

Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在高温高压富氧水质中的 腐蚀行为

赵朵^{1,2} 肖香逸² 徐诗彤^{1,2} 姚美意^{*1,2} 胡丽娟^{1,2} 谢耀平^{1,2} 张鹏^{1,2} 何冠泽^{1,3} 周邦新^{1,2}

(1 上海大学核电关键材料全国重点实验室, 上海, 200444)

(2 上海大学材料科学与工程学院, 上海, 200072)

(3 上海核工程研究设计院股份有限公司, 上海, 200233)

摘要: 为探究 Sn 含量对锆合金在富氧水质中腐蚀行为的影响, 将 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr ($x=0.5, 1.0, 1.5$, wt%) 3 种锆合金与 Zr-4 合金在动态高压釜 360 °C/18.6 MPa/1000 $\mu\text{L/L}$ 溶解氧 (DO) 的水中进行腐蚀试验。采用 SEM、TEM 和 Raman 等表征合金和氧化膜的显微组织以及相组成等。结果表明: Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金中第二相主要为 fcc-Zr(Fe,Cr)₂ 和 hcp-Zr(Fe,Cr)₂ 两种类型, 随 Sn 含量的增加, 第二相的尺寸和 Fe/Cr 原子比增大, 第二相面积分数减小。在腐蚀 290 d 过程中, 腐蚀动力学由立方规律向抛物线或幂指数规律转变; 增加 Sn 含量会使合金的腐蚀转折时间提前, 转折后的腐蚀速率增加, 腐蚀动力学由抛物线向幂指数规律转变, 降低合金的耐腐蚀性能; Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 $\mu\text{L/L}$ DO 水中的耐腐蚀性能均明显优于 Zr-4 合金。本文从第二相氧化与氧化膜微观结构演变的角度探讨了在富氧水中 Sn 含量对锆合金腐蚀行为的影响机制。

关键词: 锆合金; 溶解氧; Sn; 显微组织

中图分类号: TG146.4⁺14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X

锆具有热中子吸收截面小 (0.18 b)、力学性能与耐腐蚀性能良好, 以及与 UO₂ 相容性好等优点, 因此, 锆合金被广泛应用于水冷核反应堆燃料元件包壳材料^[1]。耐腐蚀性能是锆合金性能评价的重要指标, 也决定着锆合金的使用寿命。合金化是改善锆合金耐腐蚀性能的重要途径, 常用的合金化元素有 Sn、Fe、Cr、Ni、Nb、Cu 等。目前商用锆合金主要分为 Zr-Sn 系、Zr-Nb 系和 Zr-Sn-Nb 系三类。Zr-Sn 系主要有 Zr-2 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Ni, 质量分数%, 下同) 和 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr); Zr-Nb 系包括 M5 (Zr-1.0Nb-0.16O-25 $\mu\text{g/g}$ S) 和 E110 (Zr-1.0Nb); Zr-Sn-Nb 系有 ZIRLO (Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe)、E635 (Zr-1.2Sn-1Nb-0.4Fe)、N36 (Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.3Fe) 和 N18 (Zr-1Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.1Cr) 等^[2]。目前, 商用核电站中用作高燃耗燃料组件的包壳材料有 ZIRLO、E110 和 E635 等, 它们都属于高 Nb 锆合金, 其耐腐蚀性能基本可以满足当代大型压水核反应堆的要求。

在大型压水堆中, 通过对一回路水加氢除氧的方式可将溶解氧 (DO) 含量控制在低于 5 $\mu\text{L/L}$ 的水平^[3]。然而一些小型水冷核反应堆的设计结构简化, 未采用加氢除氧装置或除氧效果有限, 使得反应堆一回路水中 DO 浓度较高。未加氢除氧的沸水堆中 DO 浓度高达 1×10^3

$\mu\text{L/L}$ ^[4], 这会给锆合金带来腐蚀加速的问题。Kumar 等^[5]研究了 Zr-2、Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金在高 DO ($6 \sim 8 \times 10^3$ $\mu\text{L/L}$) 和低 DO (< 45 $\mu\text{L/L}$) 浓度的 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 结果表明 Zr-2 合金的耐腐蚀性能对 DO 浓度不敏感, 而 Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金的耐腐蚀性能在高 DO 条件下明显变差, 并且随着 Nb 含量的增加, DO 对耐腐蚀性能的有害作用加剧。韦天国等^[6]在研究 N18 和 N36 锆合金在 400 °C 含氧蒸汽中的腐蚀行为时也发现了相似的规律, 即合金的腐蚀速率随着 Nb 含量的增加而明显增大。本团队近十年来开展了 DO 对锆合金耐腐蚀性能影响的研究^[7-9], 也同样发现 DO 对锆合金的腐蚀加速作用随 Nb 含量的增加而显著增大, 在 400 °C 过热蒸汽中, DO 显著加速了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb ($x=0 \sim 1$) 合金的腐蚀, 且对 1.0Nb 合金的腐蚀加速作用明显强于 0Nb 合金。也有学者研究发现 Zr-Sn 系锆合金的耐腐蚀性能对 DO 浓度的敏感程度明显低于高 Nb 的锆合金^[10]。由此可见, 用于大型压水堆高燃耗燃料组件包壳材料的高 Nb 锆合金 (M5、ZIRLO、E635 等) 可能并不适用于富氧水质的服役工况, 因此需要开发无 Nb 锆合金来满足所面临的服役工况。

虽然 Zr-Sn 系的 Zr-2 和 Zr-4 合金的耐腐蚀性能对 DO 的敏感程度远低于高 Nb 的锆合金, 但已有研究表

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No.52371011); 上海浦江人才计划 (No.23PJ1421300)

作者简介: 赵朵, 女, 2001 年生, 硕士, 上海大学核电关键材料全国重点实验室, 上海 200444, 电话: 17504341386, E-mail: zhaoduo@shu.edu.cn

明, Zr-2 和 Zr-4 合金的成分并不在最佳的范围内。Takeda 等^[11]研究发现, 将 Zr-xSn-0.19Fe-0.1Cr ($x=0.09\sim 1.41$) 合金中的 Sn 含量从 1.41% 降低至 0.65%, 可以明显改善合金在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 但继续降低 Sn 含量对耐腐蚀性能的进一步改善作用不明显。Garner 等^[12]对 Zr-1Nb-0.1Fe-xSn ($x=0.01, 0.92$) 合金在 360 °C Li+B 溶液中的腐蚀行为进行了研究, 结果显示低 Sn 合金的耐腐蚀性能明显优于高 Sn 合金。另外, Xu 等^[13]研究了 400 °C/10.3 MPa 蒸汽中 DO 含量对 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb ($x=1.0, 1.2$) 合金耐腐蚀性能的影响, 结果表明降低 Sn 含量, 锆合金的耐腐蚀性能得以提高。另外, Garzarolli 等^[14]研究发现对于 Sn 含量在 Zr-4 合金 ASTM 上限的 Zr-Sn 系合金, 将 Fe 含量增加到 0.4%, 合金在堆外 350 °C 水、350 °C/0.01 mol/L LiOH 水溶液和 500 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能得到明显改善。黄建松^[15]研究了 Zr-1Sn-xFe-yCr-0.02Ni ($x=0.15, 0.3, 0.45, y=0.1, 0.2, 0.3$) 合金在 500 °C 除氧过热蒸汽中的腐蚀行为, 发现无论是将 Fe 含量从 0.3% 增加至 0.45% ($x\text{Fe}-0.2\text{Cr}$ 系列合金), 或是将 Fe 含量从 0.15% 增加至 0.3% ($x\text{Fe}-0.1\text{Cr}$ 系列合金), 相应系列合金的平均腐蚀速率都会增加, 表明合金中过高的 Fe 含量会恶化合金在除氧过热蒸汽中的耐均匀腐蚀性能; 而将 Cr 含量从 0.1% 增加至 0.3%, 0.3Fe-yCr 系列合金的平均腐蚀速率下降, 表明提高 Cr 含量对合金在除氧过热蒸汽中的耐均匀腐蚀性能有一定的改善作用。由此可见, Sn 含量对锆合金腐蚀的影响规律因腐蚀环境的不同而有所差异, 在多种条件下锆合金较好的耐腐蚀性能对应的 Sn 含量范围在 0.5%~1.5% 之间; Fe 和 Cr 含量对锆合金耐腐蚀性能的影响与合金成分相关, 在 Zr-4 合金成分基础上, 提高 Fe 和 Cr 含量, 并控制在合适范围内 (Fe: 0.3%~0.4%, Cr: 0.1%~0.3%), 会对锆合金在不同腐蚀环境中的耐腐蚀性能改善起到有利作用。

因此, 基于以上规律, 本团队在 Zr-4 合金成分的基础上, 通过调整 Sn 的含量, 提高 Fe 和 Cr 含量, 设计并制备了 3 种不同 Sn 含量的 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr ($x=0.5, 1.0, 1.5$) 锆合金, 然后在含 1000 $\mu\text{L/L}$ DO 的 360 °C/18.6 MPa 去离子水中进行腐蚀试验。通过研究 Sn 含量对合金显微组织和氧化膜显微组织及相组成的影响, 揭示不同 Sn 含量对锆合金在富氧水质中腐蚀行为的影响机制。研究结果可以为先进小型水冷核反应堆用锆合金燃料包壳材料的设计与发展提供基础数据和理论支撑。

1 试验材料与方法

试验材料为 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr ($x=0.5, 1.0, 1.5$) 合金, 按照 Sn 含量的不同分别命名为 0.5Sn、1.0Sn 和

1.5Sn 合金, 并选用 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金为参比合金。委托西安西部新锆科技股份有限公司熔炼和加工制备, 交货态为冷轧态的 1.1 mm 厚板材。随后将板材在课题组实验室采用线切割切成 120 mm \times 20 mm \times 1.1 mm 的长条状样品, 再经打磨酸洗处理后进行 580 °C/1h 真空退火, 冷轧至 0.7 mm 厚板材, 进行 580 °C/5h 最终退火制成实验用材料, 以上退火均在 SK2-12TP 型真空管式炉中进行, 真空度为 10^{-4} Pa。采用 Perkin Elmer DV7300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析 3 种合金样品的成分, 其实测成分与设计成分基本吻合 (如表 1 所示)。

表 1 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金的成分分析结果 (质量分数%)

Table 1 Composition analysis results of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys (mass fraction%)

Alloy	Chemical composition (wt%)			
	Sn	Fe	Cr	Zr
0.5Sn	0.505	0.369	0.159	Bal.
1.0Sn	1.045	0.370	0.156	Bal.
1.5Sn	1.569	0.379	0.155	Bal.

使用 Secotom-60 型高速精密切割机将长条状样品切割为 20 mm \times 15 mm \times 0.7 mm 大小的板状样品。完成后依次用 400#、800#、1200#、1500# 和 2000# 的砂纸打磨样品, 再经 45H₂O+45HNO₃+10HF (体积分数, %) 混合酸溶液清洗试样至表面光亮, 随后用自来水冲洗、去离子水清洗并煮沸 3 次, 每次 15 min, 以去除酸洗后可能残留在样品表面的氟离子。将样品烘干后, 放入动态高压釜 (型号: DOWS-HTO-500) 中进行 360 °C/18.6 MPa/1000 $\mu\text{L/L}$ DO 水中腐蚀试验 (简称 1000 DO 环境)。通过定期停釜取样称重的方式获得腐蚀增重数据, 平均腐蚀增重数据取自 5 个平行试样。由腐蚀增重数据, 腐蚀增重与时间的关系可归纳为公式 (1):

$$\Delta\omega = K_n \cdot t^n \quad (1)$$

式中, ω 为腐蚀增重, $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$; K_n 为腐蚀速率常数, $\text{mg}^{1/n}\cdot\text{dm}^{-2/n}\cdot\text{d}^{-1}$; n 为腐蚀速率指数; t 为腐蚀转折时间, d。需说明的是, 由于在数据处理时会存在一定程度的偏差, n 值不一定刚好符合金属氧化通常遵循的立方 ($n=0.33$)、抛物线 ($n=0.5$)、线性 ($n=1$) 等规律, 为了方便对比不同合金的氧化动力学规律, 本文参考同类研究中对 n 值的界定方法^[10,16,17], 对不同 n 值所遵循的氧化动力学规律进行规范, 当 $0.2\leq n\leq 0.4$ 时遵循立方, 当 $0.4<n\leq 0.6$ 时遵循抛物线, 当 $0.6<n\leq 0.85$ 时遵循抛物线-线性, 当 $0.85<n\leq 1.2$ 时遵循线性, 当 $n>1.2$ 时遵循幂指数。

采用 JSM-IT800<SHL>型扫描电子显微镜 (SEM) 对合金的显微组织进行表征, 观察第二相的形貌和分布

等。采用配备有 INCA 能谱仪 (EDS) 的 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察合金显微组织和微区成分, 通过选区电子衍射 (SAED) 分析第二相的晶体结构, 在扫描透射 (STEM) 模式下表征 α -Zr 晶粒形貌, 测试面均为轧面 (S_N)。采用 INVIA QONTOR 型显微共焦拉曼光谱仪对腐蚀样品进行测试, 得到氧化膜中四方 (tet) ZrO_2 和单斜 (m) ZrO_2 的 Raman 谱峰, 通过 NGS LabSpec 和 origin 软件对谱峰进行分峰拟合处理, 获得相应谱峰的强度和位置信息, 通过公式 (2) 计算 tet- ZrO_2 的占比。再通过给出的压电光谱常数和无应力拉曼峰^[18] (tet 相无应力峰在 285 cm^{-1} , m 相无应力峰在 177 cm^{-1}), 就可以通过特征峰的频移定量地由公式 (3) 计算出氧化膜中的应力。最后通过公式 (4) 计算 Sn 含量变化对合金氧化膜中 tet- $ZrO_2 \rightarrow$ m- ZrO_2 转变率的影响。

$$ZrO_2 (\text{tet}) \% = \frac{I (280)_{\text{tet}}}{I (280)_{\text{tet}} + I (178)_{\text{m}} + I (192)_{\text{m}}} \quad (2)$$

$$\text{Shift of Raman Peak} = \Pi \cdot \sigma \quad (3)$$

式中, I_{tet} 和 I_{m} 分别表示 tet- ZrO_2 和 m- ZrO_2 所对应 Raman 峰位的强度; *Shift of Raman Peak* 表示拉曼峰位的频移, Π 表示压电光谱常数 (tet 相 $\Pi = -3.59$, m 相 $\Pi = 1.96$), 单位为 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, σ 表示静等应力。

$$F_{\Delta \text{tet}} = (\text{tet}_{42} - \text{tet}_{190}) / \text{tet}_{42} \cdot 100\% \quad (4)$$

式中, $F_{\Delta \text{tet}}$ 表示 tet- ZrO_2 的转化率, tet_{42} 和 tet_{190} 分别表示腐蚀 42 d 和 190 d 时合金氧化膜中的 tet- ZrO_2 占比。

2 试验结果

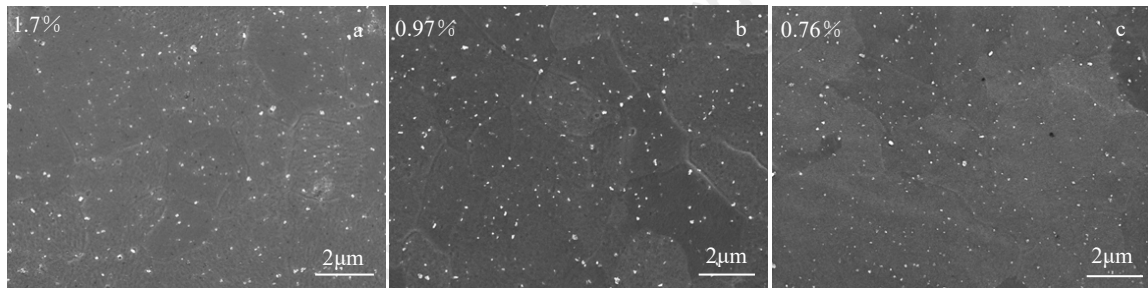


图 1 0.5Sn (a)、1.0Sn (b) 和 1.5Sn 合金 (c) 显微组织的 SEM 形貌 (图中标示第二相面积分数)

Fig.1 SEM images of microstructure of 0.5Sn (a), 1.0Sn (b) and 1.5Sn (c) alloys (the area fraction of second phase particles (SPPs) is marked)

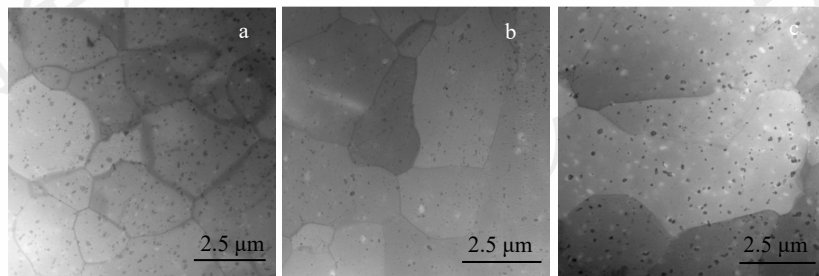


图 2 0.5Sn (a)、1.0Sn (b) 和 1.5Sn 合金 (c) 显微组织的 STEM 像

Fig.2 STEM images of microstructure of 0.5Sn (a), 1.0Sn (b) and 1.5Sn (c) alloys

2.1 显微组织

图 1 和图 2 分别为原始 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金的显微组织 SEM 像和 STEM 像。从图 1 和图 2 可以看出, 合金晶粒为等轴晶组织, 平均晶粒尺寸相差不大, 为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$; 合金中的第二相均匀分布, 形状不规则, 有球状、短棒状和块状; 随着 Sn 含量的增加, 第二相面积分数逐渐减小。对第二相的尺寸分布进行统计, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 合金中第二相的尺寸范围基本分布在 $50\sim 200\ \text{nm}$ 区间内, 第二相平均尺寸随 Sn 含量的增加而增大, 0.5Sn、1.0Sn 和 1.5Sn 合金的平均尺寸分别为 110、118 和 126 nm。图 4~6 分别为 0.5Sn、1.0Sn 和 1.5Sn 合金中第二相的 TEM 明场像及 SAED 花样, 表 2~4 为相应合金中第二相的 EDS 成分分析结果。结合图 4~6 和表 2~4 可知, 第二相主要由 Zr、Fe 和 Cr 组成。经标定分析, 第二相晶体结构包含有面心立方 (fcc) $Zr(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 和密排六方 (hcp) $Zr(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 两种类型, 未发现 Sn 含量变化对第二相晶体结构产生影响。对每种成分的合金选取约 30 个第二相进行了 EDS 点扫分析, 结果如表 5 所示。由表 5 可知, Sn 含量由 0.5% 增加到 1.5%, 第二相的平均 Fe/Cr 原子比从 1.58 增加到 1.88。由此可见, 随着 Sn 含量的增加, 合金中 $Zr(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相面积分数减小, 第二相尺寸与 Fe/Cr 比均逐渐增大, 第二相晶体结构不受 Sn 含量添加的影响。这说明 Sn 含量增加会促进 Fe 以第二相形式析出, 从而增大 $Zr(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相的 Fe/Cr 比值。

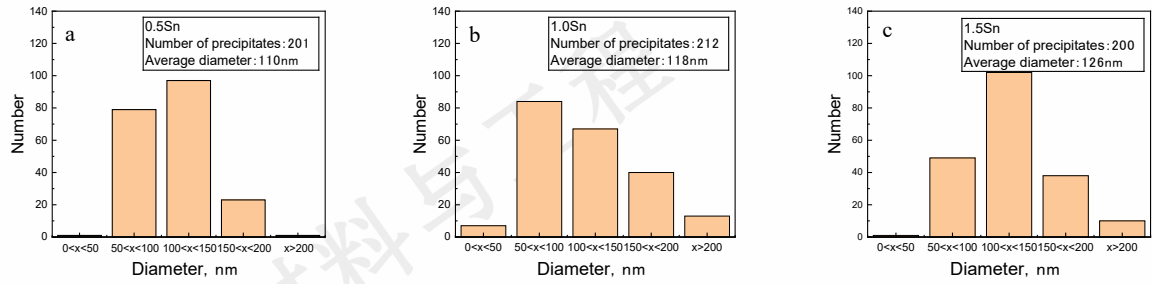


图 3 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金中第二相尺寸分布：(a) 0.5Sn 合金，(b) 1.0Sn 合金，(c) 1.5Sn 合金

Fig.3 Size distribution of SPPs in the Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys: (a) 0.5Sn, (b) 1.0Sn, (c) 1.5Sn

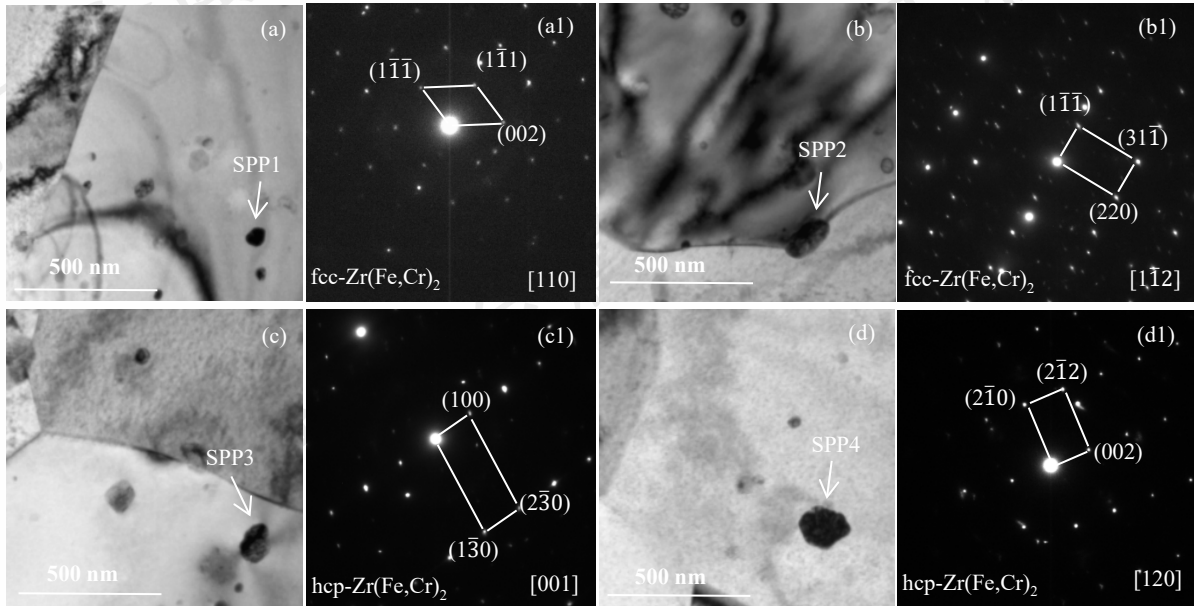


图 4 0.5Sn 合金中第二相的 TEM 明场像 (a-d) 和对应的 SAED 花样 (a1-d1)

Fig.4 TEM bright-field images (a-d) and corresponding SAED patterns (a1-d1) of SPPs in the 0.5Sn alloy

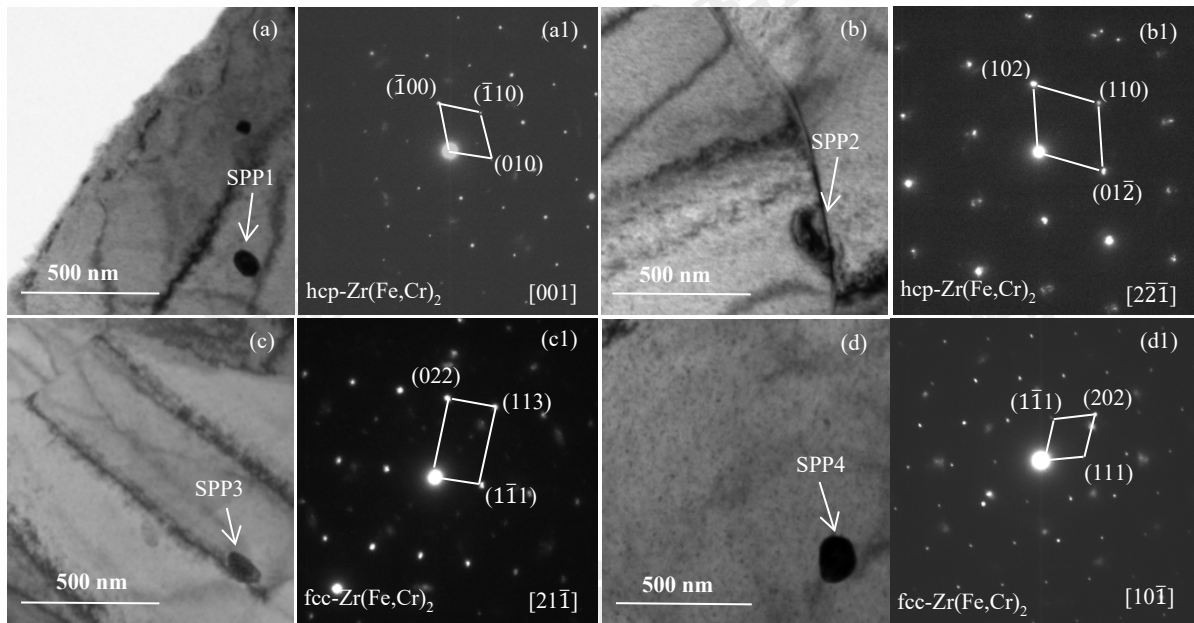


图 5 1.0Sn 合金中第二相的 TEM 明场像 (a-d) 和对应的 SAED 花样 (a1-d1)

Fig.5 TEM bright-field images (a-d) and corresponding SAED patterns (a1-d1) of SPPs in the 1.0Sn alloy

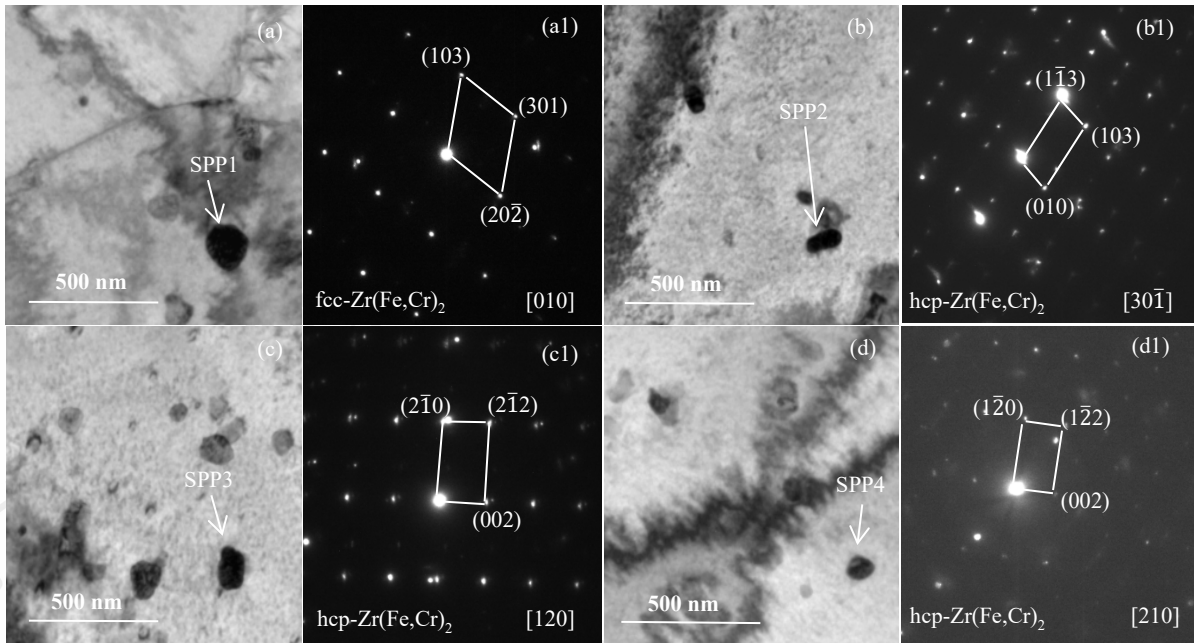


图 6 1.5Sn 合金中第二相的 TEM 明场像 (a-d) 和对应的 SAED 花样 (a1-d1)

Fig.6 TEM bright-field images (a-d) and corresponding SAED patterns (a1-d1) of SPPs in the 1.5Sn alloy

表 2 0.5Sn 合金中典型 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相的成分 (at.%) 和类型 (对应图 4 中的箭头标号)

Table 2 Composition (at.%) and types of typical Zr(Fe,Cr)₂ in 0.5Sn alloy (corresponding to the arrow labels in Figure 4)

No.	Chemical composition(at.%)				Fe/Cr ratio	Type of SPP
	Zr	Fe	Cr	Sn		
SPP1	74.7	16.6	7.8	1.0	2.1	fcc
SPP2	50.2	30.7	18.3	0.8	1.7	fcc
SPP3	73.9	17.4	7.8	0.9	2.2	hcp
SPP4	73.0	17.7	8.2	1.0	2.2	hcp

表 3 1.0Sn 合金中典型 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相的成分 (at.%) 和类型 (对应图 5 中的箭头标号)

Table 3 Composition (at.%) and types of typical Zr(Fe,Cr)₂ in 1.0Sn alloy (corresponding to the arrow labels in Figure 5)

No.	Chemical composition(at.%)				Fe/Cr ratio	Type of SPP
	Zr	Fe	Cr	Sn		
SPP1	84.7	12.9	1.5	0.8	8.6	hcp
SPP2	94.8	2.1	1.4	1.7	1.5	hcp
SPP3	65.6	19.9	13.4	1.1	1.5	fcc
SPP4	56.3	30.6	11.7	1.5	2.6	fcc

表 4 1.5Sn 合金中典型 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相的成分 (at.%) 和类型 (对应图 6 中的箭头标号)

Table 4 Composition (at.%) and types of typical Zr(Fe,Cr)₂ in 1.5Sn alloy (corresponding to the arrow labels in Figure 6)

No.	Chemical composition (at.%)				Fe/Cr ratio	Type of SPP
	Zr	Fe	Cr	Sn		
SPP1	56.1	29.8	13.1	1.1	2.3	fcc
SPP2	66.6	22.0	10.0	1.3	2.2	hcp
SPP3	77.0	13.7	8.1	1.2	1.7	hcp
SPP4	81.5	10.6	6.6	1.4	1.6	hcp

表 5 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金中第二相平均 Fe/Cr 比统计 Table 5 Average Fe/Cr ratio of SPPs in the Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys

Alloy	Fe/Cr ratio
0.5Sn	1.58
1.0Sn	1.73
1.5Sn	1.88

2.2 腐蚀增重

Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中的腐蚀增重曲线和平均腐蚀速率-Sn 含量关系曲线如图 7 所示, 图中同时给出了参比 Zr-4 合金的腐蚀增重曲线以方便比较。由图 7 可知, 试验合金腐蚀 290 d 后, 3 种合金的耐腐蚀性能均优于参比的 Zr-4 合金, 腐蚀 290 d 后的增重比 Zr-4 合金降低约 40%~60%。在腐蚀至 200 d 时, 不同 Sn 含量的 3 种合金腐蚀增重接近 (37.11~39.03 mg·dm⁻²)。随着腐蚀时间的增加, 1.5Sn 合金与 0.5Sn 和 1.0Sn 合金的腐蚀增重差异变大。腐蚀至 290 d 时, 0.5Sn、1.0Sn 和 1.5Sn 合金的腐蚀增重分别为 42.93、56.99 和 62.74 mg·dm⁻²; 相应的平均腐蚀速率分别为 0.15、0.19 和 0.22 mg·dm⁻²·d⁻¹, 将 Sn 含量由 0.5% 增加到 1.5%, 合金的平均腐蚀速率增加了 46.7%。这说明增加 Sn 含量会明显加速合金的腐蚀。Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中的腐蚀动力学参数列在表 6 中。由图 7 和表 6 可知, Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境下腐蚀 290 d 过程中均发生了腐蚀转折, 转折前均为立方规律 (0.2 ≤ n ≤ 0.4), 其中 0.5Sn 合金在 230 d 发生腐蚀转折, 转折后为抛物线规律 (0.4 < n ≤ 0.6); 1.0Sn 合金同样在 230 d 发生腐蚀转折, 但转折后为幂指数规律 (n > 1.2); 1.5Sn 合金在 200 d 发生腐蚀转折, 转折

后为幂指数规律 ($n > 1.2$)。这说明增加合金中的 Sn 含量会使合金发生腐蚀转折的时间提前, 改变合金腐蚀转折后的动力学规律, 进而对合金的耐腐蚀性能产生影响。

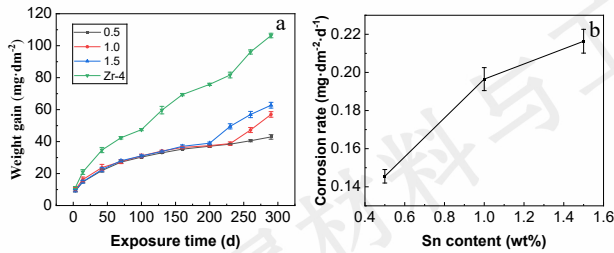


图 7 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 290 d 的腐蚀增重曲线 (a) 和平均腐蚀速率-Sn 含量关系曲线 (b)

Fig.7 Mass gain curves of the Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys corroded for 290 d in 1000 DO environment (a) and the plot of average corrosion rate vs. Sn content (b)

表 6 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中的腐蚀动力学参数

Table 6 Corrosion kinetics parameters of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloy in 1000 DO environment

Alloy	Transition point (d)	n	$K_n(\text{mg}^{1/n}/\text{dm}^{2n}/\text{d})$
0.5Sn	230	0.34	6.24
		0.48	2.82
1.0Sn	230	0.32	7.12
		1.66	0.01
1.5Sn	200	0.35	6.21
		1.27	0.05

2.3 氧化膜断面形貌

图 8 为 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 的氧化膜断面形貌 SEM 像。由图 8 可以看出, 3 种合金的氧化膜平均厚度接近, 分别为 1.22、1.58 和 1.55 μm 。3 种合金的氧化膜整体比较致密, 外侧以等轴晶为主, 内侧为柱状晶, 氧化膜中存在清晰的等轴晶/柱状晶界面。腐蚀至 290 d 时, 0.5Sn、1.0Sn 和 1.5Sn 合

金的氧化膜平均厚度分别为 2.76、3.23 和 4.94 μm (图 9)。此时 Sn 含量较高的 1.0Sn 和 1.5Sn 合金氧化膜厚度明显大于 0.5Sn 合金, 与腐蚀增重相对应 (图 7)。从图 9 中可以看到随着合金中 Sn 含量的增加, 氧化膜中裂纹的数量逐渐增多, 裂纹尺寸也逐渐变大。相比于腐蚀 42 d 的氧化膜断面形貌, 3 种合金样品氧化膜外侧等轴晶与内侧柱状晶的界面逐渐模糊, 氧化膜中均存在较多的裂纹等缺陷, 其中 1.5Sn 合金氧化膜中的裂纹趋向连结在一起, 在氧化膜中形成台阶与横向裂纹带。裂纹的出现会彻底改变其周围区域的应力场, 进而影响腐蚀介质 (如 O^{2-}) 的传输路径和速率, 会破坏氧化膜的致密性, 使合金发生腐蚀加速, 从而降低合金的耐腐蚀性能, 致使合金腐蚀转折时间提前^[19]。从上述结果可看出: 在 1000 DO 环境中, 随着腐蚀时间的延长, 氧化膜显微组织发生演化, 出现越来越多的裂纹。将 Sn 含量从 0.5% 提高到 1.5% 会加速这一过程, 且腐蚀时间越长这种加速作用越明显。

结合腐蚀动力学数据 (图 7 和表 6) 分析, 腐蚀转折点的出现与氧化膜微观结构的显著变化相对应。0.5Sn 与 1.0Sn 合金的腐蚀转折点为 230 d, 而 1.5Sn 合金的转折点提前至 200 d。对比转折点前后的形貌 (图 8 与图 9) 可知: 在腐蚀转折点附近, 氧化膜开始从缓慢生长的致密结构, 向缺陷累积生长的状态转变。具体表现为: 0.5Sn 与 1.0Sn 合金在 230 d 腐蚀对应的氧化膜厚度 (2.56 和 2.58 μm , $x \approx \Delta\omega/15$, x 为氧化膜厚度 μm , $\Delta\omega$ 为腐蚀增重 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ ^[20,21]) 处开始出现局部微裂纹; 而 1.5Sn 合金在更早的 200 d 腐蚀对应的氧化膜厚度处 (2.60 μm) 就已出现更明显的裂纹连接与台阶状断裂特征 (图 9 c1)。这表明, 腐蚀转折与氧化膜中裂纹的形成密切相关, 更高的 Sn 含量会促使氧化膜微观缺陷更早的出现, 从而引发更早的腐蚀转折。

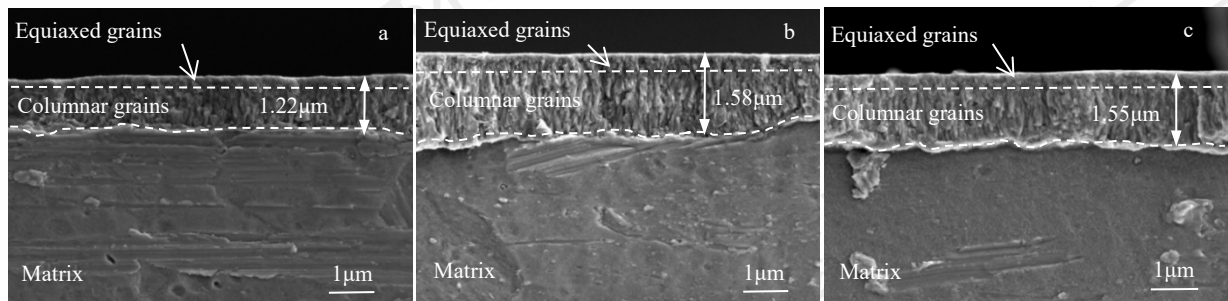


图 8 0.5Sn (a)、1.0Sn (b) 和 1.5Sn (c) 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 的氧化膜断面形貌

Fig.8 Fracture morphology of the oxide film on 0.5Sn(a), 1.0Sn(b) and 1.5Sn(c) alloys corroded in 1000 DO environment for 42 d

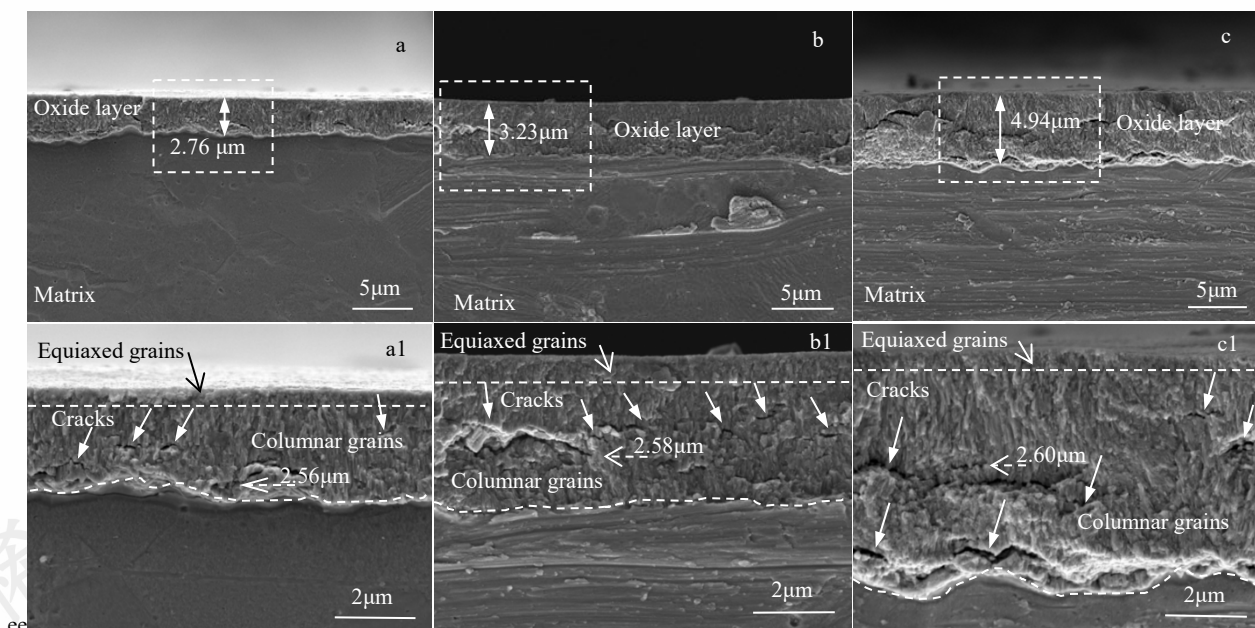


图9 0.5Sn (a, a1)、1.0Sn (b, b1) 和 1.5Sn (c, c1) 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 290 d 的氧化膜断面形貌

Fig.9 Fracture morphology of the oxide film on 0.5Sn(a, a1), 1.0Sn(b, b1) and 1.5Sn(c, c1) alloys corroded in 1000 DO environment for 290 d

2.4 氧化膜中第二相氧化行为分析

由于氧化膜中第二相的氧化程度受其距离 O/M 界面的位置影响较大，难以在完全相同的膜厚位置对不同合金中的第二相进行精确比较分析，但是，不同 Sn 含量的合金中 $Zr(Fe,Cr)_2$ 氧化后 Fe 和 Cr 的氧化产物类型相近。因此，本文以 1.5Sn 合金为例，对氧化膜中 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相的氧化行为进行深入分析。在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 后，对该样品进行 EDS 和 TEM 表征，结果如图 10 和 11 所示。氧化膜内残余第二相颗粒区域主要由 Fe、Cr 和 O 元素富集构成（图 10）。为进一步明确第二相的氧化产物与结构，对 SPP3 进行 TEM 分析。SPP3 已

完全氧化，其氧化产物主要为 $m-(Fe,Cr)_3O_4$ 和 $t-(Cr,Fe)_3O_4$ （图 11）。并采用相同方法对 SPP1 和 SPP2 进行分析，结果如表 7 所示。距离 O/M 界面 70 nm 处的 SPP1 检测到 $fcc-Zr(Fe,Cr)_2$ 和 $m-(Fe,Cr)_3O_4$ 结构说明 SPP1 发生了部分氧化。而距离 O/M 界面 400 nm 处的 SPP2 仅检测到 $m-(Fe,Cr)_3O_4$ 结构说明 SPP2 已完全氧化。综上所述，在腐蚀初期， $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相已发生氧化并生成 Fe 和 Cr 的氧化物，其氧化程度随距 O/M 界面距离增加而增大。此外，EDS 线扫描分析结果（图 10）表明，穿过第二相时 Sn 元素的信号强度也出现部分起伏，说明氧化膜中可能存在 Sn 的偏聚现象。

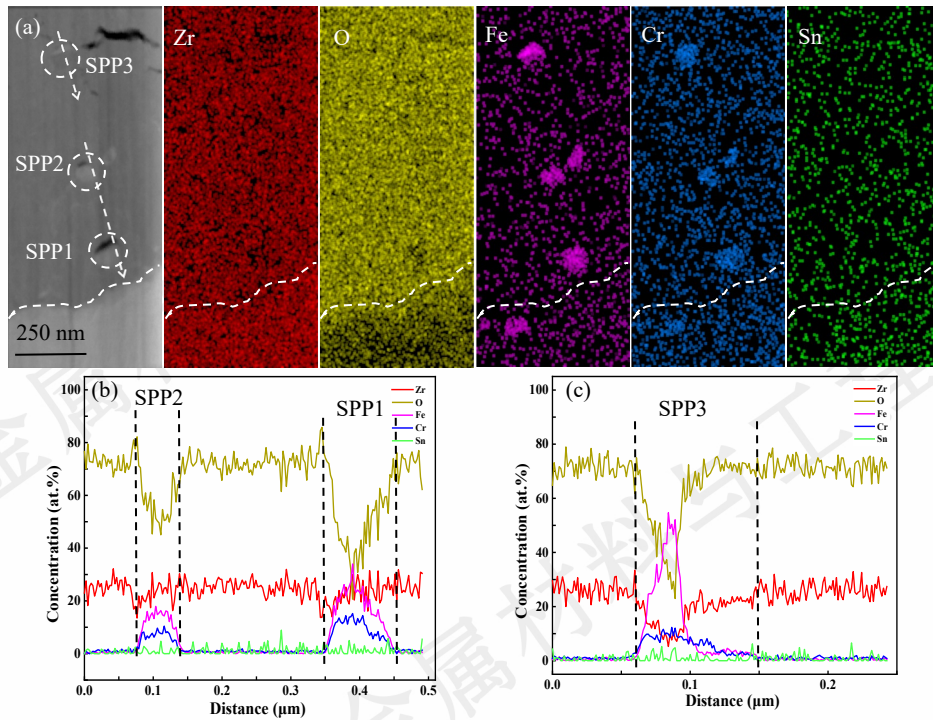


图 10 1.5Sn 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 的整体氧化膜横截面显微组织的 HAADF 像 (a) /EDS 面分布图, 及穿过图 (a) 中 SPP1 (b)、SPP2 (b) 和 SPP3 (c) 的 EDS 线扫描分析结果

Fig.10 Cross-sectional HAADF image (a) and EDS elemental mapping of the oxide film on the 1.5Sn alloy corroded in 1000 DO water for 42 d, EDS line scan profiles across SPP1 (b), SPP2 (b), and SPP3 (c) marked in image (a).

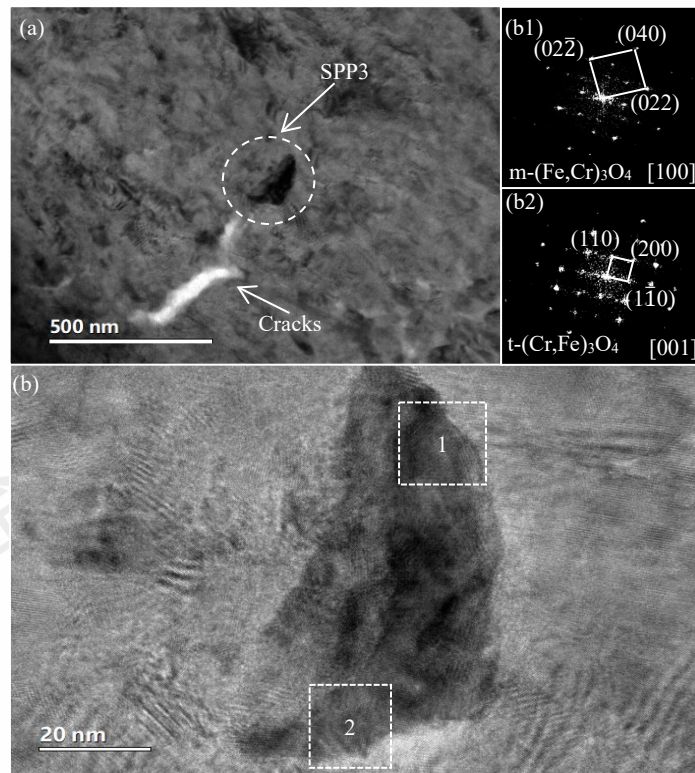


图 11 图 10 所示第二相 SPP3 的 TEM 明场像 (a) 和 HRTEM 像 (b) 以及对应区域的 FFT 像 (b1 和 b2)

Fig.11 TEM bright-field image (a) and HRTEM image (b) of the second phase particle SPP3 shown in Fig.10, together with the corresponding FFT patterns (b1 and b2) of the marked regions

表 7 1.5Sn 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 的氧化膜中第二相 SPP1~SPP3 的氧化行为

Table 7 Oxidation behavior of SPP1~SPP3 in the oxide film formed on the 1.5Sn alloy after corrosion in 1000 DO environment for 42 d

No.	Distance from the O/M interface (nm)	Structure of SPP
SPP1	74	fcc-Zr(Fe,Cr) ₂
		m-(Fe,Cr) ₃ O ₄
SPP2	400	m-(Fe,Cr) ₃ O ₄
SPP3	778	m-(Fe,Cr) ₃ O ₄
		t-(Cr,Fe) ₃ O ₄

2.5 氧化膜相组成和应力的 Raman 分析

Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 后氧化膜的 Raman 光谱如图 12 所示。由图 12 可知，3 种合金在腐蚀 42 d 后氧化膜中均检测到明显的 tet-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 的 Raman 峰，且 Sn 含量越高，tet-ZrO₂ 的 Raman 峰强越低。根据公式 (2) 和 (3) 计算了合金氧化膜中的 tet-ZrO₂ 占比和相应的应力大小，结果如表 8 所示。可以看出，合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 后氧化膜中的 tet-ZrO₂ 比例随着 Sn 含量的增加而降低，而相应的应力水平相差不大，均保持在 1.3 GPa 左右。这说明 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀时，增加 Sn 含量会降低合金氧化膜中的 tet-ZrO₂ 占比，但氧化膜中的 tet-ZrO₂ 的稳定并不完全由应力水平决定。

Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 200 d 后氧化膜的 Raman 光谱如图 12 所示。由图 12 可知，腐蚀 200 d 后氧化膜中的 tet-ZrO₂ 峰强均明显下降，且 Sn 含量越高，tet-ZrO₂ 峰强下降幅度越大，已基本检测不到 1.5Sn 合金氧化膜中的 tet-ZrO₂ 峰位。根据公式 (2) 和 (3) 计算了合金氧化膜中的 tet-ZrO₂ 占比和相应的应力大小，结果如表 8 所示。由表 8 可知，相比于在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 时，合金在腐蚀 200 d 后氧化膜中的 tet-ZrO₂ 占比明显降低，应力水平也发生了一定程度的下降，保持在 0.8 GPa 左右。这说明随着腐蚀时间的延长合金氧化膜中发生了 tet-ZrO₂→m-ZrO₂ 的转变。

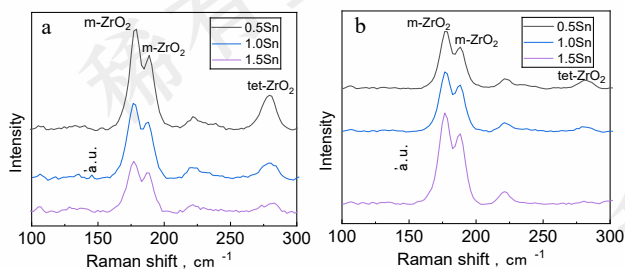


图 12 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 (a) 和 200 天 (b) 的氧化膜 Raman 图谱

Fig.12 Raman spectra of the oxide film of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloy after corrosion for 42 (a) and 200 (b) days in 1000 DO environment

利用公式 (4) 计算了 Sn 含量变化对合金氧化膜中 tet-ZrO₂→m-ZrO₂ 转变率的影响。结果如表 8 所示。可以看出合金中 Sn 含量的增加会增大合金氧化膜中 tet-ZrO₂ 的转变率。

表 8 合金在 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 和 200 d 后氧化膜中 tet-ZrO₂ 占比及其 tet-ZrO₂ 转变率与应力统计

Table 8 The proportion of tet-ZrO₂ and the transformation rate and stress of tet-ZrO₂ in the oxide film of the alloy corroded for 42 and 200 d in 1000 DO environment

Specimen	tet-ZrO ₂ proportion (%)		F_{At} (%)	tet-ZrO ₂ stress (GPa)	
	42d	200d		42d	200d
0.5Sn	20.55	9.58	53	1.28	0.81
1.0Sn	14.69	4.98	66	1.26	0.79
1.5Sn	9.67	/	/	1.27	/

3 分析与讨论

3.1 Fe、Cr 和 DO 在氧化膜形成与演化中的作用

腐蚀的本质是氧离子的迁移过程。在高温高压水环境中，溶解氧 (DO) 或水分子在合金表面分解，产生的 O²⁻ 穿过已形成的 ZrO₂ 膜向内扩散至金属/氧化膜界面，与 Zr 反应生成新的氧化物，此过程遵循典型的阴离子扩散机制^[3]。DO 浓度直接影响氧化膜的生长动力学与相组成。高 DO 环境提供了更强的氧化驱动力，加速相关元素的氧化进程^[6,7]。

Fe 和 Cr 主要存在于 fcc/hcp-Zr(Fe,Cr)₂ 中。它们在腐蚀过程中的作用具有双重性。在氧化膜生长初期，弥散分布的第二相与 ZrO₂ 基体形成的相界面可作为吸收空位的有效“尾部”，延缓空位聚集成孔隙，从而维持氧化膜的致密性与保护性^[22,23]。同时，这些界面有助于释放局部应力。随着腐蚀进行，第二相自身也会发生氧化，其氧化通常慢于 Zr 基体^[24]。Fe/Cr 原子比较高的第二相，会优先氧化生成 Fe 和 Cr 的氧化物 (如 Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃)^[25,10]。本研究对腐蚀 42 d 的 1.5Sn 合金样品进行 TEM 分析也发现，氧化膜中的第二相颗粒 (SPP1~SPP3) 已部分或全部氧化为 m-(Fe,Cr)₃O₄ 和 t-(Cr,Fe)₃O₄ (表 7)。此类氧化产物的摩尔体积与 ZrO₂ 存在差异，会在第二相/氧化膜界面处引入局部附加应力，成为微裂纹的萌生地^[26]。此外，第二相完全氧化后，原有效界面消失，其“尾部”效应也随之减弱；因 Fe 和 Cr 的氧化产物小于 +4 价，会增加氧化膜中的空位浓度，使氧离子扩散加快，从而加速氧化膜生长与缺陷演化。本文研究表明，Sn 含量升高会增大第二相的 Fe/Cr 比 (从 1.58 升至 1.88)，而 Fe/Cr 比升高会加速第二相自身的氧化，在更靠近 O/M 界面的

位置引入局部附加应力和氧空位浓度，加剧氧化膜中孔隙和微裂纹的形成，最终降低合金的耐腐蚀性能。

综上所述，Fe 和 Cr 通过其第二相的“尾闾”效应在腐蚀初期有益于减缓腐蚀，但后期其氧化引起的局部附加应力和氧空位浓度增加，对锆合金的腐蚀会产生有害影响；而 DO 浓度的升高会加速第二相的氧化，使第二相的有害效应的时效时间提前，从而加速锆合金的腐蚀。Sn 含量的变化，通过影响 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相的氧化，干预了由 Fe、Cr 和 DO 主导的腐蚀进程，从而改变了合金的耐腐蚀性能。

3.2 Sn 含量对腐蚀行为影响的机制

本文的研究结果表明合金在 1000 DO 环境中的耐腐蚀性能随着合金中 Sn 含量的增加而降低（图 7）。Sn 含量从 0.5% 增至 1.5%，腐蚀转折时间从 230 d 提前至 200 d。氧化膜表征结果（图 8~图 12、表 7 和表 8）揭示了 Sn 含量影响腐蚀动力学的微观机理：从腐蚀初期（42 d）开始，Sn 含量增加就降低了氧化膜中保护性 $tet-ZrO_2$ 的比例，但由于腐蚀初期氧化膜均能保持较好的保护性，所以此时不同 Sn 含量合金的腐蚀速率差异并不显著。随着腐蚀进行，氧化膜生长应力与相变应力累积，高 Sn 合金中 $tet-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 的转变率显著更高。这种相变伴随体积膨胀，使在薄弱区域（如特定取向晶粒、晶界）达到临界应力引发微裂纹，导致腐蚀转折提前。腐蚀中后期（200 d），高 Sn 含量明显加速了氧化膜中 $tet-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 的转变，且在高 Sn 含量下 $tet-ZrO_2$ 在更短时间内全部发生转变，从而产生更大的局部剪切应力，使裂纹更容易沿晶界扩展，此时，不同 Sn 含量合金的腐蚀速率差异明显增大。至腐蚀后期（290 d），氧化膜断面形貌（图 9）显示，Sn 含量越高，氧化膜中裂纹数量越多、尺寸越大，1.5Sn 合金中甚至出现连续的横向裂纹带。上述过程的协同作用，使高 Sn 合金的氧化膜更早地由致密的保护性屏障，演变为充满连通裂纹的疏松结构，为氧化性离子的快速传输提供了通道，直接导致腐蚀加速，进而表现出腐蚀转折前不同 Sn 含量合金腐蚀速率差异不大、而腐蚀转折后差异显著增大的动力学特征。

图 13 总结了可能的影响机制。一方面，Sn 通过影响第二相特征间接加速腐蚀。Sn 含量的增加使 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相的面积分数减小（图 1），同时第二相平均尺寸（图 3）与平均 Fe/Cr 比增大（表 5）。这意味着 0.5Sn 合金中的第二相在氧化膜中可与 ZrO_2 形成更多的相界面，这些相界面可作为吸收空位的“尾闾”，延缓氧化膜中孔隙和裂纹的形成^[27,19]，从而提高合金的耐腐蚀性能（图 8 和图 9）。1.5Sn 合金中第二相的平均尺寸与平均 Fe/Cr 比均最大， $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相平均 Fe/Cr 比的增大会加速第二相的氧化^[24,25]。同时在氧化过程中，较大

尺寸的第二相粒子发生氧化时，在其周围产生的局部附加应力更大，这更容易产生孔隙、裂纹等缺陷，破坏氧化膜的致密性，从而对合金的腐蚀产生不利影响^[26]。由此来看，这些第二相性质上的差异可能是不同 Sn 含量的锆合金在耐腐蚀性能上有所区别的原因之一。

另一方面，Sn 通过偏聚并降低四方相稳定性直接影响腐蚀加速。更为关键的作用路径是 Sn 对氧化膜晶体结构稳定性的直接影响。在氧化过程中，Sn 原子倾向于向氧化膜/金属界面扩散并发生偏聚^[28]。本研究对腐蚀 42 d 的 1.5Sn 合金进行 EDS 线扫分析发现在氧化膜中存在 Sn 偏聚行为（图 10）。Yuan 等^[29]通过第一性原理计算发现，Sn 在 ZrO_2 晶界的偏聚概率接近 100%，且 Sn-O 键的离子性强于 Zr-O 键，表明 Sn 偏聚会弱化 ZrO_2 晶界结合强度。随着合金中 Sn 含量的增加，可供偏聚的 Sn 原子总量增大，晶界处 Sn 的偏聚浓度随之升高，晶界弱化效应更为显著。与此同时理论计算研究表明^[30]，Sn 在单斜相和四方相 ZrO_2 中的稳定价态均为 +4 价，但 Zr 的氧化驱动力大于 Sn，表明 Sn 在氧化过程中相对稳定。陈墩等^[31]进一步研究表明，Sn 对 $tet-ZrO_2$ 相稳定性的影响具有价态依赖性：Sn²⁺（低价态）掺杂会引起显著的晶格膨胀，增大 tet 相与 m 相的形成能差距，从而降低 $tet-ZrO_2$ 的稳定性，促进相变；同时，低价态 Sn²⁺ 比高价态 Sn⁴⁺ 更利于在 $tet-ZrO_2$ 中形成氧空位，为 $tet-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 相变提供动力学通道，加速相变进程。而 Sn⁴⁺ 虽可微弱提高 $tet-ZrO_2$ 的相对稳定性，但抑制作用十分有限。然而在界面附近氧分压较低的区域，Sn 可能以 Sn²⁺ 的低价态形式存在于 ZrO_2 晶格中。Sn²⁺ 的离子半径较大，其引入会引起显著的晶格畸变，极大地降低 $tet-ZrO_2$ 的热力学稳定性，使其在更低的应力或温度条件下向 $m-ZrO_2$ 转变^[31]， $tet-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 的转变是一种马氏体相变，发生相变时 Zr⁴⁺ 作切变运动，同时 O²⁻ 作短程扩散^[32]。相变结束后 $tet-ZrO_2$ 和 $m-ZrO_2$ 会保持共格关系^[33]。因此，上述因素共同作用，使得 Sn 在 ZrO_2 晶界处偏聚改变晶界的性质，导致高 Sn 合金氧化膜中 $tet-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 的相变程度更大，相变伴随的体积膨胀（约 7%）在氧化膜局部产生附加应力与剪切应变，进而促进孔隙和微裂纹的形成，加速氧化膜显微组织的演化（图 9 和图 12），且随着腐蚀时间的增加而愈发明显，最终导致合金耐腐蚀性能下降。这一推论也与 Raman 数据（表 8）结果“合金中 Sn 含量与氧化膜中 $tet-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 的相变程度呈正相关”相对应。

综上所述，增加 Sn 含量，不仅通过改变第二相的析出行为削弱了其“尾闾”保护效应，导致其氧化过程产生局部附加应力和氧空位浓度升高，对锆合金的腐蚀造成有害作用。更重要的是通过偏聚至界面并以低价态形

式直接降低 tet-ZrO₂ 的稳定性, 成为加速氧化膜内相变和裂纹产生的内在主导因素。这两方面的协同作用, 共同导致氧化膜内应力增加、缺陷(孔隙、裂纹)密度上升,

使氧化膜过早失去保护性, 这是 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金耐腐蚀性能随 Sn 含量而降低的原因。

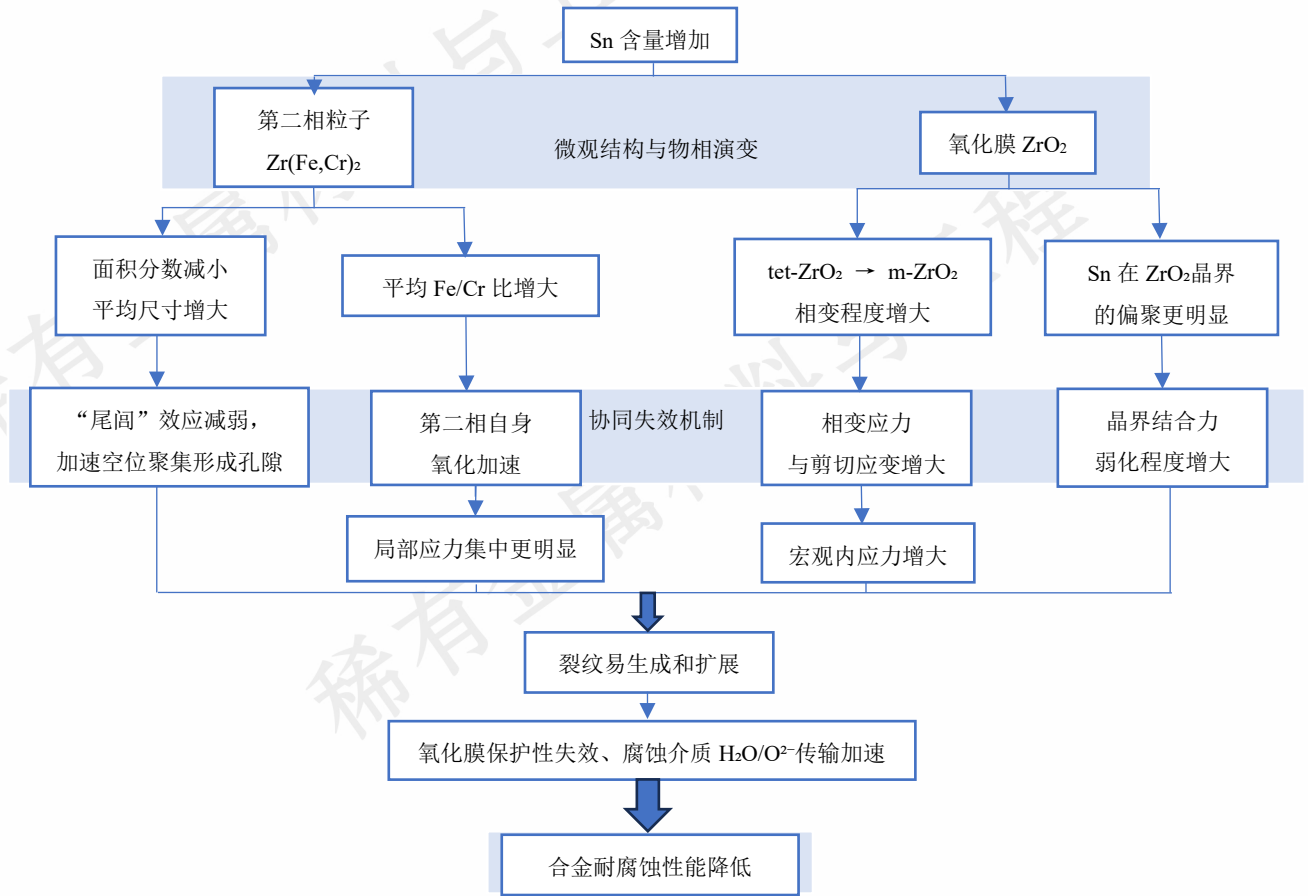


图 13 Sn 含量增加降低锆合金耐腐蚀性能的可能机制分析

Fig.13 Analysis of the possible mechanism for the degradation of corrosion resistance in Zirconium alloys with increasing Sn content.

4 结论

- (1) Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金的晶粒均为等轴晶, α -Zr 晶粒尺寸约 2~5 μm 。合金中的第二相均匀弥散分布在基体中, 第二相的晶体结构有 fcc-Zr(Fe,Cr)₂ 和 hcp-Zr(Fe,Cr)₂ 两种类型。Sn 含量的增加会减小第二相的面积分数, 同时略微增大第二相的平均尺寸与平均 Fe/Cr 比。
- (2) 在 1000 DO 环境中腐蚀时, Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金的耐腐蚀性能均明显优于参比 Zr-4 合金, 但 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金的耐腐蚀性能总体随 Sn 含量的增加而降低。Sn 含量的增加会使合金发生腐蚀转折的时间提前, 转折前为立方规律, 转折后的腐蚀动力学由抛物线规律向幂指数规律转变。
- (3) Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 DO 环境中腐蚀

时, Sn 含量的增加会通过两种主要机制加速合金的腐蚀: 其一, 减弱了第二相与 ZrO₂ 界面对空位聚集形成孔隙的“尾闾”效应, 同时增大了氧化膜中第二相氧化所引起的局部附加应力和氧空位浓度, 从而加剧了锆合金的腐蚀; 其二, Sn 会发生偏聚, 并以低价态形式显著降低 tet-ZrO₂ 的稳定性, 促进了氧化膜中 tet-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 的相变, 这种相变伴随着体积膨胀, 会诱发氧化膜内部孔隙与裂纹的产生。上述两种机制共同作用, 显著促进了氧化膜中缺陷的形成, 使其显微组织演化加速, 保护性下降, 最终导致合金的耐腐蚀性能降低。

参考文献 References

- [1] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials(核结构材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 5
- [2] Yao Meiyi(姚美意). *Materials for Nuclear Reactors(核反应堆*

- 材料[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2021: 477-482
- [3] Allen T, Konings R, Motta A T. *Comprehensive Nuclear Materials*[J], 2012, 5: 49-68
- [4] Bradhurst D, Shirvington P, Heuer P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1973, 46(1): 53-76
- [5] Kumar M K, Aggarwal S, Kain V et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2010, 240: 985
- [6] Wei Tianguo(韦天国), Lin Jiankang(林建康), Long Chongsheng(龙冲生) et al. *Acta Metallurgica.Sinica* (金属学报)[J], 2016, 52(2): 209-216
- [7] Xu S T, Bai Y, Huang J S et al. *Corrosion Science*[J], 2023, 214: 111004
- [8] Pei Wen(裴文), Xu Shitong(徐诗彤), Huang Jiansong(黄建松) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(06): 2250-2257
- [9] Huang Jiansong(黄建松), Pei Wen(裴文), Xu Shitong(徐诗彤) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2024, 60(04): 509-521
- [10] Jordan L V, Patrick M P, John P S et al. *Nuclear Materials and Energy*[J], 2019, 20: 2352-1791
- [11] Takeda K, Anada H. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. ASTM STP 1354*[J], 2000: 592-608
- [12] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. *ASTM International*[J], 1996: 850-864
- [13] Xu S T, Huang J S, Pei W et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110135
- [14] Garner A, Hu J, Harte A et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 99: 259-272
- [15] Huang Jiansong(黄建松). Corrosion Behavior of Zr-1Sn-xFe-yCr-0.02Ni Alloys in Superheated Steam at 500 ° C with Varying Oxygen Contents (Zr-1Sn-xFe-yCr-0.02Ni 合金在 500 ° C 不同氧含量过热蒸汽中的腐蚀行为)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2022
- [16] Xu Shitong(徐诗彤), Bai Yong(白勇), Yao Meiyi(姚美意) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(06): 2169-2175
- [17] Zhang J N, Yao M Y, Zha X P et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(05): 1837-1844
- [18] Jing J, Liao Z B, Yang S Y et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 524: 141-148
- [19] Aylin Y, Else B, Arthur T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 349(3): 265-281
- [20] Hansson L, Bojinov M, Kinnunen P et al. *Journal of ASTM International*[J], 2005, 2(4)
- [21] Zhang Junsong(张君松), Wu Jun(吴军), Liao Jingjing(廖京京) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2024, 58(01): 175-180
- [22] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) et al. *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2009, 30(9): 589-594
- [23] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新) et al. *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2003, (01): 33-36
- [24] Charquet D. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. [C], Ugene: ASTM International, 2000: 3-14
- [25] Lei Aijia(雷埃嘉), Dai Xun(戴训), Xu Jiangtao(许江) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2025, 45(2): 497-505
- [26] Xie Xingfei(谢兴飞). Effect of Ge Addition on Corrosion Resistance of Zr-Sn-Nb Alloys (添加 Ge 对 Zr-Sn-Nb 锆合金耐蚀性能的影响)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013
- [27] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Liu Wenqing(刘文庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, (7): 1009-1016
- [28] Sundell G, Thuvander M, Andrén H-O. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 456: 409-414
- [29] Yuan R, Xie Y P, Li T et al. *Acta Materialia*[J], 2021, 209: 116804
- [30] Xu Chenhao(徐晨皓), Xie Yaoping(谢耀平), Wu Jiangzhi(吴江桅) et al. *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2022, 44(05): 104-110
- [31] Chen Tun(陈墩), Cui jiechao(崔节超), Li Min(李敏) et al. *Acta Phys. Sin*[J], 2024, 73(15): 132-141
- [32] Hu J, Lin W, Lv Q et al. *Journal of Materials Science & Technology*(物理学报)[J], 2023, 147: 6-15
- [33] Garner A, Gholinia A, Frankel P et al. *Acta Materialia* [J], 2014, 80: 159-171

Corrosion Behavior of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr Alloy in High-Temperature and High-Pressure Oxygen-Enriched Aqueous Environment

Zhao Duo^{1,2}, Xiao Xiangyi², Xu Shitong^{1,2}, Yao Meiyi^{*1,2}, Hu Lijuan^{1,2}, Xie Yaoping^{1,2}, Zhang Peng^{1,2}, He Guanze^{1,3}, Zhou Bangxin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Materials for Advanced Nuclear Energy, Shanghai University, Shanghai, 200444, PR China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200072, PR China)

(3. Shanghai nuclear engineering research and design institute,co.ltd,Shanghai,200233,PR China)

Abstract: Zirconium alloys are extensively utilized as cladding materials for fuel elements in water-cooled nuclear reactors due to their low thermal neutron absorption cross-section, high thermal conductivity, excellent corrosion resistance, and good compatibility with UO_2 . Small Modular Reactors (SMRs) represent a significant direction for future nuclear energy. However, the simplified design of small water-cooled reactors, which often lack hydrogen addition and oxygen removal facilities or have limited deoxygenation capacity, leads to an elevated concentration of Dissolved Oxygen (DO) in the primary circuit coolant. This increased DO level can adversely affect the corrosion resistance of zirconium alloy cladding. Sn is an important alloying element for zirconium. Nevertheless, research on the influence of DO on the corrosion resistance of zirconium alloys with varying Sn content is scarce. Therefore, this study investigates the corrosion behavior of zirconium alloys with different Sn contents in water at 360 °C/18.6 MPa with different DO concentrations, aiming to provide a theoretical basis and guidance for developing zirconium alloy cladding materials for water-cooled SMRs. To explore the effect of Sn content on the corrosion behavior of zirconium alloys in oxygen-enriched water, corrosion tests were conducted on three Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr ($x=0.5, 1.0, 1.5$, wt%) alloys and a Zr-4 alloy in a dynamic autoclave at 360 °C/18.6 MPa with a DO concentration of 1000 $\mu\text{L/L}$. The microstructure and phase composition of the alloys and their oxide films were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Raman spectroscopy. The results indicate that the second-phase particles (SPPs) in the Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys are primarily composed of two types: fcc-Zr(Fe,Cr)₂ and hcp-Zr(Fe,Cr)₂. With increasing Sn content, the size and the Fe/Cr atomic ratio of the SPPs increase, while their area fraction decreases. During the 290-day corrosion period, the corrosion kinetics transitioned from a cubic rate law to a parabolic or power-law rate law. An increase in Sn content led to an earlier transition time in the corrosion kinetics and a higher post-transition corrosion rate. The corrosion kinetics shifted from parabolic to power-law behavior, indicating a degradation in corrosion resistance. However, all the Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys exhibited significantly superior corrosion resistance compared to the Zr-4 alloy in the 1000 $\mu\text{L/L}$ DO water environment. This paper discusses the underlying mechanism of how Sn content influences the corrosion behavior in oxygen-enriched water from the perspectives of SPPs oxidation and the microstructural evolution of the oxide film.

Key words: Zirconium alloy; Dissolved oxygen; Sn; Microstructure

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D, Professor, State Key Laboratory of Materials for Advanced Nuclear Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn