

Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金在 400 °C 不同氧含量过热蒸汽中的腐蚀行为

徐诗彤¹, 姚美意¹, 白勇¹, 黄建松¹, 林晓冬¹, 胡丽娟¹, 谢耀平¹,
梁雪², 彭剑超², 徐静², 周邦新¹

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘要: 为了探究 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge (质量分数, %) 合金在 400 °C/10.3 MPa 不同氧含量过热蒸汽中的腐蚀行为, 将 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金样品分别放入静态高压釜和动态高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 的除氧、 300×10^{-9} 溶解氧 (DO) 和 1000×10^{-9} DO 过热蒸汽腐蚀试验。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱等表征手段对合金和氧化膜的显微组织以及氧化膜中各元素的价态进行分析。结果表明, 与除氧环境相比, Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金在 300×10^{-9} DO 和 1000×10^{-9} DO 环境中的平均腐蚀速率分别增加了 23.5% 和 29.4%, 这说明 DO 会加速合金的腐蚀, 且 DO 含量越高腐蚀加速作用越明显; DO 不但促进了氧化膜中 Fe、Cr、Sn 和 Ge 等合金元素的氧化, 还会加速 O/M 界面处 $Zr \rightarrow ZrO_x \rightarrow ZrO_2$ 的演化过程; 基于以上两个方面提出了一种 DO 加速锆合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀的机制: 腐蚀环境中 DO 含量的增加导致氧化膜中参与反应的 O^2 和 OH 的浓度增加, 这一方面加速了氧化膜中合金元素的氧化, 导致氧化膜中缺陷浓度增加和局部附加应力增大; 另一方面加速了 O/M 界面处 $Zr \rightarrow ZrO_x \rightarrow ZrO_2$ 的演化, 使 O/M 界面处产生更大的应力, 提供更短的应力弛豫时间。这两方面的作用都会促进氧化膜中孔隙、裂纹等缺陷的生成, 加速 O^2 和 OH 的扩散, 进而加速了合金的腐蚀。

关键词: 锆合金; 腐蚀; 溶解氧; 显微组织

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1746-13

Zr 具有热中子吸收截面小 (0.18 barn)、导热率高、力学性能和加工性能良好, 以及与 UO_2 相容性好等特点, 被广泛用作水冷核反应堆燃料棒的包壳等堆芯结构材料^[1]。

在某些小型水冷核动力堆 (small modular reactors, SMRs) 中为了简化系统和节省空间, 一般不采用加氢除氧装置, 这样必然造成一回路水中溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 含量的增加, DO 含量的增加必然会对锆合金包壳材料的耐腐蚀性能造成影响^[2-4]。值得注意的是 DO 一般指溶解在水中的氧分子, 但是为了表述方便很多学者也将蒸汽中的氧称为 DO, 本研究也遵循这一表述方法。Kumar 等^[2]研究了 Zr-2 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Ni, 质量分数, %, 下同)、Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金在 400 °C/10 MPa 不同 DO 含量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 含量不敏感; Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金的耐腐蚀

性能随着 DO 含量的增加而明显变差, 且随着 Nb 含量的增加, 恶化作用加剧。韦天国等^[3]研究了 Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)、N18(Zr-1Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.1Cr) 和 N36(Zr-1Sn-1Nb-0.3Fe) 锆合金在 400 °C 不同 DO 含量过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 也得到了类似结论, 即 DO 对 N18 和 N36 合金的腐蚀加速作用大于 Zr-4 合金, 提高 DO 含量会恶化 N18 和 N36 锆合金的耐腐蚀性能, 且随着 Nb 含量的增加, 恶化作用加剧。刘庆冬等^[4]研究了 SZA-4(Zr-0.85Nb-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge) 新锆合金和商用参比 ZIRLO(Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe) 合金在 360 °C/18.6 MPa/DO 水环境中的短期腐蚀行为 (60 d), 发现 SZA-4 合金在 DO 环境中的耐腐蚀性能明显优于商用 ZIRLO 合金, 其认为微量 Ge 元素的添加对合金耐腐蚀性能影响较小, ZIRLO 合金中的高 Nb 含量是造成合金在 DO 环境中耐腐蚀性能降低的主要原因。可见锆合金在 DO 环境中的腐

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 徐诗彤, 男, 1993 年生, 博士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: xushitong@i.shu.edu.cn

蚀对 Nb 含量很敏感,随着 Nb 含量的增加合金的耐腐蚀性能明显恶化。

众所周知,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(Zr-1Nb)、E635(Zr-1.2Sn-1Nb-0.4Fe)、M5(Zr-1.0Nb-0.16O- 25×10^{-6} S) 合金等,它们都属于高 Nb 锆合金^[5]。因为高 Nb 锆合金的腐蚀对 DO 非常敏感^[2-4],所以其不宜用于未加氢除氧的水冷 SMR 的燃料包壳材料。不含 Nb 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 Zr-2 和 Zr-4 合金无法满足高燃耗燃料组件的要求;另外,已有的研究^[6-8]表明,Zr-2 合金中的 Ni 是增加合金吸氢的元素,在反应堆提高燃耗的情况下,Zr-2 合金的腐蚀吸氢明显加剧;Zr-4 合金的成分并不在最佳的范围内,将 Fe 含量提高到 0.4% 或 Fe+Cr 提高到 0.6% 后可以明显改善锆合金的耐腐蚀性能,Sn 含量从 1.5% 降到 1% 还可进一步改善合金的耐腐蚀性能。可见在研发 SMR 燃料包壳材料时不能简单照搬大型压水堆用高 Nb 锆合金的研发经验,而在 Zr-2 和 Zr-4 合金成分基础上通过优化合金元素的配比还可以进一步改善合金的耐腐蚀性能。

另外,在现有合金成分基础上添加其他合金元素也是改善合金耐腐蚀性能的有效途径^[5]。上海大学锆合金课题组研究了添加 Ge 对不同成分锆合金在不同水化学条件下耐腐蚀性能的影响^[9-12]:当添加 0.1%~0.5%Ge 后,Zr-4 合金在 360 °C/LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能得到显著改善;添加 0.05%~0.2%Ge 也能改善 Zr-0.7Sn-0.35Nb-0.3Fe 和 Zr-0.7Sn-1Nb-0.03Fe 合金在 360 °C/LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能,而在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀时,添加 0.05%Ge 对 Zr-0.7Sn-0.35Nb-0.3Fe 合金的耐腐蚀性能有一定的改善作用,但对 Zr-1Nb-0.7Sn-0.03Fe 合金的耐腐蚀性能影响不大;添加 0.05%~0.2%Ge 也可提高 Zr-1Nb 合金在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能,其中 Ge 含量为 0.05% 时,合金的耐腐蚀性能最好。由此可见,添加少

量 Ge 可以在一定程度上改善锆合金的耐腐蚀性能。需指出的是以上 Ge 对锆合金耐腐蚀性能的影响结果都是基于除氧环境下得到的,含 Ge 锆合金在 DO 环境中的腐蚀行为报道较少。

综上,本工作在 Zr-4 合金成分的基础上,通过进一步降低 Sn 含量、提高 Fe 和 Cr 含量,同时再添加微量 Nb 和 Ge 元素,设计了 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金,通过 400 °C/10.3 MPa 不同氧含量过热蒸汽腐蚀试验研究合金的耐腐蚀性能;通过研究氧化膜显微组织的演化过程和氧化膜中合金元素的价态变化探究 DO 影响 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.03Ge 合金耐腐蚀性能的机理。

1 实验

通过熔炼、热压、热轧、多道次冷轧、中间退火和最终退火等工序制备出 0.7 mm 厚的 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金板材(以下简称 0.03Ge 合金),具体制备工艺如图 1 所示^[13]。将 0.03Ge 合金裁剪成 10 mm×20 mm×0.7 mm 的片状样品,经混合酸清洗(30% H_2O +30% HNO_3 +30% H_2SO_4 +10% HF (体积分数)、自来水冲洗和去离子水清洗后获得腐蚀试验用样品。

本工作采用 400 °C/10.3 MPa 的除氧、 300×10^{-9} DO 和 1000×10^{-9} DO 过热蒸汽腐蚀试验表征合金的耐腐蚀性能。除氧腐蚀试验采用静态高压釜(型号:GF),通过在 150 °C 放气的方法排除釜内空气,使釜内 DO 含量低于 45×10^{-9} ^[2],压力为 (10.3 ± 0.2) MPa,温度为 (400 ± 3) °C,将此腐蚀环境简称为 DE 环境。含氧蒸汽环境的腐蚀试验采用动态高压釜(型号:DOWS-HTO-500),通过通入 N_2 和高纯空气以维持高压釜进水口 DO 在 $(300 \pm 10) \times 10^{-9}$ 或 $(1000 \pm 20) \times 10^{-9}$ 水平;通过高温高压水循环装置、水质监测装置、水质调节等装置监测并维持回路中水质;通过背压阀和高压泵保持高压釜中压力在 (10.3 ± 0.2) MPa;通过预热器和高

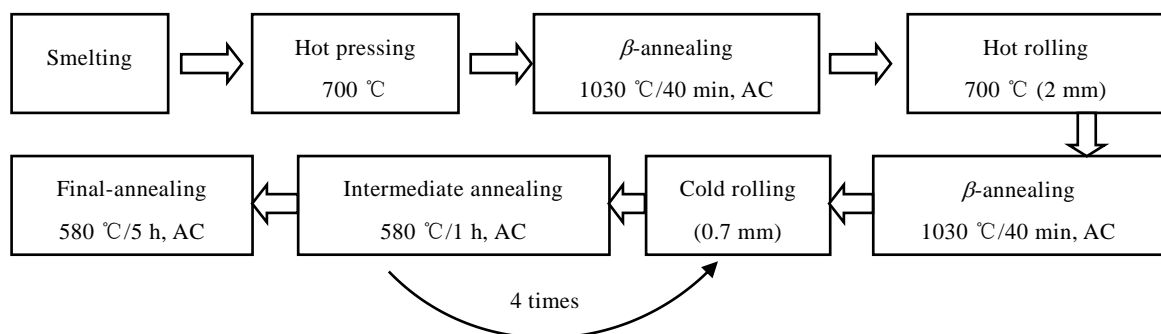


图 1 合金熔炼和加工制备工艺

Fig.1 Preparation procedures of the experimental alloys^[13]

压釜加热装置控制高压釜内温度在 $(400 \pm 3)^\circ\text{C}$ 。本研究将 DO 含量为 300×10^{-9} 和 1000×10^{-9} 2 种腐蚀环境分别简称为 300 DO 环境和 1000 DO 环境。腐蚀样品按照合金/腐蚀环境/腐蚀时间命名,如 0.03Ge 合金在 DE 环境中腐蚀 44 d 命名为 0.03Ge/DE/44d 样品。通过 XS 105 Dual Range 型分析天平(感量为 0.01 mg)测量样品的质量,用游标卡尺(精度为 0.02 mm)和螺旋测微仪(精度为 0.01 mm)测量样品的尺寸。采用单位面积腐蚀增重的方法来表示样品的腐蚀程度,腐蚀增重曲线中的腐蚀增重为 5 个平行试样的平均值。

通过 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM)进行氧化膜断口形貌的观察,断口样品制备过程见文献[14]。采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)表征合金和氧化膜的显微组织,结合高角环形暗场(HAADF)像、选区电子衍射(SAED)花样、高分辨(HRTEM)像和能谱(EDS)分析合金和氧化膜中第二相的成分和晶体结构。通过电解双喷方法制备合金的 TEM 薄样品(电解液为 90%CH₃COOH+10%HClO₄,体积分数,用液氮将电解液降温至 -30°C ,电解抛光时电流控制在约 15 mA);通过 Helios600i 双束型聚焦离子束(FIB)制备氧化膜横截面 TEM 样品。利用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析合金元素在氧化膜中的价态变化。

2 实验结果

2.1 腐蚀增重

图 2 是 0.03Ge 合金在 DE 环境中腐蚀 314 d,在 300 DO 和 1000 DO 环境中腐蚀 300 d 的腐蚀增重曲线和平均腐蚀速率与腐蚀环境关系。在腐蚀刚开始时,0.03Ge 合金在 DE 环境中的腐蚀增重要略大于 2 种 DO 环境,随着腐蚀的进行合金在 300 DO 环境(100 d)和 1000 DO 环境(42 d)的腐蚀增重逐渐超过 DE 环境。

0.03Ge 合金在 DE 环境中腐蚀 314 d 的腐蚀增重为 160.25 mg/dm^2 ,平均腐蚀速率为 $0.51 \text{ mg dm}^{-2} \text{ d}^{-1}$;在 300 DO 环境中腐蚀 300 d 的腐蚀增重为 $187.97 \text{ mg dm}^{-2}$,平均腐蚀速率为 $0.63 \text{ mg dm}^{-2} \text{ d}^{-1}$;在 1000 DO 环境中腐蚀 300 d 的腐蚀增重为 197.87 mg/dm^2 ,平均腐蚀速率为 $0.66 \text{ mg dm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。与 DE 环境相比,0.03Ge 合金在 300 DO 和 1000 DO 环境中其平均腐蚀速率分别增加了 23.5% 和 29.4%。这说明 DO 会加速 0.03Ge 合金的腐蚀,且 DO 含量越高腐蚀加速作用越明显。

2.2 合金中的第二相

图 3 为 0.03Ge 合金中第二相(second phase particle, SPP)的 TEM 像和 SAED 花样,表 1 列出了 0.03Ge 合金中第二相的 EDS 点分析结果。从表 1 可知,0.03Ge 合金中大部分第二相主要由 Zr、Fe、Cr 和少量 Nb 元素组成,其 Fe/Cr 比值在 2 左右,通过 SAED 花样标定可知 0.03Ge 合金中的第二相主要为面心立方(fcc)结构(图 3b)和密排六方(hcp)结构(图 3d)的 Zr(FeCrNb)₂;虽然合金中 Ge 的添加量很低,但仍然可以看到部分第二相中有微量 Ge 元素随 Fe 和 Cr 元素一起析出(表 1 中 SPP4 和 SPP5)。

2.3 氧化膜断口形貌 SEM 分析

图 4 为 0.03Ge 合金在 DE 环境中腐蚀 44 d、在 300 DO 和 1000 DO 环境中腐蚀 42 d 的氧化膜断口形貌 SEM 像。此时,0.03Ge/300DO/42d 样品的腐蚀增重($34.28 \pm 1.41 \text{ mg/dm}^2$)和氧化膜厚度($1.6 \sim 2.5 \mu\text{m}$)最小,而 0.03Ge/1000DO/42d 样品的腐蚀增重($42.60 \pm 4.01 \text{ mg/dm}^2$)和氧化膜厚度($3.2 \sim 4.1 \mu\text{m}$)最大。3 种样品的氧化膜外侧主要为等轴晶,内侧等轴晶和柱状晶并存,其中 0.03Ge/DE/44d 和 0.03Ge/300DO/42d 样品氧化膜比较致密,等轴晶区厚度也相近,而 0.03Ge/1000DO/42d 样品氧化膜中存在较多平行于氧化膜/金属(O/M)界面的微裂纹,等轴晶区的厚度也

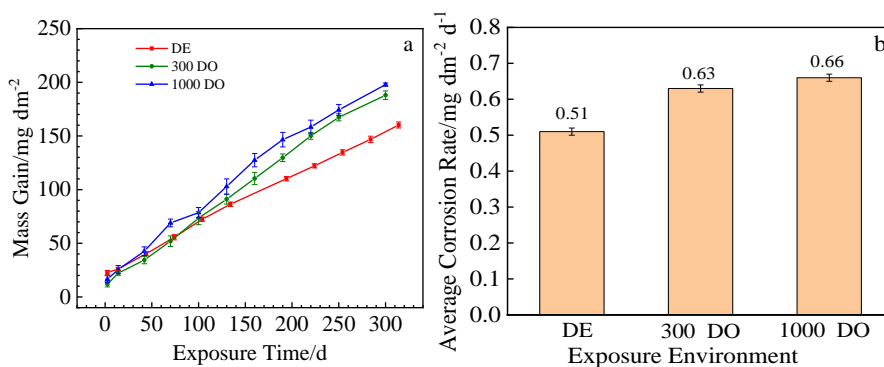


图 2 0.03Ge 合金在 $400^\circ\text{C}/10.3 \text{ MPa}$ 的 DE、300 DO 和 1000 DO 环境中的腐蚀增重曲线及平均腐蚀速率与腐蚀环境关系

Fig.2 Mass gain curves of 0.03Ge alloy in $400^\circ\text{C}/10.3 \text{ MPa}$ /DE, 300 DO and 1000 DO super-heated steam (a) and relationship between average corrosion rate and exposure environment (b)

