

UN_x 与 O₂、H₂O、H₂ 的相容性

陈守闯¹, 钟火平¹, 胡 殷², 罗丽珠², 龙 重¹,
苏 斌¹, 白 彬^{1,*}, 刘柯钊^{1,*}

1. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621907; 2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要: U 金属化学性质活泼, 在环境中容易发生氧化、水解、氢蚀等反应, 严重影响其物理化学性能。有很多方法被用于 U 表面的防腐蚀研究, 其中最常用的方法之一是在表面形成一层能够有效隔断金属表面与外部气氛关联的 UN_x(U₂N_{3+x} 或 UN) 表面改性层。该表面层与外部环境直接接触, 其与环境气氛, 特别是气氛中的 O₂、H₂O、H₂ 等分子的相容性是决定改性层是否能够长期稳定存在并保持良好防腐蚀特性的关键因素。本文综述了 UN_x 与 O₂、H₂O、H₂ 等的相容性, 认为改性层的均匀性与完整性是长期防腐蚀的关键要素, 氧化及水解过程中的 N 富集是一个值得关注的问题, 水解过程中气相成分变化显著, 需要深入研究。

关键词: UN; UN_x 改性层; 氧化; 水解; 氢蚀

中图分类号: TL211.3; TL178

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)03-0185-08

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0185

Compatibility of UN_x With O₂, H₂O and H₂

CHEN Shou-chuang¹, ZHONG Huo-ping¹, HU Yin², LUO Li-zhu²,
LONG Zhong¹, SU Bin¹, BAI Bin^{1,*}, LIU Ke-zhao^{1,*}

1. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China;

2. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China

Abstract: Uranium metal and alloys can be easily oxidized by the O-containing species such as O₂ and H₂O, etc. in atmosphere. Furthermore, the existence of H₂ may also accelerates the oxidation of uranium metal. To prevent the corrosion of these materials, many techniques, such as alloying, coating, surface recrystallization, surface modification, etc. were developed to prevent this material from oxidation. In the surface modification processes, such as ion implantation, plasma nitriding and pulsed laser nitriding, UN_x(U₂N_{3+x} or UN) layers are always formed on the metal surfaces to prevent the contact of the metal surfaces with the surrounding atmospheres. Thus the compatibilities of the as-prepared UN_x layers with the surrounding atmospheres, especially O₂, H₂O and H₂ molecules there, can play important role on the corrosion resistance of the modified layers, and thus are important topics in the nuclear industry. Here the compatibilities of UN_x with O₂, H₂O and H₂ molecules are reviewed, respectively. From the previous results, it seems that the as-prepared UN_x, neither U₂N_{3+x} nor UN layers can directly prevent the diffusion of O₂ into the solid phase. Instead, the surface of the modified layers can be easily oxidized to form UO₂ or UO₂N_x layers. For a UN_x layer in which x is smaller than 1, it can be oxidized to a final product of UO₂.

收稿日期: 2023-03-15; 修订日期: 2023-10-11

* 通信联系人: 白 彬, 刘柯钊

However, under environmental temperature, for a layer in which x is no less than 1, only a thin layer (about several tens of nm) of UO_2 can be formed on the layer surface. Moreover, a gradient layer in which the O content gradually decreases while the N content gradually increases from the surface to the deeper layer may effectively prevent the continuous diffusion of O into the substrate, and thus the modified layer presents excellent anticorrosion property against O_2 . However, the modified layers can not effectively prevent the diffusion of O_2 under high temperature. For the hydrolysis process, the surface UO_2 layers may restrain the hydrolysis of UN_x under environmental temperature. However, the hydrolysis process of UN_x can be effectively accelerated under high temperature, and the gaseous products during hydrolysis vary greatly with temperature and more research are needed on this topic. A very interesting phenomena during both the oxidation and hydrolysis processes is that N-rich layers can be always found under the oxide layers after oxidation or hydrolysis, and more research is needed to uncover the mechanism of this phenomena. For the compatibility of UN_x with H_2 , it's concluded that H_2 has little effect on the layers. However, When there are defects in the layers, H_2 can easily diffuses to the interface of the modified layers and the substrates and destroy the integrity of the layers. Thus, the uniformity and integrality of the modified layers are very important for the long-term storage of uranium metal.

Key words: UN; modified UN_x layer; oxidation; hydrolysis; hydrogen corrosion

U 金属化学性质活泼, 当环境中存在微量 O_2 、 H_2O 等分子时, 金属 U 表面即会发生明显的氧化反应, 随着氧化的持续进行, 氧化层会逐渐增厚最终剥落, 造成 U 金属的严重腐蚀^[1-2]。在不含 O 的系统中, U 金属也会与环境中的 H_2 反应生成 UH_3 ^[3-4], 严重影响 U 金属的物理化学性能。因此 U 表面的防腐蚀研究是核工业中的重要话题, 而常用的 U 金属表面防腐蚀方法是合金化或者在表面形成一层能够有效隔断金属表面与外部气氛接触的表面涂层或改性层。尽管有部分研究显示, 在干燥环境中形成一层致密的表面碳化物/碳氧化物也可一定程度上提高 U 金属的防腐蚀性能^[5-8], 但在含 O_2 气氛中, 表面碳化物/碳氧化物仍会被缓慢地氧化, 逐渐转化为 UO_2 , 失去防腐蚀性能^[9-10]。因此需要对其表面进行特殊处理。氮化是一种较为理想的防腐蚀手段, U 金属表面的 UN_x 改性层与外部环境直接接触, 其与环境的相容性是决定改性层是否能够长期稳定存在并保持良好防腐蚀特性的关键因素。基于此, UN_x (包括 UN 和 U_2N_3 等) 与环境的相容性研究在核工业中有着重要的价值。这里将重点梳理 UN_x 与环境中的 O_2 、 H_2O 、 H_2 等的相互作用, 以期为未来的工作提供参考。

1 UN_x 的氧化行为

1.1 UN 的氧化

表 1 展示了国内外科研人员在 UN 微球^[11-13]、

脉冲激光氮化改性层^[14-19]以及直流磁控溅射薄膜^[20]等各种形态 UN 材料氧化行为研究领域上获得的成果。总的来讲, 单相 UN 在低温氧化过程中均能够在表面形成一层 O、N 含量呈梯度变化的氧化层, 表现出优良的钝化特性。不过, 当温度升高到 660 K 以上时, 表面氧化层的钝化特性受损。当 UN 中存在第二相时, 无法获得钝化层, 会发生贯穿性氧化。

1.2 U_2N_{3+x} 改性层/薄膜的氧化

表 2 展示了国内外科研人员在 U_2N_{3+x} 改性层及薄膜氧化行为研究方面所获得的主要成果^[21-28]。总的来讲, 该类富 N 薄膜及改性层的抗氧化能力较为突出, 接触 O_2 后, 表面会形成约 10 nm 厚的氧化层, 其中的 N、O 含量呈梯度分布, 并且在长期的贮存过程中厚度和成分基本保持不变 (图 2)。

2 UN_x 的水解

表 3 汇总了 UN 水解行为研究的主要成果^[29-33]。总的来讲, UN 并不能够有效阻断 H_2O 在表面的吸附和解离。UN 水解的固相产物主要为 UO_2 和 U_2N_3 , 而气相产物会随着温度的变化而变化, 在低温下主要为 NH_3 , 随着温度的升高会逐渐产生 N_2 和 H_2 。不过, 当 UN 表面存在 UO_2 薄膜时, H_2O 的吸附和解离会受到抑制, 这使得改性层能够在常温常压环境中长期贮存而基本保持不变。

表1 UN 的氧化研究成果列表
Table 1 Results of research on oxidation behaviors of UN

作者	研究内容	研究结果	文献
Rama Rao等	UN微球及含UO ₂ 的UN微球在不同O ₂ 分压的Ar气氛以及大气气氛中加热过程中的氧化行为	UN高温氧化中间产物为UO ₂ 和U ₂ N ₃ , 终产物为U ₃ O ₈ 。当UN中不含第二相时, 氧化层从外向内缓慢生长, 氧化结束后固体中仍然会	[11]
Dehadraya等	Ar气氛中6.6 kPa的氧分压下UN微球及不同CeN含量的(U,Ce)N在450~1 150 K温区内的加热过程中的氧化行为	残留大量的N; 当原料中含有UO ₂ 或CeN等第二相时, 会发生贯穿性氧化(示意图见图1)	[12]
Goncharov等	用热重分析仪-差分扫描量热计-质谱(TGA-DSC-MS)技术研究了UN在大气环境中的整体热氧化过程和热化学反应	662 K以下部分氧化产生的UO ₂ -U ₂ N _{3+x} 层表现出较强的钝化特性; 在737 K左右会逐渐形成含N的UO ₃ ; 在737~835 K范围内会得到纯UO ₃ ; 进一步升高温度会逐渐分解为U ₃ O ₈	[13]
Bocharov等	计算了O原子与UN (0 0 1)表面、亚表面及内层N、U空位的结合, 讨论了O原子与UN表面缺陷的作用能与溶解能; 模拟了O在(0 0 1)和(1 1 0)表面N空位的吸附、迁移与结合, 并计算了N空位形成能与O结合能的温度依赖关系	O原子更容易占据UN中的N空位而非U空位, (0 0 1)表面的N空位形成能高于(1 1 0)表面。反应过程如下: O ₂ 分子在表面吸附后化学键断裂; 两个O原子吸附在U原子上; 吸附O原子与表面预先存在的N空位结合; 由于N空位晶内扩散, O原子与亚表面N空位结合	[14-15]
张永彬等, 钟火平等	用脉冲激光氮化在U表面制备出改性层, 开展了结构表征与腐蚀行为研究	表面改性层中仅含UN, 初始氧化形成UO _{2-x} N _y -UN _x O _y -UN-U多层结构, 具有优良的抗氧化腐蚀性能	[16] [17]
李海波等	用紫外-可见光反射光谱仪研究了UN改性层在纯O ₂ 中的氧化行为	在400~460 K表现出线性氧化动力学, 氧化活化能为98 kJ/mol	[18]
秦建伟等	用X射线衍射仪(XRD)研究了UN改性层在420~460 K、60%湿度大气中的氧化动力学行为	UN在460 K表现出线性动力学氧化行为; 在420~450 K范围内, 氧化初期呈现出非线性氧化动力学特性, 当氧化层厚度达到300 nm后, 氧化动力学转变为线性特征, 转变前后的氧化活化能分别为118.8 kJ/mol和89.5 kJ/mol。在氧化过程中未观察到明显的U ₂ N ₃ 信号	[19]
Lawrence Bright等	用X射线反射谱仪(XRR)、透射电镜(TEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)研究了室温条件下UN薄膜(0 0 1)表面的氧化膜厚度及结构、成分变化情况	表面氧化产物为UO _{2-x} N _y , 在表面氧化层与UN基体之间可能存在一层U ₂ N ₃ , 能够协调UN与UO ₂ 因体积差异而产生的应力, 使其呈现出良好的钝化特性	[20]

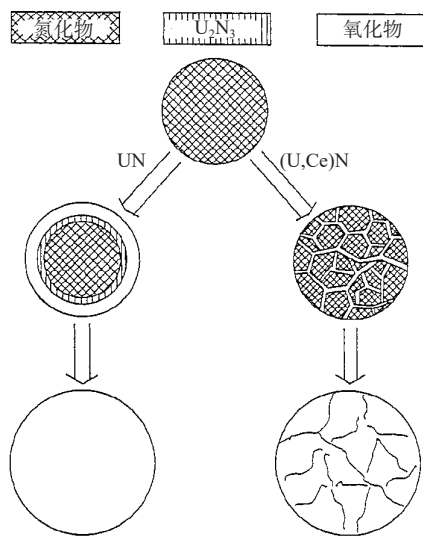


图1 UN/(U,Ce)N 反应过程示意图[12]
Fig. 1 Schematic showing the progress of the oxidation of UN/(U, Ce)N[12]

3 UN_x与H₂的相容性

在H₂环境中, 金属U很容易与H₂反应生成UH₃, 由于UH₃的密度远小于金属U, 因此表面很容易

膨胀剥落, 造成U的严重腐蚀[34]。有多种方法被用于金属U的表面抗氢蚀研究, 等离子体表面改性形成钝化层是其中一种[35]。当表面存在改性层时, H₂会在表面发生化学解离吸附并穿透表面层在亚表面与金属U反应形成UH₃, 该过程通常被分为两个阶段: 孕育期和线性生长期[36]。改性层的性能主要通过孕育期的长短来衡量。

Raveh等[37]在230~250℃下使用非平衡的射频等离子体表面氮化技术在纯U表面制备出UN_x钝化层。XRD分析显示, 氮化样品表面主要为U₂N₃。900 μm×1 200 μm小样品表面的氢化形核与长大过程(100℃、0.1 MPa)的热台显微镜(HSM)观察结果(图5)显示, 未氮化样品在数秒内快速形成大量氢化点, 3 min后尺寸超过100 μm; 4 min后整个表面布满氢化物, 6 min后样品被完全腐蚀。而氮化样品在4 min后仅观察到1个形核点, 其生长速率与未处理样品相当。7 min后表面也仅有少量氢蚀点。此外, 离子注入处理样品(45 keV N₂⁺, 注量6×10¹⁷/cm², 氮化层厚0.1 μm)与未处理的及

表2 U_2N_{3+x} 改性层/薄膜的氧化成果列表Table 2 Results of research on oxidation behavior of U_2N_{3+x} films and modified layers

