

05;07;11;12

## **Влияние условий формирования на структуру и фазовый состав приповерхностных слоев урана с высокотемпературным оксидом**

© С.А. Воронов, И.Д. Гончаров, А.Ю. Кашин,  
Н.Н. Скасырская, В.П. Тукмаков

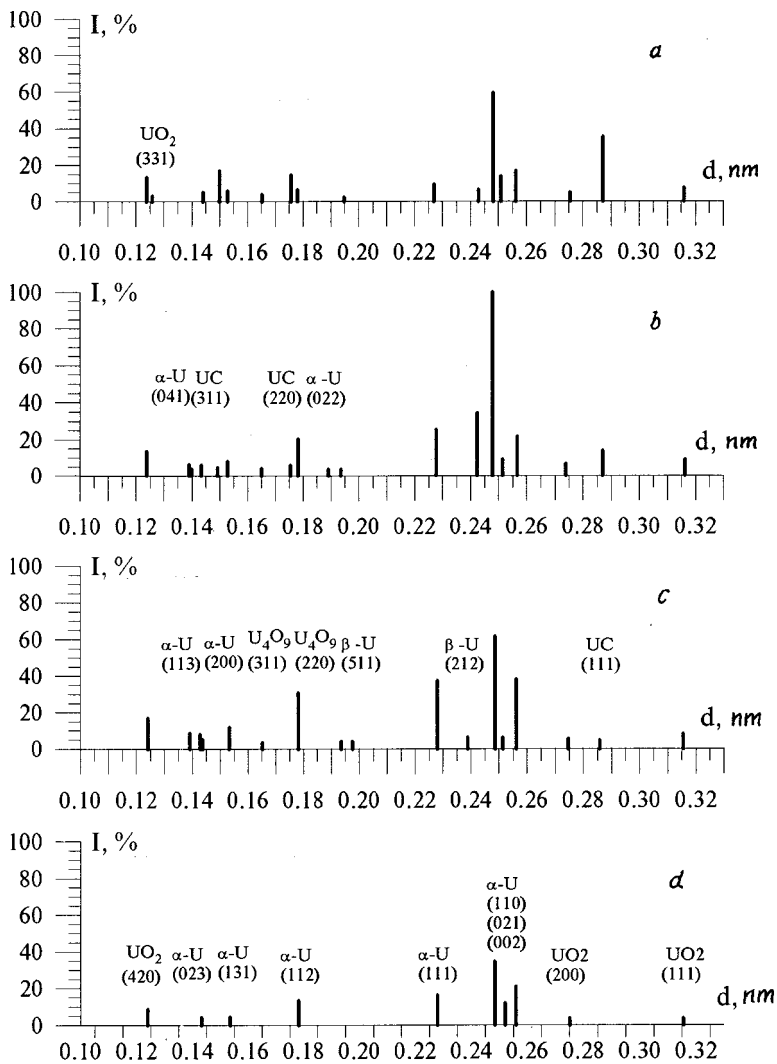
Центральный физико-технический институт, Сергиев Посад-7  
Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

Поступило в Редакцию 30 сентября 1997 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что оксидная пленка, образующаяся на поверхности урана в процессе окисления сухим кислородом при давлении 0.1–0.001 Па и температуре 500–700°С в течение нескольких часов, состоит из  $UO_2$  и включений  $U_4O_9$ . Вблизи поверхности урана обнаружены явления снижения температуры фазового перехода ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) на 150–160°С по сравнению с переходом в объеме металла и низкотемпературной стабилизации  $\beta$ -фазы урана.

Исследования состояния реальной поверхности урана вызывают большой интерес в связи с экологическими аспектами деятельности объектов атомной энергетики. При взаимодействии с воздухом на поверхности урана образуется оксидная пленка, фазовый состав и структура которой оказывают существенное влияние на процессы взаимодействия урана с окружающей средой, поскольку уран вступает в реакции как с атмосферным воздухом, так и с конструкционными материалами [1]. Известно о существовании оксидов урана более 20 различных типов [2]. Эти обстоятельства значительно усложняют исследования свойств приповерхностных слоев урана.

