

CNIC-01037

RIPCE-0003

CN9601776

中国核科技报告

金属铀在各种气体环境中的表面氧化反应

STUDY ON THE SURFACE OXIDATION OF URANIUM IN
DIFFERENT GASEOUS ATMOSPHERES

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

WOL 27 11 10



汪小琳：西南核物理与化学研究所副研究员。
1985年毕业于四川大学化学系，1988年在西南
核物理与化学研究所获核化学硕士学位。

WANG Xiaoling: Associate professor of South-
western Institute of Nuclear Physics and Chem-
istry (SWINPC). Graduated from Chemistry
Department of Sichuan University in 1985, and
received MS degree in nuclear chemistry at
SWINPC in 1988.

CNIC-01037

RIPCE-0003

金属铀在各种气体环境中的表面氧化反应*

汪小琳 傅依备 谢仁寿

(西南核物理与化学研究所, 成都)

摘 要

综述了 X 射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)和二次离子质谱(SIMS)对金属铀及其氧化物的表面研究,以及铀在 O_2 , H_2 , CO , CO_2 , $H_2O(v)$ 和空气等各种环境中的表面氧化反应。并讨论了环境温度、压力、吸附气体的扩散以及表面与界面上的化学组成、氧化层缺陷结构和电子性质等因素对金属铀表面氧化的影响,以及氧化反应的机理和进一步研究的方向。

* 中国工程物理研究院科学基金资助项目。

**Study on the Surface Oxidation of Uranium
in Different Gaseous Atmospheres***
(*In Chinese*)

WANG Xiaolin FU Yibei XIE Renshou
(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu)

ABSTRACT

The studying for the surface oxidation of uranium and oxide by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), secondary ion mass spectroscopy (SIMS), and the surface oxidation of uranium in different gaseous atmospheres such as O_2 , H_2 , CO , CO_2 , $H_2O(v)$ and air were reviewed. The surface oxidation of uranium is greatly influenced by a number of parameters including atmospheric temperature, pressure, diffusion of adsorbed gas atoms through the oxide layer, surface and interface chemical component, and defect structure and electron nature of the oxide layer. The initial oxidation mechanism and kinetics have been discussed. Suggestions for future work have also been presented.

* The Subject Supported by China Academy of Engineering Physics.

铀同其它金属一样,在空气中长久暴露极易氧化。而铀一旦在表面发生氧化反应,则其化学性质和核反应能力都要受到影响,尤其在一些特殊用途的产品中,铀的表面氧化反应可能会大大改变和影响该产品的性能和质量。因此研究铀的表面氧化反应及反应机理一直是人们感兴趣的课题,它不仅具有基础研究意义,而且还具有较重要的应用价值。

简单地说,铀的表面氧化反应就是反应气体分子在金属表面吸附,然后解离成原子并与表面的铀原子化学键合而形成的。这个过程持续进行就逐渐形成了氧化层直至氧化层覆盖整个铀表面。进一步的反应就需要吸附的气体原子能透过氧化层而向体内扩散并在金属和氧化物的界面处发生氧化反应。这种扩散过程受各种因素的影响。除了环境温度、压力、气体透气性能的影响之外,氧化层的电子性质和缺陷结构对扩散的影响最为显著。因此研究氧化反应过程中表面氧化物的表征现象将有助于对氧化反应机理和如何抗氧化的认识。

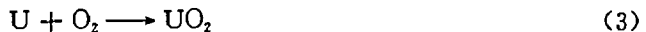
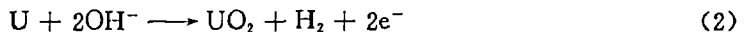
有关金属铀在不同气体环境中的表面化学研究我国虽然开展得不多,可是国外从60年代就开始进行了。但直到70年代,随着超高真空获得,俄歇电子谱仪(AES)和X射线光电子能谱仪(XPS)的广泛使用,金属铀的表面化学研究方能进行得较为全面和深入。特别是XPS和AES对表面层元素的组成、化学状态和深度剖面能进行有效的分析、定量和成像,因而大大方便了表面氧化反应的研究和氧化机理的讨论。目前U-O₂,U-H₂O(v)等体系已研究得较为深入,并深入讨论了氧化反应机理。但对U-H₂、U-CO\CO₂等体系的研究还不多。如何寻找有效的气氛来缓解、防止金属铀的表面氧化反应?有关该领域的研究目前正在进行。本文主要是综述了运用XPS,AES,SIMS等表面分析仪器对铀及氧化物的表面氧化反应,铀及氧化物与O₂,H₂O(v),CO,CO₂,H₂等气体在其表面的相互作用及其氧化反应机理等方面的研究,并讨论了进一步研究的方向。

1 金属铀在H₂中的表面氧化反应

将U在H₂气氛中加热,可制备出UH₃化合物。在250℃时该反应是非常迅速的,并能使金属完全反应。



若是将上述反应放大来看,即首先观察表面上的反应过程,则情况会大大不同。因为商业用的H₂与U金属之间的反应首先要导致UO₂的形成,这是由于痕量水汽或氧存在的缘故。



即使是99.9999%纯度的H₂与U反应,也首先形成UO₂,其次才形成UH₃^[1]。根据U4f_{7/2}峰的结合能,可以判定表面是否形成UO₂或UH₃(见表1)。

表面氧化的结果是形成化学计量的UO₂。由于H₂O比O₂能更快地与U反应,因此金属表面的氧化膜主要来自H₂中体积分数约为0.5×10⁻⁶的H₂O的贡献。但是少量的O₂(体积分数为0.1×10⁻⁶)也影响了这层氧化膜的进一步形成。由于XPS谱中未发现U4f峰大约8.2 eV的卫星峰,因此氧化膜中可能没有形成UO_{2+x}或UO_{2-x}。表面还形成大约14单层的膜。在U金属表面和这层膜之间的混合层里,UO₂和UH₃是能够有所区别的(详见图1)。

表 1 U4f_{7/2}峰结合能

	U4f _{7/2} 结合能/eV
U(金属)	377.1±0.1
UH ₃	378.5±0.2
UC	378.5
UD ₃	379.1
UN	379.4±0.2
UO ₂	380.2±0.2
UBr ₄	380.7±0.2
UCl ₄	381.5±0.2
UF ₄	382.8±0.2

由于 H₂ 是非常小的分子,它能透过氧化膜扩散进入金属体内从而形式 UH₃。此外,一些研究还表明氢能透过 UO₃ 的单晶而扩散。但是应该注意到 H₂ 的直径(0.12 nm)稍小于氧离子的直径(0.14 nm),因而对 H₂ 是否进入 UO₂ 中空位阴离子位置或未填满的填隙点而又不影响 U 原子的空位产生了争议。另外,Bloch 等人的研究结果表明,形成的 UH₃ 有很多点。他们认为这是吸气(H₂)过程引起的^[2]。但近来的研究表明,清洁的 U 表面对 O₂ 而言更是一个吸气剂(getter)。Bloch 等人的研究工作由于缺乏化学分析而未能观测到颗粒边界和平面之间快速形成的 UO₂ 点。在这种情况下,吸气过程与 H₂ 透过氧化膜扩散进入体内与金属反应形成 UH₃ 的时间有关。形成 UH₃ 的速率受以下因素影响:氧化膜的厚度;膜的完整性;膜上 H₂ 的压力。H₂ 的压力增大固然可以提高 UH₃ 的生长速率,但同时 H₂ 中或贮存条件下 H₂O(v)、O₂ 的量也增大,因而形成的氧化膜也随之增厚。尽管 UH₃ 的形成可以加速氧化膜的剥落,但可以肯定地说在上述条件下,UH₃ 不太可能有大的增长。

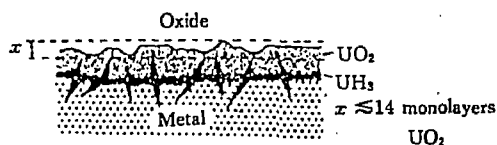


图 1 H₂ 与 U 反应后的表面结构示意图
(反应条件:~200°C,~10¹⁰LH₂)

2 金属铀在 O₂ 中的表面氧化反应

当清洁的铀与 O₂ 接触时,在表面会立即形成一层黑色的氧化物。从 U 与 O₂ 接触反应的俄歇电子谱图(图 2,图 3)可以看出,随着 O₂ 量的增加,O/U 比也增加^[3]。但在 298 K 时,形成的 UO_{2+x} 其 X 值不会太大^[4]。在表面氧化过程中,UO 是不稳定的,甚至有人认为 UO 相在表面是不存在的。

目前,干的氧气与铀的表面反应机理已研究得较清楚。O₂ 以分子的形式化学吸附在清洁的 U 表面,它迅速地解离成原子,并与表面的 U 原子结合形成氧化层。当这种氧饱和的铀表面加热温度超过环境温度时,就可以加速氧向体内扩散迁移。当加热到约 1000 K 时,AES 谱图中的 O(KLL)峰几乎完全消失。在早期研究工作中,曾认为当 O₂ 量饱和时,清洁、高纯的 U 表面加热有可能形成稳定的 UO 相。UO 被认为存在于 UC 存在的情况下。当 U 表面进行氧化反应时,UO 可能是一种过渡态(相)^[5]。不过这种结论未能得到核实。表面氧向体

内快速扩散迁移并不能得到这样的结论,即表面能产生稳定的 UO 相,图 2、图 3 的 AES 谱图结果表明, O/U 比并不能达到 Ellis 所指出的近似为 1。Ellis 之所以得到错误的信息,是由于他的分析系统(4-grid LEED/Auger analyzer)大大低于目前常用的 AES 的灵敏度。一旦表面形成氧化层,分子的氧继续吸附在表面的氧化物上。其中大部分氧解离,以 O^{2-} 的形式迁移进入氧化物的晶格,从而扩散到金属与氧化物的界面。有些氧以 O_2^- 或 O^- ,或在近表面以填隙的 O^- 吸附保留在表面上。在实验中 AES 谱中的 O/U 比维持在 2 左右就表明表面在继续吸附氧(以补充扩散进体内的氧)。这种“超饱和”的表面成为富填隙的表面。金属与氧化物的界面也不是单片式的,而是存在着体内金属与化学计量氧化物间的亚化学计量氧化物区。因此可以认为整个体系的氧化物分布是:气体与氧化物界面主要是 UO_{2+x} ;金属与氧化物界面主要是 UO_{2-x} ;上述薄层之间的氧化物为 UO_2 。

