

文章编号：0258-0926(2017)05-0123-06；doi:10.13832/j.jnpe.2017.05.0123

Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe合金Kr⁺离子辐照后的耐腐蚀性能研究

杨忠波¹, 程竹青¹, 邱 军¹, 吴宗佩¹, 张 海¹, 冉 广²

1. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 成都, 610213
2. 厦门大学能源学院, 福建厦门, 361102

摘要：采用高压釜腐蚀实验研究了2种不同制备工艺下的Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe合金(1#, 2#)经360 °C、5~25 dpa的Kr⁺辐照后、在400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中的耐腐蚀性能,用透射电子显微镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)分析合金腐蚀后氧化膜显微组织结构。结果表明,100 d腐蚀后,合金的腐蚀增重随着辐照剂量的增加而增加,由于1#合金中的第二相比2#合金更为细小、弥散,相同辐照剂量下,前者的腐蚀增重较低。腐蚀转折前,从蒸汽腐蚀侧到锆合金基体,氧化膜中的氧含量逐渐降低,靠近蒸汽侧的氧化膜主要由等轴晶形态的单斜ZrO₂组成,而基体界面处的氧化膜主要为柱状晶形态的四方ZrO₂和六方Zr₃O₅;腐蚀转折后,基体界面处的氧化膜呈“花菜”状生长,“花菜”尺寸大小与氧化膜生长速率的高低及不均匀生长趋势的大小呈对应关系。

关键词：Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe合金；离子辐照；腐蚀；氧化膜
中图分类号：TG172/TL341 **文献标志码：**A

Study on Corrosion Resistance of Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe Alloy after Kr⁺ Ion Irradiation

Yang Zhongbo¹, Cheng Zhuqing¹, Qiu Jun¹, Wu Zongpei¹, Zhang Hai¹, Ran Guang²

1. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610213, China;
2. College of Energy, Xiamen University, Xiamen, Fujian, 361102, China

Abstract: The corrosion resistance of Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe alloys prepared by two different processes was investigated in 400 °C/18.6MPa superheated steam by static autoclave after irradiated by 360 °C with Kr⁺-irradiation of 5~25 dpa. The microstructures of oxidation film after corrosion were analyzed by TEM, SEM, and XRD. The results showed that the corrosion weight-gain increased with the irradiation dose, while the weight-gain of 1# alloy with smaller and more dispersive SPPs than 2# alloy was lower under the same irradiation dose. Before corrosion turning, the oxygen content in the oxidation film decreased from the steam-side to the zirconium matrix. The oxidation film beside the steam-side was mainly composed by equiaxed monoclinic ZrO₂ crystal, while near the film/matrix interface by columnar quartet ZrO₂ crystal and hexagonal Zr₃O₅ crystal. After transition of corrosion weight, the film near the interface grew like cauliflowers, and the size of cauliflowers were corresponded to the growth rate and uneven growth trend of oxidation film.

Key words: Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe alloy, Ion irradiation, Corrosion, Oxide film

0 引 言

锆合金由于具有中子吸收截面低、优良的抗

腐蚀性能和力学性能等优点而被广泛用作核动力反应堆燃料元件包壳及其他堆内构件。堆内运行

收稿日期：2017-04-28；修回日期：2017-07-11

作者简介：杨忠波（1979—），男，副研究员，现主要从事核材料研究

工况下,燃料元件锆合金包壳将遭受中子辐照损伤,进而引起各种辐照效应,导致其腐蚀、吸氢、辐照生长等性能发生变化。重离子辐照同样可导致材料中的位移损伤,而且损伤效能比中子大5~6个数量级。与中子辐照实验相比,离子辐照可以极大缩短实验时间,同时可精确控制辐照注入量、温度和其他它轰击条件。研究表明^[1-4],离子辐照虽然不能完全取代中子辐照以评价候选材料的辐照行为,但对候选材料进行快速的辐照性能评估,并为中子辐照行为的评价提供帮助和指导。

Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe合金是我国自主研发的Zr-Sn-Nb系新型锆合金,堆外综合性能优于Zr-4,具有反应堆内工程应用前景。本课题组前期通过开展2种制备工艺下的Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe合金(1#、2#)离子辐照行为研究,获得了温度及 Kr^+ 离子剂量对合金显微组织的影响;本文在此基础上,研究1#、2#合金经360 °C、5~25 dpa的 Kr^+ 离子辐照后,在400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中的耐腐蚀性能,分析不同辐照剂量下合金氧化膜的显微组织结构及氧化膜的生长行为。

1 实验方法

1.1 样品制备

Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe锆合金板材(1#、2#)制备工艺如下:

1#: 50 g纽扣锭经 β 相均匀化处理、水淬、热轧、一次冷轧、最终退火(再结晶)。

2#: 50 g纽扣锭经 β 相均匀化处理、水淬、热轧、一次冷轧、中间退火、二次冷轧、最终退火(再结晶)。

将上述板材加工成10 mm×5 mm×2 mm(长×宽×厚)的矩形块体试样,采用厦门大学核能研究所的400 keV离子注入机,在360 °C下分别对抛光后的1#、2#锆合金进行 Kr^+ 离子辐照。辐照离位损伤值分别为5、10、25 dpa。

1.2 样品表征

将上述辐照后的合金样品在静态高压釜内进行400 °C/10.3 MPa过热蒸汽腐蚀试验,分阶段取样称重。对腐蚀14 d的合金样品,采用聚焦离子束(FIB)原位制备氧化膜分析试样;分别采用JEM-2100型场发射透射电子显微镜(TEM)、Tecnai F30型扫描透射电子显微镜(STEM)观察氧化膜截面试样显微组织特征;采用 Philips

X'Pert型小角掠射X射线衍射仪(XRD)分析表层氧化膜的物相构成;用FEI Nova Nano SEM 400型场发射扫描电镜(SEM)对腐蚀14 d和100 d后的氧化膜基体/界面氧化膜形貌特征进行分析。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

图1给出了经不同剂量 Kr^+ 离子辐照后的1#、2#锆合金在400 °C/10.3 MPa蒸汽中的腐蚀动力学曲线。从图1可以看出,2种合金腐蚀42 d后发生腐蚀增重转折,腐蚀转折后不同辐照剂量下的合金腐蚀增重逐渐产生差别。腐蚀100 d后,未辐照的合金样品腐蚀增重最低,随着辐照离位损伤值从5 dpa增加至25 dpa,合金的腐蚀增重逐渐增加,在相同的辐照剂量下,2#合金的腐蚀增重速率高于1#合金(图2)。

合金耐腐蚀性能与显微组织相关。1#和2#锆合金经 Kr^+ 离子辐照后,合金基体产生气泡,并且合金中的部分第二相发生非晶化。由于合金辐照损伤,其在腐蚀过程中缩短了H和O扩散路径^[5-7],进而引起辐照后的合金腐蚀速率增加;而

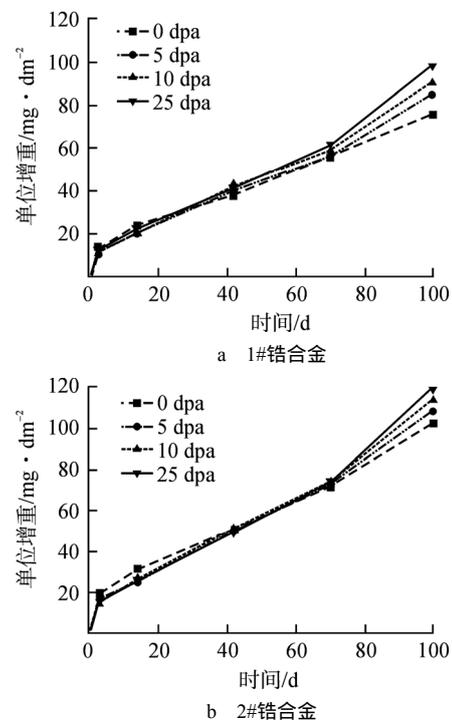


图1 Kr^+ 辐照后1#、2#锆合金在400 °C/10.3 MPa蒸汽中的腐蚀动力学曲线

Fig. 1 Corrosion Kinetic Curve of Post-Irradiation 1# and 2# Zirconium Alloys in Steam at 400 °C/10.3 MPa

