DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230009

微缺陷对铀材料腐蚀的影响研究现状

董豪鹏，蔡定洲，苏 斌，刘柯钊

（中国工程物理研究院 材料研究所，四川 绵阳 621907）

摘 要：铀及铀合金是核工业中重要的结构和功能材料，其腐蚀状态对于材料的使役有效性有重要影响。材料学因素，包括组分、组织结构、内部和表面的缺陷状态等是影响铀材料耐蚀性能的内因。本文重点综述了铀材料中微缺陷对腐蚀的影响规律的研究现状，从杂质元素、夹杂、显微组织、表面状态 4 个方面系统梳理了国内外公开报道的研究工作和取得的规律认识。在此基础上，简要的提出了改善和消除微缺陷以提升铀材料耐蚀性能的策略。

关键词：铀材料；微缺陷；腐蚀规律

中图法分类号：TG146.8 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)02-0572-09

铀及铀合金是核工业中重要的结构和功能材料。由于自身活泼的化学性质、特殊的应用环境，铀材料易于发生腐蚀，进而引起使役性能的改变。所以，铀材料腐蚀相关的科学问题，包括腐蚀动力学规律、腐蚀反应机制、腐蚀反应的控制与消除等，一直是核工业研究者关注的重要内容[1-3]。铀材料的腐蚀是环境因素和材料学因素综合作用的结果。环境因素是腐蚀发生的外因；铀材料通常面临气氛、力、热、辐照等多场耦合作用。材料学因素则是决定铀材料耐蚀性能的内因，包括组织结构、杂质和夹杂（种类、含量及存在形态）等，以及加工和装配过程带来的表面状态变化。通过添加铌、钛等元素对铀材料进行合金化，或者通过离子氮化、碳化、表面镀层等方法进行表面改性，可以显著提高铀材料的耐蚀性能[4-6]。

材料中的微缺陷，包括杂质、夹杂、相界/晶界、表面缺陷等，通常是材料发生腐蚀的优先形核点，或是腐蚀介质向基体内部扩散的快速通道，对于材料的耐蚀性能有显著的影响。铀材料中的微缺陷来源复杂：在熔炼过程中，原材料、坩埚、炉内气氛等会在材料中引入杂质元素。铸造成型过程中，受温度场、熔体性质、模具等因素影响，材料中可能出现疏松、缩孔以及夹砂等凝固缺陷；杂质元素和合金元素在凝固过程中可能发生偏析，形成第二相或夹杂。热处理过程会显著改变材料的微观组织。单个产品在铸造过程中受温度场、力场影响，不同部位的组织结构（包括各类缺陷）也有差异。当进行机械加工时，上述缺陷暴露在表面，成为腐蚀反应的薄弱点；机械加工同时还带来了表面微观形貌、应力分布、变质层等新的腐蚀影响因素。此外，锻造与铸造过程的差异也会改变材料中的缺陷类型和分布，从而影响铀材料的腐蚀规律。

本文针对影响铀材料腐蚀行为的主要微缺陷，分别从杂质元素、夹杂、组织结构、表面状态 4 个方面系统梳理了国内外公开报道的研究工作和取得的规律认识，最后简要的讨论了铀材料中微缺陷的改善和消除策略。

1 杂质元素的影响

1.1 铀材料中的杂质元素及存在形式

铀材料中主要杂质元素有 C、N、O、Fe、Al、Cu、Mn、Ni、Si 等。C、N、O 元素在金属铀及铀合金中的固溶度非常低，大部分以非金属夹杂物的形式存在，其影响将在后面夹杂部分详细论述。微量 Cu、Fe、Si、Al 元素主要以固溶或晶界析出金属间化合物的形式存在，其具体的存在形式受含量和热处理工艺的影响。通常情况下，铀材料中未观察到明显的除碳、氮、氧外的杂质元素（不包括合金元素）诱发的第二相析出。

1.2 杂质元素对铀材料耐蚀性能的影响

微量杂质元素对铀材料在干燥空气或潮湿气氛中氧化腐蚀速率的影响取决于杂质元素的种类和含量。M. J. Bennett 和张广丰等人[7-8]分别研究了 Si、Al 掺杂对铀氧化行为的影响，结果均表明掺杂前后氧化动力学改变不显著。但张广丰同时发现，Fe 元素掺杂可以使缓冷态 U-0.7%Ti（质量分数）氧化腐蚀速率降低约 50%，推测可能是由于缓冷态中析出

收稿日期：2023-02-28

基金项目：国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金（U2230205）

作者简介：董豪鹏，男，1987 年生，博士，副研究员，中国工程物理研究院材料研究所，四川 绵阳 621907，电话：0816-3620217，E-mail: donghaopeng@caep.cn

的 U_6Fe 相影响了材料表面氧化层的性质。尽管大多数情况下微量杂质元素不会显著改变铀材料的抗氧化腐蚀性能，但如果杂质元素分布不均匀导致局部含量过高，在水汽作用下则有可能诱发点蚀或晶界腐蚀等局部腐蚀。

实验结果表明，杂质元素对于铀材料的抗氢化腐蚀性能有显著的影响。Y-12 工厂的 DeMint 等人[9]的研究结果表明，β 相和 α 相铀合金的氢化速率均随 Si 含量的增加而增加。Si 含量的小范围变化（约 10 μg/g）就会引起铀氢反应速率的较大改变，如图 1 所示，100 μg/g Si 含量的改变导致 α-U 氢化孕育期时间降低了 50%左右。张广丰研究了 Si、Al、Fe 杂质对铀钛合金氢化腐蚀行为的影响，亦发现 3 种杂质元素都加速了氢化反应。

人们主要基于理论模拟计算来理解杂质元素对氢蚀反应的影响机制。同实验结果相一致，理论计算也表明部分杂质元素显著影响铀材料的氢化腐蚀反应。人们采用从头计算方法研究了 C、Si、Fe、Cr 和 Al 对 U-H_2 反应激活能的影响。结果表明，Si 元素会显著降低铀氢反应的势垒；Al、Fe、Cr 对反应过程影响较小；C 元素对氢化反应势垒没有影响，但是可以与铀形成离子化合物，抑制与氢的反应。Taylor 等[10]人则从内应力变化的角度来认识杂质原子的作用。他们认为，铀体相中八面体间隙位如果被杂质原子（C、Ne、Si、S）占据，会导致晶格内应力增加，从而使 U-H 健的结合增强，即杂质原子在体相中引入了氢陷阱；且杂质原子体积越大，氢陷阱越深。上述理论计算都基于原子团簇开展，也表明微量的杂质元素足以影响铀材料氢化反应过程。

由于杂质元素对铀材料的影响是多方面的，而这些变化又均会作用于氢蚀反应，所以开展实验辨析杂质元素对氢蚀反应的影响机制比较困难。结合实验现象，人们提出的影响机制主要包括夹杂物周围富集的

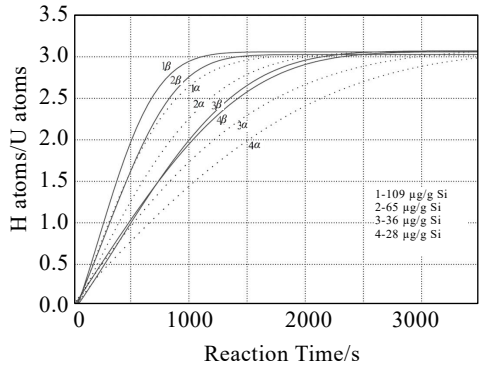


图 1　微量杂质元素 Si 对 U-H 反应的影响

Fig.1　Effect of Si impurity on the U-H reaction[9]

痕量间隙杂质元素（如 F、Cl、S 和 P 等）催化铀氢反应；以及诱导材料组织结构改变而影响反应孕育期等。总的来说，人们对杂质元素的影响规律认识尚不明确，需要进一步的研究。

2　夹杂对铀材料耐蚀性能的影响

2.1　铀材料中典型夹杂物

夹杂是铀材料中重要的冶金缺陷，对于铀材料耐蚀性能有显著的影响，因此受到人们的广泛关注。铀材料中主要夹杂物的组分和形貌与合金元素相关。贫化铀中夹杂物主要有 2 类，一类为碳化铀或氮化铀及其复合夹杂物，其形貌特征主要呈棱角方块、枝晶形状，金相显微镜下呈灰色衬度；另一类为二氧化铀夹杂，其形貌特征主要呈椭圆形状，金相显微镜下呈黑色或深灰色。铀铌合金中的典型夹杂物有碳化铌、碳/氮化铀和二氧化铀，各类夹杂物的形貌和比例则受到 C、N、O 元素含量和熔炼、热处理工艺的影响[11]。

2.2　夹杂对铀材料耐蚀性能的影响

铀材料在水氧腐蚀初始阶段，表面形成致密的氧化物薄膜，具有较好的钝化效果；夹杂的存在则破坏了氧化层的连续性，成为腐蚀反应的薄弱点。随着反应的持续推进，夹杂周围氧化层更易于出现开裂、剥落。此外，部分夹杂物本身在水氧气氛中不稳定，如 Scott 等人[12]注意到，贫铀表面的 U(C,N)夹杂在 19×10^2 Pa 水汽、20 ℃条件下发生了快速腐蚀，生成了 $UO_3\cdot H_2O$；该反应速率要高于铀水反应 1 个数量级。据此推断，不同文献中铀和水反应的动力学差异有可能与样品中碳化物含量不同有关。

夹杂亦是铀材料发生电化学腐蚀的重要起源。Pu 等[13]利用 SKPFM 并结合电化学方法研究了贫铀中夹杂物对电化学腐蚀的影响，其结果见图 2[13]。可以看出氧化物夹杂和碳氮化物夹杂的伏打电位均高于贫铀基体，基体作为阳极被优先腐蚀，夹杂导致贫铀的点蚀敏感性提高。蔡定洲等[14]开展了铀钛合金在盐雾环境中的腐蚀试验，结果表明铀钛合金易在钛夹杂处萌生点蚀。夹杂对铀材料发生电化学腐蚀的影响程度与材料本身的电化学性质亦相关。陈向林[15]注意到，在马氏体铀铌合金中，Nb_2C 和 U(C,N)夹杂物团簇周围区域存在显著的电位不均匀分布，容易成为电化学腐蚀过程中点蚀萌生位置；而在珠光体铀铌合金中，点蚀倾向于在贫铌相优先发生，未表现出与夹杂物的关联性。这可能与贫铌相/富铌相本身之间存在较显著的电位差相关。根据腐蚀过程中蚀坑处形貌观察结果，陈向林构建了马氏体铀铌合金中夹杂物导致点蚀的发展模型，见图 3。

夹杂物是铀材料氢蚀反应的重要形核点。夹杂通过以下 4 方面原因成为氢蚀反应的优先成核位点：一是夹杂与基体之间如果以非共晶格关系存在，则在界面上存在较多的位错等微观缺陷，易导致氢的聚集并形核。二是夹杂的存在破坏了铀材料表面钝化层的连续性，为氢向基体的扩散提供了优先通道。三是夹杂物力学性质和热膨胀系数与基体的差异导致在夹杂物周围基体晶格受力畸变，而理论计算和实验都表明拉应力会显著促进氢与铀的结合。四是硬质夹杂物在材料表面机械加工过程中会导致机械损伤，产生微裂纹，成为氢扩散或聚集的位点。

夹杂物与稳态氢蚀坑的关联性则要复杂的多，目前尚未形成清楚的认识。Arkush 等人[16]观察纯铀和 U-0.1%Cr 样品中的氢蚀点，发现在纯铀中稳态氢蚀坑密度和碳化物夹杂密度接近（样品中碳化物夹杂尺寸

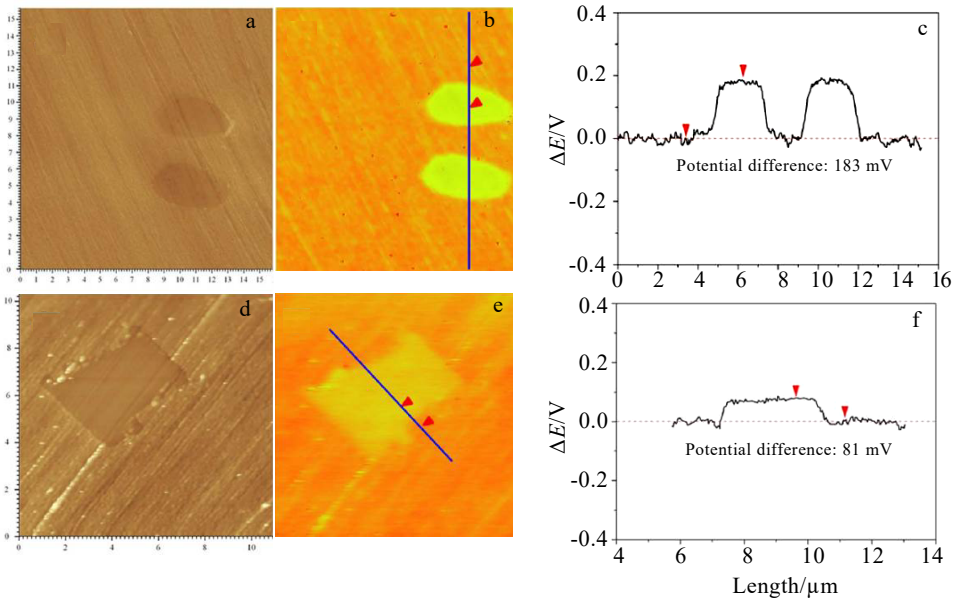


图 2　贫铀中典型夹杂物的形貌和表面电势

Fig.2　Topography images (a-b, d-e) and surface potential (SKPFM) (c, f) obtained on DU samples around the inclusions: (a-c) oxide-rich inclusions and (d-f) carbonitride-rich inclusion[13]

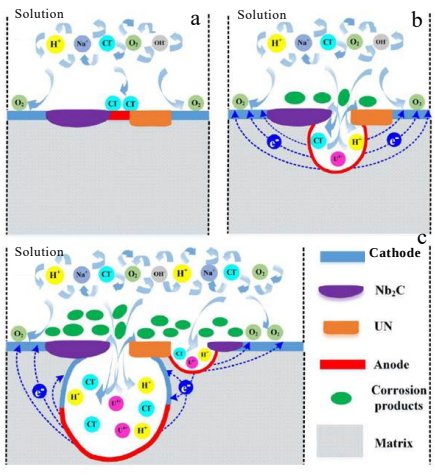


图 3　马氏体铀铌合金点蚀过程示意图

Fig.3　Schematic diagrams of evolution for the pitting corrosion occurring in martensitic U-Nb alloys: (a) the initial stage, (b) initial growth of the corrosion pit, and (c) stable growth of the pit[15]

均较大，数微米），即两者具有很大相关性；而 U-0.1%Cr 中发生稳态氢蚀的夹杂大小多在 3 μm 以上，但在所有尺寸超过 3 μm 的夹杂中，也只有 10%左右出现了稳态氢蚀点。Siekhaus 等[17]利用 SIMS 研究了夹杂物周围的氢含量如图 4，氢元素在夹杂物/基体界面和夹杂物内部含量明显高于体相。结果表明氢富集区和碳富集区明显相关，似乎支持了碳化物夹杂是氢蚀起源的论点。而 LANL 的 Bingert 等人[18]则认为，铀材料中碳化物夹杂附近通常伴随着变形孪晶，这才是氢蚀反应的起始位点；而不导致变形孪晶产生的大夹杂颗粒，则与氢蚀点没有明确的关联性。实验过程也会影响夹杂物是否成为氢蚀反应优先形核点，例如电化学抛光的样品中 U(C,N)夹杂四周会氧化，从而抑制该处氢化反应的发生[19]。原位观察氢蚀点从萌生到扩展过程中夹杂物周围的组织结构演变和氢化物的状态对于理解氢蚀坑三维形貌的形成和夹杂物在其中发挥的作用有重要意义。但是由于铀氢化物和铀基体都极易在样品制备过程中发生氧化，开展相关研究具有很大的困难。

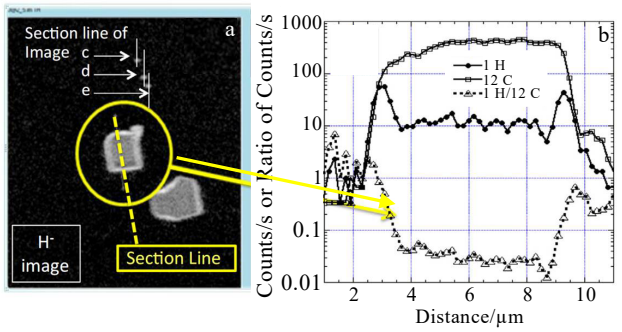


图 4　夹杂附近及内部的 H^-、C^-分布和相对浓度

Fig.4　Distribution and relative concentration of H^- and C^- around the carbide inclusions: (a) H^- image and (b) relative concentration of H/C[17]

3　组织结构对铀材料耐蚀性能的影响

3.1　铀材料的组织结构

目前对贫铀、铀铌、铀钛合金体系中的物相（包括亚稳态和平衡态物相）已有了比较系统清晰的认识[20]。大多数合金元素在铀的高温 γ 相中具有高的固溶度，而在室温 α 相中几乎不固溶。从而，当铀合金从高温 γ 相淬火时，形成过饱和的单相合金；当铀合金从高温 γ 相缓慢冷却时，形成双相合金。双相合金中，富合金相在化学/电化学性质、力学性质、应力应变行为、吸放氢行为等方面与贫合金相的性质差异会显著影响合金材料的腐蚀行为。

3.2　显微组织对铀材料耐蚀性能的影响

显微组织，包括相组成、相形态、晶粒尺寸、晶界/相界等，都会对铀材料的耐蚀性能产生影响。

3.2.1　相结构的影响

在珠光体铀铌、铀钛合金中，相结构对材料的腐蚀性能有显著的影响。受合金化元素含量、时效处理的温度和时间影响，贫铌/钛相和富铌/钛相的比例、片层的厚度、片层结构相对表面的夹角都不同，而由于两相物化性质的差异，这些因素将显著影响铀材料氧化腐蚀和氢化腐蚀的发展。

在氧化腐蚀过程中，贫铌/钛相（铀含量高）的表层氧化层厚度要大于富铌/钛相（铀含量低）。两相氧化层的结构可能也不完全一致，富铌/钛相更易形成 UO_x/MO_x 的交替结构[21]。厚度和结构的差异会导致铀铌、铀钛合金中相界处氧化层的失配，形成腐蚀介质的快速通道。随着腐蚀反应的推进，氧化层局部失配更加显著，则会在相界处率先产生微裂纹并进一步粉化。

针对铀铌合金中相结构对电化学腐蚀行为的影响，陈向林做了细致的工作[15]，如图 5 所示。结果表明，U-2%Nb 珠光体的电化学腐蚀特征与非合金铀类似，而 U-5.5%Nb 珠光体的电化学腐蚀特征接近马氏体组织；归因于 U-2%Nb 珠光体片层相对较粗大且富铌相占比较低，而 U-5.5%Nb 显微组织的珠光体片层更加细小且富铌相比例较高。

铀铌、铀钛双相合金的氢化腐蚀行为方面，陈向林、纪和菲、史鹏等人有系统的研究[15,22-23]。双相珠光体铀合金的氢蚀行为与淬火态有显著差异；双相结构明显时，贫铌/钛相成为氢蚀薄弱点，氢化物在该相内优先成核。氢蚀坑的发展则受到相界的约束，相对于贫铀，双相铀合金的氢蚀坑趋于平缓。陈向林细致的研究了珠光体 U-2%Nb、U-5.5%Nb 合金氢化腐蚀后的剖面特征。对于 U-2%Nb 珠光体，在腐蚀初期，氢蚀深度方向上与基体中的片层珠光组织完全对应，试样表面暴露的贫铌相已明显转变为氢化物，并沿着贫铌片层向基体内部生长，生长前沿较为平滑。氢化物膨胀导致贫铌和富铌片层界面处开裂，而开裂程度则受珠光体片层与反应表面的夹角决定。与表面夹角越小，开裂程度严重（图 6）；夹角接近 90°时，开裂程度大大降低。U-5.5%Nb 氢化初期也从珠光体贫铌相切入，但由于 U-5.5%Nb 双相片层细小，氢化生长过

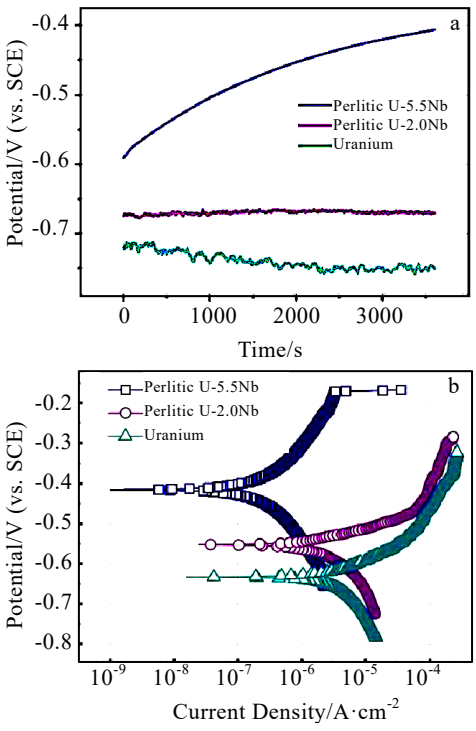


图 5　贫铀、珠光体铀铌合金的开路电位和动电位极化曲线

Fig.5　Open circuit potential (OCP) (a) and potentiodynamic polarization curves (b) of uranium and perlitic U-Nb alloys[15]

程中，表面氢化物的生长速率远高于深度方向，宏观上表现出面生长的特征，类似于均匀腐蚀。纪和菲在 400 ℃温度下对淬火态 U-5.5%Nb 进行了不同时长的时效处理。3 h 时效后，晶粒内部还没有发生相分解，但是 XRD 显示组织结构已完全改变，金相观察到在晶粒内部、晶界周围存在大量的类凸透镜的条状组织。氢蚀反应过程中，氢化区域表现为取向性的枝状区域，类凸透镜的条状组织或针状组织附近成为氢化腐蚀的薄弱点。史鹏通过高温时效（800 ℃/2 h）在 U-0.7%Ti 中制备了较明显的 U_2Ti 析出，氢化后观察成核点形貌与贫铀具有较大差异，宏观上“β+U_2Ti”铀钛合金样品氢蚀点呈现出长条状或者棒状特征。分析后确定是氢化物沿着 α-U 生长扩散，并受到了 α-U/U_2Ti 相界的约束，其生长具有择优取向特征，见图 7。史鹏和陈向林都注意到，稳态氢蚀点的形成与相界没有明显关联，更多是在贫铌、贫钛相内部产生。这与经验性的认为相界处存在较多位错缺陷，且表面氧化层易错配形成氢扩散通道而导致氢蚀易于发生不一致，其背后的反应机制需要更深入的研究。

3.2.2　晶粒尺寸和晶界、相界的影响

晶粒尺寸通过影响基体的内应力分布和晶界特性而影响材料的腐蚀性能；晶界、相界则是实际材料体相中不可避免的微观缺陷，会对材料的耐蚀性能产生直接的影响。

由于相关研究多基于已有的铀材料开展，所以对晶粒尺寸与腐蚀的关联关系研究的相对较少。任志勇[24]研究了不同晶粒尺寸的 U-5.5%Nb 在溶液中的电化学行为，结果表明，在 NaCl 溶液中，晶粒细化后样品的点蚀电位升高，腐蚀电流密度降低，抗腐蚀性能增强。晶粒细化与腐蚀的关系是双向耦合的，晶粒细化创造了更多的界面缺陷，但也分散了局部点蚀腐蚀趋势，所以任的结论与样品的晶粒细化程度有关联。

人们对晶界、相界与铀合金腐蚀关联关系的研究多集中在氢蚀方面。大角度晶界、相界作为材料中结合能较大的氢陷阱，对氢的捕获不可逆；氢原子聚集到一定程度，就会形成氢化物成核。在贫铀的氢化研究中，晶界对初始形核的影响非常明显。Bingert，Scott 和 Jones 等人研究了金属铀氢反应初始形核点与晶粒取向的关系，研究结果表明晶界错配对氢化物的成核点起了主导

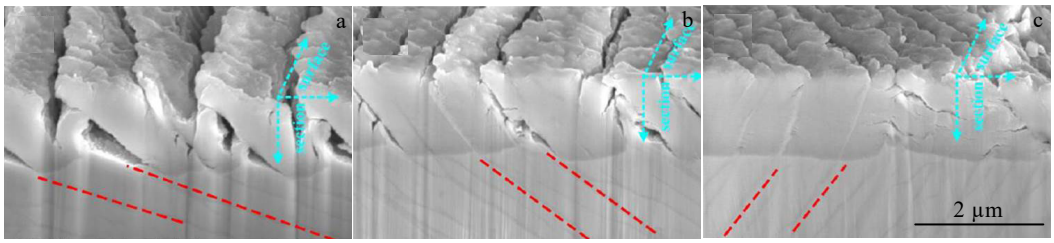


图 6　双相铀铌合金氢蚀后剖面形貌

Fig.6　Cross section morphologies of hydride in two-phase U-Nb alloys (the angel between the pearlite lamella and the surface gradually increased from Fig.6a to Fig.6c; the hydride with a smaller angle between the pearlite lamella and the surface was more seriously burst)[15]

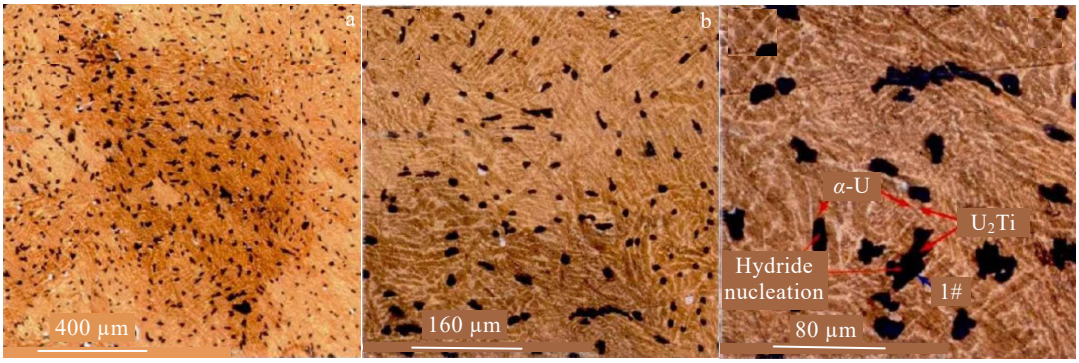


图 7　铀钛合金氢蚀点与组织结构的关联性，氢化物受 α-U/U_2Ti 相界约束，表现出择优取向生长特征

Fig.7　Relationships between hydride nucleation and microstructure of U-Ti alloy: (a-c) different magnification (the hydride nucleated in and grew along α-U phase and was constrained by α-U/U_2 Ti boundary)[23]

作用，小、大角度晶界和孪晶界面被认为是氢化物成核和生长的优先位置（图 8）[18, 25-28]。Balooch 等人[29]利用原子力显微镜原位研究轻微氧化的铀表面经过少量氢化后的形貌。在这种情况下氢化反应初始形核点仍然优先发生在晶界处，这表明晶界本身对氢化反应的初始形核具有重要的影响，而与表面氧化层不直接相关。上述的研究结果针对的都是形核初期，这些形核点是否能够稳态发展则没有跨尺度研究，所以稳态氢蚀点与晶界的关联性没有充分的实验支撑。

4　表面状态对铀材料耐蚀性能的影响

材料的腐蚀是一个表面/亚表面化学反应的过程，所以表面状态，包括显微形貌、表面初始氧化层、（亚）表面应力、表面机加损伤等，对于腐蚀反应的发生有直接的影响。材料表面各类因素通常是耦合的，因此对腐蚀的影响规律非常复杂。

材料表面粗糙度和微观构型对氧化腐蚀、氢化腐蚀过程都有显著的影响。一般而言，表面粗糙度增加，微观构型中尖锐的棱角处应力集中，导致表面氧化层更易破裂，从而加速水氧条件下氧化腐蚀反应进程。对于氢化反应而言，材料表面尖角、棱角的位置都是氢化物形核的优先位点。Stitt 等人[30]利用 FIB 在铀表面构建了微米锥柱，并做了氢蚀实验，结果如图 9 所示。氢蚀反应都是由锥柱尖端开始的，归因于尖端的拉应力，促进了氢化反应的发生，尖角处氧化层易产生微裂纹而形成氢的快速扩散通道也是可能的原因。这和实验经验是一致的，表面粗糙度越小，表面氧化层越不易粉化，氢化点蚀特征越明显，稳态成核点密度越小。

金属铀氢化反应成核数量和成核速率受表面氧化程度的影响。图 10 为在 80 ℃表面预氧化到一定程度后的铀样品氢化反应成核数量与时间的关系和成核速率与时间的关系。研究表明，表面氧化层越薄，氢化反应成核越快，表面扩张速率越大，表面氢化物覆盖率越高；表面氧化层越厚，成核越慢，表面扩张速率也越慢，表面氢化物覆盖率越低[31]。由此可见，在一定范围内，金属铀材料表面氧化层越厚，氢化腐蚀反应越难发生。这不难理解，因为铀表面致密的氧化层本身具有良好的钝化效果，可以有效阻挡氢的扩散。

表界面应力分布对于氢蚀反应有显著的影响。在材料中，可以自由移动的氢原子具有向拉应力集中的部位扩散的特性，如果该部位具有位错等微缺陷，不断迁移过来的氢原子则会聚集形成氢分子，达到一定临界值后，则会发生氢蚀反应，沉积氢化物。Stitt等人[30]微米锥柱的实验结果即归因于尖端的拉应力。Appel等[32]研究了应力加载条件下的铀氢腐蚀反应，结果表明拉应力能够加速氢化腐蚀的形核，而塑性变形过程会促进腐蚀点的长大，如图11所示。LANL的Taylor和Lillard等人[10]模拟了氢与金属铀表面的相互作用，计算结果表明施加拉应力会显著降低H的结合能，这一结果与实验上观察的结果相吻合。氢蚀坑形成后，由于体积膨胀和周围组织结构形变，围绕氢化物会形成新的应力场，从而影响氢蚀坑的发展[33]。所以，系统研究应力在铀材料氢蚀过程中的作用机制和演化规律，对于理解铀材料氢蚀坑的发展有重要意义。

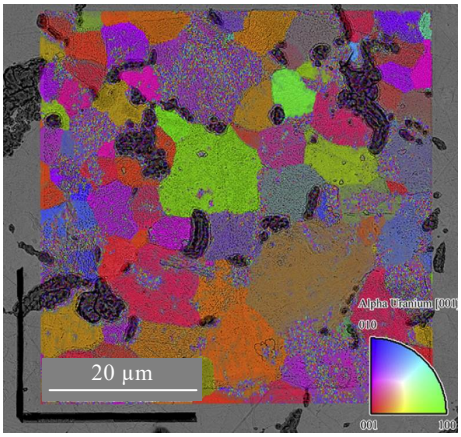


图 8　抛光再氢蚀的贫铀表面 EBSD 分析的反极图和背散射电子光栅扫描结果的复合图

Fig.8　FIB etched region of the surface of uranium after well-polishing followed by hydrogen-corrosion showing a combination map of EBSD analysis (inverse pole figure plot of α-U) and backscattered electron raster scanning[26]

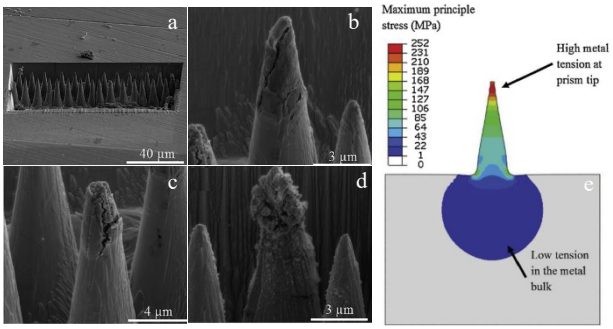


图 9　微米锥在氘气中原位腐蚀后的形貌及反应初始由于表面覆盖氧化层带来的应力分布的有限元模拟结果

Fig.9　SEM morphologies of the pillars after reacting with D_2 (a-d) and the finite element modeling showing the distribution of tensile stresses induced from the loading of a uniform oxide growth (e)

样品表面处理方式会改变表面氧化层状态、微结构、残余应力等多个因素，所以对于铀合金表面的腐蚀行为，尤其是氢化物初始形核点的位置和形态影响很大。Banos[34]对不同表面处理（粗抛、精抛、硝酸清洗、电解抛光）铀样品的氢腐蚀特性进行了研究，结果如图 12。对于粗抛光样品，氢化反应成核点较多，

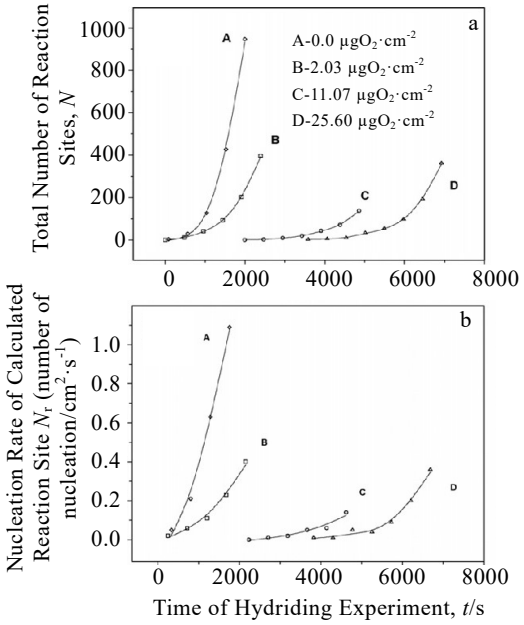


图 10　在 80 ℃表面预氧化到一定程度后的铀样品氢化反应成核数量与时间的关系及成核速率与时间的关系

Fig.10　Number of hydride reaction sites vs time (a) and nucleation rate of hydride reaction sites vs time (b) for samples previously intentionally oxidized at 80 ℃ to some known extent[31]

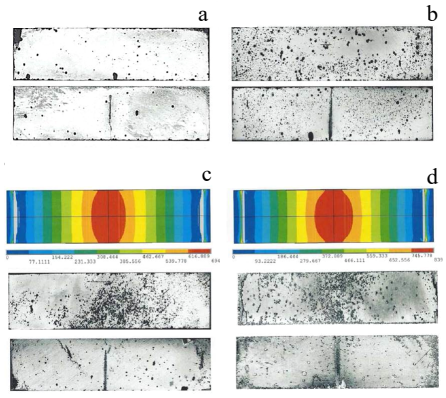


图 11　预施加不同应力的铀样品表面氢蚀后显微形貌

Fig.11　Optical micrographs of representative samples hydrided under different stress levels: (a) 0 MPa, (b) 471 MPa, (c) 636 MPa, and (d) 765 MPa. Each face on micrograph included the tensed side (convex, upper micrograph) and the compressed side (concave, lower micrograph) [32]

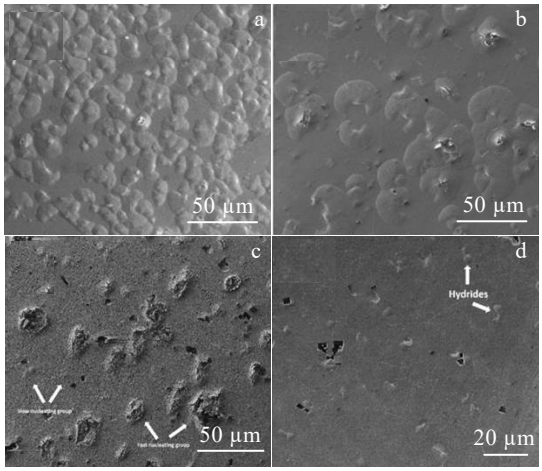


图 12　表面处理方式对金属铀氢化反应形貌的影响

Fig.12　Effect of sample preparation on uranium hydriding: (a) coarsely finished sample, (b) finely polished sample, (c) Nitric acid etched sample, and (d) electropolished sample[34]

并且氢化物与夹杂有很强的相关性；而对于硝酸清洗和电解抛光样品，氢化物数量有限，且与夹杂物没有表现出明显的相关性。其认为不同处理方法导致的材料表面应变不同是引起氢腐蚀行为差异的主要原因，表面应变越大，氢化成核密度越高。宾韧[35]研究了表面沉积Pd层和类金刚石层对铀氢蚀形貌的影响；结果表明，Pd膜对氢解离、扩散的促进作用使氢化物倾向于横向生长，部分具有面反应的特征；而类金刚石膜对氢扩散的阻碍使氢化物成核密度减小且倾向于向纵深生长。这和氧化层厚度对于铀材料氢蚀的影响规律类似。

5　铀材料中微缺陷调控策略概述

微缺陷的控制与消除是金属材料生产制造过程中普遍面临的挑战。针对铀材料，国内外在材料纯化、精密加工、表面改性等领域进行了广泛的技术探索并取得了显著的成效。以增强材料抗腐蚀性能的机制为出发点，可以总结为以下 3 方面策略：

（1）基于物理冶金理论的耐蚀成份调控技术，包括：通过原材料纯化，降低杂质元素含量从而消除杂质元素或夹杂引起的腐蚀薄弱点；通过合金化，调控材料组织结构和钝化层状态[36]；通过热处理工艺优化，调控相组成等。

基于物理冶金理论的耐蚀成分调控技术通常涉及到材料本体成分和组织结构的改变，会同时影响材料的力学性能、抗蚀性能和核性能等多方面性能。铀材

料的纯化需同时考虑成本因素；而且铀本身作为活泼金属，单独通过材料纯化增强抗腐蚀性能的效果有限。结合材料基因组工程思想，高效开展新型铀合金材料的设计与研发，从而实现铀合金材料种类的体系化和“按需定制”，对于研发新型耐蚀铀材料有重要意义。

（2）基于表面缺陷减少与消除的精密加工技术，包括：针对表面粗糙度降低的超精密加工技术、表面抛光技术；针对表面组织结构调控的多场耦合加工技术、喷丸/激光表面强化技术；针对表面均匀化、洁净化的电子束/激光重熔、激光表面杂质去除技术等。

（3）基于表面钝化层稳定化处理的表面改性调控技术，包括：通过喷丸、滚压等制备压应力钝化层提升本身自钝化层的稳定性；通过氮化、碳化、表面合金化等表面改性手段创制新的稳定钝化层。

6　结束语

综上所述，针对微缺陷对铀材料耐蚀性能的影响，人们开展了广泛的研究工作。但是，由于铀金属、铀氢化物的活泼性和材料微缺陷耦合带来的复杂性，部分规律认识尚不充分，需要通过更系统的实验和原位、多尺度的表征手段进行更深入的研究。针对氢化腐蚀点成核及生长的控制因素还存在争议，尚无法建立准确的氢蚀演化模型。此外，目前对于微缺陷与铀材料腐蚀的关联性，相关的研究多集中在氢蚀反应，而对于水氧气氛下的氧化腐蚀、电化学腐蚀规律则关注较少；而铀水腐蚀反应作为密闭环境中氢的重要来源，值得更细致的研究。

参考文献　References

[1] Banos A, Scott T B. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 399(1):122763

[2] Banos A, Burrows R, Scott T B. *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2021, 439(1): 213899

[3] Banos A, Harker N J, Scott T B. *Corrosion Science*[J], 2018, 136(1):129

[4] Liu K Z, Wang X F, Liu J *et al*. *Progress in Surface Science*[J], 2018, 93(3): 38

[5] Liu J Y, Su B. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(7): 2652

[6] Liu T W, Dong C, Wu S *et al*. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(15): 6737

[7] Bennett M J, Myatt B L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1977, 66(1-2): 37

[8] Zhang Guangfeng (张广丰). *The Influence of Fe, Al, Si on the Reaction Between U-0.7wt% Ti Alloy and Water Vapor in a Closed System*(密闭体系中 Fe、Al、Si 对 U-0.7wt%Ti 合金与水汽反应的影响)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2015

[9] DeMint A L, Leckey J H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 281(2-3): 208

[10] Taylor C D, Lillard R S. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(16): 4707

[11] Chen Dong(陈 冬). *Research on Carbide Inclusions in U-Nb Alloy and Their Effects on Mechanical Properties*(铀铌合金中碳化物夹杂及对力学性能的影响研究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019

[12] Scott T B, Petherbridge J R, Harker N J *et al*. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2011, 195(1): 115

[13] Pu Z, Chen X L, Meng X D *et al*. *Corrosion Science*[J], 2017, 124(1): 160

[14] Cai Dingzhou(蔡定洲). *Research on Corrosion Behavior of U-0.79wt%Ti Alloy In Specific Environments (U-0.79wt%Ti* 合金在特定环境中的腐蚀行为研究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2017

[15] Chen Xianglin (陈向林). *Research on the Correlation Between Phases and Corrosion Performance in Uranium Niobium Alloys*(铀铌合金中的相及其与腐蚀性能的关联性研究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020

[16] Arkush R, Venkert A, Aizenshtein M *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 244(1-2): 197

[17] Siekhaus W J, Weber P K, Htcheon I D *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645(1): S225

[18] Bingert J F, Hanrahan R J, Field R D *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 365(1-2): 138

[19] Harker N J, Scott T B, Jones C P *et al*. *Solid State Ionics*[J], 2013, 241(1): 46

[20] Burke J J. Translated by Shi Qi(石 琪). *Physical Metallurgy of Uranium Alloys*(铀合金物理冶金)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1983

[21] Luo Lizhu(罗丽珠), Yang Jiangrong (杨江荣), Zhou Ping (周萍). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2010, 44(9): 1047

[22] Ji Heifei(纪和菲). *Investigation on Influencing Factors for Hydride Nucleation and Growth of U and U-Nb Alloy*(U 及 U-Nb 合金氢化物成核长大的影响因素)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020

[23] Shi Peng(史 鹏). *Investigation on the Effect of Alloying Element Ti on the Hydride Corrosion for U-0.79wt%Ti Alloy*. (合金化元素钛对 U-0.79wt%Ti 合金氢化行为影响研

究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2013

[24] Ren Zhiyong(任志勇). *Study on the Grain Refinement and Properties of U-5.5wt%Nb Alloy*(U-5.5wt%Nb 合金晶粒细化及其性能研究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2018

[25] Scott T B, Allen G C, Findlay I *et al*. *Philosophical Magazine*[J], 2003, 87(2): 177

[26] Jones C P, Scott T B, Petherbridge J R *et al*. *Solid State Ionics*[J], 2013, 231(1): 81

[27] Banos A, Scott T B. *Solid State Ionics*[J], 2016, 296(1): 137

[28] Moreno D, Arkush R, Zalkind S *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 230(2): 181

[29] Balooch M, Hamza A V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 230(3): 259

[30] Stitt C A, Paraskevoulakos C, Harker N J. *Corrosion Science*[J], 2015, 98(1): 63

[31] Harker R M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 426(1-2): 106

[32] Appel O, Rogel L, Malka E *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 510(1): 123

[33] Jones C P, Scott T B, Petherbridge J R. *Corrosion Science*[J], 2015, 96(1): 144

[34] Banos A, Stitt C A, Scott T B. *Corrosion Science*[J], 2016, 113(1): 91

[35] Bin Ren(宾 韧). *Investigation on the Effect of Surface Characteristics on U-H_2 Reaction and the Preparation and Characterization of α-UH_3*(表面特性对 U-H_2 反应的影响及 α-UH_3 的制备和特性研究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2018

[36] Chen Li(陈 丽), Liu Ruixuan(刘瑞轩), Meng Shuwen(孟树文) *et al*. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(1): 047

Effects of Microdefects on the Corrosion Behavior of Uranium Materials

Dong Haopeng, Cai Dingzhou, Su Bin, Liu Kezhao

(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: Uranium metal and its alloys play important roles in nuclear industry, working as configurational or functional materials. The corrosion behavior of them greatly affects the materials' performance. Material factors, including components, microstructures, defects in body and on the surface, are the internal causes to affect the corrosion resistance of uranium materials. This paper reviewed how the defects of uranium materials affect their corrosion behavior. We summarized the reported works from four aspects: impurity, inclusions, microstructures and surface states. We also discussed strategies to improve the corrosion resistance of uranium materials by modulating defects.

Key words: uranium materials; microdefects; corrosion

Corresponding author: Liu Kezhao, Ph. D., Professor, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3620217, E-mail: liukezhaosaf@163.com