气将样品吹干。将上述铀样品放入石墨粉中, 利用石墨的粘附特

收稿日期: 2004-01-15; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 张广丰(1976-), 男, 吉林九台人, 硕士, 核燃料循环与材料专业。

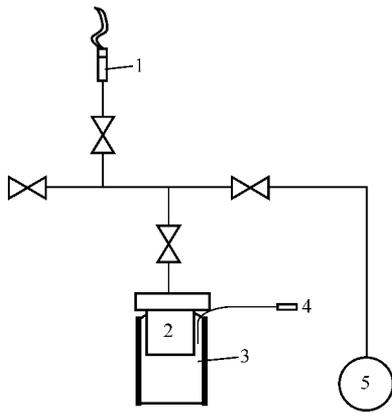


图 1 简易真空热处理系统

Fig. 1 Simple vacuum heat-treatment system

1—真空规管 (Vacuum gauge), 2—热处理容器 (Heat treatment vessel), 3—电炉 (Electric furnace), 4—热电偶 (Thermal couple), 5—泵 (Pump)

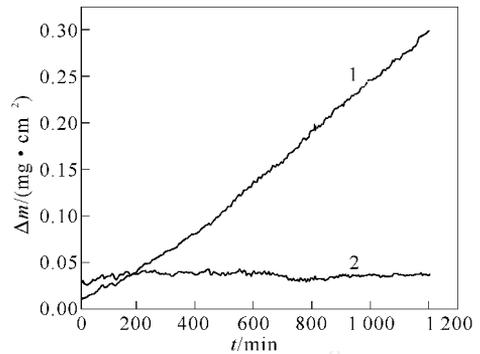


图 2 对照试样和石墨涂层铀试样经真空热处理后的初始氧化阶段动力学曲线

Fig. 2 Kinetics curves of uranium overlaid with graphite after vacuum heat-treatment and untreated uranium sample at initial oxidation stage

1—对照试样 (Untreated sample), 2—石墨涂层铀试样 (Uranium overlaid with graphite, 600 °C, 5 h)

性,将氧化腐蚀试样的上下表面和侧面以及 XRD 分析试样的测量面都涂覆上石墨,待用。从外观来看,石墨涂层比较均匀,所涂各样品厚度都基本一致。将经打磨、清洗而未涂覆石墨粉、未进行热处理的铀样品作对照样品。

1.4 试样处理及抗蚀性能测试

1.4.1 试样处理 将涂覆石墨层的铀样品放入容器中,密封抽空至 10 Pa 以下,然后加热逐步使容器升温,到了实验温度后按设定时间进行热处理,热处理后再逐步降至室温,整个过程中机械泵一直保持工作状态。

1.4.2 抗蚀性能测试 利用综合热分析仪对试样初始氧化阶段的抗蚀性进行测试。综合热分析仪的热重天平保护气为 Ar,流量为 15 mL/min,天平的吹扫气为 Ar,流量为 30 mL/min,同时利用鼓泡法产生在室温下相对湿度约为 74% 的 O₂ 作氧化腐蚀气,流量为 10 mL/min。各路气体汇合后,腐蚀气体中氧的体积分数约为 18.2%,腐蚀温度为 100 °C。

在干燥箱中对铀试样进行长时间氧化腐蚀,并在天平上进行氧化增重测量。腐蚀气氛中氧的体积分数与大气环境中的近似一致,腐蚀温度为 100 °C,在此温度下干燥箱内的相对湿度 < 10%。

