

金属铀在典型环境气氛中的腐蚀动力学与机制研究现状

陈广, 丁茜, 张广丰, 李海波, 李贇

(表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908)

摘要: 金属铀是一种重要的战略核材料, 在能源系统和国防工业中广泛应用。然而, 金属铀在使役中极易被环境气氛快速腐蚀, 不仅会产生放射性腐蚀产物还会对使用性能和寿命带来严重威胁。虽然金属铀的腐蚀相关研究已持续开展数十年, 但由于金属铀具有放射性、腐蚀速率快、腐蚀产物种类多等原因, 导致目前对金属铀的腐蚀行为认识还不够清楚。本文基于金属铀在氧气、水汽和含氧水汽中的腐蚀行为的相关研究, 简介了金属铀的典型腐蚀产物, 从腐蚀动力学模型、腐蚀速率方程和活化能方面梳理了金属铀的腐蚀动力学研究现状, 从腐蚀介质的解离扩散、以及关键中间腐蚀产物演化等方面综述了金属铀的腐蚀机制研究进展, 总结了目前较为清晰和统一的认识, 指出了当前该研究领域仍存在争议性问题, 展望了未来的主要研究方向, 为金属铀的腐蚀评估、寿命预测和腐蚀防护提供研究基础。

关键词: 金属铀; 典型环境气氛; 腐蚀动力学; 腐蚀机制

中图分类号: TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3553-16

金属铀是一种重要的战略资源, 由于其具有非常高的密度、良好的力学性能及可(易)裂变等特性, 常常作为结构件和功能件的原材料, 广泛应用于能源系统和国防工业^[1-2]。然而, 金属铀具有独特的5f电子构型, 其化学性质十分活泼, 几乎能与所有的非金属元素(惰性气体除外)发生反应^[3-4]。即使在真空环境中也会在短时间内被容器中少量的残余水汽腐蚀^[5], 这导致金属铀的腐蚀难以防护。金属铀一旦发生腐蚀则有可能影响其化学性质和核反应性质, 并最终影响使役性能和寿命; 另一方面, 金属的腐蚀不仅会产生放射性粉末, 还可能产生易燃的 UH_3 和易爆的 H_2 , 对人体健康和设备安全造成威胁^[6]。因此, 研究金属铀在使役环境气氛中的腐蚀行为具有重要意义。

自19世纪中期开始, 金属铀的腐蚀问题受到了各核大国的重点持续关注^[7], 投入的资金和人才逐年增加^[8]。但由于铀的腐蚀行为不同于常规金属, 腐蚀反应速度较快、腐蚀产物种类多, 同时金属铀本身具有放射性, 实验条件苛刻, 导致在金属铀的腐蚀动力学规律和腐蚀反应机制方面的认识还不够清楚^[9-10]。为

此, 近年来科研人员逐步将二次离子质谱(SIMS)、热脱吸附谱(TDS)、激光诱导击穿光谱(LIBS)^[11-12]和Raman光谱^[13]等新方法用于金属铀的腐蚀产物表征, 更加深入地研究了金属铀的腐蚀机制。而在金属铀的腐蚀动力学方面, 传统的研究手段主要有利用热重分析法进行原位增重测量^[14-16]和测量密闭系统中气氛含量的变化^[17-19], 但这2种方法都存在一定的局限性, 热重法难以检测腐蚀初期微小质量的变化, 气氛法不能获得准确的腐蚀层厚度。近年来, 研究人员采用干涉仪、椭偏仪^[20]、聚焦离子束(FIB)、SIMS^[21]、X射线衍射和反射光谱^[22-23]等新技术用于金属铀的腐蚀层厚度测量, 研究了不同温度和不同腐蚀气氛下的腐蚀动力学。通过新方法和新思路, 研究人员在金属铀的腐蚀动力学和腐蚀机制方面不断取得了新的进展, 但目前对这些内容还缺乏系统的综述性工作。

其中, 氧气、水汽和含氧水汽是金属铀在环境气氛中的典型腐蚀介质, 不同的腐蚀气氛的腐蚀行为差异较大^[23]。为此, 本文针对金属铀在氧气、水汽和含氧水汽3种典型环境气氛中的腐蚀行为, 简介了金属铀的典型腐蚀产物, 从腐蚀速率方程、活化能和动力

收稿日期: 2023-12-09

基金项目: 中国工程物理研究院基金(YZJJZQ2022012, YZJJZL2023106); 国家自然科学基金(22073084)

作者简介: 陈广, 男, 1993年生, 博士, 助理研究员, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908, 电话: 0816-3626213, E-mail: scuchenkevin@163.com

学模型等方面梳理了金属铀的腐蚀动力学研究现状；从腐蚀介质吸附解离、扩散以及关键中间腐蚀产物等方面综述了腐蚀机制研究现状，总结了目前较为清晰和统一的认识，指出了当前该研究领域仍存在的争议性问题，并在此基础上展望了未来主要研究方向和发展趋势，以期为金属铀的腐蚀评估、寿命预测和腐蚀防护提供研究基础。

1 金属铀的典型腐蚀产物

金属铀在氧气、水汽和含氧水汽中均主要发生氧化腐蚀，腐蚀产物主要由多种氧化物组成。根据图 1 中的铀-氧相图可知^[24]，热力学上稳定的铀氧化物主要有 UO_2 、 U_4O_9 、 U_3O_8 、和 UO_3 。金属铀及上述氧化物的晶体学数据如表 1 所示^[25-29]。

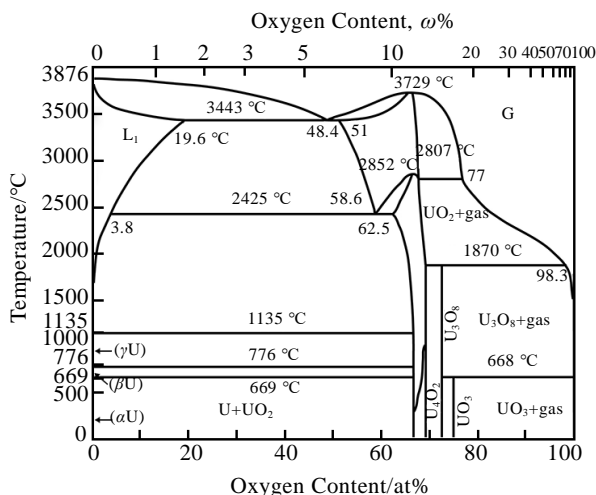


图 1 U-O 二元相图

Fig.1 Phase diagram of U-O^[24]

表 1 铀及铀氧化物的晶体学参数和性质

Table 1 Crystallographic parameters and properties of uranium and uranium oxides^[25-29]

Phase	x	Crystal structure	Lattice parameter/ ×0.1 nm			Density /g·cm ⁻³
			a	b	c	
α -U	n/a	Orthorhombic	2.85	5.87	4.96	19.07 (25 °C)
γ -U	n/a	Tetragonal	10.76		5.66	18.17 (662 °C)
β -U	n/a	bcc	3.52			17.94 (772 °C)
UO_2 ^[26]	0	fcc	5.47	5.47	5.47	10.96
U_4O_9 ^[27]	0.25	fcc	21.76	21.76	21.76	11.16
α - U_3O_8 ^[28]	0.67	Orthorhombic	6.70	11.96	4.14	8.34
γ - UO_3 ^[29]	1	Orthorhombic	13.01	15.48	7.50	7.75

UO_2 是一种最为常见的铀腐蚀产物，具有面心立方结构，能够在室温下长期稳定存在。一定条件下，氧原子会进入 UO_2 的晶格中的间隙空位，形成多种超化学计量比的铀氧化物 (UO_{2+x})。当晶格中的 U 和 O 原子比达到 1:2.245 时将转变为 U_4O_9 ，其晶体结构仍属于面心立方，但由于晶格中存在长程有序排列的氧缺陷，导致晶格常数增长至 2.18 nm (几乎是 UO_2 的 4 倍)^[30]，且空间群对称性从 $Fm\bar{3}m$ 降低到 $I\bar{4}3d$ 。

U_3O_8 也是一种金属铀的腐蚀产物，其主要的形成路径行为： $UO_2 \xrightarrow{100-250\text{ °C}} UO_{2.34\pm 0.03} \xrightarrow{>250\text{ °C}} U_3O_8$ ^[31]。 UO_2 转变为 U_3O_8 的过程中，密度进一步降低 ($11.16\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \rightarrow 8.34\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)，同时体积也膨胀了 36%^[32]。 U_3O_8 的晶体结构属于正方晶系且存在多种晶型^[33]，其中 α - U_3O_8 和 γ - U_3O_8 2 种能在室温下稳定存在^[34]。

在腐蚀过程中， U_3O_8 还可能进一步被氧化成 UO_3 ，其具有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、 η 和非晶态 8 种晶型，其中 γ - UO_3 最为稳定^[35]。通过调整制备工艺可获得所需晶型的 UO_3 ，比如，通过在真空环境下加热硝酸铀可获得非晶态的 UO_3 ，继续在 450~517 °C 之间加热可得到 α - UO_3 ^[36]。另一方面， α -、 β -、 γ -、 δ -和 ϵ - UO_3 在 597~677 °C 的温度下会分解生成 U_3O_8 ^[9]。

除了氧化腐蚀产物，金属铀在水汽或含氧水汽气氛中还可能会产生中间产物 UH_3 ^[37-40]。 UH_3 具有 α - UH_3 和 β - UH_3 2 种同素异形体，它们的晶体结构分别如图 2a 和 2b 所示^[41]。 α - UH_3 的密度为 $11.12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，晶格常数为 0.416 nm； β - UH_3 的密度为 $10.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，晶格常数为 0.6645 nm。Mulford 等人^[42]通过 X 射线衍射测量发现 α - UH_3 向 β - UH_3 转变的相变温度处于 100~250 °C 之间，因此金属铀在常温下腐蚀的中间产物主要是 α - UH_3 ^[43]。研究表明^[44]， α - UH_3 易在氧化膜和基体界面处形核长大，并极易转变为 U_3O_8 。

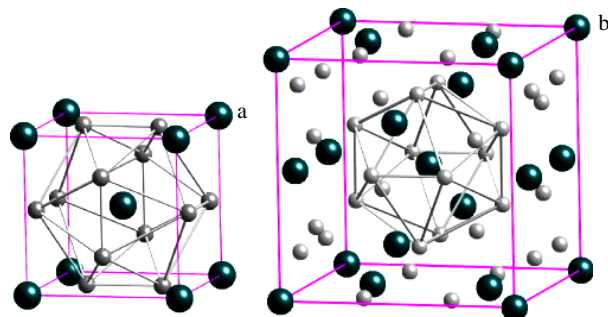


图 2 UH_3 的晶体结构

Fig.2 Crystal structures of UH_3 (U atoms in dark green, H atoms in gray)^[41]: (a) α - UH_3 and (b) β - UH_3

2 金属铀在干燥氧气中的腐蚀

2.1 金属铀在干燥氧气中的腐蚀动力学

早期，研究人员认为金属铀在干燥空气中的腐蚀动力学主要包含 2 个阶段：抛物线阶段和线性阶段^[45]。同样地，近期研究人员利用原位 XRD 监测氧化膜厚度也获得了类似的氧化动力学^[46]。金属铀表面氧化膜的厚度与其衍射峰的强度具有一定关系，其原理如下所示：

$$X = -\ln \frac{I_t}{I_0} \cdot \frac{\sin \theta}{2\mu} \quad (1)$$

式中， X 为氧化层厚度， I_t 为氧化时的金属峰值强度， I_0 为氧化前的峰值强度， θ 为衍射角， μ 为氧化物辐射的衰减系数 ($\mu=2761 \text{ cm}^{-1}$)。如图 3a 所示，在同一温度下，金属铀表面的氧化膜随着氧化时间的增加而增厚，并在初期遵循抛物线规律，当氧化膜厚度达到 250 nm 时，氧化膜厚度随时间的增长转变为线性规律。利用阿伦尼乌斯公式计算出抛物线和线性阶段的活化能分别为 73 和 80 kJ·mol⁻¹ (图 3b)。

然而，上述单一的研究手段难以实现从初始阶段到最终阶段的全过程腐蚀动力学监测。为此，中物院 Wang 等^[47]人为了获得了金属铀在全阶段的氧化动力学数据，提出了气氛消耗法和反射光谱联用的方法。如图 4a 和 4b 所示，铀的全阶段氧化动力学曲线可以

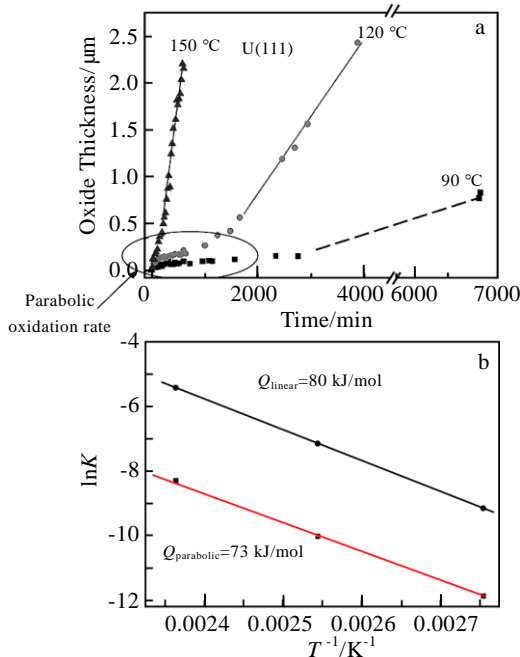


图 3 原位 XRD 研究金属铀在干燥空气中的腐蚀动力学

Fig.3 Uranium oxidation kinetics monitored by in-situ X-ray diffraction^[46]: (a) oxidation kinetics of U(111) plane at the denoted temperatures and (b) Arrhenius plots of the parabolic and linear oxidation rates

细分为 4 个阶段，分别是抛物线阶段、过渡阶段、线性阶段和衰减阶段。氧化膜先遵循抛物线缓慢增长，当氧化膜增长至约 150 nm 时，氧化动力学曲线进入过渡阶段。当氧化膜厚度超过 600 nm 时进入线性阶段，如果氧气充足则一直持续线性增长。但如果氧气分压低于临界值 (腐蚀温度在 150、135、120 和 105 °C 时，氧分压临界值依次为 2400、2000、1800 和 1400 Pa)，氧化速率会降低，反应进入衰减阶段。在初始阶段、过渡阶段和线性阶段的 O₂ 压力较高，此时在氧化层表面的氧分子/离子为饱和吸附，腐蚀速度与氧气压力几乎无关，相应的腐蚀动力学模型、氧化速率函数和活化能列于表 2。而在减缓阶段，容器内 O₂ 压力低于临界值，根据 Langmuir 吸附定律，表面氧离子浓度与 O₂ 压力平方根 ($P_{O_2}^{0.5}$) 成正比，则腐蚀速率 k 与 O₂ 压力的关系可表示为：

$$k = a\sqrt{P_{O_2}} \quad (2)$$

室温下金属铀氧化的初始阶段能够持续数月或者数年，为此研究初始阶段的动力学更加符合实际应用。1952 年 Cubicciotti^[48]报道了金属铀在 90~165 °C 氧化初始阶段的扩散激活能为 83.68 kJ·mol⁻¹。Ritchie^[49]则综述了 1981 年前公开的实验数据，获得了金属铀在 40~300 °C 氧化时抛物线阶段的活化能为 76.57 kJ·mol⁻¹。而 Lin 等人^[50]通过光谱椭偏仪测量氧化膜厚度，获得了金属铀在 45~95 °C 下氧化膜抛物线增长的活化能为 73.7 kJ·mol⁻¹。近期，Li 等人^[51]利用加速实验 (高温) 并通过原位反射光谱测量氧化膜厚度，得到了金

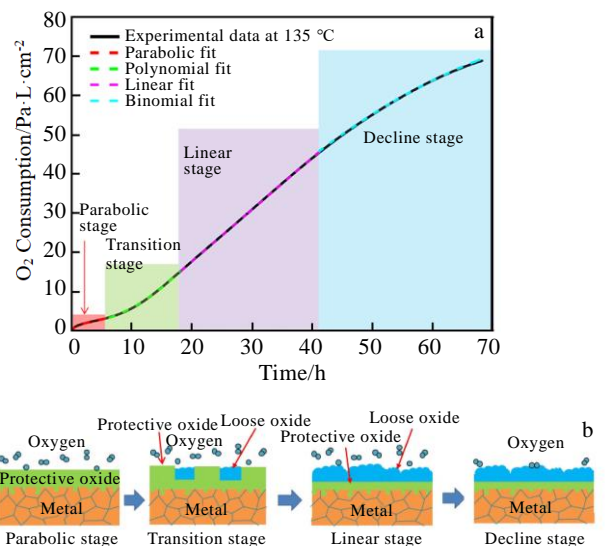


图 4 金属铀在 O₂ 环境中的阶段性氧化过程

Fig.4 Oxidative kinetics of uranium at different stages^[47]: (a) oxygen consumption in the U-O₂ reaction at 135 °C, and (b) schematic diagram of oxidative process of uranium by stages

表 2 不同氧化阶段的动力学模型、氧化速率和活化能

Table 2 Kinetic models, oxidation rates and activation energies for different oxidation stages^[47]

Oxidation	Kinetic model	Oxidation rate	Activation energy/kJ·mol ⁻¹
Parabolic	$Y^2=2k_p t$	$k_p = 5.01 \times 10^9 e^{-\frac{76.14}{RT}}$	76.14
Transition	$Y=(k_t t)^2$	$k_t = 5.10 \times 10^8 e^{-\frac{73.80}{RT}}$	73.80
Linear	$Y=k_l t$	$k_l = 1.15 \times 10^9 e^{-\frac{70.13}{RT}}$	70.13

属铀与氧气反应在抛物线阶段的活化能为 90.95 kJ·mol⁻¹，这与下文中氧离子在超纯二氧化铀中扩散的活化能 (96±8 kJ·mol⁻¹) 基本一致。上述报道中的动力学速率方程及相应的活化能汇总在表 3 中。但是，由于实验条件、样品状态、检测方法等原因使得各自在抛物线阶段的腐蚀速率方程及活化能数据分散性较大 (73.7~90.95 kJ·mol⁻¹)。

除了上述典型的阶段式模型，Gharagozloo 等人^[52]认为理论驱动模型更适合用来描述金属铀的氧化动力学，即氧离子和金属铀之间的静电势梯度驱使氧离子扩散通过氧化膜。利用该模型获得了全过程氧化速率 (k) 方程，如公式 (3) 所示，其活化能为 119 kJ·mol⁻¹。Gharagozloo 通过实验验证发现，该模型在 20~200 °C 且氧化膜厚度小于 300 nm 时具有较好的一致性。

$$k = \frac{0.642}{T} e^{-\frac{14338}{T}} \quad (3)$$

2.2 金属铀在干燥氧气中的腐蚀机制

金属铀在干燥氧气中的腐蚀主要包含以下几个过

表 3 金属铀在干燥氧气中腐蚀的典型速率方程 (抛物线阶段)

Table 3 Typical rate equations for uranium corrosion in dry oxygen (parabolic stage)

Rate equation	Condition	Activation	
		energy/ kJ·mol ⁻¹	Ref.
$\ln k = 19.20 - \frac{83680}{T}$	90–165 °C	83.68	Cubicciotti 1952 ^[48]
$\ln k = 20.35 - \frac{76570}{T}$	40–300 °C	76.57	Ritchie 1981 ^[49]
$2\ln k = 29.59 - \frac{8860}{T}$	45–95 °C	73.70	Lin <i>et al.</i> 2008 ^[50]
$\ln k = 18.12 - \frac{10939}{T}$	65–127 °C	90.95	Li <i>et al.</i> 2020 ^[51]

程^[53-54]：分别是物理/化学吸附解离、氧化介质扩散和基体氧化。首先，金属铀和氧元素发生物理/化学吸附，有证据表明无规则运动的氧气分子与金属铀表面碰撞并被物理吸附，随后变成化学吸附状态，该过程即使在 -183 °C 的低温下也会快速发生，吸附的氧分子在金属铀表面被电离： $U \rightarrow U^{4+} + 4e^-$ ； $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ 。在扩散阶段，电离产生的 O²⁻ 缓慢向金属铀内部扩散，研究表明氧化介质能渗透进入金属铀表面 1~4 nm 的深度。且金属铀表面在该阶段积累的氧化介质含量与温度和压力成正比。在氧化阶段，当表层累积的氧化介质到达一定含量时，与金属铀发生氧化反应。氧化产物先呈岛状分布，随着继续发生氧化反应，形成连续致密的氧化膜。

2.2.1 O₂ 在金属铀表面的吸附解离机制

由于吸附和解离过程发生较快，难以通过实验获得直接的物理证据，目前主要通过模拟计算进行相关研究^[55]。理论研究表明^[56]，当 O₂ 分子靠近金属铀表面时，其会被距离最近的铀原子吸引并发生相互作用，同时会影响邻近的铀原子，从而在金属铀表面形成 1 个带正电荷的电场，迫使表面的其他原子向电场移动，从而导致金属铀表面结构的变化。不论 O₂ 分子在金属铀表面的初始吸附位置和取向如何，O₂ 的 2p 轨道与铀的 5f 和 6d 能带发生强烈作用，使分子键削弱，最终导致了氧气分子的解离^[57]。O₂ 分子在金属铀表面呈强解离化学吸附，解离化学吸附能约为 9.5 eV。Nie 等人^[58]在研究 O₂ 在铀表面的作用机制时也得出类似的结论，指出 O₂ 的解离是自发的，没有反应能垒。解离的 O 原子与铀原子的结合方式主要为离子键，同时伴随微弱的 U 5f/6d-O 2p 轨道杂化形成的共价键。

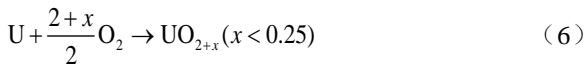
2.2.2 O₂ 在金属铀表面的扩散与氧化机制

当金属铀表面具有一定厚度的氧化膜时，若要继续发生氧化，则需要 O 元素扩散穿透氧化膜才能与基体结合。因此，O 元素在氧化膜 (UO₂/UO_{2+x}) 中的扩散速率将决定金属铀的氧化速率。氧在 UO_{2+x} 中的扩散动力学研究表明，O 的扩散速率对 UO_{2+x} 中 x 的值并不敏感^[59]。在 500~1400 °C 范围内，O 在金属铀氧化膜的扩散速率几乎一致，在 727 °C 时扩散速率值约为 1.5×10⁻⁷ cm²·s⁻¹，扩散激活能约为 96±8 kJ·mol⁻¹。氧元素在超纯氧化铀中的扩散速率方程如公式(3)所示^[60]。

$$D_o = 1.5 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{1157-11570}{T}\right)} \quad (4)$$

初始阶段形成的氧化膜结构致密，氧离子的扩散速率与氧化膜的厚度成反比^[61]，氧化膜生长速率遵循抛物线规律。通常，铀氧腐蚀产物的 O/U 比为 2.09，

多余的氧迁移扩散进入 UO_2 的晶格中，促使空位和位错等缺陷增多^[62]。缺陷将使 O 元素的扩散更加容易，从而导致了过渡阶段的产生。由于氧化膜与基体之间的密度差异较大，氧化膜的生长会产生内应力，当氧化膜厚度增长至 150~300 nm 时内应力将达到临界值 (1.93 GPa)^[63]，此时氧化膜开始逐渐破裂剥落^[64]。当氧化层缺陷增多且变得疏松时，氧化过程进入线性阶段。在此阶段，氧化膜的剥落和生长处于动态平衡，内层保护性氧化膜厚度相对固定。当容器内氧气压力低于临界值时，由线性阶段进入减缓阶段，吸附-解离的氧离子浓度下降，导致氧化速率开始逐渐降低^[65]。



由公式 (5) 可知，金属铀与干燥氧气的反应产物主要为稳定的 UO_2 ，但是在一定条件下还可能出现 U_3O_8 或 U_4O_9 等 (式 (6))。仲敬荣等人^[66]发现不同温度下形成的氧化膜具有不同的物相，金属铀在温度小于 200 °C 时氧化主要形成 UO_2 ，当温度进一步升高 (200 °C 以上)， UO_2 逐渐向 U_3O_8 转变。此外，中物院 Wang 等^[47]人员还发现，即使在较低温度下腐蚀 (120 °C)，氧化膜的物相也并不是单一的 UO_2 。如图 5 所示，当氧化膜厚度小于 400 nm 时，氧化膜表面一定厚度的 UO_2 转变成 UO_{2+x} ($x < 0.2$)；当氧化膜厚度大于 700 nm 时，部分 UO_{2+x} 将被进一步氧化为 U_4O_9 。

3 金属铀在水汽中的腐蚀

3.1 金属铀在水汽中的腐蚀动力学

金属铀在水汽中的腐蚀速率更快，约是干燥空气中的 5000 倍^[67]。20 世纪 60 年代，Kondo 等人^[68]通过测量腐蚀产物 H_2 的生成速率，将金属铀在水汽中的腐蚀动力学行为分为 3 个阶段 (图 6a)，分别是对数阶段、指数阶段和线性阶段。其中，线性阶段的活化能为 29.30~50.23 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。之后，熊必涛等人^[69]利用热重法获得了金属铀在水汽中的腐蚀动力学 (图 6b)，其由抛物线阶段和线性阶段组成，线性阶段的活化能

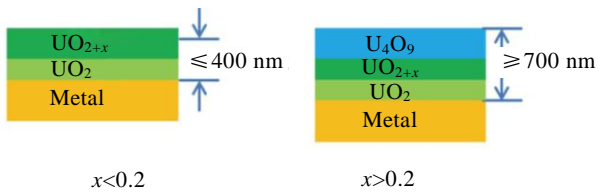


图 5 金属铀不同厚度氧化膜的物相组成与分布

Fig.5 Physical composition and distribution of uranium metal oxide films with different thicknesses^[47]

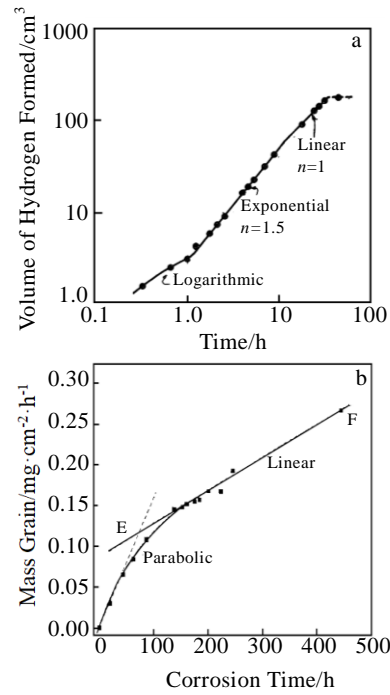


图 6 金属铀在水汽中的腐蚀动力学行为

Fig.6 Corrosion kinetics of uranium metal in water vapor: (a) logarithmic function of corrosion products vs corrosion time^[68]; (b) corrosion mass gain vs time^[69]

约为 42.90 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。目前普遍认为，金属铀在水汽中的腐蚀过程由初期短暂的抛物线阶段和后期的线性阶段组成。其中，抛物线阶段的动力学数据相对缺乏，文献报道主要集中在线性阶段。

金属铀在水汽中的腐蚀速率主要与水汽压力和温度有关。如图 7a 所示，在 100 °C 时水汽压力 ($\ln P$) 与腐蚀速率 ($\ln k$) 之间呈正相关，且 $\ln k$ 与 $\ln P$ 的比值约为 0.5，由此可得反应速率 k 与水汽压力 $P^{0.5}$ 呈正比^[15,19,70]。而当水汽压力不变时，金属铀的腐蚀速率与温度呈正相关。如图 7b 所示，Banos 等人^[37]汇总了金属铀在不同温度的水汽中的腐蚀速率，并使用阿伦尼乌斯公式获得了 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的关系如式 (7)：

$$\ln k = 11.99 - \frac{5396.8}{T} \quad (7)$$

然而，由于实验条件、计算/测量方法的差异，各研究者获得的水汽温度与腐蚀速率的关系式也不同。如图 8 所示，Ritchie^[49]在 1984 年综述了金属铀在水汽中的腐蚀速率，其认为 Grimes 和 Morris 报告中的氧化速率是通过干涉法测量的，具有较大差异。为此，Ritchie 利用铀与二氧化铀的折射率，重新计算了 Grimes 和 Morris 报告中铀与水汽的腐蚀速率^[71]。然而，Hilton 等人^[72]又对 Ritchie 报道的所有数据进行了回归分析，获得了新的表达式 (图 8 蓝色虚线)。其他

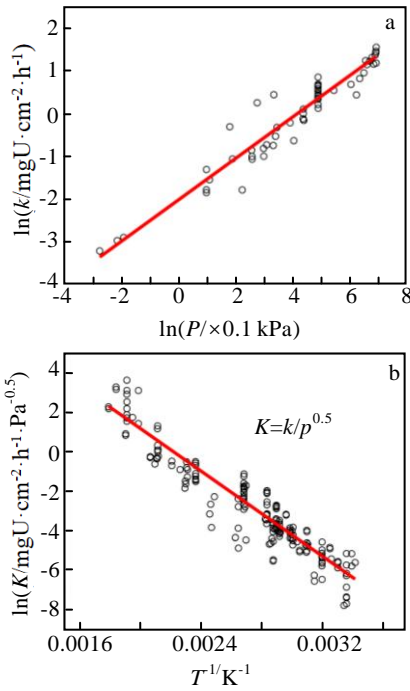


图 7 金属铀在水汽中的腐蚀速率与压力和温度的关系

Fig.7 Corrosion rate of uranium metal in water vapor as a function of pressure ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) (a) and temperature ($T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \leq 101.325\text{ kPa}$) (b) [37]

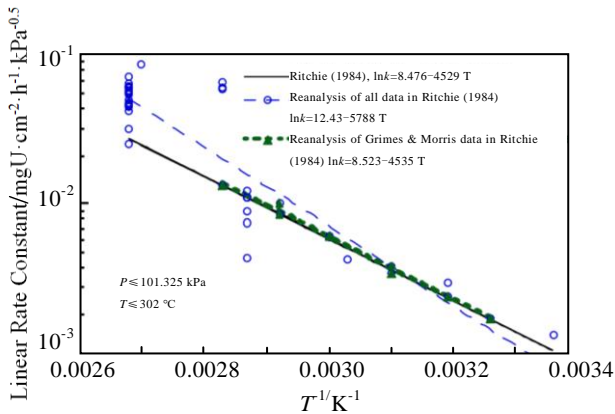


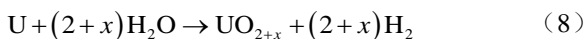
图 8 金属铀在水汽中腐蚀速率与温度之间的阿伦尼乌斯表达式

Fig.8 Summary of Arrhenius expressions derived for uranium corrosion in water vapor [49]

金属铀在水汽中的腐蚀速率关系式列于表 4 中 [37,71-84]，活化能主要分布于 $37.7\sim 70.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的范围内。

3.2 金属铀在水汽中的腐蚀机制

金属铀在水汽环境中，表面迅速氧化形成超化学计量比的 UO_{2+x} 并释放出 H_2 ：



随后，氧化膜在较短时间内逐渐开裂剥落，呈疏松多孔的片状。因此，生成的 H_2 还会进一步与金属铀

表 4 铀在水汽中的腐蚀速率方程

Table 4 Reaction rate expressions of uranium corroded in water vapor

Rate equation	Condition	Activation energy/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
$\ln k = 11.99 - \frac{5396.8}{T}$	$T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \leq 101.325\text{ kPa}$	44.9	Banos 2019 [37]
$\ln k = 10.48 - \frac{4534}{T}$	$T: 20\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \leq 101.325\text{ kPa}$	37.7	Ritchie 1984 [71]
$\ln k = 13.79 - \frac{5605}{T}$	$T: 20\text{--}302\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \leq 101.325\text{ kPa}$	46.6	Hilton 2000 [72]
$\ln k = 1064 - \frac{7725}{T}$	$T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P < 101.325\text{ kPa}$	64.2	Colmenares 1984 [73], Haschke 1998 [74]
$\ln k = 8.33 - \frac{6860}{T}$	$T: 100\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 101.325\text{ kPa}$	57.0	Haschke 1998 [74], Huddle 1953 [75]
$\ln k = 15.52 - \frac{6675}{T}$	$T: 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$	55.5	Pearce and Kay 1987 [76]
$\ln k = 11.98 - \frac{4943}{T}$	$T: 20\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$	41.1	Pearce 1989 [77]
$\ln k = 13.40 - \frac{5473}{T}$	$T: 20\text{--}295\text{ }^{\circ}\text{C}$	45.5	Trimble 1998 [78]
$\ln k = 13.54 - \frac{5508.8}{T}$	$T: 20\text{--}302\text{ }^{\circ}\text{C}$	45.8	Abrefah & Sell 1999 [79]
$\ln k = 9.00 - \frac{5550.2}{T}$	$T \geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \leq 101.325\text{ kPa}$	46.1	Hopkinson 1956 [80]
$\ln k = 4.29 - \frac{6574.7}{T}$	$T \geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 344.7\text{ kPa}$	54.7	Lemmon 1957 [81]
$\ln k = 23.0 - \frac{8458.5}{T}$	$T: 20.6\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$	70.3	Waber 1958 [82]
$\ln k = 22.6 - \frac{8282.6}{T}$	$T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	68.9	Trimble 1998 [83]
$\ln k = 3.61 - \frac{6981}{T}$	$T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	58.0	Hayward 1994 [84]
$\ln k = 0.307 - \frac{5644}{T}$	$T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$	46.9	Hayward 1994 [84]

反应并产生易自燃的 UH_3 [85]：



铀与水汽反应的微观过程仍可分为吸附解离、扩散和体相反应。但是，由于金属铀与水汽反应的过程更快、体系更为复杂，目前研究者在吸附解离、扩散介质和中间腐蚀产物的认识方面仍存在一些争议。

3.2.1 水汽在金属铀表面的吸附解离机制

Fuller^[86]认为，水汽会快速与金属铀表面发生吸附并覆盖整个表面，吸附速率与表面水汽的浓度成正比。近期，Shamir 等^[87]通过利用直接反冲散射谱（DRS）对水汽在金属铀表面的吸附行为进行研究，获得了较为明确的吸附解离过程并根据散射数据建立了阴影模型（如图 9 所示）： H_2O 分子在金属铀表面的吸附遵循 Langmuir 化学吸附机制^[88]， H_2O 在金属铀表面以完全解离状态为主（ $H_2O \rightarrow O^{2-} + 2H^+$ ），而当金属铀表面的氧化膜覆盖率超过 60% 时，吸附的 H_2O 分子在其表面仅发生部分解离（ $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ ）。但是，当金属铀表面的氧化物形成含有大量 O 空位缺陷的 UO_{2-x} 时，处于缺陷附近的 OH^- 可能会进一步解离。因此，根据金属铀表面的氧化物状态，吸附的 H_2O 分子可能发生完全解离或者部分解离现象。

理论研究表明^[89]，化学吸附的 H_2O 通过共价键与金属铀结合，吸附能只有 0.41~0.52 eV，比金属铀与 CO 或 CO_2 分子的结合能力要弱。吸附在铀表面的 H_2O 会自发解离为 $H^+ + OH^-$ 或者 $O^{2-} + H^+ + H^+$ 。部分解离吸附构型和全解离吸附构型的吸附能要明显高于分子吸附。通过对比吸附能总结发现，完全解离吸附是热力学上最稳定的状态，其次为部分解离吸附，然后才是分子形式的化学吸附。电子结构分析也表明，金属铀与解离生成的原子或分子的结合强度明显大于金属铀和 H_2O 的结合强度。

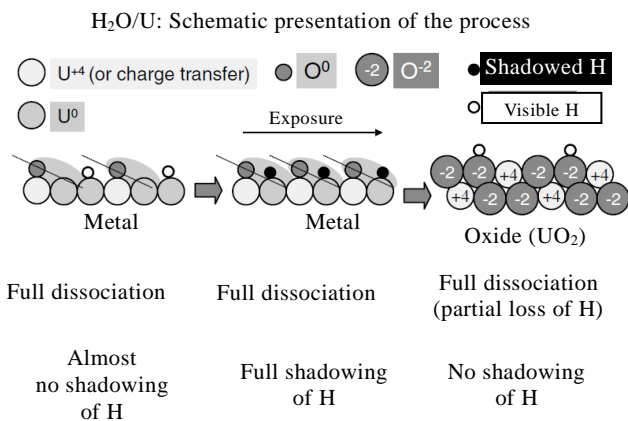
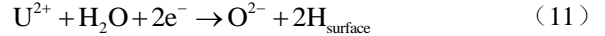


图 9 H_2O 在金属铀和氧化铀表面上的解离和化学吸附过程示意图

Fig.9 Schematic diagram of the dissociation and chemisorption process of H_2O on the surface of uranium metal and uranium oxide^[87,89]

Danon 等人^[90]用热程序脱附（TPD）研究了轻度与重度氧化的金属铀样品，根据结果推测水汽在金属铀表面弱结合点位发生可逆化学吸附，并通过以下公式发生解离产生 OH^- 或者 O^{2-} ：



了解 H_2O 分子在金属铀表面的解离过程，是明确铀与水汽腐蚀机制的关键。Winer 等人^[91]根据 XPS 结果中 O 1s 峰位的偏移认为，吸附的 H_2O 分子在金属铀表面完全解离成 O^{2-} 和 H^+ ， O^{2-} 迅速和金属铀反应形成岛状 UO_2 ，当金属铀表面完全被 UO_2 覆盖后，吸附的 H_2O 分子则发生部分解离产生 OH^- 和 H^+ 。而 Balooch^[92]通过 TDS 的研究结果发现，无论是在金属铀还是氧化铀表面，吸附的 H_2O 都存在部分解离产生的 OH^- 。然而，Shamir 等人^[87]通过电子激发脱附却得出了相反结果，即吸附的 H_2O 分子在氧化铀表面发生完全解离。综上，目前的研究并不能给出 H_2O 在金属铀表面完全解离或者在氧化铀表面部分解离的直接证据。

3.2.2 腐蚀介质扩散机制

铀与水汽腐蚀过程中的腐蚀介质是 O^{2-} 还是 OH^- 一直饱受争议。

Santon 等人^[93]提出，铀与水汽反应过程由腐蚀介质的扩散过程控制，氧化膜的厚度随着腐蚀介质的扩散不断增加，当氧化膜厚度大于 70 nm 时开始萌生裂纹，其通过获得的扩散系数数据认为 O^{2-} 是唯一扩散的介质。由于氧化层的破裂，氢气可能会直接与铀基体反应产生 UH_3 。其假设的反应过程如下所示：

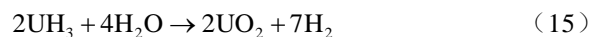
在金属-氧化物界面：



在水汽-氧化物界面，水分子分解产生 O^{2-} 和 H_2 ：



然而，Allen 等人^[94]认为金属铀与水汽反应速率是由单一的带电离子 OH^- 的扩散决定的。支持该推论的研究在铀和水汽的腐蚀过程中检测到了 UH_3 腐蚀产物（式（14））^[80,95]。Kondo 等人^[96]认为在氧化物和基体界面存在的 UH_3 只是一个短暂的中间产物， UH_3 会继续和 H_2O 反应形成 UO_2 （式（15））。



OH^- 作为扩散介质，除了在 UO_2 和铀的界面处形成中间腐蚀产物 UH_3 ^[68]，还会导致铀水汽腐蚀过程中实际产生的 H_2 含量（94%~96%）低于理论值^[69]，最终表现为铀在水汽和氧气中腐蚀的动力学活化能存在较大差异。Kondo 等人^[68]在 2013 年的报道中提出了氢化物断裂机制：形成的 UH_3 会破坏 UO_2 氧化膜的完

整性，导致腐蚀介质的扩散更容易。因此，确定铀水汽腐蚀过程中是否形成中间腐蚀产物 UH_3 是判断 OH^- 为扩散介质的关键证据之一。

然而 UH_3 的含量较少，且在腐蚀过程会被继续氧化成 UO_2 ，此外其在加热或者富氧环境还可能转化为 U_3O_8 。因此，常规的表征手段难以捕捉到铀水汽腐蚀过程中产生的 UH_3 。最近，Banos^[97]通过三维原子探针（APT）分析了铀在水汽中形成的腐蚀产物分布及其结构（图 10a），结果表明铀在水汽反应过程中有铀氢化物在基体/氧化膜界面产生，其厚度为 3~5 nm，从而证明 OH^- 是铀在水汽腐蚀过程中的扩散介质。同样地，U-Mo 合金在潮湿空气中腐蚀后，在其基体和氧化膜界面也发现了氢化物的聚集（图 10b）^[98]。Banos 等^[39]在铀与水严重腐蚀的部分样品中通过 SIMS 也在金属和氧化物界面发现了固态的 UH_3 （图 10c）。这类在金属氧化物界面形成的薄膜状 UH_3 被认为是无害的，因为它的厚度几乎是恒定的，能够促进 UO_2 的形成。

除了上述界面薄膜状的 UH_3 ，铀在和水汽的腐蚀过程中还可能形成团聚的大块 UH_3 ，此类 UH_3 在金属氧化物界面特定位置聚集并在垂直和横向方向生长，团聚状的氢化物会促进氧化膜破裂，从而加速金属铀的腐蚀速

率^[18,99]。而中物院的 Pu 等^[100]通过 TEM 还在氧化膜中发现了弥散分布的纳米 UH_3 ，其可能是铀氢化物向氧化物的转变过程中不彻底而残留在氧化膜中形成的。

此外，中物院的 Li 等^[101]近期还在铀与水汽腐蚀的初期捕获了关键中间腐蚀产物 UH_3 的典型拉曼光谱（图 10d），其特征峰为 742 和 944 cm^{-1} 。因此，目前越来越多的实验证明 OH^- 是铀与水汽腐蚀过程中的扩散介质，对铀在水汽中的腐蚀机理认识也逐步清晰。

以 OH^- 为扩散介质的腐蚀机制主要分为 5 个步骤（图 11）^[101]：（1）吸附的 H_2O 分子在铀/ UO_2 表面发生分解，从而形成腐蚀介质 OH^- （式（16））；（2）腐蚀介质 OH^- 向内扩散并穿过氧化膜，在界面处金属铀与 OH^- 反应产生 UO_2 、 H 和 e^- （式（11））；（3）部分 H 在氧化物和金属铀界面形成 3~5 nm 的 UH_3 （式（18））；（4） UH_3 被腐蚀介质 OH^- 继续氧化形成 UO_2 并产生 H （式（19）），（5）电子向外扩散和解离产生的 H^+ 形成 H_2 ，同时大部分 H 向外扩散形成 H_2 （式（20））。

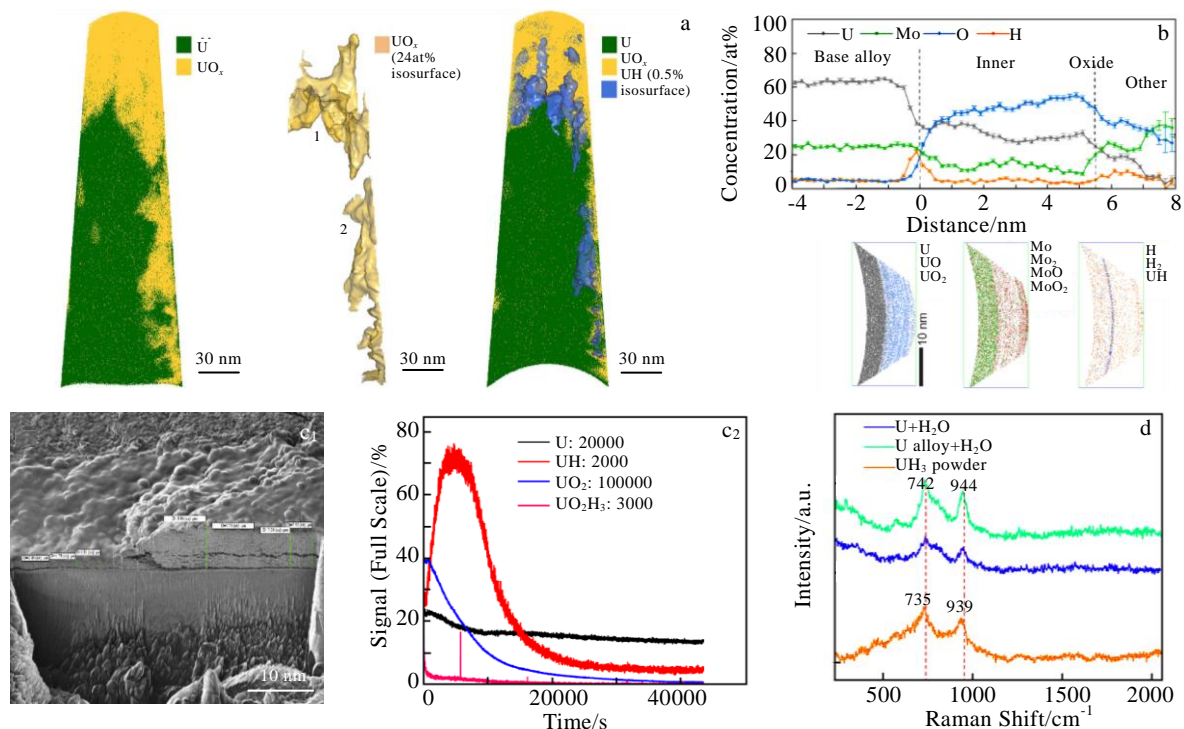
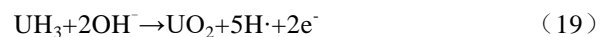


图 10 金属铀腐蚀过程中铀氢化物的发现及其表征

Fig.10 Discovery and characterization of uranium hydrides during uranium metal corrosion: (a) uranium hydrides formed by uranium corrosion in water vapor characterized by three-dimensional APT^[97]; (b) uranium hydrides found in U-Mo alloys water corrosion characterized by APT^[98]; (c₁-c₂) SIMS depth analysis of hydrides at the corrosion interfaces^[39]; (d) Raman spectra of UH_3 detected in the early stages of uranium water corrosion^[101]

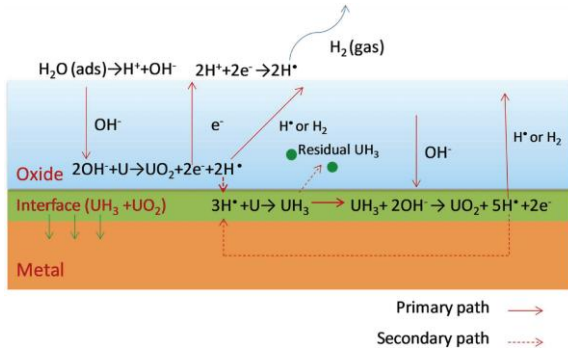


图 11 铀在水汽中腐蚀机制的示意图

Fig.11 Schematic diagram of the corrosion mechanism for uranium in water vapor [101]

4 金属铀在含氧水汽中的腐蚀

4.1 金属铀在含氧水汽中的腐蚀动力学

金属铀在含氧水汽中的腐蚀动力学规律与铀在氧气和水汽中的类似，大致可分为抛物线阶段和线性阶段（图 12a）[102]。Li 等人[51]利用反射光谱研究了贫铀在含氧水汽中的初期腐蚀动力学，如图 12b 所示，腐蚀速率与时间的关系符合抛物规律，其活化能为 80.36 kJ·mol⁻¹（式（21））。

$$\ln k_p = 16.47 - \frac{9666}{T} \quad (50\%RH) \quad (21)$$

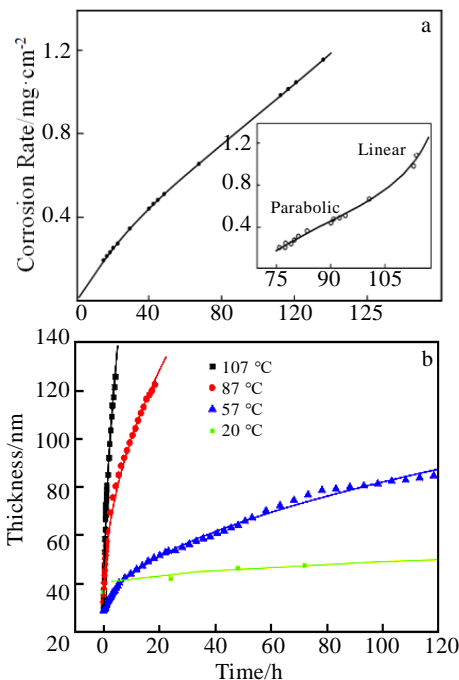


图 12 金属铀在含氧水汽中的腐蚀动力学

Fig.12 Typical corrosion kinetic of uranium metal in oxygenated water vapor: (a) corrosion rate vs time[102]; (b) thickness vs time[51]

金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率主要由环境的温度、氧气分压和水汽压力共同决定[103]。根据图 13a，金属铀的腐蚀速率与氧气分压的关系可分为 3 个阶段[69]：（1）当氧含量低于 1×10⁻⁶ kPa 时，腐蚀速率随水汽压力增加而增加；（2）当氧气分压介于 10⁻⁶~10⁻⁴ kPa 时，腐蚀速率随着氧含量增加而下降；（3）而氧含量大于 10⁻⁴ kPa 时，腐蚀速率明显降低并趋于稳定。这种效应只有在铜系材料中才存在，在其他金属中并未见相关报道。图 13b 显示了金属铀的腐蚀速率与相对温度的关系，其同样能分为 3 个部分[103]：（1）相对湿度（RH）较低的区域（1%~2%RH），腐蚀速率随水汽压力的增加而剧烈增加；（2）中等相对湿度的区域（2%~90%RH），反应速率基本上与水汽压力无关；（3）在相对湿度较大时（>90%RH），反应速率随着水汽压力的 1/5 次方（P^{1/5}）增加而增加。

金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率与温度、氧气分压和水汽压力的关系可用一般速率方程表示[14,73]：

$$k_1 = Ae^{\frac{-E}{RT}} (P_{O_2})^m (P_{H_2O})^n \quad (22)$$

$$\ln k_1 = -\frac{E}{RT} + \ln A + m \ln P_{O_2} + n \ln P_{H_2O} \quad (23)$$

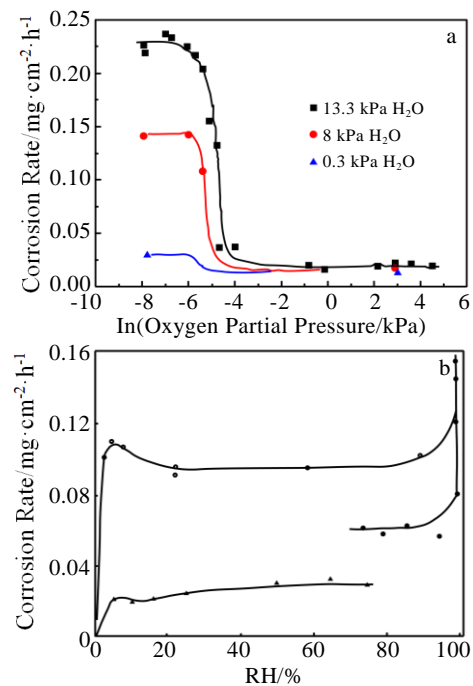


图 13 氧气与水汽含量对金属铀在含氧水汽中腐蚀速率的影响

Fig.13 Effects of oxygen and water vapor on the uranium corroded in the oxygenated water vapor: (a) corrosion rate vs oxygen partial pressure[69]; (b) corrosion rate vs RH[103]

式中, k_1 表示线性阶段腐蚀速率, A 是比例常数、 T 为温度、 P_{O_2} 代表氧气压力, P_{H_2O} 表示水汽分压, E 代表活化能, R 为气体常数, 指数 m 和 n 分别定义了 k_1 对氧气和水汽压力的依赖性。

根据以上公式, Ritchie^[104]将铀在含氧水汽中的腐蚀速率进行了汇总, 分别获得了相对湿度在 2%~90% (式(24))和 100% (式(25))时腐蚀速率的 Arrhenius 依赖关系。

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 31.5 - \frac{12593}{T} \quad (2\% \sim 90\%RH) \quad (24)$$

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 22.2 - \frac{8961}{T} \quad (100\%RH) \quad (25)$$

Ritchie 等人^[105]又研究了金属铀在 11%~75%RH 含氧水汽中的腐蚀动力学, 并通过拟合得到了腐蚀速率与温度 (40~100 °C) 的关系:

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 32.0 - \frac{13290}{T} \quad (26)$$

Pearce^[77]综述了 1989 年以前金属铀在含氧水汽 (100%RH) 中的腐蚀速率, 并通过线性回归分析获得了其速率方程为:

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 21.2 - \frac{8588}{T} \quad (27)$$

Hilton 等人^[72]对 1999 年以前金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率进行了汇总, 同样利用线性回归进行了分析, 获得了相对湿度分别为 2%~90%和 100%条件下的腐蚀动力学速率方程:

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 27.4 - \frac{11174}{T} \quad (2\% \sim 90\%RH) \quad (28)$$

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 21.9 - \frac{9249}{T} \quad (100\%RH) \quad (29)$$

McGillivray 等人^[14]研究了金属铀在 115~350 °C 含氧水汽中的腐蚀动力学, 获得了 399.9~47321.5 Pa 水汽压力下的腐蚀速率。Haschke^[74]采用最小二乘法获得了这些腐蚀速率的阿伦尼乌斯表达式:

$$\ln(k_1/P^{0.5}) = 5.09 - \frac{6765}{T} \quad (30)$$

为了方便研究金属铀在含氧水汽中腐蚀动力学, 将公式 (24)~(30) 中的速率方程及活化能列于表 4 中。通过对比金属铀在 2%~90%RH 含氧水汽中的温度依赖性发现, Hilton 等人发表的实验数据小于 Ritchie 的。而在 100%RH 的条件下, 其温度依赖性与 Pearce 和 Ritchie 的研究结果非常接近。金属铀在 100%RH 含氧水汽中的反应速率比在干燥氧气中的大约高 1 个数量级, 但比无氧水汽的反应低 1~2 个数量级。此外, 通过对比表 5 中的腐蚀速率方程发现, 金属铀在饱和

水汽环境下腐蚀的活化能较低, 处于 71.4~74.5 kJ·mol⁻¹;而在非饱和湿度下活化能较高, 为 92.9~104.7 kJ·mol⁻¹。因此, 含氧水汽环境中的水汽含量或者压力可能影响金属铀的腐蚀速率, 这可能与含氧水汽在金属铀表面的吸附解离机制有关。

4.2 金属铀在含氧水汽中的腐蚀机制

张延志等人^[106]采用原位 X 射线衍射研究了金属铀在潮湿氧气和潮湿氦气中的腐蚀行为, 对材料表面结构、化学组成以及腐蚀动力学进行了分析。结果表明, 有氧条件下金属铀表面的氧化层较为致密, 腐蚀速度慢; 无氧条件下金属铀表面的腐蚀产物疏松, 腐蚀速度快, 且 100 °C 时试样表面有片状腐蚀产物剥落。金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率介于在氧气和水汽中的腐蚀速率之间 (如图 14a)。相对于水汽腐蚀, 金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率下降了 12~100 倍^[23,102]。因此, 氧气对铀在水汽中的腐蚀具有抑制作用^[102,107]。然而, 抑制效果只能维持一定的时间, 并且抑制时间的长短取决于腐蚀环境的温度和初始氧分压。此外, 抑制效果还可能与实验条件、样品状态和腐蚀环境的密闭等条件有关。在抑制阶段, 表现为氧气的消耗而水汽含量基本不变, 如图 14b 所示^[108]。直到氧气几乎被完全耗尽 (临界值约为 $P_{O_2} = 2$ Pa, 该值与温度等条件相关), 水汽的压力似乎都保持不变, 且没有氢气产生。当氧分压低于该值时, 金属铀的反应

表 5 金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率方程 (线性阶段)

Table 5 Rate equations of uranium corroded in the oxygenated water vapor

Rate equation	Condition	Activation energy/kJ·mol ⁻¹	Ref.
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 27.4 - \frac{11174}{T}$	2%~90%RH	92.9	Hilton ^[72]
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 5.09 - \frac{6765}{T}$	399.9~47321.5 Pa	56.2	Haschke ^[74]
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 21.9 - \frac{9249}{T}$	100%RH	76.9	
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 21.2 - \frac{8588}{T}$	100%RH	71.4	Pearce ^[77]
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 31.5 - \frac{12593}{T}$	2%~90%RH	104.7	Ritchie ^[104]
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 22.2 - \frac{8961}{T}$	100%RH	74.5	
$\ln(k_1/P^{0.5}) = 32.0 - \frac{13290}{T}$	11%~75%RH	110.5	Ritchie et al. ^[105]

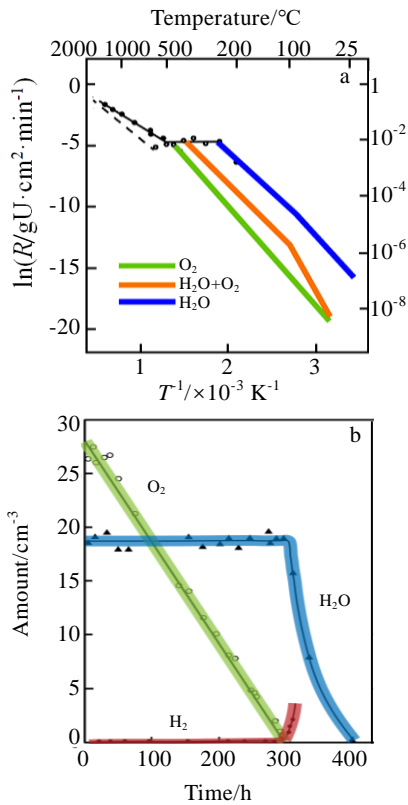


图 14 金属铀在含氧水汽中的腐蚀速率与在干燥氧气和水汽中的腐蚀速率对比及其腐蚀产物与时间的关系

Fig.14 lnR vs T graph illustrating the oxidation rate curves of uranium with O₂ (green), H₂O + O₂ (orange) and H₂O (blue) (a)^[105]; amount vs time (b)^[108]

速率开始增加，此时反应速率变得完全依赖于水汽压力，同时开始产生 H₂。Baker 等人^[109]向含氧水汽系统加入氢气，然而当氧气充足时并没有检测到氢气含

量的变化。因此，水或者水汽中的氧气还会抑制金属铀对氢的吸收。

目前，对金属铀在含氧水汽中的腐蚀抑制效果具体产生原因还不够明确，尤其是在吸附解离过程、腐蚀介质传输路径以及腐蚀反应的介质种类等方面仍存在争议。Allen 等人^[110]声称氧原子可能作为一种缺陷中心，从而扰乱了表面吸附水的有序结构，一个氧原子可以导致表面超过 8 个水分子的混乱。这一假设可以解释腐蚀速率对氧浓度的高度敏感性，特别是对于活性位点数量有限的多晶铀。Colmenares 等人^[111]则认为氧离子会吸收氧化过程中产生的电子，从而抑制 H₂O 的解离。Tiferet^[88]根据金属铀清洁表面水汽和氧气的 O 1s 结合能存在明显差异的结果推测，氧气是通过表面机制产生的抑制。目前关于氧气的抑制机制研究，主要在吸附和腐蚀介质扩散 2 个方面。

4.2.1 水汽和氧气在金属铀表面的竞争吸附机制

当反应速率为常数时，腐蚀速率与水汽在表面的覆盖率成正比，因此 Langmuir 吸附机制能够合理解释金属铀在含氧水汽中的腐蚀行为。如图 15 所示，根据 Langmuir 吸附理论可将金属铀在含氧水汽中的腐蚀行为分为 3 类^[72]：（1）当氧气含量小于 10 μg/g 时，金属铀的腐蚀速率与水汽反应一致，金属铀表面的吸附点位可用于 H₂O 的吸附和解离；（2）在氧气含量为 10~1000 μg/g、相对湿度为 2%~4%时，在氧化物/气体界面上形成一层化学吸附的 O²⁻，阻碍了 OH 在氧化物表面的直接吸附，导致抑制率与水汽压力成正比；（3）在湿度为 2%~90%之间，单层的 OH 离子完全覆盖 O²⁻层，导致反应速率介于干燥空气和无氧水汽腐蚀之间，并与氧气和水汽压力无关。

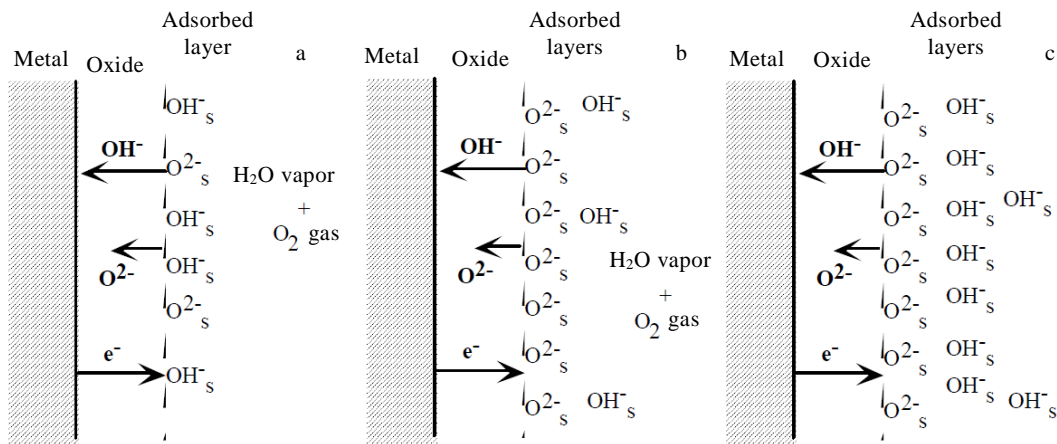


图 15 用吸附法描述的铀/含氧水蒸气氧化的示意图

Fig.15 Schematic diagrams of uranium/oxygenated water vapor oxidation described by adsorption mechanism and simultaneous reaction with O₂ and H₂O^[72]: (a) less than 10 μg/g oxygen content; (b) between 10-1000 μg/g O₂ and <2%-4% RH; (c) 2%-90% RH

