

Cr 对 Zr-0.3Nb 合金显微组织及在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀行为的影响

张弛^{1,2}, 范周洋^{1,2}, 林晓冬¹, 彭丽婷^{1,2}, 梁雪², 李毅丰^{1,2},
陈文霞², 彭剑超², 李强²

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘要: 通过制备 Zr-0.3Nb-xCr(x=0.2, 0.5, 1.0, %, 质量分数) 合金, 并在高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀实验, 利用 SEM 和 TEM 表征和分析合金基体及氧化膜截面显微组织, 研究了 Cr 对 Zr-0.3Nb 合金显微组织及在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀行为的影响。结果表明, Zr-0.3Nb-xCr 合金中的第二相主要为面心立方和密排六方的 ZrCr₂ 相, 尺寸在 10~100 nm 范围内, 随 Cr 含量增加, 第二相的数量增加, 但尺寸无明显变化。添加适量的 Cr 能促进氧化膜中柱状晶的生长并延缓柱状晶向等轴晶的转变, 从而改善 Zr-0.3Nb 合金的耐腐蚀性能。当 Zr-0.3Nb 合金中添加 0.5% 的 Cr 时, 耐腐蚀性能较好, 这可能是因为 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金的氧化膜较为致密, 且在氧化膜/基体界面处存在亚氧化层, 可以延缓氧化膜的显微组织演化, 提高合金的耐腐蚀性能。

关键词: 锆合金; Cr 添加; 过热蒸汽腐蚀; 氧化膜; 显微组织

中图分类号: TG 146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1915-10

锆合金由于热中子吸收截面小、力学性能和耐腐蚀性能优良、与 UO₂ 相容性好等优点, 被广泛用作水冷核反应堆的燃料包壳材料^[1]。然而, 锆合金包壳的耐水侧腐蚀仍是限制包壳服役寿命的关键因素。因此, 为进一步提高核燃料燃耗和延长换料周期, 提高核电经济性, 需要不断提升锆合金包壳的耐腐蚀性能。

合金化是提高锆合金耐腐蚀性能的重要手段之一。其中, Cr 和 Nb 是锆合金中普遍使用的合金元素, 例如美国的 Zr-4 合金和 ZIRLO 合金、法国的 M5 合金^[2]、韩国的 HANA 合金^[3]和中国的 N36 合金等^[4]均含有 Cr 或 Nb 元素。Nb 元素的添加能有效减少 C、N、Al 等杂质元素的有害影响, 提高锆合金的耐腐蚀性能, 减少腐蚀吸氢。例如, Jeong^[5]等研究了 Zr-xNb(x=0.05~0.6, %, 质量分数) 合金在 300~500 °C 水溶液和过热蒸汽中的耐腐蚀性能与合金 Nb 含量的关系, 发现当 α -Zr 基体中的 Nb 含量达到腐蚀温度下的饱和固溶度 (360 °C 时为 0.3%) 时 Zr-Nb 合金耐腐蚀性能最好。姚美意^[6]等通过向 Zr-4 合金中添加不同含量的 Nb(0.1%~0.3%), 发现合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 500 h 后均未出现疖状腐蚀, 也认为

与 α -Zr 基体中固溶的 Nb 有关。Yu^[7]等通过研究质子辐照对 α 退火和 β 淬火态的 Zr-0.5Nb 合金腐蚀行为的影响, 认为锆合金中 Nb 的浓度在 0.1%~0.3% 范围内时具有最佳的耐腐蚀性能。可见, Nb 元素的添加对锆合金的耐腐蚀性能具有重要影响。

除 Nb 以外, Cr 元素对提高锆合金的耐腐蚀性能也起到重要作用。例如, 马帅^[8]等研究了 Zr-xCr(x=0.05, 0.1, 0.3, 1.0, %) 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为, 发现 Zr-Cr 合金的耐腐蚀性能随着 Cr 含量的增加而提高。Zhou^[9]等研究发现, 如果去除 N18 合金 (Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr) 中的 Cr 元素, 合金的耐腐蚀性能会明显变差。虽然目前已针对合金元素对锆合金耐腐蚀性能的影响开展了大量研究^[10-11], 但由于锆合金中各合金元素间存在交互作用, Nb 和 Cr 对锆合金腐蚀行为的影响机理仍不清晰。

基于以上研究, 本工作制备了不同 Cr 含量的 Zr-0.3Nb-xCr(x=0.2, 0.5, 1.0, %) 合金, 并在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中进行高压釜腐蚀实验, 通过分析合金基体显微组织、腐蚀增重和氧化膜微观特性, 研究 Cr 对 Zr-0.3Nb 合金显微组织和腐蚀行为的影响。

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家自然科学基金 (52001192, 51901123)

作者简介: 张弛, 男, 1995 年生, 硕士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-66135030, E-mail: cailiaoxue2zc@shu.edu.cn

1 实验

以核级海绵 Zr 为母材，添加一定量的高纯 Nb 和高纯 Cr（纯度均大于 99.99%），利用真空非自耗电弧炉熔炼成质量约 60 g 的合金锭。为保证合金成分均匀，需翻转熔炼 6 次。首先对铸锭进行 1030 °C×40 min 的 β 相均匀化处理并油淬，然后在 700 °C 下热压成条块状，用砂纸去除氧化皮，再在 700 °C 下热轧至厚 1.8 mm。依次经过 1030 °C 保温 40 min 的真空 β 相油淬处理、多道次冷轧和中间退火处理后，制得厚度约 0.7 mm 的板状样品。利用线切割将此板状样品切成 10 mm×18 mm×0.7 mm 的片状样品，然后在 570 °C 下进行 50 h 的最终退火处理。需要说明的是，每次热处理前都要用混合酸（30% H_2O +30% H_2SO_4 +30% HNO_3 +10% HF ，体积分数）进行酸洗，以去除样品表面的氧化层及杂质。

将所得合金片状样品置于静态高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀实验，腐蚀时间为 1、3、14、28、42、70 和 100 d。在每个时间点开釜、取样，利用感量 0.01 mg 的电子天平称重，根据以下公式计算合金的腐蚀增重：

$$w_t = 10000(W_t - W_0) / S \tag{1}$$

$$S = 2(ab + bc + ac) \tag{2}$$

式中， w_t 为样品腐蚀 t 时间后的腐蚀增重 (mg/dm^2)， W_t 为样品腐蚀 t 时间后的质量 (mg)， W_0 为样品腐蚀前的质量 (mg)， S 为样品表面积 (mm^2)； a 、 b 和

c 分别表示腐蚀前样品的长、宽和厚 (mm)。为提高实验结果准确性，每种合金在每个腐蚀时间节点处均至少准备 5 个平行试样。

使用 PERKINE 7300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测定实验合金的化学成分，结果列于表 1 中。可以看出，3 种合金的实测成分均与设计成分基本一致。利用 TJ100-SE 电解双喷仪制备合金基体的透射电子显微镜 (TEM) 分析样品，所用电解液成分为 5% $HClO_4$ +95% C_2H_5OH (体积分数)；使用 Helios 600i 双束型聚焦离子束 (FIB) 制备氧化膜截面 TEM 样品。利用带有能谱仪 (EDS) 的 JEM-2010F 和 JEM-2100F 型场发射 TEM 表征和分析腐蚀前合金基体及腐蚀后氧化膜的显微组织。

