

Ar⁺辐照对Zr-4合金显微组织和耐腐蚀性能的影响

席金涛¹, 辛 勇², 周明扬², 徐诗彤¹, 胡丽娟¹, 谢耀平¹, 李志康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, 四川 成都 610213)

摘要: 用作核燃料包壳材料的锆合金在堆内使用过程中会受到中子的辐照, 这会影响其耐腐蚀性能。离子辐照可用于模拟中子辐照以研究辐照效应对腐蚀行为的影响。采用静电加速器在360 °C对Zr-4板进行Ar⁺辐照, 并将未辐照和5 dpa辐照样品在360 °C/18.6 MPa/3.5 μL/L Li+1000 μL/L B水溶液和400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀300 d, 使用SEM和TEM表征样品的显微组织。研究发现在未辐照样品中, Zr(Fe,Cr)₂第二相粒子为密排六方结构, Fe/Cr原子比在1.8~2.0范围内, 辐照后Zr(Fe,Cr)₂第二相发生非晶化。2种腐蚀条件下, 在合金基体辐照损伤区发生腐蚀过程中辐照样品的氧化膜厚度均小于未辐照样品, 这表明Ar⁺辐照可以在一定程度上增强Zr-4合金的耐腐蚀性能; 但当辐照损伤区完全氧化后, 随着腐蚀的进行, 辐照样品的氧化膜厚度均大于未辐照样品, 这说明辐照损伤区形成的氧化膜会促进氧化性离子的扩散, 加速Zr-4合金的腐蚀。本研究从辐照引入的缺陷影响氧化膜显微组织演化和应力累积的角度探讨了辐照影响Zr-4合金腐蚀不同阶段耐腐蚀性能差异的原因。

关键词: 锆合金; 辐照; 腐蚀; 显微组织; 氧化膜

中图法分类号: TG146.4¹⁴

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)07-1741-14

1 引言

发展清洁高效的核能是实现“碳达峰”和“碳中和”的重要举措。核燃料包壳材料的服役可靠性是保证核电站安全运行的关键。锆合金因具有热中子吸收截面小、力学性能和耐蚀性能优良、与UO₂相容性好等优点, 被广泛用作水冷核反应堆燃料包壳材料^[1-3]。锆合金在堆内服役时会受到中子辐照和高温高压水或蒸汽的腐蚀, 因此, 锆合金辐照下的耐腐蚀性能是影响核燃料元件服役寿命的主要因素之一。

辐照效应指材料受到堆内反应产生的高能粒子轰击之后产生缺陷, 引起材料微观结构演化进而使其性能发生宏观变化的效应^[4]。在中子辐照的作用下, 锆合金内会产生空位型或间隙型的α型位错环和空位型的c型位错环, 其中以α型位错环为主且在很小的辐照损伤剂量下就会产生, 而c型位错环则很难观察到^[5]。辐照还会使锆合金中的第二相发生结构和成分变化, 不同系列的锆合金中的元素种类不同, 第二相的类型也不相同。Gilbert等^[6]观察到Zr-4合金受中子辐照后, 其中的Zr(Fe,Cr)₂第二相出现了非晶化现象。Etoh等^[7]使用快中子对Zr-2和Zr-4合金进行辐照, 也在第二相中观察到类似的非晶化现象, 且检测到第二相中的Fe含量减少。

因为堆内的中子辐照实验往往具有实验周期长、成本过高、中子辐照后的样品带有放射性等缺点, 而离子辐照与中子辐照具有相似的效应, 也会导致锆合金中产生空位、位错环等缺陷以及第二相结构和成分的变化^[8]。因此, 实验中一般采用离子辐照来模拟中子辐照进行锆合金辐照影响腐蚀行为的研究^[9]。Lynch等^[10]通过对Zr-2合金进行Ar⁺辐照发现合金基体中出现了随机分布的α型位错环, 并没有发现c型位错环。另有研究发现α型和c型位错环的密度均随着辐照损伤剂量的增加而增大^[11]。Lefebvre等^[12]研究了在温度为875 K下用能量为97.5 MeV的Kr⁺离子辐照Zr-4合金时第二相粒子的演变过程, 发现在辐照损伤剂量为10 dpa时Zr-4合金观测区内所有第二相都已非晶化。Yu等^[13]在用1 keV的Kr²⁺重离子对Zr-Sn-Nb-Mo合金进行原位辐照时, 发现在较高温度下第二相发生了Fe元素的贫化, 还在部分第二相中观察到了Nb和Mo元素的贫化。Bowman等^[14]认为对于固定损伤率, 第二相非晶化的临界温度与辐照粒子的种类密切相关。另外, 第二相的非晶化也与辐照温度相关^[15]。可见, 不同辐照条件下锆合金的辐照行为可能存在差异。

为了更全面地了解锆合金的辐照行为及其对耐腐蚀

性能的影响,本研究选用水冷核反应堆中应用最久的燃料棒包壳材料 Zr-4 合金为研究对象,在 360 °C 下采用 Ar⁺进行辐照,将辐照和未辐照的样品同时在 360 °C/18.6 MPa/3.5 μL/L Li+1000 μL/L B 水溶液(模拟堆内一回路水化学环境)和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽(用于生产中检验 Zr-4 合金的耐腐蚀性能)2 种条件下进行腐蚀,通过对 Zr-4 合金的氧化膜厚度分析以及显微组织的表征,探究辐照对其显微组织演化和腐蚀行为的影响。

2 实验

本研究所用实验材料为再结晶组织的 Zr-4 合金板材样品(图 1),使用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 Ar⁺辐照实验。选择 Ar⁺辐照是因为 Ar⁺辐照更容易导致锆合金中发生第二相非晶化和元素扩散,同时还可以避免因在锆合金中引入新的合金元素而对其显微组织和耐腐蚀性能造成影响^[16]。辐照样品尺寸为 10 mm×5 mm×1.2 mm,辐照温度为 360 °C,辐照离子能量为 1.8 MeV,束流强度为 0.3 μA,辐照注量为 5.1×10^{15} ions/cm²,辐照过程中真空保持在 4.0×10^{-6} Pa。

图 2 为使用 SRIM-2008 软件模拟得到的离子辐照在合金中产生的辐照损伤剂量及浓度随深度分布曲线。从图 2 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 0.25at%。

本研究按照 ASTM G2/G2M-06 标准^[17]对 Zr-4 合金的未辐照样品和辐照样品在 360 °C/18.6 MPa/3.5 μL/L Li+1000 μL/L B 水溶液和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽 2 种腐蚀条件下开展高压釜腐蚀试验,定期取样称重,腐蚀增重数据为至少 3 个平行试样的平均值。未辐照腐蚀样品制备方法为:先利用低速金刚石切割机切取所需尺寸的样品(25 mm×20 mm×1.4 mm),然后对样品进行打磨和

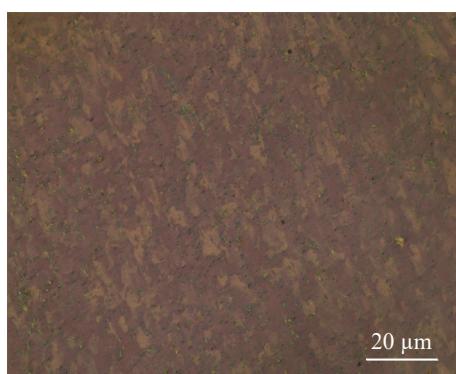


图 1 未辐照样品的金相组织

Fig.1 OM image of the unirradiated sample

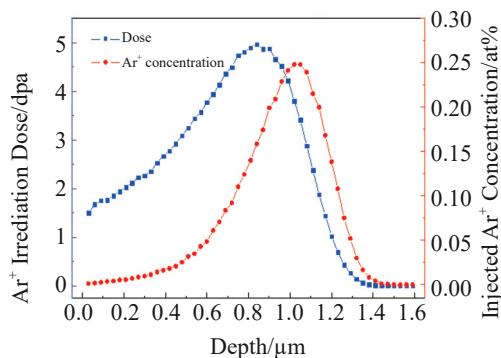


图 2 Ar⁺辐照损伤剂量与注入 Ar⁺浓度随深度的分布曲线
Fig.2 Distribution curves of Ar⁺ irradiation damage dose and injected Ar⁺ concentration with depth of Zr-4

酸洗处理(混合酸配比:45%H₂O+45%HNO₃+10%HF,体积分数),最后用去离子水冲洗、煮沸,置于烘箱内烘干。辐照样品直接用丙酮超声清洗、烘干即可。考虑到本研究所用样品尺寸较小且只辐照了一面,通过腐蚀增重难以客观评价 Zr-4 合金辐照前后的耐腐蚀性能,因此用氧化膜厚度和显微组织来研究 Ar⁺辐照对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响。

采用扫描电子显微镜(SEM, 型号 JSM-7500F 型)观察腐蚀样品的断口形貌,分析裂纹尺寸和等轴晶所占比例等,氧化膜断口样品制备方法见文献[18]。采用电解双喷方法进行未辐照 Zr-4 合金透射电子显微镜(TEM, 型号 JEM-2100CX)观察用样品的制备,双喷电解液为 5% HClO₄+95% 乙醇(体积分数),直流电压 30 V,温度-30 °C。采用配置在 SEM 中的聚焦离子束(focused ion beam, FIB, 型号 Helios 600i)对辐照样品和氧化膜横截面进行 TEM 样品的制备。用配置了 INCA 能谱仪(EDS)的场发射高分辨透射电子显微镜(JEM-2100F-HRTEM)拍摄高角环形暗场(HAADF)像,观察和分析 Zr-4 合金和氧化膜的显微组织,包括第二相的形貌、尺寸与成分,通过选区电子衍射(SAED)花样,HRTEM 像/快速傅里叶变换(FFT)确定第二相和感兴趣区域的晶体结构;利用 TEM 自带的 Digital Micrograph 软件处理和分析 TEM 数据。

3 实验结果

3.1 合金显微组织

图 3 为未辐照样品显微组织的 TEM 明场像及对应第二相的 SAED 花样。表 1 是图 3 中第二相的 EDS 元素点分析结果。可以看出,第二相主要含有 Zr、Fe 和 Cr 元素,Fe/Cr 原子比在 1.8~2.0 范围内;SAED 分析表明第二相主要为密排六方结构(hcp)的 Zr(Fe,Cr)₂(图 3a₁~3c₁)。

图 4 为辐照 5 dpa 样品中<a>型位错环的 TEM 明场

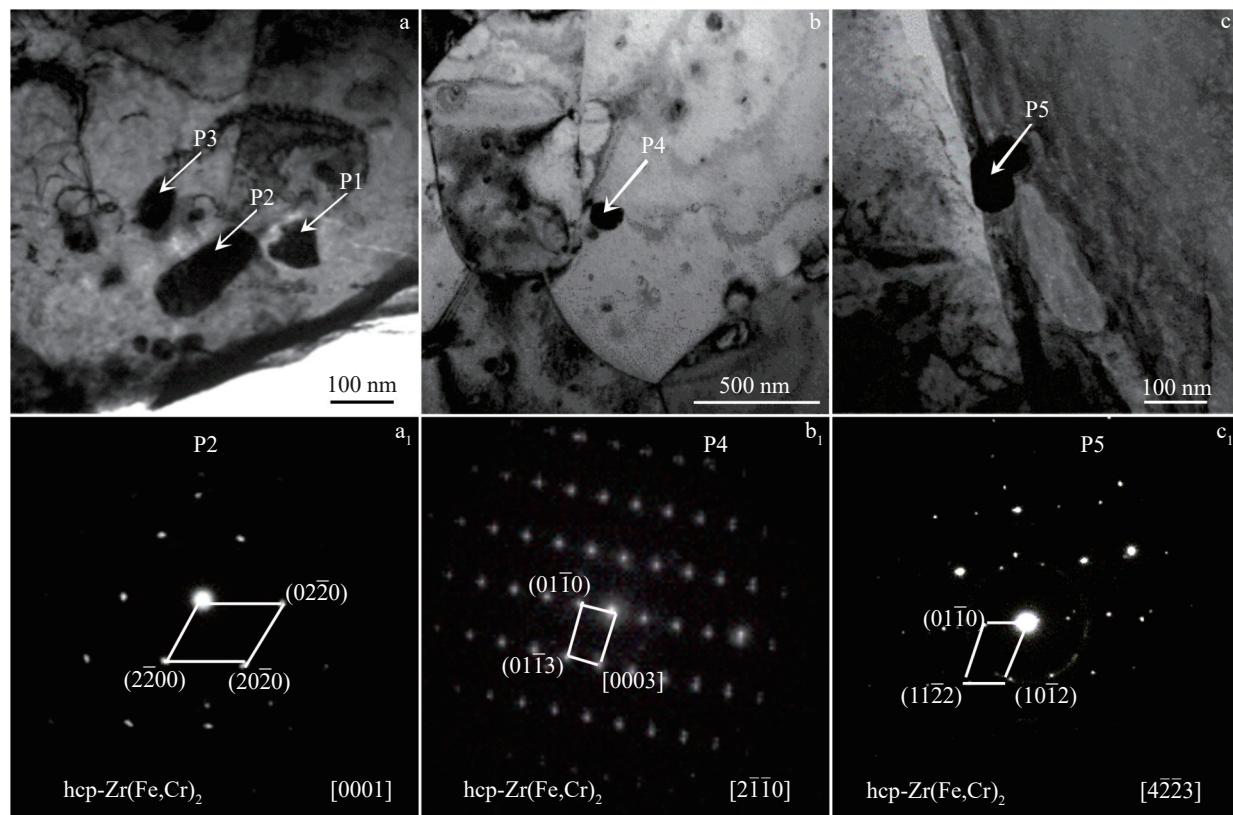


图3 未辐照样品显微组织的TEM明场像和第二相的SAED花样

Fig.3 TEM bright field images (a–c) and the corresponding SAED patterns of positions of P2 (a₁), P4 (b₁), and P5 (c₁) in Fig.3a–3c of the unirradiated sample

表1 图3a~3c中不同标记位置的EDS成分分析结果

Table 1 EDS analysis results of marked different positions in Fig.3a~3c (at%)

Position	Zr	Fe	Cr	Sn	Fe/Cr
P1	44.31	36.69	18.56	0.44	1.98
P2	47.29	34.22	18.24	0.25	1.88
P3	45.55	34.76	19.47	0.22	1.79
P4	66.94	14.11	12.49	0.46	1.13
P5	51.34	31.17	17.38	0.11	1.79

像和暗场像,实验中采用[11-20]晶带轴和 $g=[10\bar{1}1]$ 衍射条件下观察到在辐照损伤区内有大量的点状或细小圆环状的黑色衬度,采用“ $g \cdot b=0$ ”的消光准则进一步判定黑色衬度是否为 $\langle a \rangle$ 型位错环,在同样的晶带轴而衍射条件为 $g=[0002]$ 下,辐照损伤区内并未发现黑色点状或圆环状衬度,说明图中观察到的是 $\langle a \rangle$ 型位错环。部分 $\langle a \rangle$ 型位错环在图中用圆圈标出,可以看出辐照后Zr-4合金中已引入大量 $\langle a \rangle$ 型位错环,位错环密度随辐照损伤剂量的增加而增大。

图5a为辐照5 dpa样品显微组织的HAADF像。可以看出TEM样品中仅观察到3颗第二相,选择P6和P7

进行了EDS元素面扫描分析,其结果如图5c所示,第二相主要含Fe和Cr元素,与未辐照样品中分析得到的hcp-Zr(Fe,Cr)₂第二相成分相一致。此外,所有第二相轮廓清晰,结合图5d和5e可知,第二相P6未出现合金元素向外扩散的现象,而P7第二相中的Fe、Cr元素已经向基体扩散。

3.2 氧化膜显微组织

3.2.1 在360 °C/Li+B水溶液中形成的氧化膜显微组织

图6为未辐照和辐照样品在360 °C/18.6 MPa/Li+B水溶液中腐蚀70、190和300 d的氧化膜断口SEM形貌。由图6可知,随着腐蚀时间的增加,2种样品氧化膜断口中的裂纹增多,氧化膜平均厚度增大;氧化膜由柱状晶和等轴晶组成,随着腐蚀的进行柱状晶会演变为等轴晶,但柱状晶的比例与腐蚀时间并没有对应关系。

辐照样品的氧化膜厚度在腐蚀初期(70 d)小于未辐照样品,这时主要是基体辐照损伤区发生腐蚀;随着腐蚀时间的增加,两者氧化膜的平均厚度均增加且辐照的氧化膜平均厚度超过了未辐照样品。长期腐蚀试验后(300 d),辐照样品氧化膜中的裂纹数量多于未辐照样品,辐照样品的氧化膜中柱状晶的占比也比未辐照样品更高。可见,在基体辐照损伤区腐蚀过程中,辐照对Zr-4

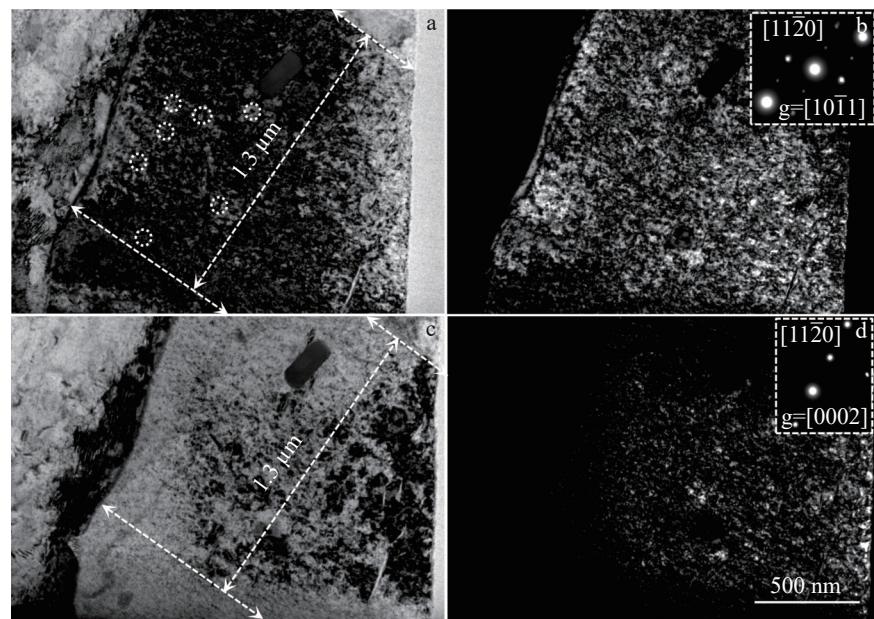


图 4 辐照 5 dpa 样品中的<math><\mathbf{a}></math>型位错环 TEM 像

Fig.4 TEM bright field (a, c) and dark field (b, d) images of <math><\mathbf{a}></math> dislocation loops in the 5 dpa irradiation sample

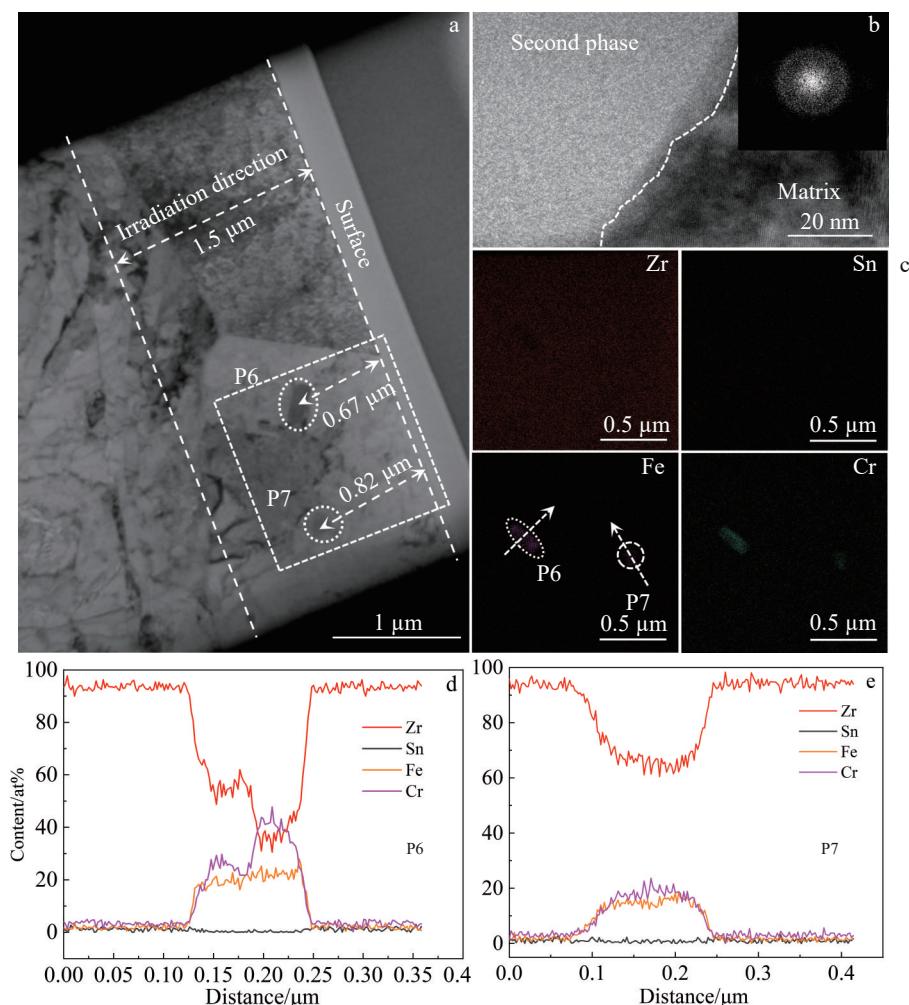


图 5 辐照 5 dpa 样品中的第二相显微组织与 EDS 成分分析

Fig.5 TEM bright field image of the 5 dpa irradiation sample (a); HRTEM image of P6 marked in Fig.5a (b); EDS element mappings of dashed box marked in Fig.5a (c); EDS element line scanning of P6 (d) and P7 (e) marked in Fig.5a

合金的腐蚀有一定的延缓作用,但随着腐蚀的进行,辐照则会加速样品后续的腐蚀。

图7为未辐照和辐照样品在360 °C/Li+B水溶液中腐蚀70 d的氧化膜横截面的TEM照片。从图7中可以看出,与SEM结果相似,未辐照样品和辐照样品的氧化膜外侧均存在等轴晶区和柱状晶区,未辐照样品氧化膜的等轴晶细小,存在较多微孔隙,而柱状晶较细长,存在许多平行于O/M界面的横向较大裂纹,而辐照样品的等轴晶区更窄且氧化膜柱状晶区内横向微裂纹远小于未辐照样品。由于70 d的腐蚀主要发生在辐照损伤区内,因此上述结果进一步表明辐照能减少辐照损伤区内氧化膜中的微孔隙和裂纹,减缓了氧化膜中的应力累积,进而辐照损伤区内一定程度上降低了Zr-4合金的腐蚀速率。

图8和图9分别为未辐照样品在腐蚀70 d时氧化膜截面的HAADF像及第二相元素面分布和HRTEM像及FFT分析结果。未辐照样品的氧化膜中裂纹大多平行于氧化膜/基体(O/M)界面,且大裂纹主要分布在氧化膜“凹陷”(氧化膜厚度薄)处,应该是与FIB制样过程中应力释放导致的缺陷扩展有关。此外,在距离O/M界面约0.67 μm处出现大量小裂纹,并且密集分布在氧化膜中间到外侧区域,可能是柱状晶在向等轴晶转变时应力弛豫

造成的(图8a)。第二相OP1和OP2分别距离O/M界面0.59和0.86 μm(距外表面分别为0.78和0.51 μm),OP1主要富含Zr、Fe、Cr元素,OP2则主要富含Zr和Cr元素(图8b)。

从未辐照样品腐蚀70 d的氧化膜中第二相的HRTEM像及FFT分析结果(图9)可以发现,OP1第二相边界模糊,在第二相边缘A区域处标定出单斜结构(m)的 ZrO_2 ,此外,在第二相中间B区域FFT斑点不清晰,这表明该区域晶化程度低,说明OP1已经基本被氧化(图9a)。OP2第二相边界模糊,对第二相边缘C区域和中心D区域进行标定,发现A区域为立方结构(c)的 Fe_2O_3 ,这表明第二相内Fe元素发生了扩散并且在第二相/ ZrO_2 边界处发生了氧化;D区域氧化成非晶氧化物,表明OP2已经基本被氧化(图9b)。OP3第二相的边缘区域(E,F)和中间区域(G),分别标定出m- ZrO_2 、c- Fe_2O_3 和hcp-的 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$,表明OP3还没有被完全氧化(图9c₁~9c₄)。

从辐照样品腐蚀70 d的氧化膜HAADF像及不同区域的第二相EDS元素面分布和线扫描结果(图10)中可发现第二相主要由Zr、Fe、Cr组成,对图中标注的氧化膜中4个第二相OP4、OP5、OP6和OP7进行重点分析,4个第二相距离外表面分别为0.05、0.36、0.46和0.92 μm,对应的辐照损伤剂量分别为1.49、2.53、2.95和4.70 dpa。

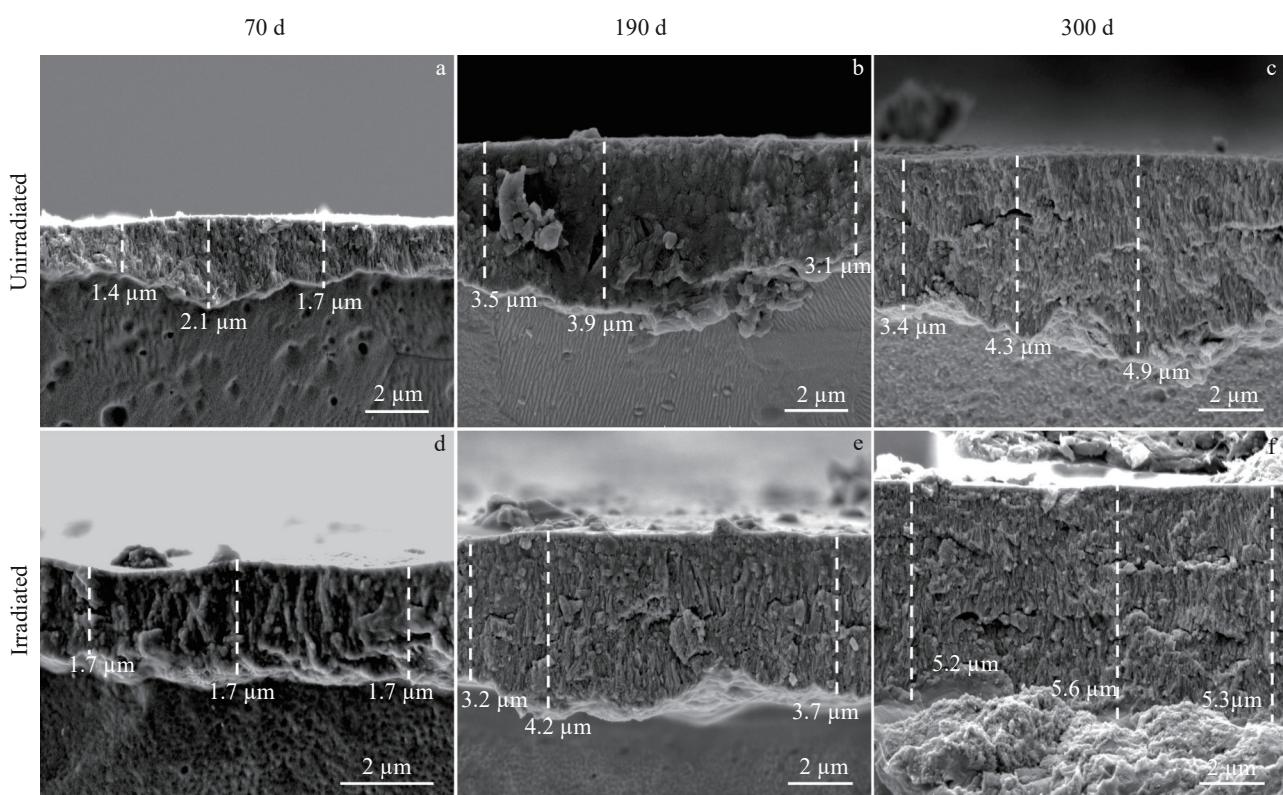


图6 辐照样品和未辐照样品在360 °C/Li+B水溶液中腐蚀不同时间形成的氧化膜SEM断口形貌

Fig.6 SEM fracture morphologies of the oxide film on the unirradiated and irradiated samples exposed in 360 °C/Li+B aqueous solution for different corrosion time

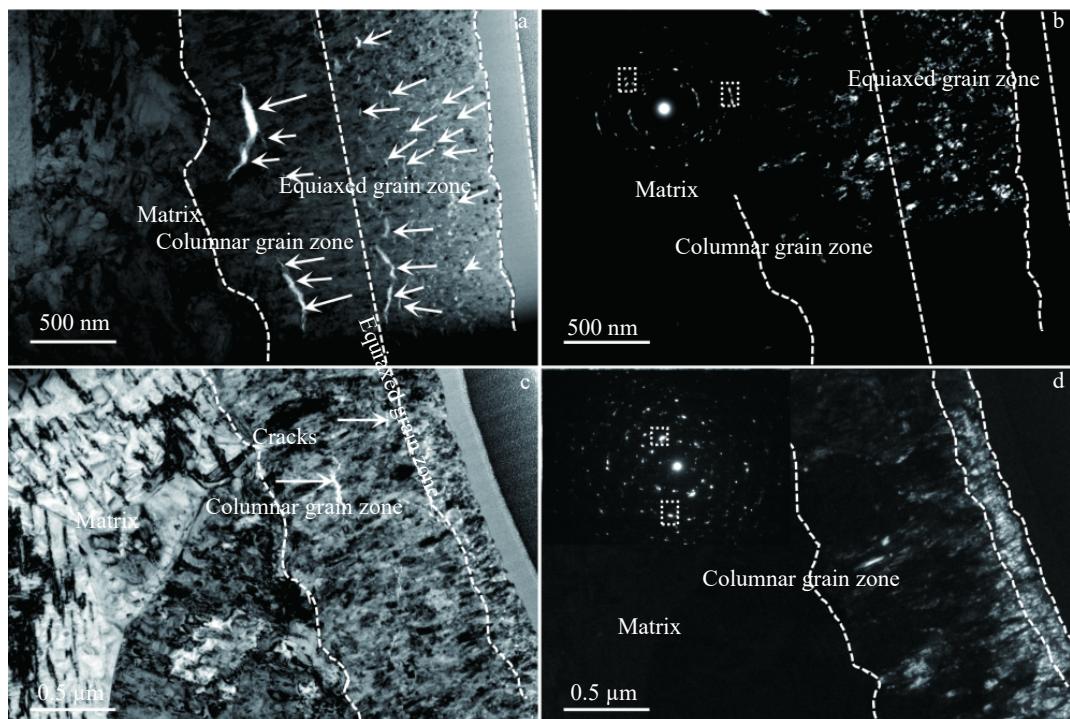


图 7 未辐照和辐照样品在 360 °C/Li+B 水溶液中腐蚀 70 d 的氧化膜截面 TEM 照片

Fig.7 TEM bright field (a, c) and dark field (b, d) images of the unirradiated (a-b) and irradiated (c-d) samples in 360 °C/Li+B aqueous solution after corrosion for 70 d

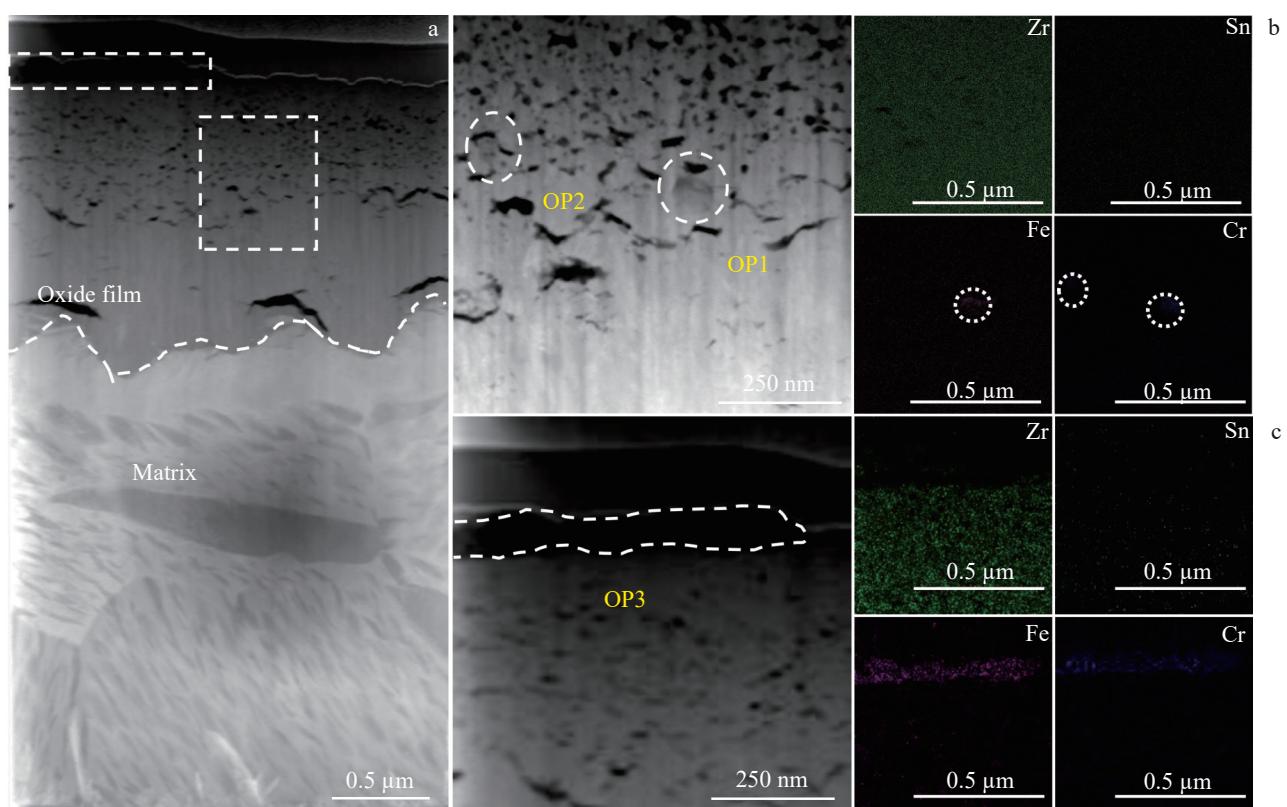


图 8 未辐照样品在 360 °C/Li+B 水溶液中腐蚀 70 d 后的氧化膜 HAADF 像与不同区域的第二相 EDS 元素面分布

Fig.8 HAADF image (a) and SEM images coupled with EDS element mappings (b-c) of cross section of oxide film in different regions of the unirradiated sample in 360 °C/Li+B aqueous solution after corrosion for 70 d

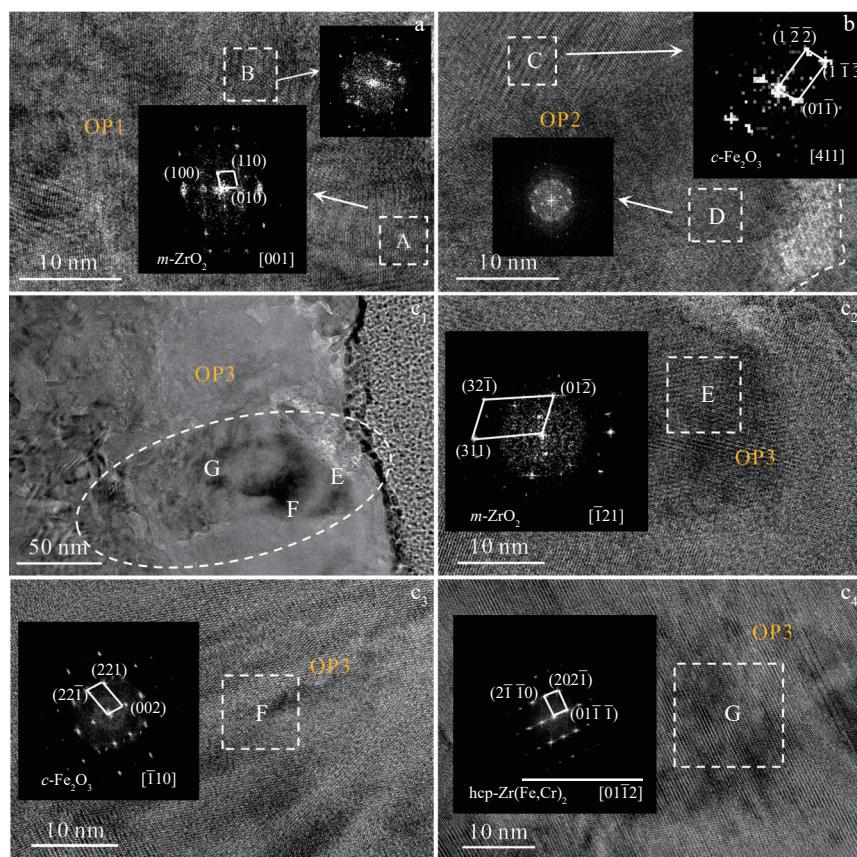


图9 未辐照样品在360 °C/Li+B水溶液中腐蚀70 d的氧化膜中3个第二相的HRTEM像及FFT分析结果

Fig.9 HRTEM images and FFT analyses of the three kinds of SPPs in the oxide film of the unirradiated sample in 360 °C/Li+B aqueous solution after corrosion for 70 d : (a) OP1, (b) OP2, and (c₁–c₄) OP3

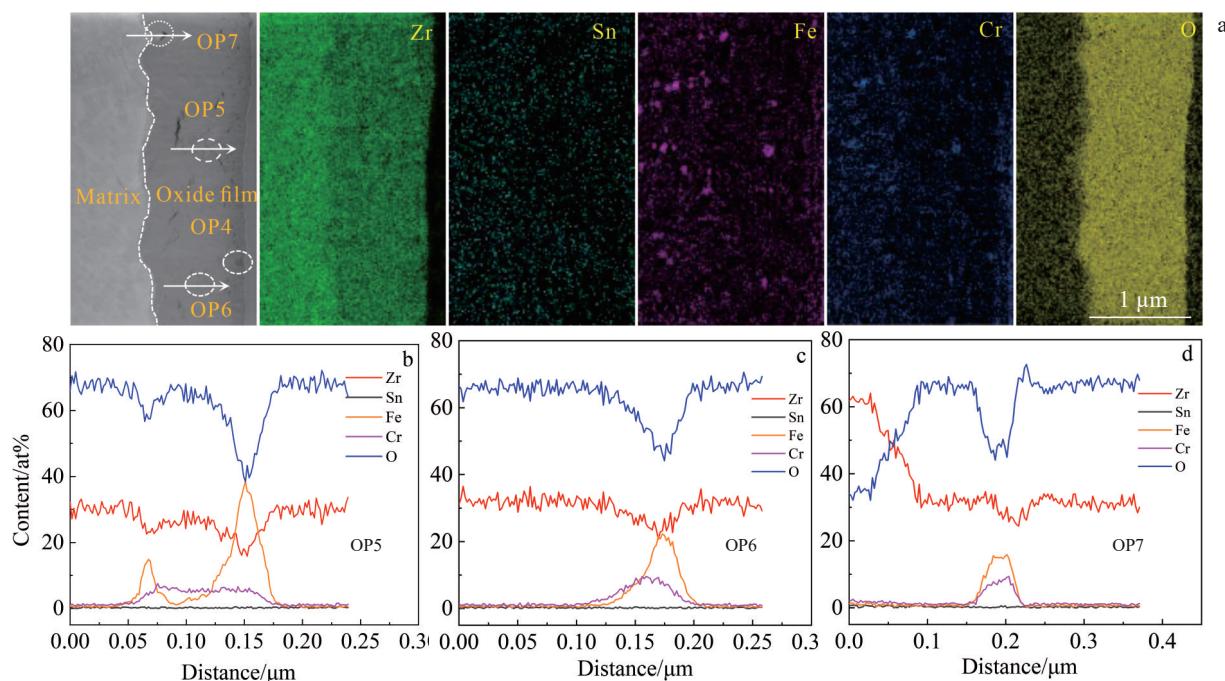


图10 辐照样品在360 °C/Li+B水溶液中腐蚀70 d的氧化膜HAADF像及不同区域的第二相EDS元素面分布和线分布

Fig.10 HAADF image and EDS element mappings of the cross section of oxide film (a) and EDS element line scanning of different regions (b–d) of the irradiated sample in 360°C/Li+B aqueous solution after corrosion for 70 d

结合第二相的 HRTEM 像及 FFT 分析(图 11)发现, OP4 第二相边界模糊, Fe 已经基本从第二相中扩散出去, Fe 和 Cr 分布不重合, 第二相中的 Zr 已经被氧化为 m-ZrO₂, Fe 聚集区域被氧化为 c-Fe₂O₃(图 11a₁~11a₅)。OP5 第二相内大部分区域 Fe、Cr 元素已扩散至周围 ZrO₂ 基体中, 仅在最右侧区域局部富集, OP5 大部分区域已经被氧化为 m-ZrO₂, 而 Fe 富集的局部区域被氧化成 c-Fe₂O₃(图 11b₁~11b₄)。OP6 第二相内 Fe、Cr 元素富集区域基本重合, Fe、Cr 元素出现向基体扩散的现象, OP6 仍然保持了晶态结构, 经测量晶面间距并对照 PDF 卡片判断其可能为 c-Fe₂O₃(图 11c₁~11c₄)。OP7 第二相内 Fe、Cr 元素富集区域基本重合, 存在部分扩散现象, OP7 仍然保持了晶态结构, 经标定为 hcp-Zr(Fe,Cr)₂, 基体已经氧化为 m-ZrO₂(图 11d₁~11d₄)。可见, 在 Zr 基体发生氧化的同时, Zr(Fe,Cr)₂ 第二相先被嵌入氧化膜中再发生氧化, 其中的 Zr 和 Fe 分别氧化成了相应的氧化物, 且发生了 Fe 的扩散。

3.2.2 在 400 °C/10.3 MPa 蒸汽中形成的氧化膜显微组织

图 12 为未辐照和辐照样品在 400 °C/蒸汽中腐蚀 70 d、

190 和 300 d 的氧化膜断口 SEM 形貌。发现随着腐蚀时间的增加, 所有样品氧化膜断口中的裂纹增多, 氧化膜平均厚度增大; 氧化膜由柱状晶和等轴晶组成, 柱状晶会演变为等轴晶, 但柱状晶的比例与腐蚀时间并没有对应关系, 即柱状晶比例的高低并不能直接反映锆合金耐腐蚀性能的好坏。腐蚀 190 和 300 d 时辐照样品相比于未辐照样品氧化膜比较平整, 氧化膜断口中的裂纹更多, 氧化膜平均厚度更大(图 12b、12c 和图 12d、12f)。对比发现辐照样品与未辐照样品的氧化膜断口形貌差异与上述 360 °C 水环境中一致。

图 13 和图 14 分别为未辐照样品在 400 °C 蒸汽中腐蚀 70 d 形成的氧化膜横截面显微组织 HAADF 像及第二相 EDS 元素面扫描及线扫描。氧化膜的平均厚度约为 3.5 μm, 在氧化膜中间到 O/M 界面区域出现孔隙与裂纹, 裂纹大多平行于 O/M 界面(图 13a), 裂纹的出现应该是与 FIB 制样过程中应力释放导致的缺陷扩展有关。第二相主要由 Zr、Fe、Cr 组成, 对图中标注的氧化膜中 2 个第二相 OP8 和 OP9 进行重点分析, 其中 OP8 和 OP9 距离 O/M 界面分别约为 2.5 和 1.2 μm(距离

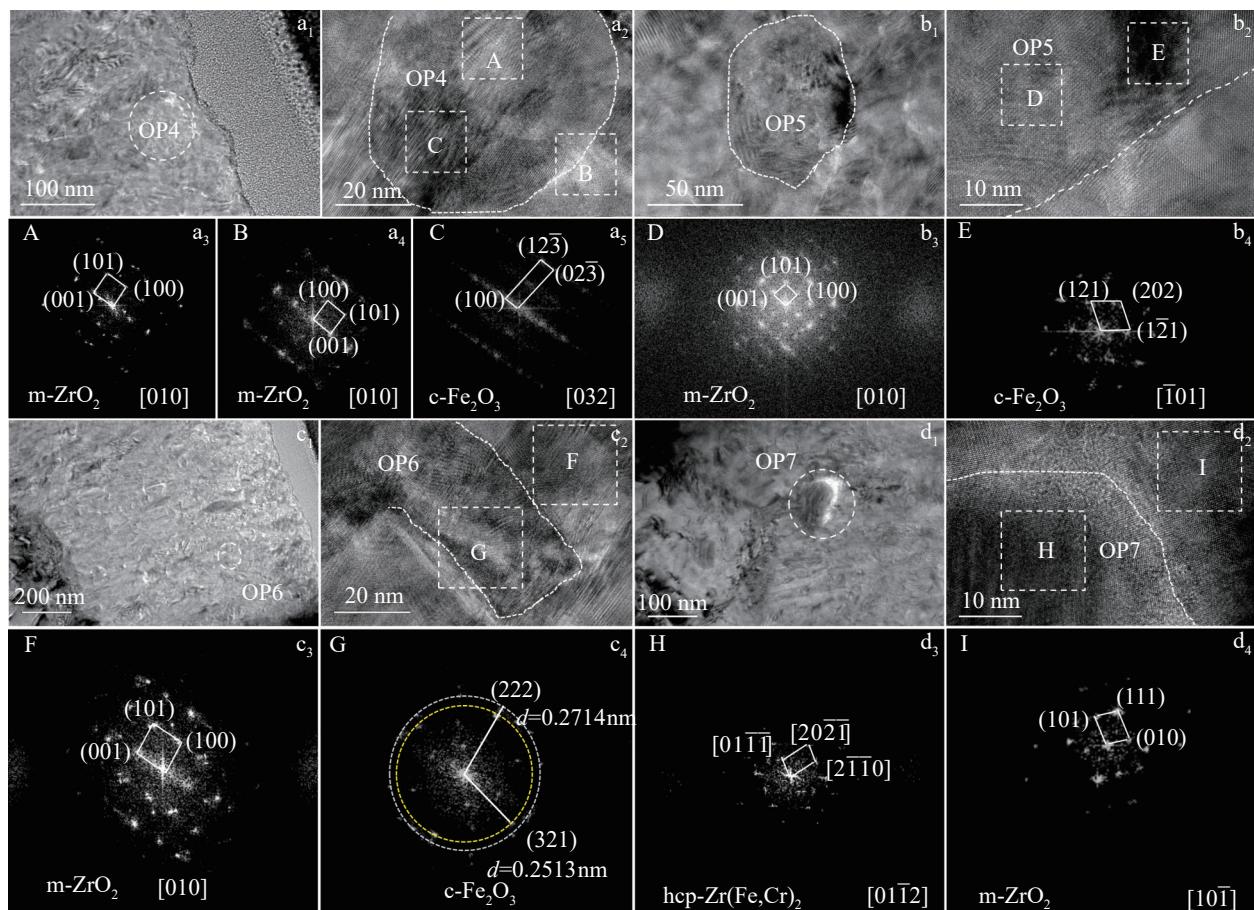


图 11 辐照样品在 360 °C/Li+B 水溶液中腐蚀 70 d 后的氧化膜中第二相的 HRTEM 像及 FFT 分析

Fig.11 HAADF images and FFT analyses of four kinds of SPPs in the oxide film of the irradiated sample in 360 °C/Li+B aqueous solution after corrosion for 70 d: (a₁~a₅) OP4, (b₁~b₄) OP5, (c₁~c₄) OP6, and (d₁~d₄) OP7

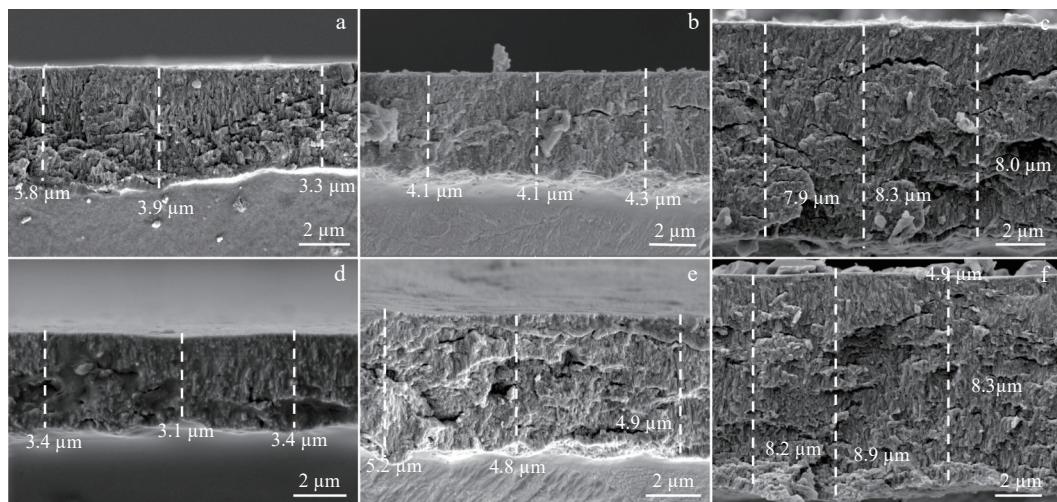


图12 辐照样品和未辐照样品在400 °C蒸汽中形成的氧化膜SEM断口形貌

Fig.12 SEM fracture morphologies of the oxide film of unirradiated (a–c) and irradiated (d–f) samples exposed in 400 °C steam for different time: (a, d) 70 d, (b, e) 190 d, and (c, f) 300 d

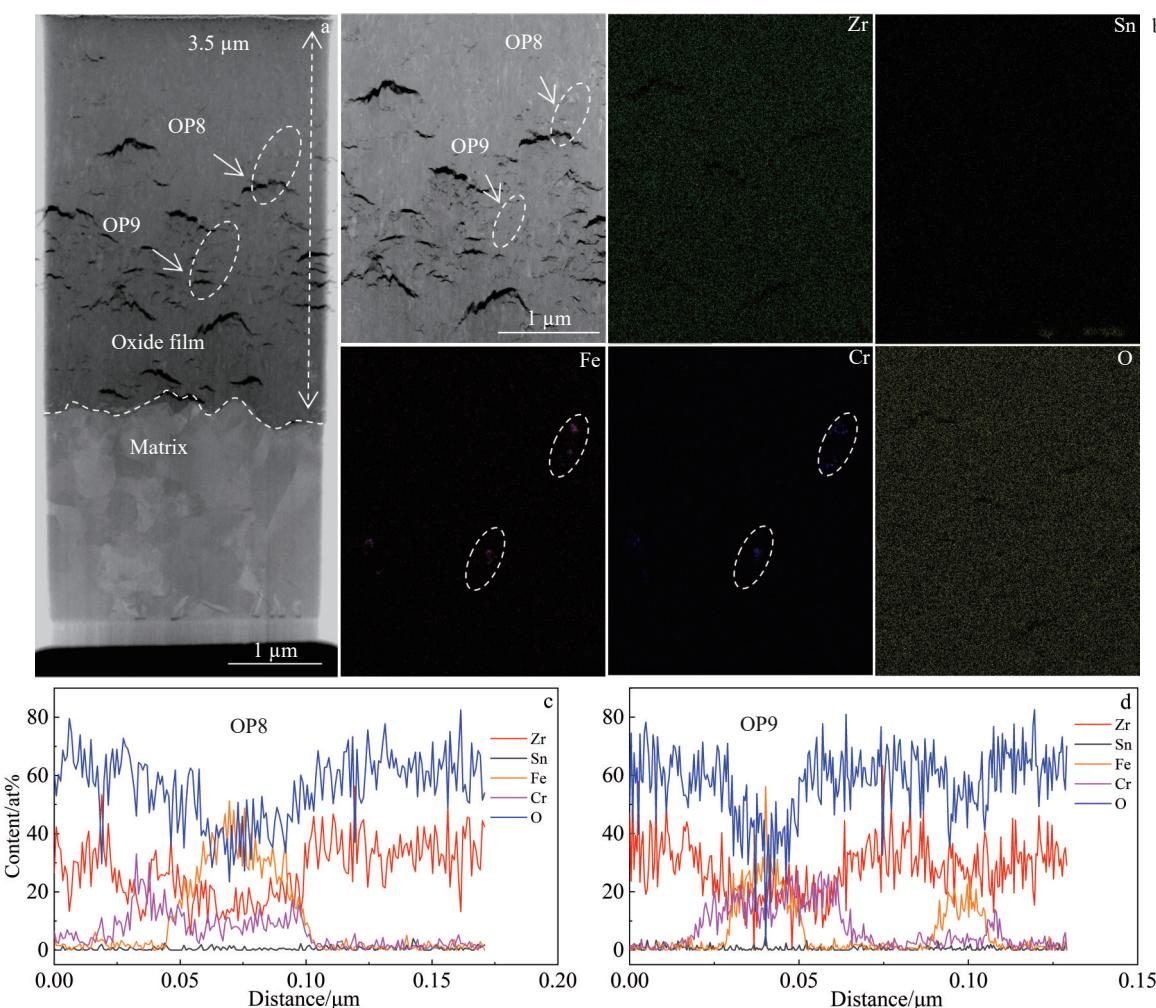


图13 未辐照样品在400 °C蒸汽中腐蚀70 d形成的氧化膜横截面HAADF像及第二相EDS元素面扫描和线扫描

Fig.13 HAADF image (a), EDS element mappings of zones OP8, OP9 marked in Fig.13a (b), and EDS element line scanning of zones OP8 (c), OP9 (d) marked in Fig.13a of the cross section of oxide film formed on the unirradiated sample after corrosion in 400 °C steam for 70 d

外表面分别约为 1.0 和 2.3 μm)。OP8 第二相边界模糊, Fe 和 Cr 的富集区域并不重合, Fe 主要富集在氧化膜外表面一侧, Cr 主要富集在氧化膜内表面一侧, 这说明这个第二相可能已经发生了氧化, 第二相中的 Fe 和 Cr 发生了不同程度扩散, 未氧化部分还是 hcp-Zr $(\text{Fe},\text{Cr})_2$ (图 13b 和图 14a₁~14a₄)。OP9 第二相内 Fe、Cr 元素富集区域部分重合, 在第二相周围也发现了 Cr 的偏聚; Cr 富集区域氧化成非晶氧化物, 而 Fe 氧化成 c- Fe_2O_3 (图 13c 和图 14b₁~14b₄)。可见, Zr $(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 第二相在氧化过程中 Fe 和 Cr 会发生扩散, 并氧化成相应的氧化物。

图 15 和图 16 分别为辐照样品在 400 °C 蒸汽中腐蚀 70 d 后氧化膜横截面的 HAADF 像与第二相成分和结构分析。从图 15a 中可以看出, 氧化膜的厚度约为 3.54 μm , 在

氧化膜中间到 O/M 界面区域出现大量孔隙与裂纹, 裂纹大多平行于 O/M 界面, 裂纹的出现应该是与 FIB 制样过程中应力释放导致的缺陷扩展有关。第二相主要由 Zr、Fe、Cr 组成, 对图中标注的氧化膜中 3 个第二相进行重点分析, OP10、OP11 和 OP12 距离外表面分别约为 0.27、0.09 和 1.8 μm , 对应的辐照损伤剂量分别约为 2.22、1.76 和 0 dpa。OP10 第二相边界模糊, Fe 和 Cr 基本重合, 发生了向基体的扩散, 其中的 Zr 已经被氧化为 m-ZrO₂(图 15b 和图 16a₁、16a₂)。OP11 第二相内 Fe、Cr 元素富集区域部分重合, 发生了向基体的扩散, 在第二相周围也发现了 Cr 的偏聚, OP11 为非晶态氧化物, 同时检测到 ZrO₂ 的衍射斑点, 这应该是辐照引起的第二相非晶化发生氧化的结果(图 15c 和图 16b₁、16b₂)。OP12 第二相内 Fe、Cr 元素富集区域基本重合, 发生了向基体的扩散, OP12 已

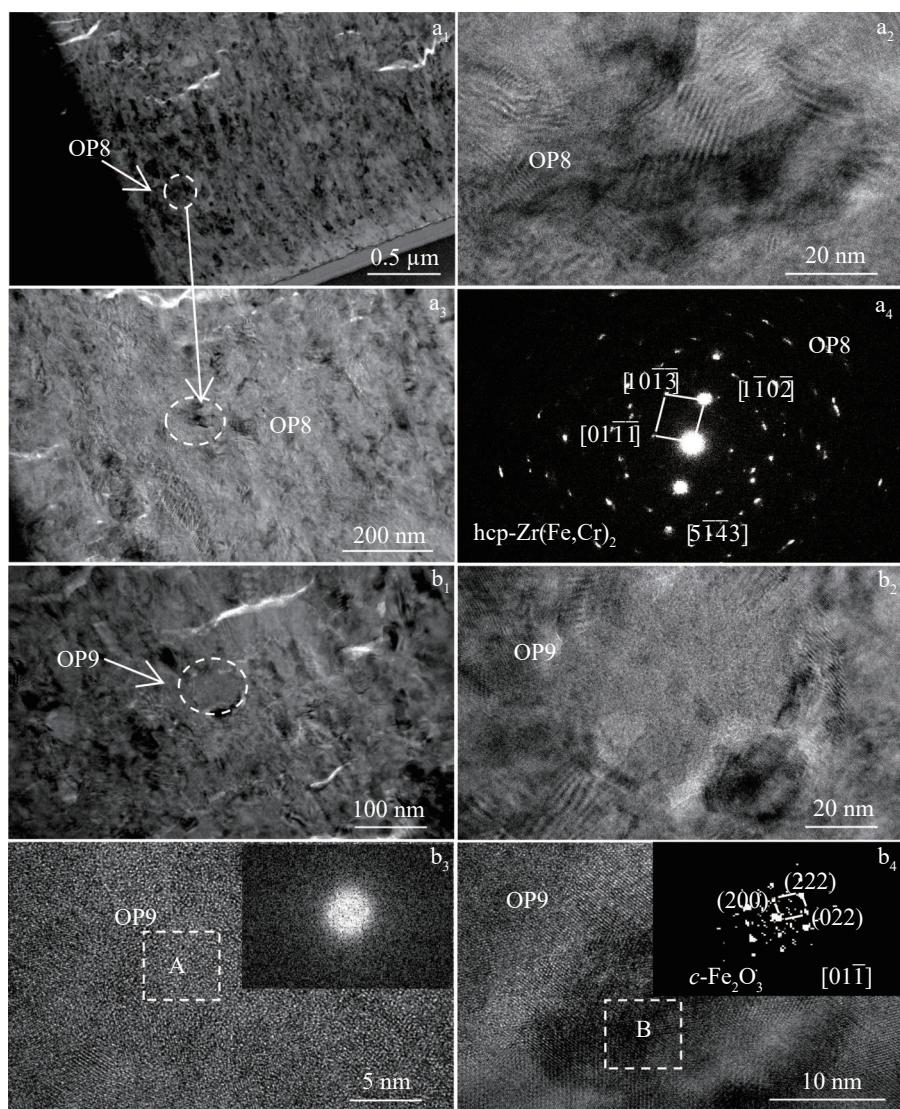


图 14 400 °C 蒸汽中未辐照样品氧化膜中的第二相结构 TEM 明场像分析

Fig.14 TEM bright field images (a₁, a₃, b₁), HRTEM images and FFT patterns (a₂, b₂, b₃~b₄), and SAED pattern (a₄) of zones OP8 (a₁~a₄) and OP9 (b₁~b₄) in the oxide film formed on unirradiated samples in 400 °C steam

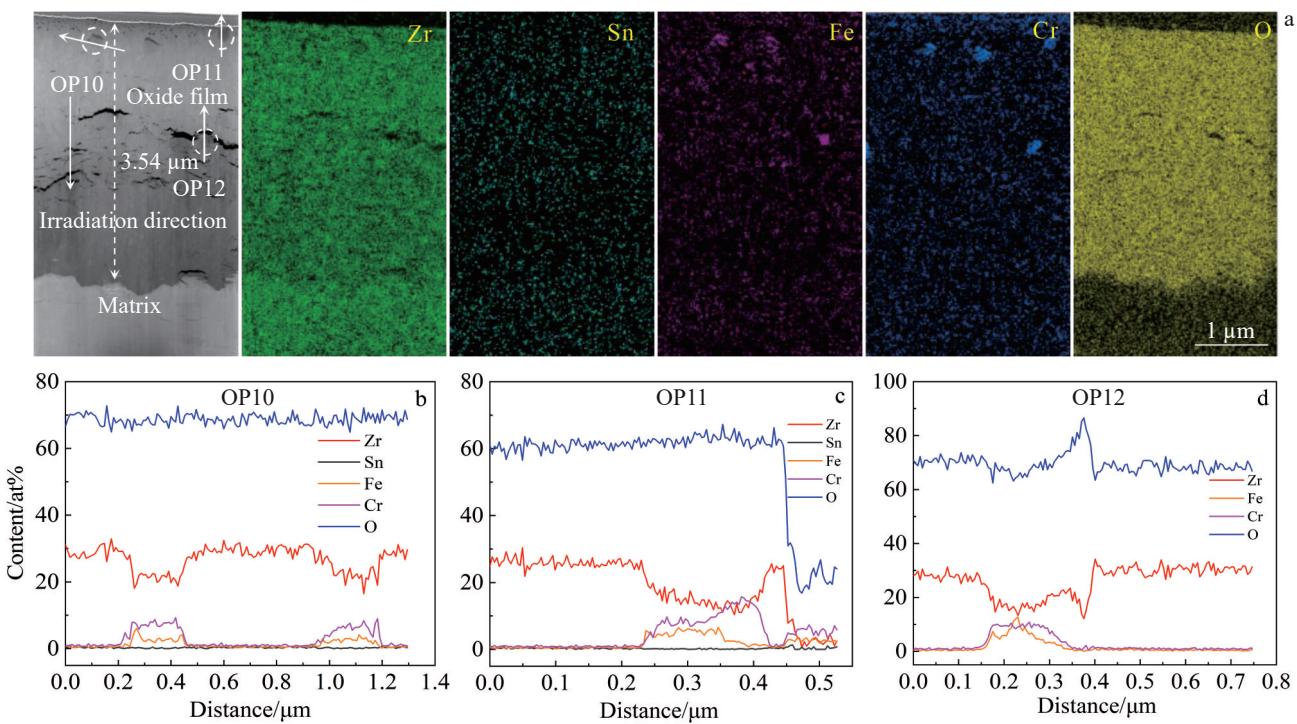


图 15 辐照样品在 400 °C 蒸汽中腐蚀 70 d 后氧化膜截面的 HAADF 像与第二相 EDS 元素面分布及线分布

Fig.15 HAADF image and EDS element mappings of the cross section of oxide film (a) and EDS element line scanning of different regions marked in Fig.15a (b-d) of the irradiated sample after corrosion in 400 °C steam for 70 d

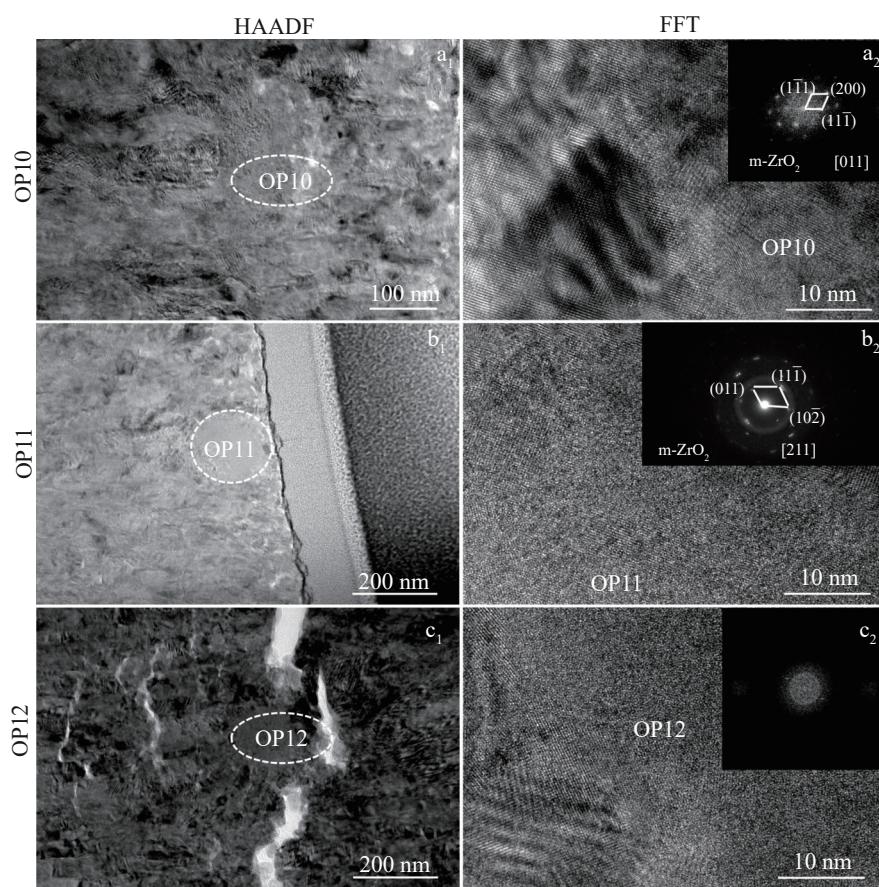


图 16 辐照样品在 400 °C 蒸汽中腐蚀 70 d 后氧化膜中 3 个第二相的 HRTEM 和 FFT 分析结果

Fig.16 HAADF images and FFT analyses of three kinds of SPPs in the oxide film of the irradiated sample after corrosion in 400 °C steam for 70 d

经发生了非晶化(图 15d 和图 16c₁、16c₂)。以上结果说明 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相在氧化过程中, Zr 先氧化成相应的氧化物, Fe 和 Cr 发生扩散, 辐照引起的非晶态第二相会发生整体氧化。

4 分析与讨论

4.1 Ar⁺辐照对 Zr-4 合金显微组织演化的影响

通过对基体的显微组织表征可以发现(图 4), 经过 Ar⁺辐照后的合金基体中产生了<a>型位错环, 随着辐照损伤剂量的增加引入的<a>型位错环的数量也随之增加^[19-21]。在本研究中未发现有<c>型位错环的产生, 说明<c>型位错环形成的辐照损伤剂量阈值较高^[5], 本研究所用的辐照剂量(5 dpa)并未达到产生<c>型位错环辐照损伤剂量阈值。

此外, 辐照也造成了合金中的第二相演变。Bowman 等^[14]研究发现, 离子辐照可诱导 Zr-4 合金中的 Zr(Fe,Cr)₂ 非晶化, 对于固定损伤率, 电子辐照下非晶化的临界温度最低, 其次是质子辐照下的非晶化, 以及自离子和中子辐照下的非晶化。事实上第二相的非晶化也与辐照温度相关, 随着辐照温度的升高, 点缺陷的扩散系数增加, 更易回到点阵位置, 导致点缺陷数量降低。而当辐照温度较低时, 无序分布的点缺陷多于回到点阵位置的点缺陷, 从而使点缺陷大量累积^[15]。相比于中子或质子辐照, 重离子辐照损伤率更大, 级联碰撞更加剧烈, 大量点缺陷得以累积, 导致第二相更易发生非晶化。在本研究中, 对比辐照前后的合金显微组织发现(图 3 和图 5), 未辐照 Zr-4 合金中的第二相均为 hcp-Zr(Fe,Cr)₂, 辐照后的 Zr-4 合金中分析的 2 个第二相 P1 和 P2, 均发生了非晶化, 但是 P1 中未发现 Fe 元素的扩散, P2 中的 Fe、Cr 元素发生了明显扩散。有研究认为第二相的非晶化是由于 Fe 元素的扩散导致的^[22], 这与本研究的结果不同, 这可能是由于实验中所使用的辐照温度不高, 点缺陷的扩散系数较小, 因此点缺陷大量积累导致了部分第二相快速发生非晶化, 且由于温度较低, Fe 在 Zr 基体和非晶层之间的扩散系数较小^[23], 最终导致第二相在没有出现 Fe 元素扩散的情况下也发生了非晶化。

4.2 Ar⁺辐照对 Zr-4 合金腐蚀行为的影响

比较辐照前后腐蚀样品氧化膜的显微组织(图 9 和图 11 或图 14 和图 16)发现第二相都发生了氧化以及 Fe、Cr 元素的扩散, Zr 被氧化为 m-ZrO₂, Fe 被氧化为 c-Fe₂O₃, Cr 被氧化为非晶氧化物, 少数第二相中心部分仍保持 hcp-Zr(Fe,Cr)₂ 或氧化为非晶氧化物。第二相的非晶化通常伴随着 Fe 等元素向基体的扩散, 而辐照损伤以及成分变化会破坏第二相的稳定性导致其溶解。Griffiths 等^[24]研究发现, 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。本研究中辐照前后的样品中第二相非晶化差异并不明显, 可能是因为 Ar⁺本身辐照深度较浅对合金第二相产生的影响不大, 因此辐照诱导的第二相非晶化对锆合金耐腐蚀性能的影响还有待研究。

锆合金样品在腐蚀过程中 O²⁻ 从氧化膜外表面扩散至 O/M 界面, 与 Zr⁴⁺ 发生反应生成 ZrO₂^[25-26], PB 比为 1.56^[27]。因此在氧化膜中不可避免会受到压应力的作用, 产生空位等缺陷, 而空位会在温度和应力作用下发生扩散、湮没和凝聚, 导致微裂纹产生^[28-29]。

根据氧化膜断口形貌(图 6 和图 12)发现, 辐照后的样品在腐蚀 70 d 的氧化膜厚度均小于未辐照样品, 说明在 360 °C/18.6 MPa/Li + B 水溶液和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中 2 种腐蚀环境中, Ar⁺辐照均降低了 Zr-4 合金的氧化速率, 一定程度上改善了 Zr-4 合金的耐腐蚀性能, 这与通常认为的辐照会降低合金的耐腐蚀性不符。这是因为这个阶段的腐蚀发生在辐照损伤区内, 辐照损伤区内存在着由辐照引入的位错等缺陷, 一般情况下缺陷的存在会促进氧化性离子扩散, 但是在本研究中由于 Ar⁺的辐照损伤剂量较小, 损伤深度也较浅, 氧化膜在辐照损伤区内发生腐蚀时由于受到位错等缺陷的阻碍不能畅通无阻地生长, 同时由于位错的存在减小了氧化膜中的应力累积, 减缓了氧化膜中孔隙和裂纹的生成, 使得 O²⁻ 的扩散速率降低。

锆合金在实际服役过程中辐照与腐蚀是同步进行的, 而本研究中离子辐照深度仅有 1.5~2 μm, 因此仅能代表辐照对 Zr-4 合金初期耐腐蚀性能的影响, 观察氧化膜断口 190 和 300 d 的形貌(图 6 和图 12)发现随着腐蚀的进行, 当辐照损伤区完全氧化后, 辐照产生的位错等缺陷对氧化膜生长的阻碍作用减弱甚至消失, 辐照样品的氧化膜厚度均大于未辐照样品且辐照样品的氧化膜中具有更多的裂纹, 这使得 O²⁻ 更容易通过辐照样品的氧化膜向基体扩散, 氧化膜对基体的保护作用更差, 导致 Zr-4 合金的耐腐蚀性能变差。

5 结 论

1) 辐照前的 Zr-4 合金为完全再结晶的等轴晶组织, 合金中的第二相主要为 hcp-Zr(Fe,Cr)₂ 相, 辐照会导致第二相的非晶化。

2) 辐照 5 dpa 的 Zr-4 合金样品中出现了<a>型位错环, 其密度随辐照损伤剂量的增加而增大, 但未检测到<c>型位错环, 说明<c>型位错环形成的辐照损伤剂量阈值高于<a>型位错环。

3) 在锆合金腐蚀时, Zr 先发生氧化, Zr(Fe,Cr)₂ 第二

相先被嵌入氧化膜中再发生氧化,其中Zr先氧化成相应的氧化物,Fe和Cr发生扩散并氧化成相应的氧化物,辐照引起的第二相非晶化后整体被氧化。

4)在360 °C/18.6 MPa/3.5 μL/L Li +1000 μL/L B水溶液和400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀时,在合金辐照损伤区腐蚀过程中辐照样品的氧化膜厚度均小于未辐照样品,辐照样品氧化膜的微裂纹数量减少,等轴晶占比更少,说明在这2种环境下Ar⁺辐照对Zr-4合金在辐照损伤区的腐蚀有一定的延缓作用,这与辐照会引入位错等缺陷,阻碍了氧化膜生长的同时减小了氧化过程中由于体积膨胀而产生的应力累积有关。

5)在辐照损伤区完全氧化后,辐照样品的氧化膜中的裂纹数量更多,在后续腐蚀过程中对基体的保护作用更差,加速了Zr-4合金的腐蚀速率。

参考文献 References

- [1] Motta A T, Couet A, Comstock *et al*. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 311
- [2] Bailly-Salins L, Borrel L, Jiang W *et al*. *Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109603
- [3] Peng D Q, Bai X D, Zhou Q G *et al*. *Vacuum*[J], 2004, 75(2): 121
- [4] Wan Farong(万发荣). *Irradiation Damage in Metallic Materials* (金属材料的辐照损伤)[M]. Beijing: Science Press, 1993
- [5] Griffiths M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 159: 190
- [6] Gilbert R W, Griffiths M, Carpenter G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1985, 135(2): 265
- [7] Etoh Y, Shimada S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1993, 200(1): 59
- [8] Abromeit C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 216: 78
- [9] Parsons J R, Hoelke C W. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1983, 114(1): 103
- [10] Lynch K, Koç Ö, Greaves G *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 596: 155081
- [11] Devi A, Neogy S, Sharma S K *et al*. *Radiation Physics and Chemistry*[J], 2022, 190: 109802
- [12] Lefebvre F, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1989, 165(2): 122
- [13] Yu H B, Liang J L, Yao Z W *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 488: 33
- [14] Bowman J, Wang P, Was G S *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 571: 153988
- [15] Yan C, Wang R, Wang Y *et al*. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2015, 47(3): 323
- [16] Peng D Q, Bai X D, Pan F. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2007, 391(1): 72
- [17] ASTM G2/G2M-06[S]. 2011
- [18] Chen Chuanming(陈传明), Yao Meiyi(姚美意), Zhou Jun(周军) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(4): 933
- [19] Northwood D O. *Energy Reviews*[J], 1977, 15(4): 547
- [20] Northwood D O, Gilbert R W, Bahen E L *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 79(2): 379
- [21] Varvenne C, Mackain O, Clouet E. *Acta Materialia*[J], 2014, 78: 65
- [22] Zu X T, Sun K, Atzmon M *et al*. *Philosophical Magazine*[J], 2005, 85(4-7): 649
- [23] Motta A T, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 195(3): 277
- [24] Griffiths M, Gilbert R W, Fidleris V *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 150(2): 159
- [25] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials Science(反应堆材料学)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000: 273
- [26] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2003, 32 (6): 417
- [27] Li Tiefan(李铁藩). *Metal High-Temperature Oxidation and Hot Corrosion(金属高温氧化和热腐蚀)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 97
- [28] Zhou Bangxin. *Electron Microscopy Study of Oxide Film Formed on Zircaloy-2 in Superheated Steam*[C]. Fort Lauderdale: ASTM, 1989: 360
- [29] Zhou B X, Li Q, Huang Q *et al*. *Nuclear Power Engineering*[J], 2000, 21(5): 434

Effect of Ar⁺ Irradiation on the Microstructure and Corrosion Resistance of Zr-4 Alloy

Xi Jintao¹, Xin Yong², Zhou Mingyang², Xu Shitong¹, Hu Lijuan¹, Xie Yaoping¹, Li Zhikang¹, Yao Meiyi¹, Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: Zirconium alloys used as nuclear fuel cladding materials are subjected to neutron irradiation inside the reactor, which affects their corrosion resistance. Ion irradiation can be used to simulate neutron irradiation to study the effect of irradiation on corrosion behavior. In this study, the Zr-4 plate was irradiated with Ar⁺ at 360 °C with an electrostatic accelerator. The unirradiated and 5 dpa irradiated samples were corroded in 360 °C/18.6 MPa/3.5 μL/L Li⁺+1000 μL/L B aqueous solution and 400 °C/10.3 MPa super-heated steam for 300 d. The microstructure of the samples was characterized by SEM and TEM. Results show that the Zr(Fe,Cr)₂ second-phase particles in the unirradiated samples have hexagonal close-packed structures, whose Fe/Cr atomic ratio is in the range of 1.8–2.0, and the second-phase particles are amorphized after irradiation. Under the two corrosion conditions, during the corrosion process of the irradiated damage zone in the alloy matrix, the oxide film thickness of the irradiated samples is smaller than that of the unirradiated samples, indicating that Ar⁺ irradiation can enhance the corrosion resistance of Zr-4 to a certain extent. However, once the irradiated damage zone is fully oxidized, as corrosion proceeds, the oxide film thickness of the irradiated samples becomes greater than that of the unirradiated samples, suggesting that the oxide film formed in the irradiated damage zone facilitates the diffusion of oxidative ions, accelerating the corrosion of Zr-4. The influence of irradiation on the corrosion resistance of Zr-4 at different stages is discussed from the perspectives of microstructure evolution and stress accumulation in the oxide film induced by irradiation-induced defects.

Key words: zirconium alloy; irradiation; corrosion; microstructure; oxide film

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