В работе представлены результаты исследования структуры приповерхностных слоев поликристаллических образцов обедненного урана с естественным оксидом и с пленками высокотемпературного оксида, полученными в соответствии с [1,3] при температурах, близких к температуре фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в уране, в сухом кислороде при давлении 0.1–0.001 Па. Использовались урановые диски диаметром

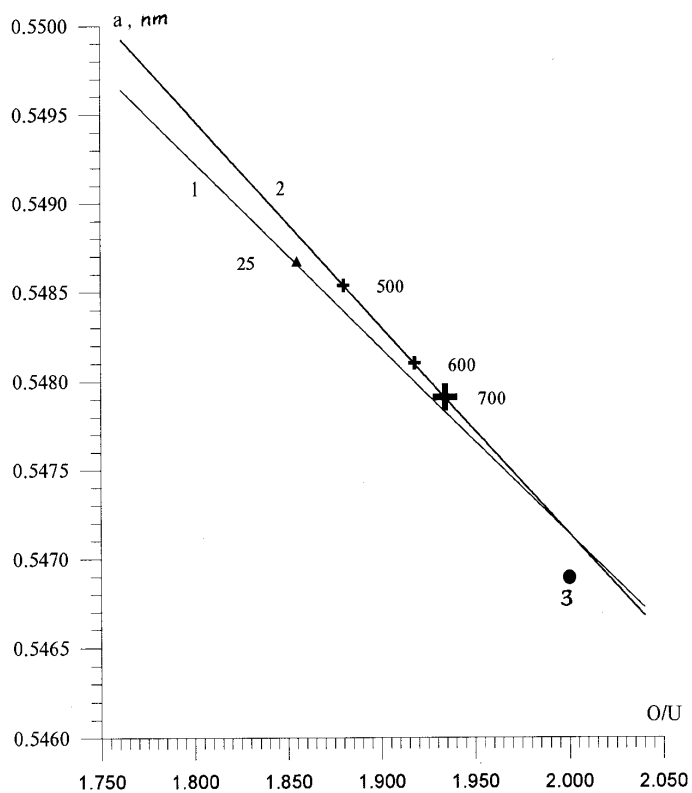


**Рис. 1.** Штрих-рентгенограммы приповерхностных слоев образцов урана с пленками высокотемпературного и естественного оксида: *a* — высокотемпературный оксид, 700°C; *b* — высокотемпературный оксид, 600°C; *c* — высокотемпературный оксид, 500°C; *d* — естественный оксид.

10 mm и толщиной 1.5 mm. Естественный оксид представлял собой сплошную непрозрачную пленку сине-черного цвета, а высокотемпературный оксид — прозрачную слегка желтоватую пленку. Рентгеноструктурные измерения выполнялись на дифрактометре ДРОН-2 с медным катодом (линия  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), идентификация фаз выполнена с использованием картотеки JCPDS. На рис. 1 представлены рентгенограммы приповерхностных слоев четырех образцов урана. Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния низкотемпературной кристаллической фазы урана ( $\alpha\text{-U}$ ) согласуются с данными JCPDS. Линии, соотнесенные с кубической фазой диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ), смещены и соответствуют увеличенному периоду решетки по сравнению с данными для объемного образца. В рентгенограммах образцов с высокотемпературным оксидом появляются линии высокотемпературной тетрагональной фазы урана ( $\beta\text{-U}$ ), стабильной при температурах 668–772°C. Периоды решетки для этой фазы слегка отличаются от соответствующих параметров объемного  $\beta\text{-U}$ . Кроме того, возникают дополнительные линии оксидов урана  $\text{UO}_{2+x}$  (220), (311) и карбидные линии UC (111), (220), (311), причем интенсивности линий оксидов и карбида урана увеличиваются для образцов с более высокой температурой синтеза оксидного слоя, что объясняется заполнением вакансий в решетке  $\text{UO}_2$  атомами кислорода, увеличением стехиометрии высокотемпературного оксида и переходом примесных атомов углерода, содержащихся в уране в незначительном количестве, из состояния твердого раствора в монокарбидную фазу.