Kondo 等人^[112]认为氧气会消耗部分腐蚀过程中产生的 H 原子或 H₂, 从而导致形成的氢化物含量降低。氢化物是一种中间产物, 作用是提高反应速率。因此, 通过限制氢化物的形成, 整个反应在一定程度上受到抑制。瞿鑫等人^[113]通过共吸附的第一性原理计算认为, O₂ 对铀与水汽腐蚀的抑制作用源于优先吸附机制, 而 O 原子对 H 原子的消耗对铀的腐蚀影响不大。Colmenares 等人^[73]认为在氧化铀表面化学吸附的 O 会干扰氧化物晶格中 OH⁻的形成。基于氧气的优先吸附机制, 一些研究认为^[114-116]氧可以阻止水汽在金属铀表面的解离, 甚至减少水汽的初始吸附。因此, 氧气和水汽在金属铀表面的吸附解离呈竞争态势, 并且优先吸附的氧将抑制水汽的吸附解离过程。

4.2.2 腐蚀介质与通道传输机制

研究早期对金属铀在含氧水汽中的腐蚀过程认识不够深入, 认为腐蚀介质是单一的, 如 Colmenares^[73]和 Weirick 等人^[117]认为腐蚀介质主要是 O₂ 解离产生的 O²⁻, 而水汽只是增加了腐蚀产物中的微观缺陷。这种认识很快被 Baker 等人^[102]的同位素示踪实验结果推翻, 其结果显示 OH⁻为扩散介质, O₂ 不直接参与反应而是与腐蚀产物中的氢反应形成水。目前, 较为统一的认识是 McGillivray 等人^[14]提出的 O²⁻和 OH⁻共同作为腐蚀介质, 在含氧水汽环境中它们共同扩散至氧化膜和金属界面处持续形成新的氧化物。

基于 O²⁻和 OH⁻作为共同腐蚀介质, Allen 等人^[94]提出了腐蚀介质的显微通道传输机制。当金属铀表面的氧化膜厚度大于 3 nm 时, 腐蚀介质的扩散主要由氧化膜中的显微通道控制。水汽中存在一定氧元素将促进显微通道中缺陷复合物的产生, 从而阻碍了 OH⁻在通道中的传输效率。此外, 腐蚀介质 OH⁻、O²⁻和 O 等都需要利用显微通道传输, 氧含量的存在将导致传输通道的阻塞, 降低腐蚀介质的传输效率。O²⁻比 OH⁻的传输速度更慢, OH⁻离子需要等待显微通道中的 O²⁻迁移出去后才能继续向基体扩散。对于氧浓度较低时, OH⁻的传输几乎不受影响, 随着氧浓度的增加, 越来越多的 OH⁻被缓慢移动的 O²⁻离子阻挡, 当氧气含量较多时, 氧的运输将在显微通道中占主导地位。

5 结果与展望

综上, 根据近年来金属铀在氧气、水汽和含氧水汽中的腐蚀行为研究进展, 目前在腐蚀动力学和腐蚀机制方面具有以下较为清晰和统一的认识:

1) 关于金属铀在氧气中的腐蚀机制, 其主要表现为 O₂ 的吸附-解离-扩散-氧化机制。铀与 O₂ 气氛形成的腐蚀产物主要为 UO_{2+x} (x < 0.25), 并还可能含有

U₃O₈ 和 U₄O₉ 等。氧化过程一般可分为 4 个阶段, 分别为抛物线阶段、过渡阶段、线性阶段和减缓阶段。目前的研究热点主要关注于初始的抛物线阶段和过渡阶段。金属铀在 O₂ 中腐蚀的动力学活化能主要分布于 70~90 kJ·mol⁻¹。

2) 铀在水汽中的腐蚀产物主要为 UO₂ 和 H₂。通过 APT 在原子尺度分析, 腐蚀产物中还含有氢化物 UH₃。铀与水汽腐蚀机理方面, 越来越多的学者倾向于 OH⁻作为扩散介质, 而不是 O²⁻。铀在水汽中的腐蚀速率与水汽压力的 0.5 次方成正比, 其活化能主要分布于 40~60 kJ·mol⁻¹ 之间。

3) 金属铀在含氧水汽环境中的腐蚀速率介于在单独的氧气和水汽环境中的腐蚀速率之间。氧气对铀在水汽中的腐蚀具有显著的抑制效果, 其原因主要有以下 2 个方面: 在吸附解离过程中, 氧气和水汽呈竞争关系, 且氧气具有优先吸附优势; 在腐蚀介质传输过程中, 氧离子在氧化膜中的扩散速率较慢, 同时氧元素会促进氧化膜中缺陷复合物的形成, 从而降低了腐蚀介质在氧化膜中的传输速率。腐蚀动力学方面, 当环境中水汽较多时 (RH=100%), 活化能主要分布在 11.4~76.9 kJ·mol⁻¹ 之间, 此时可能是 OH⁻在显微通道中的传输占主导地位; 而当水汽含量较少时 (RH ≤ 90%), 活化能较高, 处于 92.9~110.5 kJ·mol⁻¹ 之间, 此时 O²⁻的传输在显微通道中更具优势。

虽然国内外对金属铀在氧气、水汽和含氧水汽中的腐蚀动力学和腐蚀机制开展了大量研究, 并有了较为深入的认识, 但仍有以下问题存在:

1) 金属铀在水汽或含氧水汽反应过程中, 中间腐蚀产物 UH₃ 的形成、分布和状态尚未获得清晰的认识。

2) 在含氧水汽环境中, 扩散介质目前仍存在争议, 氧气抑制水汽反应的机制尚未认识清楚或提出的机制缺乏直接实验证据。

3) 动力学模型方面, 目前主要来源于加速实验结果, 且数据分散性较大, 长期标准速率的动力学实验结果还较缺乏, 影响建模准确性和置信度。

由于铀的特殊性质、严重的毒性和辐射危害, 铀腐蚀问题的研究一直是一个重大挑战。近年来, 国内外发展了一些新的技术手段来研究金属铀的腐蚀机制和动力学, 比如激光诱导击穿光谱 (LIBS)、时间飞行二次离子质谱 (TOF-SIMS)、低温基质隔离和三维原子探针 (APT) 等技术分析腐蚀机理, 利用原位的 Raman 光谱、XRD 和反射光谱等技术研究动力学等。基于技术的进步, 有望进一步获得更清晰的认识。建议从以下方面开展后续研究:

1) 关于金属铀和腐蚀气氛的吸附解离机制需要进

一步研究。使用低温技术和原位检测技术将吸附解离的速度慢下来, 从而尝试捕获腐蚀气氛在金属铀表面的吸附解离的中间产物。

2) 文献中关于金属铀在环境气氛中的腐蚀条件往往因实验条件有限, 而难以达到一致的水平, 比如试样的显微组织、表面粗糙度、系统是否密闭等, 从而导致动力学数据偏差较大。在同一实验条件下进行高通量的实验, 有望获得更加准确数据。

3) 长期贮存下的预测模型还需要进一步研究。影响金属铀的腐蚀因素较多, 高置信度数据较缺乏, 基于高通量物理实验结合仿真模拟, 建立腐蚀数据库, 有望构建多因素耦合的数字化模型, 对金属铀贮存状态和寿命的预测具有重要意义。

参考文献 References

- [1] Liu Jingyuan(刘泾源), Su Bin(苏斌). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2652
- [2] Costa P B M, Kraka E. *International Journal of Molecular Science*[J], 2022, 23(9): 4655
- [3] Waber J T. *A Review of the Corrosion of Uranium and its Alloys*[R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Lab, 1952
- [4] Wu Y P, Zhu S F, Shi P *et al.* *RSC Advances*[J], 2017, 7(25): 14981
- [5] Winer K, Colmenares C A, Smith R L *et al.* *Surface Science*[J], 1987, 183(1-2): 67
- [6] Le Guyadec F, Génin X, Bayle J P *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 396(2-3): 294
- [7] Waber J T. *A Review of the Corrosion Behavior of Uranium*[R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Lab, 1956
- [8] LaGraffe D. *Handbook of Security Science*[M]. Washington: Springer International Publishing, 2018: 1
- [9] Hoekstra H R, Siegel S. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*[J], 1961, 18: 154
- [10] Dong Haopeng(董豪鹏), Cai Dingzhou(蔡定洲), Su Bin(苏斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(2): 572
- [11] Singh M, Sarkar A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*[J], 2021, 179: 106106
- [12] Judge E J, Campbell K, Kelly D. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*[J], 2021, 186: 106325
- [13] Zhong Jingrong(仲敬荣), Xiao Sa(肖洒), Chu Mingfu(褚明福) *et al.* *China Measurement & Test*(中国测试)[J], 2009, 35(2): 112
- [14] McGillivray G W, Geeson D A, Greenwood R C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 208(1-2): 81
- [15] Ritchie A G, Greenwood R C, Randles S J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1986, 140(3): 197
- [16] Bennett M J, Myatt B L, Silvester D R V *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1975, 57(2): 221
- [17] Knowles J P, Findlay I M. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 645(1): S230
- [18] Banos A, Hallam K R, Scott T B. *Corrosion Science*[J], 2019, 152: 261
- [19] Greenholt C J, Weirick L J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 144(1-2): 110
- [20] Lin Siqin(林斯勤), Lai Xinchun(赖新春), Lv Xuechao(吕学超) *et al.* *Journal of Nuclear and Radiochemistry*(核化学与放射化学)[J], 2008, 30(2): 125
- [21] Desgranges L, Pasquet B, Roure I. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(14): 6208
- [22] Schweke D, Maimon C, Chernia Z *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 112: 093104
- [23] Banos A, Burrows R, Scott T B. *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2021, 439: 213899
- [24] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2007, 28: 497
- [25] Desgranges L, Baldinozzi G, Rousseau G *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2009, 48(16): 7585
- [26] Andersson D A, Baldinozzi G, Desgranges L *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2013, 52(5): 2769
- [27] Masaki N, Doi K. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*[J], 1972, 28: 785
- [28] Loopstra B O. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*[J], 1977, 39: 1713
- [29] Loopstra B O, Taylor J C, Waugh A B. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1977, 20: 9
- [30] Willis B T M. *Journal de Physique*[J], 1964, 25: 431
- [31] Weller M T, Dickens P G, Penny D J. *Polyhedron*[J], 1988, 7(3): 243
- [32] Loopstra B, J. *Acta Crystallographica*[J], 1964, 17: 651
- [33] Zachariasen W H. *Acta Crystallographica*[J], 1948, 1: 265
- [34] Bennett M J, Price J B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 101: 44
- [35] Khillia M A, El-Fekey S A, Rofail N H. *Radiochimica Acta*[J], 1986, 40: 185
- [36] Idriss H J. *Surface Science Reports*[J], 2010, 65(3): 67
- [37] Banos A, Scott T B. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 399: 122763

- [38] Loui A, Gharibyan N, Mclean W. *Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109732
- [39] Banos A, Scott T B. *Scientific Reports*[J], 2020, 10: 9479
- [40] Banos A, Jowsey J, Adamska A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 535: 152178
- [41] Zhang Y, Wang B, Lu Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 430(1-3): 137
- [42] Mulford R N R, Ellinger F H, Zachariassen W H. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1954, 76: 297
- [43] Tereshina-Chitrova E A, Havela L, Paukov M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2023, 775: 139860
- [44] Darnbrough J E, Harker R M, Griffiths I *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 502: 9
- [45] Leibowitz L, Schnizlein J G, Bingle J D *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1961, 108: 11
- [46] Zalkind S, Rafailov G, Halevy I *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 485: 202
- [47] Wang S P, Li H B, Li G *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 206: 110487
- [48] Cubicciotti D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1952, 74: 1079
- [49] Ritchie A G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 102(1-2): 170
- [50] Lin S, Lai X, Lv X *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 2008, 40: 645
- [51] Li H, Ding Q, Gu Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 176: 108879
- [52] Gharagozloo P E, Kanouff M P. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96: 2943
- [53] Wu Yanping(吴艳萍), Zhu Fasheng(朱生发), Liu Tianwei(刘天伟) *et al.* *Journal of Nuclear and Radiochemistry (核化学与放射化学)*[J], 2014, 36(6): 321
- [54] Banntster M J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1968, 26: 174
- [55] Li Junwei, Jia Weimin, Lv Shasha *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(5): 1650
- [56] Huang S Q, Zeng X L, Xu S Y *et al.* *Computational and Theoretical Chemistry*[J], 2016, 1093: 91
- [57] Liu Xiaozhi (刘智骁). *First-Principles Study on the Adsorption and Dissociation Characteristics of Oxygen-Containing Gas Molecules on Uranium Surface*(含氧气体分子在铀表面吸附与解离特性的第一性原理研究)[D]. Changsha: Hunan University, 2012
- [58] Nie J L, Ao L, Zu X T *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2014: 75: 130
- [59] Matzke H. *Radiation Effects and Defects in Solids*[J], 1982, 64: 3
- [60] McEachern R J, Taylor P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 254: 87
- [61] Donald S B, Stanford J A, Haschke J M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 187: 109527
- [62] Allen G C, Tucker P M, Tyler J W. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1982, 86: 224
- [63] Chernia Z, Ben-Eliyahu Y, Kimmel G *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110: 23041
- [64] Betts, R. H. *Canadian Journal of Research*[J], 1948, 26(5): 441
- [65] Salvestrini S. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* [J], 2019, 128: 571
- [66] Zhong Jingrong(仲敬荣), Chu Mingfu(褚明福), Xiao Sa(肖洒) *et al.* *Journal of Nuclear and Radiochemistry (核化学与放射化学)*[J], 2010, 32((1): 27
- [67] Baker M M, Less L N, Orman S J. *Transactions of the Faraday Society*[J], 1966, 62: 2513
- [68] Kondo T, Verink E D, Beck F H *et al.* *Corrosion*[J], 2013, 20: 314
- [69] Xiong Bitao(熊必涛). *Experimental Study on the Reaction of Uranium with Water Vapor*(铀与水汽反应的实验研究)[D]. Mianyang: Chinese Academy of Engineering Physics, 2003
- [70] Colby L J. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1966, 10: 425
- [71] Ritchie A G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1984, 120(2-3): 143
- [72] Hilton B A. *Review of Oxidation Rates of DOE Spent Nuclear Fuel: Part 1: Metallic Fuel*[R]. Illinois: University of Chicago, 2000
- [73] Colmenares C A. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 1984, 15(4): 257
- [74] Haschke J M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 278(1-2): 149
- [75] Huddle R A U. *The Uranium-STEAM Reaction*[R]. United Kingdom: Gt Brit Atomic Energy Research Establishment, 1953
- [76] Pearce R J, Kay P. *Reaction of Uranium in the U-O₂/H₂O and U-H₂O Systems*[R]. Berkeley: Central Electricity Generating Board, Berkeley Nuclear Laboratory, 1987
- [77] Pearce R J. *A Review of the Rates of Reaction of Unirradiated Uranium in Gaseous Atmospheres*[R]. Berkeley: Berkeley Nuclear Labs Central Electricity Generating Board, 1989
- [78] Trimble D J. *Reaction Rate Constant for Uranium in Water*

- and Water Vapor*[R]. Washington: Duke Engineering & Services Hanford Inc., 1998
- [79] Abrefah J, Sell R L J h. *Oxidation of K-West Basin Spent Nuclear Fuel in Moist Helium Atmosphere*[R]. Washington: Pacific Northwest National Lab, 1999
- [80] Hopkinson B E. *J Electrochem Soc*[J], 1959, 106: 102
- [81] Lemmon J A W. *The Reaction of Steam with Uranium and with Various Uranium-Niobium- Zirconium Alloys at High Temperatures*[R]. Richland: Battelle Memorial Inst, 1957
- [82] Waber J T. *The Corrosion Behaviors of Plutonium and Uranium*[R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Lab, 1958
- [83] Trimble D J. *Reaction Rate Constant for Uranium in Water and Water Vapor*[R]. Washington: Duke Engineering & Services Hanford, Inc, 1998
- [84] Hayward P J, Evans D G, Taylor P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 217(1-2): 82
- [85] Banos A, Harker N J, Scott T B. *Corrosion Science*[J], 2018, 136: 129
- [86] Fuller E L, Smyrl N R, Condon J B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1984, 120(2-3): 174
- [87] Shamir N, Tiferet E, Zalkind S *et al. Surface Science*[J], 2006, 600: 657
- [88] Tiferet E, Zalkind S, Mintz M H *et al. Surface Science*[J], 2007, 601: 936
- [89] Mintz M H, Shamir N. *Applied Surface Science*[J], 2005, 252(3): 633
- [90] Danon A, Koresh J E, Mintz M H. *Langmuir*[J], 1999, 15: 5913
- [91] Winer K, Colmenares C A, Smith R L *et al. Surface Science*[J], 1987, 183(1-2): 67
- [92] Balooch M, Hamza A V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 230(3): 259
- [93] Santon J P. *A Kinetic Study of the Reaction of Water Vapor and Carbon Dioxide on Uranium*[D]. Grenoble: Grenoble University, 1965
- [94] Allen G C, Tucker P M, Lewis R A. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*[J], 1984, 80: 991
- [95] Rabinowitch E I, Katz J J. *The Chemistry of Uranium*[R]. Oak Ridge: United States Atomic Energy Commission, Technical Information Service Extension, 1958
- [96] Kondo T, Verink E D, Beck F H *et al. Corrosion*[J], 1964, 41: 731
- [97] Banos A. *Investigation of Uranium Corrosion Under Mixed Water-Hydrogen Environments*[D]. Bristol: University of Bristol, 2017
- [98] Kautz E J, Lambeets S V, Royer J *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 212: 114528
- [99] Martin T L, Coe C, Bagot P A J *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 25618
- [100] Pu Z, Zhao Y W, Zhang Y T *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 224: 111524
- [101] Li H B, Wang S P, Li G *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 217: 111143
- [102] Baker M M D, Less L N, Orman S. *Transactions of the Faraday Society*[J], 1966, 62: 2525
- [103] Jackson R L, Condon J B, Steckel L M. *Uranium/Water Vapor Reactions in Gaseous Atmospheres*[R]. Tennessee: US Energy Research and Development Administration, 2019
- [104] Ritchie A G. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1984, 98: 193
- [105] Ritchie A G, Greenwood R C, Randles S J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1986, 139(2): 121
- [106] Zhang Yanzhi(张延志), Guan Weijun(管卫军), Wang Qinguo(王勤国) *et al. Journal of Nuclear and Radiochemistry (核化学与放射化学)*[J], 2008, 30(1): 43
- [107] Greenholt C J, Weirick L J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 144(1-2): 110
- [108] Haschke J M, Allen T H, Morales L A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 314: 78
- [109] Baker M M, Less L N, Orman S. *Uranium Compatability Studies. Part 5. the Influence of pH on the Uranium-Water Reaction*[R]. Aldermaston: Atomic Weapons Research Establishment, 2022
- [110] Allen G C, Crofts J A, Curtis M T *et al. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*[J], 1974, 5: 1296
- [111] Colmenares C, Howell R, McCreary T. *Oxidation of Uranium Studied by Gravimetric and Positron Annihilation Techniques*[R]. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Lab, 1981
- [112] Kondo T, Verink E D, Beck F H *et al. Corrosion*[J], 1964, 20(10): 731
- [113] Qu Xin, Li Songru, He Bin *et al. Chinese Physics B*[J], 2018, 27(7): 076501
- [114] Jupille J, Fussy J, Pareja P. *Surface Science Letters*[J], 1984, 143(2-3): 433
- [115] Stuve E M, Madix R J. *Surface Science*[J], 1985, 160(1): 293
- [116] Baker M M, Less L N, Orman S. *Transactions of the*

Faraday Society[J], 1966, 62: 2513

Uranium and Uranium Alloys[R]. Livermore, CA: Sandia

[117] Weirick L J, Lynch C T. *Corrosion Resistant Coatings for*

National Lab, 197

Research Progress of Corrosion Kinetics and Mechanism of Uranium Metal in Typical Environmental Atmosphere

Chen Guang, Ding Qian, Zhang Guangfeng, Li Haibo, Li Gan

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China)

Abstract: Uranium is an important strategic nuclear material, which has been widely used in energy systems and defense industries. However, uranium is easily corroded quickly by the environmental atmosphere in service, which not only produces radioactive corrosion products but also poses a serious threat to service performance and life. Although research on the corrosion of uranium has been carried out for decades, the understanding of the corrosion behavior of uranium is not clear because of its radioactivity, fast corrosion rate, and various corrosion products. Based on the relevant research on the corrosion behavior of uranium in oxygen, water vapor, and oxygen-containing water vapor, work briefly introduces the typical corrosion products of uranium, and reviews the current research status of uranium corrosion kinetics from the aspects of corrosion kinetics model, corrosion rate equation and activation energy. This study reviews the research progress of the corrosion mechanism of uranium from the aspects of the dissociation diffusion of corrosive media and the evolution of key intermediate corrosion products, summarizes the currently clear and unified understanding points out the current controversial issues in the research field, and looks forward to the main research directions in the future, providing research basis for the corrosion assessment, life prediction and corrosion protection of uranium.

Key words: uranium; typical environmental atmosphere; corrosion kinetics; corrosion mechanism

Corresponding author: Li Haibo, Associate Professor, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, P. R. China, E-mail: lihaibo635@163.com