

添加Bi对Zr-1Nb合金在400℃过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响

田 钊¹, 姚美意¹, 王皓瑜¹, 彭剑超², 徐诗彤¹, 谢耀平¹, 胡丽娟¹, 周邦新¹

(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: 为了探究添加Bi对锆合金耐腐蚀性能的影响, 研究了Zr-1Nb-xBi合金 ($x=0, 0.35$ 和 0.85 , 质量分数, %) 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 过热蒸汽中的腐蚀行为。结果表明, 添加 0.35% Bi 能明显改善 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能, 但进一步增加 Bi 含量 (0.85%) 则会恶合金的耐腐蚀性能。TEM 和 EDS 分析结果表明, 添加 0.35% Bi 对 Zr-1Nb 合金中第二相的种类和尺寸没有明显影响, 而添加 0.85% Bi 会使合金中析出 $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相, 并且抑制 $\text{hcp-Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 的析出。氧化膜的显微组织观察和元素价态分析结果表明, 高 Bi 含量的锆合金耐腐蚀性能恶化机制主要有 2 个方面, 一是 Bi^{3+} 导致氧化膜中参与反应的阴离子空位浓度增加, 从而恶化耐腐蚀性能; 二是 $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 氧化时产生的局部附加应力和 Bi/Fe 的扩散速率差会使其氧化产物 $\text{m-Bi}_2\text{O}_3$ 周围更容易形成微孔隙和微裂纹, 从而加速腐蚀进程。

关键词: 锆合金; Bi; 耐腐蚀性能; 显微组织

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)11-2879-11

1 引言

锆合金因热中子吸收截面小、力学性能和高温耐腐蚀性能良好等优势, 是水冷反应堆核燃料包壳的首选材料^[1-3]。核燃料包壳管作为防止核反应堆裂变产物泄露的第一道屏障, 其完整性和稳定性对反应堆的长期稳定运行至关重要。锆合金包壳的水侧腐蚀是影响燃料元件使用寿命的主要因素之一^[1-2]。为了进一步提高燃料燃耗, 延长燃料换料周期以降低核电成本, 改善锆合金的耐腐蚀性能具有重要的工程意义。

Nb 作为重要的合金元素, 可以消除锆合金中 C、Ti、Al 等杂质对其耐腐蚀性能的危害, 并减少腐蚀吸氢。法国研发的 M5 (Zr-1Nb-0.16O, 质量分数, %, 下同) 合金的堆内耐腐蚀性能明显优于 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金^[1-2,4], 但 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能仍有很大的提升空间。添加少量的合金元素就可以使锆合金的耐腐蚀性能发生显著变化, 因此许多研究人员在 Zr-1Nb 合金成分基础上添加其他合金元素以进一步改善合金的耐腐蚀性能。表 1 总结了添加 Cu、Ge、S、Y、Bi 对 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的影响规律及其机理。总体而言, 当添加的这些合金元素 (除 Y 外) 主要以固溶在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的形式存在时, 可改善 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能^[2,5-14], 而当添加的这些

合金元素超过其固溶度以第二相形式析出时, 则对进一步改善 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能作用不大, 甚至产生有害的影响^[2,5,15-16]。涉及的相关影响机制主要包括: 四方相稳定机制、 ZrO_2 晶界强化机制、显微组织演化机制和元素扩散速率差机制。张欣^[5]和李士炉^[6]等研究表明添加少量 Cu 可以提高 M5 合金在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $500\text{ }^{\circ}\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 过热蒸汽中的耐腐蚀性能。张欣等^[5]认为固溶的 Cu 可以增加氧化膜中的压应力, 从而稳定四方 (t) 结构的 ZrO_2 等亚稳定相 (四方相稳定机制), 延缓氧化膜显微组织的演化过程, 提高耐腐蚀性能。这是因为亚稳 t- ZrO_2 会随着腐蚀的进行逐渐转变成稳定的单斜 (m) 结构的 ZrO_2 (锆合金氧化膜主要组成物相), t \rightarrow m 相变产生的约 5% 体积膨胀会导致微孔隙和微裂纹的形成, 对氧化膜的致密性产生不利的影响^[17]。Xu 等^[7]通过基于 DFT 的第一性原理计算发现 Cu 偏聚在 m- ZrO_2 晶界上可以提高晶界的抗拉强度 (ZrO_2 晶界强化机制), 抑制微裂纹的形成, 从而提高锆合金的耐腐蚀性能。韩国在 Zr-1Nb 合金的基础上添加少量 Cu 研发出的 HANA-6 (Zr-1.1Nb-0.05Cu) 合金也表现出了优异的堆内耐腐蚀性能^[8]。Zhang 等^[9]发现添加 Ge 可以延缓 Zr-1Nb 合金在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}/18.6\text{ MPa}$ 去离子水中腐蚀形成的氧化膜中柱状晶向等轴晶的演变和缺陷在氧化膜中发展为微裂纹的过程 (氧化膜显微组织演化机

收稿日期: 2024-11-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB1902402)

作者简介: 田 钊, 男, 1996 年生, 博士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: 20820259@shu.edu.cn

表1 合金元素对 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的影响
Table 1 Influence of alloying elements on the corrosion resistance of Zr-1Nb alloy

Element	Content	Existence form of the element in α -Zr	Effect on the corrosion resistance	Effect mechanism	Ref.
Cu	$0.05\text{wt}\% < x \leq 0.2\text{wt}\%$	Solid solution	Improvement	Tetragonal phase stability; ZrO_2 grain boundaries strengthening	[2,5–7]
	$0.2\text{wt}\% < x \leq 0.5\text{wt}\%$	Solid solution+ Zr_2Cu SPPs	Further increase in Cu content leads to slight improvement in corrosion resistance or even harmful effect	Microstructural evolution of oxide film	[2,5–6]
Ge	$x=0.05\text{wt}\%$	Solid solution	Improvement		
	$0.05\text{wt}\% < x \leq 0.2\text{wt}\%$	Solid solution+ Zr_3Ge	Further increase in Ge content, leads to slight improvement in corrosion resistance or even harmful effect	Microstructural evolution of oxide film	[2,9,14]
S	$28\text{ }\mu\text{g/g} \leq x \leq 570\text{ }\mu\text{g/g}$	Solid solution	Improvement	Microstructural evolution of oxide film	[2,14]
Y	$0.1\text{wt}\% \leq x \leq 0.4\text{wt}\%$	Solid solution+Y-containing SPPs	Deterioration	Different diffusion rates of elements in oxide film	[10]
Bi	$x \leq 0.3\text{wt}\%$	Solid solution	Improvement	Tetragonal phase stability; microstructural evolution of oxide film	[2,11–14]

Note: * SPPs indicate the second phase particles.

制),从而提高其耐腐蚀性。Gong 等^[10]研究了 Zr-1Nb-xY ($x=0, 0.1, 0.4$)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为,发现添加 Y 会恶化耐腐蚀性能,主要是因为氧化膜中的 Y^{3+} 和 Zr^{4+} 之间的扩散速率差产生的纳米孔隙降低了氧化膜的保护性(氧化膜中元素扩散速率差机制)。朱莉^[11]和黄娇^[12]等研究表明 Bi 可以延缓氧化膜显微组织演化过程(氧化膜显微组织演化机制),从而提高 Zr-1Nb 合金在 360 °C/18.6 MPa 去离子水和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能。在先前的研究中发现添加 0.1% 的 Bi 可以有效提高 Zr-1Nb 合金在 500 °C/10.3 MPa 蒸汽中的耐腐蚀性能,主要是因为 Bi^{3+} 可以稳定 t- ZrO_2 , 并减少了 t→m 相变的体积膨胀,同时延缓柱状晶粒向等轴晶粒的演变^[13]。Yao 等^[14]也发现添加适量的 S、Cu、Ge、Bi 等元素可以有效提高 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能,其中 Bi 对耐腐蚀性能的提升最为明显,并且文中指出 Bi 的最佳添加量不低于 0.3%,即 Bi 的最佳添加量仍不清楚。

添加不同的合金元素,锆合金中的第二相种类也不同,目前普遍认为第二相会对耐腐蚀性能产生不利的影响,对其影响腐蚀的机制研究主要集中在第二相氧化对氧化膜显微组织演化产生影响。研究表明,当 Nb 以 β -Nb(体心立方(bcc)结构)第二相形式析出时,会对锆合金耐腐蚀性能产生不利的影响^[15–18]。这主要是因为 β -Nb 氧化成 t-NbO₂ 和 m-Nb₂O₅ 的 P.B. 比分别为 1.95 和 2.67,与 Zr 氧化成 m-ZrO₂ (P.B. 比为 1.56)的不匹配,这种

体积膨胀差异会在氧化膜中产生局部附加应力,使氧化膜中更容易产生微孔隙和微裂纹,从而恶化耐腐蚀性能^[19]。当 Cu 含量大于 0.2% 时, Zr-1Nb 合金中会析出 Zr_2Cu 第二相,从而降低合金的耐腐蚀性能^[5]。由于第二相尺寸较小,难以系统深入地研究第二相的氧化行为,部分研究学者通过熔炼与第二相具有相同化学成分和晶体结构的第二相合金,以排除尺寸对测试带来的影响。Huang 等^[20]研究了与 β -Nb(Zr-1Nb 合金中主要的第二相)具有相同化学成分和晶体结构的 90Nb-10Zr 第二相合金在含锂水中的腐蚀行为,发现合金首先氧化成 m-Nb₂O₅, 随后与 LiOH 反应生成棱方(r)结构的 LiNbO₃ 并溶解在腐蚀介质中。LiNbO₃ 溶解产生的微孔隙有利于腐蚀介质的扩散,从而进一步加速腐蚀,这可能是 Zr-1Nb 合金在含锂水中腐蚀加速的原因之一。部分研究学者认为含 Fe 第二相氧化后可以稳定 t-ZrO₂, 从而提高锆合金的耐腐蚀性。Kim 等^[21]发现密排六方(hcp)结构的 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相氧化后转变成非晶结构,会导致 t-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 转化,从而使耐腐蚀性能变差;而面心立方(fcc)结构的 (Zr,Nb)₂Fe 第二相氧化后具有纳米晶结构,可以稳定 t-ZrO₂, 提高耐腐蚀性能。Cao 等^[22]研究了 (Zr,Nb)₂Fe 第二相合金的腐蚀行为,发现 Fe 会向外扩散并聚集成 α -Fe, 纳米晶 t-ZrO₂ 会存在于富 Fe 区域,他们认为 α -Fe 和 t-ZrO₂ 之间存在的共格关系使 t-ZrO₂ 更加稳定。可见,不同第二相的氧化过程会锆合金的耐腐蚀性能产生不同影响。

Bi 是一种热中子吸收截面小($3.2\times10^{-30}\text{ m}^2$)的元素,并且已被证实添加 0.3% 的 Bi 可以有效提高 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能^[11-14],但进一步添加 Bi 含量对耐腐蚀性能的影响和 Bi 影响耐腐蚀性能的机制尚不清楚。为此设计了 Zr-1Nb-xBi($x=0, 0.35$ 和 0.85)合金,并在高压釜中进行长达 430 d 的 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀实验。从氧化膜显微组织演化、第二相的氧化以及氧化膜中非 Zr 元素的氧化价态的角度探究添加 Bi 影响 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的机制。

2 实验

本工作以核级海绵 Zr、高纯度(99.99%)Nb 和 Bi 为原材料制备了 Zr-1Nb-xBi($x=0, 0.35, 0.85, \%$)合金,分别命名为 0Bi、0.35Bi 和 0.85Bi 合金。合金制备过程如下^[13]:使用非自耗真空电弧炉熔炼 3 种合金,每种合金反复翻转熔炼 6 次以确保成分均匀;熔炼好的铸锭采用油压机进行 700 °C 热压(热压前在 700 °C 的马弗炉中保温 30 min)、1030 °C/40 min 均匀化处理、700 °C 热轧、1030 °C/40 min 均匀化处理、2 道次冷轧和 580 °C/1 h 的中间退火,最后进行 580 °C/15 h 再结晶退火,所有热处理均在真空管式炉中进行(真空度 $<3\times10^{-4}\text{ Pa}$)。从制备好的合金板材上切取 20 mm×10 mm×0.7 mm 的试样,通过机械研磨、酸洗、自来水冲洗和去离子水煮沸等步骤制备腐蚀试验用样品。通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, PerkinElmer 7300DV)得到的 Zr-1Nb-xBi 合金的实测化学成分如表 2 所示。可见,分析结果与设计成分基本符合。随后将片状合金试样放入静态高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀试验,定期停釜取样称重获得腐蚀增重数据。以单位面积腐蚀增重来表示样品的腐蚀程度,腐蚀增重为至少 3 个平行试样的平均值。

使用 GeminiSEM 300 热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜断口形貌,断口试样制备方法详见文献[23]。采用配置能谱仪(EDS)的 JEM-2100 和 JEM-

表 2 Zr-1Nb-xBi 合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of Zr-1Nb-xBi alloys (wt%)			
Alloy	Nb	Bi	Zr
0Bi	1.06	-	Bal.
0.35Bi	1.13	0.36	Bal.
0.85Bi	1.15	0.85	Bal.

F200 透射电子显微镜(TEM)对合金基体和氧化膜横截面的显微组织、微区成分进行观察和分析。用于 TEM 观察的合金和氧化膜横截面样品分别通过电解双喷法和 Helios 600i 双束型聚焦离子束(FIB)制备。电解双喷液为 93% CH₃COOH+7% HClO₄(体积分数),用液氮将电解液降温至约-30 °C,电解双喷时电流控制在 12 mA 左右;具体的氧化膜横截面样品 FIB 制备方法在文献[24]中进行了详细说明。利用 TEM 明场(BF)像、暗场(DF)像和高角度环形暗场(HAADF)像观察和分析合金和氧化膜的显微组织。通过选区电子衍射(SAED)、高分辨透射电镜(HRTEM)像、快速傅立叶变换(FFT)和 EDS 分析第二相的晶体结构和化学组成。采用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)研究氧化膜表面 Nb 和 Bi 元素的氧化价态,选择结合能为 284.8 eV 的 C-C 峰进行电荷校准,利用 Advantage 软件对谱峰进行分峰拟合处理。

3 实验结果

3.1 腐蚀增重

图 1a 和 1b 分别为 Zr-1Nb-xBi 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀长达 430 d 的自然坐标形式和双对数坐标形式的腐蚀增重曲线。从图 1a 可以看出,0Bi 和 0.35Bi 合金在 430 d 时的腐蚀增重分别为 381.9 和 299.3 mg/dm²,后者比前者的腐蚀增重降低了 21.6%。这与先前添加 Bi 能改善 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的结论一致^[11,13-14]。但 0.85Bi 合金的腐蚀增重(466.3 mg/dm²)相对于 0Bi 合金则增加了 22.1%,这说明添加过量 Bi 会恶化合金的耐腐

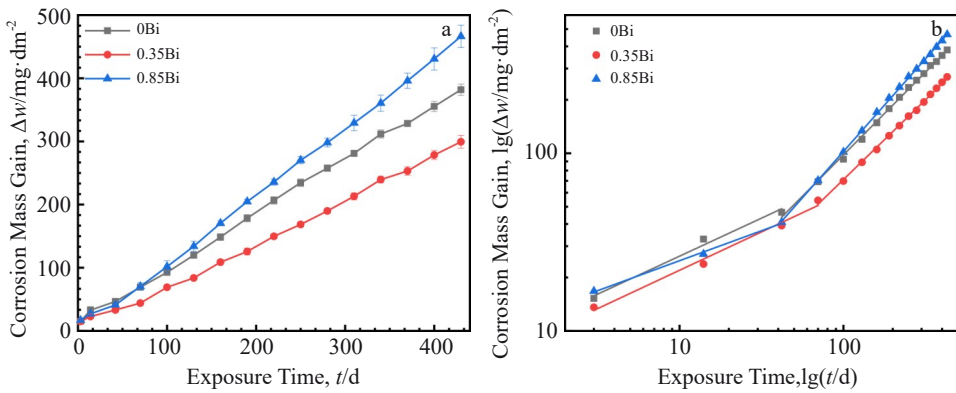


图1 Zr-1Nb-xBi 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中长达 430 d 的腐蚀增重曲线
Fig.1 Corrosion mass gain curves of Zr-1Nb-xBi alloys exposed in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 430 d: (a) natural number coordinates and (b) double logarithmic coordinates