Обнаруженное нами появление рентгеновской линии  $\beta\text{-U}$  (212) в рентгенограммах образцов с высокотемпературным оксидом (которая, в соответствии с данными JCPDS, является наиболее интенсивной для  $\beta$ -фазы урана) свидетельствует не только о наличии фазового перехода  $\alpha\text{-U} \rightarrow \beta\text{-U}$  в приповерхностных слоях урана при температурах по крайней мере на 150–160°C ниже соответствующей температуры перехода в объеме металла, но и о последующей стабилизации  $\beta$ -фазы урана при нормальных условиях. Для объяснения этих явлений следует проанализировать типы и параметры кристаллических решеток тех фаз, которые могут существовать в приповерхностных слоях исследуемых образцов.

Легко видеть, что параметры решетки  $\beta$ -фазы урана (полупериоды по осям  $a$ ,  $b$ ; период по оси  $c$ ) совпадают с периодом решетки  $\text{UO}_2$  с высокой точностью ( $\sim 1\text{--}3\%$ ). Это означает, что граница раздела уран-оксидное покрытие является двумерным макроскопическим зародышем



**Рис. 2.** Зависимость параметра  $a$  кубических решеток оксидов урана  $\text{UO}_{2+x}$  (1) и  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$  (2) от кислородной стехиометрии [6]; 3 — данные JCPDS для объемного образца  $\text{UO}_2$ .

$\beta$ -U и, кроме того, пространственным стабилизатором этой фазы, так как в интересующей нас области температур диоксид урана не имеет фазовых переходов. При термодинамическом и кинетическом анализе условий синтеза высокотемпературных оксидов в вакууме установлено, что оксидный слой должен состоять главным образом из  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_4\text{O}_9$  [4,5]. При изменении стехиометрии по кислороду в широких пределах (1.75–2.25) решетка оксида остается кубической, а ее параметры меняются незначительно [6]. Обработка рентгеновских данных

Соединение	U $\alpha$ -фаза	U $\beta$ -фаза	UC	UO	UO <sub>2</sub>	U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>3</sub>
Сингония	Ромб.	Тетр.	Кубич.	Кубич.	Кубич.	Кубич.	Ромб.	Гекс.
простр. группа	Cmcm	P4 <sub>2</sub> mm	Fm3m	Fm3m	Fm3m	F43m		
Периоды решетки, nm	0.2858	1.0759	0.4951	0.4910	0.54689	2.1770	0.6720	0.3971
	0.5877	...	...	...	...	...	1.1940	...
	0.4955	0.5656	...	...	...	...	0.4143	0.4168
Число форм. ед.	4	30	4	4	4	64	2	1

позволила установить, что период кубической решетки для высокотемпературного оксида монотонно уменьшается с возрастанием температуры синтеза. С учетом данных о зависимостях периодов решетки оксидов U<sub>4</sub>O<sub>9-y</sub> и UO<sub>2+x</sub> от стехиометрии по кислороду [6] нами установлено, что усредненные значения кислородной стехиометрии высокотемпературных оксидных слоев оказались менее 2.0 и лежат в диапазоне 1.875–1.930 (рис. 2). Это объясняется образованием переходного слоя металл–оксид и относительной избыточностью количества атомов урана по сравнению с объемным образцом UO<sub>2</sub> [7].

Авторы признательны В.В. Бражкину и С.В. Поповой за содействие при выполнении работы и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] *Watts B.N., Cayless M.A.* Pat. GB 858656 C23F G21, 11.01.1961.
- [2] *Константы взаимодействия металлов с газами: Справочник / Под ред. Б.А. Колачева, Ю.В. Левинского.* М.: Metallurgy, 1987. 368 с.
- [3] *Petit G.S., Wright R.R.* Pat. USA 3547709 C23F 7/02, 15.12.1970.
- [4] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко и др. Т. 1, Кн. 1.* М.: Наука, 1978. 495 с.
- [5] *Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Бекетов А.Р.* Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
- [6] *Воронов Н.М., Софронова Р.А., Войтехова Е.А.* Высокотемпературная химия оксидов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 360 с.
- [7] *Smissa E., Shamir N., Mints M.N., Bloch J.* // J. Nucl. Mater. 1990. V. 173. P. 87–97.