作者	研究内容	研究结果	参考文献
Arkush等	用XRD表征 N_2^+ 离子注入制备改性层,并用XPS等技术研究其氧化行为	注入层的成分为 U_2N_3 ; 大气暴露约30 min以后注入层表面被迅速氧化,在亚表面形成N峰; 3 a后注N表面氧化层厚度变化不大(图2)	[10, 21]
刘柯钊等	用XPS研究了铀表面等离子体浸没离子注入(PIII)氮化改性层的成分信息及其初始氧化行为	PIII表面含有部分 UO_2 ; 氧化过程中改性层最表面的主要成分可能是 UO_{2+x} , 其中x是间隙N离子数; 表面覆盖 O_2 时, 间隙N离子可能会反应形成NO, 以气体形式从表面逃逸	[22]
龙重等	金属铀表面辉光等离子体氮化技术(SGPN)制备的 $UN_{1.79}$ 改性层的长期氧化考核	改性层由致密的纳米晶粒组成,长期存放之后, $UN_{1.79}$ 改性层表现出了良好的防腐蚀性性能,仅在表面出现了数nm的氧化层	[23]
刘柯钊等	用XPS研究了金属铀表面SGPN制备的 U_2N_3 改性层的初始氧化行为	氧化过程中U价态升高, O^{2-} 进入 U_2N_3 间隙位形成 $U_2N_3O_x$ 相, N 1s峰向低能端漂移	[24]
陆雷, 罗丽珠等	用射频磁控溅射方法在硅基体上制备出了不同N含量的氮化铀薄膜 UN_x ($x = 0, 0.23, 0.68, 1.66$), 在俄歇电子谱仪(AES)、XPS室温超高真空样品室内研究了不同N/U原子比的氮化铀薄膜的初始氧化行为	氧化后, U与 $UN_{0.23}$ 表面形成了 UO_2 , $UN_{0.68}$ 薄膜表面形成了含少量 UN_xO_y 的 UO_2 , 而 $UN_{1.66}$ 薄膜表面形成了 UN_xO_y 氧化层; $UN_{1.66}$ 薄膜表面的氧化层最薄, 对氧化的防护效果最好; 氮化层氧化之后在亚表面形成的 UN_xO_y 相并非单一成分的物相, 而是具有一定成分变化的多层膜	[25-27]
王鑫等	用密度泛函理论(DFT)计算了O对 UN_2 非本征点缺陷的影响	UN_2 中很容易形成N空位, O原子会降低N空位的形成能; O原子逐步置换N原子后, 可形成一系列拥有不同N/O原子比值的亚稳定U-N-O三元化合物; N 2s、N 2p、U 5d、U 5f电子参与U-N成键过程; 全U-N成键态对晶体系统的稳定作用大于部分U-O成键态	[28]

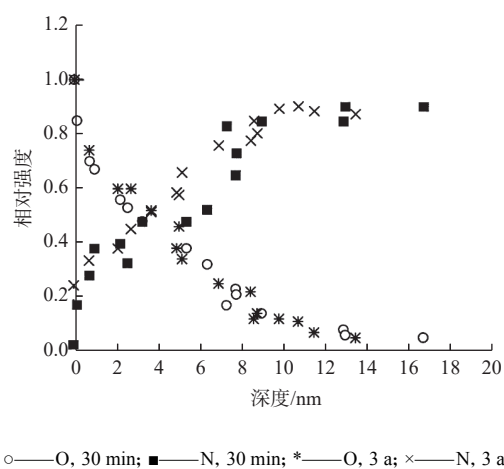


图2 30 min及3 a后氮化金属铀样品表面

N、O深度剖析截面图^[10]Fig. 2 Depth profiles of N and O atoms of the implanted samples after 30 min and 3 a storage in air^[10]

射频N离子氮化样品(氮化层厚度1 μm)的氢化动力学对比(图6)^[37]显示,等离子体注入样品的阻 H_2 效果略好于未处理样品,但孕育期仍然很短,而射频等离子体氮化表面的阻 H_2 效果较明显,孕育期大大延长,不过在部分氮化效果较差的点位(可能是原材料存在某些缺陷)会出现局部腐蚀^[38]。

宾韧等^[39]用辉光等离子体氮化工艺在铀表

面制备出250 nm厚的 U_2N_{3+x} 氮化层,对比分析了表面存在薄氧化层的样品和表面氮化样品的氢蚀反应(100 $^{\circ}C$ 、 H_2 压 2.15×10^5 Pa)。实验结果显示,氮化之后氢蚀受到延缓,1 200 s后表面微氧化样品氢蚀严重,而氮化样品表面仅出现了5个第二类氢蚀点,与前文相似,这些氢蚀点可能出现在氮化薄弱的缺陷位置。

4 总结与展望

4.1 UN_x 与 O_2 的相容性

从当前 UN_x 氧化相关研究来看, UN_x 本身在接触 O_2 后会迅速在表面形成一层 UO_2 氧化层,这意味着 UN_x 本身并不能够直接抑制 O_2 向基体的扩散。另外, UN_x 改性层的氧化行为会随着化学计量比的变化而变化,因此需要分类讨论。