蚀性能。从双对数坐标形式的腐蚀增重曲线上可以更明显地观察到腐蚀转折,结合式(1)和式(2)进行腐蚀转折前后的动力学规律分析,如表3所示。

$$\text{腐蚀转折前: } \Delta w_1 = w_t = k_1 t^{n_1} \quad (1)$$

$$\text{腐蚀转折后: } \Delta w_2 = w_t - w_{t_0} = k_2 (t - t_0)^{n_2} \quad (2)$$

其中, w_t 为腐蚀时间 t 时的腐蚀增重 (mg/dm^2); t_0 为腐蚀转折时间; k_1 和 k_2 为腐蚀转折前后的动力学常数; n_1 和 n_2 为转折前后的关系指数。

从图1b和表3可以看出,3种合金均发生了腐蚀转折,转折时间分别为42、70和42 d;转折前后的腐蚀动力学规律相同,3种合金在腐蚀转折前均呈现立方规律,腐蚀转折后呈线性规律;添加Bi使 k_1 略微增加,而 k_2 随添加Bi含量的增加先后降低后增加。这说明添加0.35% Bi可以延缓腐蚀转折时间和降低转折后的线性腐蚀速率,进而改善Zr-1Nb合金的耐腐蚀性能,而添加0.85% Bi恶化Zr-1Nb合金的耐腐蚀性能则主要与腐蚀转折前的抛物线速率增大有关。

3.2 合金显微组织

图2为0Bi和0.35Bi合金的TEM照片和EDS分析结果(第二相的EDS点分析结果在相应的BF和HRTEM像中给出)。从图2a₁和2b₁可见,0Bi和0.35Bi合金中的第

二相粒子主要呈条带状分布,这是1030 °C/40 min均匀化处理后残留的 β -Zr在冷轧和退火过程中被拉长并发生分解导致的。图2a₂~2a₆和2b₂~2b₆是0Bi和0.35Bi合金中不同类型第二相的BF像、SAED花样、HRTEM像和FFT花样。根据分析结果可知,0Bi和0.35Bi合金中的主要第二相为 β -Nb和少量hcp-Zr(Nb,Fe)₂。需指出的是,第二相中的Fe是来自于核级海绵Zr中的杂质元素,Fe在 α -Zr中的固溶度很低,因此Fe容易与其他合金元素形成第二相。

对0.85Bi合金进行了相同的显微组织表征,除了检测到 β -Nb第二相(图3g~3i)外,还检测到了Zr-Bi-Fe第二相(图3b),但没有检测到hcp-Zr(Nb,Fe)₂。这说明添加较高含量的Bi会使合金中析出含Zr、Bi和Fe元素的第二相,并且抑制hcp-Zr(Nb,Fe)₂第二相的析出。为了确定Zr-Bi-Fe第二相的晶体结构,通过倾转样品获得了Zr-Bi-Fe第二相的DF像和3个不同倾转角度的SAED花样以确保分析的准确性(图3d~3f)。结合EDS点分析结果,Zr-Bi-Fe第二相被确定为六方(h)结构的Zr₆Bi₂Fe。

3.3 氧化膜断面形貌

图4为Zr-1Nb-xBi合金在400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀42和130 d的氧化膜断面形貌SEM像。在腐蚀42 d时,0Bi合金的腐蚀增重和氧化膜厚度分别为46.563±1.83 mg/dm²和2.84±0.17 μm (图4a₁),而0.35Bi(39.145±3.17 mg/dm²; 2.32±0.15 μm)和0.85Bi(40.98±3.41 mg/dm²; 2.52±0.23 μm)合金的腐蚀增重和氧化膜厚度略小于0Bi合金(图4b₁和4c₁)。此时,不同合金氧化膜厚度差异并不明显。从高倍的SEM像(图4a₂、4b₂和4c₂)中可以看出,3种合金的氧化膜均可分为外侧疏松多孔的等轴晶层和内侧的柱状晶层。除此之外,在0Bi合金氧化膜的柱状晶层中观察到了较多的横向微裂纹,而0.35Bi和0.85Bi合金氧化膜柱状晶层中的微裂纹较少。

表3 Zr-1Nb-xBi合金在400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀430 d的腐蚀动力学参数

Table 3 Corrosion kinetic parameters of Zr-1Nb-xBi alloys exposed in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 430 d

Alloy	t_0/d	$k_1/\text{mg}^{1/n_1} \cdot \text{dm}^{-2/n_1} \cdot \text{d}^{-1}$	n_1	$k_2/\text{mg}^{1/n_2} \cdot \text{dm}^{-2/n_2} \cdot \text{d}^{-1}$	n_2
0Bi	42	10.16	0.41	1.21	0.95
0.35Bi	70	10.60	0.30	0.53	1.05
0.85Bi	42	11.40	0.34	1.0	1.01

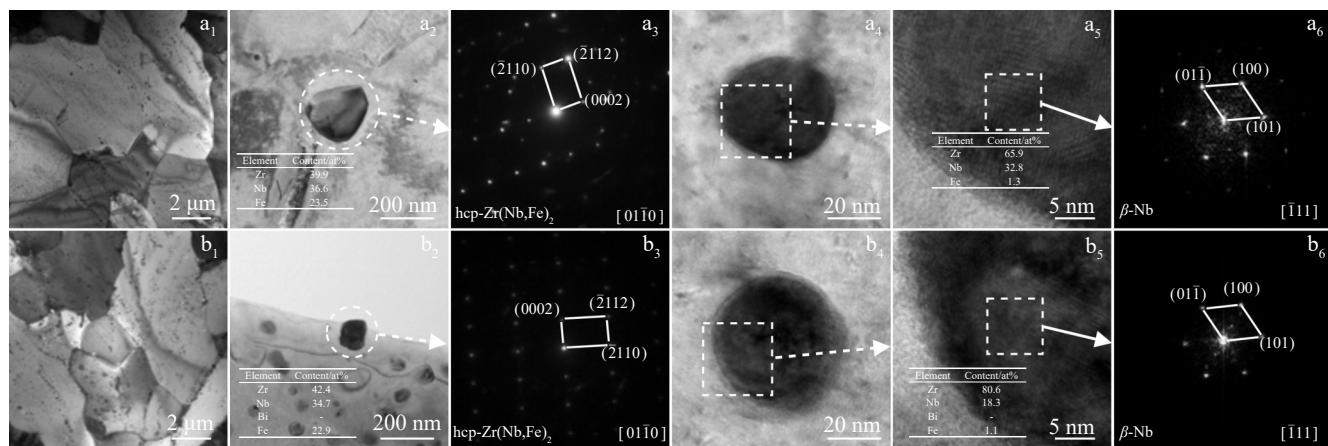


图2 0Bi和0.35Bi合金TEM照片和EDS分析结果

Fig.2 TEM images and EDS analysis results of 0Bi (a₁–a₆) and 0.35Bi (b₁–b₆) alloys: (a₁, b₁) low magnification BF images of the alloys; (a₂, a₄, b₂, b₄) BF images of SPPs; (a₃, b₃) SAED patterns of SPPs; (a₅, b₅) HRTEM images of SPPs; (a₆, b₆) FFT patterns of SPPs