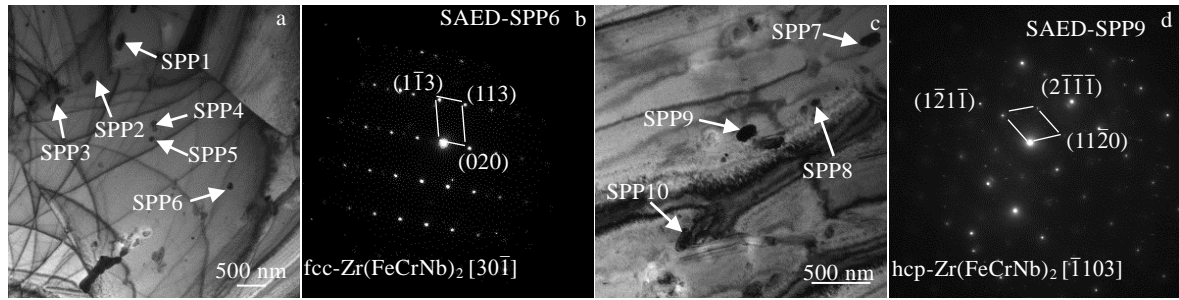


图 3 0.03Ge 合金中第二相的 TEM 照片及 SAED 花样 (SPP6, SPP9)

Fig.3 TEM images (a, c) and SAED patterns of SPP6 in Fig.3a (b) and SPP9 in Fig.3c (d) for the 0.03Ge alloy

表 1 0.03Ge 合金中第二相各元素含量及 Fe/Cr 原子比值 (对应图 3a 和 3c 中编号)

Table 1 Contents and Fe/Cr ratios of the second phase particles in the 0.03Ge alloy (corresponding to the No. in Fig.3a and 3c)

No.	Cr content/at%	Fe content/at%	Ge content/at%	Zr content/at%	Nb content/at%	Sn content/at%	Fe/Cr
SPP1	22.36	36.15	-	41.16	0.17	0.16	1.62
SPP2	19.01	40.63	-	39.72	0.45	0.18	2.14
SPP3	11.64	31.19	-	56.49	0.51	0.17	2.68
SPP4	0.84	0.41	2.47	95.68	0	0.6	0.49
SPP5	0.19	4.43	1.44	93.43	0.01	0.5	23.32
SPP6	22.85	38.17	0.06	38.41	0.47	0.05	1.67
SPP7	7.32	17.33	0.04	74.26	1.05	0	2.36
SPP8	14.81	34.83	0.09	49.61	0.59	0.07	2.35
SPP9	6.01	17.39	0.10	76.07	0.08	0.34	2.89
SPP10	9.03	21.38	-	68.57	0.57	0.43	2.37

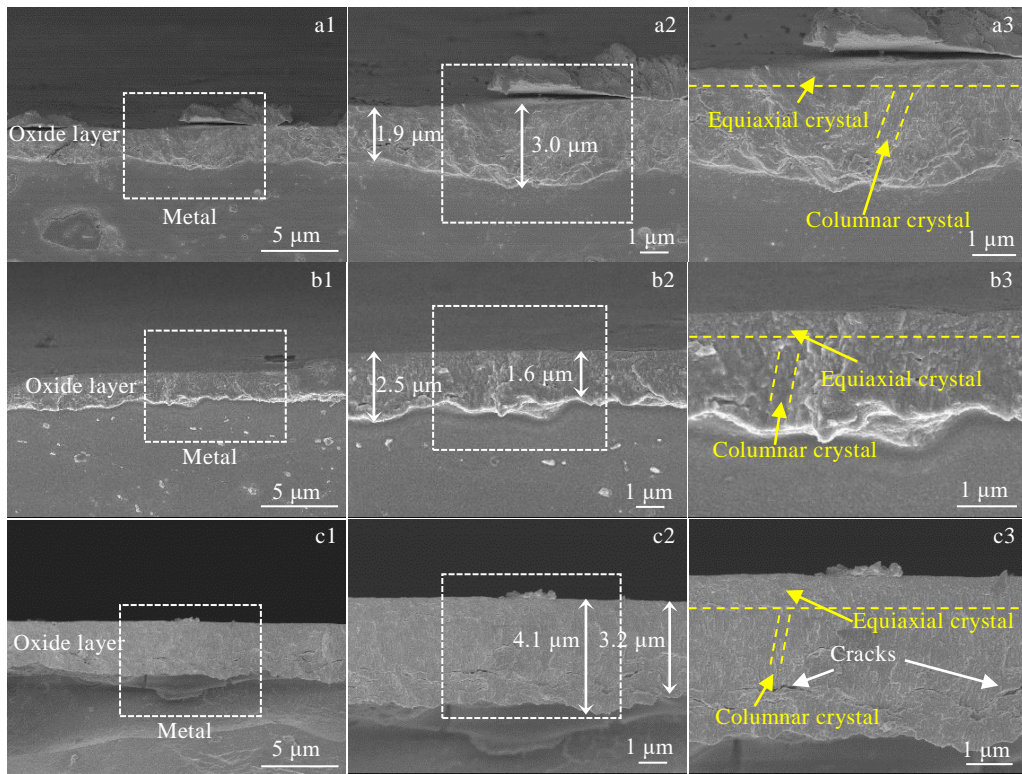


图 4 0.03Ge/DE/44d、0.03Ge/300DO/42d 和 0.03Ge/1000DO/42d 样品的氧化膜断面形貌 SEM 照片

Fig.4 Fractural surface SEM images of the oxide film on the 0.03Ge/DE/44d (a1-a3), 0.03Ge/300DO/42d (b1-b3) and 0.03Ge/1000DO/42d specimens (c1-c3)

有所增加。这说明在腐蚀初期，当腐蚀环境中 DO 含量 (1000×10^{-9}) 较高时，DO 会促进氧化膜中柱状晶向等轴晶的转化，使氧化膜由致密变得疏松，进而对合金的耐腐蚀性能产生有害的作用；但是当腐蚀环境中 DO 含量 (300×10^{-9}) 较低时，DO 对氧化膜显微组织的演化影响较小。

图 5 为 0.03Ge 合金在 DE 环境中腐蚀 404 d、在 300 DO 和 1000 DO 环境中腐蚀 300 d 的氧化膜断面 SEM 照片。此时，0.03Ge/1000DO/300d 样品的腐蚀增重 ($197.87 \pm 1.49 \text{ mg/dm}^2$) 和氧化膜厚度 ($13.3 \sim 15.0 \mu\text{m}$) 已经接近甚至超越 0.03Ge/DE/404d 样品的腐蚀增重 ($196.42 \pm 4.67 \text{ mg/dm}^2$) 和氧化膜厚度 ($13.3 \sim 15.8 \mu\text{m}$)，0.03Ge/300DO/300d 样品的腐蚀增重 ($187.97 \pm 4.00 \text{ mg/dm}^2$) 也已经超过 0.03Ge/DE/314d 样品的腐蚀增重 ($160.25 \pm 2.81 \text{ mg/dm}^2$)。3 种氧化膜样品的等轴晶和柱状晶的界面均已经十分模糊，氧化膜中存在大量裂纹。与 0.03Ge/DE/404d 样品相比，0.03Ge/300 DO/300d 样品氧化膜中的裂纹更加粗大，O/M 界面的起伏程度也更大，而 0.03Ge/1000DO/300d 样品氧化膜中除了存在大量裂纹，还存在“台阶”（图 5c）。这说明在腐蚀后期， $300 \sim 1000 \times 10^{-9}$ DO 均会使氧化膜由致密变得疏松，进而对合金的耐腐蚀性能带来有害的影响。