2 结果和讨论

2.1 真空热处理对石墨涂层的铀表面抗蚀性影响

对处理样和对照试样进行氧化增重测量,结果示于图 2。由图 2 可知,在初始腐蚀阶段(前

20 h),对照试样增重趋势呈直线增长,而处理试样的增重很少。这说明,在初始腐蚀阶段(前 20 h),涂覆石墨层的铀试样经真空热处理后其抗腐蚀性得到了显著提高。

为了进一步评价经热处理后铀试样在长时间腐蚀情况下的抗蚀性能,真空热处理工艺参数定为真空度 < 10 Pa,600 °C 下处理 5 h,将腐蚀时间增加约 200 h,腐蚀温度仍为 100 °C,考察处理温度和时间对铀抗蚀性能的影响,实验结果示于图 3,4。从图 3 可知,对照试样的增重动力学曲线基本呈直线增长,涂覆石墨层的铀试样经真空热处理后,与对照试样相比,在腐蚀的前 200 h 内,样品的增重非常缓慢,说明涂覆石墨层的铀试样经真空热处理后,在较长的腐蚀时间(200 h)和较高腐蚀温度(100 °C)情况下,也能显著提高铀表面的抗蚀性能。从图 3 还可看出,改变热处理时间对抗蚀性的影响并不明显。这可能由于形成一定厚度的保护膜后,钝化膜层的增厚主要由扩散控制,在相对较短的热处理时间内,膜层厚度变化不明显。同时由增重曲线可知,处理时间越长,膜层越厚,但铀试样的抗蚀性并不见得提高。从图 4 可知,与对照试样相比,在氧化腐蚀这段时间内,改变石墨涂层铀试样的真空热处理温度,样品的增重也比较缓慢,且 600 °C 和 550 °C 条件下的热处理样品的抗蚀性要更好一些。同时,由图 4 的增重动力学曲线可以看出,处理温度过低

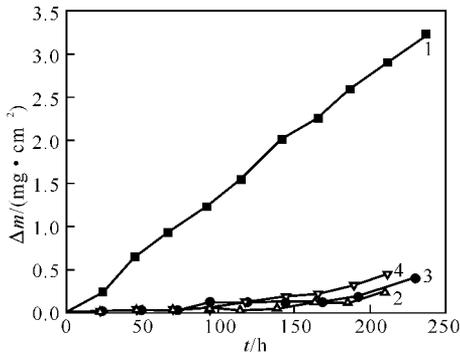


图 3 真空热处理时间对石墨涂层铀试样氧化动力学曲线的影响

Fig. 3 Influence of vacuum heat-treatment time on the oxidation kinetics curves of uranium overlaid with graphite

1——对照试样(Untreated sample);
2——600 °C, 2.5 h; 3——600 °C, 5 h;
4——600 °C, 10 h

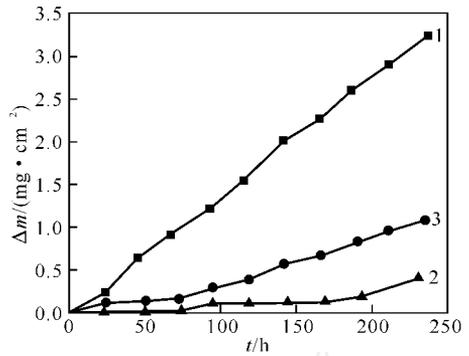


图 5 真空热处理对石墨涂层铀试样和未涂试样的氧化动力学曲线的影响

Fig. 5 Influence of vacuum heat-treatment on the oxidation kinetics curves of uranium and uranium overlaid with graphite

1——对照试样(Untreated sample);
2——石墨涂层铀试样

(Uranium overlaid with graphite, 600 °C, 5 h);

3——真空热处理铀试样

(Uranium after vacuum heat-treatment, 600 °C, 5 h)

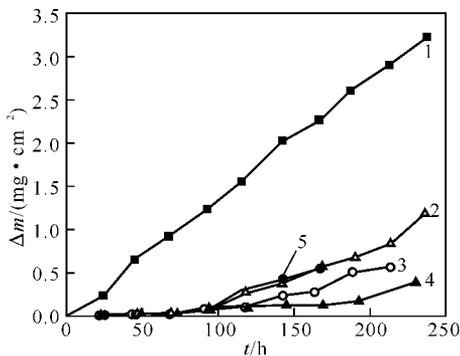


图 4 真空热处理温度对石墨涂层铀试样氧化动力学曲线的影响

Fig. 4 Influence of vacuum heat-treatment temperature on the oxidation kinetics curves of uranium overlaid with graphite

1——对照试样(Untreated sample);
2——500 °C, 5 h; 3——550 °C, 5 h;
4——600 °C, 5 h; 5——650 °C, 5 h

(500 °C) 或过高(650 °C), 都不利于抗腐蚀性的提高, 处理温度应以 600 °C 左右为宜。

2.2 石墨涂层的铀表面经真空热处理后的抗蚀机理分析

石墨涂层的铀试样和未涂石墨只经真空热处理试样的氧化增重曲线示于图 5。由图 5 可知, 对未涂试样进行真空热处理后也可以提高铀表面的抗蚀性, 但是石墨涂层对抗蚀性的影响更大。在 600 °C 下, 经 5 h 真空热处理后, 石墨涂层铀表