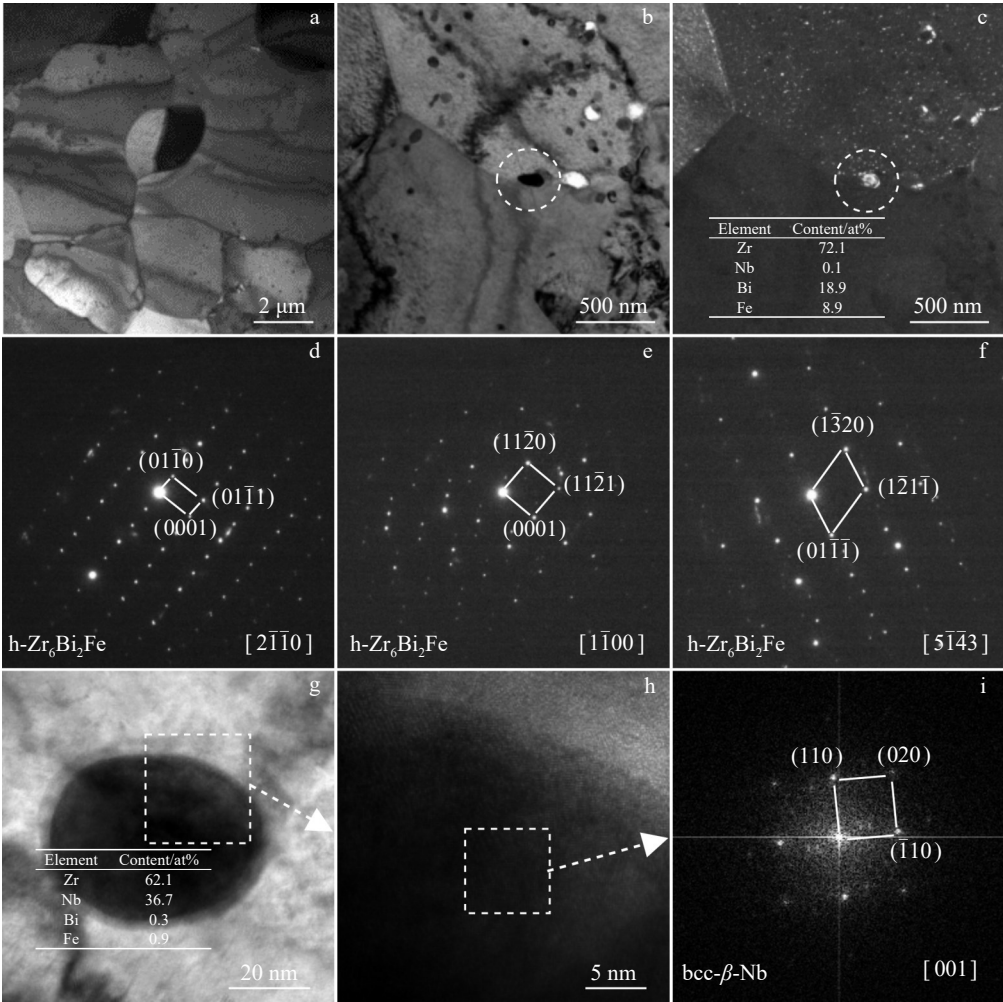


图3 0.85Bi合金显微组织TEM照片和EDS分析结果

Fig.3 TEM images and EDS analysis results of 0.85Bi alloy: (a) low magnification BF image of the alloy; (b) BF image of h-Zr₆Bi₂Fe; (c) DF image of h-Zr₆Bi₂Fe; (d–f) SAED patterns of h-Zr₆Bi₂Fe; (g) BF image of β-Nb; (h) HRTEM image of β-Nb; (i) FFT patterns of β-Nb

腐蚀 130 d 时, 0.35Bi 合金的腐蚀增重 ($89.01 \pm 3.8 \text{ mg/dm}^2$) 和氧化膜厚度 ($5.80 \pm 0.22 \text{ }\mu\text{m}$) 明显小于 0Bi ($119.8 \pm 4.0 \text{ mg/dm}^2$; $7.83 \pm 0.30 \text{ }\mu\text{m}$) 和 0.85Bi ($134.0 \pm 8.1 \text{ mg/dm}^2$; $8.48 \pm 0.47 \text{ }\mu\text{m}$) 合金, 说明添加少量 Bi 可以提高 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能, 但进一步增加 Bi 的含量则会恶化 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能。此时等轴晶和柱状晶的界面已经变得模糊, 并且 3 种合金的氧化膜中均观察到大量的横向裂纹, 说明合金发生了腐蚀转折。

3.4 氧化膜截面显微组织

为了进一步探究添加 Bi 对 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的影响机制, 对 3 种合金的氧化膜进行了 TEM 分析。图 5 为 Zr-1Nb-xBi 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 42 d 样品氧化膜横截面的 HAADF 像和 EDS 元素面分布。从 HAADF 像可以看出, 3 种合金的氧化膜均可分为外层多孔的等轴晶层和内层柱状晶层, 氧化膜的厚度统计结果列于表 4 中。从表 4 可知, 0.35Bi (84.3%) 和 0.85Bi (86.3%) 合金的氧化膜柱状晶层厚度占比高于 0Bi (75.4%) 合金; 同时含 Bi 合金的柱状晶层观察到更少的

微孔隙和微裂纹。这说明添加 Bi 可以延缓氧化膜中微孔隙和微裂纹的产生和柱状晶向等轴晶演化的过程, 使氧化膜更加致密, 这与 SEM 观察结果 (图 4) 和 500 °C 过热蒸汽中腐蚀的结果^[13]相符。然而添加过量 Bi 会使氧化膜厚度显著增加, 耐腐蚀性能恶化。从图 5 的 EDS 元素面分布可以看出 0Bi 合金和 0.35Bi 合金的氧化膜中均存在含 Nb 或 Nb 和 Fe 的第二相, 而在 0.85Bi 合金的氧化膜中除了检测到含 Nb 第二相外还发现了 Bi 和 Fe 的富集。为了更直观地观察 Bi 元素的富集, 使用有漂移校正功能的 JEM-F200TEM 对 0.85Bi 合金的氧化膜横截面样品进行长时间的 EDS 元素面扫描测试。图 6 为 0.85Bi 合金氧化膜横截面样品 O/M 界面处 P1 和 P2 区域 (相应位置在图 5c 中标识) 的局部 HAADF 像和 EDS 元素面分布图。可以看到氧化膜柱状层中的裂纹下方存在 Bi 元素的富集, 说明裂纹的产生可能与 h-Zr₆Bi₂Fe 第二相有关。

对氧化膜中含 Bi 第二相或第二相氧化产物的晶体结构和微区成分进行分析。图 7 为图 6 中标记的 3 个第

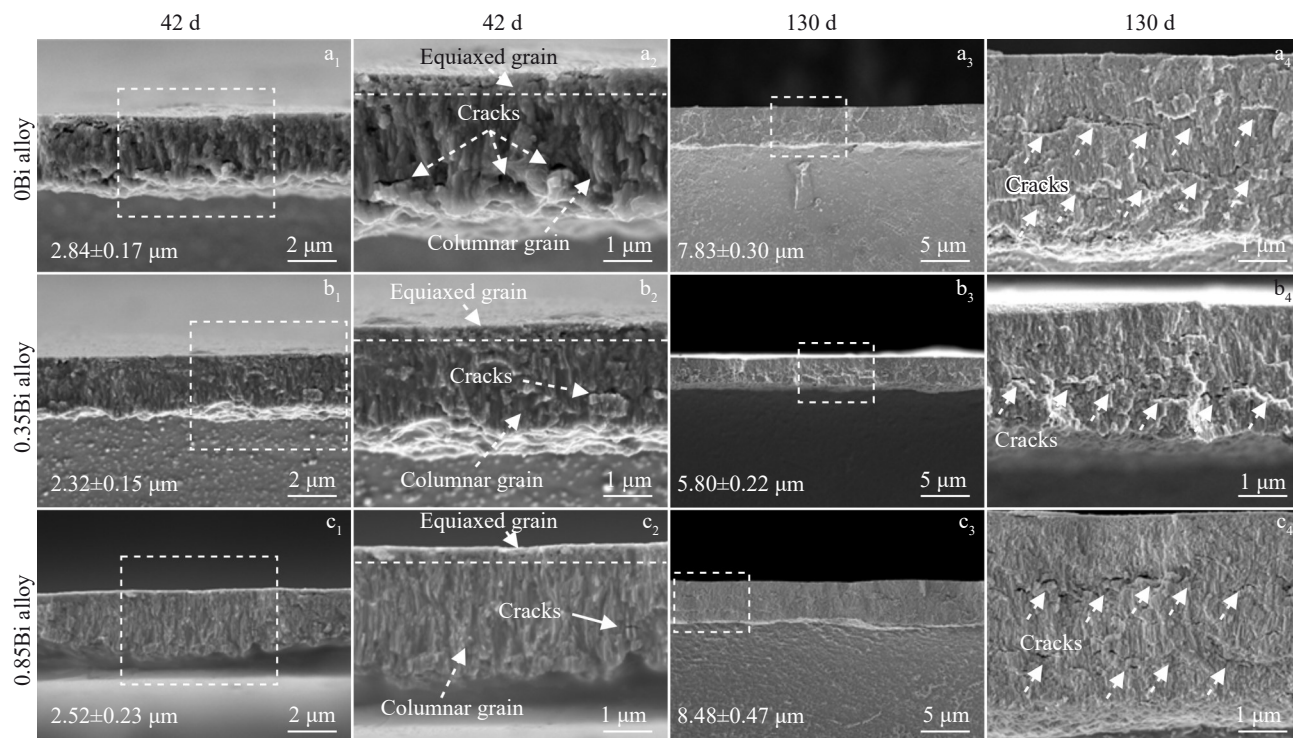


图4 Zr-1Nb-xBi 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 42 和 130 d 样品的氧化膜断面口形貌

Fig.4 Fracture surface morphologies of the oxide films formed on Zr-1Nb-xBi alloys exposed in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 42 and 130 d

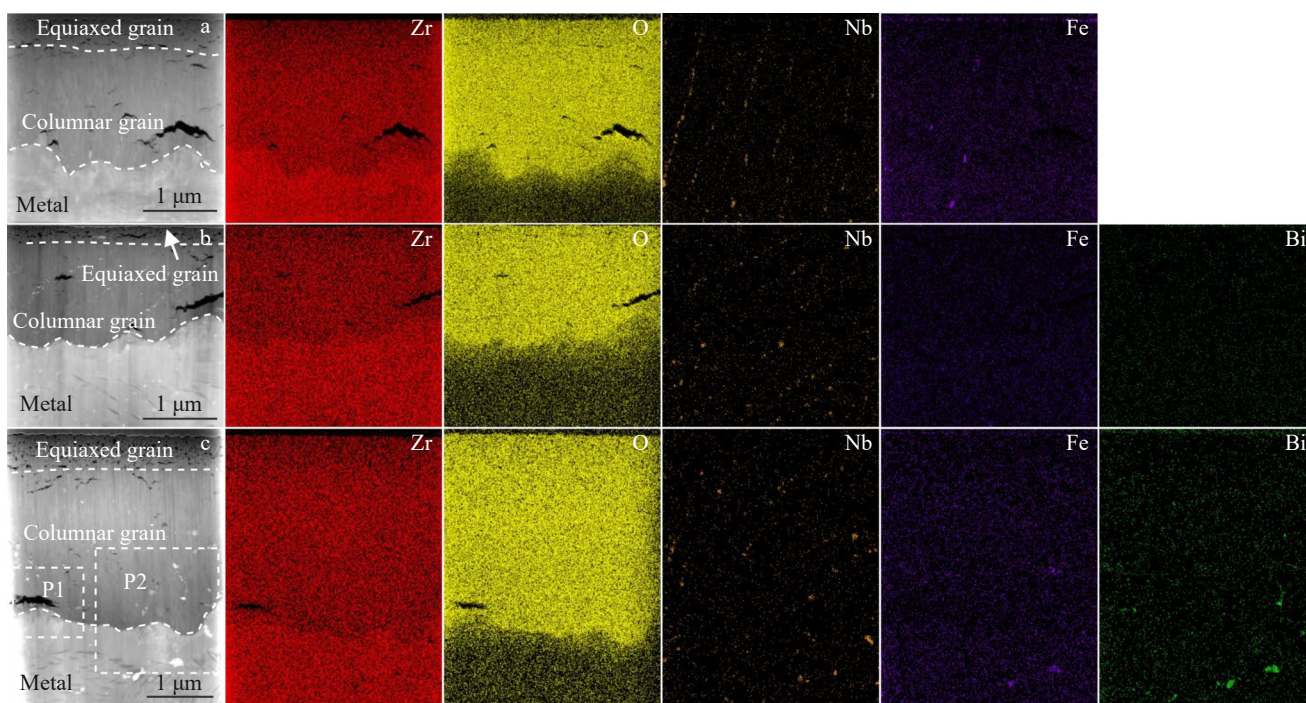


图5 Zr-1Nb-xBi 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 42 d 样品的氧化膜横截面显微组织 HAADF 像及对应的 EDS 元素面分布

Fig.5 HAADF images and corresponding EDS element mappings of the cross-sectional oxide films formed on the Zr-1Nb-xBi alloys exposed in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 42 d: (a) 0Bi alloy, (b) 0.35Bi alloy, and (c) 0.85Bi alloy

二相或第二相氧化产物(SPP1、SPP2 和 SPP3)的 TEM 分析结果,表 5 统计了对应第二相的 EDS 元素点分析结果和其距 O/M 界面的距离。需要指出的是,由于第二相及

其氧化产物尺寸较小,EDS 点分析不可避免地受到周围氧化膜基体(ZrO_2)的影响,因此测得的 Bi 和 Fe 等元素含量会低于实际值。从图 7a₁ 和 7b₁ 可以看出,氧化膜中的

表4 Zr-1Nb-xBi合金在400℃/10.3MPa过热蒸汽中腐蚀42d的氧化膜厚度统计结果
Table 4 Oxide film thickness of Zr-1Nb-xBi alloys exposed in superheated steam at 400℃/10.3 MPa for 42 d

Alloy	Oxide film thickness/ μm			Ratio of columnar grain layer/%
	Total	Equiaxed grain layer	Columnar grain layer	
0Bi	1.86 \pm 0.14	0.46 \pm 0.04	1.40 \pm 0.17	75.4
0.35Bi	1.53 \pm 0.14	0.24 \pm 0.04	1.29 \pm 0.15	84.3
0.85Bi	2.78 \pm 0.14	0.54 \pm 0.07	2.4 \pm 0.19	86.3

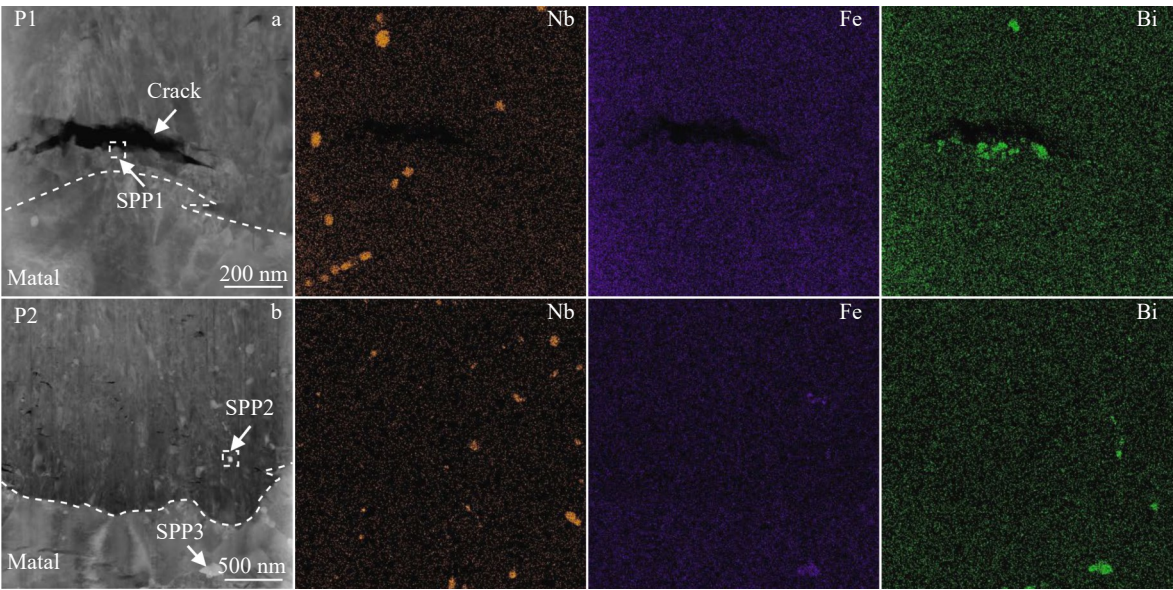


图6 0.85Bi合金在400℃/10.3MPa过热蒸汽中腐蚀42d样品的氧化膜横截面O/M界面处HAADF像及对应的EDS元素面分布
Fig.6 HAADF images and corresponding EDS element mappings at the O/M interface of cross-sectional oxide film of the 0.85Bi alloy exposed in superheated steam at 400℃/10.3 MPa for 42 d: (a) region P1 and (b) region P2 (the regions P1 and P2 are marked in Fig.5c)

