

DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20240737

Ar⁺辐照对 Zr-Sn-Nb 合金显微组织和耐腐蚀性能影响研究

胡丽娟^{1*}, 强媛媛¹, 周明扬², 辛勇², 顾志远¹, 石进¹, 谢耀平¹, 徐诗彤¹, 姚美意¹, 周邦新¹

(1 上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2 中国核动力研究设计院 核反应堆技术全国重点实验室, 成都 610213)

摘要: 辐照会导致锆合金基体和氧化膜中产生大量缺陷, 从而促进 O² 和腐蚀介质的迁移扩散, 加速锆合金的腐蚀。为了研究辐照对 Zr-Sn-Nb 合金的影响, 以 5.1×10^{15} ions/cm² 的辐照剂量将 Ar⁺ 注入合金中, 对原始样品和辐照后样品分别在 360 °C/18.6 MPa/3.5 ppm Li + 1000 ppm B 的水溶液中 (碱性水质) 和 400 °C/10.3 MPa 水蒸汽中 (中性水质) 进行腐蚀, 采用 XRD、SEM 和 TEM 表征手段对其显微组织进行分析, 研究 Ar⁺ 辐照对 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在不同腐蚀环境中耐腐蚀性能的影响。结果表明: 辐照会导致第二相粒子非晶化, 其中 hcp-Zr(Fe,Nb)₂ 第二相比 bcc-β-Nb 第二相更易形成非晶态, 且第二相非晶化的同时伴随着元素扩散现象, 并在第二相氧化过程中与氧化膜晶格失配, 产生由第二相顶部向两侧扩展的裂纹; 300 d 内, 在 3.5 ppm Li + 1000 ppm B 的水溶液中, 5 dpa 的 Ar 离子辐照损伤剂量对 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金的耐蚀性影响不大; 而在 400 °C/10.3 MPa 水蒸汽中, 辐照过程产生应力弛豫作用, 导致缺陷减少, 进而使得氧化膜内氧扩散减缓令腐蚀进程减慢因此辐照对锆合金的耐腐蚀性能有一定的改善作用。

关键词: 辐照; Zr-Sn-Nb 合金; 耐腐蚀性; 氧化膜; 第二相

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0?

核电在缓解能源、气候危机方面扮演着越来越重要的角色。锆合金因其具有较低的热中子吸收截面, 优良的耐腐蚀性能, 良好的力学性能以及与核燃料有良好的相容性等特点被广泛用作水冷核动力堆燃料元件包壳材料^[1,2]。目前应用的锆合金主要包含三个系列, 分别为 Zr-Sn 系、Zr-Nb 系以及 Zr-Sn-Nb 系, 其中 Zr-Sn-Nb 系合金因其优异的综合性能在三代核电站得到了应用^[3,4]。腐蚀过程中, 锆合金表面会产生结构致密且具有保护性的氧化膜^[5], 其中氧化膜显微组织的演化快慢可以从一个侧面反映锆合金耐腐蚀性能的优劣。在核反应堆运行过程中, 在中子辐照的作用下锆合金包壳的显微组织会发生变化, 例如缺陷的引入和演化^[5-7], 第二相的成分和结构演变^[8-10]等, 从而影响锆合金的腐蚀进程。Shaik 等^[5]在研究中子辐照对 Zr-Nb 合金氧化膜显微组织演变时发现, 未辐照的样品在腐蚀 567 d 后的基体中发现了 <a>型和 <c>型位错环, 而辐照样在腐蚀同样天数后的基体中仅仅发现 <a>型位错环, 富含 Nb 的第二相和 α-Zr 中的纳米团簇可以阻碍 <a>型位错环的生长, 并且它们的排列会延迟 <c>环的形成; Harte 等^[8]观察 Zr-2 合金在高剂量中子辐照条件下辐照诱导的第二相演变, 发现其中的 Zr(Fe,Cr)₂ 和 Zr₂(Fe,Ni) 第二相均发现了 Fe 的扩散, Zr(Fe,Cr)₂ 第二相发生了非晶化。同样的现象在 Sawabe 等^[9]的研究中也有报道, 他们通过原子探针层析收到初稿日期:

基金项目: 国家重点研发计划 (No. 2022YFB1902402)

作者简介: 胡丽娟, 女, 1979 年生, 博士, 助理研究员, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56335353, E-mail: lijuanhu@shu.edu.cn

成像技术研究辐照后 Zr-2 合金中 Fe 元素的分布, 发现中子辐照使得第二相中的 Fe 扩散, 且在基体中形成球状和环状的 Fe 纳米团簇, 提高了该合金的耐腐蚀性能。

由于中子辐照周期长成本高, 且样品具有放射性, 给制样检测带来困难, 因此研究者们大多采用离子辐照代替中子辐照进行锆合金辐照行为的研究^[11]。离子辐照和中子辐照类似, 会使得锆合金内部产生位错、空位、点缺陷等, 且在一定温度的辐照条件下会令部分第二相发生非晶化^[12]。Lynch 等^[13]研究 Ar⁺ 辐照 Zr-2 合金时发现, 合金中的 Zr(Fe,Cr)₂ 发生了均匀的非晶化, 且其中的 <a>型位错环随机分布, 没有发现 <c>型位错环的存在; 另外有研究^[14]表明, 随着离子辐照损伤剂量的增加, <a>型位错环会增加。同时, 离子辐照也会导致第二相的非晶化以及元素再分配现象, Long 等^[15]发现在 310 °C 下辐照损伤剂量为 5 dpa 时, 合金中的 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相边缘出现了非晶化, 且在非晶化区域检测到了 Fe 元素的流失。综上所述, 离子辐照实验能在一定程度上模拟中子辐照的结果。

锆合金包壳的耐腐蚀性能是影响燃料元件使用寿命的主要因素之一, 辐照对于锆合金显微组织影响的研究还需进一步完善以研究出更高性能的锆合金。因此本研究以 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金为研究对象, 研究 Ar⁺ 辐照前后样品在模拟压水堆水环境下的腐蚀行为, 采用

SEM (Scanning Electron Microscope) 和 TEM (Transmission Electron Microscope) 来观察样品的微观组织, 以此来探究析出相、氧化产物和裂纹等特征, 进而探究合金耐腐蚀性能与辐照效应之间的关系。

1 实验方法

1.1 实验材料

本研究使用的 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金板材采购于国核宝钛铝业股份公司, 为满足辐照样品的尺寸要求, 首先将原始样品切割成尺寸为 10 mm×5 mm×1.2 mm 的片状样品, 随后依次经过打磨、酸洗处理 (刻蚀液配比: 10%HF+30%HNO₃+30%H₂O+30%H₂SO₄, 体积分数), 最后用去离子水冲洗、煮沸、烘干, 制成待辐照样品。

1.2 辐照和腐蚀实验

本研究中的 Ar⁺辐照实验于中科院上海应用物理研究所的 4 MeV (4UH Pelletron 型) 静电加速器开展, 辐照温度为 360 °C, 辐照注量为 5.1×10¹⁵ ions/cm², 对应辐照损伤剂量为 5 dpa, 辐照过程中真空保持在 4.0×10⁻⁶ Pa。同时, 使用 SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) 软件模拟了辐照损伤剂量和 Ar⁺注入浓度随深度的分布, 如图 1 所示。由图 1 可以看出, Ar⁺辐照在锆合金基体中造成的损伤主要存在于距样品表面 0~1.5 μm 的深度范围内, 且呈非均匀分布。其中, 辐照损伤峰位于 0.85 μm 处, 对应辐照剂量为 5 dpa, Ar⁺浓度峰位于~1 μm 处, 对应浓度值约为 0.25 at. %。

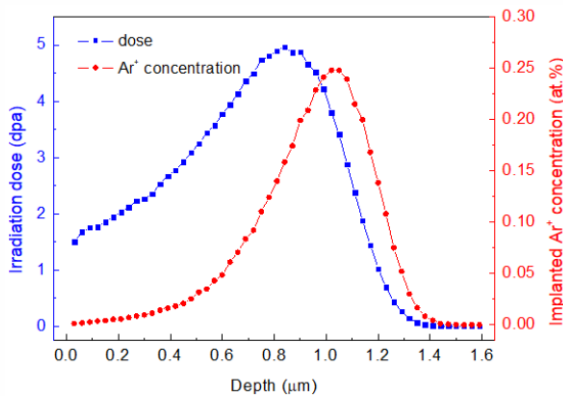


图 1 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金的 Ar⁺辐照损伤剂量与注入 Ar⁺浓度随深度的分布曲线

Fig.1 Distribution curves of Ar⁺ irradiation damage dose and injected Ar⁺ concentration with depth of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe alloy

本研究采用高压釜来模拟反应堆内高温高压环境, 选用的腐蚀环境为 360 °C/18.6 MPa/3.5 ppm Li + 1000 ppm B 水溶液 (模拟压水堆一回路水, Li 和 B 分别以 LiOH 和 H₃BO₃ 方式加入, 后文简称 360 °C/Li+B) 和 400 °C/10.3 MPa/过热蒸汽 (后文简称 400 °C/蒸汽)。在腐蚀实验过程中定期停釜, 称量样品计算腐蚀增重, 并

更换腐蚀介质, 同时在相应时间节点取样以进行后续分析。需指出的是辐照态样品的腐蚀增重数据包含了辐照面与未辐照面, 所以在分析辐照对锆合金耐腐蚀性能影响时, 需结合氧化膜厚度来进行分析。

1.3 显微组织表征

利用 JEM-2100CX 型 TEM 观察辐照前后合金样品和腐蚀样品氧化膜横截面的显微组织, 其中辐照前合金 TEM 样品采用电解双喷方法制备, 电解液为 5%HClO₄+95%酒精 (体积分数), 直流电压 30 V, 温度 -30 °C; 辐照后合金和氧化膜横截面 TEM 样品均采用配置在 SEM 中的聚焦离子束 (FIB, 型号 Helios 600i) 对腐蚀 70 d 的样品进行氧化膜横截面 TEM 样品的制备, 具体制备过程见文献^[16]。在观察氧化膜横截面显微组织时, 采用配置了 INCA 能谱仪 (EDS) 的 JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 先在扫描透射 (STEM) 模式下拍摄高角环形暗场 (HAADF) 像, 通过选区电子衍射 (SAED)、HRTEM 像/快速傅里叶变换 (FFT) 和能谱 (EDS) 确定第二相的晶体结构和成分; 利用 TEM 自带的 Digital Micrograph 软件处理和分析 TEM 数据。氧化膜断面形貌采用 Tescan Mira 3 XH 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察, 为了提高图像质量, 需进行喷金处理, 氧化膜断面制备过程见文献^[17]。

2 实验结果

2.1 原始态合金样品的显微组织

图 2 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 样品的显微组织, 对该图中箭头所指的第二相进行 EDS 分析, 分析结果列于图 3 中。由图 3 可知第二相主要由 Zr、Nb、Fe 组成, Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金中的第二相主要有两种: Zr(Fe,Nb)₂ 和 β-Nb。对图 2 (a) 中 P2 的 SAED 花样分析可发现该第二相为密排六方结构 (hcp) 的 Zr(Fe,Nb)₂, Nb/Fe 原子比在 0.9~1.2 范围内。对图 2 (b) 中 P3 的 SAED 花样进行分析可知, 该第二相为体心立方结构 (bcc) 的 β-Nb。

2.2 辐照后合金的显微组织

图 4 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金辐照 5 dpa 后显微组织的 HAADF 像和第二相 EDS 线扫描图。从图 4 和图 1 曲线计算可知第二相 P6、P7、P8 和 P9 对应的辐照损伤剂量分别约为 2.70、4.93、1.14 和 0 dpa; P6 和 P7 第二相主要由 Zr 和 Nb 组成, 而 P8 和 P9 第二相主要由 Zr、Nb、Fe 组成。图 5 为对应第二相的 HRTEM 像及 FFT 花样, 可以看出 P6 和 P7 第二相为 bcc-β-Nb, 并未发生非晶化, 而 P8 已经完全非晶化, P9 第二相为 hcp-Zr(Fe,Nb)₂。

比较 4 个第二相的辐照行为与辐照损伤剂量之间的

关系发现, P7 辐照损伤剂量为 4.93 dpa, 却仍然保持晶态结构, 而 P8 的辐照损伤剂量为 1.14 dpa, 但已经完全

非晶化, 这说明 hcp-Zr(Fe,Nb)_2 第二相比 $\text{bcc-}\beta\text{-Nb}$ 第二相非晶化阈值更低。

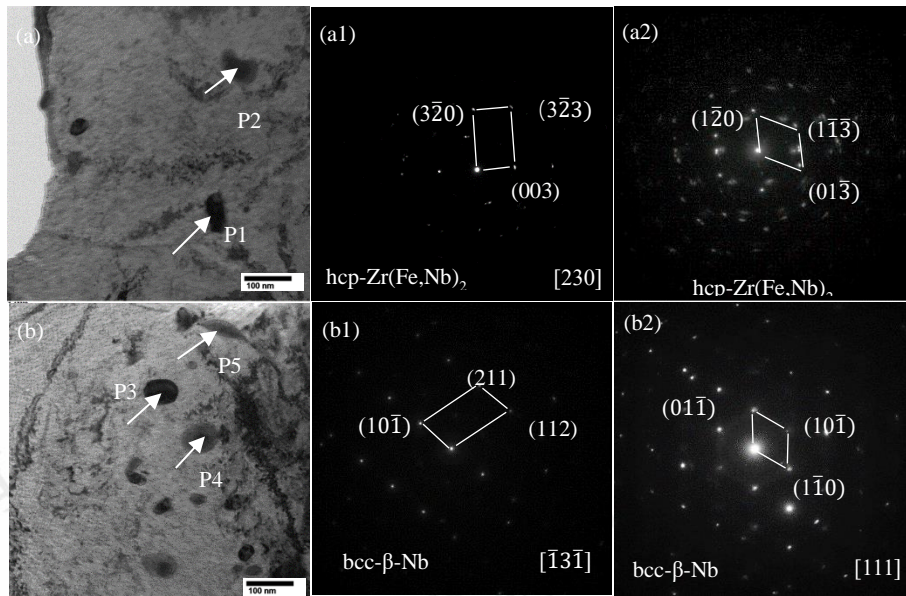


图2 原始态 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金样品的 TEM 明场像及第二相的晶体结构分析 (a 和 b, TEM 明场像; a1 和 a2, P2 第二相对应两个晶带轴的 SAED 花样; b1 和 b2, P3 第二相对应两个晶带轴的 SAED 花样)

Fig.2 TEM brightfield images and structural analysis of as-received Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe plate samples: (a, b)TEM brightfield image; SAED patterns of two ribbon axes corresponding to the second a1~a2 and P2; SAED patterns of two ribbon axes corresponding to the second b1~b2 and P3)

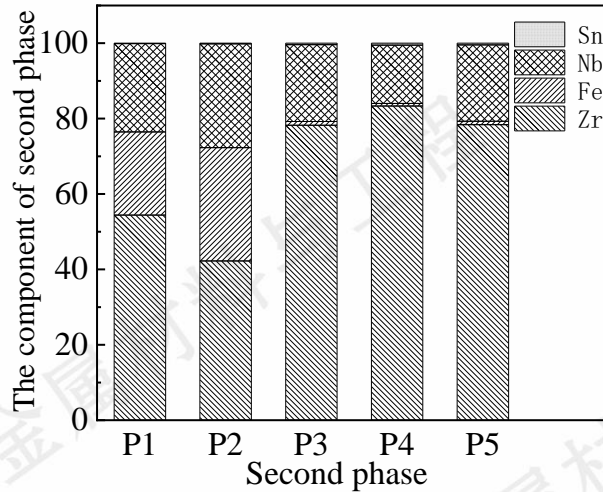


图3 原始 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金中第二相的 EDS 成分

Fig.3 EDS composition of the second phase in the pristine Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe

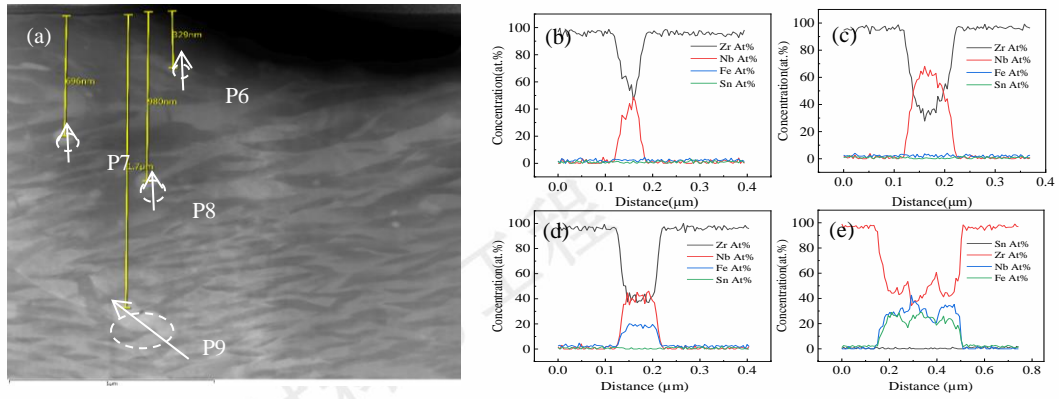


图 4 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金辐照 5 dpa 后的 HAADF 像 (a) 和第二相线扫描结果 (b~e) (b~e, (a) 中所示第二相线扫描结果)

Fig.4 HAADF image and second-phase line scan results after irradiation of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe alloy at 5 dpa (b~e, (a) Second phase line scan results)

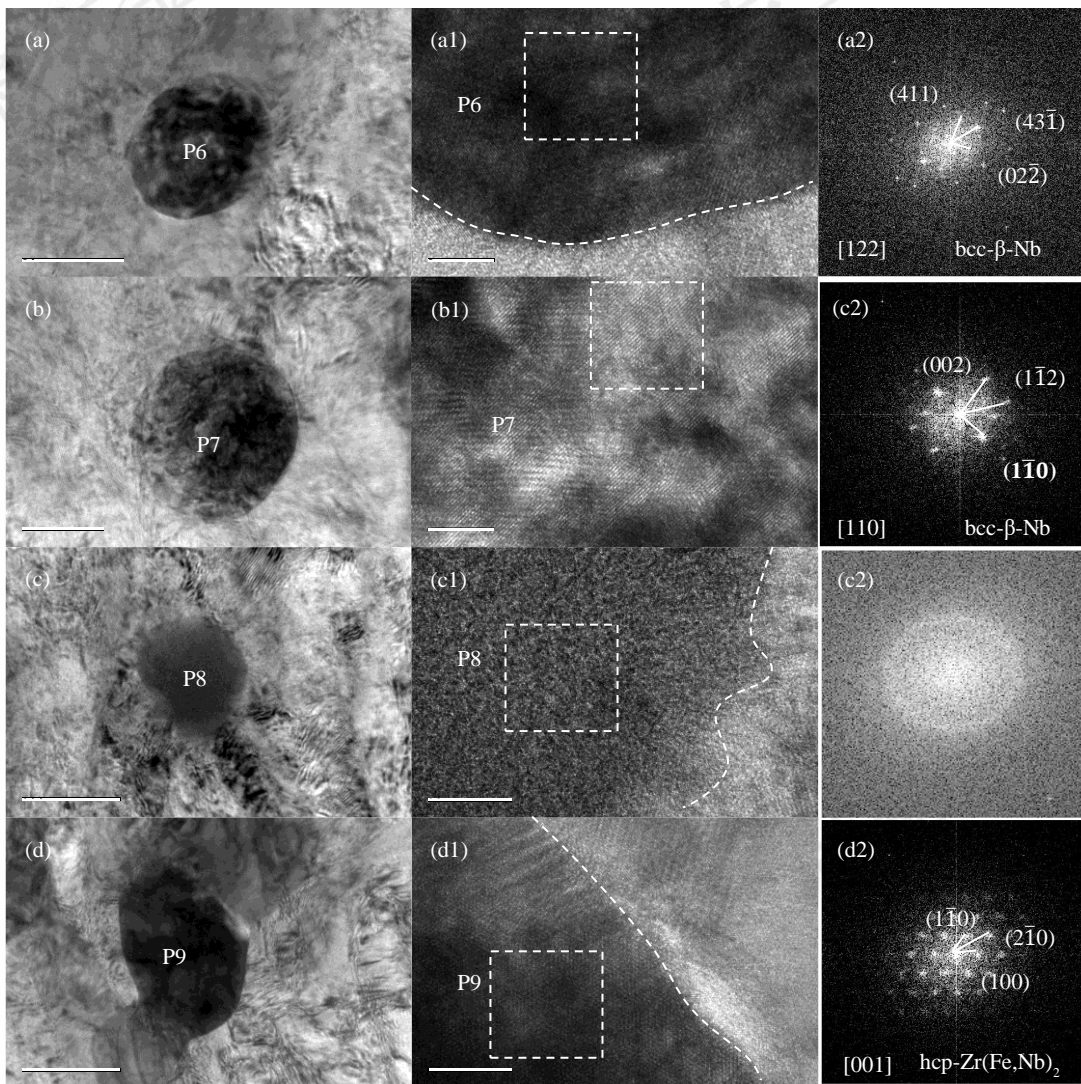


图 5 图 4 中所示第二相 TEM 明场像(a, b, c, d)及对应第二相的 HRTEM 像/FFT 花样(a1/a2, b1/b2, c1/c2, d1/d2)

Fig. 5 The second-phase TEM brightfield images shown in Fig. 4 (a, b, c, d) and corresponding HRTEM images/FFT patterns in (a1/a2, b1/b2, c1/c2, d1/d2)

2.3 合金腐蚀增重与氧化膜断面形貌

图 6 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在 2 种腐蚀环境

下的腐蚀增重曲线。由图 6 中可以看出：腐蚀 300 d 内，在 360 °C/Li+B 水环境中，辐照样品的腐蚀增重与未辐

照样品相差不大,说明该条件下辐照对于样品的耐腐蚀性能影响较小;400 °C/蒸气环境中,辐照样品的腐蚀增重低于未辐照样品,说明该条件下辐照有利于延缓合金的腐蚀进程。

两种水环境中,Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 样品均发生一次腐蚀转折。其中,在 360 °C/Li+B 水溶液腐蚀 300 d 的过程中,原始样品在 42 d 时发生腐蚀转折,其腐蚀动力

学由立方规律转变为直线规律;辐照样品在 70 d 时发生腐蚀转折,腐蚀动力学由抛物线规律转变为抛物线-直线规律。在 400 °C/蒸汽中腐蚀 300 d 的过程中,原始样品在 14 d 时发生转折,腐蚀动力学由立方规律转变为抛物线-直线规律;辐照样品在 42 d 时发生转折,腐蚀动力学由抛物线-直线规律转变为直线规律。

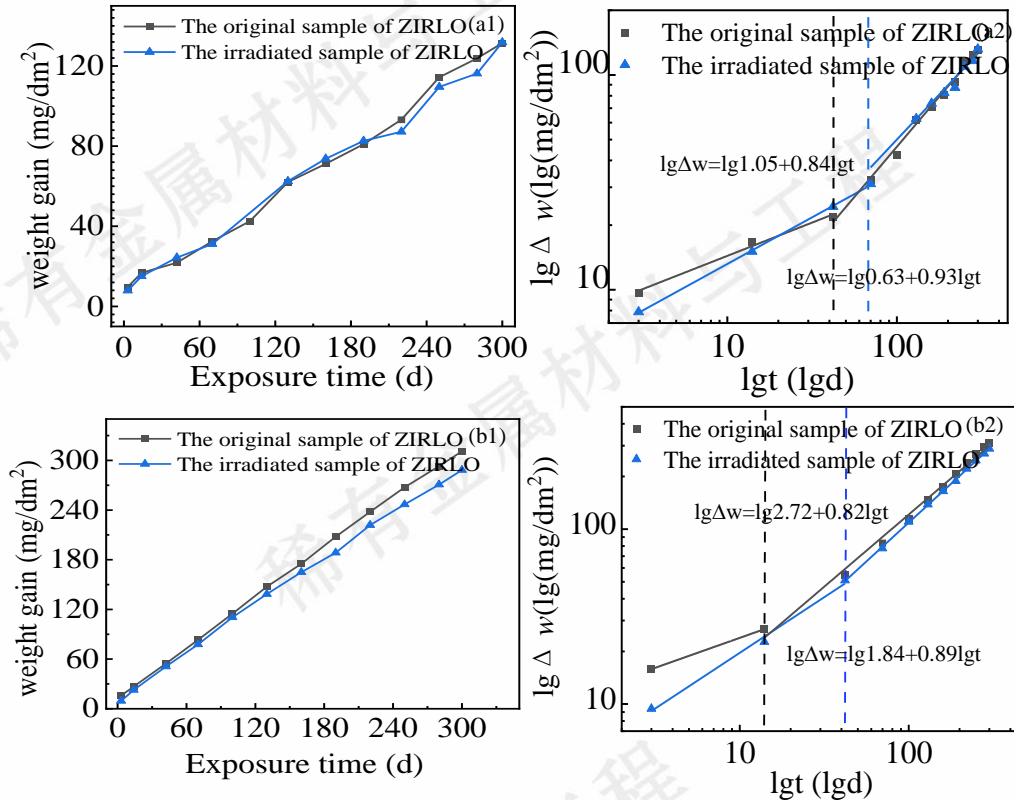


图 6 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在 360 °C/Li+B 水溶液中和 400 °C/蒸汽中的腐蚀增重-时间的自然数坐标和双对数坐标曲线 (a1、a2, 360 °C/Li+B; b1、b2, 400 °C/蒸汽)

Fig.6 Corrosion weight gain-exposure time and double logarithmic coordinates of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe alloy in aqueous solution of 360 °C/Li+B and 400 °C/steam(a1,a2,360 °C/Li+B; b1,b2, 400 °C/steam)

从 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金原始样品与辐照样品在 360 °C/Li+B 水溶液中分别腐蚀 70 d、190 d 和 300 d 的断口 SEM 形貌 (图 7) 发现:随着腐蚀时间的增加,氧化膜断口中的裂纹增多,氧化膜厚度增大;将腐蚀 70 d、190 d、300 d 的原始态样品与辐照样品的断口形貌进行对比发现:300 d 时,原始样品的氧化膜厚度为 7.58 μm,辐照样品的氧化膜厚度为 7.46 μm,两者的厚度差别不大,同时,在图 7 (c) 中可以看到在氧化膜中氧化锆主要由等轴晶和柱状晶两种形貌组成。因此,在

360 °C/Li+B 水环境中,辐照对合金的耐腐蚀性能影响不大。

图 8 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在 400 °C/蒸汽中形成的氧化膜断口形貌。由图 8 可以看出:在腐蚀的 300 d 内,随着腐蚀时间的增加,样品的氧化膜厚度均增加,且原始样品的氧化膜厚度始终高于辐照样品的氧化膜厚度,与图 6 的腐蚀增重曲线结果一致。这说明 400 °C/蒸汽环境中,辐照对于合金的腐蚀有一定的延缓作用。

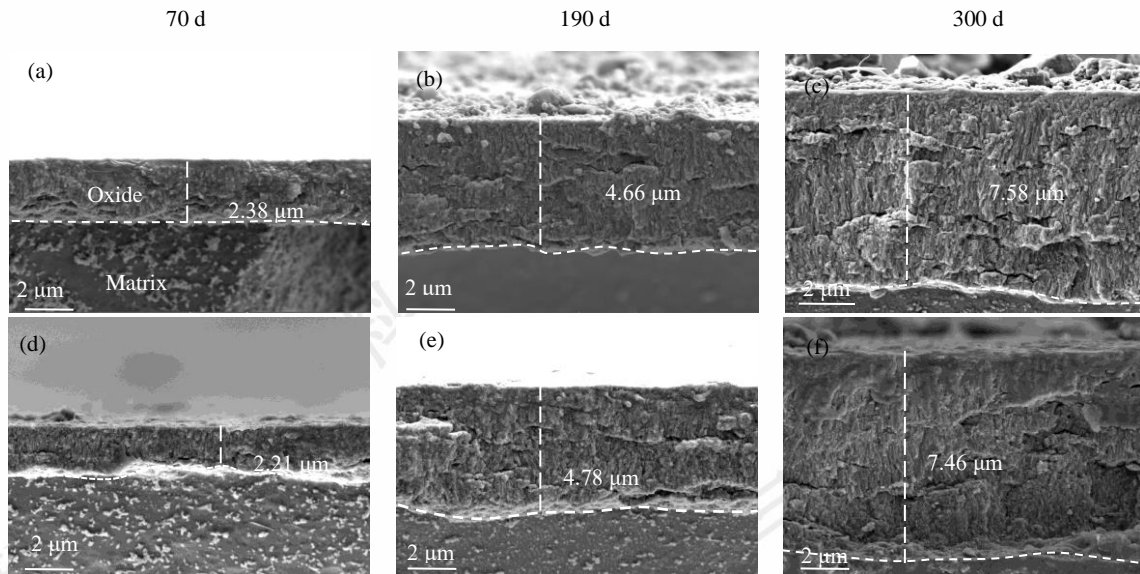


图 7 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在 360°C/Li+B 水溶液中形成的氧化膜断面形貌 SEM 像 (a~c, 原始态; d~f, 辐照态)

Fig.7 SEM fractural images of the the oxide film formed on Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe alloy in 360°C/Li+B aqueous solution(a~c, the original state; d~f, irradiated state)

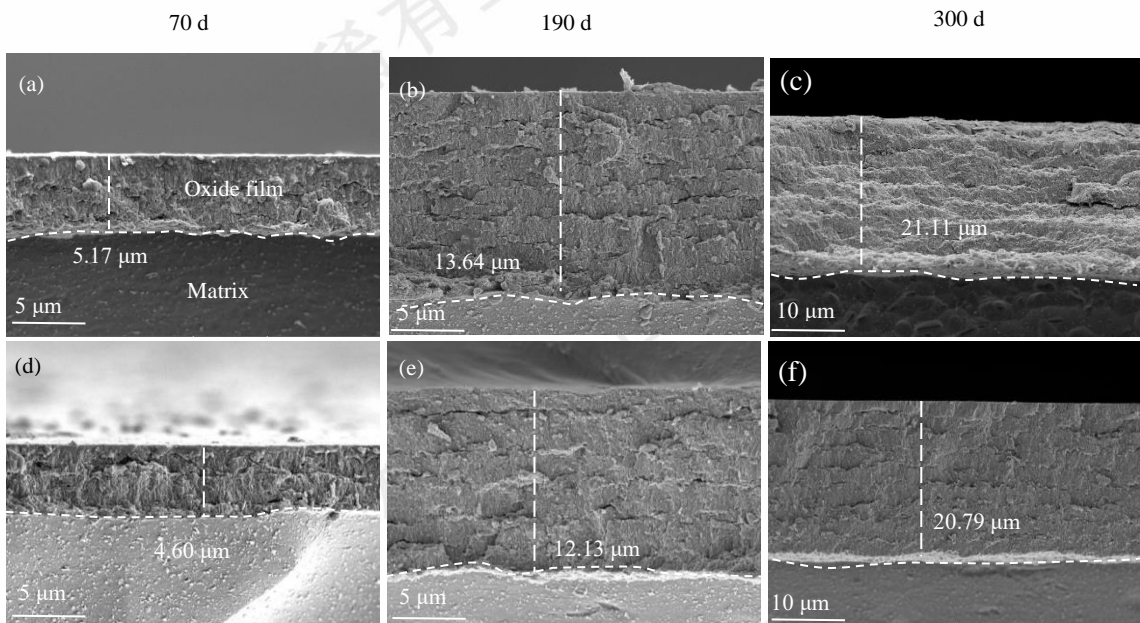


图 8 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在 400 °C/蒸汽中形成的氧化膜断面形貌 SEM 像 (a~c, 原始态; d~f, 辐照态)

Fig.8 SEM image of the fracture of the oxide film formed by Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe alloy at 400 °C/water vapor(a~c, the original state; d~f, irradiated state)

2. 4 氧化膜截面显微组织

2. 4. 1 360 °C/Li+B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织

图 9 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金原始样品在 360 °C/Li+B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织 HAADF 像及对应元素的 EDS 面分布图。从图 9(a) 可以看出在距离氧化膜/基体 (O/M) 界面不同距离处出现

平行于 O/M 界面的大裂纹, 该处的裂纹可能是 FIB 制样过程中氧化膜中的应力弛豫导致裂纹扩展造成的。此外, 在氧化膜外侧区域存在密集分布的小裂纹, 可能是柱状晶在向等轴晶演变时导致的。第二相主要由 Zr、Nb、Fe 组成, 对图 9 中标注的氧化膜中 3 个第二相 OP1、OP2 和 OP3 进行重点分析, OP1-OP3 距离 O/M 界面分别约为 0.84、1.11 和 1.32 μm (距离外表面分别为 0.83、0.56

收到初稿日期:

基金项目: 国家重点研发计划 (No. 2022YFB1902402)

作者简介: 胡丽娟,女,1979 年生,博士,助理研究员,上海大学材料研究所,上海 200072,电话:021-56335353,E-mail:lijuanhu@shu.edu.cn

和 $0.35\ \mu\text{m}$)。图 9(b) 为图 9(a) 中方框区域放大的局部氧化膜横截面显微组织 HAADF 像, (c~f) 为其对应元素的 EDS 面分布图。结合图 9(c~f) 中 Fe、Nb 元素的面分布图及 OP1 的线扫描 EDS 分析结果 (图 9(g~h)) 可以发

现, OP1 的 Fe、Nb 元素富集区域重合, 氧化前应该是 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2$ 第二相, 而 OP2、OP3 则主要富含 Nb 元素, 氧化前应该是 $\beta\text{-Nb}$ 第二相。

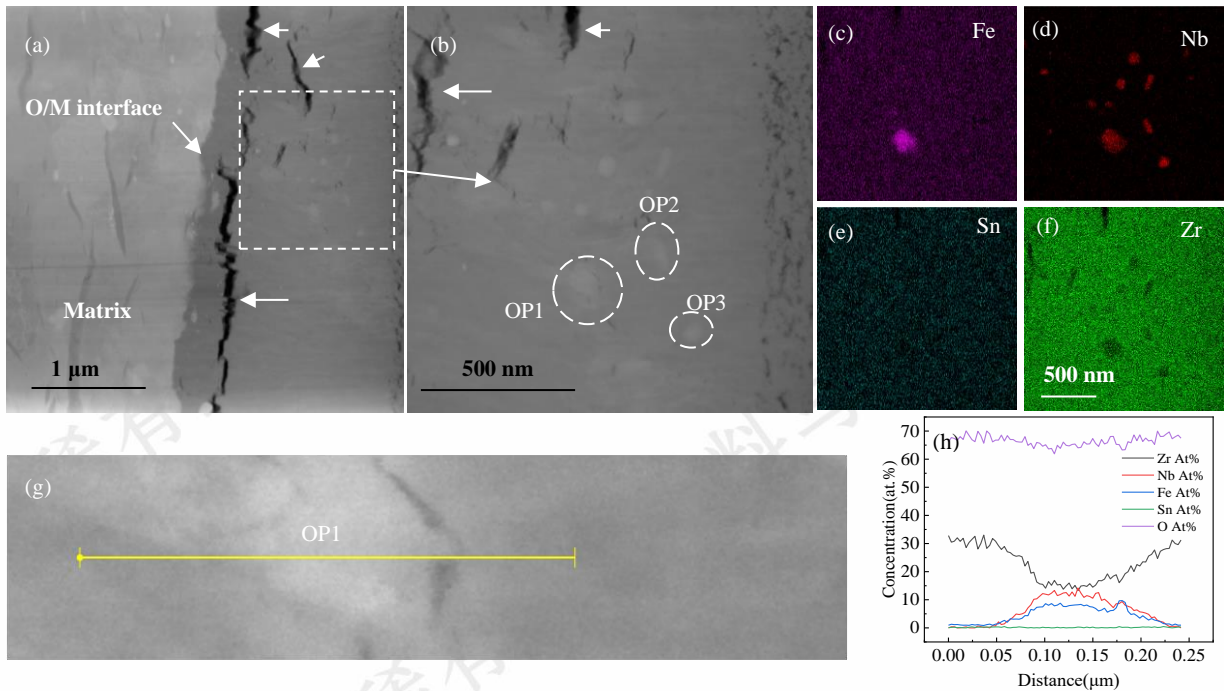


图 9 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 原始样品在 $360\ ^\circ\text{C}/\text{Li}+\text{B}$ 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织及成分分析 (a, HAADF 像; b, 图 a 黄色框选区域放大图; c~f, 图 b 对应元素的 EDS 面分布图; g~h, 图 b 中 OP1 的线扫描图)

Fig.9 Cross-sectional microstructure and composition analysis of the oxide film of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe original plate samples corroded in aqueous solution at $360\ ^\circ\text{C}/\text{Li}+\text{B}$ for 70 days (a, HAADF image; b, enlarged view of the yellow boxed area in Figure a; c~f, EDS map of the corresponding element in Figure b; g~h, line scan view of OP1 in Figure b)

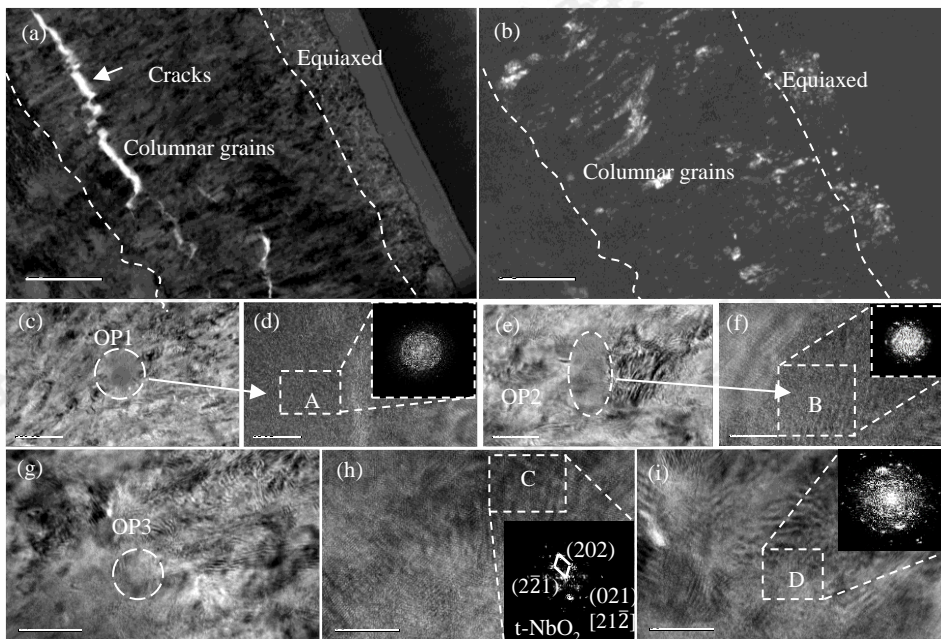


图 10 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 原始样品在 $360\ ^\circ\text{C}/\text{Li}+\text{B}$ 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织及第二相晶体结构分析 (a, TEM 明场像; b, TEM 暗场像; c~d, 图 a 局部放大的 TEM 明场像, OP1 的局部放大 HRTEM 像及 FFT 图像; e~f, 图 a 局部放大的 TEM 明场像, 局部放大 HRTEM 像以及 FFT 图像; g~i, 图 a 局部放大的 TEM 明场像, OP3 的局部放大 HRTEM 像以及 FFT 图像)

