

Xe 离子辐照对 Zr-1Nb 合金表面形貌及电化学腐蚀特性的影响

王荣山^{1,2}, 贾兴娜³, 周茜³, 张晏玮^{1,2}, 柏广海^{1,2}, 徐驰^{3,4}, 薛文斌^{3,4}

(1. 苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

(2. 国家核电厂安全及可靠性工程技术研究中心, 江苏 苏州 215004)

(3. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

(4. 国防科技工业核材料创新中心, 北京 102413)

摘要: 锆合金包壳在反应堆环境下受到辐照与腐蚀的协同作用。本工作使用 6.37 MeV Xe 离子辐照 Zr-1Nb 合金, 评估了常温 0.5 mol/L LiOH 水环境中辐照前后 Zr-1Nb 合金的电化学腐蚀特性, 并测量了辐照前后 Zr-1Nb 合金的显微硬度和表面形貌、物相组成。经过 Xe 离子辐照后, Zr-1Nb 合金表面出现了离子剥蚀形成的凹凸起伏, 硬度和表面粗糙度随辐照剂量增加而增加。0.5 dpa 剂量辐照后样品的腐蚀电流密度相比于未辐照样品增加约 18 倍, 2.7 dpa 剂量样品则增加约 82 倍。同时, 辐照后样品的腐蚀电位降低, 极化电阻显著减小。此外, 辐照后 Zr-1Nb 合金样品低频阻抗降低, 容抗弧半径也随辐照剂量增加而减小。极化曲线和电化学阻抗测量结果表明, 离子辐照增强了 Zr-1Nb 合金的腐蚀倾向, 其耐腐蚀性能随辐照剂量增加而降低。电化学腐蚀测试后, Zr-1Nb 合金表面出现了板条形组织, 且离子辐照后样品该板条形组织更加细小。Zr-1Nb 合金辐照样品耐腐蚀性能下降主要是合金基体的辐照损伤导致的结果。

关键词: 锆合金; 离子辐照; 腐蚀; 电化学阻抗谱; 极化曲线

中图分类号: TG146.4⁺14; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2906-07

锆合金由于具有较好的耐腐蚀性能、力学性能以及较低的中子吸收截面, 成为目前商用和研究型水冷堆的主要燃料包壳以及堆芯结构材料^[1-4]。在反应堆环境中, 锆合金受到高能中子辐照以及高温高压水腐蚀的协同作用^[5-6], 可能导致锆合金腐蚀进程加速和材料性能迅速恶化, 影响反应堆服役的安全性。因此, 评估辐照对锆合金耐腐蚀性能的影响有利于进一步评估反应堆的服役安全性能。

在反应堆堆芯, 锆合金受到高能量中子的辐照损伤^[7]。由入射中子撞出的初级撞出原子会继续在材料内部进行次级碰撞, 从而形成级联碰撞^[8]。级联损伤迅速发生绝热弛豫过程, 产生的点缺陷损伤通过近程扩散的方式形成空间分隔的点缺陷团簇^[9]。点缺陷以及团簇的进一步扩散形成了辐照后微观结构特征, 如位错环、空洞、析出物等, 并导致基体元素成分的偏析, 尤其在大量吸收点缺陷的缺陷陷阱(如晶界、二次相界面等)附近^[10-13]。离子辐照和中子辐照均会在锆合金内部产生级联损伤, 因此可以使用离子辐照模拟中子辐照在锆合金

中产生的辐照损伤效应, 以降低中子辐照实验的困难性和危险性并获得加速的实验效果^[8]。根据锆合金成分和辐照条件不同, 辐照产生不同的微观结构特征, 包括位错环、辐照引起的析出物以及二次相的非晶化与合金元素的溶解等^[14]。这些辐照产生的微观缺陷和元素成分分布的变化均会严重影响锆合金的耐腐蚀性能^[15-18]。

研究表明, 辐照会加速锆合金的腐蚀进程^[2,6,16]。Lefebvre 等^[16]认为, 辐照加速锆合金腐蚀由多方面原因造成, 包括辐照引起的基体微观结构变化(包括析出物的非晶化转变、合金元素的重新溶解等), 以及辐照对氧化层中氧化锆形核与长大过程的影响。在反应堆水化学环境中, 四方型氧化锆的溶解与再结晶机制也会导致腐蚀速率的增加。Verlet 等^[19]发现 Zr-4 合金腐蚀加速与晶体内的辐照缺陷相关联。白若玉等^[20]对 300 °C 环境中 ZIRLO 锆合金进行 H、He 离子辐照, 发现 He 离子辐照产生的空位团可促进腐蚀过程中裂纹形核, 增加了氧扩散通道从而减少氧扩散激活能, 导致腐蚀初期有明显的加速效应。

收稿日期: 2023-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(12005018, 12105017); 国防科技工业核材料创新中心(ICNM-2022-YZ-02, ICNM-2020-YZ-04)

作者简介: 王荣山, 男, 1973 年生, 博士, 高级工程师, 苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004, E-mail: 18806218110@139.com

目前锆合金的辐照后腐蚀行为评估大多集中在腐蚀后微观结构分析(包括反应堆堆内测试^[16,21]、高压釜挂片实验^[22-23]以及原位 γ 射线辐照腐蚀^[24]等)。实验显示堆内腐蚀所形成的氧化层中的 ZrO_2 晶粒相比于堆外腐蚀更为粗大且取向更为分散,可能与辐照引起的晶粒的再结晶有关^[16,25-26]。Abolhassani 等^[21]对反应堆中经过 3~5 轮燃料更换周期后测试的 Zr-4、Zr-2.5Nb 等合金进行了氧化层分析和氧扩散系数的模拟计算,其结果显示合金元素对锆合金中的氧扩散速率有较大影响。Tupin 等^[27]对 300 keV 质子辐照 (10^{18} cm^{-2} , 约 3~4 dpa) 前后 Zr-4 合金进行长达 150 d 的高温高压水腐蚀,结果显示辐照后氧化层厚度(约 4 μm)明显高于未辐照氧化层厚度(约 2 μm)。Yu 等^[23]对离子辐照后 Zr-2.5Nb 合金进行了长达 38 d 的高温高压水腐蚀实验,并通过微观表征实验探究了富 Nb 析出物在辐照后腐蚀实验中所起的作用。Nishino 等^[24]在高温水环境下比较了 γ 射线辐照与未辐照样品经过 100 d 腐蚀后的腐蚀增重情况,其结果揭示了辐照促进产生四方型 ZrO_2 氧化膜以及该氧化膜在高温水环境下溶解的机理。事实上,堆内腐蚀以及对辐照后样品在高温高压水化学环境中进行挂片腐蚀实验通常需要较长的测试周期和较大的实验投入。电化学测试技术可以快速评估锆合金辐照前后腐蚀特性,而且对于局部区域离子辐照实验样品来说,仍然可以进行腐蚀评估而不影响测试精度。目前这方面工作仍然较少报道。本工作对 Zr-1Nb 合金进行高能 Xe 离子辐照,观测辐照前后锆合金的表面形貌、物相和显微硬度变化,并在 0.5 mol/L LiOH 溶液里进行动电位极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)分析,旨在快速评估离子辐照对 Zr-1Nb 合金腐蚀特性的影响,为锆合金的辐照与腐蚀协同机理提供新的视角与分析案例。

1 实验

本研究所用的 Zr-1Nb(质量分数)合金板材厚度为 1.4 mm。板材样品经过机械打磨、抛光,然后在中科院兰州近代物理研究所 320 kV 研究平台终端加速器上进行离子辐照实验。辐照使用离子为 Xe^{26+} , 能量为 6.37 MeV, 注量分别为 $1.19 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ (剂量#1)和 $5.95 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ (剂量#2)。辐照区域面积为 17 mm \times 17 mm, 辐照温度为室温自然冷却。使用 SRIM 软件模拟结果如图 1 所示。图中所示损伤剂量(displacements per atom, dpa)和注入原子浓度(atoms per million, appm)为以 $1.19 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 离子注入量计算得到。由图可知,辐照剂量峰值为:0.45 dpa(约 0.5 dpa); 峰值深度约 1 μm 。剂量#2 可以按比例推算,约为 2.7 dpa。平均剂量率约为 $2.8 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$ 。注入离子分布峰值深度约为 1.5 μm , 最大离子注入深度约

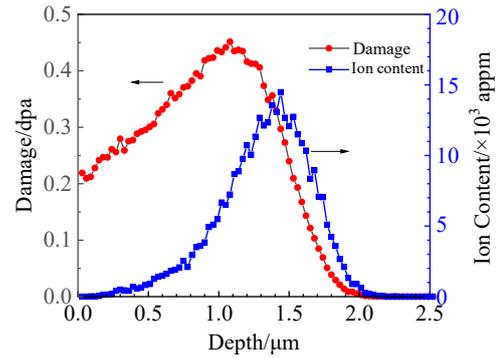


图 1 SRIM 2013 模拟 6.37 MeV Xe^{26+} 离子注入 Zr-1Nb 合金基体的损伤和离子分布图

Fig.1 Radiation damage and ion distribution plots during 6.37 MeV Xe^{26+} ion impinging on Zr-1Nb matrix, simulated by SRIM 2013 software

为 2 μm 。本研究中将注入剂量为 0、0.5 和 2.7 dpa 的样品分别标记为 EN0、EN1、EN2。

采用 Zeiss Imager A2m 的光学显微镜(OM)观察 Xe 离子辐照前后 Zr-1Nb 合金的表面形貌。未辐照样品(EN0)用 45% HNO_3 +5% HF +50% H_2O 混合酸浸蚀以显示晶界组织。利用 X 射线衍射(XRD, PANalytical X'Pert Pro MPDX)分析辐照前后 Zr-1Nb 合金的相组成变化。X 射线源为 Cu 靶,管压 40 kV,电流 40 mA。衍射角(2θ)范围: $10^\circ \sim 90^\circ$,步长 0.017° 。分别使用 HX-1000TM(上海泰明光仪)显微硬度计和 TR200(北京时代联创)粗糙度仪,测量离子辐照前后 Zr-1Nb 样品的显微硬度和表面粗糙度。显微硬度测量载荷 50 g,停留时间 15 s。表面粗糙度测试过程中,每个样品重复测量 3 次并计算平均值。

使用 PARSTAT2273 型电化学工作站测量离子辐照前后 Zr-1Nb 合金样品的动电位极化曲线和电化学阻抗谱,使用的电解液为 0.5 mol/L LiOH 溶液。极化曲线的扫描速率为 1 mV/s,极化曲线拟合获得腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻参数。采用三电极测试法,铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。EIS 测试的频率范围为 0.01~1 MHz,扰动电压幅度 10 mV。使用 ZSimpWin 软件进行分析和拟合辐照前后样品的电化学阻抗谱。对于电化学腐蚀测量过的样品,采用金相显微镜和场发射扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)观察辐照前后样品的表面形貌。

2 实验结果

2.1 离子辐照前后 Zr-1Nb 合金表面形貌

图 2 为 Xe 离子辐照前后 Zr-1Nb 合金表面形貌的



图 2 不同辐照剂量条件下 Zr-1Nb 合金的表面形貌

Fig.2 OM surface morphologies of Zr-1Nb alloy before and after ion irradiation tests: (a) EN0; (b) EN1; (c) EN2

OM 照片。图 2a 为辐照前 Zr-1Nb 合金的金相组织图,从中可以看出,Zr-1Nb 合金晶粒较大(尺寸约 500 μm),晶界清晰。经过 Xe 离子辐照后,样品表面出现较多离子剥蚀产生的凹凸起伏,晶界也变得模糊(见图 2b~2c)。高剂量(2.7 dpa)辐照后,表面的凹凸起伏有增加的迹象,晶界更为模糊。

2.2 辐照前后 Zr-1Nb 合金的显微硬度和表面粗糙度

Xe 离子辐照前后 Zr-1Nb 合金样品的显微硬度和粗糙度变化如图 3 所示。图中显示,离子辐照后 Zr-1Nb 合金的硬度有所增加,显微硬度(HV)值从 EN0 的 1803.2 MPa 升高到 EN2 的 2116.8 MPa。图 1 显示,本实验的离子辐照峰值深度只有 1.5 μm,因此压痕尺寸受

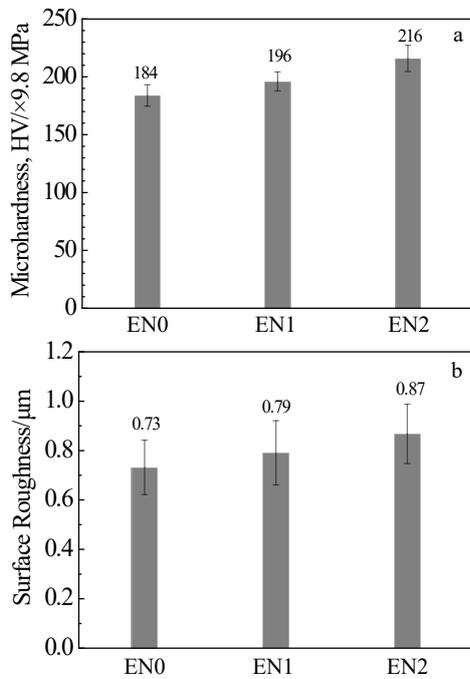


图 3 辐照前后 Zr-1Nb 合金样品的显微硬度和表面粗糙度直方图
Fig.3 Histograms of microhardness (a) and surface roughness (b) of Zr-1Nb alloy samples before and after ion irradiation

未辐照的合金基体影响,使得辐照样品的表面的显微硬度测量值偏低。但图 3a 中硬度变化趋势仍反映出辐照样品的表面硬度随辐照剂量增加而增加的趋势,出现明显的辐照硬化,这是因为锆合金内部的辐照缺陷密度随辐照剂量增加而增加。另一方面,图 3b 的表面粗糙度数据显示,离子辐照后 Zr-1Nb 合金的表面粗糙度有轻微增加,这是由于辐照过程中离子剥蚀作用造成的。辐照剂量越大,离子剥蚀效应越显著,表面粗糙度越高,这与图 2 中 Zr-1Nb 合金样品表面形貌变化一致。

2.3 辐照前后 Zr-1Nb 合金样品的 XRD 物相分析

图 4 为辐照前后 Zr-1Nb 合金样品的 XRD 图谱。图中显示, Zr-1Nb 合金样品主要由 α-Zr 相组成,也探测到 Zr-1Nb 基体含有少量 β-Zr 和中间析出相(Zr(Fe,Nb)₂、Zr₃Fe)及表面氧化物 ZrO 相。Xe 离子辐照后,样品的 XRD 图谱与辐照前的 Zr-1Nb 基体所显示物相种类接近,均以 α-Zr 相为主,但辐照后样品表面的 ZrO 衍射峰消失,可能是由于离子的溅射效应使表面氧化层清除或减薄。

2.4 辐照前后 Zr-1Nb 合金动电位极化曲线

图 5 为 Zr-1Nb 合金及不同辐照剂量试样的动电位极化曲线,测试溶液为 0.5 mol/L LiOH 水溶液,相应的极化曲

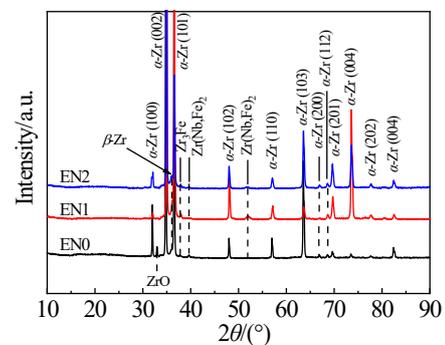


图 4 辐照前后 Zr-1Nb 合金的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of Zr-1Nb alloy samples before and after ion irradiation

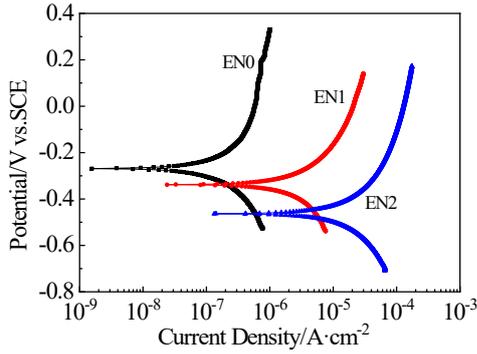


图 5 辐照前后 Zr-1Nb 合金在 0.5 mol/L LiOH 溶液中动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of Zr-1Nb alloy samples before and after ion irradiation in 0.5 mol/L LiOH solution

线拟合数据如表 1 所示。图 5 显示, 经过 Xe 离子辐照后, Zr-1Nb 合金样品腐蚀电位 (E_{corr}) 明显向负方向移动, 阳极极化和阴极极化曲线都向右边高电流密度方向移动, 它的腐蚀电流密度 (i_{corr}) 随辐照剂量增加而增加。对比表 1 中极化曲线的拟合数据, 发现随着辐照剂量的增大, 腐蚀电流密度迅速增加, 腐蚀电位则持续降低。 i_{corr} 从 EN0 的 $1.29 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 增加到 EN2 的 $1.06 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。0.5 和 2.7 dpa 剂量离子辐照后, 腐蚀电流密度比辐照

表 1 辐照前后 Zr-1Nb 合金在 0.5 mol/L LiOH 溶液中极化曲线拟合值

Table 1 Fitting results from polarization curves of Zr-1Nb alloys in 0.5 mol/L LiOH solution before and after ion irradiation

Sample	E_{corr}/V	$i_{corr}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
EN0	-0.269	1.29×10^{-7}	4.44×10^5
EN1	-0.338	2.37×10^{-6}	20090
EN2	-0.462	1.06×10^{-5}	3300

前基体分别约增加 18 倍和 82 倍。腐蚀电位则相应降低, 从 -0.269 V 下降为 -0.462 V。极化电阻 (R_p) 则从辐照前 Zr-1Nb 合金的 $4.44 \times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 大幅度降低到 2.7 dpa 剂量辐照后的 $3300 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 降低 2 个数量级。这些结果说明, 离子辐照处理显著降低了 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能, 并且辐照剂量越大, 耐腐蚀性能降低越明显。

2.5 Xe 离子辐照前后 Zr-1Nb 合金的电化学阻抗谱

图 6 为 Zr-1Nb 合金基体及不同辐照剂量条件下样品在 0.5 mol/L LiOH 溶液中电化学阻抗谱。图 6a 的 Bode 图显示, 辐照样低阻抗比 Zr-1Nb 基体降低 2 个数量级 (从 $10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 下降到 $10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$)。图 6b 中 Z' 和 Z'' 分别代表电化学阻抗的实部和虚部, 可以看出, 辐照样品的容抗弧半径明显小于未辐照的锆合金基体, 说明了离子辐照明显降低了锆合金的耐腐蚀性能。对比不同辐照剂量下样品的低频端容抗弧半径, 可以看到随着辐照剂量的增加, 容抗弧曲率半径随之变小, 表明样品的耐腐蚀性能随辐照剂量增加而逐渐降低, 这同图 5 的极化曲线结果相一致。图 6c 显示低频区相角峰随辐照剂量增加而向右移动, 耐腐蚀性能相应降低。

图 6 中 EIS 谱的等效电路模型如图 7 所示, 其中 R_s 为溶液电阻, C_{dl} 为双电层电容, R_t 为对应的电子转移电阻, CPE 和 R_f 分别为表面钝化膜的常相位角元件和电阻。CPE 中表示电容参数发生偏离的物理量可以由公式拟合得到, 拟合公式为:

$$Z=1/[Y_0(j\omega)^n] \tag{1}$$

其中, Z 为阻抗总值, Y_0 表示导纳的模量, j 为虚部符号, ω 为扰动频率, n 为实际电容跟理想电容的偏离程度 ($0 < n \leq 1$), $n=1$ 时 CPE 为纯电容, $n=0$ 时 CPE 为纯电阻。按照该等效电路模型, 对锆合金基体及辐照样品的 EIS 参数进行拟合, 拟合值如表 2 所示, 其中未辐照的锆合金基体钝化膜的阻抗 R_f 高达 $9.515 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 反映了锆合金基体具有较高的耐腐蚀能力。 R_f 比电子转移电阻 R_t 要高出 4 个数量级, 因此 Zr-1Nb 合金表面的钝

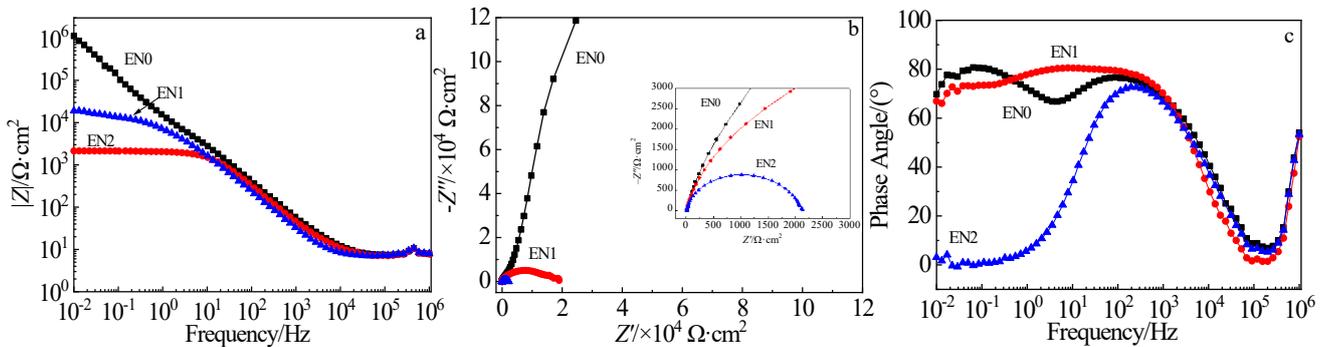


图 6 Xe 离子辐照前后 Zr-1Nb 合金在 0.5 mol/L LiOH 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectra of Zr-1Nb alloys before and after Xe ion irradiation: (a) Bode plots; (b) Nyquist plots; (c) phase angle plots

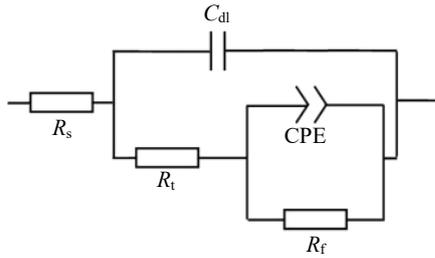


图 7 Zr-1Nb 合金基体及不同辐照剂量条件下样品 EIS 谱的等效电路模型

Fig.7 Equivalent circuit diagram of EIS plots of Zr-1Nb alloy before and after ion irradiation

化膜对锆合金腐蚀防护起到主要作用。随着辐照剂量的增大，样品钝化膜的 R_f 值减小，显示辐照后 Zr-1Nb 合金样品的耐蚀性变差，这跟图 5 中极化曲线反映的结果一致。图 6c 显示，锆合金基体及不同辐照剂量条件下样品的相角曲线有 2 个时间常数，低频峰对应合金表面钝化膜。在低频区，随着辐照剂量的增加，表层缺陷增加， R_f 降低，与表 1 中极化电阻变化相一致。

2.6 电化学腐蚀测量后 Zr-1Nb 合金表面形貌

Zr-1Nb 合金经过 LiOH 溶液电化学腐蚀测试后，表面会受到一定程度腐蚀，相应的表面形貌会发生明显变化，因此有必要对其进行表征。图 8 为辐照前后 Zr-1Nb 合金在 0.5 mol/L LiOH 溶液中电化学腐蚀测试后表面形貌

表 2 Zr-1Nb 合金基体及不同辐照剂量样品的 EIS 谱拟合结果

Table 2 Fitting results for EIS tests of Zr-1Nb alloy samples before and after Xe ion irradiation

Sample	$R_s/\times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl}/\times 10^{-8} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE, $Y_0/\times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n	$R_f/\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$
EN0	1	1.314	8.029	1.621	0.835	9.515
EN1	1	1.415	9.883	1.026	0.857	1.621
EN2	1	1.342	8.000	1.808	0.855	0.2101

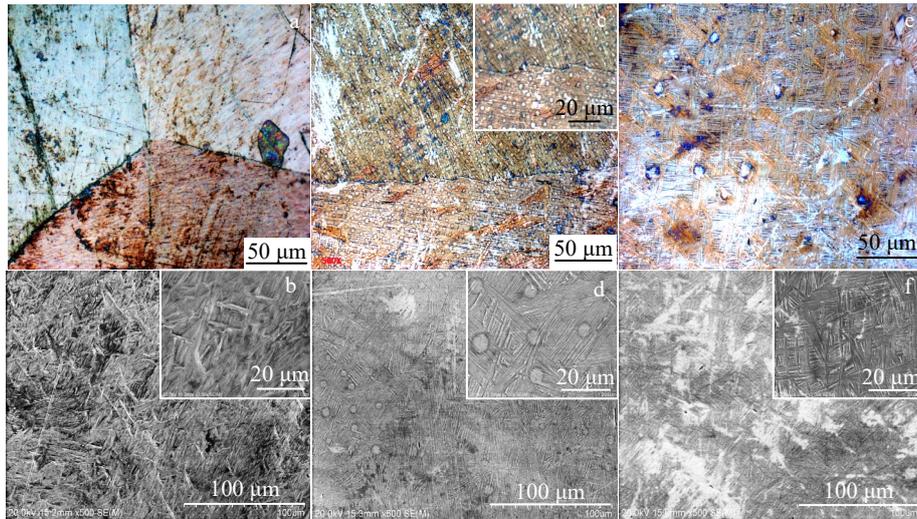


图 8 Zr-1Nb 合金基体和辐照后样品在 0.5 mol/L LiOH 溶液中腐蚀测试后表面的光学显微 (OM) 和扫描电镜 (SEM) 照片

Fig.8 OM (a, c, e) and SEM (b, d, f) images of surface morphology of Zr-1Nb alloy samples with and without ion irradiation after electrochemical corrosion tests in 0.5 mol/L LiOH solution: (a-b) EN0; (c-d) EN1; (e-f) EN2

的光学金相 (OM) 和扫描电镜 (SEM) 照片。由图 8a 可知，腐蚀测试后 Zr-1Nb 合金的晶界仍然很清晰。Zr-1Nb 合金基体和辐照后样品经腐蚀测试后表面形貌呈现出相似的特征，由于 LiOH 环境中极化测试过程电化学刻蚀效应，晶粒内的细小板条组织清晰显示出来。图 8b 显示，未辐照合金基体样品腐蚀测试后出现较多无规则排列的板条状组织，相比于辐照后样品，这些合金基体板条组织较粗大。而从图 8d 和 8f 可看出，辐照后腐蚀的样品表面

出现较多平行排布的板条形组织，且在 0.5 dpa 辐照样品腐蚀后表面出现高密度的圆形腐蚀痕迹。其尺寸较为接近，直径约 10 μm (见图 8c, 8d)。这些痕迹为电化学腐蚀测试后表面残留的液滴干燥留下的痕迹。如图 8e 所示，这些“痕迹”在高剂量辐照后腐蚀样品表面呈现痕迹尺寸变大 (约 20 μm) 而密度明显降低的特征。这可能与辐照后样品表面粗糙度增加，残留水滴更多有关。对比图 8b, 8d, 8f 发现，辐照处理细化了晶粒内板条组织。

3 讨 论

离子辐照在 Zr-1Nb 合金所引起的晶体缺陷微观结构以及相应的力学性能变化已有较多报道^[28-29], 本研究侧重点为评估辐照后 Zr-1Nb 合金的电化学腐蚀行为。由前面实验结果可知, Xe 离子辐照处理明显增大了 Zr-1Nb 合金的腐蚀电流密度, 其中 0.5 dpa 辐照样品腐蚀电流密度提高约 18 倍, 而 2.7 dpa 辐照样品则提高约 82 倍。同时, 腐蚀电位也随辐照剂量加大而明显的降低。EIS 谱结果显示, 辐照样品低频阻抗下降, 容抗弧曲率半径明显减小。这些结果表明, 离子辐照后 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能明显下降, 同文献报道结果相符^[16,19-27]。法国原子能机构 (CEA) 的 Verlet 等^[19]和 Tupin^[22,27]等进行了一系列的离子辐照后 Zr-4 合金在高温高压水环境中的腐蚀实验, 其结果均显示辐照后 Zr-4 合金腐蚀发生了明显的加速, 氧元素的扩散速率和氧化层厚度明显增加。辐照后 Zr-1Nb 合金耐蚀性大幅下降主要是由于合金基体辐照损伤效应引起^[7]。具体原因包括: (1) 离子辐照的级联碰撞在锆合金基体内产生大量的辐照缺陷 (点缺陷及其团簇), 并且造成元素成分的偏析^[8]。辐照产生的晶体缺陷产生明显的辐照硬化效应, 导致合金表面硬度增加 (见图 3a)^[8]。由于缺陷中心具有较高的缺陷能, 在腐蚀溶液环境中成为局部阳极, 缺陷周边为局部阴极, 构成腐蚀微电池, 这也是辐照后锆合金腐蚀电流高于辐照前基体的主要原因, 其阻抗值也相应下降。辐照剂量增加, 缺陷增加, 腐蚀微电池数量也相应增加, 因此锆合金的耐腐蚀性能随辐照剂量增加而下降, 这同本实验结果一致。辐照也使得钝化膜缺陷增加, 阻抗降低, 因此导致辐照后样品的腐蚀电流明显增大, 耐腐蚀性能降低。(2) 离子辐照溅射作用导致 Zr-1Nb 合金样品表面粗糙度增大 (比表面积增加), 钝化膜厚度削减, 也增加了腐蚀电流密度。(3) 辐照导致二次相析出物非晶化转变以及部分合金元素的溶解^[14], 也会对 Zr-1Nb 合金材料的腐蚀行为产生影响^[30-31]。(4) 在离子辐照作用下, 样品表面作为缺陷陷阱, 产生与晶界偏析类似的辐照偏析效果, 导致部分合金元素在表面富集或者贫化 (表面偏析)^[8]。在不同辐照剂量下可能产生程度不同的表面偏析效果。这种表面偏析作用导致的合金表面成分差异, 也可能是 Zr-1Nb 合金腐蚀电流增加的一个重要原因。

Zr-1Nb 合金基体和辐照后样品经 0.5 mol/L LiOH 溶液腐蚀测试后表面出现明显的板条状组织, 这与锆合金的极化曲线测试过程有关。图 8 表面形貌显示, 样品出现了明显的电化学刻蚀现象, 晶粒内部呈现出平行排列的板条形组织。辐照样品的板条组织更为细小, 主要是因为重离子辐照对锆合金基体组织结构和成分的改变

(形成高密度辐照缺陷以及元素偏析等^[14,25-26]), 从而导致经电化学刻蚀后所形成刻蚀组织的变化。此外, 不同样品电化学腐蚀行为本身的差异也可能导致所形成的组织形貌的不同。

4 结 论

1) 离子束对 Zr-1Nb 合金表面有溅射剥蚀作用, 导致样品表面粗糙度增加。辐照后样品出现明显的辐照硬化。

2) Xe 离子辐照处理增加了 Zr-1Nb 合金的腐蚀倾向, 合金的耐蚀性随辐照剂量增加而下降。0.5 和 2.7 dpa 的辐照剂量下, 腐蚀电流密度分别增加了 18 倍和 82 倍, 同时腐蚀电位明显降低, 极化电阻下降。辐照后样品低频阻抗下降, 容抗弧曲率半径明显减小。

3) 电化学腐蚀测试后, Zr-1Nb 合金表面出现细小板条形组织, 随辐照剂量增加该板条组织更加细小。Zr-1Nb 合金辐照样品耐腐蚀性能下降主要是合金基体的组织结构辐照损伤的结果。

参考文献 References

- [1] Zinkle S J, Busby J T. *Materials Today*[J], 2009, 12(11): 12
- [2] Allen T R, Konings R J M, Motta A T. *Comprehensive Nuclear Materials*[J], 2012, 5: 49
- [3] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 311
- [4] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(2-3): 311
- [5] Olander D R. *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*[M]. Berkeley: Department of Nuclear Engineering, 1976
- [6] Chen Xiaowen(陈小文), Bai Xinde(白新德), Xue Xiangyi(薛祥义). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(5): 321
- [7] Onimus F, Béchade J L. *Comprehensive Nuclear Materials*[J], 2012, 4: 1
- [8] Was G S. *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*, 2nd Ed[M]. New York: Springer, 2016
- [9] Woo C H, Semenov A A, Singh B N. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1993, 206(2-3): 170
- [10] Griffiths M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 159: 190
- [11] Harte A, Jädnäs D, Topping M et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 130: 69
- [12] Tournadre L, Onimus F, Béchade J L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 425(1-3): 76
- [13] Gaumé M, Onimus F, Dupuy L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 495: 516
- [14] Hu J, Garner A, Frankel P et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 173: 313
- [15] Zinkle S J, Was G S. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 735

- [16] Lefebvre F, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 248: 268
- [17] Yan C G, Wang R S, Wang Y L *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2015, 47(3): 323
- [18] Jin H J, Kim T K. *Annals of Nuclear Energy*[J], 2015, 75: 309
- [19] Verlet R, Tupin M, Baldacchino G *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 98: 327
- [20] Bai Ruoyu(白若玉), Wang Ke(王珂), Bai Yakui(白亚奎) *et al. Atomic Energy Science and Technology(原子能科学与技术)*[J], 2018, 52(11): 2020
- [21] Abolhassani S, Bart G, Jakob A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 399(1): 1
- [22] Tupin M, Venague B, Gutierrez G. *Corrosion Science*[J], 2019, 161: 108190
- [23] Yu Z F, Kim T, Bachhav M *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 173: 108790
- [24] Nishino Y, Endo M, Ibe E *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 248: 292
- [25] Iltis X, Lefebvre F, Lemaignan C. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. West Conshohocken: American Society for Testing Materials, 1996: 242
- [26] Iltis X, Lefebvre F, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 224(2): 121
- [27] Tupin M, Verlet R, Colas K *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 136: 28
- [28] Yan C G, Wang R S, Dai X Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 473: 256
- [29] Yan C G, Wang R S, Wang Y L *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 461: 78
- [30] Wang Rongshan(王荣山), Bai Guanghai(柏广海), Weng Likui(翁立奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(12): 3188
- [31] Yao Meiyi(姚美意), Huang Wei(黄微), Hou Keke(侯可可) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(6): 2118

Influence of Xe Ion Irradiation on Surface Morphology and Electrochemical Corrosion Behavior of Zr-1Nb Alloy

Wang Rongshan^{1,2}, Jia Xingna³, Zhou Qian³, Zhang Yanwei^{1,2}, Bai Guanghai^{1,2}, Xu Chi^{3,4}, Xue Wenbin^{3,4}

(1. Suzhou Nuclear Power Research Institute Co., Ltd, Suzhou 215004, China)

(2. National Engineering Research Center for Nuclear Power Plant Safety & Reliability, Suzhou 215004, China)

(3. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(4. Innovation Center of Nuclear Materials for National Defense Industry, Beijing 102413, China)

Abstract: Zirconium alloy cladding suffers from the synergetic effect of irradiation and corrosion degradations in reactor environment. In order to evaluate the effect of irradiation on the electrochemical corrosion behavior of the Zr-1Nb alloy before and after irradiation in 0.5 mol/L LiOH solution at room temperature, the alloy was irradiated with 6.37 MeV Xe ions. The microhardness, surface morphology and phase composition of Zr-1Nb alloy before and after irradiation were measured. After the Xe ion irradiation, the surface of Zr-1Nb alloy has a bump formed by ion denudation. The microhardness and surface roughness are increased with the increase in irradiation dose. The polarization current density of the 0.5 dpa dose irradiated sample is increased by 18 times than that of the unirradiated sample, while it is about 82 times higher of the 2.7 dpa irradiated sample, compared with the unirradiated sample. After the ion irradiation tests, the polarization potential and polarization resistance of the samples decrease significantly. In addition, the lower-frequency impedance is decreased, and the curvature radius of the capacitance curve is also decreased with the increase in irradiation dose. The polarization curves and EIS results show that the ion irradiation increases the corrosion tendency of the Zr-1Nb alloy, and its corrosion resistance is decreased with the increase in irradiation dose. After electrochemical corrosion test, the surface of Zr-1Nb alloy has a strip structure, and the strip is finer after ion irradiation. The reduced corrosion resistance after the ion irradiation tests is considered to be mainly caused by the irradiation induced damage on the alloy matrix.

Key words: zirconium alloy; ion irradiation; corrosion; electrochemical impedance spectra; polarization curve

Corresponding author: Xu Chi, Ph. D., Assistant Professor, Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China, E-mail: xuchi@bnu.edu.cn