

金属铀表面氧化动力学的 X 射线衍射研究

张延志, 管卫军, 帅茂兵, 汪小琳, 赖新春, 王勤国

(表面物理和化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘要: 利用 X 射线衍射和 Rietveld 方法研究室温~150 °C 和 300 °C 下金属铀表面氧化, 对氧化过程中试样的表面结构以及氧化动力学进行分析。将试样表面氧化物随时间的变化作定量计算, 绘制出不同温度下金属铀表面的氧化动力学曲线, 对 50~150 °C 范围内的氧化动力学数据进行拟合, 获得不同温度下的氧化反应速率常数, 由此得到大气环境下金属铀表面形成 UO_2 的活化能为 46.0 kJ/mol。在 300 °C 下, 氧化产物 U_3O_8 逐渐在 UO_2 上形成, 其形成过程符合成核生长机理。

关键词: 金属铀; 动力学; X 射线衍射; Rietveld 方法

中图分类号: TB303 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2006)05-0529-05

Dynamics Study on Surface Oxidization of Uranium by X-ray Diffraction

ZHANG Yan-zhi, GUAN Wei-jun, SHUAI Mao-bing, WANG Xiao-lin,
LAI Xin-chun, WANG Qin-guo

(National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry,
P. O. Box 718-35, Mianyang 621907, China)

Abstract: The oxidation of uranium metal was studied by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld method in the range of 25-150 °C and at 300 °C, respectively. The processes of oxidation to UO_2 and U_3O_8 were analyzed by XRD in order to observe the extent of surface oxidation and the oxide structure. The dynamics expression for the formation of UO_2 in the temperature range of 25-150 °C was initially nonlinear, but switched to linear at long reaction time, that is, there exist two stages in the UO_2 growth kinetics: nonlinear portion and linear portion. Using the kinetic data of linear portion the activation energy of oxidation is obtained to be about 46.0 kJ/mol. The U_3O_8 forms gradually on UO_2 layer at 300 °C, which accords with the nucleation-and-growth kinetics mechanism.

Key words: uranium; oxidation kinetics; X-ray diffraction; Rietveld method

金属铀在大气环境中容易被氧化而腐蚀。铀和氧化铀的结构、密度等存在显著差异, 长期

遭到氧化腐蚀的铀部件表面易出现破裂、表面剥落现象。有关金属铀的氧化动力学与热力学

方面的研究报道较多^[1-5],而利用 X 射线衍射(XRD)进行金属氧化动力学研究的文献则鲜有报道。

本工作利用 XRD 和 Rietveld 方法对大气环境中、不同温度下金属铀表面的氧化过程进行研究,进而对金属铀表面的氧化动力学进行分析讨论,并根据动力学数据计算铀的氧化反应活化能。

1 实验

试样为块体金属铀,尺寸为 $\phi 13 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$,主要杂质成分(质量分数, $\mu\text{g/g}$)为: C, 120; N, 86; Fe, 32; Mn, <10; Si, 62; Cu, 29; Al, 50; Ni, <10。

实验前,对试样表面进行如下处理:用金相水磨砂纸逐级抛磨至 $900\#$;在 1:1 的 HNO_3 溶液中浸泡 3~5 min,用蒸馏水冲洗,继用无水乙醇洗去表面的水分,再用滤纸快速拭去试样表面的乙醇。试样经表面处理后立即用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪的高温附件结合小角掠射扫描方式在 50、65、80、100、120、135、150 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行恒温氧化过程原位分析。

在实验过程中,反应室与大气环境相通。X'Pert Pro 型衍射仪的工作条件为: $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线,掠入射角为 0.5° ,步长 0.02° ,每步 1 s,扫描角度最大 2θ 范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。

2 数据处理

利用相关软件对所获取的铀试样 X 射线衍射图谱进行定性分析。分析结果显示:在较低温度下,金属铀表面氧化形成的惟一产物是氟化钙结构的 UO_2 ;在较高温度($300\text{ }^\circ\text{C}$), UO_2 进一步氧化形成 U_3O_8 。这一结果与文献[1]中的结果相一致。

根据 $\alpha\text{-U}$ 、 UO_2 和 U_3O_8 的晶体结构参数,利用 Rietveld 方法对金属铀表面氧化过程的 XRD 数据进行精修。在 Rietveld 全谱拟合过程中,对比例因子、背底参数、零点偏移、点阵参数、峰宽参数、原子坐标、温度因子、取向参数等进行计算,精确修正晶体结构参数,并对粉末衍射谱的峰形进行相应修正。利用 Rietveld 精修获得的比例因子可得到 X 射线入射深度范围内各组分的相对含量。将定量计算结果绘制成

不同温度下试样表面氧化物含量随时间的变化曲线。

图 1 所示为试样在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 860 min 后的 XRD 图谱 Rietveld 精修结果,拟合良好度因子(goodness of fit) $S = (R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2 = 0.94$,其中, R_{exp} 、 R_{wp} 为 Rietveld 精修过程中相应的 R 因子。

从图 1 可以看出,全谱拟合情况良好。

实验中所有温度不同时间下的精修结果与此相似。

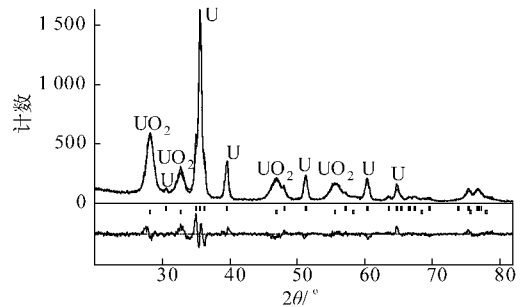


图 1 试样在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 860 min 后的 XRD 图谱 Rietveld 精修结果

Fig. 1 Result of Rietveld refinement of sample after oxidation 860 min at $65\text{ }^\circ\text{C}$

上部为拟合图,其中,点线为测量值,实线为拟合值;

下部为差分图,其中,柱状短线为衍射峰位置,

上为金属铀衍射峰位置,下为 UO_2 衍射峰位置

$R_{\text{wp}}=9.5\%$; $R_{\text{exp}}=9.8\%$

3 结果和讨论

3.1 金属铀表面形成 UO_2 的动力学

图 2 所示为不同温度下试样表面 UO_2 含量随时间的变化曲线,即金属铀表面形成 UO_2 的动力学曲线。

从图 2 可看出,当温度 $t \leq 120\text{ }^\circ\text{C}$ 时,动力学曲线存在明显的转折,显示出整个氧化过程分为两个阶段:初期为非线性增长阶段,氧化速率由扩散控制;后期的线性增长阶段,氧化速率由扩散和表面破裂引起的氧化共同控制。当温度 $t = 135\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,动力学曲线(图 2g, f)已无明显转折,这表明,在此较高温度下,氧化产物的快速形成导致试样表面破裂,氧化反应进入线性增长阶段,后期反应速率的降低归因于部分氧化产物的形成深度超过了射线的测量范围。

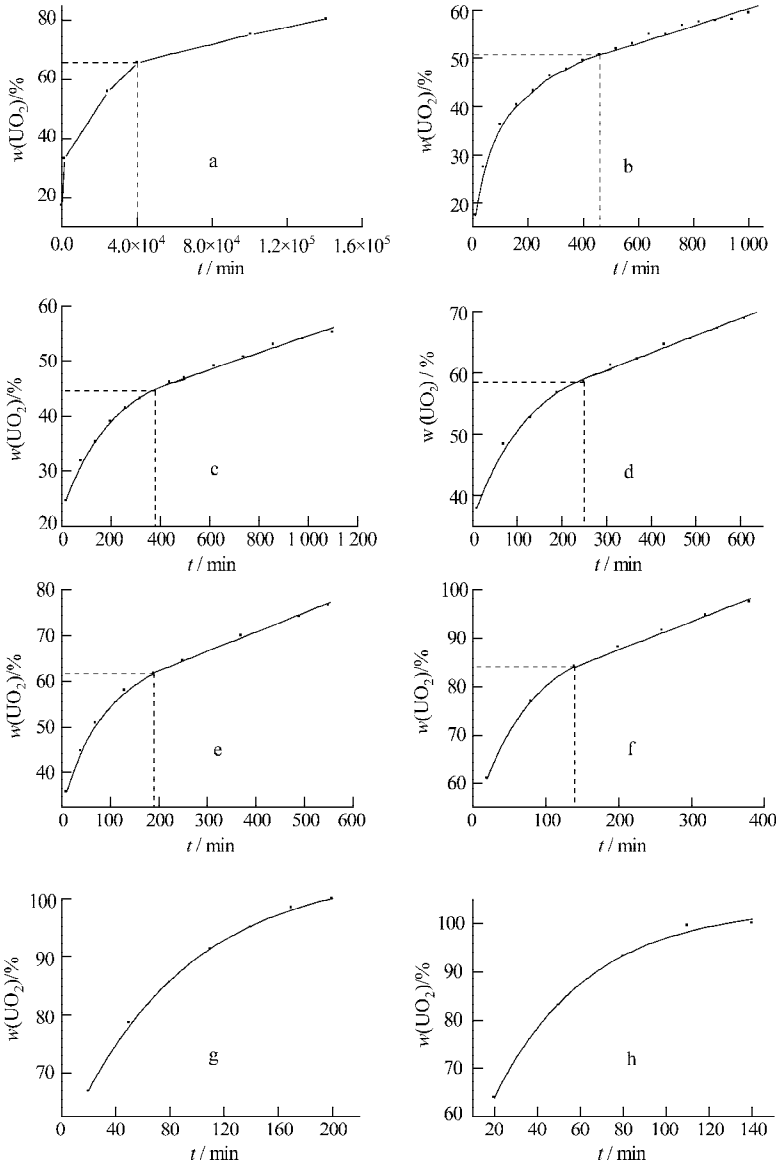


图 2 不同温度下试样表面 UO_2 含量随时间的变化

Fig. 2 Content of UO_2 as function of time at different temperatures

虚线示出曲线的转折点

a—室温; b—50 °C; c—65 °C; d—80 °C; e—100 °C; f—120 °C; g—135 °C; h—150 °C

在以下计算不同温度下的反应速率常数时,当温度高于 100 °C 后,选取 UO_2 相对含量为 60%~90% 范围内的数据进行拟合。

利用 50~150 °C 下的动力学数据对线性阶段的反应速率进行拟合。拟合结果列于表 1。

根据阿累尼乌斯(Arrhenius)公式:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

以 $\ln k$ 对 $10^3/T$ 作图(图 3),对该直线进行拟合,得如下线性拟合关系式:

$$\ln k = 12.2 - 5.530/T$$

线性回归的标准偏差 s 为 $3.72 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ 。

由拟合关系式计算出活化能 E 为 46.0 kJ/mol。

表1 不同温度下试样表面的氧化速率常数

Table1 Rate constant (k) of uranium surface oxidation at different temperatures

反应温度/℃	氧化速率 k/min^{-1}
50	0.011 8
65	0.015 4
80	0.028 6
100	0.043 2
120	0.148
135	0.313
150	0.637

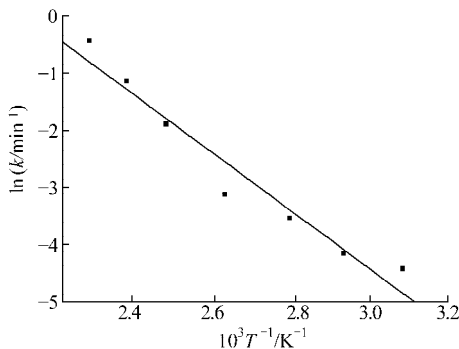


图3 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Arrhenius curve

Hayward 等^[1,2]用热重法获取了金属铀在不同环境中的氧化动力学数据,利用 XRD 对试样氧化结果进行相结构鉴定,最后用阿累尼乌斯公式对氧化速率进行线性拟合,由此计算出片状铀试样在 190~610 ℃ Ar-25%O₂ 气流环境下的活化能为 55.2 kJ/mol,在 200~400 ℃ 水蒸气环境中的活化能为 46.9 kJ/mol。在本实验中,大气环境的相对湿度较高,水气的存在使得活化能的计算值与 Hayward 等的水蒸气中的结果接近。

热重法可对试样整体氧化增重进行测量,XRD 方法只能分析试样表面浅层(金属铀,厚度小于 1 μm)的氧化状况。较高温度下氧化后期的速率并不能反映试样的真实氧化速率,当表面氧化到一定程度后,氧化行为同时存在于试样深层(实验分析深度范围外)。另一方面,表层氧化产物对射线的吸收使得表层下的金属铀的衍射峰相对减弱,计算出的氧化产物含量有所偏高,但随着反应的进行,这种影响逐渐减

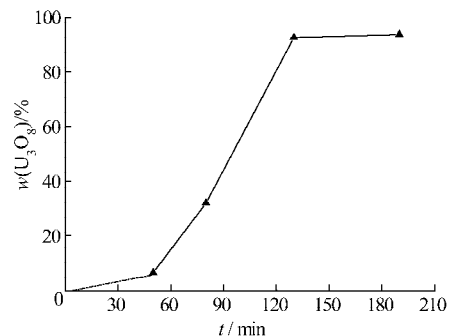
弱,从而导致计算出的氧化速率比真实值偏小。这种效应对第一阶段的反应速率计算有一定影响,对第二阶段的反应速率计算则影响不大。

因此,利用 XRD 对金属铀表层的腐蚀速率和反应活化能进行估算不失为一种便利、有效的方法。

3.2 UO₂ 表面形成 U₃O₈ 的动力学

由于升温速率的影响,温度达到 300 ℃ 前,试样表面已形成一定厚度的 UO₂ 氧化层,在分析深度范围内未观测到金属铀的衍射峰。氟化钙结构的 UO₂ 很快进一步氧化形成正交结构的 U₃O₈。将 300 ℃ 下的动力学曲线反推到反应初始点(图 4),U₃O₈ 的含量随时间呈“S”形增长。与图 2 中的氧化曲线相比,两条动力学曲线存在显著差异。增长曲线的差异来源于二者形成的机理不同,U₃O₈ 的形成过程遵从成核生长机理^[5]。

根据图 4 中的氧化曲线,可将 UO₂ 表面 U₃O₈ 的形成过程分为 3 个阶段:初始反应阶段、快速增长阶段和扩散控制阶段。U₃O₈ 首先在 UO₂ 表面的某些晶面上成核并向四周生长,形成一个“U₃O₈ 岛”,并继续向外扩张,这个过程较为缓慢,为初始反应阶段。当表面因 U₃O₈ 的形成而出现大量破裂时,表面的 U₃O₈ 沿着晶界和微裂缝快速向内部蔓延,呈网状生长,形成一个表面包裹着 U₃O₈ 相的 UO₂ 微粒,由于氧化面积增加,出现了 U₃O₈ 快速增长的第二阶段。最后,当颗粒大部分转化为 U₃O₈ 后,由于氧化面积的减小和氧化层的增厚,氧原子向颗粒内部扩散变得越来越困难,颗粒内部 UO₂ 的进一步氧化变得缓慢,氧化速率转慢。

图4 300 ℃ 下试样表面 U₃O₈ 含量随时间的变化Fig. 4 Content of U₃O₈ as function of time at 300 ℃

4 结论

利用 X 射线衍射结合 Rietveld 方法对室温~300 °C 温度范围内金属铀表面的氧化动力学进行了研究。通过定量计算,绘制出相应的动力学曲线,由 50~150 °C 的动力学数据获得氧化速率,并根据阿累尼乌斯公式计算出反应的活化能。

结果显示,金属铀表面的氧化速率随温度的上升而快速增加, UO_2 在金属铀表面形成的活化能计算值为 $46.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 300 °C 下,在一定厚度的 UO_2 基础上,试样表面进一步氧化形成 U_3O_8 , U_3O_8 在 UO_2 上的增长曲线呈现“S”形。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] HAYWARD P J, EVANS D G, TOYLOR P, et

al. Oxidation of uranium in steam [J]. J Nucl Mater, 1994, 217:82-92.

- [3] McGILLIVRAY G W, GEESON D A, GREENWOOD R C. Studies of the kinetics and mechanism of the oxidation of uranium by dry and moist air: A model for determining the oxidation rate over a wide range of temperatures and water vapour pressures [J]. J Nucl Mater, 1994, 208: 81-97.
- [4] 张延志,汪小琳,管卫军,等. 大气环境中铀表面结构 XRD 研究 [J]. 原子能科学技术, 2003, 37 (4):353-357.
ZHANG Yanzhi, WANG Xiaolin, GUAN Weijun, et al. Study on surface of structure of uranium under atmosphere using X-ray diffraction [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2003, 37(4): 353-357(in Chinese).
- [5] McEACHERN R J, CHOI J W, Kolář M, et al. Determination of the activation energy for the formation of U_3O_8 on UO_2 [J]. J Nucl Mater, 1997, 249:58-69.

用于快速反应堆的燃料棒

【公开日】2006.05.03

【分类号】G21C3/07

【公开号】CN1767076

【申请号】CN200410086844.9

【申请日】2004.10.28

【申请人】俄罗斯机器制造厂无限股份公司

【文摘】本发明涉及核技术,具体涉及用于具有比如钠的液态金属冷却剂的快速反应堆的燃料棒设计。快速反应堆燃料棒由具有核燃料的圆柱覆层构成。该圆柱的外部覆层直径为 $5.9 \sim 7.5 \text{ mm}$,覆层壁厚度为 $0.25 \sim 0.55 \text{ mm}$,且覆层由具有下列成分的钢制成,质量百分比:碳, $0.05 \sim 0.08$;硅, $0.3 \sim 0.6$;锰, $1.0 \sim 2.0$;硫,不超过 0.012 ;磷,不超过 0.02 ;铬, $15.5 \sim 17.0$;镍, $14.0 \sim 15.5$;钼, $1.9 \sim 2.5$;钛, $0.2 \sim 0.5$;钒, $0.1 \sim 0.3$;硼, $0.002 \sim 0.005$;氮,不超过 0.02 ;钴,不超过 0.02 ;铝,不超过 0.1 ;镁, $0.0001 \sim 0.005$;钙, $0.0005 \sim 0.005$;其余的为铁。其中,钛对碳的含量比率至少为 4。外部覆层直径为 $(6.0 \pm 0.02) \text{ mm}$,且覆层的壁厚度为 $(0.3 \pm 0.1) \text{ mm}$ 。

摘自中国原子能科学研究院《核科技信息》