含Bi第二相的氧化产物周围存在微孔隙或微裂纹,说明含Bi第二相的氧化会降低氧化膜的致密度。结合HRTEM像及相应FFT花样和EDS点分析结果发现氧化膜中的SPP1和SPP2为 $\text{m-Bi}_2\text{O}_3$,说明 $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 的氧化产物之一为 $\text{m-Bi}_2\text{O}_3$,而合金基体中的SPP3为未发生氧化的 $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 。对比氧化前后的元素比例可以看出(表5), $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相氧化后的Bi/Fe比值(原子比)增加,并且距离O/M界面越远这一趋势越明显,说明 $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相氧化时其中的Fe元素会发生向外扩散,并且扩散速率大于Bi元素。

3.5 合金元素氧化行为的XPS分析

锆合金的耐腐蚀性能与氧化膜中非Zr元素的氧化价态与息息相关。为了探究耐腐蚀性能与合金元素氧化价态之间的关系,选取腐蚀增重相差不大的样品进行测试,即腐蚀42d的样品氧化膜外表面进行XPS测试。Zr-1Nb-xBi合金氧化膜中Nb和Bi精细谱分峰拟合结果如图8所示。Nb的3d轨道的分析结果(图8a、8b和8d)表明,3种合金中的Nb元素均被氧化为 Nb^{5+} ,这与先前的研究结果相符^[19]。Bi元素在自然界中主要以单质态的Bi、 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 3种形式存在。经分析,163.6和158.4 eV

处的特征峰分别对应 Bi^{3+} 的 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 轨道^[13,25-27],这表明Bi最终被氧化成 Bi^{3+} ,这与TEM分析结果(图7)相符。

4 分析与讨论

从腐蚀动力学曲线和显微组织观察结果可知,添加0.35%Bi可以延缓腐蚀转折时间和降低转折后的线性腐蚀速率,进而改善Zr-1Nb合金的耐腐蚀性能,但进一步增加Bi含量(0.85%)则会恶化合金的耐腐蚀性能,这主要与增大了腐蚀转折前的抛物线速率常数有关。一般而言,当锆合金氧化膜的厚度达到2~3 μm 时会发生腐蚀转折,转折前腐蚀增重曲线遵循抛物线或立方规律,氧化膜具有保护性,转折后的腐蚀速率会显著增加,呈现线性或准线性规律,氧化膜失去保护性,但随后保护性的氧化膜将再次形成,出现多次转折,呈现周期性的腐蚀动力学变化规律^[1]。腐蚀动力学转折时间和转折后的腐蚀速率与氧化膜中的应力水平和氧化膜显微组织演化快慢有关。周邦新等^[28]提出了氧化膜显微组织演化机理:Zr氧化为 ZrO_2 的P.B.比为1.56,使得锆合金在氧化过程中会发生体积膨胀,由于受到合金基体的约束,氧化膜中存在较大

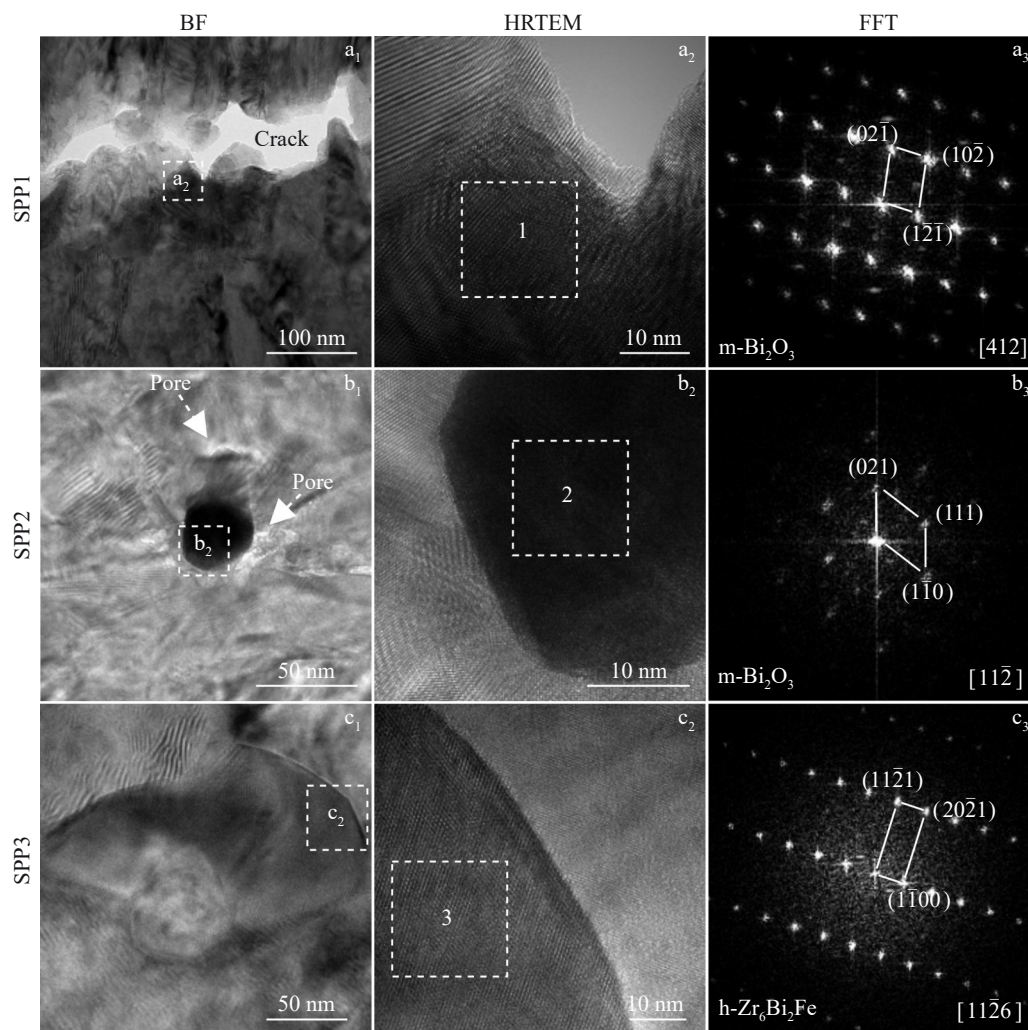


图7 图6中标识的SPP1~SPP3的TEM形貌

Fig.7 TEM images of SPP1, SPP2, and SPP3 marked in Fig.6

表5 图6中0.85Bi合金在400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀42 d横截面样品中h-Zr₆Bi₂Fe第二相及其氧化产物的晶体结构和化学成分
 Table 5 Crystal structure and composition of h-Zr₆Bi₂Fe SPP and its oxidation product in the cross-sectional sample of 0.85Bi alloy exposed in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 42 d in Fig.6 (at%)

Position	Distance/ μm	Zr	O	Nb	Fe	Bi	Phase	Bi/Fe
SPP1	72.3	29.3	42.2	0.3	4.9	23.3	m-Bi ₂ O ₃	4.8
SPP2	561.0	16.9	61.5	-	3.3	18.3	m-Bi ₂ O ₃	5.5
SPP3	-378.0	55.1	16.4	-	11.3	17.2	h-Zr ₆ Bi ₂ Fe	1.5

压应力,因此ZrO₂晶体内有許多微观缺陷;这些微观缺陷在应力和温度的作用下随腐蚀的进行发生扩散、湮没和凝聚,空位被晶界吸收后形成纳米大小的微孔隙,微孔隙进一步发展成微裂纹,腐蚀动力学发生转折,转折后发生腐蚀加速。添加0.35% Bi对Zr-1Nb合金耐腐蚀性能的改善作用主要是因为固溶在氧化膜中的Bi可以延缓氧化膜的显微组织演变,从而提高了氧化膜的致密度^[11,13]。Bi对腐蚀转折时间的影响在文献[13]中进行了探讨,简单总结如下:结合DFT计算和XPS测试证明了Zr-1Nb-xBi合金在500 °C过热蒸汽中腐蚀后,添加的Bi最

终被氧化成Bi³⁺,Bi³⁺通过稳定氧化膜中的t-ZrO₂,减少了t→m相变的体积膨胀,抑制微孔隙和微裂纹的形成,从而延长了腐蚀转折时间。本工作的XPS结果也表明添加的Bi最终被氧化成Bi³⁺,Bi氧化为最稳定氧化产物m-Bi₂O₃,其P.B.比为1.22,因此当固溶Bi的锆合金基体发生氧化时会降低氧化膜中的平均应力水平,延缓微孔隙和微裂纹的形成,延缓氧化膜显微组织的演化过程,从而提高耐腐蚀性能。这也是0.35% Bi延长了腐蚀转折时间和降低转折后腐蚀速率的原因之一。同时,从氧化膜横截面SEM照片(图4)和TEM照片(图5)也可以看出,即

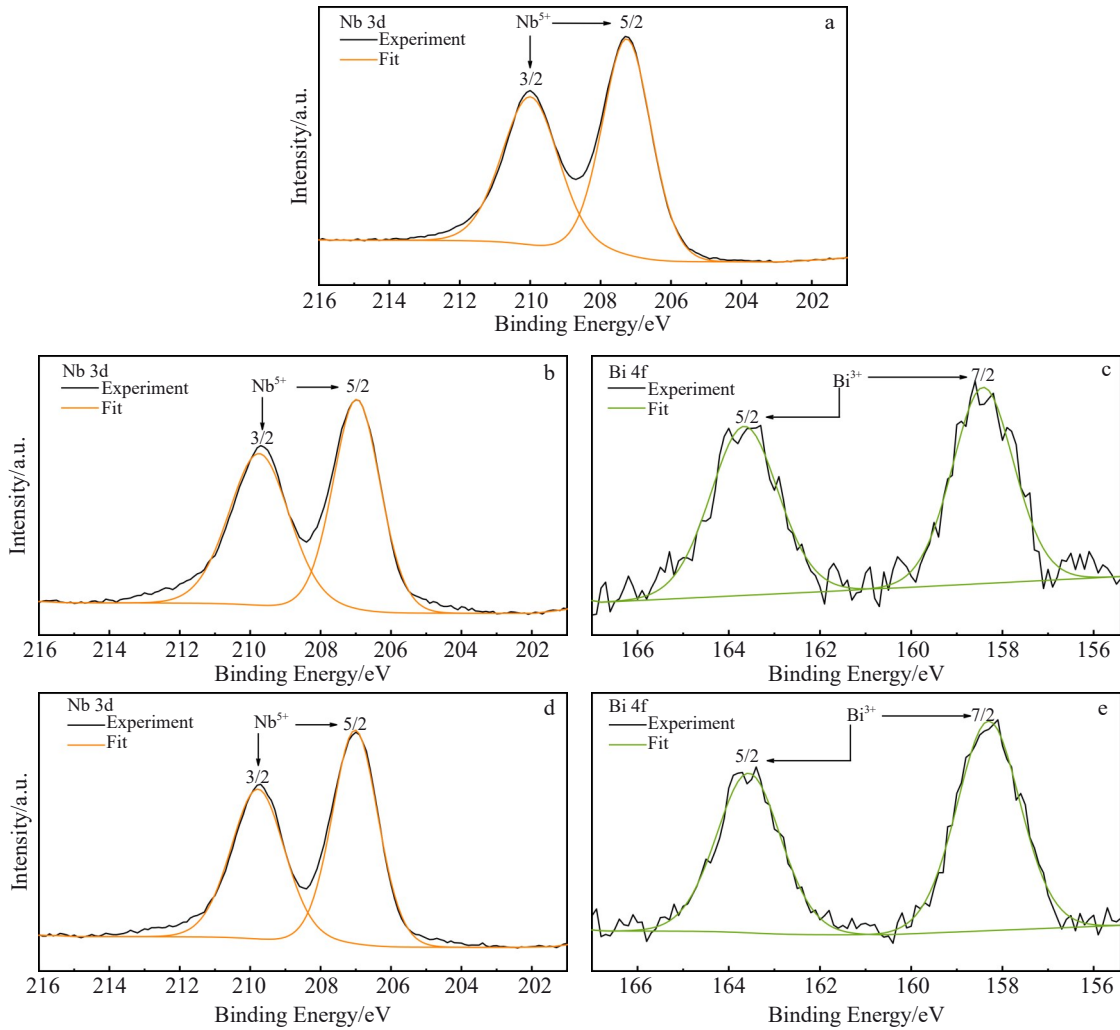


图 8 Zr-1Nb-xBi 合金在 400℃/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 42 d 样品的氧化膜中 Nb 和 Bi 元素 XPS 精细谱分峰拟合图

Fig.8 High-resolution XPS spectra and peak fitting curves of the oxide films formed on Zr-1Nb-xBi alloys exposed in superheated steam at 400℃/10.3 MPa for 42 d: (a) element Nb in 0Bi alloy; (b–c) elements Nb and Bi in 0.35Bi alloy; (d–e) elements Nb and Bi in 0.85Bi alloy

使耐腐蚀性能差的 Zr-1Nb-0.85Bi 合金的氧化膜柱状晶层中的微裂纹较 Zr-1Nb 合金更少。

添加过量 Bi 对 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的恶化作用可以通过合金元素的氧化价态和第二相的氧化来解释。ZrO₂ 是一种非金属不足的 n 型半导体，其氧化过程主要是通过 O²⁻ 与氧化膜中阴离子空位 (V_O) 结合并向 O/M 界面扩散，新的氧化膜在 O/M 界面处生成的方式维持^[1]。根据这一理论，Hauffe-Wagner 半导体价法则^[29]表明低于 +4 价的置换阳离子会增加 V_O 浓度，使 O²⁻ 更容易与 V_O 结合，并扩散到 O/M 界面，从而加速腐蚀；而高于 +4 价的置换阳离子会减少 V_O 浓度，减缓锆合金的腐蚀。Otgonbaatar 等^[30]通过 DFT 计算发现，Nb 在 ZrO₂ 中最稳定价态为 Nb⁵⁺，以置换形式存在的 Nb⁵⁺ 增加了 ZrO₂ 中的 Zr 空位 (V_{Zr}) 和 e⁻ 的浓度并降低了 V_O 的浓度，这可能是 Nb 提高锆合金耐腐蚀性能的原因之一。XPS 结果表明，Bi 最终被氧化为 Bi³⁺，Bi³⁺ 会使氧化膜中的 V_O 浓度增加。

添加 Bi 含量较低时，增加的 V_O 浓度有限，此时应力水平较低且致密的氧化膜的保护作用占主导地位，因此添加 0.35% Bi 可以有效提高 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能。但当添加 0.85% Bi 时，氧化膜中的 V_O 浓度会显著增加，O²⁻ 更容易扩散到 O/M 界面，从而恶化耐腐蚀性，这与添加 0.85% Bi 会增大抛物线速率常数的结果是一致的。

第二相的类型、尺寸、数量和分布也是影响锆合金耐腐蚀性能的因素之一。β-Nb 的氧化产物为 t-NbO₂ 或 m-Nb₂O₅，P.B. 比分别为 1.95 和 2.67^[2,19]，因此 β-Nb 氧化时会在氧化膜中产生附加应力，使氧化膜中更容易产生微孔隙和微裂纹。添加 0.85% Bi 后，合金中会析出 h-Zr₆Bi₂Fe 第二相，其氧化过程也会影响锆合金的耐腐蚀性能。通过显微组织分析发现 h-Zr₆Bi₂Fe 的氧化产物之一为 m-Bi₂O₃ (图 7)。虽然 Bi 氧化为 m-Bi₂O₃ 的 P.B. 比 (1.22) 小于 Zr 氧化为 ZrO₂ 的 P.B. 比 (1.56)，但这种体积膨胀差异也会在氧化膜中产生局部附加应力，影响氧化膜的致

密性,TEM 观察结果也表明 $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 周围存在微孔隙和微裂纹(图 6 和图 7)。锆合金中的含 Fe 第二相发生氧化时,Fe 元素会先以单质的形式被排出并逐渐氧化形成相应的氧化物^[16,22,31]。分析结果表明(表 5), $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 在氧化成 $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 后,Bi/Fe 比值增加,并且距离 O/M 界面越远这一趋势越明显,这说明 $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相在氧化时 Fe 会优先 Bi 向外发生扩散即 Fe 的扩散速率大于 Bi,这可能与 Bi 的原子半径大于 Fe(Bi: 146 pm; Fe: 117 pm)有关。研究表明,合金元素之间的扩散速率差会使锆合金氧化膜中形成更多的微孔隙^[10,32]。 $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 中 Fe 含量较低,因此难以观察到 Fe 的排出以及 Fe 的氧化产物。基于这种扩散速率差异理论提出了 $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 恶化耐腐蚀性能的机理: $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相氧化时产生的局部附加应力和 Bi/Fe 之间的扩散速率差可能使空位等缺陷更容易聚集在其氧化产物 $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 周围,并形成纳米级的微孔隙;纳米孔隙在应力和温度的作用下随着腐蚀的进行发展成微裂纹,微孔隙和微裂纹的存在会使氧化膜失去原有的保护性。这是增加 Bi 含量会恶化 Zr-1Nb 合金耐腐蚀性能的另一个原因。

5 结论

1) Zr-1Nb-xBi($x=0, 0.35, 0.85$, 质量分数,%)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀长达 430 d 过程中均发生了腐蚀转折,转折前均呈现立方规律,腐蚀转折后呈线性规律;添加 0.35% Bi 可以延缓腐蚀转折时间和降低转折后的线性腐蚀速率,进而改善 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能,但添加 0.85% Bi 则会恶化其耐腐蚀性能,这主要与增大了腐蚀转折前的抛物线速率常数有关。

2) 0Bi 和 0.35Bi 合金析出的第二相为 $\beta\text{-Nb}$ 和少量的 $\text{hcp-Zr}(\text{Nb, Fe})_2$, Bi 完全固溶在合金基体中;当添加 0.85% Bi 时,合金中会析出 $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相,并且会抑制 $\text{hcp-Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ 的析出。

3) 氧化膜中的 Bi 主要以 Bi^{3+} 的形式存在。固溶在氧化膜中的 Bi^{3+} 一方面可以提高氧化膜的致密度,从而提高耐腐蚀性能;另一方面 Bi^{3+} 可能会增加氧化膜中的阴离子空位浓度,使 O^{2-} 更容易扩散到 O/M 界面,从而恶化耐腐蚀性能。高 Bi 含量的锆合金的阴离子空位浓度更高,因此耐腐蚀性能更差。

4) $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 第二相在氧化成 $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 后,Bi/Fe 比值增加,并且距离 O/M 界面越远这一趋势越明显,说明 Fe 在氧化膜中的扩散速率大于 Bi。基于这种扩散速率差异理论提出了 $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 恶化耐腐蚀性能的机制: $h\text{-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ 氧化时产生的局部附加应力和 Bi/Fe 之间的扩散速率差可能使空位等缺陷更容易聚集在其氧化产物 $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 周围,并形成纳米级的微孔隙;纳米孔隙在应力和温度的作用下随着腐蚀的进行发展成微裂纹,微孔隙和微裂纹的存在会使氧化膜失去原有的保护性。

参考文献 References

- [1] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 311
- [2] Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Reactor Materials*(核反应堆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2022: 459
- [3] Pang Zang(潘 樊), Gao Yuan(高原), Wang Wei(王伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(10): 3495
- [4] Jiang G Y, Xu D H, Yang W P *et al. Progress in Nuclear Energy*[J], 2022, 154: 104490
- [5] Zhang Xin(张 欣), Yao Meiyi(姚美意), Peng Jianchao(彭剑超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3910
- [6] Li Shilu(李士炉), Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xin(张 欣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(2): 163
- [7] Xu C H, Xie Y P, Yao M Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 560: 153498
- [8] Park J Y, Yoo S J, Choi B K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 437(1–2): 274
- [9] Zhang J L, Hu Y, Tu L M *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 102: 161
- [10] Gong W J, Zhang H L, Wu C F *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 77: 391
- [11] Zhu Li(朱 莉), Yao Meiyi(姚美意), Sun Guocheng(孙国成) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(1): 51
- [12] Huang Jiao(黄 娇), Xu Qidi(徐启迪), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 214
- [13] Tian Z, Peng J C, Lin X D *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 230: 111937
- [14] Yao M Y, Wu X T, Huang J *et al. Oxidation of Metals*[J], 2015, 84: 647
- [15] Jeong Y H, Kim H G, Kim T H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 317(1): 1
- [16] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1–3): 222
- [17] Bouvier P, Godlewski J, Lucazeau G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 300(2–3): 118
- [18] Kim H G, Park S Y, Lee M H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1–3): 429
- [19] Matsukawa Y, Kitayama S, Murakami K *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 127: 153
- [20] Huang J, Yao M Y, Gao C Y *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 104: 269
- [21] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 345(1): 1
- [22] Cao G Q, Yang L, Yuan G H. *Corrosion Science*[J], 2020, 162: 108218
- [23] Yao M Y, Zhou B X, Li Q *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 374(1–3): 197
- [24] Tomus D, Ng H P. *Micron*[J], 2013, 44: 115

- [25] Liu J, Guo S, Wu H Z *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 85: 1
- [26] Sun M, Yan T, Zhang Y R *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2018, 514: 240
- [27] Xia D H, Wang W J, Yin R *et al. Applied Catalysis B-Environmental*[J], 2017, 214: 23
- [28] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2009, 30(9): 589
- [29] Hauffe K. *Oxidation of Metal*[M]. New York: Plenum Press, 1965: 176
- [30] Otgonbaatar U, Ma W, Youssef M *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(35): 20122
- [31] Xu Shitong(徐诗彤), Yao Meiyi(姚美意), Bai Yong(白 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1746
- [32] Shi H G, Guo X L, Li J X *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 157: 167

Effect of Bi Addition on Corrosion Resistance of Zr-1Nb Alloy at 400 °C in Superheated Steam

Tian Zhao¹, Yao Meiyi¹, Wang Haoyu¹, Peng Jianchao², Xu Shitong¹, Xie Yaoping¹, Hu Lijuan¹, Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: In order to explore the the effect of Bi addition on the corrosion resistance of zirconium alloys, the corrosion behavior of Zr-1Nb-xBi alloys ($x=0, 0.35$, and 0.85 , wt%) in superheated steam at $400\text{ °C}/10.3\text{ MPa}$ was studied. Results reveal that the addition of a small amount of Bi (0.35wt\%) can significantly improve the corrosion resistance of Zr-1Nb alloy, but further increase in Bi content (0.85wt\%) can deteriorate the corrosion resistance. TEM observation and EDS analysis on the microstructures of the alloys indicate that 0.35wt\% Bi has little effect on the type and size of the second phases in Zr-1Nb alloy, while adding 0.85wt\% Bi can promote the precipitation of $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ and inhibit the precipitation of $\text{hcp-Zr}(\text{Nb,Fe})_2$. Based on the microstructure observation and elemental valence state analysis of the oxide films, the deterioration mechanism of corrosion resistance of the high-Bi-content zirconium alloy primarily involves two aspects. On the one hand, Bi^{3+} increases the concentration of anionic vacancies in the oxide film, which deteriorates the corrosion resistance; on the other hand, the diffusion rate difference between Bi^{3+} and Fe^{3+} and the accumulation of local stress generated by the oxidation of $\text{h-Zr}_6\text{Bi}_2\text{Fe}$ can make it easier to form micropores and microcracks around the oxidation product $\text{m-Bi}_2\text{O}_3$, thereby accelerating the corrosion process.

Key words: zirconium alloy; Bi; corrosion resistance; microstructure

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn