

文章编号:0253-9950(2011)01-0061-04

氧在金属铀表面的初期动力学

银 陈¹, 李 贛¹, 张 志², 杨江荣¹

1. 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907;
2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:为了获得氧与铀初期反应的动力学性质, 实验利用表面吸附分析系统, 采用微压 PVT 方法研究了 O₂ 在清洁铀表面的初期吸附反应行为, 测量了饱和吸附量和反应概率。结果表明, 氧的吸附量趋近一个极大值, 约 $4.3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 粘附概率起初随吸附量增加缓慢减少; 氧在清洁铀表面迅速解离, 与表面铀原子反应生成氧化物, 氧离子扩散通过氧化物层, 继续与界面处的铀原子发生反应; 气体初期反应动力学进程依赖于表面反应产物的组成和厚度变化对分子解离和离子扩散过程的影响。

关键词:铀; PVT; 吸附量; 粘附概率; 动力学

中图分类号: TL214.6 **文献标志码:** A

Early-Stage Reaction Kinetics of O₂ on Uranium Surface

YIN Chen¹, LI Gan¹, ZHANG Zhi², YANG Jiang-rong¹

1. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China;
2. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China

Abstract: The saturation capacity and reaction probability of O₂ adsorption on clean uranium surface have been quantitatively measured by low pressure PVT method, and their reactivity and kinetic property were obtained. The experimental results show that O₂ exhibited the reaction characteristics of adsorbed gas amount(coverage) is approaching a maximum value, about $4.3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ and reaction probability is decreasing with a rise in adsorbed gas amount. Oxygen molecule on the clean uranium is dissociated rapidly, reacted to form oxide with exterior uranium atom. Oxygen particles diffuse to pass through oxide layer and react with uranium atom at interface. The initial reaction kinetics relies on the impacts of both product layer composition and thickness on the molecular dissociation and dissociative particles diffusion process.

Key words: uranium; PVT; adsorbed capacity; reaction probability; kinetics

金属铀在国防和核工业领域有着广泛的用途。然而, 铀具有很高的化学活性, 易与氢、氧等活性气体相互作用而发生氧化和氢化腐蚀, 导致其使用性

能下降。因此, 活性气体与铀的初期反应进程和机制尤为受到关注。近几十年来, 国内外已利用 AES、XPS、SIMS 和 UPS 等表面分析技术对金属铀

收稿日期: 2009-11-30; 修订日期: 2010-04-23

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助项目(9140C6601010901)

作者简介: 银 陈(1976—), 男, 四川遂宁人, 硕士, 工程师, 从事核材料相关技术研究

及其合金在活性气氛中的表面化学开展了大量研究工作^[1-6],对铀的初期反应行为有了较深入的认识。但这些技术重在通过对表面产物的鉴定来推断反应机制,并不适于研究铀与活性气体初期反应的动力学性质,因此,需要对此展开研究。

由于普通压力条件下,气体初期反应时间很短,因此常规增重法或 PVT 方法无法获取初期反应的过程信息。在此方面,微压 PVT 法是一种较为有效的手段,早期如 Adanis 等^[7]利用该法测量了 H₂、O₂ 等气体在清洁铀膜上的饱和吸附量和反应概率;近期如 Hadano 等^[8]利用该法研究了 H₂、O₂ 等气体与 Ce 薄膜的反应动力学行为。尽管二者在实验设计上有所不同,但本质上均是利用微压条件下气体与金属的低反应速率结合 PVT 法实现对反应过程的观测。本工作主要借鉴文献^[7]的研究方法,设计并利用表面吸附分析系统测量 O₂ 在铀表面的饱和吸附量和反应概率,通过分析反应概率随吸附量的变化关系,了解氧在铀表面的反应活性以及动力学性质。

1 实验

1.1 实验装置

图 1 所示的表面吸附分析系统主要由恒压容器、预制室、样品室、进样室、超高真空泵组及数据测量采集系统组成。系统进样室极限真空为 6.7×10^{-5} Pa,预制室、样品室及恒压容器极限真空均高于 6.7×10^{-8} Pa,系统整体漏率不大于 10^{-9} Pa·L/s;预制室配有氩离子溅射枪,用来获取清洁表面,样品室配有加热样品台,最高加热温度 900 °C。

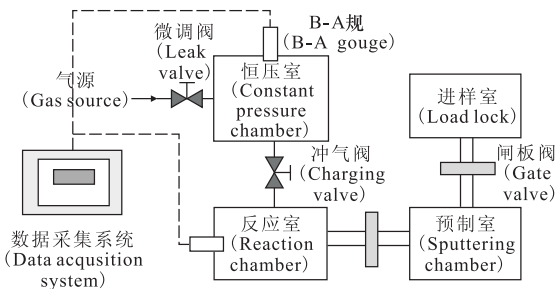


图 1 表面吸附分析系统

Fig. 1 Schematic diagram of the surface adsorption apparatus

1.2 实验原理

实验时分别利用恒压活性分子气源向存在清

洁表面贫铀试样和吸附饱和贫铀试样的样品室充气,获取清洁 $p-t$ 曲线和饱和 $p-t$ 曲线。

饱和 $p-t$ 曲线反映了器壁(及样品室内其他附件)吸附条件下的压力变化情况,清洁 $p-t$ 曲线反映了器壁及清洁表面吸附条件下压力的变化情况,气体与铀的反应信息体现于二者之间的差别,

为了把样品室中气量恒定起来,假设除了从恒压容器中来的气体之外,没有任何别的气体来源,则得到如下方程^[7]:

$$N_{in} = N_V + N_P + N_A \quad (1)$$

式中, N_{in} , 进入样品室分子数; N_V , 样品室自由分子的数目; N_P , 容器壁和离子规吸收的分子数; N_A , 被铀样品吸附的分子数。

在任何给定的时间内从恒压室流向样品室的速度就可以写成:

$$\frac{dN_{in}}{dt} = \frac{dN_V}{dt} + \frac{dN_P}{dt} + \frac{dN_A}{dt} \quad (2)$$

气体被吸附的速度为:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_{in}}{dt} - \frac{dN_V}{dt} - \frac{dN_P}{dt} \quad (3)$$

假定 V 和 T 一定,把理想状态方程微分就给出:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_0 V}{RT} \frac{dp}{dt} \quad (4)$$

式中, R , 气体常数; N_0 , 阿佛加德罗常数; T , 绝对温度。

将(4)式代入(3)式变成可工作的形式:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{N_0 V}{RT} \left(\frac{dp_{in}}{dt} - \frac{dp_V}{dt} - \frac{dp_P}{dt} \right) \quad (5)$$

样品室(V)内不存在清洁的金属表面时, $N_A=0$, 并且:

$$\frac{dN_{V0}}{dt} = \frac{N_0 V}{RT} \left(\frac{dp_{in}}{dt} - \frac{dp_V}{dt} \right) \quad (6)$$

下标 v_0 表示没有金属存在,不会发生吸附的情况。气体进入 V 的速度 dp_{in}/dt 仅依赖 V 和 V' (恒压室)之间的压强差,由于 V' 内的压强保持恒定,流向 V 的速度仅由 V 的压强决定。同样,速度 dp_P/dt 仅依赖于 V 内的压强,因此在有或者没有吸附表面存在时,如果 V 内增压速度值都取在同一压强下,那么方程(6)代入(5)就得到:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{N_0 V}{RT} \left(\frac{dp_{V0}}{dt} - \frac{dp_V}{dt} \right) \quad (7)$$

这就是基本的工作方程。它描述了气体的吸附速度与没有吸附表面时和有吸附表面时样品室内压强升高的速度之差成正比。

取在一小段时间间隔内的吸附,而不是连续的瞬时的测量和计算。在本工作中全部计算用的方程是:

$$\Delta N_A = \frac{N_0 V}{RT} \left(\frac{dp_{VO}}{dt} - \frac{dp_V}{dt} \right) \Delta t \quad (8)$$

方程(8)给出了在任一时间间隔 Δt 内样品表面上吸附的气体分子数,而吸附气体的总量就是这些增量的总和。

$$N_A = \sum_0^t \frac{N_0 V}{RT} \left(\frac{dp_{VO}}{dt} - \frac{dp_V}{dt} \right) \Delta t \quad (9)$$

