

金属铈在过量氘气氛下的腐蚀行为

叶小球¹, 王维^{1,2}, 朱斐^{1,3}, 马策¹, 吴吉良¹, 黄宇¹, 肖瑶¹, 陈长安¹

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908)

(2. 四川大学 原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

(3. 清华大学, 北京 100084)

摘要: 采用压力-体积-温度系统(PVT)与热台显微镜(Hot-stage microscope, HSM)相结合的方法, 研究了铈(Ce)在过量氘(D₂)气氛下的腐蚀行为; 采用 X 射线衍射(XRD)仪和热脱附谱(TDS)方法分别考察了铈-氘反应产物的相组成及热稳定性。结果表明, 铈在室温、初始压力 43 kPa 的氘气氛下, 可快速与氘发生反应, 形成饱和的铈氘化物 CeD₃, 样品发生严重粉化; 对饱和铈氘化物在不同温度下加热, 可得到一系列不同氘含量的铈氘化物; 所制备的铈氘化物在室温下均具有与金属铈类似的面心立方(fcc)结构, 铈形成 CeD₂ 的体胀约为 24.3%, 但随着氘含量的增加, 铈氘化物会发生反常的体积收缩现象; 热脱附谱测试表明 CeD₃ 在 120 °C 附近即可发生分解, 而 CeD₂ 则可稳定至 600 °C 以上。

关键词: 铈; 氘; 氘化物; 腐蚀; 热脱附

中图分类号: TL62⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0905-05

金属的氢化腐蚀行为研究, 具有重要的科学意义与工程意义。一方面, 氢分子与金属表面的相互作用可作为分子-固体反应的原型; 另一方面氢参与了许多实际的催化反应。例如, 铈、铀、钚等活性金属在长期储存过程中表面会形成氢化物, 这类氢化物的粉末通常会与空气发生剧烈的自燃反应, 从而带来严重的安全隐患^[1-3]。理解这类活性金属氢化物的形成机制、相组成及相稳定性, 有利于采取适当的措施来抑制氢化物的形成, 以降低氢化物自燃带来的风险。

作为钚的理想模拟材料, 铈的4f电子也处于离域和局域转变的临界点上, 二者性质具有许多相似性, 可以用铈氢反应来模拟研究钚氢反应^[4]。研究表明, 铈与氢反应形成面心立方(fcc)结构的CeH₂, 氢原子占据晶格的四面体间隙位置; 继续增加氢含量, 氢将进入晶格中的八面体位置, 形成连续的固溶体相CeH_x (2.0<x<3); 当氢含量(x)达到3时, 铈-氢反应形成fcc型的CeH₃^[5]。在由二氢化物转变为三氢化物过程中, 会发生有趣的体积收缩现象及金属-绝缘体转变现象^[4]。然而, 现有研究多集中在铈氢反应热力学性质及其电子结构性质上^[4, 5], 在铈氢反应动力学^[6]、氢化腐蚀点的形成^[3, 7]、相组成及相稳定性^[8]等方面, 虽有分散的研究, 但尚未形成统一的认识。例如, 铈与氢气在室温形成饱和铈氢化物的条件, 氢化腐蚀点形成的影响

因素等等。Bach等^[6]研究了表面状态对铈氢化物形成动力学的影响。研究发现, 未退火的新切割铈片(厚约 2.54 mm)在室温、5 kPa的氢压条件下, 吸氢缓慢, 存在约1 h的孕育期(吸氢平衡时, H/Ce=0.185); 在50 °C吸氢速率加快, 约45 min达到平衡(H/Ce=0.326); 而在500 °C退火4 h后的样品, 迅速吸氢, 约20 min后达到吸氢平衡(H/Ce=0.366)。这表明高真空升温退火改变了铈表面的状态, 提高了铈-氢反应的活性。这也与XPS观察到的样品表面状态的变化对应, 即升温会造成样品表面CeO₂量减少, Ce₂O₃量增加, 大部分的羟基在400 °C得到去除。退火过程中Ce₂O₃的形成及CeO₂中裂纹的产生, 增加了铈箔表面与氢的反应活性。然而, Bach等人^[6]没有观察到铈在室温吸氢形成饱和氢化物的现象。Knowles等^[7]研究了铈在30 °C、10 kPa氘气压强下的反应。反应结束后, 通过短暂的氧气暴露对样品进行钝化, 以便于后续的离位分析。反应过程中观察到了明显的氢化物形核点(~50 μm), 截面离位的扫描电镜分析显示形核点的横向生长速率快于纵向渗透速率。Brierley等^[3]改变氢气压强(总氢量控制为5%的饱和吸氢量), 采用Knowles等相同的处理工艺, 研究了铈分别在1、5、10和30 kPa氢气压强下的反应, 反应过程中同样观察到了约50 μm的氢化物形核点, 但在5 kPa氢压以下, 形核点数目偏少。