2.4 氧化膜横截面显微组织 TEM 分析

为了进一步探究 DO 对 0.03Ge 合金耐腐蚀性能的影响机理，选择了 0.03Ge/DE/44d 和 0.03Ge/1000 DO/42d 样品进行 TEM 和 EDS 分析。图 6 和图 7 为 0.03Ge/DE/44d 样品的 HAADF 像、HRTEM 像和 EDS 分析结果。从图 6 可知氧化膜中主要由 Zr、Fe 和 Cr 元素组成的第二相 SPP11（距离 O/M 界面约 $1.5 \mu\text{m}$ ）。此第二相周围存在较大的裂纹，这说明裂纹的产生可能与第二相有关。从图 7a 和 7b 中可以看出此第二相已经没有清晰的轮廓，通过标定可知 SPP11 为 hcp-Zr(FeCrNb)_2 （图 7d），同时也检测到单斜结构（m）的 Fe_3O_4 （图 7e 和 7g），这说明此第二相已经发生了部分氧化。0.03Ge/DE/44d 样品 O/M 界面附近存在较多裂纹（图 6a），这与 O/M 界面附近存在较大的剪切应力有关。氧化膜与基体之间存在过渡层，沿 SL1 和 SL2 的 EDS 线扫描结果（图 6i 和 6j）显示过渡层厚度为 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 。通过 HRTEM 对样品过渡层进行进一步分析，结果如图 8 所示。从图 8a 和 8b 可知样品过渡层中普遍存在“锯齿”状区域，此“锯齿”状区域为 Zr 的亚氧化物，将其标定为 $\text{bcc-ZrO}_x (0 < x < 2)^{[15]}$ ，且 $\alpha\text{-Zr}$ 和 bcc-ZrO_x 之间存在 $(110)_{\text{bcc}} // (1 \bar{1} 0 \bar{1})_{\alpha\text{-Zr}}, [\bar{1} \bar{1} 1]_{\text{bcc}} // [11 \bar{2} 0]_{\alpha\text{-Zr}}$ 取向关系（图 8d 和 8e），这进一步说明 bcc-ZrO_x 是 Zr 基体与 ZrO_2 之间的过渡产物。

图 9 为 0.03Ge/1000 DO/42d 样品的氧化膜横截面

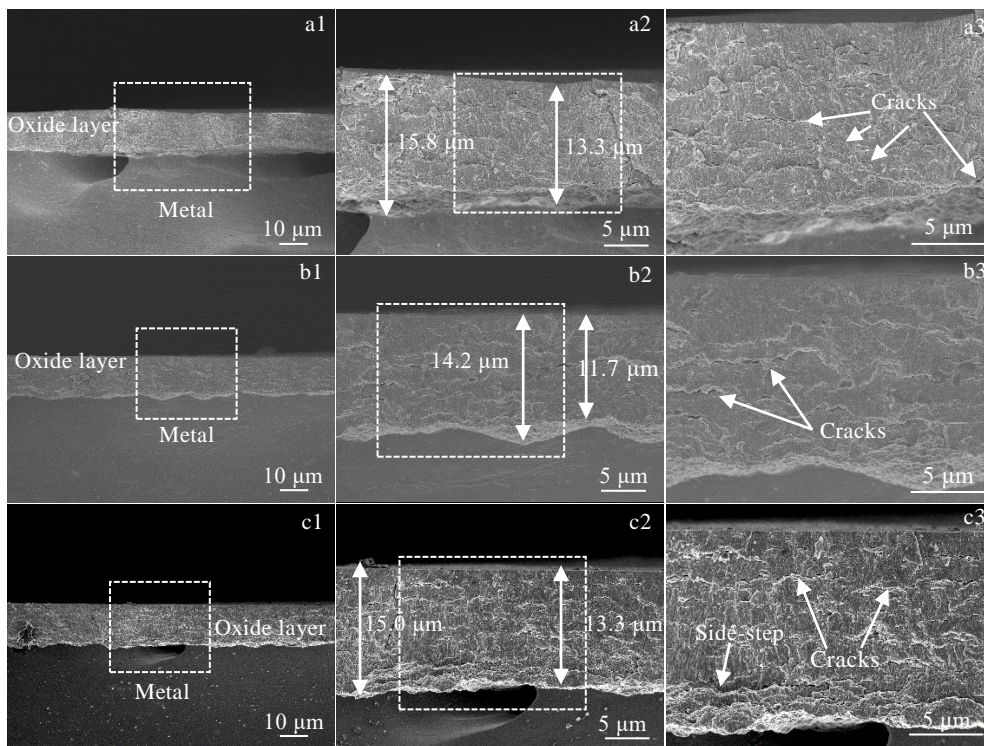


图 5 0.03Ge/DE/404d、0.03Ge/300DO/300d 和 0.03Ge/1000DO/300d 样品的氧化膜断面 SEM 照片

Fig.5 Fractural surface SEM images of the oxide film on the 0.03Ge/DE/404d (a1-a3), 0.03Ge/300DO/300d (b1-b3) and 0.03Ge/1000DO/300d specimen (c1-c3)

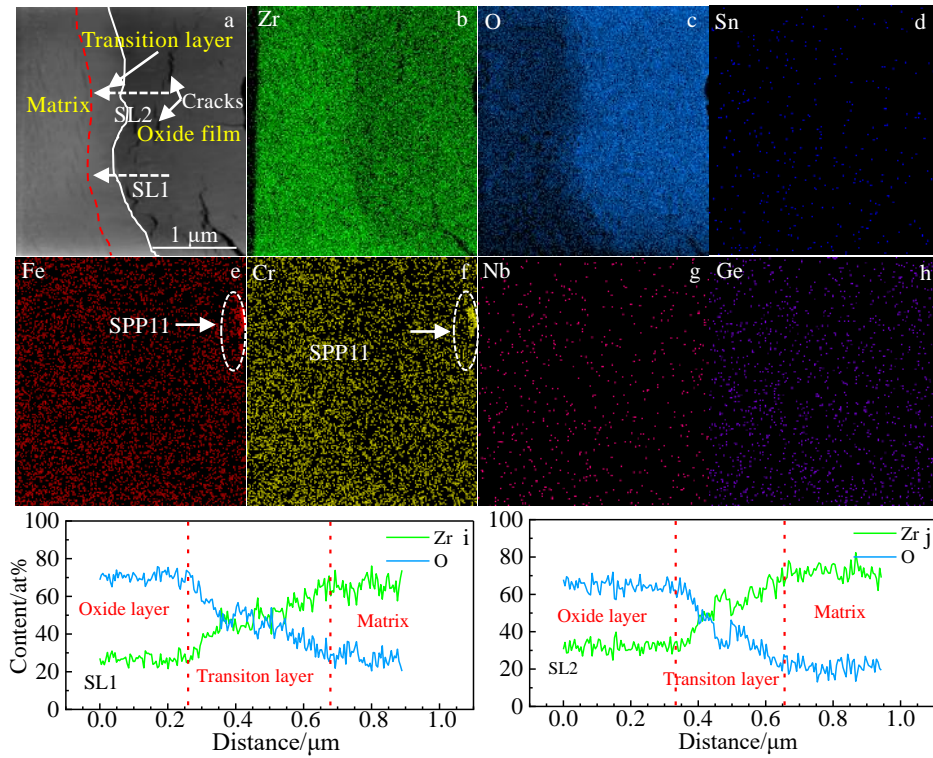


图 6 0.03Ge/DE/44d 样品氧化膜横截面 HAADF 像, EDS 元素面分布及 O/M 界面处 EDS 线扫描分析

Fig.6 HAADF image (a), EDS mappings (b-h), and line scanning analysis along SL1 (i) and SL2 (j) marked in Fig.6a of 0.03Ge/DE/44d specimen

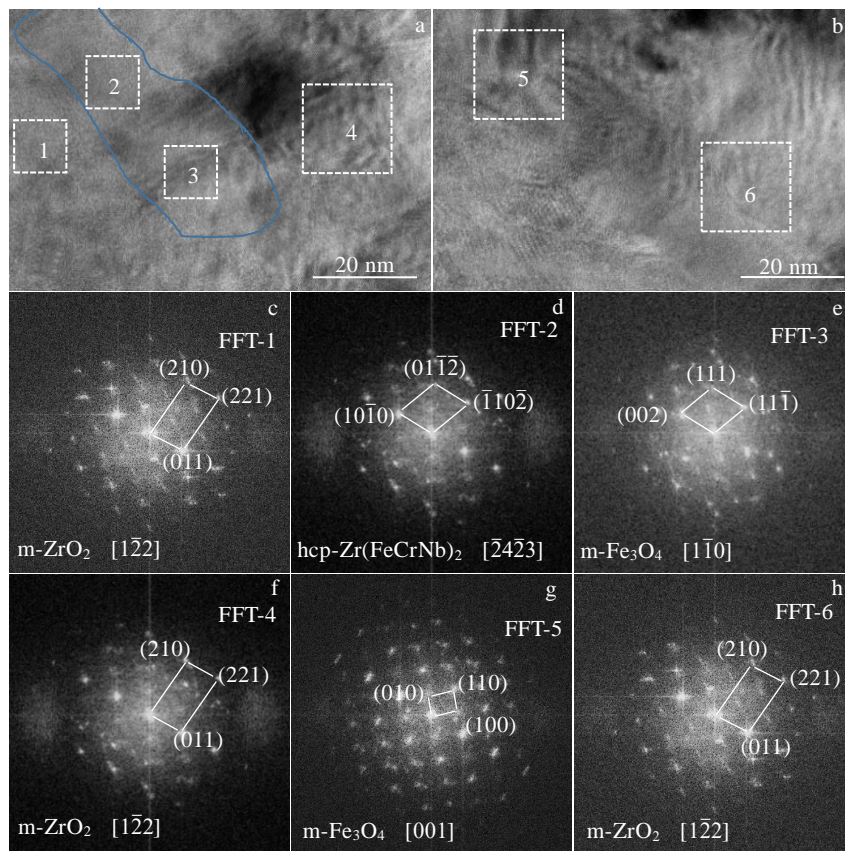


图 7 0.03Ge/DE/44d 样品氧化膜中第二相的 HRTEM 像和 FFT 花样

Fig.7 HRTEM images (a, b) and FFT patterns (c-h) of the second phase particle in the oxide film on 0.03Ge/DE/44d specimen (Fig.3c-3h, correspond to regions 1-6 marked in Fig.7a and Fig.7b)