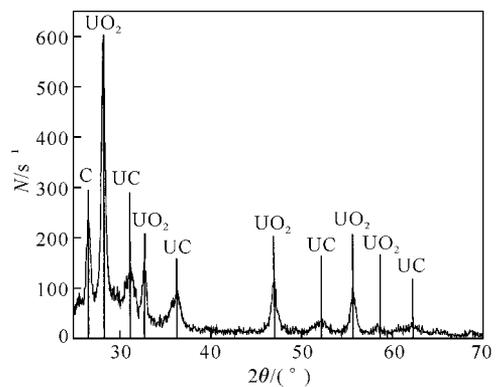


图 6 石墨涂层铀试样经真空热处理后的 XRD 分析图

Fig. 6 X-ray diffraction (XRD) spectra of uranium overlaid with graphite after vacuum heat-treatment

面的 XRD 分析结果示于图 6。由图 6 可知, 真空热处理后在铀的表面膜层中生成了 UC 和 UO₂, 由于生成的 UC(或含氧碳化铀)可以缓解氧化层的应力^[3], 对抗蚀性能的提高可能起到关键作用。文献[5]认为, 金属铀的真空热氧化膜主要由表面的 UO₂ 和界面的含氧碳化铀组成。可见石墨涂层的铀样品经热处理后导致生成的碳化铀量增大, 这更有利于缓解膜层中的应力, 因而更能提高铀试样的抗蚀性。同时, 碳原子也可通过扩散进

入基体,堵塞氧离子的扩散通道^[3]。表面的石墨层也可延缓或阻碍腐蚀气体分子与铀表面的接触,这都有利于铀试样抗腐蚀性能的提高。

3 结 论

对表面涂覆石墨层的金属铀在一定条件下进行真空热处理后,无论是初始(前 20 h)氧化腐蚀阶段还是长时间(前 200 h)氧化腐蚀,铀表面在 100 条件下的抗蚀性都能得到显著提高。真空热处理时间对抗蚀性能的影响不明显,而真空热处理温度应以 600 左右为宜。石墨涂层的铀表面经真空热处理后,表面膜层所发生的变化对铀表面的抗蚀性能提高起着重要作用。

参考文献:

[1] Arkush R, Mintz M H, Shamir N. Passivation of Uranium Towards Air Corrosion by N_2^+ and C^+ Ion Implantation[J]. J Nucl Mater, 2000, 281:182 ~

190.

- [2] 王小英,刘天伟,勾引宁,等. 贫铀表面碳氧离子注/渗及其抗蚀性能研究[J]. 表面技术,2002,31(1):12~15.
- [3] 杨江荣,邹觉生,蒋春丽,等. CO 处理对铀在 40 和 70 潮湿空气中抗蚀性能的影响[J]. 核化学与放射化学,2002,24(1):34~37.
- [4] 张广丰,杨维才,汪小琳,等. 超临界 CO₂ 后的金属铀表面氧化腐蚀和电化学腐蚀实验研究[J]. 原子能科学技术,2003,37(3):233~236.
- [5] 刘柯钊,赖新春,愈勇,等. 金属铀表面含氧碳化合物的组成与性质[R]. 中国核科技报告:CNIC-01383/SMF0016,北京:原子能出版社,1999.
- [6] 黄桂芳,周灵平,李绍禄,等. 离子束沉积类金刚石膜对钢在 NaCl 溶液中耐蚀性能的影响[J]. 材料保护,2000,33(6):35~36.
- [7] 李士贤,姚建,林定浩. 石墨[M]. 北京:化学工业出版社,1991. 15~17.

Effect of Graphite Coating on the Corrosion Resistance of Uranium Surface

ZHANG Guang-feng, WANG Xiao-lin, YANG Wei-cai,
LUO Wen-hua, XIONG Bi-tao, LU Yong-jie

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

Abstract: Influence of vacuum heat-treatment on the corrosion resistance of uranium surface overlaid with graphite at 100 is studied. The results show that the graphite coat after vacuum heat treatment can protect the uranium surface. The corrosion resistance of uranium surface overlaid with graphite depends on the heat treatment time and temperature. It can be expected that the reaction product of uranium and graphite may be beneficial to improving the corrosion resistance for uranium surface.

Key words: uranium; graphite; vacuum heat treatment; corrosion resistance