2 实验结果

2.1 Zr-0.3Nb-xCr 合金显微组织

图 1 是 Zr-0.3Nb-xCr 合金基体的背散射电子 (BSE) 像和 TEM 明场像。可以看出，3 种合金中均

表 1 Zr-0.3Nb-xCr 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the Zr-0.3Nb-xCr alloys (wt%)

Alloy	Nb	Cr	Zr
Zr-0.3Nb-0.2Cr	0.18	0.17	Bal.
Zr-0.3Nb-0.5Cr	0.20	0.47	Bal.
Zr-0.3Nb-1.0Cr	0.33	1.02	Bal.

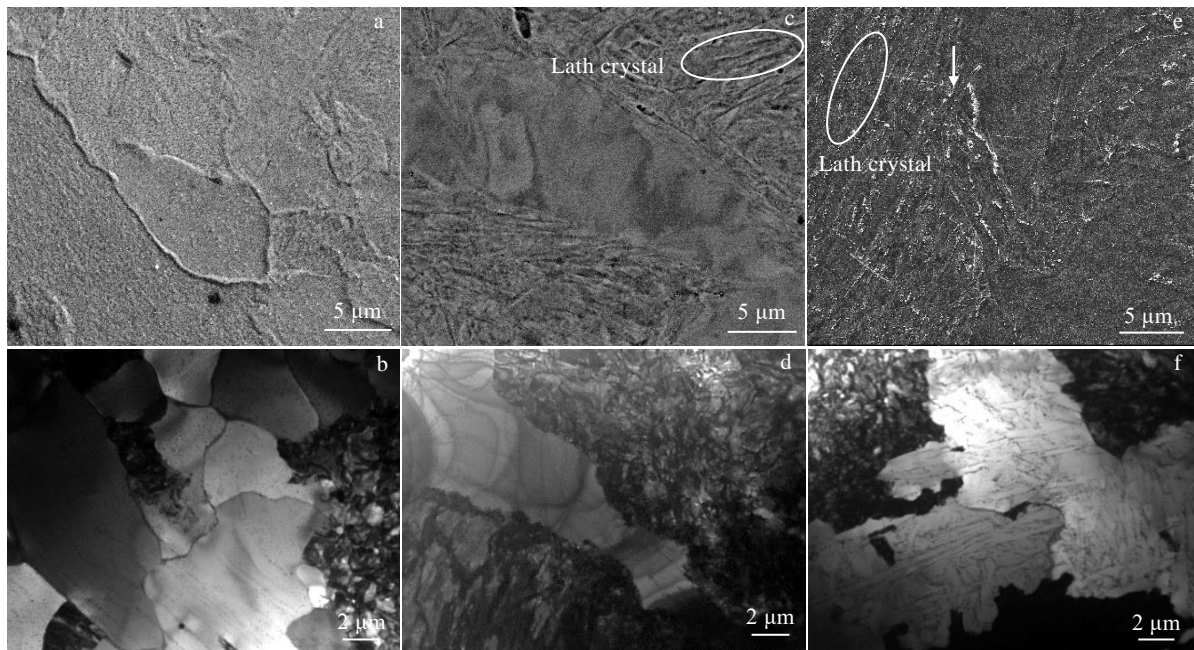


图 1 Zr-0.3Nb-xCr 合金的 BSE 与 TEM 明场像

Fig.1 BSE (a, c, e) and TEM bright field (b, d, f) images of the Zr-0.3Nb-xCr alloys: (a, b) Zr-0.3Nb-0.2Cr, (c, d) Zr-0.3Nb-0.5Cr, and (e, f) Zr-0.3Nb-1.0Cr

存在未完全再结晶的区域, 但 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金的再结晶程度相对较高。随 Cr 含量增加, 合金未完全再结晶区域和第二相数量增多。未完全再结晶区域主要由板条晶构成, 在板条晶界处还存在呈条带状分布的第二相(图 1e 箭头处)。这可能是因为实验合金在 1030 °C 下进行 β 相油淬时, β -Zr 快速转变成板条状 α -Zr, α -Zr 中过饱和的合金元素则以第二相的形式在板条晶界析出, 在经历后续冷轧和最终退火处理时, 这些第二相仍得以保留^[12]。

通过对 Zr-0.3Nb-xCr 合金中的第二相进行 TEM 明场和高分辨(HRTEM)观察、EDS 分析、选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)和快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)分析, 发现 3 种合金中第二相的形貌、尺寸、结构和成分基本相

似。因此, 以 Zr-0.3Nb-1.0Cr 合金为例, 对第二相的 TEM 观察结果如图 2 所示。可以看出, 第二相尺寸在 10~100 nm 范围内, 如图 2a 所示。根据第二相的 EDS 结果(表 2), Zr-0.3Nb-1.0Cr 合金中的第二相主要含 Zr、Cr 元素, 仅含少量 Nb 元素。通过对图 2a 中编号为 4、5 的第二相的 SAED 和 FFT 花样(图 2c 和 2e)进行标定可以得出, 第二相为面心立方(fcc)和密排六方(hcp)结构的 ZrCr₂相, 如图 2b~2e 所示。

2.2 腐蚀动力学

图 3 为 Zr-0.3Nb-xCr 合金的腐蚀增重曲线, 为评价其耐腐蚀性能, 以 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 和 N18 (Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr) 合金为参照。可以看到, Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金的耐腐蚀性能最差, 样品增重在腐蚀初期急剧增加, 腐蚀 3 d 时已达到 305.3 mg/dm²;

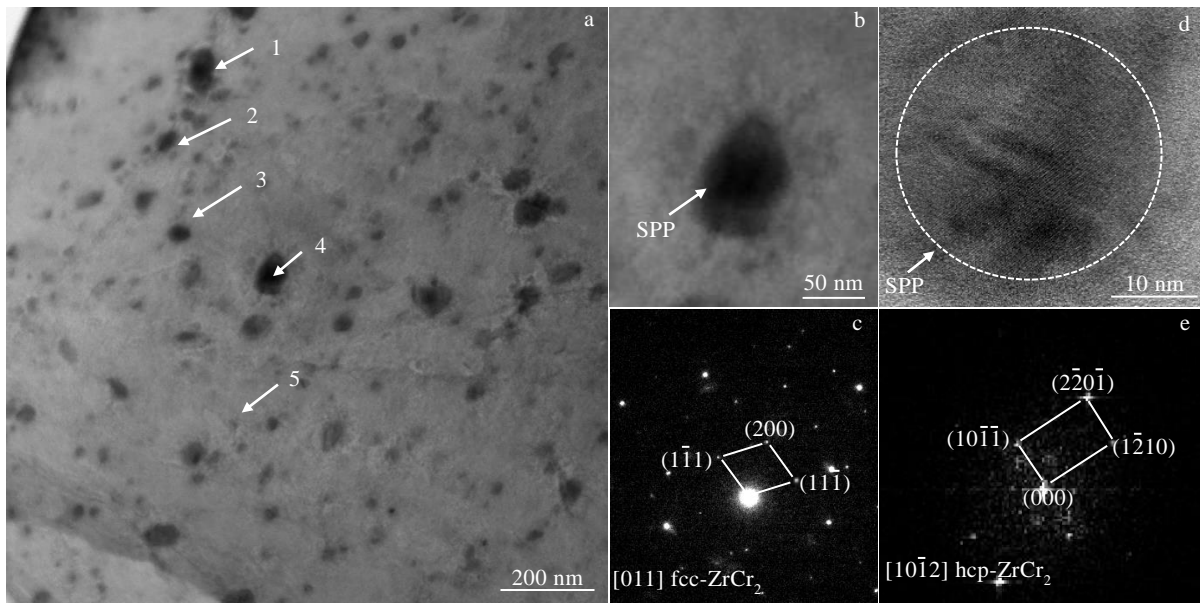


图 2 Zr-0.3Nb-1.0Cr 合金中第二相的 TEM 明场像、HRTEM 像及 SAED、FFT 花样

Fig.2 TEM image of the second phase particles in the Zr-0.3Nb-1.0Cr alloy (a), high magnification view of the second phase particle (b), SAED pattern of the second phase particle in Fig.2b (c), HRTEM image of the second phase particle (d), FFT pattern corresponding to the second phase particle in Fig.2d (e)

表 2 图 2 中第二相的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of the second phase particles marked in Fig.2a (at%)

Particle	Zr	Cr	Nb
1	59.80	37.70	2.50
2	71.70	27.20	1.10
3	66.90	32.20	0.90
4	62.30	36.80	1.90
5	70.00	28.40	1.60

Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金的耐腐蚀性能最好, 在腐蚀 100 d 时样品增重仅为 41.1 mg/dm², 低于 Zr-4 (66.9 mg/dm²) 和 N18 合金 (63.05 mg/dm²); Zr-0.3Nb-1.0Cr 合金在腐蚀 100 d 后增重为 79.86 mg/dm², 耐腐蚀性能介于 Zr-0.3Nb-0.2Cr 和 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金之间。

2.3 氧化膜断面形貌

图 4 是 Zr-0.3Nb-xCr 合金的氧化膜断面形貌。Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在腐蚀 3 d 时氧化膜厚度达到 38.7 μ m, 氧化膜为层状结构, 层与层之间分布着平行于氧化膜/基体(O/M)界面的裂纹, 如图 4a 和 4b 所示。Zr-0.3Nb-

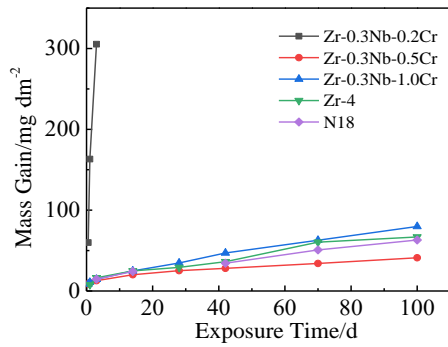


图 3 Zr-0.3Nb-xCr、Zr-4 和 N18 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重曲线

Fig.3 Corrosion mass gain curves of Zr-0.3Nb-xCr, Zr-4 and N18 alloys in 400 °C/10.3 MPa superheated steam

0.5Cr 和 Zr-0.3Nb-1.0Cr 合金在腐蚀 100 d 后氧化膜厚度分别为 2.6 和 3.6 μm ，氧化膜表层均为等轴晶结构，而靠近 O/M 界面处均为柱状晶结构。此外，Zr-0.3Nb-0.5Cr 和 Zr-0.3Nb-1.0Cr 合金的氧化膜中均存在微裂纹和孔隙等缺陷，但 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金氧化膜中的微裂纹和孔隙数量较少，如图 4c~4f 所示。

2.4 氧化膜截面显微组织

为研究 Cr 对 Zr-0.3Nb-xCr 合金氧化膜显微组织的影响，根据前述腐蚀增重结果（图 3），选择本工作中耐腐蚀性能最差的 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金和耐腐蚀性能最好的 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金，利用 TEM 分析合金氧化膜的截面显微组织。为方便 FIB 制样和 TEM 观察，2 种合金均选取腐蚀增重在 30 mg/dm^2 左右的样品，即腐蚀 12 h 的

