

# Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在 He<sup>+</sup>辐照下的显微组织演变及其对腐蚀行为的影响

易丽莎<sup>1</sup>, 张兴旺<sup>1</sup>, 林晓冬<sup>1</sup>, 姚美意<sup>1</sup>, 胡丽娟<sup>1</sup>, 李健健<sup>3</sup>, 梁雪<sup>2</sup>,  
彭剑超<sup>2</sup>, 谢耀平<sup>1</sup>, 周邦新<sup>1</sup>

(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)

(3. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 本工作采用 2 MeV He<sup>+</sup>在 300 °C 下对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 1.0, mass fraction, %)合金进行辐照, 然后在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行高压釜腐蚀实验, 利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜研究辐照对合金显微组织及腐蚀行为的影响。结果表明, 添加 Nb 改变了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金中第二相的数量、尺寸和晶体结构。He<sup>+</sup>辐照 1 dpa 后, 合金的辐照损伤峰区域分布有大量的 He 泡和<a>型位错环, 添加 Nb 对 He 泡和位错环的数量及第二相的元素扩散等均产生了一定的影响。腐蚀结果表明, He<sup>+</sup>辐照或添加 1.0% 的 Nb 均可促进 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金的腐蚀, 但当二者同时存在时, 辐照能减弱 Nb 促进腐蚀的作用。

**关键词:** 锆合金; Nb 含量; 离子辐照; 显微组织; 氧化膜

中图分类号: TL341; TG146.4<sup>+</sup>14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1328-10

锆合金的热中子吸收截面小、热导率高、耐腐蚀性能好, 被广泛用作水冷核反应堆的燃料包壳材料<sup>[1-3]</sup>。核反应堆内环境苛刻恶劣, 锆合金包壳除受到高温高压冷却水的冲刷和腐蚀, 还受到强烈的中子辐照作用。研究表明, 中子辐照导致锆合金基体和氧化膜中产生大量的缺陷, 这些缺陷有助于 O<sup>2-</sup>和腐蚀性介质的迁移和扩散, 进而加速锆合金的腐蚀, 最终影响核电站的安全高效运行<sup>[4]</sup>。随着反应堆设计燃耗的加深和换料周期的不断延长, 新型锆合金的抗辐照、耐腐蚀性能也需要进一步提高。

采用合金化得到理想的显微组织是提高锆合金抗辐照、耐腐蚀性能的主要手段<sup>[5-6]</sup>。Nb 是目前各国商用或在研的新型锆合金如 ZIRLO(Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe)、E635(Zr-1.2Sn-1.0Nb-0.4Fe)、M5(Zr-1.0Nb-0.16O-25 μg/g S)、N36(Zr-1Sn-1Nb-0.3Fe)、HANA6(Zr-1.1Nb-0.05Cu)和 NDA(Zr-1Sn-0.1Nb-0.28Fe-0.1Cr-0.01Ni) 等添加的主要合金元素。一方面, 添加 Nb 元素可以消除 C、Ti、Al 等杂质对锆合金耐腐蚀性能的危害, 并减少锆合金的吸氢量<sup>[7]</sup>, 另一方面添加 Nb 还可以提高锆合金在辐照条件下的耐腐蚀性能。例如, Kim 等<sup>[8]</sup>报道了

HANA6 合金包壳在 HALDEN 实验堆中考验 6.5 年(燃耗达 67 MWd/kgU) 的氧化膜厚度约为 Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)合金的 53%, 在同堆辐照考验的锆合金中表现出最低的腐蚀速率。美国的 ZIRLO 合金<sup>[9]</sup>和法国的 M5 合金<sup>[10]</sup>在堆内的耐腐蚀性能也明显优于 Zr-4 合金。锆合金的耐腐蚀性能取决于其显微组织, 因此研究不同 Nb 含量的锆合金在辐照前后的显微组织变化有助于探究含 Nb 锆合金在辐照条件下耐腐蚀性能优异的原因。

中子辐照实验周期长、费用高昂, 而且中子辐照后的样品具有强放射性, 会对后续检测造成极大困难。离子辐照损伤效率比中子辐照大几个数量级, 可以有效缩短实验时间, 降低实验成本, 同时可以精确控制辐照注量、温度和其他辐照参数<sup>[11]</sup>。因此, 各国研究者常采用离子辐照模拟堆内中子辐照, 以研究材料的辐照损伤行为。与中子辐照类似, 离子辐照也会使锆合金产生点缺陷(空位和间隙原子)、空洞和位错环等结构缺陷, 在一定温度和辐照损伤剂量下还会使第二相发生非晶化。此外, 当使用稀有气体离子辐照时还可能在锆合金基体中形成气泡。研究表明, 锆合金

收稿日期: 2022-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(52001192)

作者简介: 易丽莎, 女, 1997 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: yilisha@shu.edu.cn

的辐照损伤程度主要受温度、合金化学成分、离子种类与辐照损伤剂量等因素的影响<sup>[12]</sup>。Zu 等<sup>[13]</sup>发现随质子辐照温度升高, Zr-4 合金中 Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> 第二相发生非晶化的辐照损伤剂量阈值增加, 且在非晶化区检测到了 Fe 元素的流失。中华海等人<sup>[14]</sup>采用 He<sup>+</sup>辐照研究了 N18 锆合金中形成的 He 泡与离子注量和辐照温度的关系, 发现合金中的 He 泡尺寸随着辐照损伤剂量增加而增大, 且辐照温度越高越有利于 He 泡的长大。Francis 等<sup>[15]</sup>发现在质子辐照早期含 Nb 锆合金中会形成均匀分布的富 Nb 团簇, 它的形成阻碍了位错环的迁移和生长, 且随着质子辐照损伤剂量的增加, <a>型位错环的密度增加、尺寸减小。Shishov 等<sup>[16]</sup>报道了在 E635 和 M5 等含 Nb 锆合金中观察到<c>型位错环延迟形成的现象, 这可能与辐照导致的富 Nb 团簇和纳米析出相有关。可以看出, Nb 的添加对辐照损伤结构有影响, 进而影响锆合金的耐腐蚀性能, 但目前对这一影响机制仍不清晰。

一种新型锆合金能否应用于核反应堆中必须要经过堆内辐照考验。轻质离子 He 在较低的能量下就可以获得较大的辐照损伤深度, 并且 He 是反应堆中子辐照产物之一, 因此 He<sup>+</sup>辐照不仅可以造成材料辐照损伤, 还能模拟 He 在材料中的聚集效应。因此本工作选用 He<sup>+</sup>作为辐照离子, 研究了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 1.0, mass fraction, %)合金在 He<sup>+</sup>辐照下显微组织的演变及其对合金腐蚀行为的影响, 以为新型含 Nb 锆合金的研发提供依据。

## 1 实验

本工作以 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 1.0) 板材为实验材料, 分别定义为 0Nb 和 1.0Nb 合金。先委托西部新核材料科技有限公司进行 24 kg 级合金的熔炼和 2.8 mm 厚冷轧态板材的加工制备, 然后采用线切割方法从 2.8 mm 厚的板材上切取 20 mm×120 mm 的长条状样品进行 580 °C/1 h 真空退火, 通过 2 次冷轧和 1 次 580 °C/1 h 中间退火得到 0.7 mm 厚的片材, 最后切取 6.0 mm×5.0 mm×0.7 mm 的片状样品进行 560 °C/5 h 最终退火。采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对 2 种合金进行成分分析。可以看出, 实测结果与设计成分相近(如表 1 所示)。

将上述片状样品置于 30% H<sub>2</sub>O+30% HNO<sub>3</sub>+30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10% HF(体积分数)的混合酸中进行酸洗, 利用自来水和去离子水清洗、烘干后进行 He<sup>+</sup>辐照实验。He<sup>+</sup>辐照设备为中国科学院上海应用物理研究所的 4 MeV(4UH Pelletron 型)静电加速器。He<sup>+</sup>能量为 2 MeV, 辐照注量为 4.72×10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>, 辐照温度为

表 1 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb alloys (ω/%)

Alloy	Sn	Fe	Cr	Nb	Zr
0Nb	0.83	0.38	0.19	-	Bal.
1Nb	0.75	0.37	0.18	0.99	Bal.

300 °C, 剂量率为 1.4×10<sup>-4</sup> dpa/s, 辐照过程中真空度保持在 4.0×10<sup>-6</sup> Pa。采用 SRIM 2008 软件模拟 He<sup>+</sup>辐照产生的辐照损伤剂量和 He<sup>+</sup>浓度随辐照深度的分布, 计算结果如图 1 所示, 其中 Zr 原子离位损伤阈值采用 40 eV<sup>[14]</sup>。从图 1 可知, He<sup>+</sup>的辐照损伤为非均匀损伤, 射程为 4.9 μm, 在 4.3 μm 处达到最大辐照损伤值 1 dpa, 辐照损伤峰的深度范围为 3.5~4.6 μm, 当深度大于 4.8 μm 时, 样品基本上未受辐照损伤。此外, He<sup>+</sup>浓度在 4.4 μm 处达到最大值 2.72at%, He<sup>+</sup>浓度峰的深度范围为 4.0~4.7 μm。

辐照前, 采用双喷电解抛光方法制备实验合金的透射电子显微镜(TEM)观察样品, 电解液为 90%无水乙醇+10%高氯酸(体积分数)的混合溶液, 直流电压为 40 V, 温度为-40 °C。使用 JEM-200CX 型 TEM 观察分析实验合金的晶粒形貌、第二相的尺寸和分布等, 利用配置 INCA 能谱仪(EDS)的 JEM-2010F 型场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析实验合金中第二相的成分, 并通过选区电子衍射(SAED)确定第二相的晶体结构。辐照后, 采用 Helios-600i 型双束聚焦离子束(FIB)制备 TEM 观察样品, 用配置 EDS 的 JEM-2010F 型和 JEM-2100F 型场发射 TEM 表征辐照损伤区域内的第二相、位错环和 He 泡等。

使用静态高压釜在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液条件下进行腐蚀试验, 选取腐蚀时间为

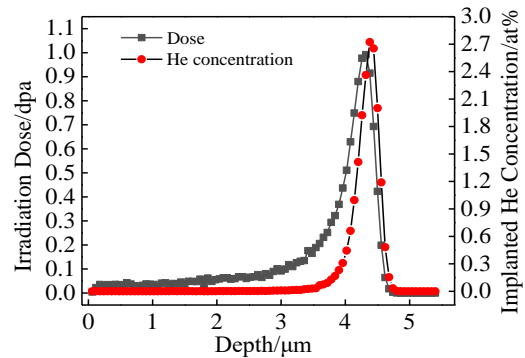


图 1 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金的 He<sup>+</sup>辐照损伤剂量及 He<sup>+</sup>浓度随深度的分布曲线

Fig.1 Distributions of He<sup>+</sup> irradiation damage dose and concentration with depth in Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb alloys

83 和 201 d 的样品进行分析。由于试样仅一侧受到离子辐照，仅通过测量样品腐蚀增重难以准确反映合金辐照后的腐蚀行为，因此，本工作主要采用氧化膜厚度来定量评价合金的耐腐蚀性能。利用 JMS-7500F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀后合金的氧化膜断口形貌，测量统计氧化膜厚度。氧化膜断口的制备方法为：用低速金刚石切割机切取所需尺寸的腐蚀样品，将样品放入上述混合酸中腐蚀基体以露出氧化层，依次使用去离子水、无水乙醇清洗，然后用刀片将露出的氧化层折断，得到的氧化膜断面即为观测面。

## 2 实验结果

### 2.1 辐照前合金显微组织

图 2 为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金显微组织的 TEM 明场像及第二相尺寸分布图。从图 2 可以看出，0Nb 合金和 1.0Nb 合金的晶粒均为等轴晶，晶粒尺寸为 3~8 μm。由于 Fe、Cr 和 Nb 在 α-Zr 中的固溶度较低，合金中的 Fe、Cr 和 Nb 多以第二相的形式弥散析出，且 1.0Nb 合金中析出的第二相数量多于 0Nb 合金。对 0Nb、1.0Nb 合金分别统计了 390 和 370 个第二相粒子的尺寸，可见，2 种合金中多数第二相的尺寸小于 150 nm，仅少量第二相尺寸在 200~300 nm 范围内。此外，1.0Nb 合金中尺寸小于 50 nm 的第二相占比大于 0Nb 合金。

图 3 为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金中第二相的 TEM 像、SAED 花样及 EDS 结果。可以看出，0Nb 合金中的 P1、P2 和 P3 第二相分别标定为四方 (T)、密排六方 (hcp) 和面心立方 (fcc) 结构的 Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>，其 Fe/Cr 原子比分别为 1.68、1.96 和 2.78，而 1.0Nb 合金中第二相 P4 的标定结果为 hcp-Zr(Fe,Cr,Nb)<sub>2</sub>，Fe/Cr 原子比为 2.1。需要说明的是，利用 EDS 和 SAED 分析了 1.0Nb 合金中多个第二相，发现这些第二相的结构均与 P4 一致，且成分相近，说明添加 Nb 可使第二相的晶体结构发生转变。

### 2.2 辐照后合金显微组织

#### 2.2.1 辐照后的 He 泡分析

利用 TEM 观察 He 泡时，可通过欠焦和过焦条件来显示 He 泡的轮廓（欠焦为亮点，过焦为黑点）。图 4 为 He<sup>+</sup>辐照 1 dpa 后 0Nb 合金显微组织的低倍 TEM 明场像和辐照峰区域在欠焦和过焦条件下的高倍 TEM 明场像。可以看出，距样品表面 3.9~5.1 μm 深度范围内分布有密集的 He 泡，经统计，He 泡的平均尺寸为 3.2±0.3 nm。

图 5 为 He<sup>+</sup>辐照 1 dpa 后 1.0Nb 合金截面显微组织的低倍 TEM 明场像和辐照峰区域在欠焦和过焦条件下的高倍 TEM 明场像。需要说明的是，为便于观察辐照峰区域的显微组织，本 TEM 试样从距合金样品外表面 2 μm 处提取。可以看出，距样品表面 4.0~5.1 μm

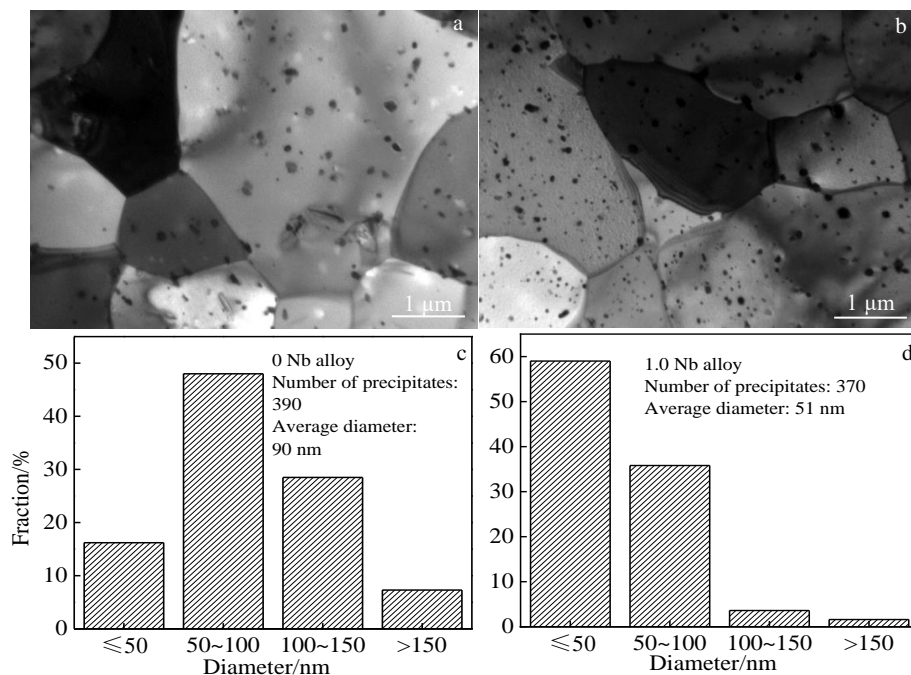


图 2 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金显微组织的 TEM 明场像及第二相尺寸分布

Fig.2 TEM bright field images of the microstructures (a, b) and size distribution of the second phase particles (c, d) of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb alloys: (a, c) x=0 and (b, d) x=1.0



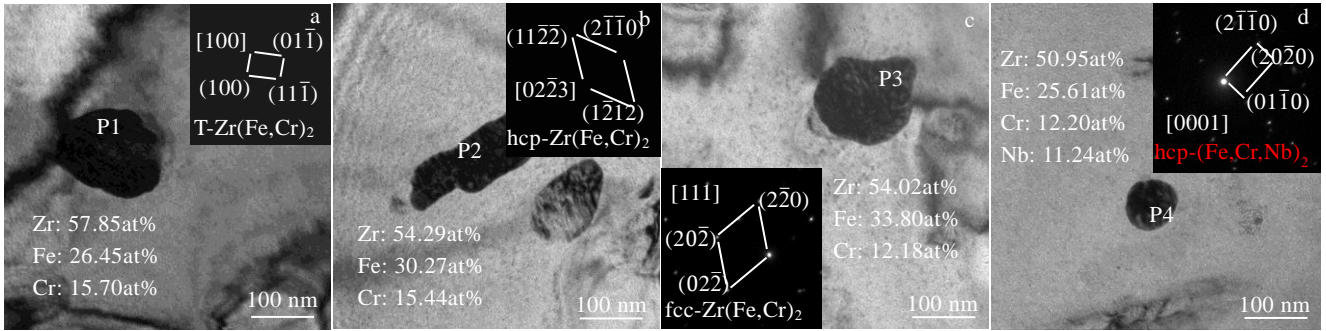


图 3 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金中第二相的 TEM 明场像、SAED 花样及 EDS 分析结果

Fig.3 TEM bright field images, SAED patterns and EDS results of the second phase particles in 0Nb alloy (a-c) and 1.0Nb alloy (d)

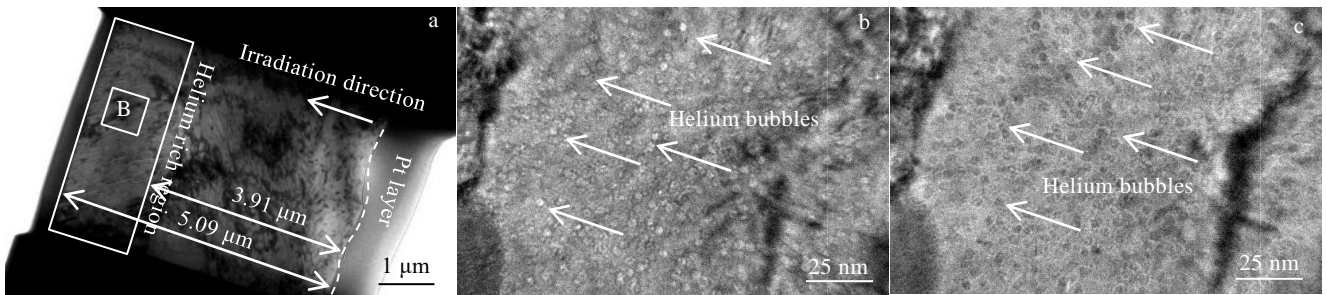


图 4 He<sup>+</sup>辐照后 0Nb 合金截面显微组织 TEM 明场像及 B 区域在欠焦和过焦条件下的高倍 TEM 明场像

Fig.4 TEM bright field image of the cross-sectional microstructure of the irradiated 0Nb alloy (a), under-focused (b) and over-focused (c) magnified TEM bright field images of region B marked in Fig.4a

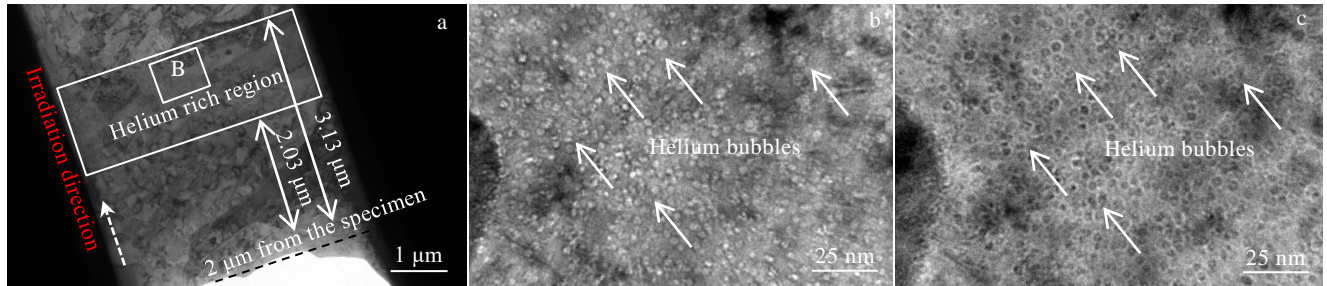


图 5 He<sup>+</sup>辐照后 1.0Nb 合金截面显微组织 TEM 明场像及 B 区域在欠焦和过焦条件下的高倍 TEM 明场像

Fig.5 TEM bright field image of the cross-sectional microstructure of the irradiated 1.0Nb alloy (a), under-focused (b) and over-focused (c) magnified TEM bright field images of region B marked in Fig.5a

深度范围分布有密集的 He 泡,其平均尺寸为  $3.0 \pm 0.3$  nm,与 0Nb 合金中的 He 泡尺寸相近。此外,利用 SRIM 软件模拟得到的 He<sup>+</sup>浓度峰值出现在距样品表面 3.8~4.6 μm 范围内,与图 4 和图 5 所示 He 泡的分布范围基本吻合。

### 2.2.2 辐照后的位错环分析

图 6 给出了 He<sup>+</sup>辐照 0Nb 和 1.0Nb 合金在 <a>型位错环观察条件(晶带轴  $\vec{B} = [2\bar{1}\bar{1}0]$ , 衍射矢量  $\vec{g} = (01\bar{1}1)$ )

下不同深度区域的扫描透射明场像(STEM-BF 像)。图 6a~6c 分别为 0Nb 合金距外表面约为 4.4、4.1 和 3.6 μm 处的 <a>型位错环形貌,图 6d~6f 分别为 1.0Nb 合金在距外表面 4.4、4.3 和 3.5 μm 处的 <a>型位错环观察结果。可见,0Nb 合金和 1.0Nb 合金中均出现了“黑点”和 <a>型位错环,且 1.0Nb 合金中位错环数量多于 0Nb 合金。对辐照后的 0Nb 和 1.0Nb 合金在 <c>型位错环观察条件(晶带轴  $\vec{B} = [2\bar{1}\bar{1}0]$ , 衍射矢量  $\vec{g} = (0002)$ )

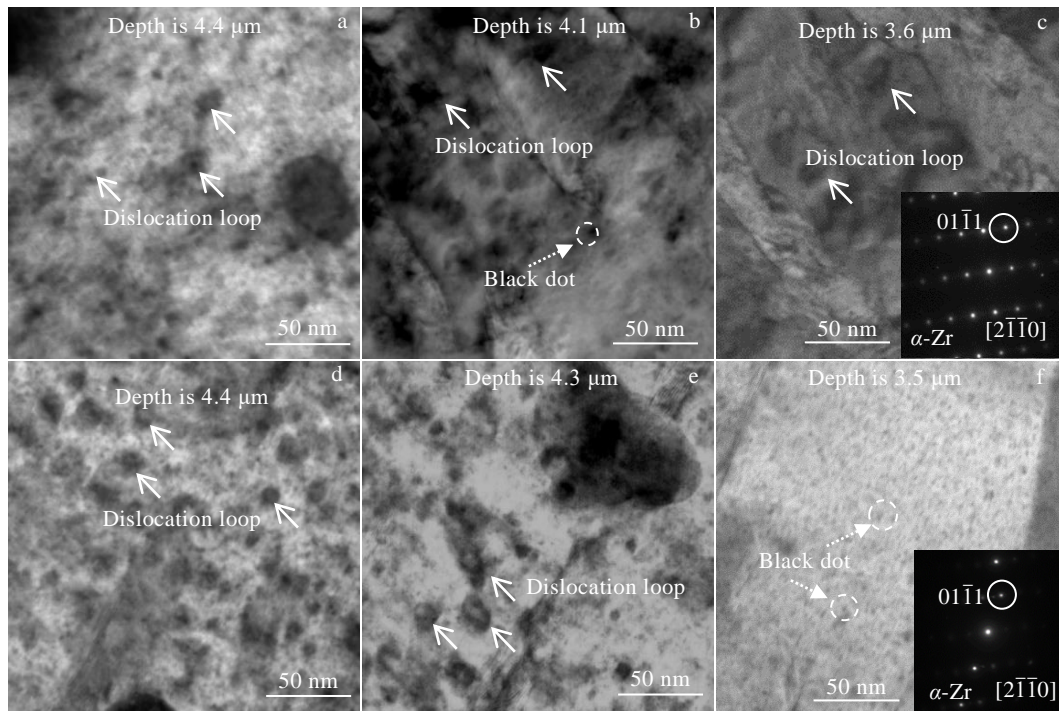


图 6 He<sup>+</sup>辐照后 0Nb 和 1.0Nb 合金在距外表面不同深度区域的 STEM-BF 像

Fig.6 STEM-BF images of the regions in 0Nb alloy (a-c) and 1.0Nb alloy (d-f) at different depths from the outer surface after He<sup>+</sup> irradiation (the images were taken under the observation conditions of  $\bar{B} = [2\bar{1}\bar{1}0]$  zone axis and  $\bar{g} = (01\bar{1}1)$  diffraction vector)

下进行观察，2 种合金中均未发现<c>型位错环。

### 2.2.3 辐照后的第二相分析

图 7 为 0Nb 合金在 He<sup>+</sup>辐照 1 dpa 后辐照峰区域显微组织的高角环形暗场像 (HAADF 像)、TEM 明场像、HRTEM 像和 EDS 结果。其中，第二相 P1 和 P2 分别距外表面约 4.6 和 4.5 μm，均位于辐照峰区域内。从第二相 P1 的 TEM 明场像和 HRTEM 像(图 7b、7c)可以看出，第二相 P1 具有清晰的晶格像，根据傅里叶变换 (FFT) 结果可标定为 hcp-Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>，这表明经过辐照后第二相 P1 未发生非晶化转变。从 EDS 面分布结果 (图 7d~7g) 及线扫描结果 (图 7h、7i) 可以看出，第二相 P1 和 P2 中均富含 Fe 和 Cr 元素，第二相 P1 和 P2 的 Fe/Cr 原子比分别为 2.53 和 1.50，而图 7h 中的 50~75 nm 范围内只分布有 Fe 和 Zr 元素，未发现 Cr 元素，说明辐照导致第二相中的 Fe 向外扩散。

图 8 为 1.0Nb 合金在 He<sup>+</sup>辐照 1 dpa 后辐照峰区域的显微组织 HAADF 像和第二相的 TEM、HRTEM/FFT 和 EDS 结果。图 8a 中第二相 P3~P5 分别距外表面约 4.5、4.3 和 4.2 μm，结合 SRIM 模拟结果可知，P3~P5 处辐照损伤剂量约为 0.8~0.9 dpa。第二相 P5 具有清晰的高分辨晶格像，可标定为 hcp-Zr(Fe,Cr,Nb)<sub>2</sub>，表明其经过辐照后未发生非晶化转变。图 8d~8f 分别对应 Lines 3~5 处的 EDS 线扫描结果。可以看出，第二相

P3、P4 和 P5 的 Fe/Cr 原子比分别为 2.20、2.60 和 2.33，与辐照前相近。此外，根据 EDS 线扫描结果第二相中均未出现明显的元素扩散现象。

### 2.3 腐蚀行为

图 9 和图 10 分别为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在 360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液中腐蚀 83 和 201 d 的氧化膜断面形貌。可以看出，2 种合金辐照侧和未辐照侧的氧化膜均由靠近试样外表面的等轴晶区和靠近氧化膜/基体界面的柱状晶区组成。对于辐照侧裂纹数量，腐蚀 83 d 时 1.0Nb 合金氧化膜中略多于 0Nb 合金，而 201 d 时二者相差不大；对于未辐照侧裂纹数量，1.0Nb 合金氧化膜中明显多于 0Nb 合金。

图 11 为根据氧化膜断面形貌所测量的 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在不同腐蚀时间下辐照侧与未辐照侧的氧化膜平均厚度。可以看出，在腐蚀 83 和 201 d 时 0Nb 合金辐照侧的氧化膜平均厚度均大于未辐照侧，而 1.0Nb 合金未辐照侧氧化膜平均厚度大于辐照侧。通过对比 0Nb 和 1.0Nb 合金在相同腐蚀时间下未辐照侧的氧化膜厚度，可知添加 1.0% 的 Nb 促进了合金的腐蚀。然而，通过比较 0Nb 和 1.0Nb 合金在相同腐蚀时间下辐照侧的氧化膜厚度可以得出，辐照使得 Nb 促进腐蚀的作用不明显，即辐照减弱了 Nb 促进腐蚀的作用。



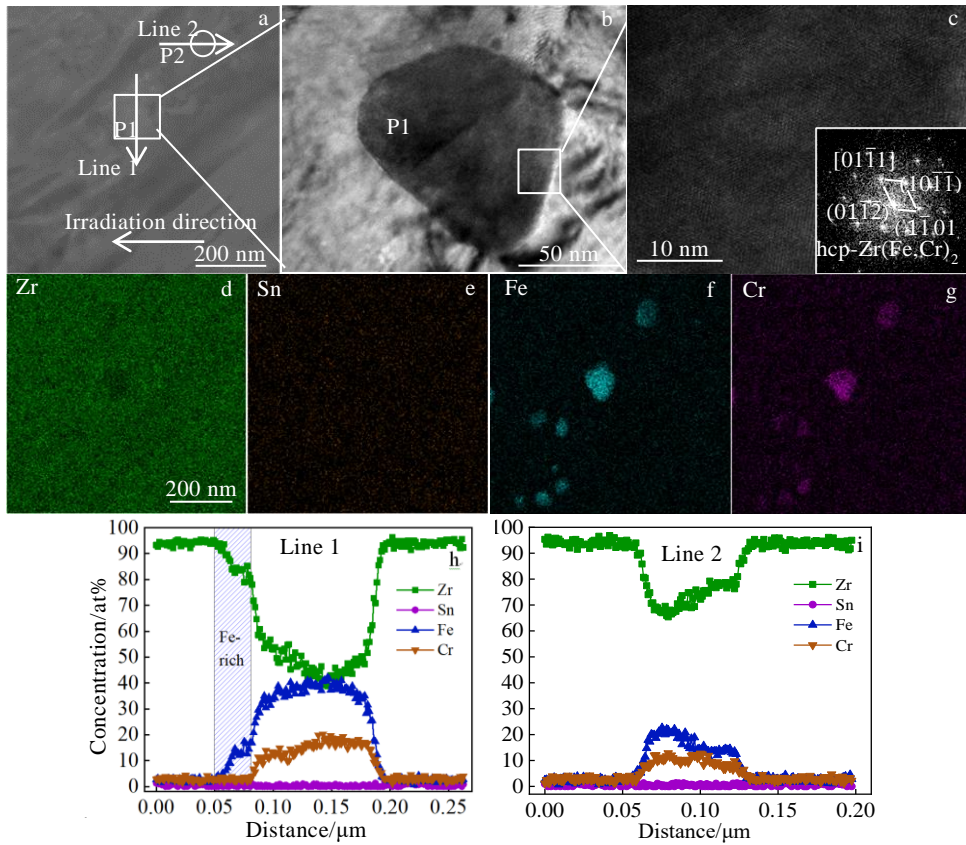


图 7 He<sup>+</sup>辐照 0Nb 合金辐照峰区域内第二相的显微组织和 EDS 分析结果

Fig.7 HAADF image of the irradiation damage peak region about 4.3-5.0 μm away from the outer surface of the 0Nb alloy (a); TEM bright field image (a) and HRTEM image and the corresponding FFT pattern (b) of P1; EDS element mappings (d-g) corresponding to Fig.7a; composition profiles corresponding to the scanning lines 1 (h) and 2 (i) marked in Fig.7a

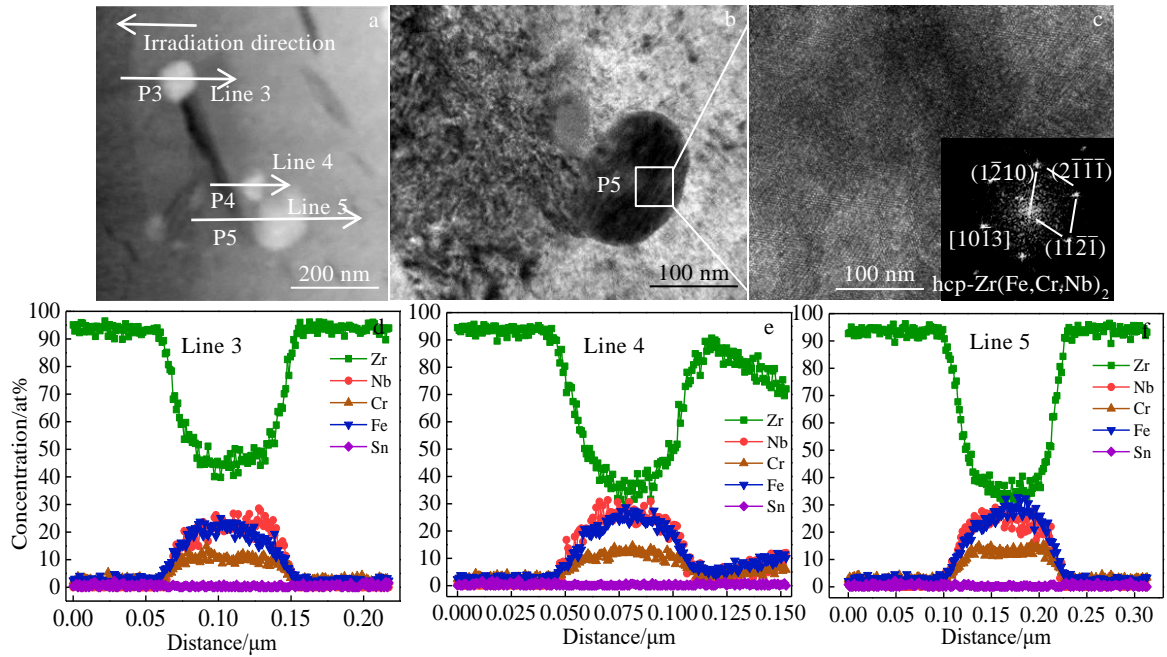


图 8 He<sup>+</sup>辐照 1.0Nb 合金在辐照峰区域内第二相的结构和 EDS 分析结果

Fig.8 HAADF image of the region about 4.0-4.7 μm from the outer surface of the 1 dpa irradiated 1.0Nb alloy (a); TEM-BF image (b) and HRTEM image and the corresponding FFT pattern (c) of the second phase particle P5; composition profiles corresponding to the scanning line 3 (d), line 4 (e) and line 5 (f) marked in Fig.8a

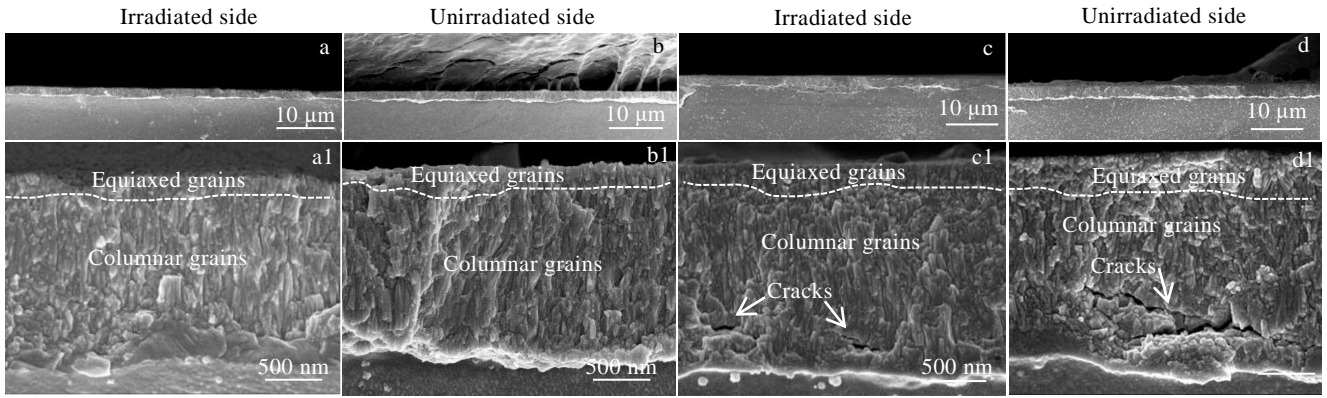


图 9 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在 360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液中腐蚀 83 d 时的氧化膜断面形貌的 SEM 像

Fig.9 SEM images of fracture morphologies of the oxide films formed on the 0Nb alloy (a, a1, b, b1) and 1.0Nb alloy (c, c1, d, d1) corroded in 360 °C/18.6 MPa LiOH water solution for 83 d

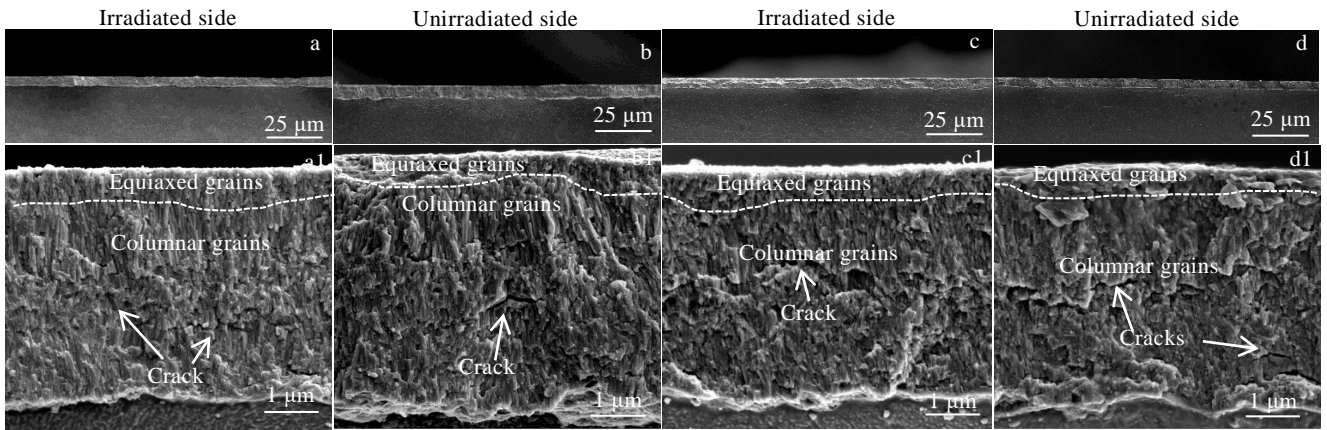


图 10 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在 360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液中腐蚀 201 d 时的氧化膜断面形貌的 SEM 像

Fig.10 SEM images of fracture morphologies of the oxide films formed on the 0Nb alloy (a, a1, b, b1) and 1.0Nb alloy (c, c1, d, d1) corroded in 360 °C/18.6 MPa LiOH water solution for 201 d

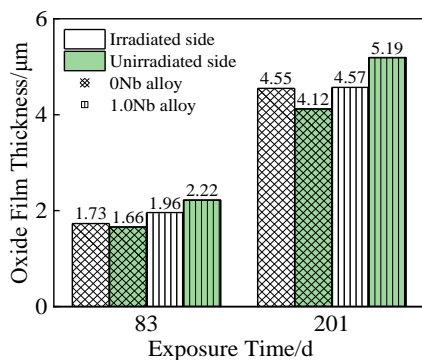


图 11 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在不同腐蚀时间下辐照侧与未辐照侧的氧化膜平均厚度

Fig.11 Average oxide film thicknesses on the irradiated and unirradiated sides of the 0Nb and 1.0Nb alloys for different corrosion time

### 3 分析与讨论

#### 3.1 辐照对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金显微组织的影响

He<sup>+</sup>辐照后, 在 0Nb 和 1.0Nb 合金的辐照损伤峰附近均分布有大量的 He 泡和<a>型位错环。研究表明, He<sup>+</sup>辐照不仅导致材料中产生级联碰撞, 还能在短时间内产生大量 He 原子。由于金属中 He 原子迁移能低, 仅为 0.078 eV, 易相互聚集, 当金属中存在少量的 He 时, He 原子即可聚集形成纳米尺度的 He 泡<sup>[17]</sup>。例如, 文献[18]报道, 当锆合金中的 He 含量在 100 μL/L 时便会产生 He 泡。根据本工作中的 SRIM 模拟结果 (图 1), He<sup>+</sup>浓度峰值约为 2.72% (约 1225 μL/L), 已远超 100 μL/L, 因此在 0Nb 和 1.0Nb 合金的辐照损伤峰区域均出现了密集分布的 He 泡。关于锆合金中

位错环的形成, Varvenne 等<sup>[19]</sup>利用密度泛函理论计算发现, 辐照后纯 Zr 和锆合金中均易形成<a>型位错环。Idrees 等<sup>[20]</sup>在 300 °C 条件下使用 1 MeV Kr<sup>+</sup>对纯 Zr 进行了原位辐照实验, 发现辐照损伤剂量仅为 0.008 dpa 时即可出现<a>型位错环。然而, 研究发现<c>型位错环需在辐照损伤剂量达到一定阈值时才会形成。对纯 Zr 而言, 在 400 和 500 °C 下辐照时<c>型位错环出现的辐照损伤剂量阈值分别为 0.8 和 1.0 dpa<sup>[21]</sup>, 而对 M5 合金来说, 在 300 °C 下辐照时剂量阈值在 3.4~6.8 dpa 范围内。由于本工作中辐照损伤剂量峰值为 1 dpa, 远高于 0.008 dpa, 但可能尚未达到<c>型位错环出现的剂量阈值, 因此在 0Nb 和 1.0Nb 合金中均发现了<a>型位错环, 但均未发现<c>型位错环。此外, 在本工作中, 0Nb 和 1.0Nb 合金中的 He 泡尺寸分别为 3.2±0.3 和 3.0±0.3 nm, 二者差别不大, 而 1.0Nb 合金辐照峰区域的<a>型位错环的数密度大于 0Nb 合金, 这可能与 Nb 促进<a>型位错环的形核有关。文献[18]指出, 位错环的形核是由迁移的间隙原子的偶然碰撞所决定的, 而 Zr-Nb 合金中 Nb 的初始结合能较低, 位错环更易形核, 但生长速率较慢, 且随辐照损伤剂量增加呈衰减趋势, 这是由于点缺陷迁移率的改变引起的。

0Nb 合金中辐照损伤峰处的 hcp-Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> 内的 Fe 元素会向外扩散, 但 1.0Nb 合金中损伤峰处的 hcp-Zr(Fe,Cr,Nb)<sub>2</sub> 内的 Fe 元素并未向外扩散, 说明 Nb 可以抑制 Zr(Fe,Cr,Nb)<sub>2</sub> 第二相中 Fe 的扩散。研究表明, 在质子和中子辐照条件下也会出现类似的 Fe 扩散现象。例如, 祖小涛等<sup>[22]</sup>用 2 MeV 质子辐照 Zr-4 合金, 发现第二相 Zr (Cr, Fe)<sub>2</sub> 中的 Fe 元素向基体扩散并且在第二相边缘聚集; Griffiths 等<sup>[23]</sup>研究表明中子辐照会导致第二相粒子中的 Fe 向基体扩散。根据这些结果可以推测, 辐照条件下 Fe 的扩散与 He 无关。Cr 和 Fe 在辐照下的扩散行为不同, 这是因为 Fe 的扩散速率比 Cr 大, 而与 He 无关或关系不大。在 1100 K 下<sup>[24]</sup>, Fe 在 Zr 基体中的扩散系数  $D=7\times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, Cr 的扩散系数  $D=3\times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, 可以看出, Fe 的扩散系数高出 Cr 2 个数量级。此处均为合金基体内未氧化的第二相, 因此不涉及 Cr、Fe 与 O 的亲合力问题。Griffiths 等人<sup>[23]</sup>认为第二相中的 Fe 原子处于间隙位置, 辐照过程中 Fe 原子通过间隙方式从第二相中扩散至基体。Shi 等<sup>[25]</sup>发现原子组成和化学短程顺序会影响元素和间隙扩散行为, 部分间隙结构由于严重晶格畸变效应会偏离初始间隙位置, 且不同类型的间隙位置方向不同, 从而导致间隙原子的长程扩散被抑制, 使间隙扩散速率降低。由此可以推测, Nb 对 Fe 扩散的抑制作用可能主要与 Nb 参与形成金属间化合物和

改变晶格畸变有关。由于 Nb 的原子半径大于 Fe, 扩散速率低, 添加 Nb 将取代 Fe 的位置, 产生晶格畸变, 从而使 Fe 的扩散变得困难。辐照后 0Nb 和 1.0Nb 合金中的第二相均未发生非晶化, 这可能是由于本工作的辐照损伤剂量较小, 缺陷累积较少, 不足以引起第二相的非晶化<sup>[26]</sup>。此外, 不同辐照离子产生的级联碰撞程度不同, 重离子辐照较轻离子辐照更容易使第二相发生非晶化, 而本实验使用的 He<sup>+</sup>属于轻离子, 级联碰撞相对来说较弱, 不容易使第二相非晶化。因此, 第二相在 He<sup>+</sup>辐照下发生非晶化可能需要更高的辐照损伤剂量。

### 3.2 辐照对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金腐蚀行为的影响

根据氧化膜厚度测量结果(图 11), 0Nb 合金的辐照侧氧化膜厚度大于未辐照侧, 表明辐照促进了 0Nb 合金的腐蚀。大量研究表明, 在锆合金腐蚀初期, 氧化膜生长较慢且较为致密, 此时受到金属基体的束缚作用而产生内应力。随着腐蚀进行, 氧化膜中的内应力逐渐增加, 使 ZrO<sub>2</sub> 晶体中产生孔隙和裂纹等缺陷, 使氧化膜变得疏松而加速了 O<sup>2-</sup>向内扩散, 导致锆合金发生腐蚀转折。辐照会导致合金基体产生各种缺陷, 如空位、间隙原子及其团簇, 增加了 O<sup>2-</sup>和腐蚀介质的扩散通道, 从而加速腐蚀<sup>[27]</sup>。此外, 祖小涛等<sup>[22]</sup>指出 Zr-4 合金的第二相 Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> 中辐照导致的 Fe 的扩散是辐照加速腐蚀的重要原因。

在腐蚀 201 d 后 2 种合金未辐照侧的氧化膜厚度遵循: 0Nb 合金<1.0Nb 合金, 说明添加 1.0% 的 Nb 促进了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金的腐蚀。此外, 从氧化膜断面形貌也可以看出, 1.0Nb 合金未辐照侧氧化膜中的裂纹多于 0Nb 合金。这可能是由于 1.0Nb 合金内第二相粒子的数量大于 0Nb 所致。Nb、Fe、Cr 的 P.B.比分别为 1.92 (NbO<sub>2</sub>) 和 2.74 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、1.77 (FeO)、2.02 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[28]</sup>, 可知第二相内的 Nb、Fe、Cr 发生氧化时将导致应力集中, 使第二相周围出现裂纹。裂纹可以加速基体的腐蚀, 从而导致了 1.0Nb 合金的氧化速率变大。第二相周围产生的局部应力还可能抑制或者破坏柱状晶的取向生长<sup>[29]</sup>, 对锆合金的耐腐蚀性能产生不利影响。

合金辐照侧的平均腐蚀速率遵循: 1.0Nb 合金≈0Nb 合金, 表明辐照减弱了 Nb 促进腐蚀的作用, 这可能与 1.0Nb 合金辐照后的显微组织有关。根据图 7 和 8, 0Nb 合金辐照后第二相发生了 Fe 的向外扩散, 而 1.0Nb 合金辐照后未发现 Fe 的扩散。研究表明, Fe 元素扩散后不利于锆合金中 T-ZrO<sub>2</sub> 的稳定存在, 从而降低了合金的耐腐蚀性能<sup>[30]</sup>。因此, 尽管辐照后 1.0Nb 合金相



对 0Nb 合金中位错环数量略有增加,但由于第二相中的 Nb 抑制了 Fe 的扩散,进而提高了合金耐腐蚀性能。此外,有研究表明,辐照能导致合金中析出纳米针状的  $\beta$ -Nb 第二相,使基体中的固溶 Nb 含量降低,进而减缓 Nb 对基体腐蚀的促进作用<sup>[31]</sup>。然而,由于新析出的  $\beta$ -Nb 第二相尺寸较小(不超过 10 nm),且受位错环和 He 泡的影响,本工作未能在辐照区域利用 TEM 观察到纳米  $\beta$ -Nb 第二相的析出。因此,为深入阐明辐照减弱 Nb 对锆合金的腐蚀加速作用,仍需后续利用先进测试技术对基体显微组织进行更加精确的表征与分析。

## 4 结 论

1) Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金中添加 1.0% 的 Nb 后,第二相数量增多,但平均尺寸减小,第二相的晶体结构由 fcc-或 T-Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> 转变为 hcp-Zr(Fe,Cr,Nb)<sub>2</sub>。

2) He<sup>+</sup>辐照后,在 0Nb 和 1.0Nb 合金的辐照损伤区域均出现了 He 泡和<a>型位错环,2 种合金中的 He 泡尺寸相差不大,但 1.0Nb 合金中的位错环数密度大于 0Nb 合金。辐照后两种合金中的第二相均未发生非晶化。

3) 在 360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液中腐蚀 83 和 201 d 后,0Nb 合金的辐照侧氧化膜厚度大于未辐照侧,He<sup>+</sup>辐照促进了 0Nb 合金的腐蚀;添加 1.0% 的 Nb 促进了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金的腐蚀;2 种合金辐照侧的平均腐蚀速率相差不大,表明 He<sup>+</sup>辐照减弱了 Nb 促进腐蚀的作用。

## 参考文献 References

- [1] Sun Guocheng, Zhou Bangxin, Yao Meiyi *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2012, 48(9): 1103
- [2] Chen Jianwei(陈建伟), Luan Baifeng(栾佰峰), Chai Linjiang(柴林江) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(5): 393
- [3] Liu Jianzhang(刘建章). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1990, 19(6): 32
- [4] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1968, 28(1): 1
- [5] Liu Wenqing(刘文庆), Zhong Liuming(钟柳明), Peng Jianchao(彭剑超) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1216
- [6] 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, 35(7): 1009
- [7] Yao Meiyi(姚美意). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2008
- [8] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H *et al.* *Nuclear Engineering & Technology*[J], 2014, 46(3): 423
- [9] Sabol G P, Comstock R J, Weiner R A *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM International Press, 1994: 724
- [10] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 420
- [11] Was G S, Jiao Z, Getto E *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2014, 88(11): 33
- [12] Was G S. *Journal of Materials Research*[J], 2015, 30(9): 1158
- [13] Zu X T, Sun K, Atzmon M *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2005, 85(4-7): 649
- [14] Shen Huahai(申华海). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015
- [15] Francis E, Babu R P, Harte A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 165: 603
- [16] Shishov V N, Peregud M M, Nikulina A V *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2008, 5(3): 1
- [17] Kemp R, Cottrell G, Bhadeshia K D H. *Energy Materials*[J], 2013, 1(2): 103
- [18] Faulkner D, Woo C H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1980, 90: 307
- [19] Varvenne C, Mackain O, Clouet E. *Acta Materialia*[J], 2014, 78: 65
- [20] Idrees Y, Yao Z, Kirk M A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 433(1-3): 95
- [21] Buckley S N, Manthorpe S A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1980, 90: 169
- [22] Zu Xiaotao(祖小涛), Sun Kai(孙凯), You Liping(尤力平) *et al.* *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2005, 17(2): 50
- [23] Griffiths M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 159: 190
- [24] Etoh Y, Shimada Y. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1992, 29(4): 358
- [25] Shi T, Su Z X, Li J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2022, 229: 117 806
- [26] Griffiths M, Carlan Y D, Lefebvre F *et al.* *Micron*[J], 1995, 26(6): 551
- [27] Quan Qiwei(全琪炜), Liu Xiangbing(刘向兵), Xu Chaoliang(徐超亮) *et al.* *Material Review*(材料导报)[J], 2022, 36(S1): 1
- [28] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing:

Chemical Industry Press, 2003

173: 108 790

[29] Qin W, Nam C, Li H L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55:  
1695

[31] Lefebvre F, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J],  
1997, 248: 268

[30] Yu Z F, Kim T, Bachhav M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020,

## Microstructural Evolution Under He<sup>+</sup> Irradiation and Its Effect on Corrosion Behavior of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb Alloys

Yi Lisha<sup>1</sup>, Zhang Xingwang<sup>1</sup>, Lin Xiaodong<sup>1</sup>, Yao Meiyi<sup>1</sup>, Hu Lijuan<sup>1</sup>, Li Jianjian<sup>3</sup>, Liang Xue<sup>2</sup>, Peng Jianchao<sup>2</sup>,  
Xie Yaoping<sup>1</sup>, Zhou Bangxin<sup>1</sup>

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

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

(3. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Zirconium alloys used as fuel claddings in water-cooled nuclear reactors generally serve in a harsh environment of high-temperature high-pressure water and strong neutron irradiation. Nb is known to play an important role in improving the corrosion resistance of zirconium alloys. Therefore, studying the microstructural changes and its effect on the corrosion behavior of zirconium alloys with different Nb contents before and after irradiation can provide a basis for the design of advanced zirconium alloys. In this work, Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb ( $x=0, 1.0$ , wt%) alloys were prepared and irradiated with 2 MeV He<sup>+</sup> at 300 °C. The effects of irradiation on the microstructure and corrosion behavior of the alloys were investigated by using scanning electron microscope and transmission electron microscope. The corrosion environment was 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH aqueous solution. The results reveal that the number, average size and crystal structure of the second phase particles in Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb alloys change with the increase of Nb content prior to irradiation. After He<sup>+</sup> irradiation to 1 dpa, however, a large number of He bubbles and <a>-type dislocation loops are induced in the radiation damage peak region in the alloys. To some extent, addition of Nb can affect the number of He bubbles and dislocation loops, and elemental diffusion from the second phase particles. The corrosion results show that He<sup>+</sup> irradiation or addition of 1.0wt% Nb could accelerate the corrosion of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr alloy, but the irradiation could reduce the acceleration effect of Nb on the corrosion of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr alloy.

**Key words:** zirconium alloy; Nb content; ion irradiation, microstructure; oxide film

---

Corresponding author: Lin Xiaodong, Ph. D., Lecturer, Institute of Materials; Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337032, E-mail: xdlin@shu.edu.cn