当 $x < 1$ 时,薄膜/改性层中含有部分金属U,并不能够形成有效的表面钝化层, UN_x 会被持续氧化,最终被转化为 UO_2 , 无法抑制 O_2 的持续扩散。而 $x \approx 1$ 的UN在接触 O_2 后会在表面形成 $UO_{2-x}N_y$, 其下为N、O呈现梯度分布的 UO_xN_y 层。含O层的总厚度大约为数十nm,能够有效抑制 O_2 的持续扩散,从而使改性层获得优良的防氧化腐蚀能力。大量的研究认为,随着氧化的进行,在表面

表3 UN的水解研究成果列表
Table 3 Results of research on hydrolysis behavior of UN

作者	研究内容	研究结果	参考文献
Sugihara等	在连续加热的系统中研究了UN、UN _{1.68} 与水蒸气发生的水解反应	100~400 ℃, UN水解主要气体产物为NH ₃ 和H ₂ , 在375 ℃以上出现少量N ₂ (图3)。固体水解产物可能是UO ₂ 和UN _{1.68} 的混合物。UN _{1.68} 水解气态产物主要为NH ₃ 、H ₂ 和N ₂ (图4); 400 ℃水解的固体残留物为UN _{1.84} 和UO ₂ ; 在400~600 ℃高温水解残留物与UN水解残留物相似, 残余固相中的U ₂ N ₃ 略有不同	[29]
Jolkkonen等	在400~500 ℃、0.1 MPa水蒸气/Ar气氛中研究了不同密度和孔隙率的UN棒料的水解行为	水解产物主要为UO ₂ 、NH ₃ 、H ₂ 和U ₂ N ₃ (表4)等, 无氮氧化物产生。水解速率与棒料孔隙率关系密切, 不过残留固相中仍含有部分N。在致密棒料中, O/OH ⁻ 只能沿晶界扩散, 但在发生严重水解前会因内部体积膨胀而发生碎裂	[30]
Sunder等	用XPS和XRD技术, 结合腐蚀过程中形成的氨量监测, 研究了液态水中UN的腐蚀与pH和温度的关系	UN表面形成了不高于3 nm的UO ₂ 膜, 90 ℃腐蚀一周后产生了痕量的U ₃ O ₇ 、U ₂ N ₃ 以及极痕量的UO ₃ 和UN ₂ 。反应中生成了NH ₃ , 用NH ₃ 生成量估算的室温下腐蚀速率为3 μmol/(m ² ·h), 92 ℃下腐蚀速率≥40 μmol/(m ² ·h)。初始pH在6~10.3之间时腐蚀速率变化不大。认为文献[29]中UN不与沸水反应是因为UN表面存在氧化层	[31]
Bo等	用DFT+U以及第一性原理原子热力学研究了H ₂ O在UN(0 0 1)及(1 1 0)表面的微观吸附行为, 以及H ₂ O的解离和H ₂ 的形成机理	H ₂ O解离为OH ⁻ 和H ⁺ 的能垒较小, OH ⁻ 进一步解离的能垒较高。H ₂ O分子吸附与表面覆盖率关联不明显, 但部分解离吸附及完全解离吸附与表面覆盖率的关联较明显。提高H ₂ O分压会提升吸附系统的稳定性与H ₂ O覆盖率, 而提高温度会降低覆盖率。室温下UN(0 0 1)表面易与H ₂ O反应, 导致UN的分解与腐蚀。在600 K以下, UN(1 1 0)表面很容易吸附H ₂ O并发生反应	[32-33]

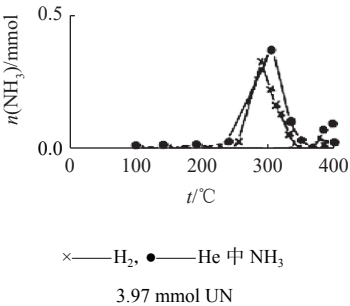


图3 UN在He气流中水解所生成的H₂和NH₃量^[29]
Fig. 3 Amounts of H₂ and NH₃ during the hydrolysis of UN in He flow^[29]

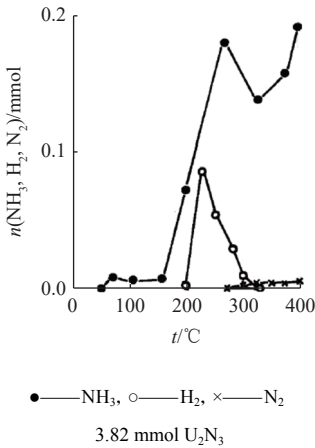


图4 U₂N₃水解过程中NH₃、H₂、N₂的生成量^[29]
Fig. 4 Amounts of NH₃, H₂ and N₂ during the hydrolysis of U₂N₃^[29]

氧化层与UN之间会出现U₂N₃层,但受限与XRD等设备的分辨率,目前还无直接的结构数据支撑该结论;另外,目前仍不清楚氧化过程中是否有含N气体产物出现,这些都需要在未来开展更深入研究。

在1.5≤x<2的富N薄膜的氧化过程中,固相变化与UN相似,同样会形成N、O成分呈梯度变化的表面UO₂-UN_xO_y-UN_x结构。另外,该类富N化合物的氧化过程中会有含N气体从表面逃逸,但在亚表面仍能观察到N的富集现象。不过,当改性层存在于金属U表面时,边界条件发生了较大变化,内层UN_x是否同样会出现N富集、富集到何种程度,以及在更深层的基体内会出现何种变化,这些问题对富N相UN_x的长期防腐蚀性能都有着重要影响,未来还需要深入研究。

由于单一的UO₂并不能形成有效的钝化层,因此三元化合物UO_xN_y可能在UN_x改性层的防腐蚀机理中扮演着重要角色。不过实际氧化过程中得到的多为梯度成分的化合物,并非单一成分,很难与理论计算结果比对,未来仍需要在该领域开展更深入的研究,以期获得关于UN_x改性层防腐蚀机理的全面认识。

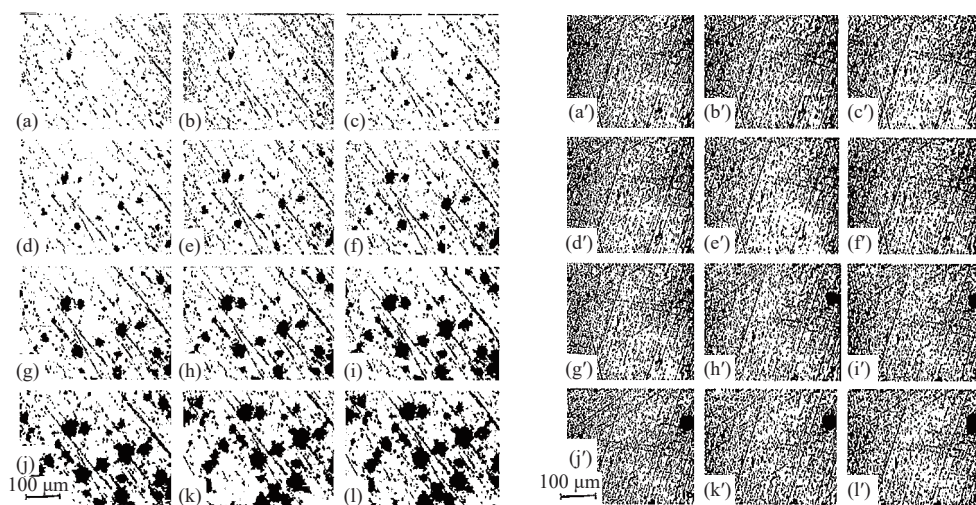
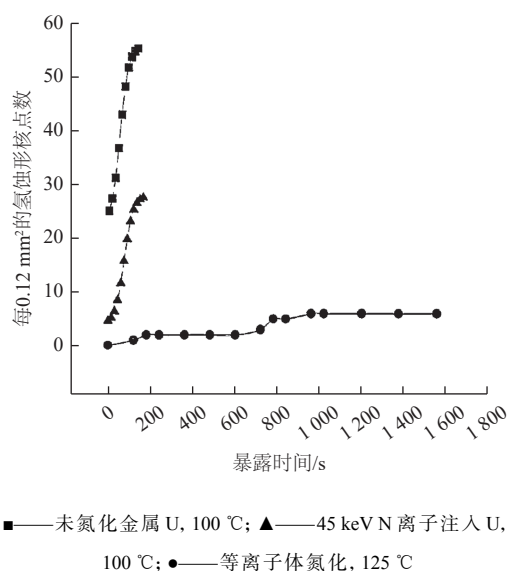
4.2 UN_x与H₂O的相容性

从UN_x的水解研究结果^[29-31]来看,当UN表面存在UO₂氧化层时,在低温下能一定程度上抑

表4 UN在超热水蒸气中的水解结果^[30]Table 4 Hydrolysis results of UN in superheated stream^[30]

理论密度/%	$t/^{\circ}\text{C}$	反应时间/min	$w(\text{N})/\%$			误差/%
			NH_3 中的N	N_2 中的N	残留N	
87.0	400	292	42	2	78	-22
97.7	425	289	18	2	80	0
77.6	425	125	45	20	13	22
96.0	500	445	74	3	21	1

注:以原始样品中的总N百分比计量的N回收数据

未氮化样品每图间隔 15 s, 引入 H_2 5 s 后计时; 氮化样品每图间隔 25 s, 引入 H_2 120 s 后计时图5 未氮化(左)、氮化(右)金属与 100°C 、 0.1 MPa H_2 反应过程的显微图像^[37]Fig. 5 Micrographs of untreated(left) and nitride(right) uranium during reaction with H_2 at 100°C and 0.1 MPa ^[37]图6 0.1 MPa H_2 氢蚀形核点数量与暴露时间的关系^[37]Fig. 6 Variation of hydride nuclei sites number with 0.1 MPa H_2 exposure time of uranium metal^[37]

制材料的水解行为,但在高温下仍然会发生明显的水解。与 UN_x 的氧化行为相似,在水解过程中

固相中会出现 N 的富集。不过,水解行为比其氧化行为更复杂,除固相成分发生了显著变化外,随着环境条件的变化,气相成分也会发生明显的变化:在低温下主要气体产物为 NH_3 和 H_2 ,随着温度的升高 NH_3 减少而 N_2 出现。相关过程的具体反应机理仍有待进一步研究。当 UN_x 存在于金属 U 表面上时,这个过程会变得更加复杂,因此需要更加精细的实验设计来认识相关过程。

4.3 UN_x 与 H_2 的相容性展望

氮化层与 H_2 的相容性研究结果^[37-39]显示,均匀完整的 UN_x 薄膜具备良好的阻氢性能,但是当薄膜表面存在晶界、夹杂、位错等缺陷时, H_2 很容易趁虚而入渗入亚表面形成 UH_3 并逐渐长大,最终破坏表面的完整性,使其丧失阻氢能力,因此完整表面改性层的获取与保持也将是未来的重要研究内容。

总之,在环境条件下,金属 U 表面完整的 UN 与 U_2N_{3+x} 改性层能够在表面形成 O、N 含量呈梯度分布的 UO_2 - UN_xO_y - UN_x 梯度结构,抑制 O_2 、 H_2O 、

H_2 等活性分子在表面的解离与扩散,从而展现出优良的抗 O_2 、 H_2O 氧化腐蚀特性以及抗氢蚀特性,因此能够用作金属U表面的有效防腐蚀改性层,促进金属U在核工业中的应用。不过, UN_x 的氧化、水解等行为非常复杂,还需要在未来进一步深入研究。

参考文献:

- [1] McGillivray G W, Geeson D A, Greenwood R C. Studies of the kinetics and mechanism of the oxidation of uranium by dry and moist air: a model for determining the oxidation rate over a wide range of temperatures and water vapour pressures[J]. *J Nucl Mater*, 1994, 208(1-2): 81-97.
- [2] Haschke J M. Corrosion of uranium in air and water vapor: consequences for environmental dispersal[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 278(1-2): 149-160.
- [3] Taylor C D, Scott Lillard R. *Ab-initio* calculations of the hydrogen-uranium system: surface phenomena, absorption, transport and trapping[J]. *Acta Mater*, 2009, 57(16): 4707-4715.
- [4] Taylor C D, Lookman T, Lillard R S. *Ab initio* calculations of the uranium-hydrogen system: thermodynamics, hydrogen saturation of α -U and phase-transformation to UH_3 [J]. *Acta Mater*, 2010, 58(3): 1045-1055.
- [5] 汪小琳,傅依备,谢仁寿.金属铀在 CO 气氛中表面反应的X射线光电子能谱研究[J].*核技术*,1998,21(4):233-237.
- [6] 杨江荣,邹觉生.金属铀表面经 CO 处理后的抗蚀性研究[J].*材料保护*,2001,34(10):13-14,67.
- [7] 王小英,刘天伟,沟引宁,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.
- [8] 周萍,汪小琳,杨江荣,等.铀真空热氧化膜的XPS研究[J].*稀有金属材料与工程*,2008,37(1):94-97.
- [9] 刘柯钊,赖新春,俞勇,等.金属铀表面含氧碳化物的组成与性质,CNIC-01383/SMI-0016[R].北京:中国核科技报告,1999.
- [10] 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(2-3): 182-190.
- [11] Rama Rao G A, Mukerjee S K, Vaidya V N, et al. Oxidation and hydrolysis kinetic studies on UN[J]. *J Nucl Mater*, 1991, 185(2): 231-241.
- [12] Dehadraya J V, Mukerjee S K, Rama Rao G A, et al. The oxidation of uranium-cerium mononitride microspheres[J]. *J Alloys Compd*, 1997, 257(1-2): 313-321.
- [13] Goncharov V G, Liu J, van Veelen A, et al. Energetics of oxidation and formation of uranium mononitride[J]. *J Nucl Mater*, 2022, 569: 153904.
- [14] Bocharov D, Gryaznov D, Zhukovskii Y F, et al. *Ab initio* modeling of oxygen impurity atom incorporation into uranium mononitride surface and sub-surface vacancies[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 416(1-2): 200-204.
- [15] Bocharov D, Gryaznov D, Zhukovskii Y F, et al. *Ab initio* simulations of oxygen interaction with surfaces and interfaces in uranium mononitride[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 435(1-3): 102-106.
- [16] Zhang Y, Meng D, Xu Q, et al. Pulsed laser nitriding of uranium[J]. *J Nucl Mater*, 2010, 397(1-3): 31-35.
- [17] Zhong H, Hu Y, Pan Q, et al. The microstructure and oxidation behavior of the N-doped modified layers on uranium surface prepared by pulsed laser irradiating[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 501: 144229.
- [18] Li H, Zhong H, Gu Y, et al. Oxidation kinetics of nitrated uranium determined by ultraviolet-visible reflectance spectroscopy[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 763: 153-158.
- [19] Qin J, Wang X, Zhang Y, et al. Oxidation kinetics of uranium treated by pulsed laser nitriding in air[J]. *Surf Coat Technol*, 2019, 357: 864-869.
- [20] Lawrence Bright E, Darnbrough J E, Goddard D T, et al. Oxidation and passivation of the uranium nitride (0 0 1) surface[J]. *Corros Sci*, 2022, 209: 110705.
- [21] Arkush R, Mintz M H, Kimmel G, et al. Long-term amorphisation of C^+ and N_2^+ implanted layers on a uranium surface[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 340(1-2): 122-126.
- [22] Liu K, Luo L, Luo L, et al. Initial oxidation behaviors of nitride surfaces of uranium by XPS analysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 280: 268-272.
- [23] Long Z, Hu Y, Chen L, et al. UN_{2-x} layer formed on uranium metal by glow plasma nitriding[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 620: 289-293.
- [24] Liu K, Bin R, Xiao H, et al. Structural analysis of nitride layer formed on uranium metal by glow plasma surface nitriding[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 265: 389-392.
- [25] Lu L, Li F, Hu Y, et al. The initial oxidation behaviors of uranium nitride $\text{UN}_x(x=0, 0.23, 0.68, 1.66)$ films[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 480: 189-194.
- [26] Luo L, Lu L, Zhao D, et al. Surface oxidation on $\text{U}_2\text{N}_{3+x}\text{O}_y$ films in oxygen atmosphere by XPS[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2017, 217: 6-10.
- [27] Luo L, Lu L, Pan Q, et al. Studies on the oxidation of $\text{UN}_{0.1}$ films[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2020, 242: 146955.
- [28] Wang X, Long Z, Huang H, et al. Insight on the oxidation resistance of UO_xN_y layers: a density functional study[J]. *Comput Mater Sci*, 2016, 123: 224-231.
- [29] Sugihara S, Imoto S. Hydrolysis of uranium nitrides[J]. *J*

- Nucl Sci Technol*, 1969, 6(5): 237-242.
- [30] Jolkkonen M, Malkki P, Johnson K, et al. Uranium nitride fuels in superheated steam[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2017, 54(5): 513-519.
- [31] Sunder S, Miller N H. XPS and XRD studies of corrosion of uranium nitride by water[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271-273: 568-572.
- [32] Bo Tao, Lan Jian-hui, Zhao Yao-lin, et al. First-principles study of water reacting with the (1 1 0) surface of uranium mononitride[J]. *J Nucl Mater*, 2017, 492: 244-252.
- [33] Bo T, Lan J H, Zhang Y J, et al. Adsorption and dissociation of H₂O on the (0 0 1) surface of uranium mononitride: energetics and mechanism from first-principles investigation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(19): 13255-13266.
- [34] Bloch J, Mintz M H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation: a review[J]. *J Alloys Compd*, 1997, 253-254: 529-541.
- [35] Loui A. The hydrogen corrosion of uranium: identification of underlying causes and proposed mitigation strategies, LLNL-TR-607653[R]. US: Lawrence Livermore National Laboratory, 2012.
- [36] Bloch J, Mintz M H. The kinetics of hydride formation in uranium[R]//IAEC: Annual Report 2001, Vienna: IAEC, 2001: 53-75.
- [37] Raveh A, Arkush R, Zalkind S, et al. Passivation of uranium metal by radio-frequency plasma nitriding against gas phase (H₂, H₂O) corrosion[J]. *Surf Coat Technol*, 1996, 82(1-2): 38-41.
- [38] Arkush R, Zalkind S, Mintz M H, et al. The role of the diffuse interface of implanted surface layers in preventing gas corrosion: implantation of N₂⁺ and C⁺ in uranium[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2002, 208(1-3): 167-176.
- [39] 宾韧,刘柯钊,陈林,等.辉光等离子体氮化铀表面的氢腐蚀[J].原子能科学技术,2012,46(7):775-779.