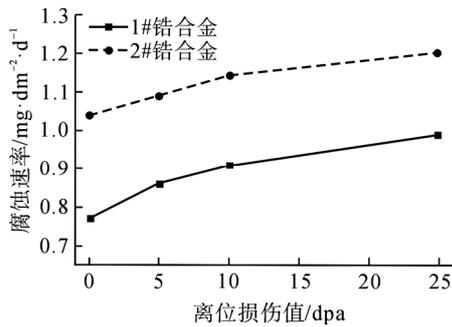


图2 Kr⁺辐照后1#、2#锆合金在400 °C/10.3 MPa蒸汽中腐蚀100 d的腐蚀速率

Fig. 2 Corrosion Rate of Post-Irradiation 1# and 2# Zirconium Alloys in Steam at 400 °C/10.3 MPa/100 d

与2#合金相比,1#合金第二相比2#更为细小、弥散,其抗辐照损伤能力优于2#合金,长期腐蚀后,相同辐照剂量下的2#合金腐蚀速率高于1#合金,耐腐蚀性能相对较差。

2.2 腐蚀转折前氧化膜的微观组织

图3给出了在360 °C下Kr⁺辐照5 dpa及400 °C/10.3 MPa蒸汽腐蚀14 d后的1#、2#锆合金氧化膜截面TEM形貌照片。从图3可以看出:14 d腐蚀后,2种合金氧化膜厚度接近(约1.4 μm);氧化膜与锆基体之间的界面呈波浪状,其附近区域由柱状晶构成,而靠近水蒸气侧腐蚀层则主要由细小的等轴晶构成,并且在水蒸气侧可观察到大量尺寸不均匀的孔隙或微孔洞,而在靠近O/M界面处

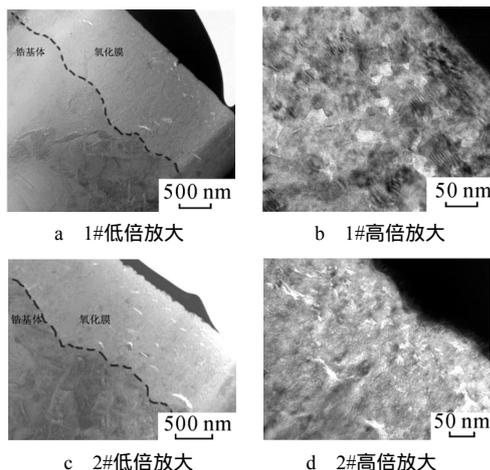


图3 360 °C下Kr⁺辐照5 dpa及400 °C/10.3 MPa蒸汽腐蚀14 d的1#、2#锆合金氧化膜截面TEM照片

Fig. 3 TEM Photographs at Sectional Oxide Film of 1# and 2# Zirconium Alloys Kr⁺-Irradiated in 360 °C/5 dpa and Corroded in 400 °C/10.3 MPa Steam for 14 d Exposure

却难以观察到。氧化膜中的孔隙或孔洞的产生可能是锆合金基体在氧化过程中发生体积膨胀,而第二相未发生氧化,导致ZrO₂基体与第二相在界面处产生的应力所致,也可能是由析出相周围基体部分氧化产生的非晶态氧化物在FIB制样过程中被离子束轰击脱落而形成^[8];前一种情况更有可能。与1#相比较,2#合金中尺寸较大、长轴几乎都平行于腐蚀表面的孔隙或孔洞更多一些。

图4给出了2#合金在360 °C下辐照5 dpa后,再经过14 d蒸汽腐蚀后样品的STEM分析照片。从图4可以更清楚的观察到在氧化膜中形成的微孔洞。从腐蚀层的外表面到锆基体的元素能谱线扫描结果上看,在氧化膜蒸汽腐蚀侧区域内氧含量较高,在氧化膜/基体界面处氧含量较低;同样,在氧化层和基体区域中的析出相位置处测得的Fe和Nb含量较高,氧的含量较低。对氧化层中的析出相进行选区电子衍射斑点分析可知,析出相中存在面心立方结构的(Zr,Nb)₂Fe和密排六方晶体结构的Zr(Nb,Fe)₂,尽管析出相内存在一定的氧,但析出相的晶体结构并未发生改变。

1#、2#锆合金经过360 °C、10 dpa的Kr⁺辐照及400 °C/10.3 MPa蒸汽腐蚀14 d后,2种合金样品的氧化膜厚度分别约1.2 μm和1.6 μm(图5);

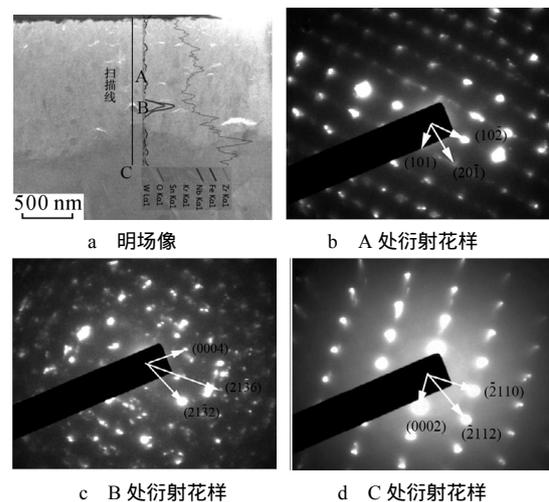


图4 2#锆合金经360 °C/Kr⁺辐照5 dpa及400 °C/10.3 MPa蒸汽腐蚀14 d后截面样品的STEM明场像及选区电子衍射花样

Fig. 4 STEM Photographs of Bright Field Imaging and Selected Area Electron Diffraction at Sectional Sample of 2# Zirconium Alloys Kr⁺-Irradiated in 360 °C/5 dpa and Corroded in 400 °C/10.3 MPa Steam for 14 d Exposure

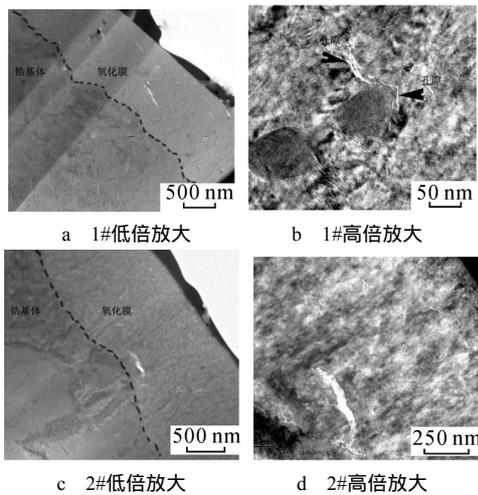


图5 360 °C下 Kr⁺辐照 10 dpa 及 400 °C /10.3 MPa 蒸汽腐蚀 14 天的 1#、2#锆合金氧化膜截面 TEM 照片
 Fig. 5 TEM Photographs at Sectional Oxide Film of 1# and 2# Zirconium Alloys Kr⁺-Irradiated in 360°C/10dpa and Corroded in 400 °C /10.3MPa Steam for 14 d Exposure

在氧化膜中均可观察到孔隙（洞）和析出相；邻近氧化膜/基体界面附近的氧化层主要由柱状晶构成。在 2#合金中的氧化膜还观察到与样品表面垂直的细长孔隙；这将为锆基体的进一步氧化提供氧扩散通道，提高腐蚀速率。

1#锆合金在 360 °C下 Kr⁺辐照 25 dpa 及 400 °C /10.3 MPa 蒸汽中腐蚀 14 d 后的氧化膜截面显微组织及物相分析结果如图 6 所示。由图 6a 可知，氧化层中 O/M 界面附近区域主要由柱状晶构成，氧化层中靠近水蒸气侧的区域主要由细小的等轴晶构成。测量结果表明，氧化层的平均厚度为 1.33 μm。对腐蚀层中方框 A 位置处的高倍组织形貌进行分析，由图 6b 可观察到表层区域存在大量微孔隙。已有的研究表明^[9-11]，柱状晶中的缺陷通过扩散凝聚形成新的晶界，导致柱状晶逐渐发展成等轴晶。图 6b 中柱状晶的宽度在 30 nm 左右，与等轴晶的直径相当（箭头指向处）。这进一步表明，氧化膜的生长是柱状晶向等轴晶演化的过程。对方框 B 区域的高倍组织形貌观察分析（图 6c），可观察到氧化层中仍含有一定的气泡，尺寸小于 3 nm，还可观察到平行于 O/M 界面前进方向的微裂纹。采用小角掠射 X 射线衍射分析表层氧化膜的物相构成，结果如图 6d 所示。由图 6d 可知，氧化膜中主要含有单斜 ZrO₂、六方结构的 Zr₃O₇、面心立方结构的 ZrO 和少量四方结构的

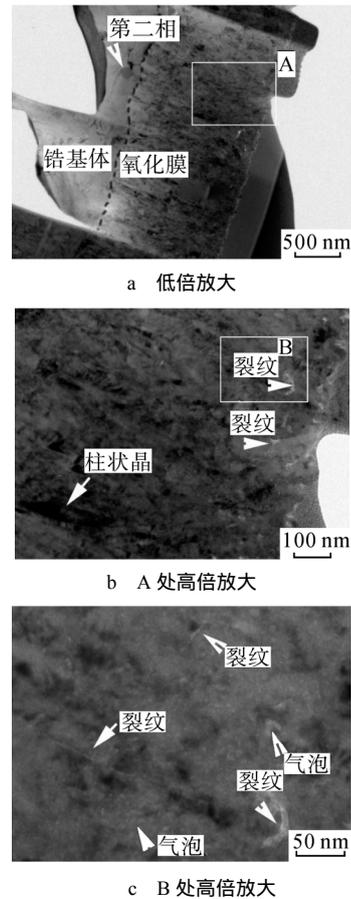


图6 在 360°C下 Kr⁺辐照 25 dpa 及 400 °C /10.3 MPa 蒸汽中腐蚀 14 d 后的 1#锆合金氧化膜截面 TEM 及 XRD 分析照片

Fig. 6 TEM Photographs and XRD Spectrum at Sectional Oxide Film of 1# Zirconium Alloys Kr⁺-Irradiated in 360 °C /25 dpa and Corroded in 400 °C /10.3 MPa Steam for 14 d Exposure

ZrO₂。其中单斜 ZrO₂ 的强衍射峰晶面为(020)、(111)和(002)，并未发现(200)晶面峰；对于四方结构 ZrO₂，并未检测到(101)晶面峰，仅可检测到微弱的(002)晶面峰，这与文献[12]一致。结合文献可知^[12-13]，单斜 ZrO₂ 的(200)晶面垂直于 O/M 界

面的前进方向。

同一辐照和腐蚀条件下 2#锆合金氧化膜平均深度约为 1.04 μm (图 7)，氧化膜中存在少量微孔隙。对图 7a 方框 A 区域的高倍组织形貌进行分析表明，O/M 界面附近主要由柱状晶构成；这与前面对不同实验条件下的试样分析结果是一致的，并且靠近水蒸气侧的氧化层内存在大量的尺寸不一致的微孔。对方框 B 区域进行高倍组织形貌分析，可知腐蚀层的水蒸气侧区域内存在大量的平行氧化膜/基体的条纹 (图 7b, 图 7c)，这将缩短 H、O 扩散通道，加快合金的腐蚀速率。对方框 C 区域的高分辨形貌进行观察，结果如图 7d 所示。由图可观察到区域内存在大量尺寸小于 20 nm 的等轴晶和少量尺寸低于 2 nm 的气泡。这与同一辐照和腐蚀条件下的 1#锆合金相似。