收稿日期: 2018-03-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21401173); 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2014B0301048)

作者简介: 叶小球, 男, 1980年生, 博士, 副研究员, 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908, E-mail: xiaoqiugood@sina.com

国内,中国工程物理研究院的罗丽珠、陈丕恒、吕俊波等^[9-11]曾先后对金属铈表面氧化物在高真空及大气环境下的热稳定性开展了研究,掌握了 Ce_2O_3 与 CeO_2 之间的转换规律。例如,研究发现在超高真空、600 °C条件下,金属铈表面氧化物 CeO_2 逐渐被还原成 Ce_2O_3 。然而,关于铈在过量氢气气氛下的腐蚀行为研究,特别是氢化物的相组成及热稳定性方面的研究,却鲜有报道。

基于此,本工作采用便于探测的氘代替氢,通过压力-体积-温度系统(Pressure-volume-temperature system, PVT)与热台显微镜(Hot-stage microscope, HSM)相结合的方法,采用铈-氘反应的原位实验研究了铈在过量氘气氛下的腐蚀行为,结合离位的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和热脱附谱(Thermal desorption spectroscopy, TDS)分析,探讨了铈-氘反应产物的相组成及热力学稳定性。

1 实验

实验中所用的铈样品为 10 mm×10 mm×0.25 mm 厚的铈箔(购自 Alfa-Aesar),纯度为 99.9%。在充氩气(Ar)手套箱(H_2O 、 O_2 含量低于 3×10^{-6} $\mu\text{L/L}$)中用砂纸打磨以得到具有金属光泽的样品,然后用无水乙醇对其超声波清洗,以去除打磨抛光过程中可能滞留的油污、抛光剂等杂质。用氩气吹干样品表面的无水乙醇后,迅速装入反应容器中以进行加热除气及后续的充氘实验。

铈-氘反应的原位实验在表面物理与化学重点实验室全金属高真空系统上进行。该系统由超高真空全金属角阀(F1~F5)、薄膜电容规、数据采集装置、温控仪表、可视窗反应容器、数字显微镜等部件组成,系统真空优于 10^{-3} Pa,可实现 1 Pa ~ 133 kPa 范围内压强的精确测量、RT-850 °C 范围内精确控温。通过阀 1(F1)接可视窗反应容器(带有石英玻璃观察窗,容积 445 mL),可获得气-固反应过程中的微观形貌变化及反应初期的动力学数据;通过阀门 5(F5)接常规的不锈钢反应容器(容积 49 mL),可精确获得气-固反应的动力学、热力学数据。实验中所用氘气均经过锆钴(ZrCo)储氘床进一步纯化。

样品除气及充氘过程为:室温抽真空至 5.0×10^{-3} Pa 以下,加热至 750 °C 继续抽真空至 5.0×10^{-3} Pa 以下;在抽空过程中将样品冷却至室温。通入高纯氘气,进行铈-氘在室温的反应过程研究。

为了确定铈氘化物的物相及对热脱附谱峰进行分析,需精确测量铈的吸氘量。考虑到可视窗反应容器容积较大,不易精确定量,采用常规反应器来制备铈

氘化物,以利于进行后续的 X 射线衍射(XRD)及热脱附(TDS)分析。制备过程为:先让铈吸氘,形成饱和的氘化物 CeD_3 ;然后通过在不同温度热解吸放出一定量的氘,以得到不同氘含量的氘化物待用。