Fig.10 Cross-sectional microstructure and structure analysis of the oxide film of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe original plate sample corroded in aqueous solution at 360 °C /Li+B for 70 days(a, TEM brightfield image; b, TEM darkfield image; c~d, Partial magnified TEM brightfield image of Fig. a, Partially enlarged HRTEM image and FFT image of OP1; e~f, Partial magnified TEM brightfield image of Fig. a, Partially enlarged HRTEM image and FFT image of OP2; g~i, Partial magnified TEM brightfield image of Fig. a, Partial magnified HRTEM image and FFT image of OP3)

图 10 为氧化膜横截面的 TEM 明、暗场像和 OP1~3 的 TEM 明场像、HRTEM 像及 FFT 花样，其中氧化膜内柱状晶占比约为 84%。分析发现 OP1 中间区域 A 已经完全氧化为非晶氧化物（图 10 (c)）；图 (e~f) 为 OP2 的 HRTEM 像及 FFT 花样，同样对 OP2 中间区域进行标

定，发现其已经完全氧化为非晶氧化物。图 (g~i) 为 OP3 的 HRTEM 像及 FFT 花样，着重分析 OP3 的 C（边缘）、D（中间）区域，发现 OP3 的氧化产物为 $t\text{-NbO}_2$ 和非晶态氧化物。

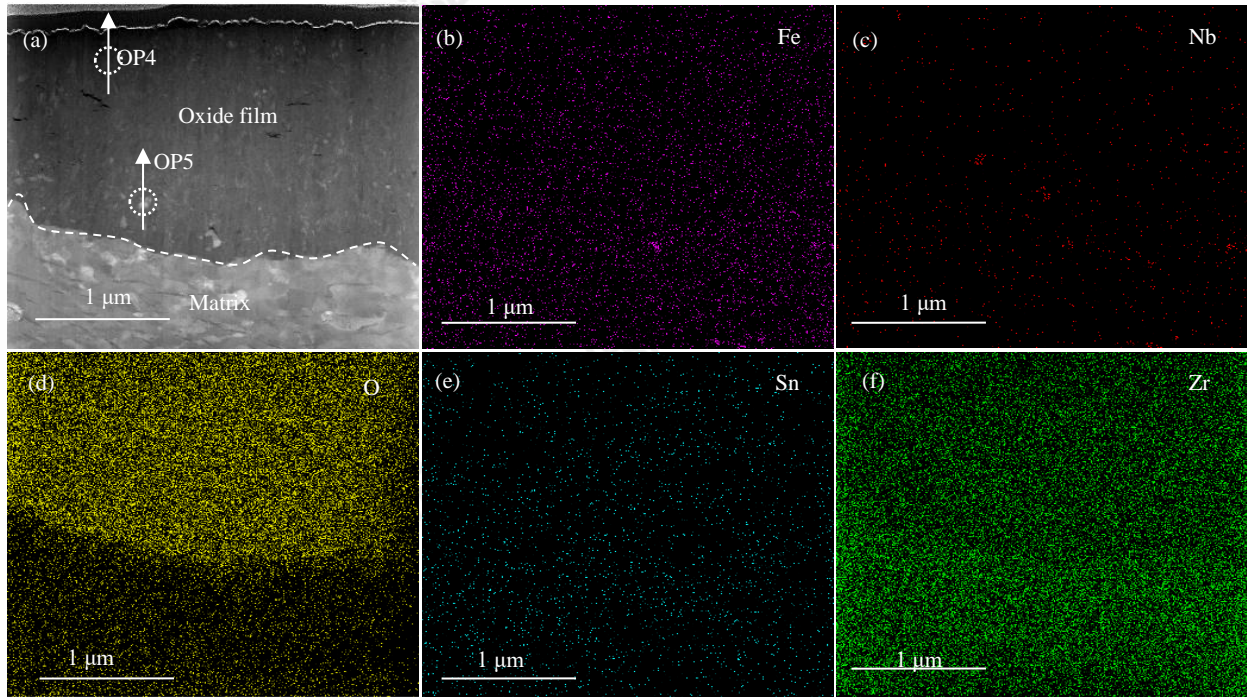


Fig.11 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金辐照样品在 360 °C/Li + B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织及 EDS 面扫描分析 (a, HAADF 像; b, 对应元素的 EDS 面分布图)

Fig.11 Cross-sectional microstructure and surface scan analysis of oxide film corrosion of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe-irradiated plate samples in aqueous solution at 360 °C/18.6 MPa/Li + B for 70 days(a, HAADF like; b, EDS surface distribution diagram of the corresponding element)

图 11 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 辐照样品在 360 °C/Li + B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织 HAADF 像及对应元素的 EDS 面分布图。从图 11 可以看出，氧化膜的厚度约为 1.92 μm，并且在氧化膜中仅发现少量较小的裂纹。图 12 是 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 辐照样品在 360 °C/Li + B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织成分及结构分析图。从图 12 (a) 中可以看出，等轴晶厚度约为 0.18 μm，柱状晶厚度约为 1.74 μm，柱状晶厚度约占氧化膜厚度的 90%。对该样品氧化膜中所含的两个第二相 (OP4、OP5) 进行重点分析可知，OP4 第二相主要由 Zr 和 Nb 组成，OP5 第二相主要由 Zr、Nb

和 Fe 组成。OP4 和 OP5 第二相距外表面分别约为 0.37 和 1.40 μm，对应的辐照损伤剂量分别约为 2.63 和 0.01 dpa。结合图 12 (b、c、f) 可以看出，第二相边界模糊，且存在较为明显的元素扩散现象，第二相已经呈非晶化，表明其已经发生了氧化。图 (d、e、g) 为 OP5 的 TEM 明场像、HRTEM 像及 FFT 变换结果，图 12 (g) 为 OP5 的线扫描 EDS 分析结果。从图 12 (e) 中可以看出，OP5 第二相轮廓模糊，Fe 和 Nb 元素分布重合，第二相同样呈非晶化，从氧含量看，OP5 没有发生氧化，而是辐照后发生的非晶化。

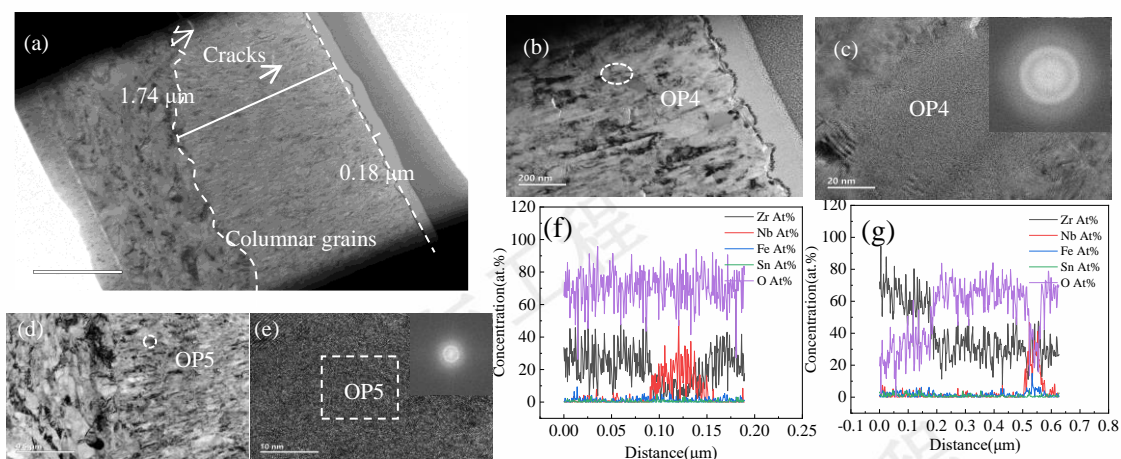


图 12 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 辐照样在 360 °C/Li + B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织成分及结构分析 (a, TEM 明场像; b、c、f, OP4 的 TEM 明场像, 圆圈区域放大的 HRTEM 像和 FFT 花样及线扫描 EDS 分析结果; d、e、g, OP5 的 TEM 明场像, 圆圈区域放大的 HRTEM 像和 FFT 花样及线扫描 EDS 分析结果)

Fig.12 Cross-sectional microstructure composition and structure analysis of oxide film corroded by Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe irradiated sheet samples in 360 °C /Li + B aqueous solution for 70 days(a, TEM brightfield image; b、c、f, TEM brightfield, enlarged HRTEM image and FFT pattern and line scan EDS analysis results of OP4; d、e、g, TEM brightfield, enlarged HRTEM image in circle area and FFT pattern and line scan EDS analysis results of OP5)

2. 4. 2 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织

图 13 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 原始样品在 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d 的氧化膜横截面显微组织 HAADF 像。据图 13 (a) 可发现在距离界面 1 μm 处有一个大裂纹, 该裂纹大致与 O/M 界面平行。在氧化膜的局部放大图中可以发现, 裂纹附近存在 3 个尺寸约为 200 nm 的第二相粒子 (OP6、OP7、OP8), 分别距离 O/M 界面约 0.93、1.34、1.53 μm。对其中 OP6~8 的成分进行具体分析, 发现该条件下生成的第二相粒子主要为 Zr(Nb,Fe)₂ 和 β-Nb。线扫描的结果显示 OP6 与 OP7 的第二相粒子区域与 Nb、Fe 富集区域重合, OP8 的区域与 Nb 元素富集区域相同。对第二相的结构进行分析发现, 第二相边缘模糊, 因此第二相均已氧化为非晶。

图 15 为 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 辐照样在 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d 的氧化膜显微组织及结构分析图, 从该图中可以看出氧化膜的厚度约为 4.51 μm, 等轴晶厚度约

为 0.20 μm, 柱状晶厚度约为 4.31 μm, 柱状晶厚度约占氧化膜厚度的 96%。据图 15 (a) 可知, 在氧化膜中间到 O/M 界面区域出现一条大裂纹, 且靠近 O/M 界面发现一些微裂纹, 裂纹大多平行于 O/M 界面。第二相主要由 Zr、Fe、Nb 组成, 对图中标注的氧化膜中两个第二相 OP6 和 OP7 进行重点分析, 其中 OP6 距离外表面约为 2.5 μm, OP7 位于 O/M 界面, 这两个第二相的辐照损伤剂量都为 0 dpa。

对 OP6 以及 OP7 的结构进行分析发现, OP6 第二相边界模糊, Fe 和 Nb 基本重合, 发生了向基体的扩散, 第二相氧化为非晶。根据 OP7 的线扫描 EDS 结果, OP7 的第二相内 Nb 元素富集, 第二相轮廓清晰, 未发生元素扩散现象, 经分析为 β-Nb 第二相。

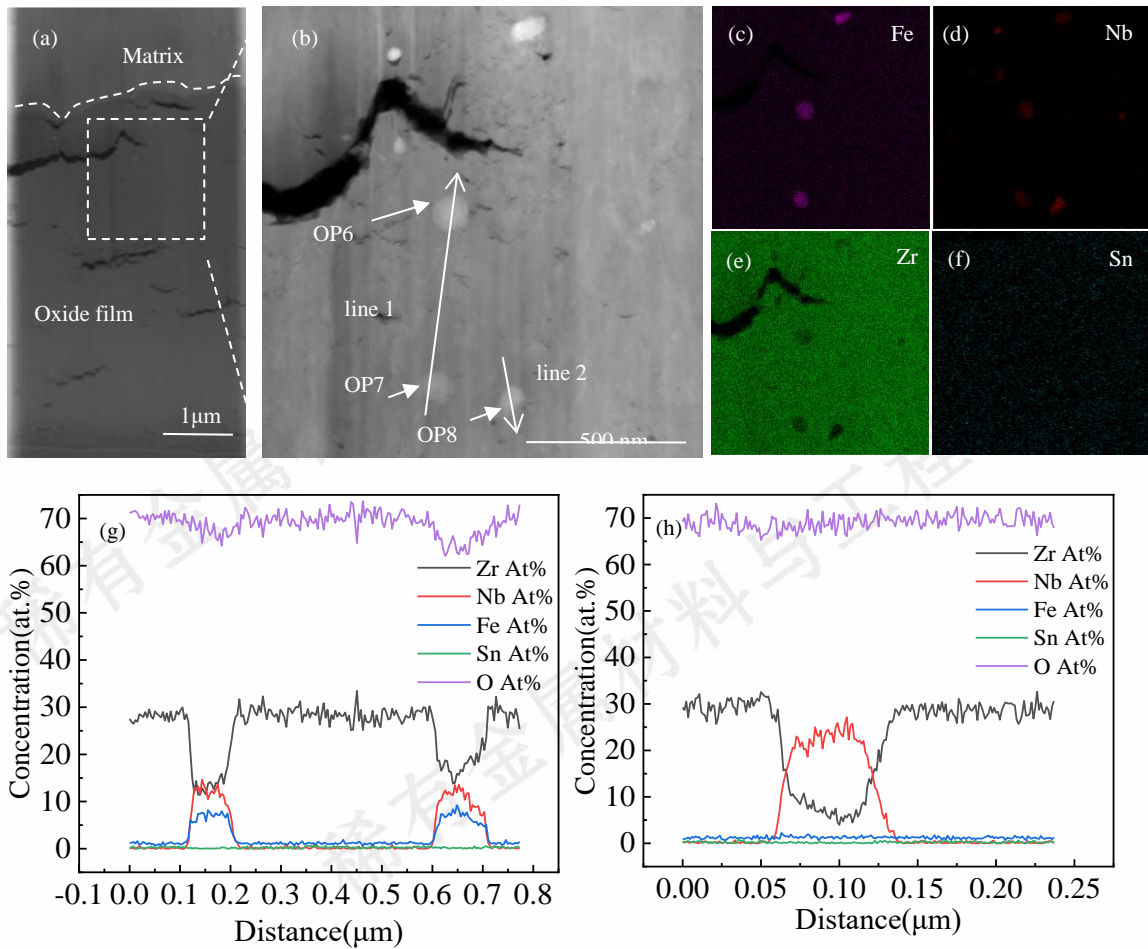


图 13 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 原始样品在 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d 的氧化膜显微组织及元素分布图(a~b, 局部氧化膜横截面显微组织 HAADF 像及放大图; c~g, 图 b 对应面扫描图; g~h, 图 b 中 line 1 和 line 2 对应的线扫描结果)

Fig.13 Microstructure and elemental distribution of oxide film in the original Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe plate sample corroded at 400 °C/steam for 70 days(a~b, HAADF image and enlarged image of local oxide film cross-sectional microstructure; c~g, the corresponding surface scan of Figure B; g~h, line scan results corresponding to line 1 and line 2 in figure b)

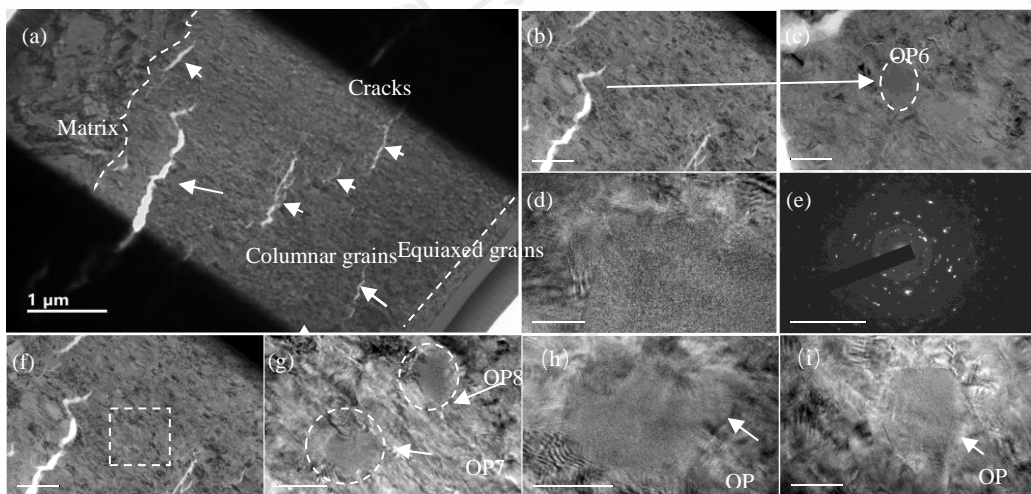


图 14 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 原始样品在 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d 的氧化膜显微组织及结构分析图 (a, 氧化膜横截面显微组织 TEM 明场像; b~c, OP6 的 TEM 明场像; d~e, OP6 的 HRTEM 像及其 SAED 花样; f, 氧化膜横截面的局部放大像; g, OP7 和 OP8 的 TEM 明场像; h~i, OP7 以及 OP8 的 HRTEM 像)

Fig.14 Microstructure and structure analysis of oxide film of Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe plate sample in its original state corroded at 400 °C/steam for

70 days(a, TEM brightfield image of oxide film cross-sectional microstructure; b~c, TEM brightfield image of SPP1; d~e, HRTEM image of OP6 and its SAED pattern; f, local magnification of the cross-section of the oxide film; TEM brightfield images of g, OP7 and OP8; h~i, OP7 and OP8 HRTEM images)

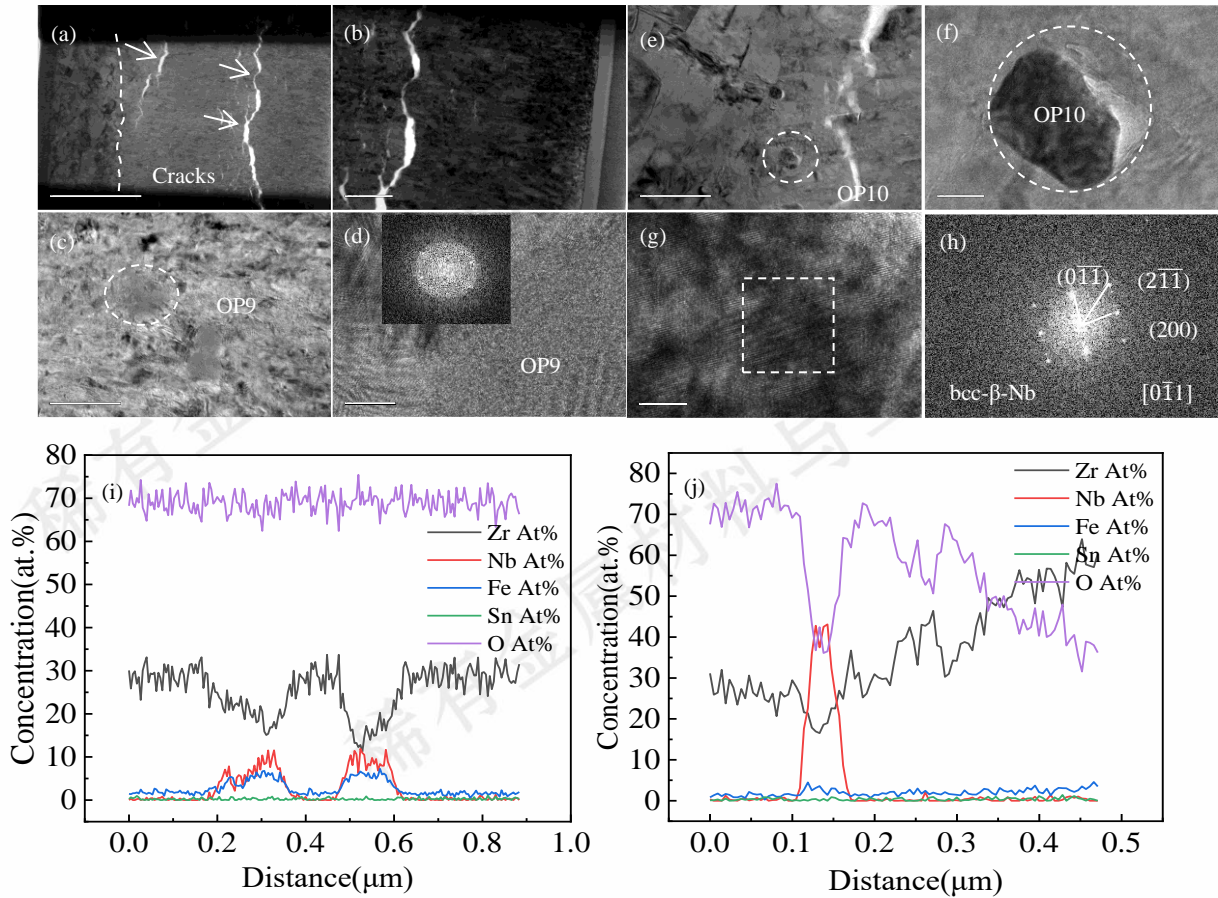


图 15 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 辐照样品在 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d 的氧化膜显微组织及结构分析图 (a~b, 氧化膜横截面的 TEM 明场像以及局部放大像; c~d, OP9 的 TEM 明场像、HRTEM 像以及 FFT 花样; e~f, OP10 的 TEM 明场像以及局部放大像; g~h, OP10 的 HRTEM 像以及 FFT 花样; i~j, OP9 以及 OP10 的线扫描分析)

Fig.15 Microstructure and structure analysis of oxide film of irradiated Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe plate samples corroded at 400 °C/steam for 70 days(a~b, TEM brightfield image of oxide film cross-section and local magnified image; c~d, TEM brightfield image, HRTEM image and FFT pattern of OP9; e~f, TEM brightfield image of OP10 and local magnified image; g~h, HRTEM image of OP10 and FFT pattern; i~j, line scan analysis of OP9 and OP10)

3 分析与讨论

3.1 Ar⁺辐照对 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金显微组织的影响

在 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金中,第二相的成分主要为 Zr(Nb,Fe)₂ 以及 β-Nb 第二相,在经过 5 dpa 的 Ar⁺辐照后,辐照剂量为 1.14 dpa 的 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相完全非晶化(图 5(c1)),而辐照剂量为 4.93 dpa 的 β-Nb 第二相仍然保持着晶体结构(图 5(b1))。目前,研究者们对于该现象的解释为:入射离子具有足够的能量和质量,轰击错的晶格原子使得其晶格原子之间发生弹性碰撞,产生大量规模外的级联损伤和缺陷,从而形成无序区并产生空位和间隙原子等点缺陷^[15]。同时,辐照态的 Zr-

1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在 360 °C/Li+B 水溶液中腐蚀 70 d 后,在距离氧化膜外表面 1.40 μm (辐照剂量损伤为 0.01 dpa) 的 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相也完全非晶化,且从该第二相的线扫描分析(图 9(h))可知,非晶化由辐照导致。有学者对 Zr-4 合金中的 Zr(Fe,Cr)₂ 进行 Ne 离子原位辐照研究,发现当辐照剂量达到 2.7 dpa 时,Zr(Fe,Cr)₂ 第二相开始发生非晶化^[16,17,19],而在相同温度下使用 2 MeV 质子辐照至 7 dpa 时,Zr(Fe,Cr)₂ 相仍保持晶态,这说明重离子拥有更高的辐照非晶化效率;Yan 等^[20]的研究结果表明在 Ar⁺辐照条件下,当辐照温度约为 100 K 时,Zr(Fe,Cr)₂ 第二相非晶化的损伤剂量约为 1 dpa,与高温辐照相比,在 770 K 辐照剂量为 11 dpa 的情况下它们仍然保持结晶,这证实辐照缺陷的积累与温度有关,

低温辐照下，缺陷更容易累计到临界值进而导致第二相结构转变；同时有学者指出^[21]，在氧化膜与基体界面处存在氧有序排列的 h-ZrO 结构，该结构在高 dpa 的离子辐照作用下，有序性发生破坏变为无序；此外，Zr(Nb,Fe)₂ 以及 Zr(Cr,Fe)₂ 等富 Fe 第二相由于间隙 Fe 有序而形成的超晶格结构在辐照后易非晶化^[22-24]。因此，结合以上研究，分析 Zr(Nb,Fe)₂ 产生非晶化的原因可能是由于其超晶格结构所引起的辐照非晶化。本实验是在 360 °C/Ar⁺辐照下进行，由表 1 发现第二相未辐照与辐照非晶化程度相差不大，这可能是因为高温以及 Ar 离子质量数不够大使得第二相受到辐照非晶化转变的影响较小，有关于辐照非晶化对于合金耐腐蚀性能的影响还需要进一步研究。

在腐蚀过程中，可以发现第二相的成分发生了变化，

表 1 腐蚀 70 d 样品的氧化膜显微组织和第二相氧化行为

Table 1 Oxide film microstructure and second-phase oxidation behavior of samples for 70 days of corrosion

sample	Oxide film thickness / μm	Proportion of columnar crystals /%	The second phase serial number	distance from the outer surface / μm (dosage /dpa)	Second phase	Second-phase oxidation behavior	Elemental diffusion
ZIRLO 360 °C/Li+B in water	1.67	84	OP1	0.83	Zr (Nb, Fe) ₂	Oxidation to amorphous	Fe and Nb diffuse to the matrix
			OP2	0.56	β -Nb	Oxidation to amorphous	/
			OP3	0.35	β -Nb	The central region is oxidized to amorphous, marginal t-NbO ₂	/
			OP4	0.37(2.63)	β -Nb	Oxidation to amorphous	Nb spreads
			OP5	1.40(0.01)	Zr (Nb, Fe) ₂	Unoxidized, amorphous	Fe and Nb have no obvious diffusion
ZIRLO 400 °C /steam	4.86	95	OP6	3.52	Zr (Nb, Fe) ₂	Oxidation to amorphous	Fe and Nb basically coincide
			OP7	3.33	Zr (Nb, Fe) ₂	Oxidation to amorphous	Fe and Nb basically coincide
			OP8	3.93	β -Nb	Oxidation to amorphous	Nb did not spread
			OP9	2.5(0)	Zr (Nb, Fe) ₂	Oxidation to amorphous	Fe and Nb diffuse to the matrix
			OP10	4.51(0)	β -Nb	β -Nb	Nb did not spread

3. 2Ar⁺辐照对 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金耐腐蚀性能的影响

本研究发现，辐照样以及原始样品在不同腐蚀环境中，第二相均发生了非晶化现象。Tupin 等^[28]在研究 Zr 离子以及 Fe 离子辐照对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响中发现，离子辐照对于合金的耐腐蚀性能影响不大，同时发现辐照后第二相发生了非晶化以及 Fe 的富集，因此

部分第二相在非晶化的同时伴随着元素扩散，具体的元素扩散类别列于表 1 中，这也是锆合金辐照损伤讨论的重点。由表 1 可知，第二相中主要发生了 Fe、Nb 的扩散，相关文献报道了 Fe 的扩散速率比 Nb 更快的结论^[25]，而辐照损伤的第一阶段为第二相中损失扩散速率更快的元素，即 Fe 元素^[26]。同时，锆合金中的第二相在阻碍氧化界面推进以及稳定基体与氧化膜界面之间的结合发挥着重要作用，进而提高合金的耐腐蚀性能。第二相的非晶化转变通常是 Fe 等元素向第二相外扩散，辐照损伤以及成分变化会破坏第二相的稳定性，进而进一步导致其溶解。有研究表明^[27]，在第二相溶解以及非晶化的区域，会促进空位的形成、位错的增加进而引起辐照硬化以及合金耐腐蚀性能下降。

根据 3.1 节的论述，第二相的非晶化以及元素富集虽然对合金的耐腐蚀性能有一定影响，但它并不是主要的影响因素。Ar⁺辐照对 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能的影响需综合氧化膜内缺陷、微裂纹分布等因素来进行讨论。

表 2 对在 2 种腐蚀环境中原始样品以及辐照样在 300 d 内氧化膜的厚度进行了统计。数据显示：在 360 °C/Li+B 溶液中，辐照对合金耐腐蚀性能影响不大，而在 400 °C/蒸汽中，辐照对合金的腐蚀过程有一定的延

缓作用。Motta 等^[29]的研究说明辐照会加速合金的腐蚀进程，但 Markelov 等^[30]在研究堆内辐照后 Zr-Nb 系锆合金的耐腐蚀性能时发现，部分含 Nb 量高的锆合金因辐照形成纳米级含 Nb 析出相，该析出相阻碍了氧化层的推进，因而减缓了合金的腐蚀。本研究中，离子辐照损伤区域为 0~1.5 μm，辐照深度较浅，而实际锆合金在堆内服役过程中通常腐蚀与辐照同时进行，因此本研究实验结果仅能表示腐蚀前期辐照对于 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能的影响。由表 1 可知，腐蚀 70 d 后，辐照后的氧化膜中等轴晶的占比相对更少，普遍认为^[12,28]锆合金

的腐蚀机理为辐照造成的缺陷、等轴晶、柱状晶的演化过程，进而对合金耐腐蚀性能产生影响。由于辐照合金等轴晶占比较少，但微裂纹主要分布在等轴晶中，因而微裂纹相对较少，该形貌在图 10、图 12 以及图 14、图 15 中也已经被证实。对比原始样品以及辐照样品腐蚀 70 d 后的形貌发现，辐照样品更致密，氧化膜内裂纹相较于原始样品更少，这可能是辐照过程导致的应力弛豫作用，导致缺陷减少，进而使得氧化膜内氧扩散的减缓导致腐蚀进程减慢。

表 2 腐蚀 300d 内 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金在不同腐蚀介质中未辐照态以及辐照态的氧化膜厚度

Table 2 Oxide film thickness of Zr-Sn-Nb alloy in unirradiated and irradiated states in different corrosive media within 300 days of corrosion

Experimental conditions		Oxide film thickness (μm) of different corrosion time (d)		
		70	190	300
360 °C/18.6 MPa/Li+B	unirradiated	2.38	4.66	7.58
	irradiated	2.21	4.78	7.46
400 °C/10.3 MPa/ steam	unirradiated	5.17	13.64	21.11
	irradiated	4.60	12.13	20.79

对 400 °C/蒸汽下腐蚀 70 d 的原始样品进行 TEM 分析时发现(图 13(b))，在第二相附近存在大裂纹。Annand 等^[31]表明 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相粒子附近出现裂纹，主要是因为其 Fe 的不完全氧化，导致 SPPs 的膨胀小于 Zr，所以上部会留下小的空隙或裂纹；林保全等^[32]在研究锆合金中 β-Nb 第二相氧化对氧化膜内应力场的作用时发现，Nb₂O₅ 与氧化膜交界处存在阶梯状应力应变场。这些研究佐证了 Nb、Fe 等元素的氧化会导致应力集中，进而使得第二相的周围存在裂纹，而裂纹的产生又促进了腐蚀介质与基体发生作用，进一步加速了腐蚀速率。因此，即使在辐照样品的第二相出现了 Fe 和 Nb 向基体的扩散现象，但第二相周围裂纹产生造成的腐蚀加剧仍占主导作用，这也是原始样品耐腐蚀性能低于辐照态样品的原因。

4 结论

1) Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe 合金中存在 Zr(Nb,Fe)₂ 和 β-Nb 第二相；辐照会导致第二相非晶化，且 hcp-Zr(Fe,Nb)₂ 第二相比于 bcc-β-Nb 第二相非晶化阈值更低。

2) 在 300 d 的腐蚀时间内：360 °C/Li+B 水溶液中，辐照对合金的耐腐蚀性能影响不大；在 400 °C/蒸汽中，辐照对合金的腐蚀有一定的延缓作用。

3) 锆合金氧化膜的形貌主要为柱状晶和等轴晶，在 O/M 界面处由于界面应力的存在往往存在大的横向裂纹，研究发现辐照合金的氧化膜中裂纹相较于未辐照裂纹少。

4) 辐照过程中第二相非晶化的同时伴随着元素扩散

现象；第二相氧化与氧化膜晶格失配会使得两者相交的界面处产生由第二相顶部向两侧扩展的裂纹，进而加快合金的腐蚀。

参考文献

- [1] Steinbrück, M. *Oxidation of Metals*[J],2008,70:317-329.
- [2] Peng, D. Q., Bai, X. D., Zhou, Q. G. et al. *Vacuum*[J], 2004,75(2):121-131.
- [3] Zhao Wenjin(赵文金),Zhou Bangxin(周邦新),Miao Zhi(苗志) et al. *Atomic Energy Science and Technology*[J],2005(S1),3-2+4-9.
- [4] Wataru Tasaki, Fumiya Okabe, Yosuke Sato et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2023,876: 145-121.
- [5] Shaik, A., Topping, M., Nordin, H. et al. *Corrosion Science*[J],2024,234:112-122.
- [6] Xu Jian(徐健), Bai Xinde(白新德), Fan Yudian(范毓殿) et al. *Journal of Tsinghua University(Science and Technology)*[J], 1998,06(06):80-82.
- [7] Choi, S. I., & Kim, J. H. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2013,45(3): 385-392.
- [8] Harte, A., Topping, M., Frankel, P. et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 487: 30-42.
- [9] Sawabe, T., Sonoda, T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 567: 153809.
- [10] Gu Zhiyuan(顾志远),Wu Yue(吴悦),Lin Xiaodong(林晓冬) et al, *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(06): 1642-1653.

- [11] Abromeit, C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 216: 78-96.
- [12] Quan Qiwei(全琪炜), Liu Xiangbing(刘向兵), Xu Chaoliang(徐超亮) et al. *Materials Reports* [J], 2022, 36(S1): 375-380.
- [13] Lynch, K., Koç, Ö., Greaves, G. et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 596: 155081.
- [14] Hu, J., Garner, A., Frankel, P. et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 173: 313-326.
- [15] Long, F., Balogh, L., Brown, D. W. et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 102: 352-363.
- [16] Xu Shitong(徐诗彤), Yao Meiyi(姚美意), Bai Yong(白勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(05): 1746-1758.
- [17] Yi Lisha(易丽莎), Zhang Xingwang(张兴旺), Lin Xiaodong(林晓冬) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2023, 52(04): 1328-1337.
- [18] Zu Xiaotao(祖小涛), Zhu Sha(朱莎), Wang Luming(王鲁闵) et al. *Nuclear Power Engineering*[J], 2004, (01): 50-53.
- [19] Zu Xiaotao(祖小涛), Zhang Chuanfei(张传飞), Xiang Xia(向霞) et al. *High Power Laser and Particle Beams*[J], 2003, (07): 694-696.
- [20] Yan, C., Wang, R., Wang, Y. et al. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2015, 47(3): 323-331.
- [21] Liu, J., He, G., Hu, J. et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 513: 226-231.
- [22] Burr, P. A., Murphy, S. T., Lumley, S. C. et al. *Corrosion Science*[J], 2013, 69: 1-4.
- [23] Motta, A. T., & Lemaignan, C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 195(3): 277-285.
- [24] Burr, P. A., Wenman, M. R., Gault, B. et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 320-331.
- [25] Tendler, R., & Abriata, J. P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 150(3), 251-258.
- [26] Robson, J. D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 476: 123-131.
- [27] Griffiths, M., Gilbert, R. W., Fidleris, V. et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 150(2): 159-168.
- [28] Tupin, M., Verlet, R., Colas, K. et al. *Corrosion Science*[J], 2018, 136: 28-37.
- [29] Motta, A. T., Couet, A., & Comstock, R. J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45(1): 311-343.
- [30] Markelov V; Novikov V; Shevyakov A et al. *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium*[M]. 2016
- [31] Annand, K., Nord, M., MacLaren, I. et al. *Corrosion Science*[J], 2017, 128: 213-223.
- [32] Lin Baoquan(林保全), Hu Lijuan(胡丽娟), Zhou Zhihao(周志浩) et al. *Shanghai Metals*[J], 2020, (03): 59-66.

Effect of Ar⁺ irradiation on microstructure and corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloy

Hu Lijuan^{1*}, Qiang Yuanyuan¹, Xin Yong², Zhou Mingyang², Gu Zhiyuan¹, Shi Jin¹, Xie Yaoping¹, Xu Shitong¹, Yao Meiyi¹, Zhou Bangxin¹

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

(2. National Key Laboratory of Nuclear Reactor Technology, Nuclear Power Institute of China, Chengdu ,610213)

Abstract: Irradiation can induce the formation of a large number of defects in the matrix and oxide film of zirconium alloys, thereby facilitating the migration and diffusion of O²⁻ and corrosive media and accelerating the corrosion of zirconium alloys. To investigate the influence of irradiation on Zr-Sn-Nb alloys, Ar⁺ was implanted into the alloys at an irradiation fluence of 5.1×10¹⁵ ions/cm². The original and irradiated samples were subjected to corrosion tests in an aqueous solution of 360 °C/18.6 MPa/3.5 ppm Li + 1000 ppm B (alkaline water) and in steam at 400 °C/10.3 MPa (neutral water), respectively. The microstructure was analyzed using XRD, SEM, and TEM characterization methods to study the effect of Ar⁺ irradiation on the corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloys in different corrosion environments. The results indicate that irradiation can lead to the amorphization of the second phase particles, among which the hcp-Zr (Fe,Nb)₂ second phase is more likely to form an amorphous state than the bcc-β-Nb second phase. Furthermore, the second phase undergoes amorphization at the same time as element diffusion, and during the oxidation process of the second phase it experiences lattice mismatch with the oxide film, resulting in cracks extending from the top of the second phase to its sides. Within 300 days, the damage dose of Ar ion irradiation at 5 dpa has little effect on the corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloys in the aqueous solution of 3.5 ppm Li + 1000 ppm B. In contrast, in steam at 400 °C/10.3 MPa, the stress relaxation during the irradiation process results in a reduction in defects, which subsequently slows down the oxygen diffusion within the oxide film and decelerates the corrosion process. Therefore, irradiation has a certain improving effect on the corrosion resistance of zirconium alloys.

Key words: Irradiation, Zr-Sn-Nb alloy, Corrosion resistance, Oxide film, Second phase particles

Corresponding author: Hu Lijuan, Ph. D., Research Assistant, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai, 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56335353, E-mail: lijuanhu@shu.edu.cn

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程