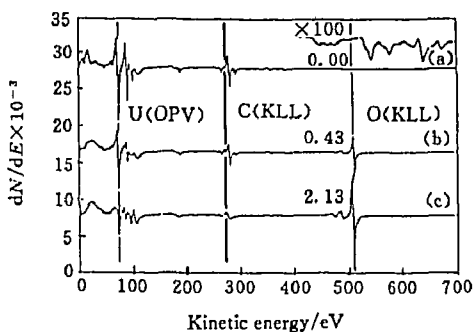


图 2 清洁 U 与干的 O_2 反应的俄歇电子谱(298 K)
(a) U; (b) +10 LO_2 ; (c) +50 LO_2 。

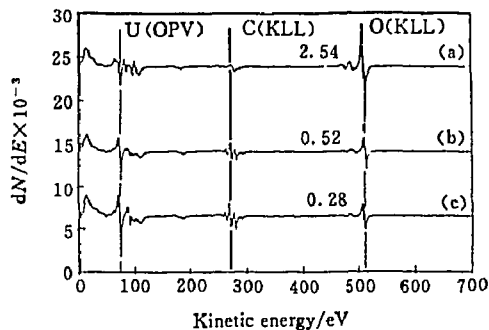


图 3 U 表面 O_2 饱和和加热条件下的俄歇电子谱
(a) 298 K, +150 LO_2 ; (b) 加热到 973 K;
(c) 冷却至 298 K。

O_2 在 U 表面化学解离吸附后,它以三种不同的状态存在,但取决于温度和吸附条件。在低温时(73 K),氧化程度与 O_2 量成正比。当 O_2 量在 5~15 L 时,主要形成 UO_{2-x} 。当 O_2 量多于 15 L 时,则 UO_{2-x} 进一步氧化成 UO_2 甚至 UO_{2+x} 。但在高温时(如 573 K),由于氧在表面解吸,从而导致了表面反应能力的下降,因此表面仅形成 UO_{2-x} [6]。为了形象地说明上述结论,可利用 U 表面氧化物紫外光电子能谱(UPS)的 $O 2P/U 5f^2$ 之比值与 O_2 量作一曲线,并利用已知 UO_2 切屑的 $O 2P/U 5f^2$ (比值为 4)作参比。图 4 很好地说明了高温、低温时 UO_{2-x} 和 UO_{2+x} 的形成。

在常温下,如果 UO_2 与 O_2 量接触时间很长则形成 UO_{2+x} 。根据 $U 4f_{7/2}$ 结合能的变化可以判定表面的 UO_{2+x} 在 UO_2 到 U_4O_9 范围内(见表 2)。后来的进一步研究表明, X 值的范围为 $(0.03 \sim 0.06) \pm 0.02$,并且在表面的反应速率次序为 $(110) >$

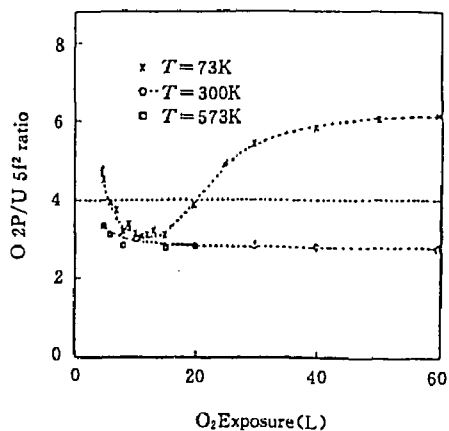


图 4 U 表面氧化物 UPS 谱 $O 2P/U 5f^2$ 比值与 O_2 量的关系

(111) > 多晶 > (100)^[7]。当温度升至 225℃时,反应能力都增强,但次序改变为(111) > (110) > (100) > 多晶^[8]。在 300℃时,(111)面上会形成一层 U₃O₈。X 射线衍射法和扫描电镜的研究同样表明了以上的反应结果和能力的次序^[9]。

表 2 U, UO₂, UO_{2+x} 的 U4f, O1s 芯能级结合能*

样品	结合能/eV						
	U4f _{5/2} (±0.1 eV)	fwhm	卫星峰位置	U4f _{7/2} (±0.1 eV)	fwhm	O1s	fwhm
U	388.2	2.2	13.7	377.3	2.2		1.8
UO _{2.00}	391.2	2.6	6.7, 16.1	380.3	2.6	530.3	1.8(5)
UO ₂ +16 h O ₂	391.5	2.7(5)	6.4, 8.2, 16.1	380.6	2.7(5)	530.0	1.8(5)
UO ₂ +32 h O ₂	391.6	2.9	6.4, 8.2, 16.4	380.7	2.9	530.0	1.8(5)
UO ₂ +120 h O ₂	391.5	2.9	6.3, 8.2, 19.2	380.6	2.9	530.0, 532.8	1.8(5)
UO ₂ +120 h O ₂	391.6	2.9	6.3, 8.2, 18.6	380.7	2.9	530.3, 532.9	1.8(5)
+16 h O ₂ (几τ) 样品加热至 398 K(30 min)	391.2	2.6(5)	7.0, 18.7	380.4	2.6(5)	530.3, 533.0	2.0(5)

* 298 K, $\sim 5 \times 10^{-3}$ r O₂, 1 τ=133.32 Pa。

比较 UO_{2+x} 和 UO₂ 的 XPS 谱图不难发现, UO_{2+x} 4f 峰形要宽一点,并向高能(BE)方向略有位移。而卫星峰位置则向高能边移动更远(图 5)。因此在解谱时,仔细分辨 XPS 谱图,尤其是卫星峰结构,就可以确定是否形成了 UO_{2+x}。U 合金表面氧化反应与 U 或 UO₂ 也很相似,如 UNi₂, UNi₅^[10]。

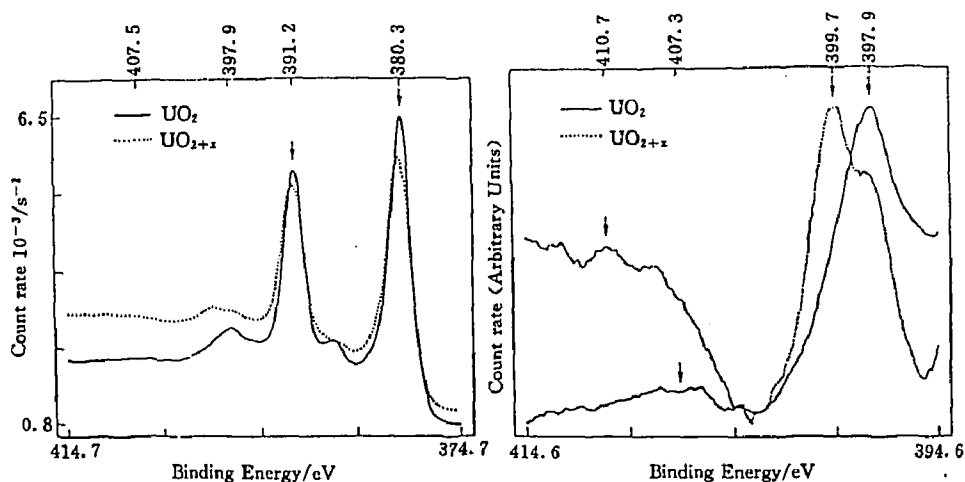


图 5 UO₂ 和 UO_{2+x} 的 XPS 谱

(a) U4f; (b) U4f 卫星峰

有关 U-O₂ 反应动力学研究已开展了一些工作, Ritchie 对这些工作已作了综述^[11]。目前认为,在低于 100℃时,U 的氧化起始阶段的活化能为 113 kJ/mol。在较高温度时,氧化反应

起始阶段是抛物线的,终态是线性的。二者之间的速率或者是平稳过渡,或是加速,抛物线性的反应活化能为 83.7 kJ/mol。氧化反应后,氧化物的厚度 y 的变化遵从下式:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} - K' \ln[1 + a(t - t_0)] \quad (4)$$

式中, y_0 为时间 t_0 时的氧化物厚度, t 为时间, a 和 K' 为常数。

由于在 U 的氧化反应中,氧化的速率取决于氧离子透过薄氧化物保护层的扩散和这个保护层相对于未保护层的转变速率,因此氧化反应的程度也可以表达金属氧化反应的动力学。

$$X = \frac{K_p}{K_1} \ln \left[\frac{K_p}{K_p - K_1(X - K_1)} \right] \quad (5)$$

式中: X 为氧化程度, t 为时间, K_p 为抛物线常数, K_1 为线性速率常数。

根据 U-O₂ 反应的抛物线速率常数,有

$$k \approx 2.02 \times 10^8 \exp(-19900/RT) \quad [\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})] \quad (6)$$

根据 U-O₂ 反应的线性速率常数,有

$$k \approx 6.9 \times 10^8 \exp(-18300/RT) \quad [\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})] \quad (7)$$

3 金属铀在 CO 和 CO₂ 中的表面氧化反应

CO 和 CO₂ 与 U 表面的反应主要还是氧化反应。一般认为 CO, CO₂ 在 U 表面的吸附是气体解离吸附,表层形成氧化物, C 扩散进入体内,在亚表层形成碳化物^[12]。从图 6 可以看出,当 U 表面吸附了一定量的 CO, CO₂ 之后, U4f 的两个峰线的高能边均出现氧化物的凸肩(shoulder)。在 U 表面饱和吸附 CO, CO₂ 之后的 U, C, O 的结合能见表 3。

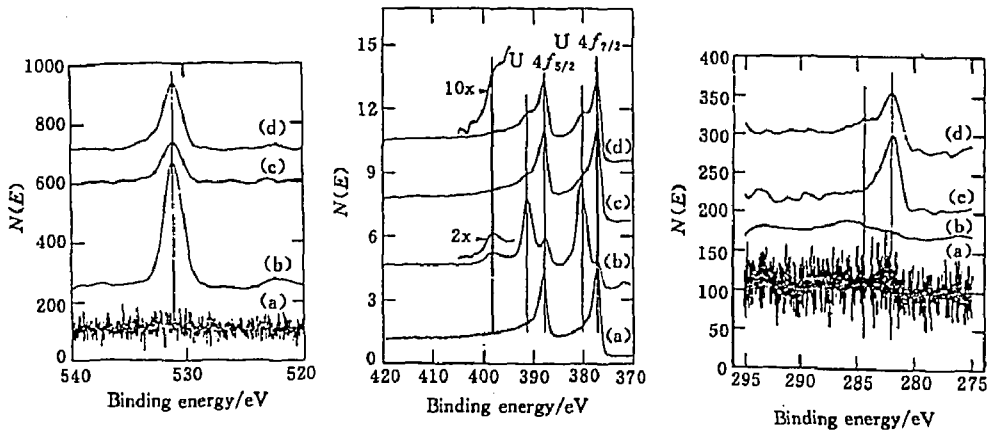


图 6 C1s, U4f, O1s 的谱图

(a) U₁ (b) U+40 LO₂ (c) U+10 LCO₁ (d) U+40 LCO₂。

有关清洁的 U 和 Th 表面与饱和的 CO, O₂ 之间的反应已有研究。发现当 CO, O₂ 饱和之后, Th 和 U 的 AES 谱图极其相似,并显示出 10 L CO 之后,在氧化物的下面均形成了碳化物的亚层。在表面上, C 与 O 原子竞争吸附点,即使碳已进入表面下层形成了 UC 仍是如此。这种竞争使表面形成氧化物的氧量减少,反映在 AES 谱中 O 信号降低了。

表3 U表面吸附O₂,CO,CO₂之后的U,C,O的结合能

表面环境	结合能/eV					O 1s
	U6p _{3/2}	U6p _{1/2}	U4f _{7/2}	U4f _{5/2}	C 1s	
清洁	17.4	26.8	377.2	388.0		
O ₂ 饱和	18.2	28.9	380.7	391.5		531.0
CO 饱和	17.4	26.5	377.2	388.0	281.9	531.0
CO ₂ 饱和	17.5	26.5	377.2	388.0	281.9	531.0

在CO,CO₂吸附于U表面之后,C1s谱出现了不对称性(见图6)。这是由于费米能级的电子屏蔽了5f能级的电子而立即在E_F能级上面突然产生了C1s能级的空穴,从而形成了低能电子空穴对。CO₂-U的C1s峰高能边不对称性要比CO-U的C1s峰要显著一些。这主要是CO₂吸附在氧化物的薄膜上形成极强的化学吸附的CO₂⁻。红外光谱的研究^[13]和其它的研究^[14]也证明了类似的结果。同样,CO,CO₂吸附之后,O1s峰高能边也出现了不对称性。U4f的谱图由于凸肩的形成标志着形成了氧化物。运用AES,SIMS对CO,CO₂吸附于Th的表面进行深度剖面分析表明,随着剖析深度的增加,氧越来越少,但碳却比氧多,即碳比氧要进入Th的体内晶格更深(详见图7)。CO吸附于U的表面情况也应该同Th相似,但类似的深度剖面分析结果目前还未见公开报道。

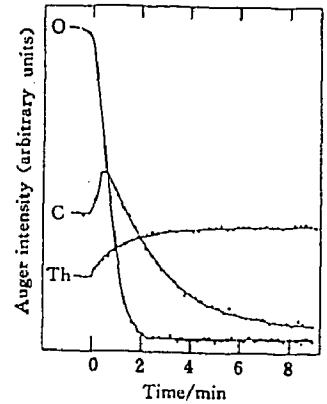


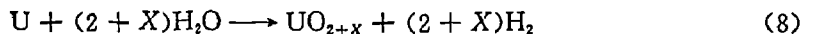
图7 Th+10 L CO之后的AES深度剖析

CO吸附于U氧化物表面的反应目前还未见文献报道,但CO在U-Ni,U-Fe合金表面的氧化反应已有研究结果^[15,16]。CO,CO₂与UF₆的反应同U的反应类似,即CO,CO₂解离吸附,表面形成氧化层,C进入合金体内,且比O更深。由于表面形成氧化层,进一步的反应就减缓了。但CO吸附在UNi₂,UNi₃表面上的反应要复杂一些。在低温(73 K)时仅仅只是物理吸附,加热到100 K,物理吸附的CO就解吸了。在300 K和537 K时,CO为解离吸附,表面形成铀的含氧碳化物(uranium oxycarbide)UO_xC_{1-x},它是UO和UC的固体溶液。有关表面最终形成的铀的含氧碳化物的具体形式^[17]还有待于进一步的深入研究。

4 金属铀在H₂O(v)和空气中的表面氧化反应

前面已讨论了H₂,O₂,CO,CO₂与U表面的氧化反应。然而在实际工作中,我们面对更多的是H₂O(汽)和空气。空气也分干的和湿的两类。当U表面与干空气接触,主要是U与O₂,CO,CO₂等反应。当U表面与湿空气接触时,主要是U与H₂O(v),O₂等发生氧化反应。

U与H₂O反应,一般认为遵循下式:



X值的范围为0~0.1。若是有O₂存在,则X为0.2~0.4。当H₂O(v)饱和时甚至可以形成UO₃·0.8H₂O。尽管从(8)式看出可产生H₂,但实际上产生的H₂往往要少1%~20%,甚至不产生H₂(如有O₂存在)。有关U与H₂O(v),O₂和空气的反应的速率已有研究结果^[18],详见表4。

表 4 U 与 H₂O(v), O₂ 和空气的反应的速率

反应条件	相对湿度/%	温度/°C	反应速率/(Cmg · (cm ² · h) ⁻¹)
U+干空气		40~300	6.9×10 ⁸ exp(-18300/RT)
U+H ₂ O(v)	100	20~100	3.2×10 ⁸ exp(-13800/RT)
U+O ₂ , H ₂ O(v)	100	25~100	4.6×10 ⁹ exp(-17800/RT)
U+O ₂ , H ₂ O(v)	2~90	40~130	4.8×10 ¹³ exp(-25000/RT)
U+O ₂ , H ₂ O(v)	11~75	40~100	6.9×10 ⁸ exp(-18300/RT)

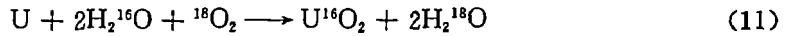
根据已发表的 U-H₂O(v)反应的速率结果, Ritichie^[19]总结出下列线性速率常数

$$K_1 = 1.3 \times 10^4 p_w^{1/2} \exp(-9000/RT) \quad \text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}) \quad (9)$$

$$\text{或 } K_1 = 3.48 \times 10^8 r^{1/2} \exp(-14100/RT) \quad \text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}) \quad (10)$$

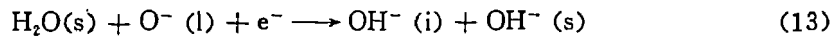
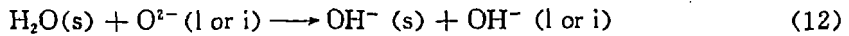
式中 p_w 是水蒸气压力, r 为相对湿度。

U-H₂O-O₂ 体系的反应速率比 U-H₂O 体系的要慢, 因而对氧是否参与了反应引起争议。一般认为相对湿度在小于 90% 时, U-H₂O-O₂ 反应的最终结果是随着 O₂ 的消耗而形成了 UO_{2+x}, 但实际上没有 H₂ 产生。同位素标记研究的结果证实^[20]了该结论。



水蒸气与清洁的铀和有氧覆盖的铀之间的反应机理目前还没有完全研究清楚。清洁的铀表面的反应, 是 H₂O 分子化学吸附在 U 表面上通过 U-O 键而完成的。化学吸附在解离反应中断开了一个 O-H 键, 留下一个极强的化学吸附的 OH⁻, 而 H⁺ 较弱地与表面氢氧离子联合。H⁺ 重新组合成分子 H₂ 并且逸出到气相。在这个反应阶段氢化物是否形成并不重要。这个过程持续到金属表面形成氧化层。即使在早期的研究工作中就已经认识到 OH⁻ 在 H₂O-U 反应中起着重要的作用^[21]。在此之前并没有意识到 OH⁻ 的重要性存在。由于实验观测的 XPS 谱图发现 H₂O-U 反应时 O1s 有三个峰, 即 535.8, 533.5, 532.0 eV, 并且都与 O₂-U 反应的 O1s 531.4 eV 有差别, 从而断定 H₂O 在 U 表面是解离吸附, 并且 O 键有两种方式, 其中之一应是 OH⁻。

当氧化层形成之后, 水分子的吸附机理就完全改变了。由于近表面没有金属, 因而不能促进解离反应。水分子或 H₂ 在氧化物晶格里与氧原子键合。在这种氢键合层的顶部就形成了多层化合物。与表面氢键合的分子能借助于水解反应与吸附的晶格中的氧反应而形成晶格 OH⁻ 和表面的 OH⁻, 如下式



s, l, i 分别表示表面、晶格、填隙的种类。

氢键合的表面 OH⁻ 离子和强烈化学吸附的表面 OH⁻ 离子的存在是相似的。但是后者的能量或许更适合, 因而起支配作用, 这可以从清洁的 U 表面由 O₂ 饱和向 H₂O(v) 饱和转变中, 观测 XPS O1s 的结合能增强 ~0.3 eV 得到证明。OH⁻ 离子强烈键合的氧产生了正的表面偶极电荷, 它导致了功函数的下降和实验中结合能的增强。也没有理由认为强烈吸附的 O₂⁻/O⁻ 具有相同的亲合力, 氧化层不能与 OH⁻ 离子中的氧作用就表明了这一点。活性氧化物表面上的强烈化学吸附促进了 UO_{2+x} 的形成, 即使是在氧化过程的早期阶段也是如此。一些研究工作也认为 UO_{2+x} 薄层的形成是进一步形成氧化物的前提^[22, 23]。化学吸附的 OH⁻

透过氧化物晶格扩散进入体内,如同 O_2 与 U 表面反应的 O^- 离子一样。 OH^- 在氟石晶格中的迁移要比 O^- 或 O^{2-} 能量消耗量少,这是因为 OH^- 的库仑能要低一些。填隙 OH^- 与 U 原子在金属与氧化物的界面反应并释放出质子,形成分子 H_2 。 H_2 或者迅速扩散到表面逸出到气相,或者与铀结合形成氢化物。

在 $U-H_2O(v)-O_2$ 体系中,少量的 O_2 的存在确实使 U 表面的氧化反应速率降低。关于降低的原因,或者 O_2 在 $U-H_2O(v)$ 氧化反应中的作用目前还不清楚,因此目前提出了很多反应的机理^[24~27]。Colmenares 等人认为铀氧化物表面上化学吸附的氧能堵塞通常是 H_2O 分子进行水解的吸附点,因而干扰了 OH^- 在氧化物晶格中的形成。这种堵塞的行为受到氧化物表面的限制,并当化学吸附的氧扩散进体内而在表面贫化时终止作用。固定气体体积, $U-H_2O(v)$ 反应的研究结果表明在 O_2 存在的情况下,氧化反应中 H_2 的产生完全没有了。但当气相中 O_2 的浓度降到一定的值时, H_2 又继续产生了^[28]。

水蒸气吸附在清洁的和预先用 O_2 处理的单晶过渡金属表面上的研究表明 O_2 可以防止 $H_2O(v)$ 在表面上的解离,甚至减慢 $H_2O(v)$ 的吸附^[29,30]。这支持了由 Colmenares 建议的反应机理。这个机理认为当 O 原子扩散进入体内而在表面留下空位时,是 O_2 而不是 H_2O 优先在空位上化学吸附。

Allen 的研究小组认为通过形成缺陷团簇复合物,氧支配着 OH^- 的迁移,从而阻碍了 OH^- 填隙透过氧化层的扩散,即反应减慢了。在反应的初始阶段 O_2 的效应并不显著,直到氧化层形成约大于 3 nm 厚度时,氧才支配 OH^- 透过氧化层的迁移。他们假定氧的存在促进了缺陷复合物的形成,从而使透过氧化层的扩散更慢。这些复合物将对 OH^- 的扩散产生更多的障碍,使反应的速率取决于氧的浓度。但是在实验工作中未能发现 XPS 谱中 U4f 谱高 DE 边的卫星峰结构,而这正是上述缺陷复合物的特征。

OH^- 同 O^- , O^{2-} 一样,透过氧化层扩散进入体内是通过填隙机制完成的。由于 OH^- 的迁移比 O^-/O^{2-} 能量上更适合一些,因此在相同条件下, OH^- 迁移的速度要快一些。因而可以假定一个反应机理,它比上述 Allen 等人提出的要简单。这就是由于氧的存在,可能在氧化层中迁移的通道上产生了“交通堵塞(trafficjam)”。因为 OH^- , O^-/O^{2-} 的扩散借助于填隙机理,则在一定的氧浓度下, OH^- 在与金属反应之前将不得不等待较慢的氧离子迁移以让出通道。当氧浓度较低时, OH^- 的迁移实际上是不受影响的。随着氧浓度的增加,越来越多的水解反应由于较慢的氧离子而暂时受阻。该反应机理与 Colmenares 研究工作上的实验数据是一致的。但是完全受抑制的反应速率似乎独立于氧浓度和 O_2/U 反应过程。当氧浓度足以防止 OH^- 透过氧化层迁移时,受抑制和未受抑制 $U-H_2O(v)$ 反应的速率大幅度下降。上述过程不需要缺陷团簇的形成, H_2 产生量的减少是由于 OH^- 到达金属与氧化物界面上量的减少所引起的。受抑制反应的恒定速率又与干氧气和铀反应速率相近,因而进一步支持了 $U-H_2O(v)$ 反应受抑制的堵塞迁移的假定模式。

Fuller 等^[31]又提出了另一种假设以解释 O_2 对 $U-H_2O(v)$ 反应的抑制。 $U-H_2O(v)$ 反应时在金属与氧化物的界面要产生 H_2 ,由于它扩散进入金属体内并产生氢脆,因而促进了金属进一步的氧化。他们认为 O_2 对 $U-H_2O(v)$ 反应的抑制效应实际上是氧化反应中 H_2 量的减少造成的, H_2 量的减少是因为与氧结合形成了水。但这种反应速率的降低不会是大幅度的,因而该假定机理不能解释实验中观测的反应速率在一定的氧浓度时大幅度下降的事实。

因此,更贴切地说, $U-H_2O(v)$ 反应中,氧的抑制是由于堵塞迁移模式或氧优先化学吸附

模式。在受抑制反应中,用择优化学吸附模式解释 H_2 完全终止产生最合理。研究工作者根据动力学结果提出了铀在潮湿的空气中($U/O_2/H_2O(v)$)反应机理^[32]: (1) O_2 的吸附、解离、扩散和反应均不因 H_2O 的增强而受到影响; (2) 从干空气到湿空气反应速率的加快是由于 H_2O 的贡献; (3) O_2 的吸附减缓了反应速率,可能是 U 表面 H_2O 隔绝了 O_2 ; (4) $H_2O(v)$ 和 O_2 均形成了活泼的扩散形式,可能是 O^{2-} 或 OH^- 。这种动力学模式与 Colmenares 提出的表面结构是一致的,但与他所提出的机理不一样。McGillivray 认为在 $U-O_2-H_2O(v)$ 体系中, O^{2-} 和 OH^- 扩散同时发生,因此反应速率取决于 $U-H_2O$ 和 $U-O_2$ 反应的共同贡献。所以最终的氧化产物 UO_2 中 O 来源是 H_2O 或 O_2 要取决于当时的情况。SIMS 的研究结果支持了这一假定。表 5 列出了目前较为认可的三种反应机理。 $U-H_2O(v)-O_2$ 在氧化反应的动力学研究中大多采用增重法,该装置要求天平灵敏度 0.01 mg,温度、湿度和天平均保持稳定。在湿空气中铀的氧化反应速率分布见表 6。

表 5 $U-H_2O-O_2$ 体系各种氧化机理的结论

机理(I) ^[20,26]	机理(II) ^[22,24,28]	机理(III) ^[32]
$H_2^{18}O + e^- \rightarrow (^{18}OH)^-$ (表面)	反应不考虑 $H_2^{18}O$	$H_2^{18}O + e^- \rightarrow (^{18}OH)^- / (^{18}O)^{2-}$ (表面)
$U^{4+} + 2(^{18}OH)^- \rightarrow U(^{18}O)_2 + 2H^+$	$(^{18}O)_2 + 4e^- \rightarrow 2(^{18}O)^{2-}$ (表面)	$U^{4+} + 2(^{18}OH)^- \rightarrow U(^{18}O)_2 + 2H^+$
$2H^+ + (^{18}O)^{2-} \rightarrow H_2^{18}O$	$U^{4+} + 2(^{18}O)^{2-} \rightarrow U(^{18}O)_2$	$(^{18}O)_2 + 4e^- \rightarrow 2(^{18}O)^{2-}$ (表面)
$(^{18}O)_2$ 不直接反应	氧化产物 $U^{18}O_2$	$U^{4+} + 2(^{18}O)^{2-} \rightarrow U(^{18}O)_2$
氧化产物 $U^{18}O_2$		氧化产物 $U^{18}O_2/U^{18}O_2$

表 6 湿空气中 $U-O_2-H_2O(v)$ 反应的速率分布(计算值)

	100℃	80℃
水蒸气压/kPa	2	1.7
$H_2^{18}O$ 贡献速率/ $mg \cdot (cm^2 \cdot min)^{-1}$	9.1×10^{-5}	2.1×10^{-5}
O_2 贡献速率/ $mg \cdot (cm^2 \cdot min)^{-1}$	2.6×10^{-5}	0.76×10^{-5}
总速率/ $mg \cdot (cm^2 \cdot min)^{-1}$	11.7×10^{-5}	2.8×10^{-5}
^{18}O 含量的计算值/%	77.9	73.2
^{18}O 含量的观测值/%	70~75	65~71

5 结束语

金属铀暴露于空气、 O_2 、 H_2 、 $H_2O(v)$ 、 CO 、 CO_2 等环境中,均要发生表面的氧化反应。由于自然环境中,均有一定的相对湿度,即环境中总有少量的 $H_2O(v)$ 、 O_2 ,因此 U 的氧化是在所难免的。目前对金属铀的表面氧化反应已进行了大量研究,但认识仍不完整和全面,一些混合体系的氧化反应机理和反应动力学也有待于进一步研究。

(1) $U-O_2$ 的表面氧化反应已研究得较为清楚。当金属铀暴露于 O_2 环境中时, O_2 在铀表面化学吸附,并在表面形成一层氧化物,氧化物分布层次为 UO_{2-x} 、 UO_2 和 UO_{2+x} 。

(2) $U-H_2$ 的体氧化反应研究较多,但表面化学研究较少。由于 $H_2O(v)$ 的影响,铀在 H_2 环境中一般首先发生氧化反应,表面产生氧化物 UO_2 ,然后在 UO_2 与 U 之间形成氢化物 UH_3 。但 UH_3 形成的速率与机理有待于进一步研究。

(3) 金属铀在 $H_2O(v)$ 环境中的表面氧化反应已进行了大量的研究。 $H_2O(v)$ 化学解离吸附,金属铀表面形成氧化物 UO_2 或 UO_{2+x} 。当有 O_2 同时存在时, $U-H_2O(v)$ 的反应速率减缓。但 $U-O_2-H_2O(v)$ 反应的机理目前还没有定论。

(4) 金属铀在 CO 、 CO_2 环境中的表面氧化反应研究得不多。 $U-CO/CO_2$ 体系中, $CO \setminus$

CO₂ 化学解离吸附,表面形成氧化物 UO₂ 或 UO_{2+x},C 原子扩散进入体内。目前 U-CO\CO₂ 体系的表面氧化反应机理有待于进一步研究。特别是在 CO,CO₂ 气氛中,U-O₂,U-H₂O(v) 和 U-H₂ 等体系的反应值得认真、深入地研究。

参 考 文 献

- 1 Allen G C, Stevens J C H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1988, 84, 165
- 2 Bloch J, Simca F, Kroup M. *J. Less-Common Met.*, 1984, 103, 163
- 3 Winer K, Colmenares C A, Smith R L. *Surf. Sci.*, 1986, 177, 484
- 4 Allen G C, Tucker P M, Tyler J W. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 224
- 5 Ellis W P. *Surf. Sci.*, 1976, 61, 37
- 6 Gouder T, Colmenares C, Naegele J R, et al. *Surf. Sci.*, 1989, 235, 280
- 7 Allen G C, Tempest P A, Tyler J W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1988, 84, 4049
- 8 Allen G C, Tempest P A, Tyler J W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1987, 83, 925
- 9 Allen G C, Tempest P A, Tyler J W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1988, 84, 4061
- 10 Gouder T, Colmenares C A, Naegele J R, et al. *Surf. Sci.*, 1992, 265, 175
- 11 Ritchie A G. *J. Less-Common Met.*, 1984, 98, 193
- 12 Mclean W, Colmenares C A, Smith R L, et al. *Phys. Rev. B*, 1982, 25, 8
- 13 Colmenares C. *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 2117
- 14 Bloch J, Atzmony U, Dariel M P, et al. *J. Nucl. Mater.*, 1982, 105, 196
- 15 Schultz J C, Colmenares C A, Naegele J R, et al. *Surf. Sci.*, 1988, 198, 301
- 16 Gouder T, Colmenares C A, Naegele J R, et al. *Surf. Sci.*, 1992, 264, 354
- 17 Ellis W P. *Surf. Sci.*, 1981, 109, L567
- 18 Ritchie A G. *J. Nucl. Mater.*, 1981, 102, 170
- 19 Ritchie A G. *J. Nucl. Mater.*, 1984, 120, 143
- 20 Allen G C, Tucker P M, Lewis R A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, 80, 991
- 21 Normes S B, Meisenheimer R G. *Surf. Sci.*, 1979, 88, 191
- 22 Colmenares C A. *Prog. Solid State Chem.*, 1984, 15, 257
- 23 Souder S, Shoemsmith D W, Bailey M G, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 130, 163
- 24 Winer K A. Ph. D. Thesis, Rep. UCRL-53655
- 25 Winer K, Colmenares C A, Smith R L, et al. *Surf. Sci.*, 1987, 183, 67
- 26 M McD. Baker, Less L N, Orman S. *Trans. Farad. Soc.*, 1966, 62, 2525
- 27 Howell R H, Colmenares C, McCreary T. *J. Less-Common Met.*, 1984, 98, 267
- 28 Weirick L J. Sandia Rep. 83-0618 (1984)
- 29 Stuve E M, Jorgensen S W, Madix R J, *Surf. Sci.*, 1984, 146, 179
- 30 Jupille J, Fussy J, Pareja P. *Surf. Sci.*, 1984, 143, L433
- 31 Fuller E L. Jr., Smyrl N R, Condon J B, et al. *J. Nucl. Mater.*, 1984, 120, 174
- 32 MaGillivray G W, Geeson D A, Greenwood R C. *J. Nucl. Mater.*, 1994, 208, 81

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC 01037 RIPCE 0003: 金属铀在各种气体环境中的表面氧化反应/汪小琳等著. —北京: 原子能出版社, 1996. 3

I. 中… I. 汪… III. ①核技术-研究报告-中国②铀-氧化-表面分析 IV. ①TL-24②TL211

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 21441 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 12 千字

1996 年 3 月北京第一版 · 1996 年 3 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.