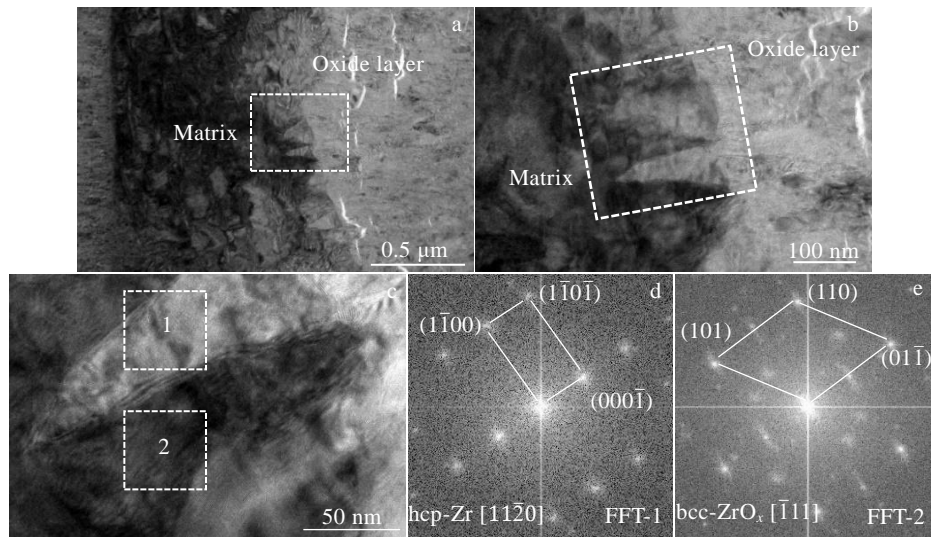


图 8 0.03Ge/DE/44d 样品横截面 O/M 界面处 TEM 像、HRTEM 像和 FFT 花样

Fig.8 TEM images (a, b), HRTEM image (c) and FFT patterns (d, e) of the O/M interface on the cross-section of 0.03Ge/DE/44d specimen (Fig.8d and 8e correspond to regions 1 and 2 marked in Fig.8c)

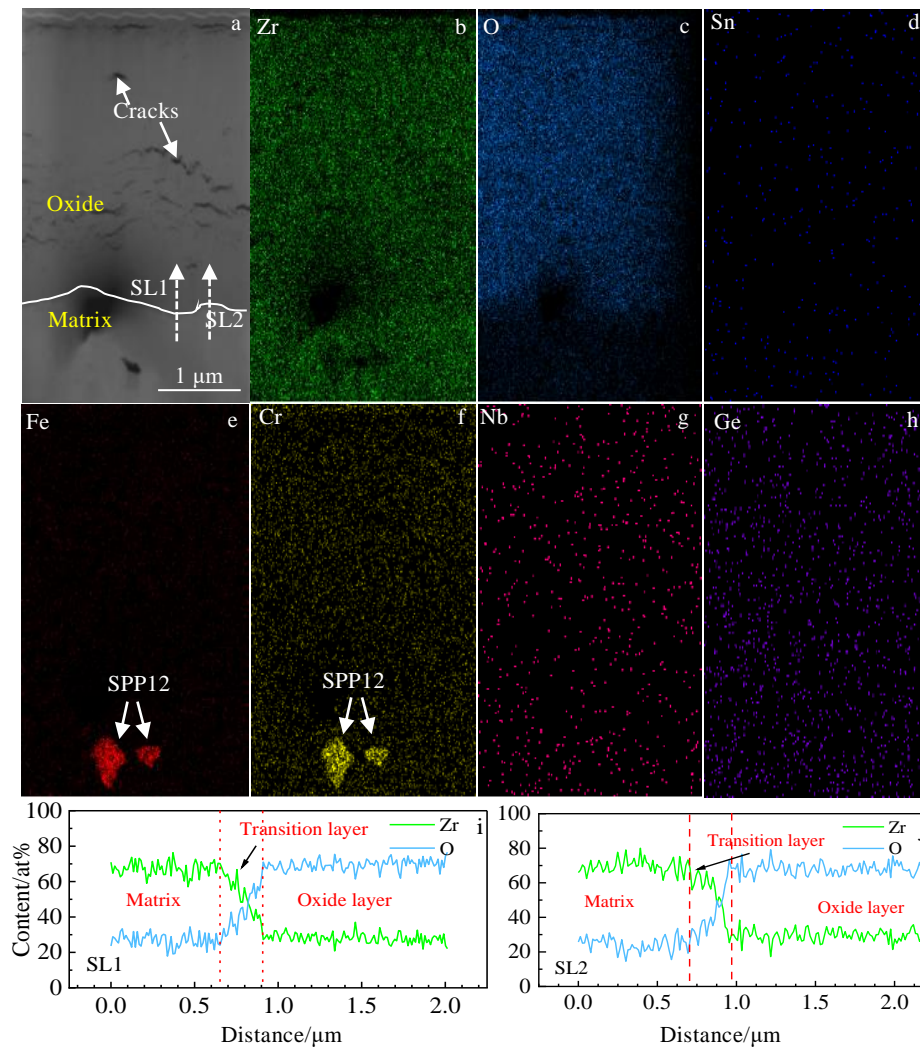


图 9 0.03Ge/1000DO/42d 样品氧化膜横截面 HAADF 像，EDS 元素分布图及 O/M 界面处 EDS 线扫描分析

Fig.9 HAADF image (a), EDS mapping (b-h), and line scanning along SL1 (i) and SL2 (j) of the cross section on 0.03Ge/1000DO/44d specimen

HAADF 像、EDS 面分布和沿 O/M 界面 SL1 和 SL2 线扫描分析。从图 9 中可知合金中存在主要由 Zr、Fe 和 Cr 元素组成的第二相(SPP12), 通过 SAED 花样和 EDS 分析结果将其标定为 fcc-Zr(FeCrNb)₂ (图 10)。沿 SL1 和 SL2 EDS 线扫描结果显示样品 O/M 界面区域同样存在过渡层, 过渡层厚度为 200~250 nm, 略薄于 DE 环境。对 O/M 界面进行 HRTEM 分析, 结果如图 11 所示。0.03Ge/1000DO/42d 样品 O/M 界面处部分区域 Zr 和 ZrO₂ 之间没有明显的 Zr 的亚氧化物层(图

11a), 但也有部分区域存在 ZrO_x 层, 如图 11b 所示。

2.5 氧化膜中合金元素氧化行为的 XPS 分析

为了研究 DO 对 0.03Ge 合金氧化膜中各元素氧化过程的影响, 选择腐蚀增重相差不大(即氧化膜厚度相当)的 0.03Ge/DE/194d 和 0.03Ge/1000DO/130d 样品进行 XPS 分析, 得到全谱和各个元素的精细谱图。通过结合能为 284.8 eV 的 C-C 峰进行荷电校准, 校准后氧化膜各元素的分峰拟合图如图 12 和图 13 所示。由于 Nb 元素含量较低, 其精细谱中的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 轨

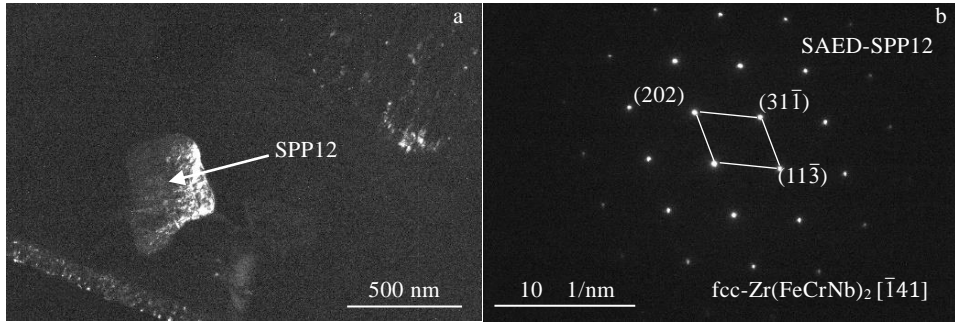


图 10 0.03Ge/1000 DO/42d 样品氧化膜中第二相的 TEM 像和 SAED 花样

Fig.10 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the second phase particle in the oxide film on 0.03Ge/1000 DO/42d specimen

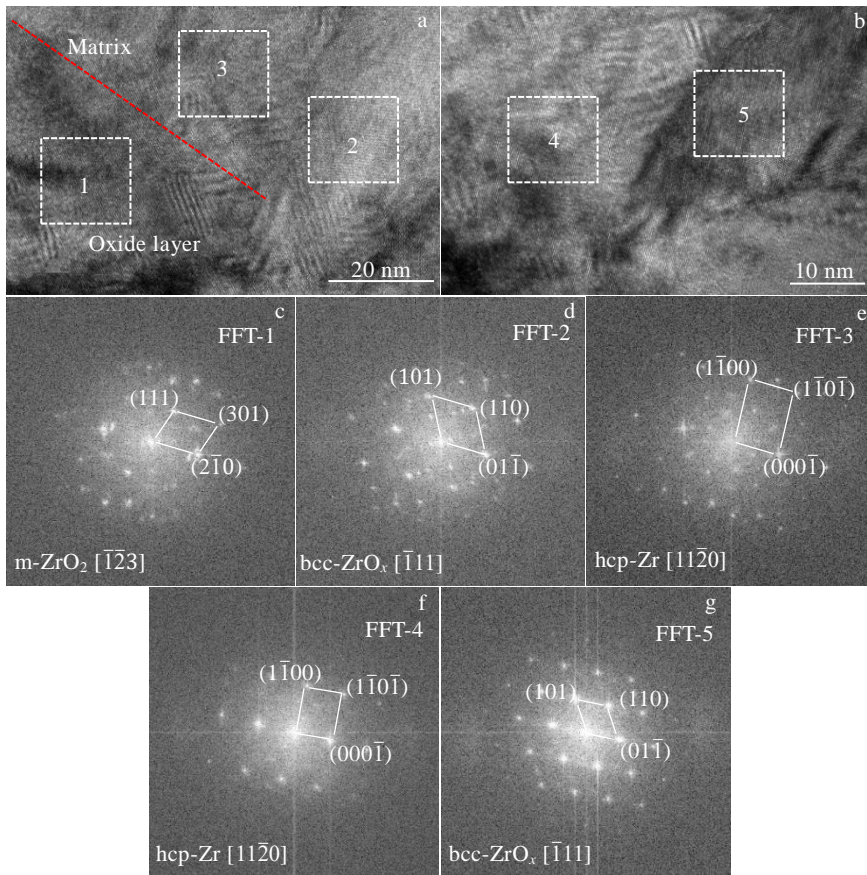


图 11 0.03Ge/1000DO/42d 样品 O/M 界面处 HRTEM 像和 FFT 花样

Fig.11 HRTEM images (a, b) and FFT patterns (c-g) of the oxide film on 0.03Ge/1000 DO/42d specimen (Fig.11c-11g correspond to regions 1-5 marked in Fig.11a and Fig.11b)

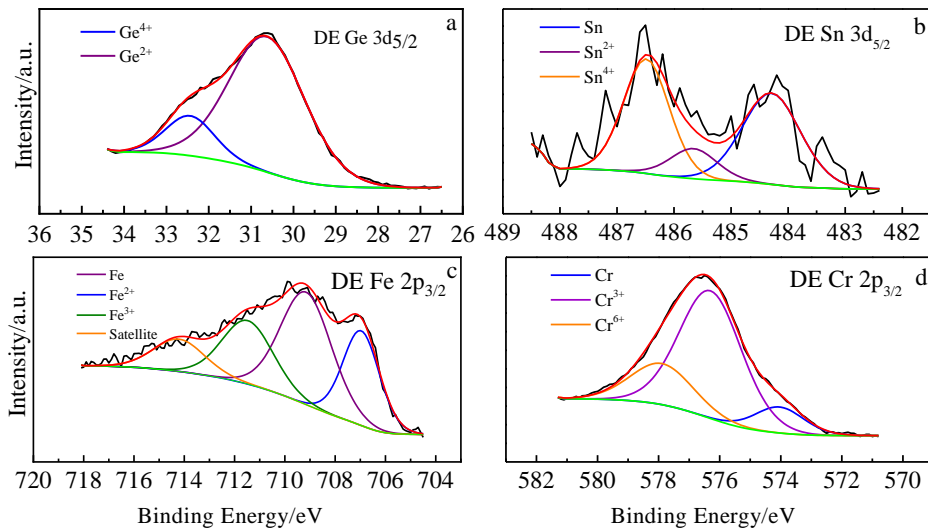


图 12 0.03Ge/DE/194d 样品氧化膜中 Ge、Sn、Fe 和 Cr 元素精细谱分峰拟合图

Fig.12 High-resolution spectra and peak fitting diagram of Ge (a), Sn (b), Fe (c) and Cr (d) element in the oxide films of 0.03Ge/DE/194d specimen

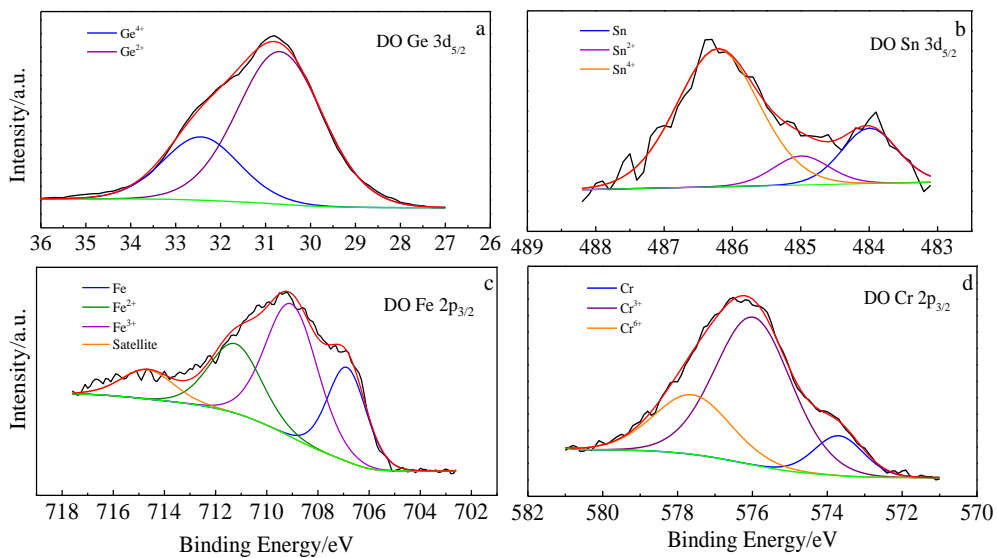


图 13 0.03Ge/1000DO/130d 样品氧化膜中 Ge、Sn、Fe 和 Cr 元素精细谱分峰拟合图

Fig.13 High-resolution spectra and peak fitting diagram of Ge (a), Sn (b), Fe (c) and Cr (d) element in the oxide films of 0.03Ge/1000DO/130d specimen

道没有完全分离，因此没有对 Nb 元素进行分析。从图 12 和图 13 可知，Ge 元素的主要存在形式为 Ge^{2+} （结合能约为 30.5 eV）和 Ge^{4+} （结合能约为 32.5 eV），其中 Ge^{2+} 占比较高；Sn 元素主要存在形式为金属态（结合能约为 484.5 eV）、 Sn^{2+} （约为 485.5 eV）和 Sn^{4+} （结合能约为 486.5 eV）^[13, 16]。Fe、Cr 的主要存在形式为 Fe^{2+} （结合能约为 709.5 eV）、 Fe^{3+} （结合能约为 711.5 eV）、 Cr^{3+} （结合能约为 576.5 eV）和 Cr^{6+} （结合能约为 578.5 eV），同时也发现了金属态

的 Fe（结合能约为 707.0 eV）和 Cr（结合能约为 574.5 eV）的存在^[13, 17]。通过 Avantage 软件对各特征峰的面积进行计算，得出各元素不同价态含量，结果如表 2 所示。从表 2 中可知，0.03Ge/1000DO/130d 样品氧化膜中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 含量与 0.03Ge/DE/194d 样品相当，但 0.03Ge/DE/194d 样品腐蚀时间更长（相差 64 d），这说明 DO 会促进氧化膜中 Fe 和 Cr 元素的氧化；而 0.03Ge/1000DO/130d 样品氧化膜中 Ge^{4+} 和 Sn^{4+} 含量已经高于 0.03Ge/DE/194d 样品，其中前者

表 2 0.03Ge/DE/194d 样品和 0.03Ge/1000DO/130d 样品氧化膜中各元素不同价态所占比例

Table 2 Content of element with different valence states in the oxide films on the 0.03Ge/DE/194d and 0.03Ge/1000DO/130d specimens (at%)

Valence state	DE	DO
Sn	48.23	19.30
Sn ²⁺	19.39	10.12
Sn ⁴⁺	32.38	70.58
Fe	27.75	25.51
Fe ²⁺	46.16	48.95
Fe ³⁺	26.09	25.54
Cr	10.07	11.50
Cr ³⁺	68.20	62.93
Cr ⁶⁺	21.73	25.57
Ge	-	-
Ge ²⁺	78.12	70.93
Ge ⁴⁺	21.88	29.07

的 Ge⁴⁺ 含量比后者增加了 32%，Sn⁴⁺ 含量增加了 118%，这说明 DO 会明显加速氧化膜中 Ge 和 Sn 元素的氧化，且对 Sn 元素的氧化加速作用更显著。

3 分析与讨论

XPS 结果表明 DO 会加速氧化膜中合金元素的氧化(表 2)。这是因为锆合金在高温蒸汽中的腐蚀其实是电化学腐蚀过程，其中金属/氧化膜界面做阳极，而氧化膜/腐蚀介质界面做阴极。在 DE 环境中，阴极主要发生 $H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$ 反应，而在 DO 环境中，阴极主要发生 $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 和 $O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ 反应^[5,18]。也就是说腐蚀环境中 DO 含量的增加会使参与反应的 O²⁻ 和 OH⁻ 的浓度增加，这会增加腐蚀反应的电化学电位差，从而加速了氧化膜中合金元素的氧化。

第二相是合金元素在锆合金中的主要存在形式。当第二相发生氧化时，Fe、Cr 等元素以单质的形式被排出，最后氧化形成相应的氧化物^[19]。DO 会促进 0.03Ge 样品氧化膜中 Fe 和 Cr 元素的氧化(表 2)，Fe 和 Cr 元素氧化产物的 P.B. 比均大于 Zr^[20]，非锆金属氧化后体积发生膨胀使氧化膜中产生局部的附加应力，这种应力与氧化膜中原有的压应力相互作用，促进了第二相周围孔隙和裂纹的产生，这些孔隙和微裂纹都会为 O²⁻、OH⁻ 等氧化性离子提供快速扩散通道，从而影响氧化膜显微组织的演化进而加速腐蚀^[21-23]。DO 也会促进氧化膜中 Ge 和 Sn 元素的氧化(表 2)，

与 Fe 和 Cr 元素不同，由于 Ge 氧化生成 GeO₂ 的 P. B. 比为 1.23，小于 Zr 氧化生成 ZrO₂ 的 P. B. 比(1.56)^[20]，因此，与纯 Zr 相比，当固溶 Ge 的锆合金基体发生氧化时会降低氧化膜中的应力水平，抑制孔隙和裂纹的形成，这对耐腐蚀性能会产生有益的影响；而当 Ge 元素以第二相的形式析出时，因为第二相分布的局域性，当含 Ge 第二相氧化时，会产生局部附加应力，促进孔隙和裂纹的形成，这对耐腐蚀性能会产生有害的影响^[9]。与 Ge 元素相似，Sn 氧化生成 SnO₂ 的 P. B. 比为 1.32，小于 Zr 氧化生成 ZrO₂ 的 P. B. 比(1.56)^[20]，因此，与纯 Zr 相比，当固溶 Sn 的锆合金基体发生氧化时也会降低氧化膜中的应力水平，抑制孔隙和裂纹的形成，对合金的耐腐蚀性能产生有益的影响；但是 Sn 在 ZrO₂ 中的固溶度一般要小于 α -Zr，当固溶 Sn 的锆合金基体发生氧化时，部分 Sn 元素会析出并偏聚在 ZrO₂ 的晶界处^[8]；当偏聚的 Sn 发生氧化时，会促进 ZrO₂ 由四方相向单斜相的转变，并且相转变时还会产生局部的附加应力，进而加速腐蚀^[8]。由此可见氧化膜中大部分合金元素的氧化会对合金的腐蚀产生有害的影响，这是 DO 加速合金腐蚀的原因之一。

DO 对腐蚀样品 O/M 界面显微组织的演化过程也存在一定影响。DE 和 DO 环境中 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金氧化膜显微组织演化过程示意图如图 14 所示。在腐蚀初期(图 14a1 和 b1)，DE 环境中合金的腐蚀增重和氧化膜厚度略大于 DO 环

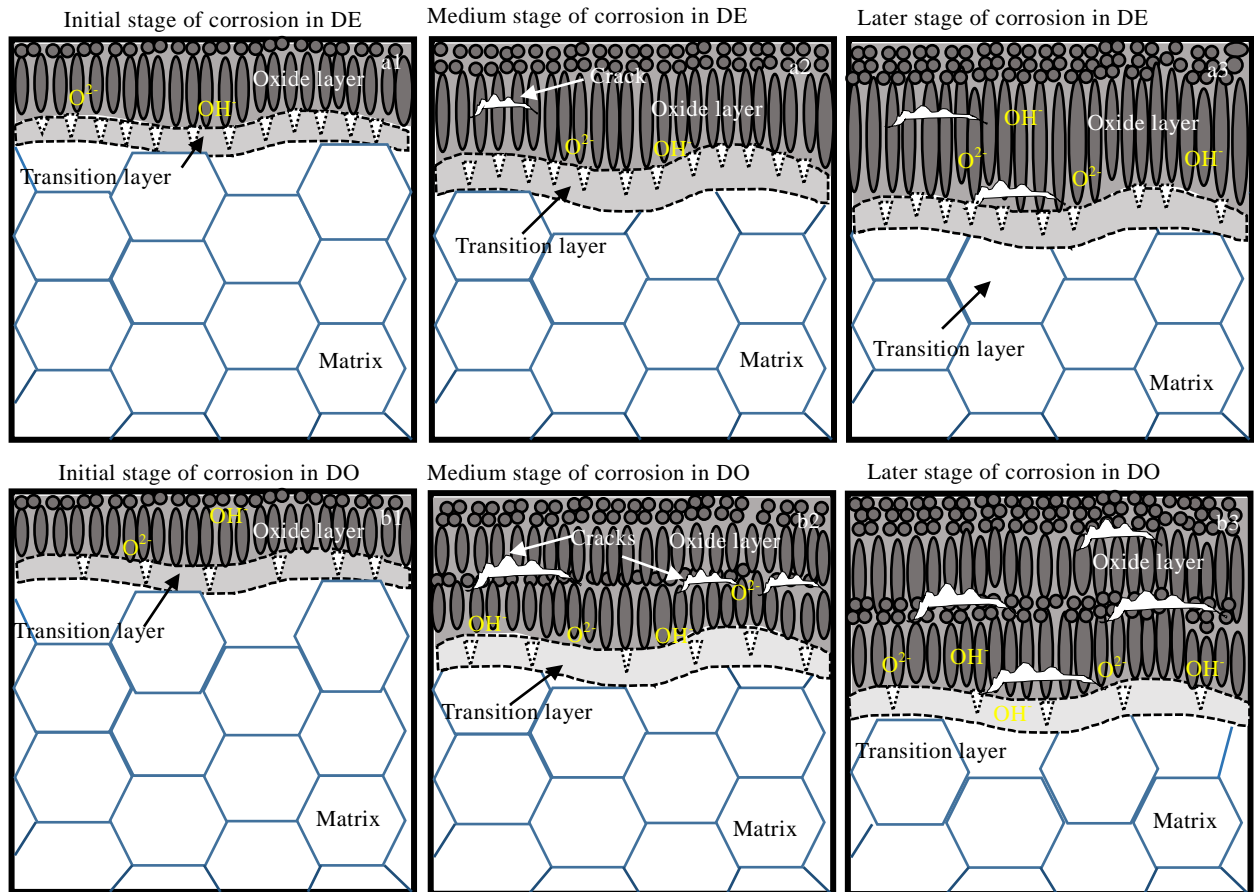


图 14 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金在 DE 环境和 DO 环境中氧化膜显微组织演化过程示意图