为避免取样过程中发生自燃及降低样品氧化程度,反应完毕后,将常规反应器连同上方阀门从系统中卸下,放入充 Ar 的手套箱中;在手套箱中,取适量氘化反应产物粉末,通过压片机压片后,浸泡在硅油中;随后,将压片的样品从手套箱中取出,进行 XRD 测试;另取少量粉末,在 Ar 气保护下,快速装入石英管中进行 TDS 测试。

热脱附实验在表面物理与化学重点实验室超高真空空气-固反应系统(真空度高于 10^{-6} Pa)上进行。该 TDS 装置上的四极质谱仪(QMG422),能够对样品加热过程中释放出的气体组分进行有效检测。

2 结果与讨论

2.1 铈-氘反应过程的原位研究

图1为铈-氘反应过程中压力随时间的变化曲线。从图1中可以看出,样品经充分活化后在30 °C、43 kPa 初始氘气压强下,可快速发生吸氘反应;17 min之后吸氘达到平衡,平衡时形成了D/Ce比为3.0的饱和铈氘化物。由图2形貌观察显示,吸氘初期样品表面即出现裂纹,随着反应进行,裂纹增多;在吸氘达到平衡时样品表面发生大范围皸裂。在TDS取样过程中,轻触氘化后的样品,即发生完全粉化。观察到铈箔在吸氘过程中,反应非常迅速,没有看到明显的形核过程。这不同于 Knowles 和 Martin 等^[3]人的研究结果。Knowles 等^[7]在反应过程中观察到了明显的氢化物形核点(~50 μm);同10、30 kPa 氢气压强下的反应相比,在5 kPa 氢压以下,铈表面形核点数目偏少^[3]。考虑到 Knowles 和 Martin 等所用的铈样品均没有经过高真空热除气处理,所用氢压最高为30 kPa(总氢量控制为5%的饱和吸氢量);而本实验过程中,铈样品经过750 °C 真空热除气处理,氘气压强为43 kPa。因此,实验过程中观察到裂纹的快速产生与扩展,可能与下述因素有关:(1)通过前期的打磨、转样时的气氛控制及后期的高真空热除气处理,有效地破坏了样品表面的 CeO_2 层,使得铈具有较高的反应活性;(2)在43 kPa 过量氘气氛下,较薄的铈样品中氘化物快速形成产生的应力,促使了样品的快速开裂。

随后进行了5 kPa 氘压下的验证实验,观察到了如图2b所示的氢化腐蚀点。这进一步表明,能否观察到明显的氢化腐蚀点,主要与实验过程中所用的氢气压强及初始氢量有关。在低氢压及氢量缺乏下,铈的氢

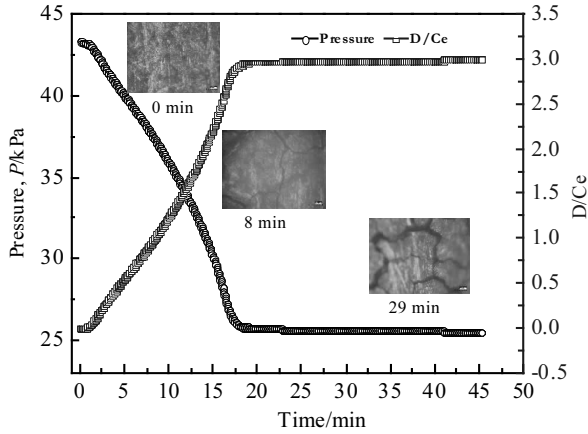


图 1 铈-氘反应过程中的压力随时间变化曲线

Fig.1 Curves of pressure versus time during cerium deuterium reaction (visual window reaction vessel, scale size 100 μm)

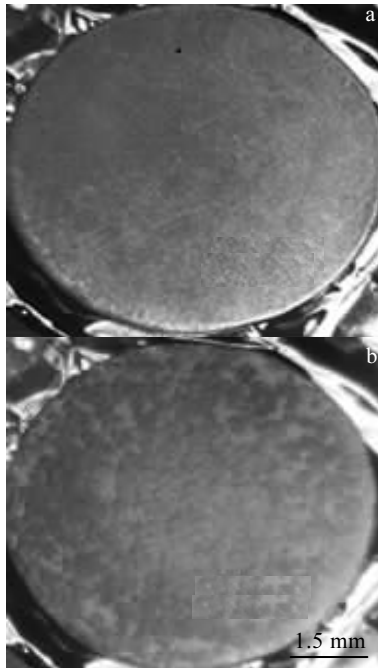


图 2 室温吸氘前后铈片的表面形貌(初始氘压 5 kPa)

Fig.2 Surface morphologies of cerium slices before (a) and after (b) deuterium absorption at room temperature (the initial deuterium pressure 5 kPa)

化腐蚀主要受形核控制，孕育期较长，从而有利于氢化腐蚀点的观察；而在高氢压及过量氢气气氛下，铈氢反应可以快速形核并向体相扩展，氢化物的快速形成及体胀，使样品发生破裂。

2.2 铈-氘反应产物的物相分析

关于铈氘化物的 XRD 物相分析结果鲜有文献报道，这可能与铈氘化物活性较高、极易自燃、实验条件不易控制有关。对氘化物物相进行分析，将有助于深入认识铈的氘化反应过程。通过常规反应容器，制备了一系列不同氘含量的铈氘化物。在手套箱中取样、压片并用硅油密封后，进行了 XRD 测试。图 3 给出了各物相的 XRD 测试结果。

从图中可以看出，XRD 谱图中均没有明显的铈氧化物峰，这表明采用硅油密封方式不仅避免了铈氘化物自燃，还有效地降低了其氧化程度；同金属铈(γ 相^[12])相比，氘化物峰位均向小角度偏移，表明随着氘原子的进入，晶格常数变大，例如形成 CeD_2 时，体积膨胀率达到 24.3%；特别地，同 $\text{CeD}_{2.09}$ 相比，随氘含量增加， $\text{CeD}_{2.40}$ 和 $\text{CeD}_{3.0}$ 的峰位向高角度方向逐渐偏移，即随氘含量增加，氘化物体积发生了反常的晶格收缩现象，这与之前文献报道的镧系氢化物随氢含量增加晶格发生收缩的现象一致^[4]；前期的理论计算结果显示，这种晶格收缩主要是与八面体间隙尺寸大、氢原子与铈之间键合作用增强有关^[4]。

表 1^[13,14]给出了根据 XRD 数据计算的各物相晶格参数精修的结果及与部分文献值对比，进一步从实验上证实了铈氢化物随氢含量增加发生晶格收缩的结论。

通常氘与金属铈反应，在局部会优先形成铈氘化物腐蚀点，在氘量不足的情况下，会形成颗粒外层是氘化物，芯部仍是金属的多相结构。XRD 分析结果显示，通过加热饱和氘化物来制备物相均匀的非化学计量配比的氘化物是可行的。

铈氢化物在高温脱氘可能会形成新的氢化物相^[8]。本研究 XRD 测试结果显示，通过高温脱氘获得的铈氘化物在室温仍是典型的面心立方结构相，这表明文献所报道高温形成的新物相有可能是一些亚稳相或主体晶格没变只是氢原子占位发生改变的物相。

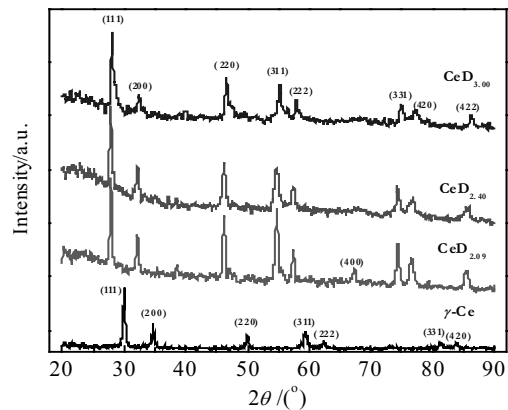


图 3 铈及铈氘化物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of cerium and cerium deuteride

表 1 铈及铈氘化物的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of cerium and cerium deuteride

Material	Lattice parameter/nm	Unit-cell volume/nm ³	Ref.
γ -Ce	0.5161	0.13748	This work
γ -Ce	0.5160	0.13742	[13]
CeD _{2.09}	0.5549	0.17085	This work
CeD _{2.40}	0.5536	0.16964	This work
CeD ₃	0.5526	0.16876	This work
CeD _{2.51}	0.5529	0.16902	[14]

2.3 铈-氘反应产物的热稳定性分析

热脱附谱是考察氢化物热稳定性的有力手段。铈氘化物的热脱附谱如图 4 所示。从图中可以看出，铈的饱和氘化物至少有 5 个热脱附峰(第 5 个峰在 684 °C 附近，因实验时最高温度设置限制，峰形不完整部分以虚线显示)。不同的脱附峰，对应氘在铈氘化物晶格中处于不同的位置状态。铈氘化物 TDS 谱图上前 4 个峰和第 5 个峰之间有较大的温度间隔，这表明前 4 个峰对应的氘原子可能处于相似的位置状态，而第 5 个峰则处于另外一种位置状态。Mikeeva 等人^[8]曾报道，

CeH₃ 可稳定至 200 °C，CeH₂ 可稳定至 800 °C。因此，考虑氢同位素效应，铈氘化物 TDS 谱图上前 4 个峰可能与 CeD₃ 的分解有关，而第 5 个峰则可能与 CeD₂ 的分解有关。

为了验证上述推断，制备了 CeD_{2.40} 和 CeD_{2.09} 2 种配比的铈氘化物，并测量了其 TDS 谱，其结果如图 4b 和 4c 所示。从图中可以看出，在室温至 800 °C 范围内，CeD_{2.40} 有 2 个热脱附谱峰(376 和 645 °C 处)，而 CeD_{2.09} 则只有 1 个可观察到的热脱附谱峰(676 °C 处)。这与饱和氘化物 TDS 谱图上的后 2 个谱峰(372 和 684 °C 处)形成了良好的对应关系，从而进一步证实了前面的判断：铈饱和氘化物 TDS 谱图上前 4 个峰与 CeD₃ 的分解有关，而第 5 个峰则与 CeD₂ 的分解有关。

在 CeD₂ 中氘处于铈晶格的四面体间隙位置，随着氘含量增加，氘将逐渐填充八面体间隙，并最终形成 CeD₃。TDS 谱峰的测试结果表明，同八面体间隙位相比，四面体间隙位对氘具有更强的捕获能力；不同的八面体间隙位对氘的捕获能力不同，这也是出现一系列不同化学配比的铈氘化物的原因(CeD_{2+x}, 0 ≤ x ≤ 1)。

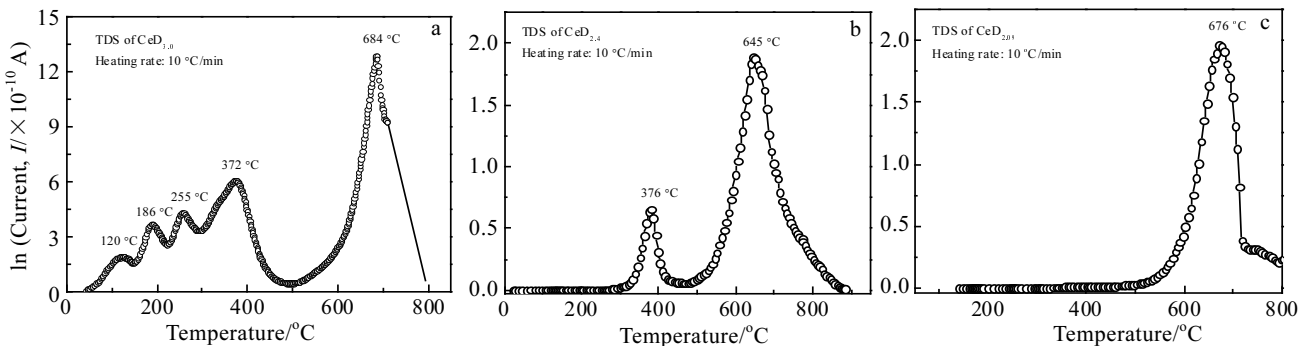


图 4 铈氘化物的热脱附谱

Fig.4 Thermal desorption spectroscopy of cerium deuterides: (a) CeD_{3.00}, (b) CeD_{2.40}, and (c) CeD_{2.09}

3 结论

1) 铈在室温、初始压强 43 kPa 的氘气氛下，可快速与氘发生反应，形成饱和的铈氘化物 CeD₃，样品发生严重粉化。

2) 对饱和铈氘化物在不同温度下加热，可得到一系列不同氘含量的铈氘化物；所制备的铈氘化物在室温下均具有面心立方结构。

3) 铈形成 CeD₂ 的体胀约为 24.3%，随着氘含量的继续增加，铈氘化物会发生反常的体积收缩现象；热脱附谱测试显示，CeD₃ 在 120 °C 附近即可发生分解，而 CeD₂ 则可稳定在 600 °C 以上。

致谢：感谢参与讨论交流的中国工程物理研究院谈笑博士、罗丽珠博士、史鹏博士、宾韧博士、潘启发博士等。

参考文献 References

[1] Bazley S G, Petherbridge J R, Glascott J. *Solid State Ionics*[J], 2012, 211: 1
 [2] McGillivray G W, Knowles J P, Findlay I M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 412(1): 35
 [3] Brierley M, Knowles J, Montgomery N *et al. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 2014, 32(3): 031 402
 [4] Ao B Y, Wang X L, P Shi *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(6): 5108

- [5] Manchester F D, Pitre J M. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1997, 18(1): 63
- [6] Bach H T, Venhaus T J, Paglieri S N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 446-447: 567
- [7] Knowles G R, Brierley M. *Corrosion Science*[J], 2013, 77: 31
- [8] Mikheeva V I, Kost M E. *Russian Chemical Reviews*[J], 1960, 29(1): 28
- [9] Luo Lizhu(罗丽珠), Wang Xiaolin(汪小琳), Fu Xiaoguo(伏晓国) *et al.* *Journal of Nuclear and Radiochemistry*(核化学与放射化学)[J], 2007, 29(2): 75
- [10] Chen Piheng(陈丕恒), Li Rong(李嵘), Li Ju(李炬) *et al.* *Journal of the Chinese Society of Rare Earth* (中国稀土学报)[J], 2009, 27(1): 128
- [11] Lv Junbo(吕俊波), Guo Shulan(郭淑兰), Li Gan(李赣). *Journal of the Chinese Society of Rare Earth* (中国稀土学报)[J], 2013, 31(4): 488
- [12] Johansson B, Luo W, Li S *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014(4): 6398
- [13] Hanak J J, Daane A H. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1961, 3: 110
- [14] Titcomb C G, Cheetham A, Fender K *et al.* *Journal of Physics C*[J], 1974, 7: 2409

Corrosion Behavior of Metallic Cerium in Excess Deuterium

Ye Xiaoqi¹, Wang Wei^{1,2}, Zhu Fei^{1,3}, Ma Ce¹, Wu Jiliang¹, Huang Yu¹, Xiao Yao¹, Chen Chang'an¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, China)

(2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(3. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The corrosion behavior of cerium (Ce) in excess deuterium (D₂) was investigated by the pressure-volume-temperature system (PVT) and the hot-stage microscopy (HSM). The phase composition and thermal stability of cerium-deuterium reaction products were investigated by X-ray diffraction (XRD) and thermal desorption spectroscopy (TDS), respectively. The results show that cerium can react quickly with deuterium to form saturated cerium deuteride (CeD₃) at room temperature and the initial deuterium pressure of 43 kPa. After the reaction, the sample is seriously pulverized. A series of cerium deuterides, which have different deuterium contents, can be obtained by heating the saturated cerium deuteride at different temperatures. The cerium deuterides have the face-centered cubic (fcc) structure similar to that of metal ruthenium at room temperature. The volume expansion ratio of CeD₂ is about 24.3% relative to Ce. However, with the increase of deuterium content, anomalous volume shrinkage of cerium deuteride emerges. Thermal desorption spectrums show that CeD₃ could decompose around 120 °C, but CeD₂ could be stable above 600 °C.

Key words: cerium; deuterium; deuteride; corrosion; thermal desorption

Corresponding author: Ye Xiaoqi, Ph. D., Associate Researcher, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, P. R. China, E-mail: xiaoqiugood@sina.com