

文章编号:0253-9950(2008)02-0125-04

采用椭偏光谱技术研究铀氧化动力学

林斯勤,赖新春,吕学超,白 彬,张厚亮,黄文莉

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

摘要:采用椭偏技术研究了 45~95 °C 和 5 kPa 纯氧气氛中金属铀的氧化,通过不同温度下金属铀表面氧化层厚度随时间的变化规律,得到贫铀在初始氧化阶段的表面氧化层厚度与时间的关系均呈现抛物线规律;绘制出了在不同温度下金属铀表面的氧化动力学曲线,由此得到在低于 100 °C, 5 kPa 的纯氧气氛下贫铀表面形成氧化物的反应活化能为 87.165 kJ/mol。

关键词:贫铀;氧化层;氧化动力学;椭圆偏振法

中图分类号:PL271.91 **文献标志码:**A

Uranium Oxidation Kinetics by Spectroscopic Ellipsometry

LIN Si-qin, LAI Xin-chun, LU Xue-chao, BAI Bin, ZHANG Hou-liang, HUANG Wen-li

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The oxidation kinetics of depleted uranium was studied in pure oxygen pressure of 5 kPa at below 100 °C by using spectroscopic ellipsometry(SE). The relationship of the thickness of uranium oxide with time is measured. The results indicate that below 100 °C in the initial period, the relationship between oxidation layer thickness and time is parabolic. The oxidation mechanism of depleted uranium is discussed and the active energy of depleted uranium at given experimental conditions is 87.165 kJ/mol from calculation.

Key words: depleted uranium; oxidation layer; oxidation kinetics; spectroscopic ellipsometry

铀是核工程中广泛使用的材料,其化学性质比较活泼,在许多环境气氛中容易发生氧化,甚至严重氧化而使其性能退化。因此,了解其氧化机理及动力学等过程对于控制其氧化腐蚀具有重要意义。不同气氛下铀表面氧化层厚度的变化可以反映铀的氧化动力学过程。测量铀表面氧化膜厚度的方法包括间接法(如热重法^[1-2])和直接法(如椭圆偏振光谱法、反射法)。椭圆偏振光谱法,即椭偏法,其测量不需要参考材料;对于很薄的膜层,也有较强的敏感性^[3],这是其它反射光谱法所

不能测量的。它作为一种原位、无损检测材料氧化层厚度的手段,在半导体等领域获得了较为广泛的应用。

目前,国内外就铀在纯氧中的氧化反应已经进行了一些研究^[4-6],其中以热重法进行研究的比较多^[7];采用椭偏技术进行原位氧化测试,国外70年代开始已有报道,但国内尚未见到相关文献。

本工作拟采用 M-2000V 型椭圆偏振光谱仪研究贫铀在低于 100 °C, 5 kPa 纯氧条件下的氧

化动力学规律。

1 实验

1.1 样品制备

实验样品为贫铀,经车加工获得,尺寸为 $\phi 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。试样表面用 600 #、800 # 和 1 000 # 砂纸逐级打磨,最后机械抛光成镜面。

1.2 实验条件

测试条件:45, 65, 85, 95 °C;纯氧气氛,氧气纯度为 99.999%,氧气压强为 5 kPa。

由于试样磨抛后移入真空室,表面会吸附原子或氧化,在氧化前首先采用 Ar^+ 溅射,获取纯净铀基底的基本光学常数(折射率 n 、消光系数 κ)。将样品放置在 Ar 气氛中溅射清洗基体约 15 min。施加于铀基体的偏压约为 3.5 kV,放电电压约为 350~450 V,放电电流约为 4.4 mA。试样干净度可通过仪器设定的光学参数得以控制。

溅射完成后,将样品放置在真空室中采用循环水加热(只加热样品台)至所需温度,并充入高纯氧气(99.999%)至 5 kPa,让溅射后的“干净”样品在这样的气氛中自然氧化,定期测取氧化层厚度数据。

1.3 测试仪器

采用美国 J. A. Woollam 公司生产的 M-2000V 型椭偏仪,偏振光波长 $\lambda = 400 \sim 1\ 000 \text{ nm}$;入射角为 70°角,该角度称为 Brewster 角,以这种角度入射,不论入射光属于何种偏振态,反射光只能是偏振方向平行于界面的线偏振光;测量厚度不确定度和折射率不确定度分别为 0.05 nm 和 9×10^{-4} 。

1.4 椭偏测试技术

本仪器采用的是反射式椭偏法。入射光的偏振状态在样品表面反射后发生了变化,描述偏振状态的椭圆长轴的方位角和椭圆率发生改变。用偏振角的正切($\text{tg}\psi$)表示光的相对衰减, Δ 表示相位移动的差。则椭圆函数 $\rho(n_0, n_1, d, \theta, n_g, \lambda)$ 与 ψ, Δ 的关系为 $\rho = \gamma_P / \gamma_S = \text{tg}\psi e^{i\Delta}$ 。式中, γ_P, γ_S 分别表示反射光在 P 面和 S 面的偏振分量的振幅; n_0, n_g 为入射介质和基底的折射率, θ 为入射角, λ 为波长,均为已知;通过检测起偏器和检偏器的方位角得到 ψ 和 Δ ,求解超越方程得到薄膜折射率 n_1 和厚度 d [8]。

偏振光确定被测试样相位差的基本原理示于图 1 [6, 8]。入射线偏振光通过被测试样和某种偏

光器件之后变成线偏振光,其振动方向相对于入射线偏振光偏转了一个角度,该角度与被测试样的相位差成简单的线性关系。根据起偏器的方位角和检偏器的方位角,求出偏振角 ψ 和相位差 Δ ,然后用计算机求解折射率 n_1 和厚度 d 。

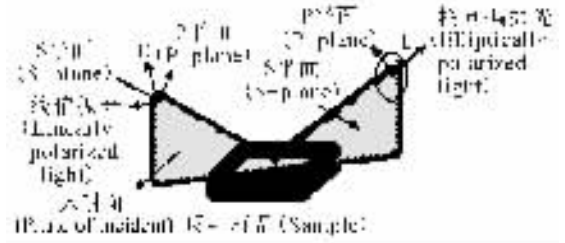


图 1 椭偏技术光路原理图

Fig. 1 Principle schematic of linearly polarized light

椭偏法测量金属表面的氧化层厚度时,首先要获取基底的基本光学常数:折射率(n)和消光系数(κ)。多数材料的 n, κ 值可从文献查阅得到,但对钢系元素及其合金而言,只能自行建立其基本光学参数。需要说明的是,下文中用到的部分厚度或折射率数据省略了实际有效数字。经过模型分析和实验,确定对本工作研究的体系 UO_{2+x}/U 采用 Lorentz(General Oscillator) 数学模型进行处理。

2 结果和讨论

2.1 铀氧化的氧化层厚度测试

图 2 为试样在 45, 65, 85, 95 °C, 纯氧分压均为 5 kPa 时氧化层厚度(x)随时间的变化曲线。这里要说明的是,由于时间的关系,并且因为本工作仅需得到氧化膜厚度与时间的抛物线规律,因此当氧化膜厚度与时间的关系出现抛物线规律时,就停止实验,所以在不同条件下的反应时间有所不同。

从图 2 可看出,低于 100 °C, 5 kPa 纯氧环境下,贫铀的初期氧化均呈现抛物线特性,这说明了在金属铀的氧化初期,氧化是由扩散控制的。同时从图 2 可见,金属铀表面的氧化速率随温度的上升而快速增加。这些均与文献 [5-7] 报道一致。

2.2 温度对铀氧化动力学的影响

U-O_2 反应生成的氧化物为 P 型半导体,即存在金属离子空位和电子空穴。理想情况下,氧化过程中只有金属离子空位向内界面而电子空穴向外界面的迁移。根据这种情况可以得出金属离

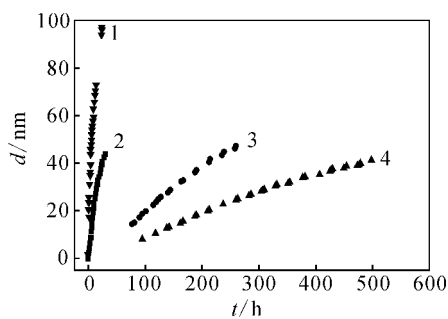


图 2 不同温度下铀氧化层厚度随时间的变化

Fig. 2 Thickness of uranium oxide layer on uranium metal exposed to 5 kPa at different temperatures as a function of exposure time
1—95 °C, 2—85 °C, 3—65 °C, 4—45 °C

子扩散通量, 以此得到氧化膜厚度与时间的关系式^[9]如下:

$$\xi^2 = 2Kt. \quad (1)$$

式中, ξ 为氧化膜厚度, K 为抛物线速率常数。这就是通常的抛物线规律。

实验中的厚度测量是从充完氧气、升温至所需温度后开始的, 样品又易氧化, 所以第一次测量时样品表面就已经氧化了一层薄的氧化层, 因此采用公式(2)进行拟合。

$$x^2 = a + Kt. \quad (2)$$

式中, x 是氧化层的厚度, nm; t 为反应时间, h; K 是抛物线速率常数。

拟合结果列于表 1, 拟合的线性相关系数分别为 0.984 8, 0.993 8, 0.990 3, 0.999 4。

表 1 试样在不同温度下的抛物线速率常数

Table 1 Parabolic rate constant for uranium sample at different temperatures

T/K	拟合结果(Fitting results)	K
318	$x^2 = -334.7804 + 3.81305t$	3.81305
338	$x^2 = -688.6395 + 10.95289t$	10.95289
358	$x^2 = -195.5608 + 70.79734t$	70.79734
368	$x^2 = 389.6965 + 380.23532t$	380.23532

在氧气压力为 5 kPa 条件下, 温度对氧化动力学的影响可以采用 Arrhenius 公式(3):

$$K = Ae^{-E_a/RT}. \quad (3)$$

式中, K 为速率常数; E_a 为活化能, kJ/mol; A 为指前因子; R 为气体常数, 8.314 kJ/(mol·K);

T 为实验绝对温度, K。

对于扩散控制的固相反应一般服从方程 $x^2 = Kt$, 由于分析采用公式(2)拟合抛物线, 所以 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系图才满足 Arrhenius 公式, 利用两者的关系作图, 结果示于图 3, 并对数据进行线性拟合, 拟合结果为

$$\ln K = 33.91348 - 10.48417/T.$$

拟合的线性相关系数为 0.96668。根据上式计算出 5 kPa 氧气压力、低于 100 °C 下的活化能为 87.165 kJ/mol。

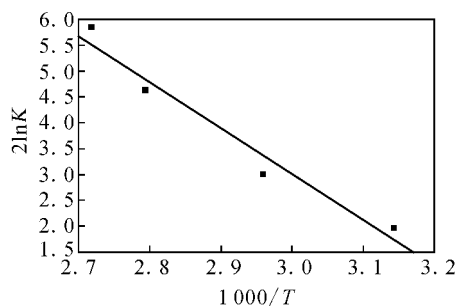


图 3 5 kPa 氧压下 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Arrhenius plot for oxygen pressure of 5 kPa

Ritchie 等^[10]总结了采用椭偏技术获取铀在低于 100 °C、空气条件(即 101325 Pa/5 = 20265 Pa)下的氧化铀的氧化动力学数据, 并用 Arrhenius 公式对氧化速率进行线性拟合, 由此计算出铀试样在 23~100 °C 的氧气中的活化能为 113.4 kJ/mol。张延志等^[11]利用 XRD 和 Rietveld 方法研究了 25~150 °C 金属铀在空气中的氧化动力学行为, 得到 UO_2 在金属铀表面的活化能为 52.4 kJ/mol。由于本实验在纯氧中进行, 而文献报道的实验均在空气中进行, 反应环境不同, 另外采用的样品的结构也有所不同, 所以可能造成了本实验活化能数据与文献结果不同。

3 结 论

在低于 100 °C、纯氧气氛、氧分压为 5 kPa 条件下, 贫铀的氧化速率随温度的增加而快速增加; 贫铀的初期氧化具有抛物线特性, 计算获得贫铀在低于 100 °C, 5 kPa 氧气压力下形成氧化物的活化能为 87.165 kJ/mol。

致谢 对在本次实验中给予帮助的伏晓国、

张延志、赵雅文等同志表示深深的感谢。

参考文献:

- [1] Hayward P J, Evans D G, Taylor P, et al. Oxidation of Uranium in Steam[J]. J Nucl Mater, 1994, 82: 217.
- [2] Hayward P J, Evans D G, Taylor P, et al. Oxidation of Uranium in Argon-25% Oxygen at 190-610 °C[J]. J Nucl Mater, 1992, 187: 215-222.
- [3] Woollam J A. Guide to Using Wvase32 for Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis [J]. America: J A Woollam Co, Inc, 2005.
- [4] 向家忠. 铀的物理和化学性质[M]. 北京:原子能出版社,1982: 21-30.
- [5] 汪小琳,傅依备,谢仁寿. 中国核科技报告,CNIC-01037/RIPCE-0003 [R]. 北京:原子能出版社,1996.
- [6] McEachern R J, Taylor P. A Review of the Oxidation of Uranium Dioxide at Temperatures Below 400 °C[J]. J Nucl Mater, 1998, 254: 87-121.
- [7] Ritchie A G. A Review of the Rates of Reaction of Uranium With Oxygen and Water Vapor at Temperatures up to 300 °C[J]. J Nucl Mater, 1981, 102: 170-182.
- [8] 胡容. 光学薄膜折射率和厚度测试技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2004.
- [9] 李美拴. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社,2001: 30-41.
- [10] Ritchie A G. The Kinetics of the Initial Stages of the Reaction of Uranium With Oxygen[J]. J Less-Common Metal, 1984, 98: 193-214.
- [11] 张延志,管卫军,帅茂兵,等. 金属铀表面氧化动力学的 X 射线衍射研究[J]. 原子能科学技术,2006, 40(5): 529-533.

会议通知

中国化学会第 26 届学术年会 第 18 分会“现代核化学与放射化学”会议通知

中国化学会第 26 届学术年会定于 2008 年 7 月 13—16 日在天津举行。会议由中国化学会主办,南开大学承办,天津师范大学、天津理工大学协办。

“现代核化学与放射化学”为本次学术年会的第 18 分会,会议主题为放射化学与国家安全、核能开发和交叉学科。其征文范围为:(1) 新元素和新核素;(2) 先进核能化学;(3) 放射化学与国家安全;(4) 新型放射药物化学;(5) 现代放射分析化学与大科学装置;(6) 放射环境化学与核废物;(7) 锕系与超锕系化学;(8) 放射化学与交叉学科等。

本次会议接受原创性研究论文和前瞻性综述,已正式发表的论文不予受理。会议拟设立“中国化学会第 26 届学术年会优秀论文奖”、“中国化学会第 26 届学术年会优秀墙报奖”、“中国化学会第 26 届学术年会优秀分会组织奖”等奖项。应征论文格式要求、会议报名表下载及其它有关通知,请参阅中国化学会网页:<http://www.ccs.ac.cn/2008nh.htm>。

分会联系人:张生栋

地址:北京 275 信箱 87 分箱

电话:010-69358066

单位:中国原子能科学研究院

邮政编码:102413

电子信箱:zhangsd@ciae.ac.cn