Fig.14 Schematic diagram of microstructure evolution of oxide film on the Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge alloy in the DE environment (a1-a3) and DO environment (b1-b3)

境，这与 DO 环境中 O^{2-} 的浓度更多，O 与 Zr 迅速生成了致密的 ZrO_2 阻碍了后续 O^{2-} 向基体的扩散有关^[3]。但本工作发现随着腐蚀的进行，0.03Ge 合金在 300 DO 和 1000 DO 环境中的腐蚀增重分别在腐蚀 100 d 和 42 d 时超过了 DE 环境（图 14a2 和 b2），这说明随着腐蚀的进行，腐蚀初期形成的致密 ZrO_2 层逐渐失去其保护作用，且腐蚀环境中 DO 含量越高，其失去保护作用的时间越早。这是因为过于致密的氧化膜虽然会对 O^{2-} 等氧化性离子的扩散起到阻碍作用，但也会使氧化膜中存在较大的应力^[3-4]。Zr 氧化成 ZrO_2 的 P.B. 比为 1.56，体积会发生膨胀，由于受到金属基体的约束，使得氧化膜的内部产生压应力，使氧化锆晶体中产生许多缺陷，稳定了一些亚稳相；空位、间隙原子等缺陷在温度和应力的作用下，随着腐蚀的进行发生扩散、湮没和凝聚，空位被晶界吸收后形成纳米大小的孔隙簇，弱化了晶粒之间的结合力；孔隙簇进一步发展成为裂纹，使氧化膜失去了原有良好的保护性^[21-23]（图 14a3 和 b3）。0.03Ge 合金腐蚀样品 O/M 界面的过渡

层中存在“锯齿状”的 bcc- ZrO_x 层（图 8 和图 11），其中 DE 环境的过渡层中“锯齿状”区域相对较多，并且过渡层也更厚，这说明在此环境中 Zr 一般先氧化生成 ZrO_x 再氧化生成 ZrO_2 （图 14a1-a3），这不但使得 ZrO_2 形成需要更长的时间，还有助于缓解 O/M 界面处高的应力状态（存在 $(110)_{bcc} // (1\bar{1}0\bar{1})_{\alpha-Zr}$ ， $[\bar{1}11]_{bcc} // [11\bar{2}0]_{\alpha-Zr}$ 取向关系），这会对合金的长期腐蚀带来有益的影响；而在 DO 环境中“锯齿”状区域相对较少，Zr 更多直接氧化生成 ZrO_2 （图 14b1~b3），这加速了 ZrO_2 的形成的同时还使得氧化膜中存在较大的应力，导致了氧化膜中孔隙和裂纹等缺陷的产生，从而加速了合金的腐蚀（图 14a3 和 b3），这是 DO 加速合金腐蚀的另一原因。

4 结 论

1) Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金中主要存在 hcp 和 fcc 2 种结构的 $Zr(FeCrNb)_2$ 型第二相，部分第二相中有 Ge 元素的富集。

2) DO 会加速 Zr-1.0Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀, 且 DO 含量越高腐蚀加速作用也越明显。

3) Zr-1.0Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge 合金腐蚀样品的 O/M 界面存在“锯齿”状的 Zr 的亚氧化物 $\text{bcc-ZrO}_x(0 < x < 2)$, DE 环境中“锯齿”状区域多于 DO 环境。

4) 提出了一种 DO 加速锆合金在 400 °C/10.3 MPa 环境中腐蚀的机理: 腐蚀环境中 DO 含量的增加导致氧化膜中参与反应的 O^{2-} 和 OH^- 的浓度增加, 这一方面加速了氧化膜中合金元素的氧化, 导致氧化膜中缺陷浓度增加和局部附加应力增大; 另一方面加速了 O/M 界面处 $\text{Zr} \rightarrow \text{ZrO}_x \rightarrow \text{ZrO}_2$ 的演化, 使 O/M 界面处产生更大的应力, 提供更短的应力驰豫时间。这两方面的作用都会促进孔隙、裂纹等缺陷的生成, 加速 O^{2-} 和 OH^- 的扩散, 进而加速了合金的腐蚀。

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
- [2] Kumar M K, Aggarwal S, Kain V *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2010, 240: 985
- [3] 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
- [4] Liu Qingdong(刘庆冬), Zhang Hao(张浩), Zeng Qifeng(曾奇峰) *et al.* *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2019, 55(8): 88
- [5] Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Reactor Materials*(核反应堆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2022
- [6] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1295, 1996: 850
- [7] Isobe T, Matsuo Y. *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1132, 1991: 346
- [8] Takeda K, Anada H. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1354, 2000: 592
- [9] Zhang Jinlong, Xie Xingfei, Yao Meiyi *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(6): 1542
- [10] Zhang Jinlong(张金龙), Tu Liming(屠礼明), Xie Xingfei(谢兴飞) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2014, 34(2): 171
- [11] Xie Xingfen(谢兴飞), Zhang Jinlong(张金龙), Zhu Li(朱莉) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(12): 1487
- [12] Tu Liming(屠礼明), Zhang Jinlong(张金龙), Xu Qidi(徐启迪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1391
- [13] Xu S T, Huang J S, Pei W *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110 135
- [14] Yao M Y, Zhou B X, Li Q *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2008, 374: 197
- [15] Gou Shaoqiu(苟少丘). *Investigation of Anisotropic Growth of Oxide Layer Formed on Zircaloy-4 Coarse-grained Specimens Corroded at 360 °C in Lithiated Aqueous Solution*(Zr-4 合金大晶粒样品在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀时氧化膜生长各向异性的研究)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015
- [16] Xu Jing, Li Xiaogang, Wang Zeli *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2004, 14(7): 1217
- [17] Keller P, Strehblow H H. *Corrosion Science*[J], 2004, 46: 1939
- [18] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials Science*(反应堆材料学)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006
- [19] Cao Xiaoxiao(曹潇潇), Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 882
- [20] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metal*(金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011
- [21] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2009, 30(9): 589
- [22] Zhou Bangxin(周邦新), Jiang Yourong(蒋有荣). *Nucl Power*(核动力工程)[J], 1990, 11(3): 233
- [23] 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

Corrosion Behavior of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge Alloy in 400 °C Super-heated Steam with Different Oxygen Contents

Xu Shitong¹, Yao Meiyi¹, Bai Yong¹, Huang Jiansong¹, Lin Xiaodong¹, Hu Lijuan¹, Xie Yaoping¹, Liang Xue², Peng Jianchao², Xu Jing², Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: In order to explore the corrosion behavior of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge (wt%) alloy in 400 °C super-heated steam with different oxygen contents, Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge alloy specimens were put into static autoclave and dynamic autoclave for super-heated steam corrosion tests under deaeration, 300×10^{-9} dissolved oxygen (DO) and 1000×10^{-9} DO environment at 400 °C/10.3 MPa. The scanning electron microscope, transmission electron microscope, and X-ray photoelectron spectroscope were used to characterize the microstructure of alloys and oxide films, as well as the valence state of the alloying element. Results show that compared with the deaeration environment, the average corrosion rate of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.03Ge alloy in 300×10^{-9} DO and 1000×10^{-9} DO environments is increased by 23.5% and 29.4%, respectively, indicating that DO can accelerate the corrosion of the alloys, and the higher the DO content, the more obvious the corrosion acceleration effect. DO not only promotes the oxidation of Fe, Cr, Sn and Ge in the oxide film, but also accelerates the reaction process of $Zr \rightarrow ZrO_x \rightarrow ZrO_2$ in the transition layer at the O/M interface. Based on the above two aspects, a mechanism of DO accelerating the corrosion of zirconium alloys at 400 °C/10.3 MPa is proposed. The increase in DO content in the corrosive environment leads to an increase in the concentration of O^{2-} and OH^- participating in the reaction in the oxide film. On the one hand, this promotes the oxidation of alloying elements, leading to the increase in defects and local stress in the oxide film; on the other hand, this also accelerates the evolution of $Zr \rightarrow ZrO_x \rightarrow ZrO_2$ at the O/M interface, resulting in higher stress in the oxide film and providing less time for stress release during oxidation. The roles of the two aspects both promote the generation of pores and cracks, and accelerate the diffusion of O^{2-} and OH^- , thus accelerating the corrosion of zirconium alloys.

Key words: zirconium alloy; corrosion; dissolved oxygen; microstructure

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