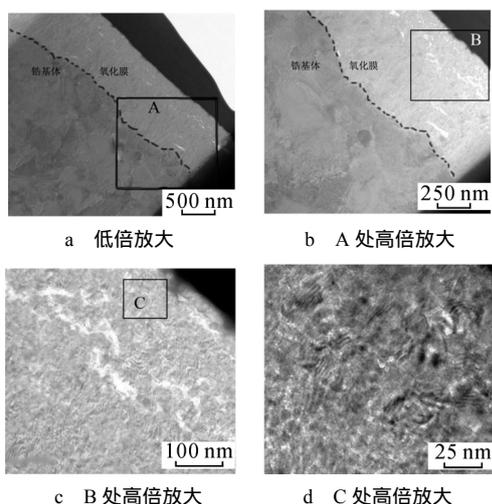


图 7 在 360 °C 下 Kr⁺辐照 25 dpa 及 400 °C /10.3 MPa 蒸汽中腐蚀 14 d 后的 2#锆合金氧化膜截面 TEM 照片

Fig. 7 TEM Photographs at Sectional Oxide Film of 2# Zirconium Alloys Kr⁺-Irradiated in 360°C/25dpa and Corroded in 400 °C /10.3 MPa Steam for 14 d Exposure

2.3 腐蚀转折前后氧化膜/基体界面处形貌

图 8 给出了不同剂量离子辐照后的 2#锆合金经 400 °C /10.3 MPa 蒸汽腐蚀 14 d 和 100 d 后的氧化膜 SEM 分析照片，可见，合金氧化膜内表面均呈“花菜”状，其“花菜”状凸起尺寸大小与腐蚀增重的高低呈对应关系。相同剂量 Kr⁺辐照的合金经 14 d 腐蚀后，腐蚀增重尚未发生转折，其凸起尺寸最小；发生腐蚀增重转折后，由于氧化膜中裂纹及孔洞的形成，氧离子通过氧化膜向金

属/氧化膜界面的扩散速率相应增大，使氧化膜生长速率变大^[14-15] (图 8a, 图 8c)。“花菜”尺寸和起伏程度代表着氧化膜生长速率的差别和不均匀生长趋势的大小；100 d 腐蚀后，由于合金腐蚀增重随着辐照剂量增加而增加，对应的氧化膜生长不均匀性也就更加明显，从而引起“花菜”状尺寸变大 (图 8b, 图 8c, 图 8d)。

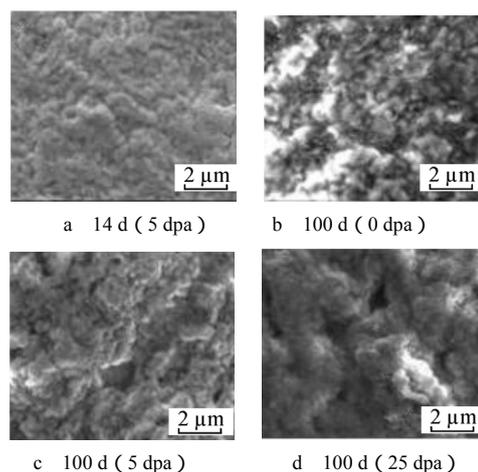


图 8 离子辐照后的 2#锆合金在 400 °C /10.3 MPa 蒸汽中腐蚀 14 d 和 100 d 后的氧化膜/基体界面处形貌

Fig. 8 Micrographs at Oxide Film/Substrate Interface of Post-Irradiation 2# Zirconium Alloys Corroded in 400 °C /10.3 MPa Steam for 14 d and 100 d Exposure

3 结 论

研究了 2 种制备工艺下的 Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe 新型锆合金 (1#、2#) 板材经 360 °C、Kr⁺辐照 5~25 dpa 后，在 400 °C /10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为，结果表明：

(1) 100 d 腐蚀后，合金的腐蚀增重随着辐照剂量的增加而增加，相同辐照剂量下，1#锆合金的耐腐蚀性能均优于 2#锆合金。

(2) 腐蚀转折前，从合金氧化膜表面到基体氧元素含量逐渐降低。氧化膜中靠近蒸汽侧区域主要由等轴晶形态的单斜晶体结构的 ZrO₂ 组成，中间区域为面心立方结构的 ZrO，而在氧化层与锆合金基体界面处主要为柱状晶形态的四方晶体结构的 ZrO₂ 和六方晶体结构的 Zr₃O 组成。

(3) 氧化膜中观察到含 Fe、Nb、Zr 和 O 等元素组成的第 2 相颗粒，虽然有氧扩散进第二相内，但未导致其晶体结构发生转变。

(4) 靠近蒸汽侧的氧化膜存在大量尺寸不均匀的孔隙或孔洞, 尺寸较大的呈长条状, 其长轴主要平行于样品表面, 而靠近氧化膜/基体界面处的氧化膜较为致密、完整。

(5) 腐蚀增重较低的合金氧化膜截面孔隙或孔洞相对较少, 氧化膜/基体界面生长处的氧化膜较为平整, 而腐蚀增重较高的合金氧化膜截面孔隙增多或演变为裂纹, 氧化膜内表面呈“花菜”状凸起越严重, “花菜”尺寸大小与氧化膜生长速率的高低及不均匀生长趋势的大小程对应关系。

参考文献:

- [1] Bererd N, Moncoffre N, Chevarier A, et al. Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2006, 249 B: 513-516.
- [2] 林建波, 李爱国, 何上明, 等. He⁺离子辐照后 Hastelloy N 合金的耐腐蚀性研究[J]. 核技术, 2014, 37(5): 56-61.
- [3] Aylin Yilmazbayhan, Arthur T. Motta, Robert J. Comstock, et al. Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate[J], Journal of Nuclear Materials, 2004, 324: 6-22.
- [4] Ni N, Lozano-Perez S, Sykes J M, et al. Focussed ion beam sectioning for the 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO™ alloys during corrosion in high temperature pressurised water[J], Corrosion Science, 2011, 53: 4073-4083.
- [5] Tupin M, Hamann J, Cuisinier D, et al. Understanding of corrosion mechanisms of zirconium alloys after irradiation: Effect of ion irradiation of the oxide layers on the corrosion rate[C], Hyderabad, Andhra Pradesh, India, 2015. ASTM International, 2015.
- [6] Gabory B, Dong Y, Motta A T, et al. EELS and atom probe tomography study of the evolution of the metal/oxide interface during zirconium alloy oxidation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 462: 304-309.
- [7] Couet A, Motta A T, de Gabory B, et al. Microbeam X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy study of the oxidation of Fe and Nb in zirconium alloy oxide layers[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 452 (1-3): 614-627.
- [8] Gabory B, Motta A T, Wang K. Transmission electron microscopy characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO™ oxide layers[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 456: 272-280.
- [9] Wadman B, Lai Z, Andrdn H, et al. Microstructure of oxide layers formed during autoclave testing of zirconium alloys [C]. 1994
- [10] 杨忠波, 赵文金, 苗志, 等. Zr-XSn-1Nb-0.3Fe(X=0 ~ 1.5)合金的腐蚀行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(5): 1129-1133,.
- [11] Spengler D J, Motta A T, Bajaj R, et al. Characterization of Zircaloy-4 corrosion films using microbeam synchrotron radiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 464: 107-118.
- [12] Ni N, Hudson D, Wei J, et al. How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys[J]. Acta Materialia, 2012, 60(20): 7132-7149.
- [13] Motta A T, Yilmazbayhan A, Comstock R J, et al. Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation[J]. Journal of ASTM International, 2005, 2(5): 205-232.
- [14] Huang J, Yao M, Gao C, et al. The influence of second phase particles on the crack formation in oxide films formed on zirconium alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 172-177.
- [15] 杨忠波, 赵文金, 程竹青, 等. Nb 含量对 Zr-xNb-0.4Sn-0.3Fe 合金耐腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(1): 47-56.

(责任编辑: 张祚豪)