

标准盐雾环境下铀钛合金的腐蚀行为研究

蔡定洲¹, 飞跃¹, 张焕林², 罗丽珠², 蒋春丽², 桑革²

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

(2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621907)

摘要: 采用激光共聚焦显微镜 (LSCM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术研究了标准盐雾环境下铀钛合金表面腐蚀行为。结果表明, 在标准盐雾条件下, 铀钛合金表面发生不均匀腐蚀, 腐蚀程度主要受附着的液膜厚度和暴露时间影响。铀钛合金早期以点蚀为主, 液膜越厚腐蚀越严重。随着暴露时间的延长, 腐蚀加剧, 形成局域性的腐蚀, 并出现腐蚀产物的开裂。对铀钛合金 2 种典型腐蚀区域 U 4f 谱的深度剖析表明, 黑色区域的物质组成结构为 $U_3O_8/UO_{2+x}/UO_2/U$, 而黄色区域的物质组成结构为 $UO_{2+x}/UO_2/U$ 。

关键词: 铀钛合金; 盐雾环境; 点蚀; 腐蚀产物

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2169-06

铀钛合金与其它铀合金相比, 具有只添加少量合金元素就能够显著提高非合金铀的机械性能、力学性能和抗腐蚀性能, 因此在核能开发和军事上具有广泛的应用^[1-3]。长期以来, 铀钛合金受到了人们极大的关注, 其中对这种合金的抗腐蚀性能、环境影响因素和表面镀层保护等方面开展了较多的研究工作, 并取得了一定的研究成果。早在 20 世纪 70 年代, Nagelberg^[4]研究了在 70 °C 和 95%RH 条件下, 钛含量对铀钛合金的抗腐蚀性能影响, 结果表明在 0.8%~2.0% 范围内, 随着钛含量的升高, 氧化程度减少, 原因在于钛含量的增加使氧化层的结构发生转变, 减少了游离氧浓度。20 世纪 80 年代, Greenholt^[5]研究了在 140 °C 和氧-水蒸汽环境中铀钛合金的腐蚀行为, 结果表明与非合金铀具有相同的腐蚀行为。他们认为在氧和水蒸汽同时存在时, 氧优先与合金反应。但在这 2 种介质同时存在的条件下, 究竟哪个优先仍然存在较大的争议^[6]。

铀钛合金的腐蚀行为不仅与外界环境有关, 也与自身的显微组织结构、表面缺陷、第二相粒子以及夹杂或杂质等因素密切相关。但在这方面的研究工作开展得较少, 研究者更多的是关注这些因素对合金力学性能的影响^[7,8]。大气环境下, 铀钛合金的抗腐蚀性能提高通常归因于表面钝化膜的形成^[9,10], 但在一些特定环境中, 特别是在含氯离子的湿环境中将发生严重的腐蚀^[11]。氯离子是导致金属及其合金表面发生点蚀的重要诱发因素, 而点蚀是一种破坏性和隐患性较大

的腐蚀形态, 在很多情况下导致晶间腐蚀、剥蚀和应力腐蚀的发生和加剧。近年来, 海洋环境中的金属材料腐蚀形态和微观机制研究已逐渐成为关注的焦点。但令人遗憾的是, 有关铀及其合金在海洋环境中的腐蚀研究报道非常稀少。有限的研究表明在含 Cl⁻ 环境下铀钛合金的腐蚀速率较中、低湿度环境下的腐蚀速率快 3~5 个数量级^[12], 且在含氯离子的环境中, 铀钛合金表面先发生点蚀, 进而形成较大范围的局部腐蚀^[10]。然而, 在含 Cl⁻ 环境下, 铀钛合金表面腐蚀行为特征及表面腐蚀产物深度分析等重要信息鲜见公开报道, 制约了我们对铀钛合金表面与环境相容性的认识与理解。

本工作利用盐雾试验机模拟海洋大气环境, 按照 GB/T 10125-1997 《人造气氛腐蚀试验、盐雾试验》研究铀钛合金在标准盐雾条件下的腐蚀行为, 为铀钛合金材料在海洋环境中的抗腐蚀性能评估提供重要的信息。

1 实验

实验用铀钛合金的热处理方式 800 °C 淬火, 然后在 500 °C 时效 2 h。将处理后的铀钛合金加工成 $\Phi 16$ mm×3 mm 圆片。用金相冷镶材料包封样品, 露出一面作为测试面 (见图 1)。暴露面采用金相砂纸逐级打磨到 1000#, 然后用二次去离子水清洗表面, 无水乙醇擦拭后, 用冷风吹干作为待测样品。配置盐雾用的氯化钠试剂为分析纯, 溶剂为二次去离子水。

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (2010A0301014)

作者简介: 蔡定洲, 男, 1977 年生, 博士, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3626995, E-mail: caidingzhou@sina.com

按照 GB/T 10125-1997《人造气氛腐蚀试验、盐雾试验》的标准盐雾条件测试要求，盐溶液质量浓度为 5%，pH 值控制在 6.5~7.2，盐雾沉降率为 1~2 mL/80 cm² h，喷雾方式为连续喷雾，试验温度为 35±1 °C，样品放置倾角为 20°。

分别将标准盐雾环境条件下、不同腐蚀时间的铀钛合金样品进行表面分析。采用日本 LEXT OLS4000 激光共聚焦显微镜表征样品宏观腐蚀形貌，用 Sirion 200 型扫描电子显微镜分析微观腐蚀形貌。采用 ESCALAB 250 型 X 光电子能谱仪进行表面腐蚀产物分析，谱仪主分析室本底真空度优于 6.0×10⁻⁷ Pa，氩离子束原位溅射获取试样表面层深度方向的信息分布，溅射速率约 5 nm/min。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌分析

图 1 为处理后的铀钛合金样品放置在盐雾环境中不同时间后的宏观腐蚀形貌。由图 1 可以看出，在标准盐雾条件下，铀钛合金放置 0.5 h 后，表面即出现了较明显的腐蚀斑。放置 1 h 后，腐蚀斑逐渐增多，这表明在标准盐雾环境中，铀钛合金的抗腐蚀性能较差。从宏观上看，腐蚀先从边缘处开始；随着放置时间的延长，腐蚀斑逐渐增多，且样品边缘区域腐蚀较严重。分析其原因可能在于测试样品在盐雾试验箱中呈 20°角放置，受重力作用，沉降在样品表面的盐液滴厚度底端高于上端，且边缘处与镶样材料存在缝隙，盐液滴易聚集此处。因此腐蚀斑先在底端出现，边缘区域的腐蚀程度较其它区域严重。由宏观分析可知，表面盐液膜厚度对样品的腐蚀存在较大的影响，且液膜越厚，腐蚀越严重。

图 2a 为盐雾环境中放置 1 h 后铀钛合金表面出现的腐蚀坑形貌，用 LSCM 获得了腐蚀坑剖面形状和深度，见图 2b。由图 2b 可以看出，铀钛合金在标准盐雾条件下，放置 1 h 最大腐蚀坑深度可达 10 μm，宽度约为 50 μm，呈 V 字型，这表明铀钛合金的点蚀呈纵向发展。

图 3a 为铀钛合金在盐雾环境中放置 2 h 后的局部腐蚀形貌（50×）。与图 2 对比可以看出，随着放置时间的延长，铀钛合金表面出现了更为严重的局域化腐蚀，并出现了裂缝（图 3 中 1 处）。对图 3a 中黑色区域进行局部放大（图 3b，400×），明显可以看出铀钛合金表面腐蚀严重，腐蚀产物脱落，且发生开裂。这是由于在腐蚀过程中腐蚀产物逐渐增多而使表面应力增大，通过开裂的形式释放应力；另外从下文腐蚀产物的分析中可知，由于腐蚀产物存在分层结构，导

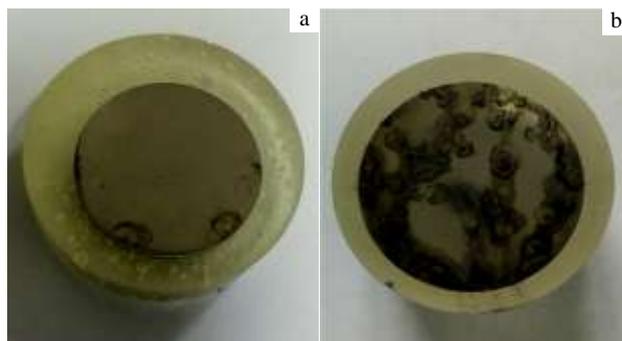


图 1 铀钛合金在标准盐雾环境放置不同时间后的宏观腐蚀形貌
Fig.1 Macro-morphologies of the U-Ti alloy samples in standard salt spray environment for different time: (a) 0.5 h and (b) 1 h

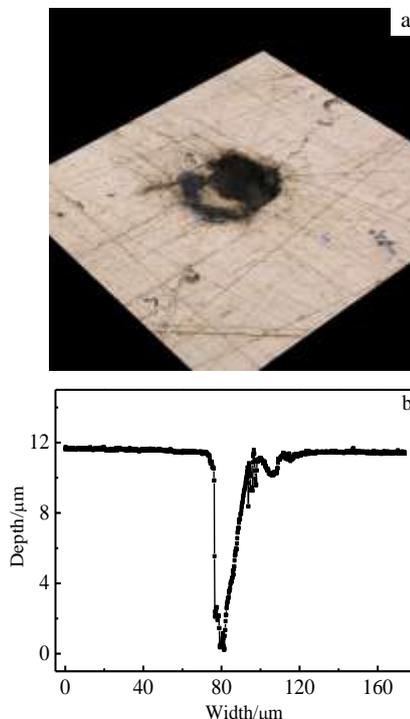


图 2 铀钛合金在标准盐雾环境中暴露 1 h 后的腐蚀坑形貌及剖面形状和深度
Fig.2 Morphology (a) and sectional shape and depth (b) of pitting corrosion of the U-Ti alloy sample after 1 h exposure in standard salt spray environment

致晶格参数发生变化，由此发生晶格体积变化所致。

图 4 为对图 3 中黑色腐蚀区域的 SEM 形貌。通过对腐蚀区域进一步放大可以看出，铀钛合金在盐雾环境中形成的腐蚀产物，厚度增加到一定程度发生龟裂现象（图 4a），同时基底中分布着许多微小的蚀坑（图 4b）。利用 SEM 附带的能谱（EDS）对图 4a 中不同

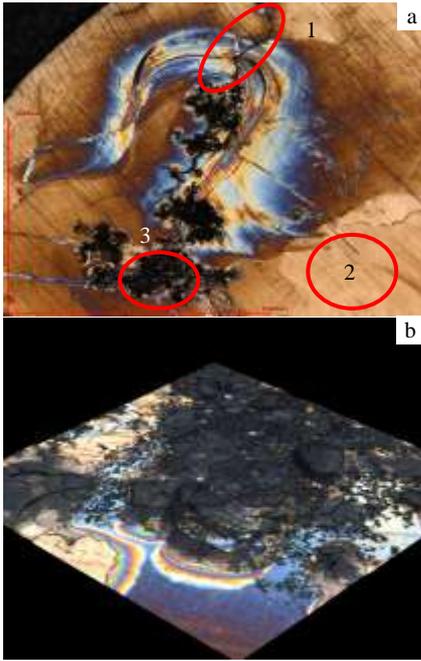


图 3 铀钛合金在标准盐雾环境中放置 2 h 后的局部腐蚀形貌
 Fig.3 Local morphologies of the U-Ti alloy after 2 h exposure in standard salt spray environment (1-crack; 2-yellow region; 3-black region)

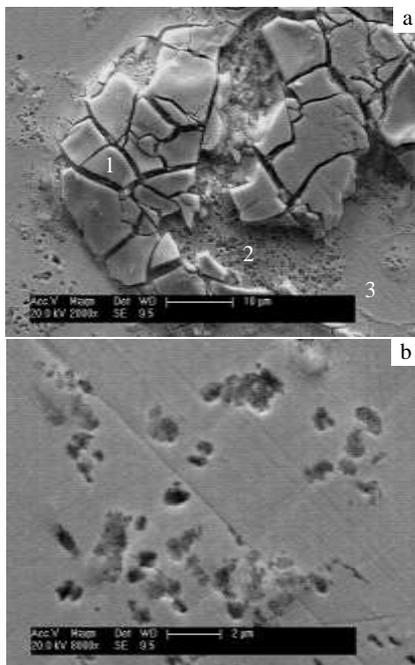


图 4 铀钛合金局部腐蚀区域和蚀坑的 SEM 分析
 Fig.4 SEM morphologies of local corrosion (a) and corrosion pit (b) of the U-Ti alloy

位置进行分析比较。由图 5 的分析结果可以看出, Spot 1 龟裂处的氧含量远高于其它位置。其原因可能有 2 个, 1 个是腐蚀产物的厚度不同造成测出的氧含量不同, 另 1 个则可能不同位置的氧化物组成不同, 这 2 个原因可以从下文的 XPS 分析中得以证实。

2.2 腐蚀产物分析

由于铀钛合金样品表面存在的夹杂或杂质分布不均, 且存在相组织结构和缺陷差异^[7], 因此在盐雾环境中, 当表面附着盐水液滴时, 不同区域形成的微腐蚀体系必然存在差异, 从而导致表面不同位置腐蚀行为及腐蚀产物的差异。从腐蚀形貌(图 3)分析来看, 铀钛合金在盐雾环境中不同区域存在典型的局部腐蚀差异性, 即图 3 中标出的黑色区域和黄色区域。研究过程中分别对这 2 个特征区域进行 XPS 分析。

图 6 为铀钛合金黑色区域与黄色区域表面 C 1s 溅射谱。由图中可以看出铀钛合金表面的碳主要以自由碳为主(285.0 eV), 且从溅射结果可以看出自由碳主要存在于浅表层, 溅射 30 s 基本消失。对比这 2 个特征区域的初始表面 C 1s 谱可以看出, 黑色区域的 C 1s 特征主峰半高宽大于 3 eV, 这表明碳元素来源于多种不同的含碳物质; 而黄色区域的 C 1s 特征主峰半高宽为 2.5 eV, 且在 288.6 eV 处出现了明显的卫星峰, 主要为 C=O 的贡献^[13]。

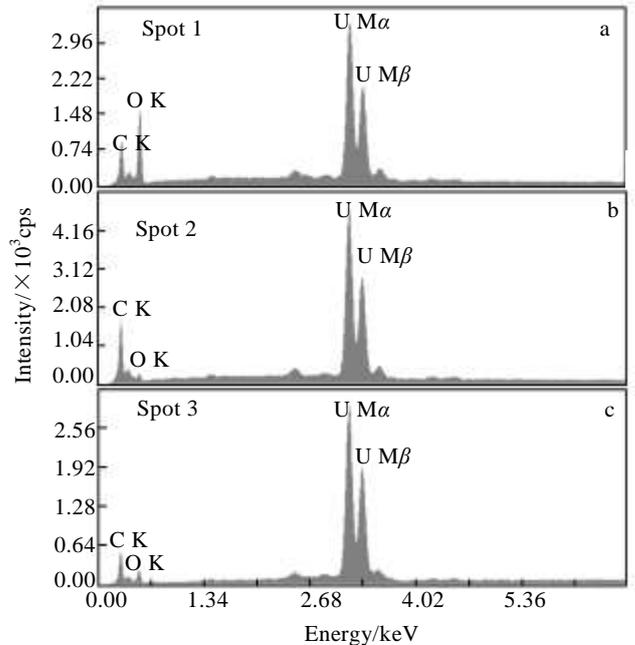


图 5 图 4a 中铀钛合金局腐蚀区域的 EDS 能谱
 Fig.5 EDS spectra of local corrosion of the U-Ti alloy in Fig.4a: (a) spot 1, (b) spot 2, and (c) spot 3

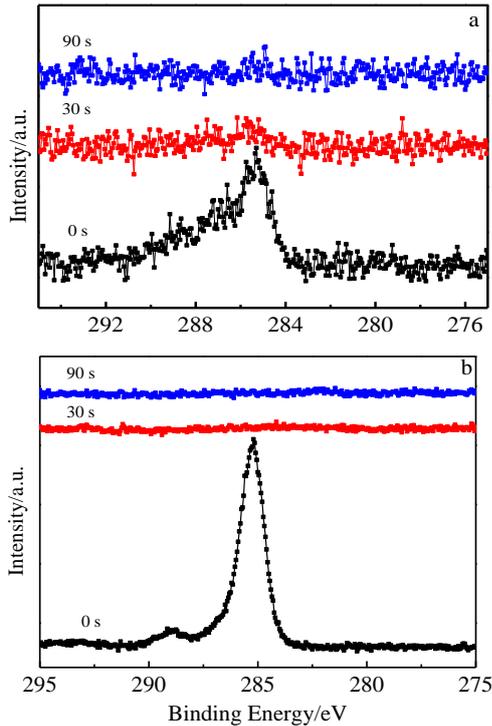


图 6 图 3 中铀钛合金表面黑色区域和黄色区域的 C 1s 溅射谱
Fig.6 C1s spectra of different regions on the surface of the U-Ti alloy sample in Fig.3 as a function of etching time: (a) black region and (b) yellow region

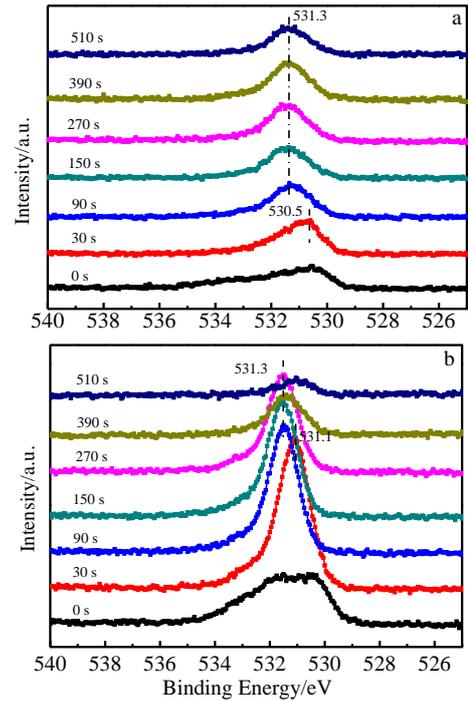


图 7 图 3 中铀钛合金表面黑色区域和黄色区域的 O 1s 溅射谱
Fig.7 O 1s spectra of different regions on the surface of the U-Ti alloy sample in Fig.3 as a function of etching time: (a) black region and (b) yellow region

铀钛合金表面不同腐蚀区域的 O 1s 深度剖析如图 7 所示。由图 7 可以看出，黑色区域与黄色区域初始表面的 O 1s 谱差别最大，即表明初始表面的腐蚀产物组成不同。对比图 7 中初始表面的 O 1s 谱，黑色区域处没有明显的平台，峰型宽化，而黄色区域的 O1s 谱出现了明显的平台峰，同样峰型较宽，这表明二者均为复合峰，即初始表面存在多种含氧物质，但占比不同。已有的文献报道表明^[13-15]，铀及铀合金初始表面的 O 1s 谱峰宽化主要受表面铀的氧化物，碳酸盐及吸附的水分和含氧气体密切相关，与 U 4f 谱峰相结合可以定性判断初始表面的铀氧化物组成。当溅射时间为 30 s 时，2 个区域分别出现了较为显著的特征峰，但黑色区域的结合能比黄色区域低约 0.6 eV，结合二者的 U 4f 谱，可判断主要为非化学计量的 UO_{2+x} 中 O 的贡献，但由于间隙氧浓度差异，因而结合能存在差异。进一步溅射后，O 1s 谱的特征峰结合能相同，均为 531.3 eV，同样结合 U 4f 谱可判断为化学计量的 UO_2 中 O 的贡献。值得注意的是，图 7b 中溅射 390 和 510 s 时，特征峰的结合能具有向低能端移动的趋势，这一现象可能是由于铀钛合金中其它含氧杂质与 UO_2 共同作用的结果。

铀钛合金在盐雾环境中典型腐蚀区域的 U 4f 谱随溅射时间的变化如图 8 所示。图 8a 中黑色区域初始表面 U $4f_{5/2}$ 和 U $4f_{7/2}$ 特征主峰对应的结合能分别为 392.4 和 381.5 eV，且未观察到明显的卫星峰，该实验结果与汪小琳^[16]等人的实验结果一致，因此推断初始表面的铀氧化物为 U_3O_8 。当溅射时间为 30 s 时，特征主峰的结合能分别向低能端移动至 391.4 和 380.5 eV，同时在 398.4 和 387.4 eV 出现了明显的卫星峰，由此可判断铀的氧化物为 UO_{2+x} ^[13]。溅射 90 s 后，卫星峰分别移动至 398.8 和 388.4 eV，且在 377.5 eV 处出现了金属铀的特征峰，而 U $4f_{5/2}$ 和 U $4f_{7/2}$ 特征主峰对应的结合能分别为 391.9 和 381.3 eV。随着进一步深入的溅射，主特征峰和卫星峰保持不变，不同的是随溅射时间延长，卫星峰强度增大，这表明溅射 90 s 以后，铀的氧化物为 UO_2 ，同时存在金属铀，且金属铀随溅射的深入而逐渐增多。综上分析，铀钛合金表面黑色区域的物质结构为 $U_3O_8/UO_{2+x}/UO_2/U$ 。

与图 8a 对比可知，溅射时间超过 30 s 后，黑色区域与黄色区域（图 8b）均存在 UO_2 的特征峰。不同的是，随溅射时间的延长，黄色区域的 UO_2 特征峰衰减明显而金属铀的特征峰显著增强，这可能是 2 个区

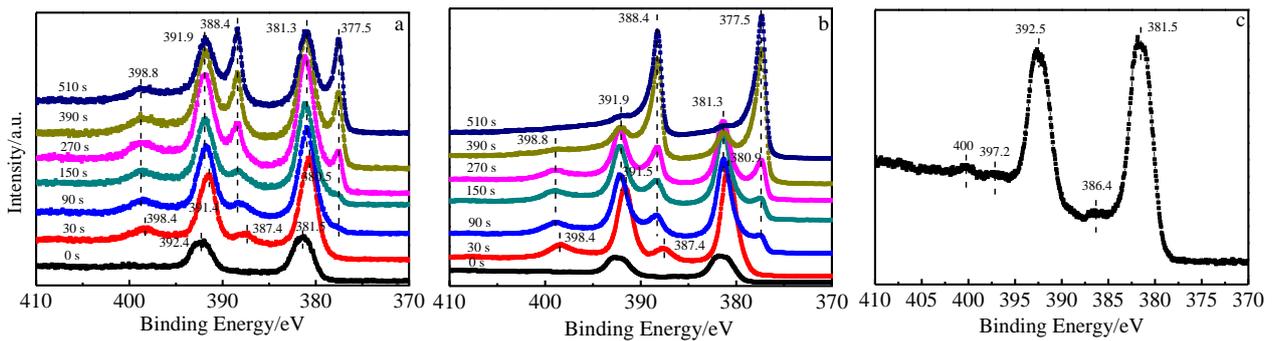


图 8 图 3 中铀钛合金表面黑色区域和黄色区域的 U 4f 溅射谱

Fig.8 U 4f spectra of different regions on the surface of the U-Ti alloy sample in Fig.3 as a function of etching time: (a) black region, (b) yellow region, and (c) initial surface in yellow region

域内层结构中存在的 UO_2 厚度不同所致。由图 8c 可以看出, 黄色区域初始表面的 U 4f 谱中除了在 381.5 和 392.5 eV 处有 2 个特征主峰外, 分别在 386.4、397.2 和 400 eV 处观测到明显的卫星峰, 推断为非化学计量的 UO_{2+x} ^[13]。综上分析, 铀钛合金表面黄色区域的物质结构为 $\text{UO}_{2+x}/\text{UO}_2/\text{U}$ 。而黑色区域溅射 30 s 所表现出来的 UO_{2+x} 卫星峰的结合能与黄色区域溅射 0 和 30 s 表现出来的 UO_{2+x} 不同, 其原因在于非化学计量 UO_{2+x} 中 x 的值随间隙氧的个数的变化而不同, 这导致 U 4f 谱的结合能出现卫星峰, 且随 x 值的变化而发生偏移^[17,18]。

3 结 论

1) 在标准盐雾环境中, 铀钛合金的抗腐蚀性能较差, 其主要原因在于高浓度氯离子对表面钝化膜的点蚀破坏作用。

2) 由于合金表面的不均一性以及盐雾环境中盐液滴在表面附着的不均匀性, 导致铀钛合金不同区域的微腐蚀环境存在差异, 表现为不同的局部腐蚀行为。

3) 在盐雾环境中铀钛合金初期以点腐蚀为主, 随着暴露时间延长, 腐蚀程度加剧, 以局域性的腐蚀为主, 并伴有腐蚀产物脱落。黑色区域与黄色区域的腐蚀产物组成存在较大差异, 但都具有分层结构, 其中黑色区域腐蚀产物组成为 $\text{U}_3\text{O}_8/\text{UO}_{2+x}/\text{UO}_2/\text{U}$, 黄色区域腐蚀产物组成为 $\text{UO}_{2+x}/\text{UO}_2/\text{U}$ 。

参考文献 References

[1] Wilkinson W D. *Uranium Metallurgy*[M]. New York: Interscience Publisher, 1962: 755
 [2] Li Guanxing(李冠兴), Wu Sheng(武胜). *Nuclear Fuel*(核燃

料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 94

- [3] He Lifeng(何立峰), Xiao Dawu(肖大武), Wu Xiangchao(巫祥超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1382
 [4] Nagelberg A S, Ottesen D K. *Corrosion Behavior of Lean Uranium-titanium Alloys*, SAND-80-8215[R]. Livermore, CA: Sandia National Labs, 1980
 [5] Greenholt C J, Weirick L J. *Nuclear Materials*[J], 1987, 144 (1-2): 110
 [6] Waber J. *A Review of the Corrosion of Uranium and Its Alloys*, LA-1524[R]. New Mexico: Los Alamos Scientific Lab, 1952
 [7] Eckelmeyer K H. *Effects of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of U-0.75wt%Ti*, SAND-75-0599 [R]. Albuquerque, New Mexico: Sandia Labs, 1976
 [8] Northcutt W G. *Effect of Titanium Content and Aging Temperature on the Properties of Uranium-titanium Alloys*, Y/DV-73, CONF-801061-7[R]. TN, USA: Oak Ridge Y-12 Plant, 1981
 [9] Cai Dingzhou(蔡定洲), Sang Ge(桑革), Wang Qingfu(王庆富) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1447
 [10] Cai Dingzhou(蔡定洲), Sang Ge(桑革). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2014, 35: 119
 [11] Milton L, Sklover G N. *Corrosion Behavior of Depleted Uranium-titanium and Uranium-molybdenum Alloy*, AD0772958 [R]. USA: Materials Research for Specific Army Requirements, Agency Accession, 1973
 [12] Xu Ming(许明), Yu Shuhua(余淑华), Luo Tianyuan(罗天元) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2004, 24(2): 112

- [13] 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
- [14] Fu Xiaoguo(伏晓国), Liu Kezhao(刘柯钊), Wang Xiaolin(汪小琳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(6): 575
- [15] Fu Xiaoguo(伏晓国), Zhong Yongqiang(钟永强), Wang Xiaolin(汪小琳) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2005, 63(7): 648
- [16] Wang Xiaolin(汪小琳), Fu Yibei(傅依备), Xie Renshou(谢仁寿) *et al. Nuclear Techniques*(核技术)[J], 1997, 20(4): 210
- [17] Andersson D A, Baldinozzi G, Desgranges L *et al. Inorganic Chemistry*[J], 2013, 52(5): 2769
- [18] Senanayake S D, Idriss H. *Surface Science*[J], 2004, 563(1-3): 135

Corrosion Behavior of U-Ti Alloy in Standard Salt Spray Environment

Cai Dingzhou¹, Fei Yue¹, Zhang Huanlin², Luo Lizhu², Jiang Chunli², Sang Ge²

(1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(2. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621907, China)

Abstract: Corrosion behavior of U-Ti alloys in standard salt spray environment was investigated by laser scanning confocal microscope (LSCM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that U-Ti alloys present heterogeneous corrosion in the environment and corrosion extent of the alloys is mainly affected by the liquid film thickness and exposure time. Pitting corrosion is the main corrosion type for initial corrosion behavior of U-Ti alloys and corrosion extent is more grievous with the thicker liquid film and longer exposure time. Localized corrosion and the cracks of corrosion products occur on the surface of U-Ti alloy. The U 4f spectra of U-Ti alloys in two typical regions as a function of etching time show that the composition is $U_3O_8/UO_{2+x}/UO_2/U$ in the black region while the composition is $UO_{2+x}/UO_2/U$ in the yellow region.

Key words: U-Ti alloy; salt spray environment; pitting corrosion; corrosion products

Corresponding author: Sang Ge, Ph. D., Professor, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626995, E-mail: angelsg@163.com