

文章编号:0253-9950(2009)03-0129-05

# U-2.5%Nb 合金在空气中的氧化行为

杨江荣<sup>1</sup>,汪小琳<sup>2</sup>,周萍<sup>2</sup>,郎定木<sup>2</sup>,肖红<sup>2</sup>

1. 表面物理与化学国家重点实验室,四川 绵阳 621907;  
2. 中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

**摘要:**采用厚度法和增重法研究了 U-2.5%(质量分数,下同)Nb 合金在 60~300 °C 的氧化行为,利用扫描电镜对氧化膜的形貌进行了分析,并探索了氧化膜破裂的机制。研究结果表明,在实验范围内,U-2.5%Nb 合金在 60~80 °C 的氧化遵循抛物线规律;在 100~150 °C 之间,氧化规律由抛物线-线性规律组成;在 200~300 °C,氧化遵循直线规律。在抛物线阶段,反应的活化能为 74.70 kJ/mol;而在线性氧化阶段,活化能降低至 31.48 kJ/mol。表面形貌分析表明,抛物线氧化阶段, $\alpha$  相和  $\gamma_2$  相氧化速率明显不同,从而造成表面出现“浮凸”现象,但氧化膜是致密的。直线氧化阶段,氧化膜疏松,在氧化膜中首先出现纵向开裂现象,然后是氧化膜的剥落。

**关键词:**U-2.5%Nb 合金;低温;氧化行为;活化能

**中图分类号:**TG172.3 **文献标志码:**A

## Oxidation of U-2.5%Nb Alloy in Air

YANG Jiang-rong<sup>1</sup>, WANG Xiao-lin<sup>2</sup>, ZHOU Ping<sup>2</sup>, LANG Ding-mu<sup>2</sup>, XIAO Hong<sup>2</sup>

1. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China;  
2. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China

**Abstract:** In this paper, the oxidation of U-2.5%Nb alloy in air at a temperature range of 60-300 °C was studied by measuring oxide thickness and weight gain. In addition, the morphologies were examined by using SEM. The results indicate that, under experimental condition, the oxidation of U-2.5%Nb alloy follows a parabolic law in the temperature range of 60-80 °C, at the temperatures between 100 °C and 150 °C, a para-linear law is presented, however, between 200 °C and 300 °C, the oxidation obeys a linear law. At the parabolic oxidation stage, the activation energy is calculated to be 74.70 kJ/mol, and at the linear oxidation stage, which is 31.48 kJ/mol. The SEM examination reveals that, during the stage of parabolic oxidation, the “surface relief” is produced due to the difference in oxidation rate of alpha phase and gamma-two phase, but the scale is dense and compact. However, when the oxidation changes to the linear-oxidation stage, the scale becomes loose, and the vertical cracks are observed in the scale.

**Key words:** U-2.5%Nb alloy; low-temperature; oxidation; activation energy

金属铀的化学活性很高,极易与环境中的氧化性气氛作用而发生表面腐蚀,从而造成经济损

失和环境污染。因此,铀材料的腐蚀问题长期受到核科技工作者的广泛关注。为了延缓铀材料的

腐蚀,人们从多方面开展了探索延缓铀材料腐蚀有效方法的研究,其中合金化就是一种有效的方法,它不但能改善非合金铀的抗腐蚀性能<sup>[1]</sup>,同时也能改善铀的机械力学性能。在铀合金系中,U-2.5%(质量分数,下同)Nb 合金因其具有良好的抗腐蚀性、加工性、可焊性和高密度等特点,其在核工程中是潜在的、具有重要应用价值的材料。虽然对该合金的制备技术和力学性能曾有过报道<sup>[2-4]</sup>,但对其低温氧化行为的报道甚少。20 世纪 70 年代初,Cathcart 和 Petersen<sup>[5]</sup>研究了包括 U-2.5%Nb 在内的 8 种铀合金在高温低真空环境中的氧化行为,并比较了这些铀合金的抗氧化能力。值得一提的是 Cathcart 使用的铀铌合金均为单相结构。此外,他们还研究了 U-9.4%Nb 和 U-7.5%Nb-2.5%Zr 在纯氧环境中的低温氧化行为进行过研究<sup>[5]</sup>。之后,有关铀铌合金氧化行为的研究报道较少出现,直到 1999 年以后,出现了关于 U-6%Nb 合金低温氧化行为的零星报道和信息<sup>[6-7]</sup>。但是,关于 U-2.5%Nb 的研究报道依然少见。因此,为了解该合金的氧化规律,本工作拟采用测膜厚和称重法研究 U-2.5%Nb 合金在 60~300 ℃ 的氧化规律,以获得该合金在不同氧化阶段的活化能,同时对表面氧化膜形貌进行观察,并分析氧化膜破裂的原因。

## 1 实验方法

### 1.1 材料及仪器

实验所用材料为 U-2.5%Nb 合金,经扫描电镜分析,其组织为双相结构(图 1),化学分析表明合金总的杂质含量低于  $6 \times 10^{-4}$ ;无水乙醇,化学纯。

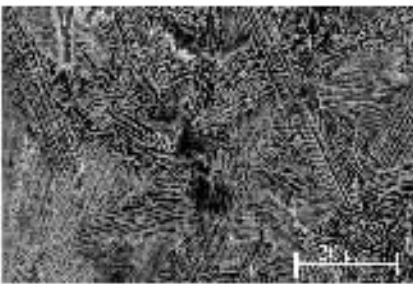


图 1 U-2.5%Nb 合金的组织形貌

Fig.1 Microstructure of U-2.5%Nb alloy

氧化实验在重庆银河仪器有限公司生产的 CS101-2AB 型电热鼓风干燥箱中进行,温度控制

精度为  $\pm 1$  ℃;试样的表面形貌利用北京中科科仪技术发展有限责任公司生产的 KYKY-1010B 型扫描电镜进行观察;氧化膜厚度的测量利用美国  $\Phi$  公司生产的 PHI-650 俄歇电子能谱仪(AES)完成;试样的质量采用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 AX205 型分析天平进行称量,感量为 0.01 mg。

### 1.2 实验方法

氧化实验前,将所有样品用 500#, 700#, 900# 砂纸逐级打磨,然后用 2.5  $\mu\text{m}$  金刚砂研磨剂机械抛光,最后用无水乙醇清洗。利用高精度天平称取每件样品的质量,获得样品氧化前的初始质量,并对每个样品进行标记。

由于低温氧化或高温氧化的前期,试样的增重不明显,而且称重时受环境和试样状态的影响较大,获得的数据较为分散。因此,本研究中低温氧化或高温氧化的前期采用溅射法获得氧化膜的厚度,即准备若干片试样在设定温度下进行氧化试验,试验一定时间后取出试样,并冷却至室温,然后送入 AES 分析室进行溅射,通过溅射速率和溅射时间计算氧化膜的厚度,最后转换成增重量。氧化后期,氧化增重明显,采用 AES 溅射时需要较长的时间,这时采用称重法获得增重量是合适的。为统一起见,本工作一律采用文献[8]中的公式将氧化膜厚度换算成试样增重量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化动力学

对于氧化时增重的金属材料,一般其氧化时单位面积上的增重可表示为:

$$(\Delta m)^n = kt. \quad (1)$$

其中  $\Delta m$  为单位面积的增重量,  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ;  $t$  为时间,  $\text{h}$ ;  $k$  为反应速率常数,  $\text{mg}^n/(\text{cm}^{2n} \cdot \text{h})$ ;  $n$  为常数。当  $n=2$  时,氧化膜的生长受氧离子扩散控制,服从抛物线规律并且氧化膜具有保护性;当  $n=1$  时,氧化膜生长为线性,反应速率受表面反应控制,此时氧化膜不具有保护性,氧化膜中可能存在裂纹或出现粉化现象;当  $n < 1$  时,反应具有自催化效应。

图 2 为 U-2.5%Nb 合金在 200, 250 和 300 ℃ 空气中的氧化动力学曲线。从图 2 可知,该合金在 200~300 ℃ 的氧化行为均服从直线规律。Cathcart<sup>[5]</sup>曾研究了 U-9.4%Nb 合金在这 3 种温度下纯氧环境中的氧化规律,研究结果表明,

U-9.4%Nb 合金的氧化行为服从抛物线规律。但值得注意的是,他使用的合金是含钕量较高的铀合金,而且组织为淬火态组织,即单一  $\gamma_1$  相组织,而本研究使用的 U-2.5%Nb 合金为双相的亚稳态珠光体组织。因此,U-2.5%Nb 合金的氧化规律与 U-9.4%Nb 有差别是可能的,即该合金的氧化速率明显较非合金铀的低。

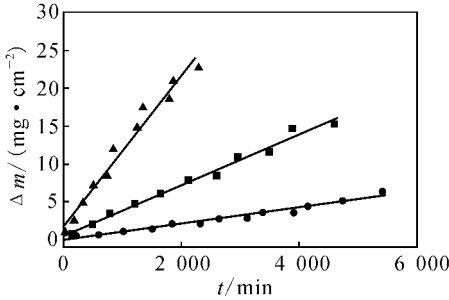


图 2 U-2.5%Nb 合金在 200, 250, 300 °C 空气中的氧化动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves for U-2.5%Nb alloy oxidized in air at 200, 250, 300 °C

▲—300 °C, ■—250 °C, ●—200 °C

图 3 为 U-2.5%Nb 合金在 100, 150 °C 空气中的氧化行为。从图 3 可以看出,在实验条件下,该合金氧化前期遵循抛物线规律,经过一段时间后,该合金的氧化行为偏离抛物线阶段,而转变为直线阶段或过渡阶段。这表明,氧化初期生成的氧化膜是有保护性的,而且氧化速率受阴离子的扩散控制。当氧化膜不断增厚的同时,膜内也不断地聚集应力,当应力达到一定程度后就可能导致氧化膜的破裂,从而缩短了氧离子的扩散距离,使得氧化加速。从图 3 还可以看出,随着温度的升高,抛物线氧化阶段持续的时间变短。

图 4 为 U-2.5%Nb 合金在 60 °C 和 80 °C 的氧化动力学曲线。从图 4 可以看出,在实验条件下,该合金在 60 °C 和 80 °C 的氧化行为遵循抛物线规律。当然,如果长期在这些温度下氧化,氧化膜会不断增厚,膜内应力也会不断增加。最终,极大的应力可能导致致密氧化膜的破裂。尽管如此,分析认为在膜基界面金属层的上面始终存在一层致密的氧化层,其能有效控制氧化介质的扩散,从而在这些温度下氧化以较低的速率进行,不会产生氧化机制的变化。

### 2.2 活化能

从文献[8]的  $\Delta G^\ominus - T$  图可以看出,随温度升

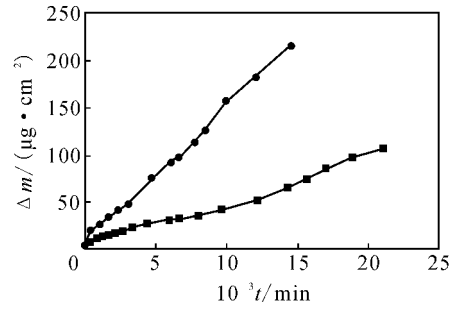


图 3 U-2.5%Nb 合金在 100, 150 °C 空气中的氧化动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curves for U-2.5%Nb alloy oxidized in air at 100, 150 °C

●—150 °C, ■—100 °C

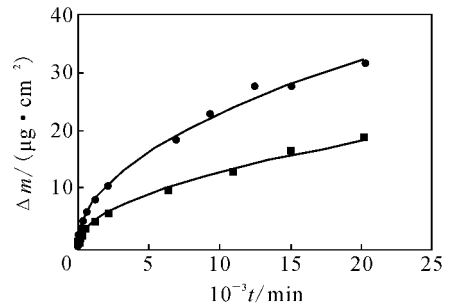


图 4 U-2.5%Nb 合金在 60, 80 °C 空气中的氧化动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curves for U-2.5%Nb alloy oxidized in air at 60, 80 °C

●—80 °C, ■—60 °C

高,金属氧化速率显著增大。即温度对氧化反应动力学过程影响显著。这主要是通过金属或非金属的扩散系数的影响而起作用。扩散系数与温度的关系可用 Arrhenium 公式表示,而氧化速率与扩散系数一般成正比关系。因此,氧化速率常数 ( $k$ ) 与温度的关系也可用以下关系式表达。即

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中,  $A$  为常数项;  $E_a$  为活化能;  $R$  为气体常数。

从式(2)可知,在半对数坐标中,  $k$  与  $1/T$  成线性关系。通过直线的斜率就可获得活化能。如果活化能相差较大,则意味着反应受不同过程控制。通过对 60~300 °C 氧化动力学曲线的拟合可得到不同温度下不同阶段的氧化速率常数。按照式(2)就可获得氧化速率与温度的关系。图 5 为温度对氧化速率的关系。通过线性拟合获得抛物

线阶段氧化的活化能为 74.70 kJ/mol, 而线性氧化的活化能为 31.48 kJ/mol。Kang 等<sup>[9]</sup>在研究 U-10%Mo 合金在 473~773 K 空气中的氧化行为时发现, U-Mo 合金在 423~523 K 范围服从抛物线-直线规律, 而在 573 K 以上则是线性氧化, 其获得的活化能为 66 kJ/mol。Cathcart<sup>[5]</sup>研究 U-9.4%Nb 和 U-7.5%Nb-2.5%Zr 在纯氧环境中的低温氧化行为时获得的活化能为 54.31 kJ/mol。可见, U-2.5%Nb 在空气中抛物线氧化阶段的活化能高于上述作者研究对象抛物线氧化阶段的活化能, 这与研究的对象和试验条件有关。

### 2.3 表面形貌分析

图 6 为 150 °C 氧化不同时间时 U-2.5%Nb 合金的表面形貌。从图 6 可知, 氧化初期, 由于不同相的氧化速率差别较大, 故氧化时,  $\alpha$  相氧化膜生长速率较快, 从而形成了表面浮凸。随着氧化过程的进行, 氧化膜不断增厚, 膜内聚集了较大的内应力, 最后导致氧化膜的开裂。值得注意的是,

双相 U-2.5%Nb 合金氧化膜的破裂方式与非合金铀表面氧化层的破裂方式不同。一般地, 非合金铀氧化膜的破裂首先是氧化膜的鼓泡, 然后剥落<sup>[10]</sup>。而双相 U-2.5%Nb 合金氧化膜的破裂是纵向的, 在下一节将看到, 这与氧化膜的“钉扎”作用以及合金相的性能有关。

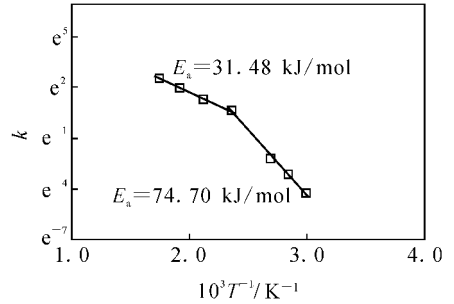


图 5 氧化速率与温度的关系  
Fig. 5 Dependence of oxidation rate on temperature

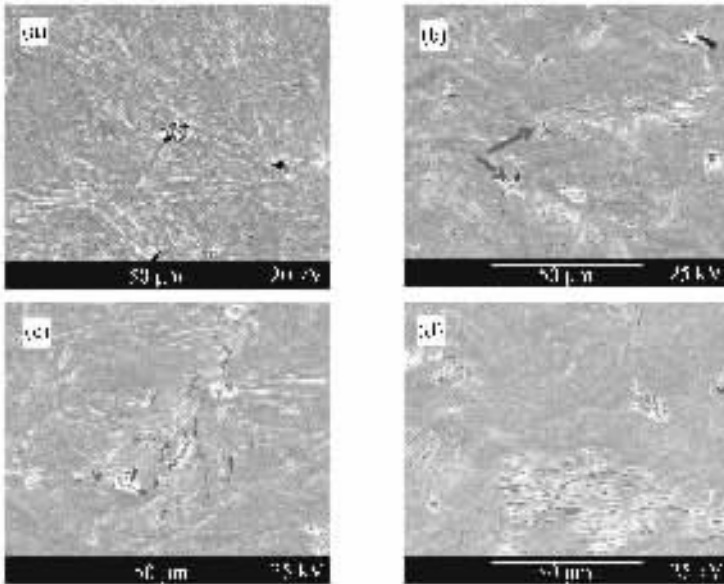


图 6 U-2.5%Nb 合金在 150 °C 氧化不同时间后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of U-2.5%Nb alloy oxidized at 150 °C for different time

(a)——1 h, 表面浮凸 (Surface relief); (b)——10 h, 表面开裂 (Surface cracking);  
(c)——20 h, 表面明显开裂 (Surface cracking obviously); (d)——40 h, 表面纵向开裂 (Vertical cracking)

### 2.4 氧化膜破裂机制

从以上实验结果可知, 在较高温度或氧化进入线性氧化阶段, 氧化膜均会出现不同程度的开裂, 这可能是导致氧化加速的主要原因。氧化膜的破裂与氧化膜内产生的应力有直接关系。U-

2.5%Nb 合金由  $\alpha$  相和  $\gamma_2$  相组成, 且  $\alpha$  相的抗氧化能力明显低于  $\gamma_2$  相的抗氧化能力, 这就造成了  $\alpha$  相的氧化膜突出, 并向纵深方向发展 (图 7), 这种被“钉扎”在基体中的氧化膜最有利于应力的传递。由于铀铌合金的氧化受阴离子的扩散控制,

并且铀氧化时铀氧化物与形成铀氧化物消耗的铀的体积比(pilling-bedworth ratio,简称PBR)值较大(1.97),这意味着在氧化期间,新氧化物的附加体积必须被容纳在界面,因此,在氧化物/金属界面上氧化物总是存在压缩应力,而界面处金属中存在拉应力。随着氧化膜的增厚,氧化膜内的应力就会不断增大。Cathcart<sup>[11]</sup>研究铀合金的氧化时,估算氧化膜中产生的应力约为6 900 MPa。

如果氧化膜中生长应力约在6 000 MPa,那么,几乎没有任何材料可以承受如此大的应力,因此氧化膜必然会通过某种方式释放应力。氧化期间,氧化膜中的应力可通过以下方式释放:(1)基体的蠕变;由于在氧化物/金属界面处,金属承受拉应力,并且几乎氧化膜中的应力都能有效传递至金属,因此,在如此大的应力下金属要发生蠕变,并且实验已证实,铀及铀合金氧化后试样的面积尺寸明显增大;(2)氧化膜的变形或开裂;铀铌合金的氧化受氧扩散控制,新氧化物在氧化物/金属界面处形成,因此,原先形成的氧化物面积几乎不变,而新形成的氧化物使合金的面积增加,如此发展,表面层的氧化物将受到拉应力的作用,这种拉应力可导致氧化膜的塑性变形和开裂,从而使氧化介质到达膜基界面的距离缩短,引起氧化速率增加。

的活化能为74.70 kJ/mol;而在线性氧化阶段,活化能降低至31.48 kJ/mol。

(2) U-2.5%Nb 合金氧化时表面“浮凸”现象的产生是由于双相组织中 $\alpha$ 相上氧化膜生长速率明显高于 $\gamma_2$ 相造成的。双相结构的U-2.5%Nb合金氧化时易在氧化膜中出现纵向裂纹,这与氧化膜的“钉扎”作用以及合金相的性能有关。

### 参考文献:

- [1] Wilkinson W D. Uranium Metallurgy Volume II: Uranium Corrosion and Alloys[M]. New York: Interscience Publishers, 1962: 906-914.
- [2] Jackson R J. Mechanical Properties of Continuously Cooled Uranium-2.4 Weight Percent Niobium Alloy, RFP-3040[R]. US: Atomic Energy Commission, 1981.
- [3] Jackson R J, Boland J R. Mechanical Properties of Uranium-Base Niobium Alloys, RFP-1703 [R]. US: Atomic Energy Commission, 1971.
- [4] Burke J J, Colling D A, Gorum A E, et al. Physical Metallurgy of Uranium Alloys[M]. Massachusetts: Brook Hill Publishing Company, 1976: 775-949.
- [5] Cathcart J V, Petersen G F. The Low-Temperature Oxidation of U-Nb and U-Nb-Zr Alloys[J]. J Nucl Mater, 1972, 43: 86-92.
- [6] Kelly D, Lillard J A, Manner W L, et al. Surface Characterization of Oxidative Corrosion of Uranium-Niobium Alloy, LA-UR-00-4808 [R]. US: Los Alamos, 2000.
- [7] Manner W L, Lloyd J A, Hanrahan R J Jr, et al. An Examination of the Initial Oxidation of a Uranium-Base Alloy U-14, 1 at. % Nb/by O<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>O Using Surface-Sensitive Techniques[J]. Appl Surf Sci, 1999, 150: 73-88.
- [8] 李美柱. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001: 56-66.
- [9] Kang K H, Him S H, Kwak K K, et al. Oxidation Behavior of U-10 wt% Mo Alloy in Air at 473-773 K[J]. J Nucl Mater, 2002, 304: 242-245.
- [10] 杨江荣, 邹觉生. 金属铀经CO处理后的抗腐蚀性性能研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院, 2001.
- [11] Cathcart J V, Pawel R E, Petersen G F. High Temperature Oxidation of Uranium Alloys, CONF-720523-1[R]. US: Atomic Energy Commission, 1972.

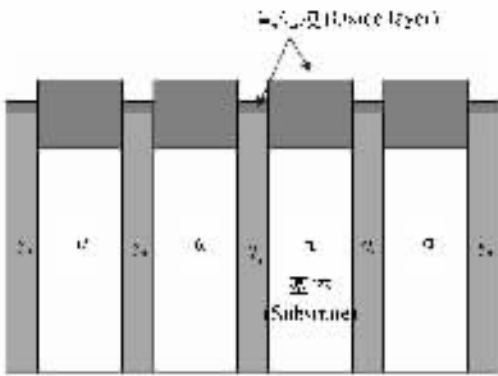


图7 双相U-2.5%Nb合金氧化膜示意图

Fig.7 Schematic drawing of the scale formed on the surface of the two-phase U-2.5%Nb alloy

### 3 结 论

(1) 在实验范围内, U-2.5%Nb 合金在60~80℃的氧化遵循抛物线规律;在100~150℃之间,氧化规律由抛物线-线性规律组成;在200~300℃,氧化遵循直线规律。在抛物线阶段,反应