根据方程(8)并结合实验结果即可计算得到 Δt 时间内气体在铀表面的平衡吸附量 ΔN_A ,在 Δt 时间内的平均反应概率是由 ΔN_A 除以 Δt 内碰撞铀表面的气体分子数得到。在某一压强 p 下,碰在面积为 S 的表面上的分子数 N_S 可从分子动力学获得,其式为:

$$N_S = 3.75 \times 10^{20} \Delta t S p \quad (10)$$

因此,反应概率 P 可由下式计算:

$$P = \frac{N_0 V}{3.75 \times 10^{20} R T S p} \left(\frac{dp_{VO}}{dt} - \frac{dp_V}{dt} \right) \quad (11)$$

1.3 实验方法

多晶贫铀金属圆片($\phi 30$ mm)经金相研磨纸逐级湿磨去除表面氧化物,无水乙醇和去离子水清洗,并用 Ar 气吹洗干燥后转移至样品预制室;然后经 Ar^+ 枪溅射(束斑 $\phi 30$ mm,束流 $20 \mu A/cm^2$,时间 15 min)至清洁表面后送至样品室;迅速开启恒压室与样品室之间的角阀,同时对压力进行数据采集,当吸附达到饱和时结束充气,得到清洁压力-时间曲线。再对样品室抽空,重复上述充气过程,得到饱和压力-时间曲线。工作温度 $30^\circ C$,恒压室压强为 8×10^{-3} Pa, O_2 气体纯度高于 99.995%。

2 结果和讨论

2.1 数据处理

由于样品溅射后的表面总会粗糙不平,实际面积并不确定,因此,在利用式(11)计算反应概率时,采用 Hadano^[8]等的处理方法,即认为气体反应起始阶段的粘附概率总为 1,进而对计算的粘附概率进行归一化处理。

2.2 氧吸附实验特征分析

$U-O_2$ 饱和/清洁 $p-t$ 曲线示于图 2。由图 2 曲线 1 可知,当清洁表面吸附饱和后,由于器壁对气体的吸附较弱,充气过程中压力开始以较高的增速升高,其后随着恒定室和样品室之间压差的

减少,增速逐渐变小并最终趋于零值。由曲线 2 可知,清洁 $p-t$ 曲线可分为 3 个阶段,即坪区 I、渐升区 II 和饱和区 III。曲线 1、2 对比结合公式(11)可知,阶段 I 气体与铀在高反应概率下进行反应,其后进入阶段 II 反应概率开始逐渐下降,至阶段 III 时反应已近饱和,反应概率迅速下降。图 2 量化显示了上述过程的变化情况,值得注意的是,阶段 II 尽管反应概率较低,但由于气体压力较高,可供反应的分子数较多,因此气体吸附量的增幅依然较大。

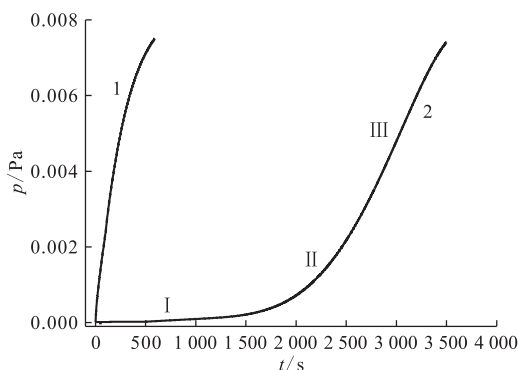


图 2 $U-O_2$ 饱和/清洁 $p-t$ 曲线

Fig. 2 $p-t$ curve for O_2 on saturated and clean uranium surface

1——饱和(Saturated) $p-t$, 2——清洁(Clean) $p-t$

2.3 氧吸附实验动力学分析

图 3 给出了 O_2 粘附概率(P)随吸附量(覆盖度)的变化关系。由图 3 可知,粘附概率随覆盖度增加而减少,吸附量趋于一个极大值。坪区的粘附概率比较稳定,下降缓慢,说明在清洁表面初期进行着大量而又持续的氧化吸附反应。