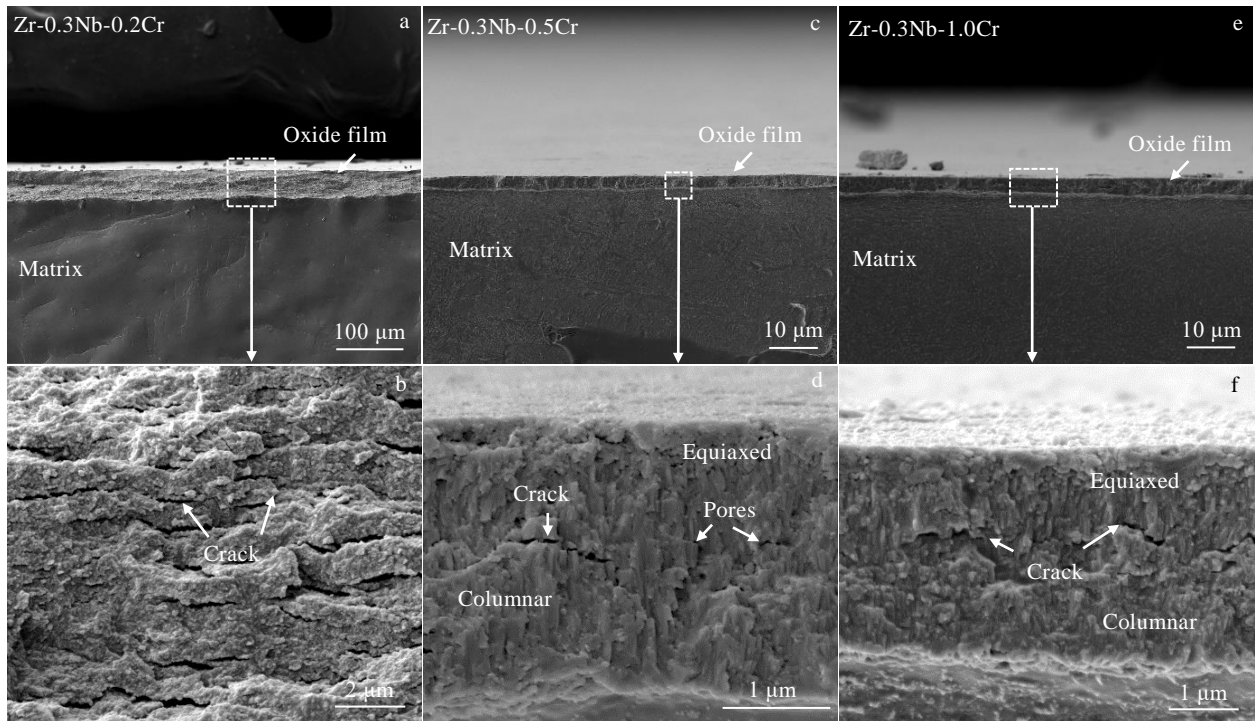


图 4 Zr-0.3Nb-xCr 合金的氧化膜断口形貌

Fig.4 SEM morphologies of oxide film fractures of Zr-0.3Nb-xCr alloys after corrosion in 400 °C/10.3 MPa superheated steam: (a, b) Zr-0.3Nb-0.2Cr alloy after exposure for 3 d, (c, d) Zr-0.3Nb-0.5Cr alloy after exposure for 100 d, and (e, f) Zr-0.3Nb-1.0Cr alloy after exposure for 100 d

Zr-0.3Nb-0.2Cr 样品和腐蚀 28 d 的 Zr-0.3Nb-0.5Cr 样品。

2.4.1 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金腐蚀 12 h 后的氧化膜截面显微组织

图 5 是 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 12 h 后的氧化膜截面高角暗场 (high angle annular dark field, HAADF) 像及明、暗场像。从图 5a 可以看到，Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金的 O/M 界面较为平整，氧化膜厚度约为 0.75 μm ，氧化膜中存在大量微裂纹和孔隙，有的裂纹长达 500 nm，且裂纹

基本平行于 O/M 界面。从图 5b、5c 可以看出，氧化膜的晶粒由等轴晶和柱状晶组成，其中柱状晶区域的晶粒较大且排列整齐，但存在许多孔隙及微裂纹，厚度约占氧化膜厚度的 72%，而等轴晶区域由许多细小的晶粒构成，也存在许多微裂纹和孔隙，约占氧化膜厚度的 28%。可以推测，Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在腐蚀 12 h 后表面生成的氧化膜对基体的保护作用很弱，腐蚀介质容易通过氧化膜内的裂纹和孔隙到达 O/M 界面，加速锆合金的腐蚀。

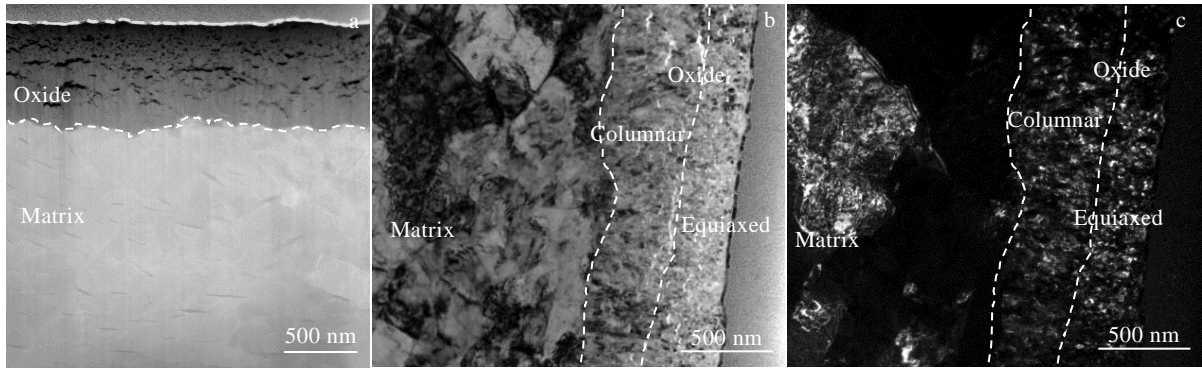


图 5 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 12 h 后的氧化膜截面 HAADF 像和明、暗场像

Fig.5 HAADF (a), bright field (b) and dark field (c) images of the oxide film formed on the Zr-0.3Nb-0.2Cr alloy after corrosion for 12 h in 400 °C/10.3 MPa superheated steam

图 6 为 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 12 h 后氧化膜中柱状晶区域的 HAADF 像及相应的 Cr、Nb 元素面分布。可以看出，柱状晶中仍存在原基体晶界，且该晶界处存在许多孔隙和微裂纹，如图 6a 中箭头所指。根据 EDS 面分布结果（图 6b 和 6c），部分含 Cr 第二相仍沿此晶界呈条带状分布。对图 6a 中圆圈处的第二相氧化物（距离 O/M 界面约 100 nm）进行分析，结果如图 6d 和 6e 所示。在图 6d 所示的 HRTEM 像中，椭圆形的白色虚线区域即为第二相氧化物，可以看出该第二相氧化物周围存在孔隙和微裂纹。根据 EDS 和 FFT 结果得出，该第二相氧化物为 m-ZrO₂（PDF 卡片编号：37-1484），且含有微量的 Cr 和 Nb 元素。此外，对位置 1 和 2 处做了 EDS 分析（表 3），发现位置 1 和 2 处均含有微量

面约 100 nm）进行分析，结果如图 6d 和 6e 所示。在图 6d 所示的 HRTEM 像中，椭圆形的白色虚线区域即为第二相氧化物，可以看出该第二相氧化物周围存在孔隙和微裂纹。根据 EDS 和 FFT 结果得出，该第二相氧化物为 m-ZrO₂（PDF 卡片编号：37-1484），且含有微量的 Cr 和 Nb 元素。此外，对位置 1 和 2 处做了 EDS 分析（表 3），发现位置 1 和 2 处均含有微量

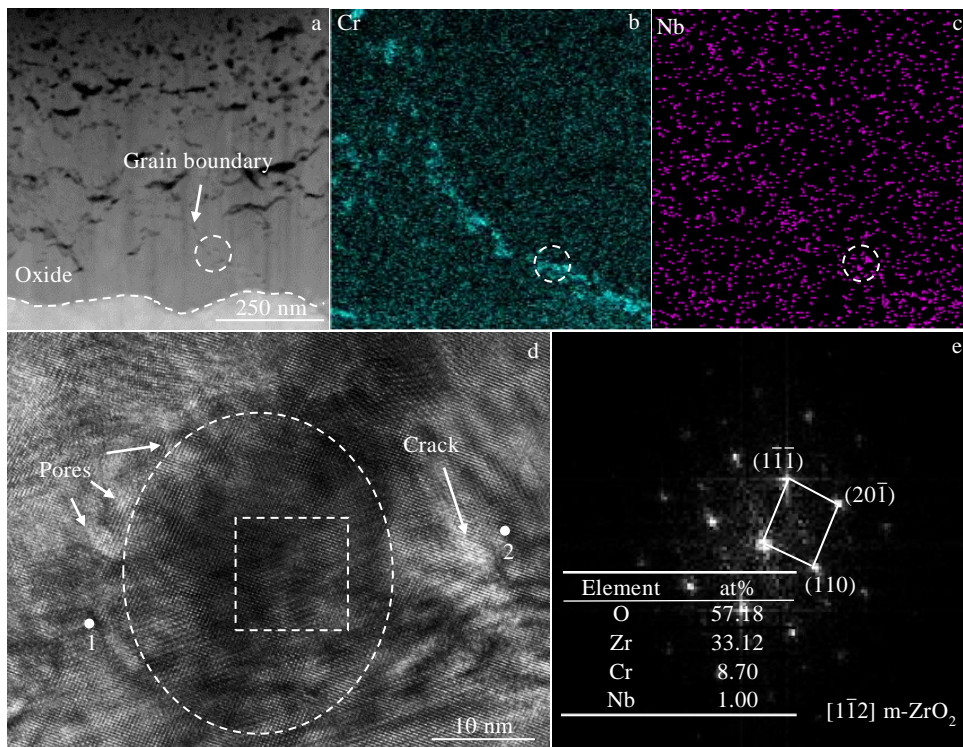


图 6 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 12 h 后氧化膜中柱状晶区域的 HAADF 像和 EDS 的元素面分布以及距离 O/M 界面约 100 nm 处的第二相氧化物的 HRTEM 像、EDS 和 FFT 分析结果

Fig.6 HAADF image (a) and EDS element mapping (b, c) of the columnar crystal region in the oxide film, and HRTEM image (d), EDS and FFT analysis (e) of the second phase oxides at about 100 nm from the O/M interface of Zr-0.3Nb-0.2Cr alloy corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam for 12 h

表 3 图 6d 中 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金腐蚀 12 h 后距 O/M 界面约 100 nm 处相应位置的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results at the positions about 100 nm from the O/M interface of Zr-0.3Nb-0.2Cr alloy after 12 h corrosion in 400 °C/10.3 MPa superheated steam in Fig.6d (at%)

Position	O	Zr	Cr	Nb
1	59.58	36.18	3.16	1.08
2	62.82	35.56	1.47	0.15

的 Cr 和 Nb 元素，但在第二相氧化物所在区域及其附近未发现 Cr 的氧化物。

图 7 是 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 12 h 后 O/M 界面处氧化膜和第二相的 HRTEM 像、FFT 花样及 EDS 线扫描结果。图 7a 中的白色虚线轮廓即为第二相氧化产物所在区域，距 O/M 界面约 4 nm。根据 EDS 线扫描数据及 FFT 分析，区域 1 为四方结构的 ZrO₂ (t-ZrO₂, PDF 卡片编号: 42-1164)，且含有少量的 Cr 和 Nb 元素。在距离 O/M

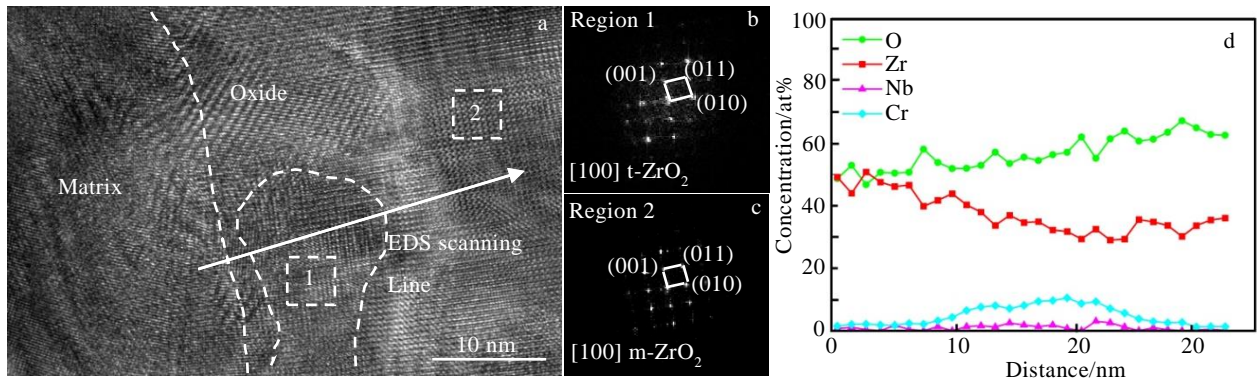


图 7 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 12 h 后 O/M 界面处氧化膜的 HRTEM 像、FFT 分析及 EDS 线扫描
Fig.7 HRTEM image (a), FFT patterns (b, c) and EDS line scanning along arrow (d) at the O/M interface of the Zr-0.3Nb-0.2Cr alloy corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam for 12 h

界面 25~30 nm 的氧化膜区域 2，标定结果为 m-ZrO₂，EDS 线扫描结果表明区域 2 周围也含有微量的 Cr 和 Nb 元素，说明第二相中的 Cr 和 Nb 元素在氧化过程中会向周围的氧化膜基体扩散。

2.4.2 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金腐蚀 28 d 后的氧化膜截面显微组织

图 8a 是 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa

过热蒸汽中腐蚀 28 d 后的氧化膜截面 HAADF 图像。从图中可以看出，该合金腐蚀 28 d 后氧化膜厚度仅约 1.5 μm，明显小于 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金，其 O/M 界面起伏较大。尽管在 O/M 界面上方发现了 2 个尺寸较大的裂纹，但 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金氧化膜柱状晶区的裂纹数量明显少于 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金，仅在靠近氧化膜外表面的等轴晶区域内存在较多孔隙，因此

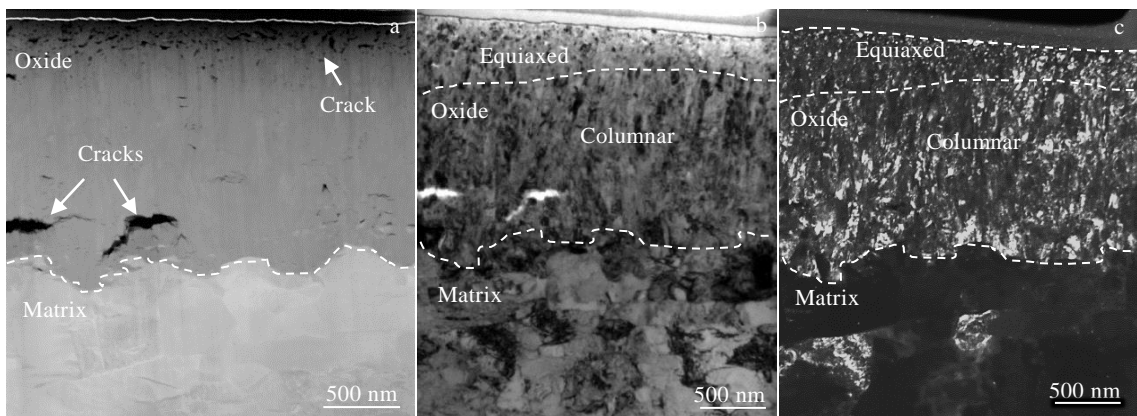


图 8 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 28 d 后的氧化膜截面形貌

Fig.8 Cross sectional morphologies of the oxide film formed on the Zr-0.3Nb-0.5Cr alloy corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam for 28: (a) HAADF image, (b) bright field image, and (c) dark field image

Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金的氧化膜整体上较为致密。图 8b、8c 分别是 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金氧化膜的明、暗场像。经测量，柱状晶和等轴晶区域的厚度分别约为 1.3 和 0.2 μm，各占氧化膜厚度的 87%和 13%。因此，相较于 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金，Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金腐蚀 28 d 后的氧化膜中柱状晶占比较大且缺陷较少，说明柱状晶向等轴晶的演化过程较慢，对合金基体的保护作用较强。

对 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金的氧化膜进行 EDS 分析，如图 9 所示。从氧化膜的 HAADF 像（图 9a）和相应的 EDS 面分布图（图 9b~9d）可以看出，氧化膜中的第二相仍富含 Cr 元素。此外，根据 O 元素分布图（图 9d）可以观察到，在 O/M 界面下方约 250 nm 的宽度范围内仍富含 O 元素，但此区域的氧含量介于氧化膜和合金基体之间，所以推测该过渡区可能为亚氧化物层。图 9e 是图 9a 中虚线框区域的局部放大 HAADF 像，通过 EDS 线扫描分析（图 9f）可知，O/M 界面下方的亚氧化物层内 O 和 Zr 元素的原子比接近 1:1，由此可以得出，O/M 界面处的亚氧化物层应为 ZrO。

对图 9a 中圆圈区域内的第二相进行 HRTEM 和 FFT 分析，结果如图 10 所示。图 10a 中较大的白色轮廓即为第二相氧化物的大致边界，对应区域的 EDS 结果列于表 4 中。经 EDS 和 FFT 分析，第二相氧化物主要有 2 种：区域 1 为四方结构的 Cr₃O₄(t-Cr₃O₄, PDF 卡片编号：12-0559)，区域 2 为单斜结构的 Cr₂O₅(m-Cr₂O₅, PDF 卡片编号：36-1329)。此外，第二相氧化物附近的区域 3 标定为 m-ZrO₂，且含有微量的 Cr 和 Nb，区域 4 中也检测到了微量的 Cr 和 Nb。可见，第二相中的 Cr 元素除形成氧化物外，还会扩散和固溶在 ZrO₂ 中。与 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金不同，Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金氧化膜中的第二相周围未观察到孔隙和微裂纹缺陷。

3 分析与讨论

3.1 Cr 对 Zr-0.3Nb 合金显微组织的影响

随 Cr 含量增加，Zr-0.3Nb-xCr 合金中未完全再结晶的区域增多。这是因为 Cr 在 α-Zr 基体中的固溶度在 860 °C 时达到最大，仅为 2×10⁻⁴% 左右，因此当

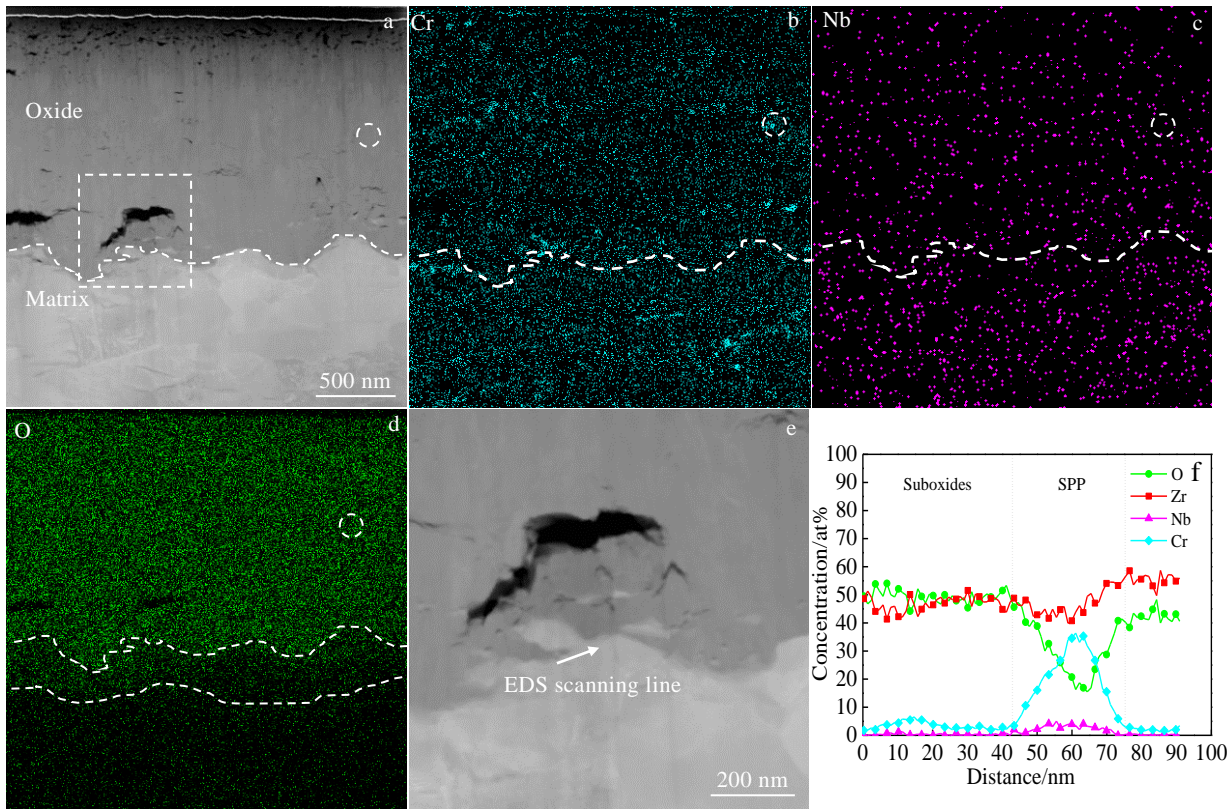


图 9 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金腐蚀 28 d 后氧化膜的 HAADF 像和 EDS 元素面分布以及 O/M 界面处的局部放大 HAADF 像和 EDS 线扫描结果

Fig.9 HAADF image (a) and EDS element mapping of Cr (b), Nb (c), and O (d) for the oxide film formed on the Zr-0.3Nb-0.5Cr alloy after corrosion for 28 d; enlarged image of the dashed region marked in Fig.9a (e) and EDS line scanning at the O/M interface along the arrow in Fig.9e (f)

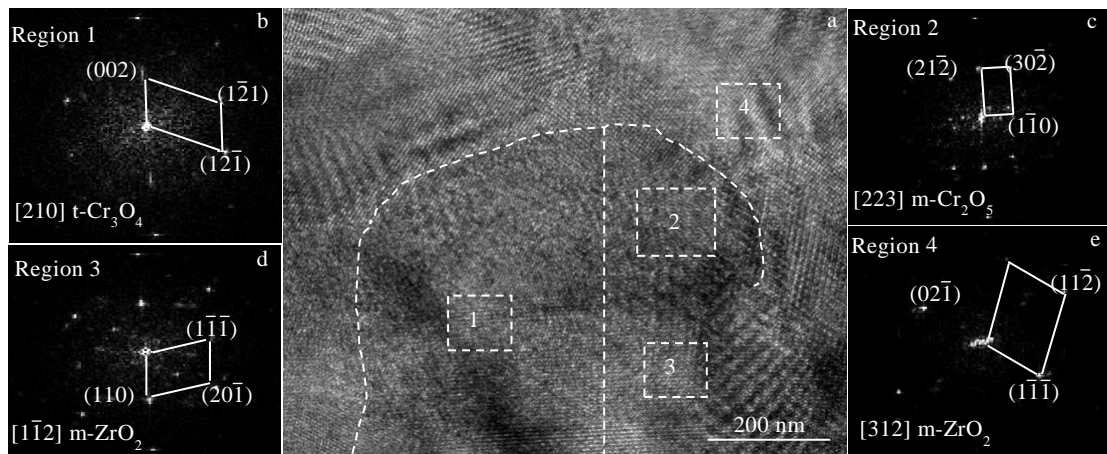


图 10 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 28 d 后距离 O/M 界面约 800 nm 处第二相的 HRTEM 像及不同区域的 FFT 分析结果

Fig.10 HRTEM image (a) and FFT patterns (b-e) corresponding to different regions in the second phase particle at about 800 nm from the O/M interface of the Zr-0.3Nb-0.5Cr alloy corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam for 28 d

表 4 图 10a 中不同区域的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of different regions marked in Fig.10a (at%)

Region	O	Zr	Cr	Nb
1	43.99	28.62	26.63	0.76
2	51.07	22.60	25.26	1.07
3	58.41	36.42	5.01	0.16
4	58.18	38.76	2.38	0.68

Zr-0.3Nb-xCr 合金中的 Cr 含量增加时，析出的 ZrCr₂ 第二相增多。由于第二相的钉扎效应^[13]，合金的再结晶程度降低、板条晶粒变窄。

根据 ZrCr₂ 第二相的 EDS 结果，第二相中也含有少量的 Nb 元素，说明此时 Nb 在 α-Zr 中的固溶度小于 0.3%。Kim^[14-15]等发现，若 Zr-Nb 合金中含有微量的 O 和 Fe 等杂质元素，则 Nb 在 α-Zr 中的最大固溶度仅为 0.2% 左右。近年来，人们在研究含 0.3%Nb 的 N18 合金时发现，第二相中也可以检测到 Nb 元素的存在^[16-17]，说明杂质元素的存在可以使 Nb 的固溶度低于 0.3%，进而导致第二相中存在微量 Nb 元素。

3.2 Cr 对 Zr-0.3Nb 合金腐蚀行为的影响

锆合金氧化膜的显微组织及在腐蚀过程中的演变会影响 O²⁻或者 O²⁻空位通过氧化膜中的扩散速率，进而影响锆合金的腐蚀行为^[18]。从 Zr-0.3Nb-0.2Cr 合金的氧化膜截面显微组织（图 5）可以看出，氧化膜内存在大量的孔隙和微裂纹，这些缺陷会成为 O²⁻和腐蚀介质的快速扩散通道，进而加速合金的腐蚀。此外，

氧化膜中第二相的尺寸、数量和分布也会影响 Zr 合金的耐腐蚀性能^[18]。对距离 O/M 界面约 100 nm 处的第二相（图 7）进行分析，发现第二相已完全氧化为 m-ZrO₂，在第二相及其附近的氧化膜内均含有微量的 Cr 和 Nb，说明第二相在发生氧化时，其中的 Cr 和 Nb 会向周围的氧化膜中扩散，从而在第二相附近产生空位。由于 Zr-0.3Nb-0.2Cr 中 Cr 元素较少，形成的第二相较少，进而导致产生的空位较少，在氧化初期氧化膜中产生的孔隙和微裂纹等缺陷较少，不能有效弛豫氧化膜因体积膨胀（Zr 的 P.B.比为 1.56）而产生的内应力，容易引起局部应力集中，产生较大裂纹，继续腐蚀时氧化膜发生破裂失效，加速合金腐蚀。这与 Zr-Nb-Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀现象以及 Zr-Nb-Cr 合金在 400 °C 过热蒸汽中的腐蚀行为一致，均是合金元素添加较少的锆合金的耐腐蚀性能最差^[19-20]。

当 Cr 含量为 0.5% 时，第二相分布较均匀，氧化膜较致密，裂纹数量较少，合金的耐腐蚀性能较好。这可能是因为细小弥散分布的第二相在氧化膜中氧化后会与氧化膜基体形成许多相界面，这些相界面会与空位合并，减缓了空位向孔隙的演化过程，提高了锆合金的耐腐蚀性能。此外，在 Zr-0.3Nb-0.5Cr 合金的 O/M 界面处存在亚氧化层，也可能提高合金的耐腐蚀性能。韩洪秀^[21]等在研究 Zr-2.5Nb 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽环境下的腐蚀行为时，发现 O/M 界面下方约 400 nm 范围内存在 ZrO 层，主要由高于或低于 ZrO 化学计量比的 ZrO_{1+x} 和 ZrO_{1-x} 组成。Kurpaska^[22]等研究了纯锆及 Zr-1.0Nb 合金 O/M 界面的氧化物，证实

在锆基体附近存在连续的、具有四方结构的氧化层,并且该区域的氧含量低于氧化膜的氧含量,根据EDS分析推测该区域可能由ZrO组成。Yilmazbayhan^[23]等研究发现亚氧化层的厚度与腐蚀动力学呈负相关,所以耐腐蚀性能越好的锆合金,亚氧化物层越厚。这是因为亚氧化物层的存在一定程度上能缓解氧化膜中的应力集中,并可通过消耗O来减缓ZrO₂的形成,进而减缓氧化膜中显微组织的演变,对提高锆合金耐腐蚀性能有利。因此,Zr-0.3Nb-0.5Cr合金较好的耐腐蚀性能与第二相的均匀分布和亚氧化物层的存在有关。然而,当Cr含量添加到1.0%时耐腐蚀性反而变差,且氧化膜中的裂纹尺寸增大,产生了大量的缺陷(图4)。这可能是由于Cr元素增加导致第二相数量增加,第二相在氧化过程中合金元素扩散后产生了比0.5Cr合金更多的微裂纹,这些微裂纹虽然弛豫氧化膜中的内应力,但也互相连接合并形成了更大尺寸的裂纹,整体上加速了合金的腐蚀。综上,根据本研究结果,在Zr-0.3Nb合金中添加约0.5%的Cr元素时,锆合金的耐腐蚀性能最优,过少或过多均不利于提高锆合金的耐腐蚀性能。

4 结 论

1) Zr-0.3Nb-xCr合金中的第二相主要为面心立方和密排六方结构的ZrCr₂相。随合金中Cr含量增加,ZrCr₂第二相的数量增多,基体中未再结晶区域增多,这可能是由第二相的钉扎效应抑制合金的再结晶所致。

2) 在400℃/10.3MPa过热蒸汽条件下,Zr-0.3Nb-0.5Cr合金的耐腐蚀性能最好,Zr-0.3Nb-1.0Cr合金次之,Zr-0.3Nb-0.2Cr合金的耐腐蚀性能最差,说明Zr-0.3Nb合金中添加过多或过少的Cr均不利于合金的耐腐蚀性能。

3) Zr-0.3Nb-0.2Cr合金氧化膜中的第二相较少,导致氧化膜内应力未能及时弛豫或释放而产生较大裂纹,合金耐腐蚀性能较差。然而,Zr-0.3Nb-0.5Cr合金的第二相分布均匀,氧化膜较致密,且在O/M界面附近存在ZrO亚氧化物层,可以延缓氧化膜显微组织的演化,提高锆合金的耐腐蚀性能。

参考文献 References

[1] Xiong Bingkun(熊炳昆). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2005, 24(3): 2
 [2] Shi Minghua(石明华), Qu Jingwen(渠静雯), Tian Feng(田锋) et al. *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2019(9): 5
 [3] Wang Xufeng(王旭峰), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Jun(周军) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012(2): 71

[4] Sun Chao, Yang Zhongbo, Wu Zongpei. *World Journal of Nuclear Science & Technology*[J], 2018, 8(2): 30
 [5] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 323(1): 72
 [6] Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强) et al. *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2008, 30(6): 1
 [7] Yu Z F, Kim T, Bachhav M et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 173: 108 790
 [8] Ma Shuai(马帅), Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪) et al. *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2018, 40(4): 5
 [9] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(7): 606
 [10] Li Q, Chen K, Xia C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 817: 141 358
 [11] Xu S, Huang J, Pei W et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110 135
 [12] Li Qiang(李强), Xu Long(徐龙), Yang Yanping(杨艳平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 5
 [13] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2004: 557
 [14] Kim H G, Sang Y P, Lee M H et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1-3): 429
 [15] Aldeen A, Chen Z, Disher I et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 17: 2038
 [16] Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意), Li Qiang(李强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1317
 [17] Chen Yaxuan(陈雅萱), Lin Xiaodong(林晓冬), Zhang Chi(张弛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4465
 [18] Hutchinson B, Lehtinen B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 217(3): 243
 [19] Gong W J, Wu C F, Tian H et al. *Rare Metals*[J], 2013, 32(5): 480
 [20] Li Qiang(李强), Ma Shuai(马帅), Yang Yanping(杨艳平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2271
 [21] Han Hongxiu(韩洪秀), Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪). *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2019, 41(2): 6
 [22] Kurpaska L, Jozwik I, Jagielski J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 476: 56
 [23] Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 324(1): 6

Effect of Cr Addition on Microstructure and Corrosion Behavior of Zr-0.3Nb Alloy in 400 °C/10.3 MPa Superheated Steam

Zhang Chi^{1,2}, Fan Zhouyang^{1,2}, Lin Xiaodong¹, Peng Liting^{1,2}, Liang Xue², Li Yifeng^{1,2},
Chen Wenxia², Peng Jianchao², Li Qiang²

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Zr-0.3Nb- x Cr($x=0.2, 0.5, 1.0$, wt%) alloys were prepared and then corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam in an autoclave. The microstructures of the alloy matrix and oxide film were characterized using SEM and TEM in order to investigate the effect of Cr on the microstructure and corrosion behavior of Zr-0.3Nb alloy. Results show that the second phase particles in the Zr-0.3Nb- x Cr alloys are face centered cubic and hexagonal close-packed ZrCr₂ phase with a size in a range of 10~100 nm. With increasing the Cr content, the size of second phase particles is nearly unchanged, but their number is increased. Appropriate Cr addition to the Zr-0.3Nb alloy could promote the growth of columnar crystals in the oxide film and delay the transformation from columnar crystals to equiaxed crystals, thereby improving the corrosion resistance of the Zr-0.3Nb alloy. The corrosion resistance is relatively better when 0.5wt% Cr is added to the Zr-0.3Nb alloy. This may be due to the compact oxide film and the presence of a sub-oxide layer at the oxide/metal interface, which could delay the microstructure evolution of the oxide film and thus improve the corrosion resistance of the Zr-0.3Nb-0.5Cr alloy.

Key words: zirconium alloys; Cr addition; superheated steam corrosion; oxide film; microstructure

Corresponding author: Chen Wenxia, Research Assistant, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-66135030, E-mail: wenxia_chen@shu.edu.cn