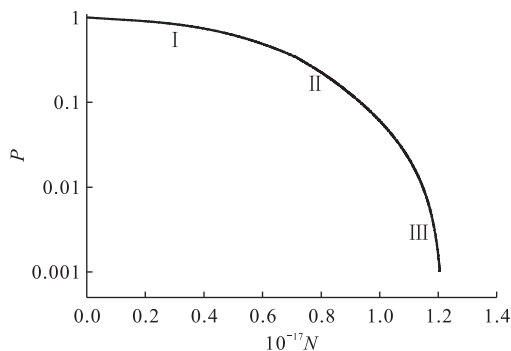


图 3 $U-O_2$ 粘附概率-吸附量关系曲线

Fig. 3 Reaction probability-adsorption capacity curve of O_2 with uranium

O_2 的饱和吸附量约为 1.2×10^{17} 分子, 而粘附概率大于 0.1 的高反应概率下的吸附量约为 0.9×10^{17} 分子, 约占总吸附量的 75%, 由此说明氧在铀表面的反应活性较强。我们认为理想光滑表面粗糙度系数为 1, 而溅射过的表面粗糙度系数取为 4, 为了说明溅射后的表面积是理想表面的 4 倍^[7], 则样品单位面积吸附的分子数经换算为每平方米 4.3×10^{15} 个分子。如果铀表面原子间距和体相原子相同, 则单位面积铀原子数目为每平方米 1.2×10^{15} 个原子。不难看出, 氧在铀表面远远不只是表层的吸附, 而是已经扩散至表层以下几层, 对此结果合理的解释是金属的迅速氧化(粘附概率对应的坪区部分), 已经形成几层氧化物。 O_2 在铀表面解离反应形成铀氧化物, 氧化物薄层不会显著影响 O_2 的解离过程, 而且解离 O 离子在氧化薄层中扩散较快, 因此表层铀原子反应完后, 表层以下铀原子仍在高反应概率下与扩散 O 离子发生反应。其后, 随着氧化层的不断增加, 氧化膜对 O 离子的扩散影响开始变得显著, 气体分子从表面获取电子解离为离子以及离子在覆盖层中扩散这两个过程难度增大, 反应概率迅速下降^[7], 进而吸附量最终达到饱和。

3 结 论

(1) 氧的饱和吸附量约为每平方米 4.3×10^{15} 个分子, 粘附概率随吸附量增加而减少, 粘附概率大于 0.1 的高反应概率下的吸附量约占总吸附量的 75%, 由此说明氧在铀表面的反应活性较强;

(2) 氧在铀表面初期反应动力学进程依赖于表面反应产物的组成和厚度变化对分子解离和离子扩散过程的影响;

(3) 实验表明, 微压 PVT 方法是一种较佳的气-固初期反应动力学研究手段, 可用于获取活性气体在有关材料清洁表面初期吸附/反应的动力学参数。

参考文献:

- [1] Mclean W, Colmeares C A, Smith R L, et al. Electron-Spectroscopy Studies of Clean Thorium and Uranium Surfaces Chemisorption and Initial Stages of Reaction With O_2 , CO, CO_2 [J]. Phys Rev, 1982, B25(1): 8.
- [2] Gouder T, Colmenares C A, Naegele J R, et al. Study of the CO Adsorption on U, UNi_2 , and UNi_5 [J]. Surf Sci, 1992, 264(3): 354
- [3] Gouder T, Naegele J R, Colmenares C A, et al. Study of the Surface Oxidation of Uranium by UV Photoemission Spectroscopy [J]. Surf Sci, 1990, 235(2-3): 280.
- [4] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 金属铀在各种气体环境中的表面氧化反应[R]. 中国核科技报告, 北京: 原子能出版社, 1996.
- [5] 刘柯钊, 愈 勇, 赖新春, 等. CO 在金属铀表面吸附行为的 XPS 研究[C]//98 核材料论文集.
- [6] 伏晓国, 刘柯钊, 汪小琳, 等. O_2 在 U 和 U-Nb 合金表面吸附的 XPS 研究[J]. 金属学报, 2002, 37(6): 575.
- [7] Adanis R O, Di Giallonardo A. Adsorption of O_2 , N_2 , H_2 and CO on Plutonium, RFP-1456 [R]. 1971.
- [8] Hadano M, Urushihara N, Terada S. Reaction Kinetics of Cerium Thin Films With H_2 , O_2 , and H_2O Systems at 298 K [J]. J Alloys Comps, 2002, 330-332: 498.