

# Fe 对 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金显微结构及在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀行为的影响

陈雅萱<sup>1</sup>, 林晓冬<sup>1</sup>, 张弛<sup>1</sup>, 徐龙<sup>1</sup>, 李毅丰<sup>1</sup>, 梁雪<sup>1,2</sup>, 李强<sup>1,2</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)

**摘要:**通过在纯锆中添加不同含量的 Fe, 制备出系列 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0, 质量分数, %)合金, 并在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气条件下开展了不同时间的高压釜腐蚀试验, 利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察分析了合金基体和氧化膜的显微结构, 研究了 Fe 元素对 Zr-xFe 合金显微结构及腐蚀行为的影响。结果表明, 纯锆中添加 0.05% 的 Fe 即可细化  $\alpha$ -Zr 晶粒, 但随 Fe 含量的增加,  $\alpha$ -Zr 晶粒尺寸变化不明显。Zr-xFe 合金中大部分 Fe 以 Zr<sub>3</sub>Fe 第二相的形式析出, 随 Fe 含量的增加, 第二相结构保持不变, 但第二相尺寸增加。Fe 能有效促进 Zr-xFe 合金氧化膜中柱状晶的生长并延缓柱状晶向等轴晶的演化, 进而改善 Zr-xFe 合金的耐腐蚀性能。随 Fe 含量的增加, Zr-xFe 合金的耐腐蚀性能提高。应力是 Zr-1.0Fe 合金氧化膜/基体 (O/M) 界面形成亚氧化物过渡带的主要原因, 亚氧化物过渡带的形成在一定程度上缓解了 O/M 界面附近金属基体和氧化膜中的应力, 阻碍了氧化膜柱状晶向等轴晶的演变, 从而减弱了锆合金的腐蚀。

**关键词:** 锆合金; Fe 添加; 过热蒸气; 腐蚀; 氧化膜; 氧化膜/金属界面

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)12-4465-11

锆合金因具有较低的热中子吸收截面, 与 UO<sub>2</sub> 有较好的相容性, 并具备良好的机械性能和耐腐蚀性能, 因此被广泛用作水冷核反应堆的燃料包壳等堆芯结构材料<sup>[1]</sup>。为了提高核电的运行效率, 需要加深核燃料的燃耗, 延长换料周期, 这对锆合金的耐腐蚀性能提出了更高的要求。

锆合金的耐腐蚀性能与化学成分和热处理制度密切相关<sup>[2-4]</sup>。关于 Fe 元素对锆合金耐腐蚀性能的影响, 目前已有学者进行了相关研究<sup>[5,6]</sup>。Wang 等<sup>[5]</sup>研究发现, 在 Zr-0.2Fe-0.1Cr 合金基础上继续增加 Fe 的含量, 可以有效降低 Zr-Fe-Cr 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀速率, 而且高 Fe 含量的 Zr-1.0Fe-0.6Cr 合金的耐腐蚀性能优于国产 N18 合金。Gargi 等<sup>[6]</sup>研究表明, 在 Zr-2.5Nb 合金基础上添加微量的 Fe, 可明显改善锆合金的耐腐蚀性能。可见, Fe 元素的添加对锆合金的耐腐蚀性能具有重要的影响。

目前所研发的锆合金的化学成分基本采用经验式配比获得<sup>[7]</sup>。虽然已有大量工作研究了合金元素对锆合金腐蚀行为的影响<sup>[8-13]</sup>, 但由于锆合金中一般含有多种合金元素, 且合金元素之间存在交互作用<sup>[14-16]</sup>, 使得单一合金元素的作用仍不清晰, 难以深入揭示合

金元素对锆合金腐蚀行为的影响机制。本研究通过在纯锆中添加不同含量的 Fe, 制备出系列 Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0, 质量分数, %)二元合金, 并在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气环境中进行堆外高压釜腐蚀实验, 结合利用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等测试技术观察分析腐蚀前合金基体和腐蚀后氧化膜的显微组织, 研究 Fe 对锆合金显微结构和腐蚀行为的影响机制, 可望为锆合金燃料包壳的服役行为评价和新型锆合金的研发提供数据支撑和理论依据。

## 1 实验

以高纯锆为母材, 加入一定量的纯 Fe (纯度 99.99%), 采用非自耗真空电弧炉, 熔炼成质量约 60 g 的 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金铸锭。为保证成分混合均匀, 合金铸锭反复翻转熔炼 6 次, 之后在 700 °C 下模压为条块状样品。此条块状样品先进行 1030 °C/40 min 的  $\beta$  相均匀化处理, 并采用空冷方式冷却, 再在 700 °C 下经多道次热轧至样品厚度约 1.7 mm, 然后进行 1050 °C/30 min 的  $\beta$  相油淬处理, 再经多道次冷轧至厚度约 0.7 mm, 并利用线切割切成尺寸为 20 mm

收稿日期: 2020-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52001192, 51901123)

作者简介: 陈雅萱, 女, 1996 年生, 硕士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: cyxtantan@shu.edu.cn

×15 mm 的片状样品，最后将这些片状样品进行 580 °C/5 h 的退火处理。Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金样品的制备流程如图 1 所示。需要说明的是，在每次热处理前，均利用 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）混合酸去除样品表面的污染物和氧化皮。Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金样品制备完成后，利用电感耦合等离子体原子发射光谱测试合金样品的化学成分，如表 1 所示。可以看出，Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金样品的实测成分与设计成分相近，其中极少量的 Cr 元素为原材料中的杂质元素，含量符合试验合金要求。前期工作表明，极少量的 Cr 元素不会对实验结果产生明显影响<sup>[17]</sup>。作为对比，高纯锆母材同样经过上述制备流程，并进行了化学成分测试，测试结果也列于表 1 中。

将制备好的纯 Zr 和 Zr-xFe 合金样品依次经过上述混合酸洗和去离子水清洗后，放入静态高压釜中，在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气环境中进行腐蚀试验，腐蚀时间分别为 2、3、14、42、70、100、130、160 和 190 d。在每个时间节点处，取出腐蚀样品并测量腐蚀增重。本工作采用样品单位面积上的腐蚀增重来评价其腐蚀程度，计算公式如下：

$$w_t = 10000 \times (W_t - W_0) / S \quad (1)$$

$$S = 2(ab + bc + ac) \quad (2)$$

式中， $w_t$ 为样品腐蚀时间  $t$  后的腐蚀增重 (mg/dm<sup>2</sup>)， $W_t$ 为样品腐蚀时间  $t$  后的质量 (mg)， $W_0$ 为样品腐蚀前的质量 (mg)， $S$  为样品的表面积 (mm<sup>2</sup>)， $a$ 、 $b$  和  $c$  分别代表样品腐蚀前的长、宽和厚 (mm)。为确保实验结果的准确性，在每个时间节点处取 3 个平行样品腐蚀增重的平均值作为该样品的腐蚀增重。此外，为评价添加 Fe 元素对 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金耐腐蚀性能的改善效果，选取 Zr-4（成分 Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr）和 N18（成分 Zr-0.8Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr）合金作为参照合金，并与 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金同时进行腐蚀试验。腐蚀试验前，利用 Apollo 300 热场发射 SEM 观察合金基体的第二相分布，利用 SEM 配

备的电子背散射衍射 (EBSD) 技术统计和分析合金基体的晶粒尺寸。腐蚀试验后，采用 18KW D/MAX 2500 多功能 X 射线衍射仪对腐蚀前后样品的晶体结构进行分析。然后，使用 Helios 600i 双束型聚焦离子束 (FIB) 制备氧化膜截面 TEM 样品，制备过程详见参考文献[18]。需要说明的是，为减小 Ga 离子对 TEM 样品表面的辐照损伤，在最后的样品减薄阶段采用了 2 keV 的低能量 Ga 离子束流<sup>[19,20]</sup>。最后，利用 JEM-2010F 场发射 TEM 观察分析了合金中第二相的结构、氧化膜截面以及氧化膜/金属基体 (O/M) 界面处的显微组织。利用 TEM 配备的 INCA 能谱探头 (EDS) 对元素种类进行定性及半定量分析。

## 2 实验结果

### 2.1 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体的显微结构

纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体显微结构的 SEM 观察结果如图 2 所示。可以看出，4 种试样均为完全再结晶组织，且基体内均析出了第二相颗粒 (SPP)，SPP 在 SEM 下呈现为衬度明锐的亮点。值得注意的是，尽管纯 Zr 的 SEM 照片中也存在大量的亮点 (图 2a)，但经后续 TEM 分析判定，大多数亮点为制样过程中产生的污染物，因此纯 Zr 中 SPP 数量很少。Zr-0.05Fe 合金中 SPP 呈弥散分布，且在晶内和晶界处均有分布 (图 2b)。Zr-0.2Fe 合金中 SPP 呈条带状分布，数量明显多于 Zr-0.05Fe 合金，除少量 SPP 尺寸较大外，多数 SPP 尺寸较小 (图 2c)。Zr-1.0Fe 合金中 SPP 仍呈条带状分布，但 SPP 尺寸明显大于 Zr-0.05Fe 和 Zr-0.2Fe 合金中的 SPP 尺寸 (图 2d)。

利用 EBSD 统计得到的纯 Zr 和 Zr-xFe 合金的平均晶粒尺寸如图 3 所示。可以看出，纯 Zr 的平均晶粒尺寸较大，为 7.55 μm。当在纯 Zr 中加入 0.05% Fe 后 (即 Zr-0.05Fe 合金)，平均晶粒尺寸减小至 5.50 μm，但随 Fe 含量的继续增加，Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金的平均晶粒尺寸无明显变化。

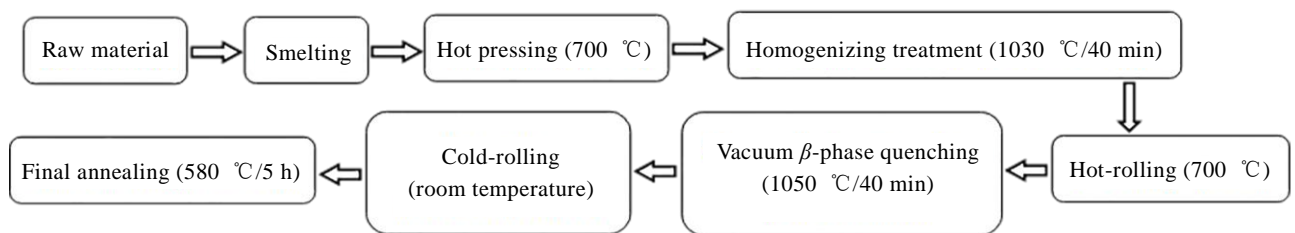


图 1 Zr-xFe 合金样品制备流程图

Fig.1 Fabrication process of Zr-xFe alloys

表 1 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of pure Zr and Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) alloys (wt%)

| Alloy     | Fe     | Cr     | Zr   |
|-----------|--------|--------|------|
| Pure Zr   | 0.0094 | 0.0022 | Bal. |
| Zr-0.05Fe | 0.045  | 0.0027 | Bal. |
| Zr-0.2Fe  | 0.19   | 0.0025 | Bal. |
| Zr-1.0Fe  | 0.91   | 0.0028 | Bal. |

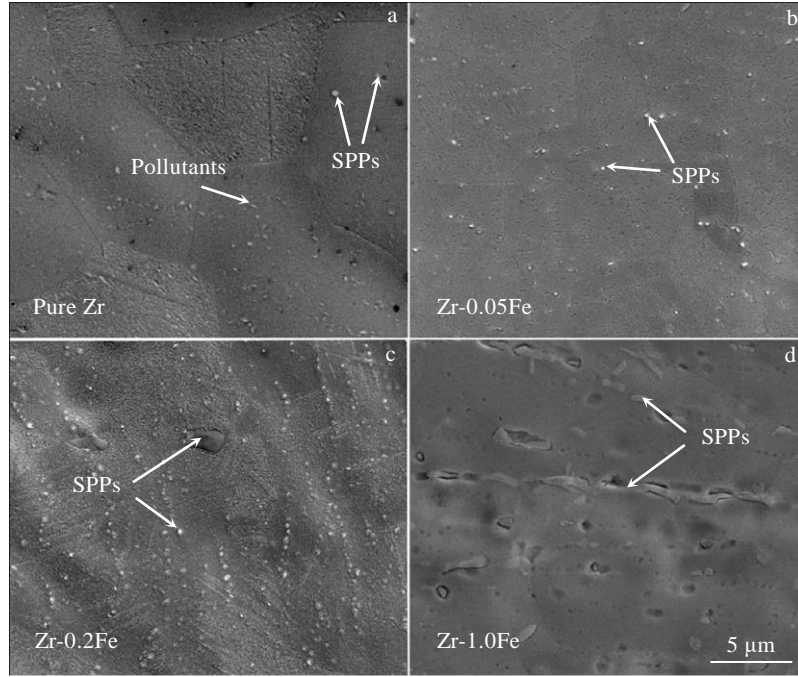


图 2 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体显微结构的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of matrix microstructures of pure Zr (a) and Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0) (b~d): (b) x=0.05, (c) x=0.2, and (d) x=1.0

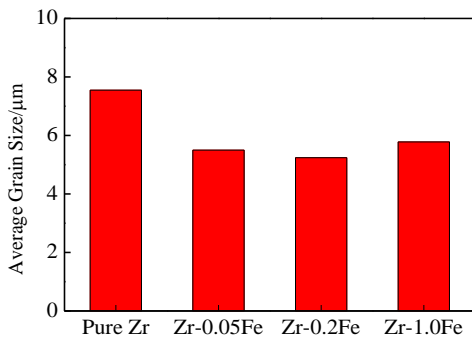


图 3 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金试样的平均晶粒尺寸

Fig.3 Average grain size of pure Zr and Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) samples

图 4 给出了纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体显微结构的 TEM 照片, 其中, 图 4a 和 4b 分别为纯 Zr 和 Zr-0.05Fe 合金的明场像。可以看出, 纯 Zr 中几

乎不含 SPP, 而在 Zr-0.05Fe 合金中发现了一定量的 SPP, 这与 SEM 结果相符。图 4b 中箭头所指 SPP 的选区电子衍射 (SAED) 花样如右上角插图所示, 根据其对应的 EDS 结果和 SAED 分析, 此 SPP 为底心正交结构的  $Zr_3Fe$  (PDF 卡片编号 390816)。值得注意的是,  $Zr_3Fe$  相中的 Cr 可能来自于纯 Zr 中的杂质元素, 由于 Cr 在  $\alpha-Zr$  中的固溶度很低, 因此会偏聚到 SPP 中置换部分 Fe, 导致 SPP 中的 Fe 含量低于化学计量含量。对 Zr-0.2Fe 和 Zr-1.0Fe 合金中的 SPP 进行 TEM 观察和分析发现, 这 2 种合金中的 SPP 也均为  $Zr_3Fe$  相, 与 Zr-0.05Fe 合金中的相似, 如图 4c 和 4d 所示。

## 2.2 表面腐蚀形貌

图 5 为纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 3 d 后的表面宏观腐蚀形貌, 其中 Zr-4 和 N18 合金作为参照合金。可以看出, 纯 Zr 和 Zr-0.05Fe 合金腐蚀 3 d 后的氧化膜已经全都变白且部分脱落, 呈现出腐蚀转折后期的特征<sup>[1,7]</sup>, Zr-0.2Fe 合金的氧化膜上则存在大量白色的疖状腐蚀

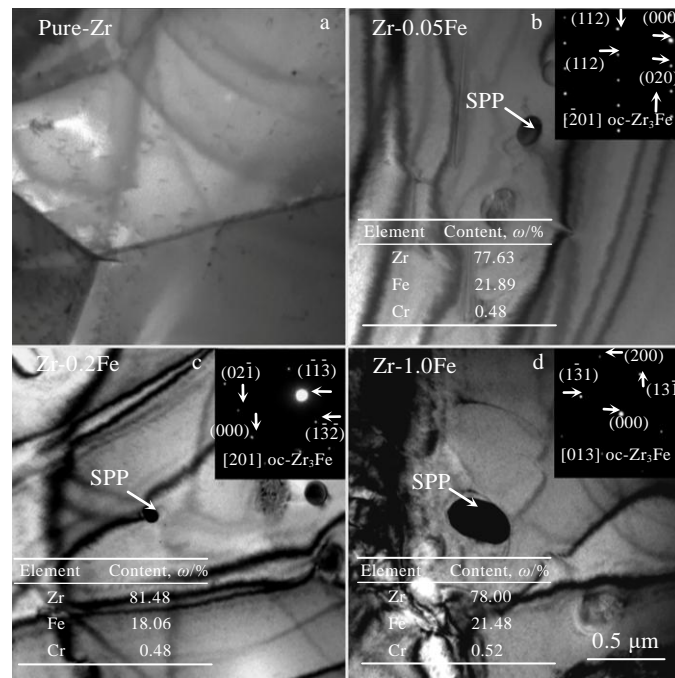


图 4 纯 Zr TEM 明场像和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体显微结构的 TEM 明场像、SPP 成分及对应的 SAED 花样  
 Fig.4 TEM bright field image of pure Zr (a) and TEM bright field images and chemical composition, SAED patterns of SPP for Zr-0.05Fe (b), Zr-0.2Fe (c), and Zr-1.0Fe (d)

斑，也出现了氧化膜脱落的现象。然而，Zr-1.0Fe 合金在腐蚀 3 d 后样品表面仍然致密黑亮，与 Zr-4 和 N18 合金的表面腐蚀形貌相似。图 6 为纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 3 d 后表面氧化膜的 SEM 照片。可以看出，纯 Zr、Zr-0.05Fe 和 Zr-0.2Fe 合金的氧化膜外表面非常疏松，存在大量裂纹，这种氧化膜已失去了对金属基体的保护作用。另一方面，Zr-1.0Fe、Zr-4 和 N18 氧化膜外表面非常致密，几乎没有微裂纹，这种致密的氧化膜一定程度上能阻碍腐蚀介质向金属基体的扩散，从而延缓锆合金的腐蚀<sup>[21]</sup>。

### 2.3 表面增重曲线

图 7 为纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀增重曲线，其中 Zr-4 和 N18 合金作为参照合金。可以看出，纯 Zr 和 Fe 含量较低的 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金 (Zr-0.05Fe 和 Zr-0.2Fe 合金) 的耐腐蚀性能较差，腐蚀 3 d 后样品急剧增重，且取样时 3 种合金的氧化膜已发生剥落，剥落点如图 7 箭头所示，因此未继续进行腐蚀。尽管如此，相比于纯 Zr 试样，Zr-0.05Fe 和 Zr-0.2Fe 合金的腐蚀增重明显降低，说明加入少量的 Fe 可明显提高锆合金的耐腐蚀性能。关于 Zr-1.0Fe 合金，在腐蚀 190 d

后其腐蚀增重只有 96.5 mg/dm<sup>2</sup>，未出现腐蚀速率的转折，与参照合金的腐蚀增重相近。腐蚀实验结果表明，加入 Fe 可以显著改善 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的耐腐蚀性能，当 Fe 含量增至 1%时，可使 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金获得与 Zr-4 和 N18 合金相似的耐腐蚀性能。

### 2.4 氧化膜断面形貌

图 8 是纯 Zr 和 Zr-xFe 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 3 d 的氧化膜断面形貌。可以看出，纯 Zr 和 Zr-0.05Fe 合金的氧化膜厚度均已超过 10 μm(因外层剥落无法准确判断其实际厚度)，氧化膜主要由疏松且呈层状结构的等轴晶组成，层与层之间存在较大的裂纹，每一层氧化膜内也存在大量的微裂纹和孔隙，如图 8a~8d 所示。结合纯 Zr 和 Zr-0.05Fe 合金的氧化膜外表面形貌 (图 6a 和 6b) 可以推测，部分尺寸较大的裂纹可能已贯穿整个氧化膜，腐蚀介质可以直接通过这些裂纹快速扩散至 O/M 界面附近并参与氧化反应。Zr-0.2Fe 合金的氧化膜厚度约为 5.1 μm，大部分区域由细小的等轴晶组成，只在靠近 O/M 界面处约 1/5 的厚度范围内，氧化膜由取向杂乱的柱状晶组成，如图 8e 和 8f 所示。与纯 Zr 和 Zr-0.05Fe 合金相比，Zr-0.2Fe 合金的氧化膜断面没有明显的分层现

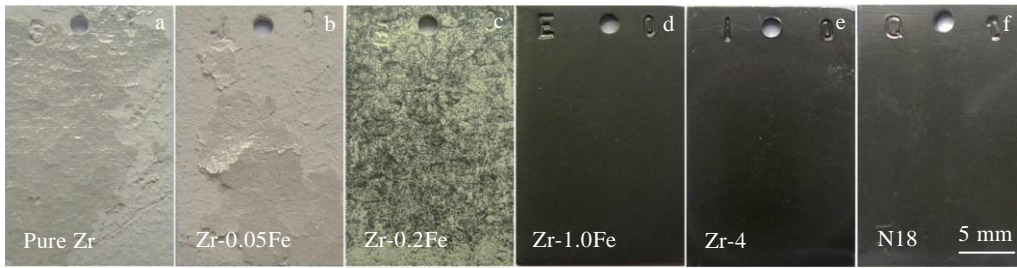


图 5 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 3 d 后的表面宏观腐蚀形貌(其中 Zr-4 和 N18 作为参照合金)

Fig.5 Surface morphologies of pure Zr and Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0) alloys corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam for 3 d, with Zr-4 and N18 alloys for comparison: (a) pure Zr, (b) Zr-0.05Fe, (c) Zr-0.2Fe, (d) Zr-1.0Fe, (e) Zr-4, and (f) N18

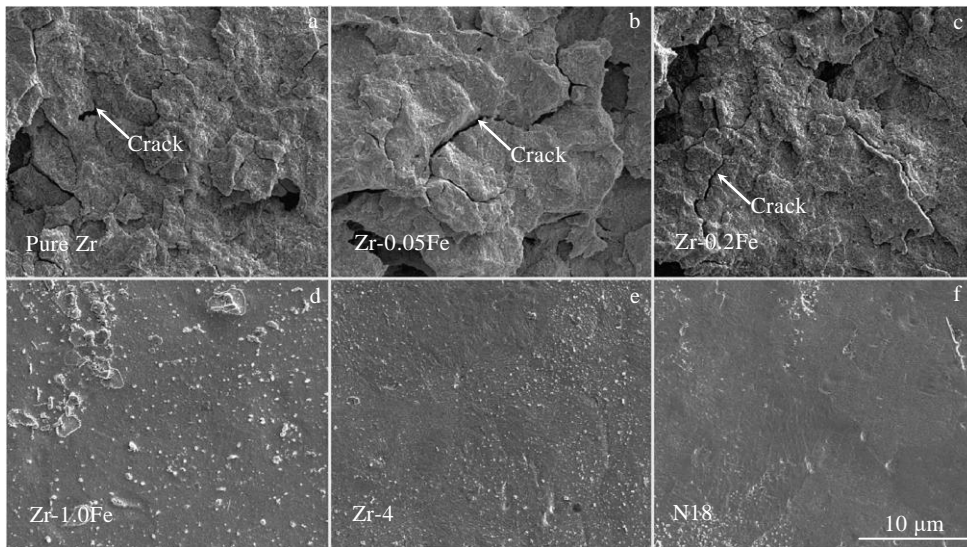


图 6 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 3 d 后表面腐蚀形貌的 SEM 照片(其中 Zr-4 和 N18 作为参照合金)

Fig.6 SEM surface morphologies of pure Zr and Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0) alloys corroded in 400 °C/10.3 MPa superheated steam for 3 d, with Zr-4 and N18 alloys for comparison: (a) pure Zr, (b) Zr-0.05Fe, (c) Zr-0.2Fe, (d) Zr-1.0Fe, (e) Zr-4, and (f) N18

象, 只存在少量尺寸较大的裂纹, 但在较高倍数下也可观察到大量的微裂纹和孔隙, 且不同区域的腐蚀程度不同。此外, 疖状腐蚀的发生导致 Zr-0.2Fe 合金的 O/M 界面起伏较大。Zr-1.0Fe 合金氧化膜厚度约 1.0 μm, O/M 界面整体上较为平直, 只在局部区域出现了氧化膜凸进现象(如图 8g 中箭头所指), 在较高倍数下可以观察到氧化膜主要由致密的 ZrO<sub>2</sub> 柱状晶组成, 基本不存在微裂纹和孔隙, 只在靠近试样外表面的区域已演化为含有少量微裂纹的等轴晶, 如图 8h 所示。

### 2.5 氧化膜显微组织

图 9 为腐蚀前 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体的 XRD 图谱及 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金腐蚀不同时间后氧化膜的 XRD 图谱。从图 9a 中可以看出 4 种合金基体的衍射峰基本一致, 均为 hcp-Zr 结构。由图 9b 中可以看出, 纯 Zr 合金腐蚀 3 d 后只出现了 m-ZrO<sub>2</sub>

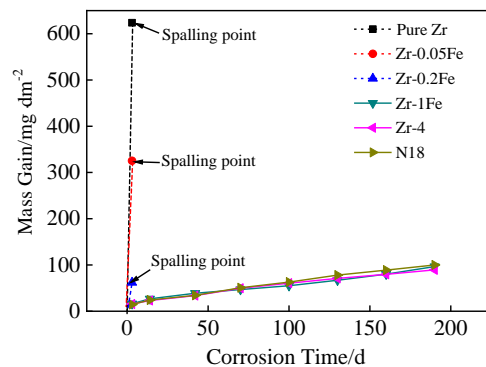


图 7 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀增重曲线(其中 Zr-4 和 N18 作为参照合金)

Fig.7 Mass gain curves of pure Zr and Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0) alloys as a function of corrosion time in 400 °C/10.3 MPa superheated steam, with Zr-4 and N18 alloys for comparison

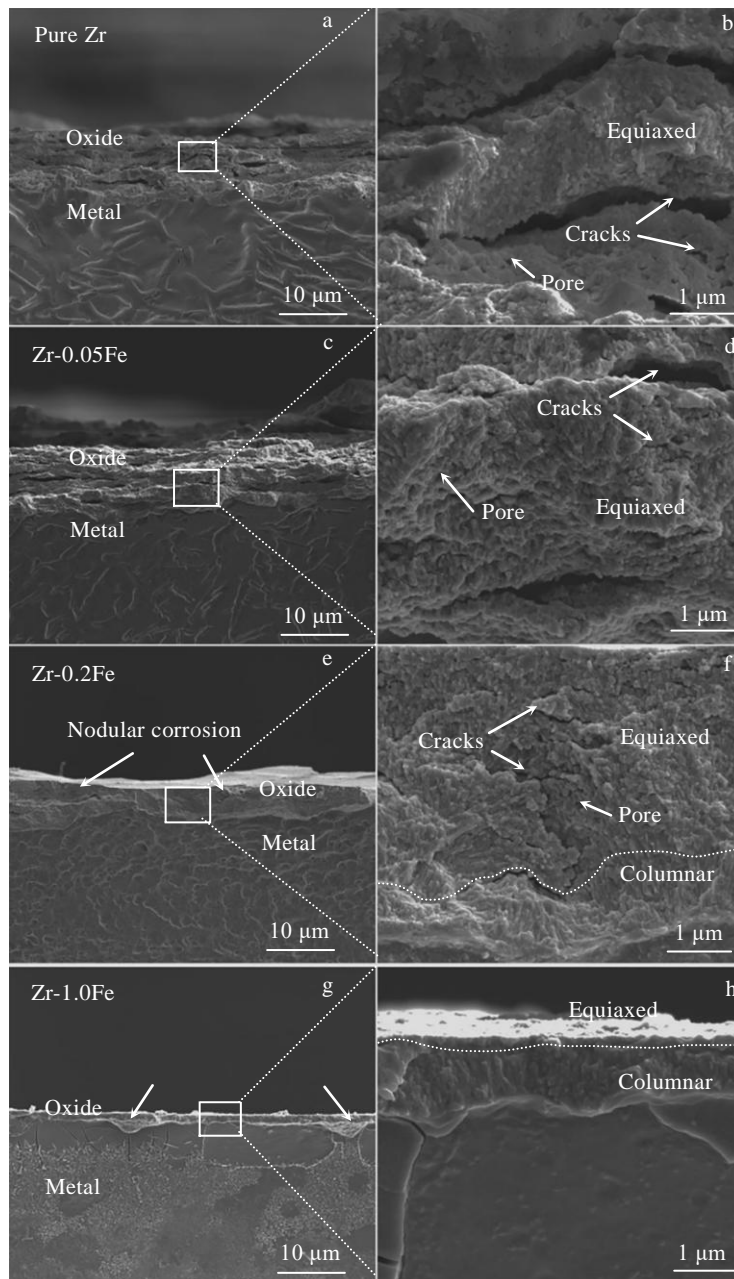


图 8 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 3 d 的氧化膜断面形貌

Fig.8 Fracture morphologies of the oxide film formed on pure Zr and Zr-xFe alloys in 400 °C/10.3MPa superheated steam for 3 d: (a, b) pure Zr; (c, d) Zr-0.05Fe; (e, f) Zr-0.2Fe; (g, h) Zr-1.0Fe

结构的衍射峰，而 Zr-0.05Fe、Zr-0.2Fe 合金腐蚀 3 d 及 Zr-0.2Fe 合金腐蚀 14 d 后的谱图中有 m-ZrO<sub>2</sub> 和 hcp-Zr 2 种结构的衍射峰，这说明纯 Zr 合金腐蚀 3 d 后的氧化膜较其他几种合金的氧化膜厚，其耐蚀性能较差。此外，Zr-1.0Fe 合金腐蚀 14 d 后的 XRD 谱图均为 hcp-Zr 结构的衍射峰，这是由于 XRD 衍射探测到了合金基体信号，说明 Zr-1.0Fe 合金的氧化膜薄，其耐蚀性能较好。

由前述腐蚀增重曲线（图 7）可以看出，不同钆合金的耐腐蚀性能差异较大，在腐蚀时间相同时，氧化膜的生长可能处于不同的阶段，耐腐蚀性能较差的钆合金可能已经发生腐蚀速率的转折，氧化膜处于生长后期，而耐腐蚀性能较好的钆合金的氧化膜可能还处于生长初期。因此，本研究统一以氧化膜厚度为 2~3 μm 的腐蚀样品作为研究对象，对比分析了纯 Zr 和 Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0)合金在腐蚀程度相近时氧化膜的显微组织。

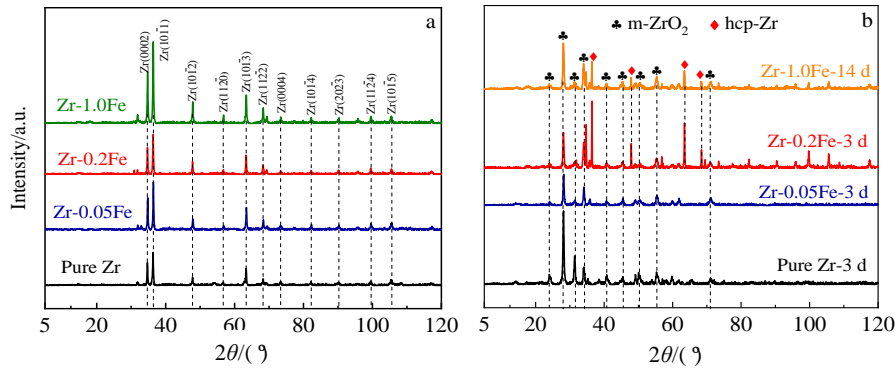


图 9 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在磨蚀前及在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀不同时间后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of pure Zr and Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) alloys before (a) and after (b) corrosion for different time in 400 °C/10.3 MPa superheated steam

图 10 为纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在腐蚀不同时间后氧化膜截面的高角环形暗场 (HAADF) 像及对应位置的 EDS 元素面扫描。从 EDS 面扫描可以看到, Zr-0.05Fe 和 Zr-1.0Fe 合金中 Fe 元素的富集均不明显, 这与 FIB 取样位置有关。此外, Zr-0.2Fe 合金面扫描中 Fe 元素富集明显, 且氧化膜里第二相中 Fe 元素的相对含量比 O/M 界面及金属基体中第二相低。这一方面是由于氧化膜中氧含量升高使 Fe 的相对含量降低; 另一方面是由于当第二相氧化时 Fe 元素发生了扩散。同时, 从 HAADF 图像中可以看出, 纯 Zr 和 Zr-0.05Fe 合金在腐蚀 2 h 后, 表面生成的氧化膜基本由等轴晶构成, 并且存在大量的微孔隙和平行于 O/M 界面的裂纹, 部分裂纹尺寸较大。这些都成为了 O<sup>2-</sup>或阴离子空位进入 O/M 界面与合金基体发生氧化的通道, 加快腐蚀进程。Zr-0.2Fe 合金在腐蚀 3 d 后, 靠近 O/M 界面处存在厚度约为 500 nm 的柱状晶层, 但氧化膜仍主要由等轴晶组成, 等轴晶所占比例达到整个氧化膜的 2/3。此外, Zr-0.2Fe 合金靠近 O/M 界面的柱状晶中的微孔隙和裂纹很少, 大量的微孔隙和裂纹主要存在于等轴晶中。Zr-1.0Fe 合金在腐蚀 14 d 后, 表面生成的氧化膜由柱状晶和少量的等轴晶构成, 只在靠近外表面的等轴晶内存在少量的微孔隙, 整个氧化膜较为致密。

图 10d 中右上角的插图显示了 Zr-1.0Fe 合金 O/M 界面的局部放大图, 根据图 11 中对该区域的线扫描分析可以看出, 金属基体和氧化膜之间存在一层致密的过渡层, 但这一过渡层并非沿 O/M 界面连续分布。

利用 TEM 进一步观察了 Zr-1.0Fe 合金中 O/M 界面处的过渡层, 结果如图 12 所示。其中, 图 12a 为 O/M 界面附近区域的 TEM 明场像, 图中 2 条虚线之

间的区域为过渡层, 其对应的暗场像如图 12b 所示。对图 12b 中箭头所指的区域进行 EDS 分析, 发现过渡层主要由 Zr 和 O 组成, 且 O 元素的含量在 25%~32%(原子分数)之间。根据图 12b 中插图所示的 SAED 花样可以确定过渡层为菱方 (rhomb-centered) 结构的 Zr<sub>3</sub>O(PDF 卡片编号 73-0958)。此外, 从图 12a 还可以清晰地看出, Zr-1.0Fe 合金 O/M 界面附近的氧化膜是由粗大且致密的柱状晶组成, 这与前述图 8h 和图 10d 所示结果相符。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Fe 对 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金显微结构的影响

纯 Zr 中添加不同含量的 Fe 形成系列 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金, 由于 Fe 在  $\alpha$ -Zr 中的固溶度很低, 在 820 °C 下 Fe 的最大固溶度只有 120  $\mu\text{g/g}$ <sup>[22]</sup>, 因此即使纯 Zr 中残留的微量 (0.0094%, 质量分数) 杂质元素 Fe 也会以 SPP 的形式在  $\alpha$ -Zr 基体中析出, 添加 Fe 后基体中析出的 SPP 的尺寸和数量均明显增加。根据纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金基体的显微组织 (图 2), 纯 Zr 中加入 0.05% 的 Fe 后,  $\alpha$ -Zr 的晶粒尺寸由 7.55  $\mu\text{m}$  减小至 5.5  $\mu\text{m}$ , 但随着 Fe 含量的继续增加晶粒尺寸不再发生明显变化。这是因为晶粒的长大和晶界的平直化过程均需通过原子的扩散来实现, 合金元素 Fe 在晶界处发生吸附并对晶界起到钉扎作用, 从而抑制了晶界的迁移。此外, 晶界处析出的含 Fe 的 SPP 也可能对晶界的迁移产生阻碍<sup>[23-25]</sup>, 进而抑制晶粒长大, 使晶粒细化。

根据纯 Zr 和 Zr-xFe 合金中的 TEM 观察结果 (图 4), 基体的 SPP 主要为底心正交结构的 Zr<sub>3</sub>Fe 相, 随着 Fe 含量的增加, Zr<sub>3</sub>Fe 尺寸变大 (图 2)。这是因

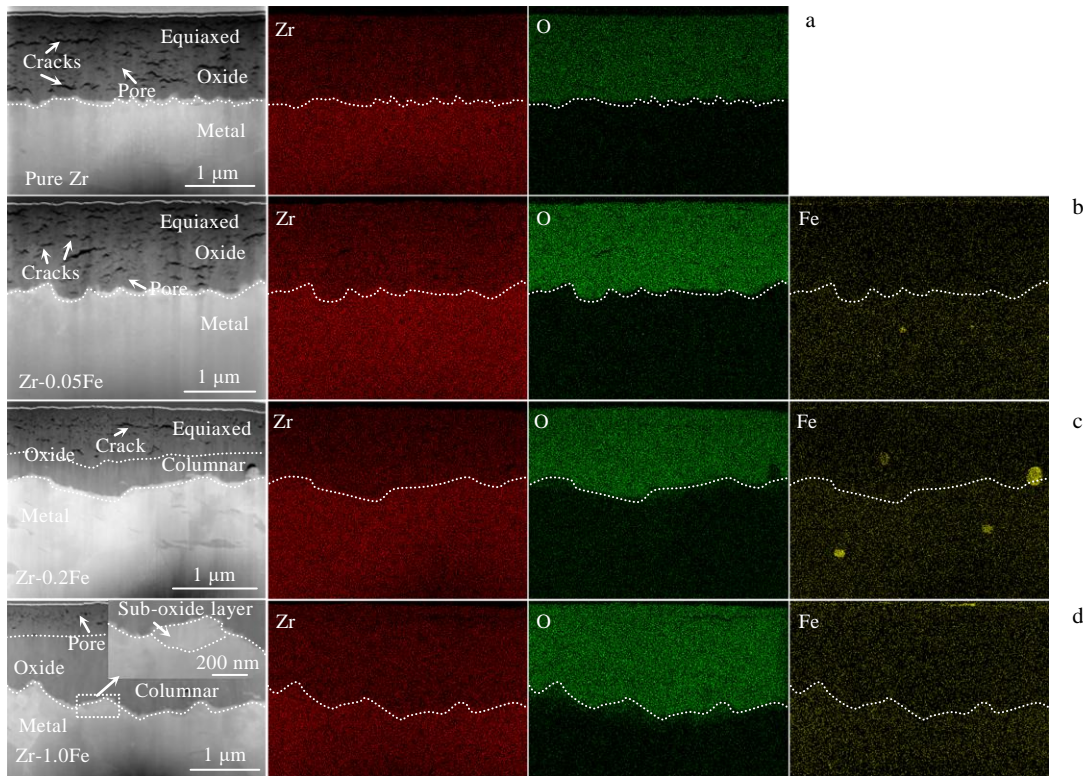


图 10 纯 Zr 和 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金在 400 °C/10.3MPa 过热蒸气中腐蚀不同时间后氧化膜截面的 HAADF 像及 EDS 元素面扫描

Fig.10 Cross-section HAADF images and EDS element mappings of the oxide film of the pure Zr and Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) alloys after corrosion for different time in 400 °C/10.3 MPa superheated steam: (a) pure Zr, 2 h; (b) Zr-0.05Fe, 2 h; (c) Zr-0.2Fe, 3 d; (d) Zr-1.0Fe, 14 d

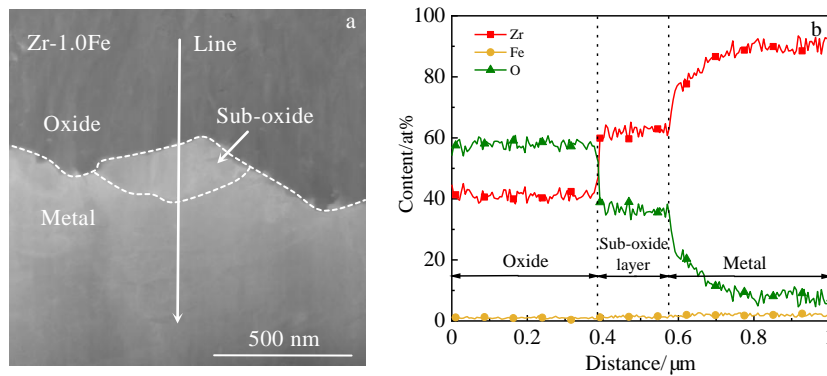


图 11 Zr-1.0Fe 合金腐蚀 14 d 后 O/M 界面处的过渡层的 HAADF 像及 EDS 元素线扫描

Fig.11 Cross-section HAADF image (a) and EDS element line scanning (b) of the transition region in the vicinity of the O/M interface of Zr-1.0Fe alloy after corrosion for 14 d

为试验中采用归一化热处理方式，所以固溶在  $\alpha$ -Zr 中的 Fe 含量是一定的，Fe 含量较高的 Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0)合金将析出数量更多、尺寸更大的 SPP。

### 3.2 Fe 对 Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0)合金腐蚀行为的影响

根据周邦新<sup>[26-28]</sup>等对锆合金氧化膜显微组织演化

过程的研究，锆合金的氧化是在 O/M 界面上进行的， $O^{2-}$ 需要穿过氧化膜才能到达 O/M 界面，因此氧化膜的显微组织及其在腐蚀过程中的演化会直接影响到  $O^{2-}$ 或者  $O^{2-}$ 空位在氧化膜中的扩散，进而影响氧化膜的生长。从纯 Zr 样品氧化膜截面的 HAADF 图像（图 10）可知，氧化膜内（包括 O/M 界面区域）存在大量的



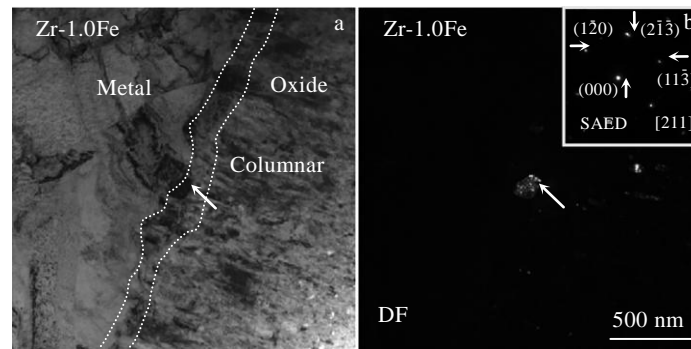


图 12 Zr-1.0Fe 合金腐蚀 14 d 后 O/M 界面处的过渡层的明场像和暗场像及 SAED 花样

Fig.12 Bright field image (a), dark field image and SAED pattern (b) of the transition region in the vicinity of the O/M interface of Zr-1.0Fe alloy after corrosion for 14 d

孔隙和裂纹, 这些缺陷会成为  $O^{2-}$  的快速扩散通道<sup>[29]</sup>, 甚至成为腐蚀介质进入氧化膜的通道, 为基体的腐蚀提供了足够的  $O^{2-}$ , 因此表现出较差的耐腐蚀性能。纯 Zr 中加入 0.05% 的 Fe 后 (即 Zr-0.05Fe 合金), 由于氧化膜内仍存在大量的孔隙和裂纹等缺陷, 因而 Fe 对锆合金耐腐蚀性能的改善效果并不明显。当 Fe 含量增加至 0.2% 时 (即 Zr-0.2Fe 合金), O/M 界面区域出现致密的柱状晶层, 由于柱状晶中的孔隙和裂纹等缺陷较少, 能够有效阻碍  $O^{2-}$  向 O/M 界面的扩散, 因此锆合金的耐腐蚀性能明显提高。此外, 在腐蚀过程中, 锆合金氧化膜中致密的柱状晶会转变成疏松的等轴晶<sup>[30,31]</sup>, 通过形成大量孔隙及裂纹释放一定的氧化膜生长应力, 也有助于耐腐蚀性能的提高。当 Fe 含量增加至 1.0% 时 (即 Zr-1.0Fe 合金), 柱状晶在氧化膜中所占比例增加, 合金的耐腐蚀性能进一步改善。

根据图 12 可以看出, Zr-1.0Fe 合金氧化膜的 O/M 界面附近形成了  $Zr_3O$  过渡层, 这可能是由致密的柱状晶层与基体间的内应力造成的。Zr 氧化生成  $ZrO_2$  时的 P.B. 比为 1.56, 因此在锆合金氧化生成氧化膜时, 氧化膜内部形成压应力, 而基体受到拉应力作用<sup>[32,33]</sup>。由于柱状晶层中的微裂纹和孔隙等缺陷很少, 不能有效释放这些应力, 因此在较大的应力作用下, O/M 界面附近的基体金属可能发生晶格畸变, 导致空位、位错等结构缺陷的产生, 促进了氧的扩散, 从而形成亚氧化物过渡层。然而, 由于 O/M 界面附近的应力分布不均匀, 并可能受到锆合金晶粒的取向、合金元素分布等因素的影响<sup>[34-37]</sup>, 使得 O/M 界面处难以形成均匀的亚氧化物过渡层。此外, 氧化膜中柱状晶层越厚, 氧化膜的生长应力越不易释放, 导致柱状晶内的应力越大, 使得 O/M 界面附近较大深度范围的基体内均产生拉应力, 因而所形成的亚氧化物过渡层就越厚<sup>[25]</sup>。亚氧化物过渡层的

形成在一定程度上缓解了 O/M 界面附近金属和氧化膜中的内应力, 对抑制柱状晶向等轴晶的演变以及延缓腐蚀进程起到了有利作用。

## 4 结 论

1) 纯 Zr 中添加少量 (0.05%) 的 Fe 可明显细化  $\alpha$ -Zr 晶粒, 但随着 Fe 含量的增加,  $\alpha$ -Zr 晶粒大小不再发生明显变化。

2) 合金基体内的 Fe 主要以  $Zr_3Fe$  第二相的形式析出, 随着 Fe 含量的增加, 第二相结构和成分保持不变, 但尺寸增加。

3) Fe 能有效改善锆合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的耐腐蚀性能。随着 Fe 含量的增加, Zr-xFe (x=0.05, 0.2, 1.0) 合金的耐腐蚀性能逐渐提高, Zr-1.0Fe 合金的耐腐蚀性能与 Zr-4 和 N18 合金相当。

4) Zr-1.0Fe 合金的 O/M 界面处存在亚氧化物过渡层, 这可能与 O/M 界面附近的内应力有关。过渡层的形成可以缓解 O/M 界面处累积的应力, 对抑制柱状晶向等轴晶的演变以及延缓腐蚀进程起到了有利作用。

5) 通过改变 Fe 含量, 发现添加 1%Fe 时 Zr-Fe 合金具有较好的耐腐蚀性能, 这一结果可望为新型锆合金的成分设计和耐腐蚀性能优化提供数据支撑和理论依据。

## 参考文献 References

- [1] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials Science*(反应堆材料学)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006: 19
- [2] Takuya M, Takeshi I, Yoshio T *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000: 623
- [3] Kondo T, Kimura T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1971,

- 41(2): 121
- [4] Zhang Xin(张欣), Yao Meiyi(姚美意), Li Zhongkui(李中奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1210
- [5] Wang J, Fan H Y, Xiong J *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2011, 241(2): 471
- [6] Gargi C, Jagannath, Kiran K M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 441(1): 178
- [7] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
- [8] Bell B D C, Murphy S T, Burr P A *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 105: 36
- [9] Jeong Y H, Kim J H, Kim H G. *Metals and Materials International*[J], 2004, 10(5): 453
- [10] Zhang Jinlong(张金龙), Xie Xingfei(谢兴飞), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 29(4): 443
- [11] Kim H G, Park S Y, Lee M H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1-3): 429
- [12] Zhu Li(朱莉), Yao Meiyi(姚美意), Sun Guocheng(孙国成) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(1): 51
- [13] Sudarminto H S, Sakamoto K, Tsuchiuchi Y *et al. Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2002, 39(2): 150
- [14] Eucken C M, Finden P T, Weidinger H G *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: 8th International Symposium*[C]. Philadelphia, PA: ASTM International, 1989: 113
- [15] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 311
- [16] Huang Jiao(黄娇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018
- [17] Ma Shuai(马帅), Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪) *et al. Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2018, 40(4): 13
- [18] Liang Xue(梁雪), Li Qiang(李强), Huang Changjun(黄昌军) *et al. Laboratory Research and Exploration*(实验室研究与探索)[J], 2012, 31(10): 287
- [19] Tasan C, Vermeij T, Plancher E. *Microscopy and Microanalysis* [J], 2019, 25(S2): 850
- [20] Giannuzzi L A. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2006, 12(S2): 1260
- [21] Zhang Lina(张莉娜), Chen Liangyu(陈靓瑜). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(10): 2091
- [22] Charquet D, Hahn R, Ortlieb E *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: 8th International Symposium*[C]. Philadelphia, PA: ASTM International, 1989: 405
- [23] Fan Qingsong(范青松), Yang Zhongbo(杨忠波), Zhou Jun(周军) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2016, 44(4): 110
- [24] Gros J P, Wadier J F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 172(1): 85
- [25] Loucif K, Borrelly R, Merle P. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1994, 210(1-2): 84
- [26] Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪), Peng Jianchao(彭剑超) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 877
- [27] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(4): 364
- [28] 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
- [29] Rozhnov A B, Alsheikh H, Nikulin S A *et al. Corrosion Reviews*[J], 2020, 38(2): 165
- [30] 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
- [31] Bai Guanghai(柏广海), Wang Rongshan(王荣山), Zhang Yanwei(张晏玮) *et al. Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制)[J], 2016, 30(1): 78
- [32] Zhou Bangxin(周邦新), Jiang Yourong(蒋有荣). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 1990(3): 41
- [33] Zhang Haixai(章海霞), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Lian(周廉) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(12): 1529
- [34] Gou Shaoqiu(苟少秋), Zhou Bangxin(周邦新), Xie Shijing(谢世敬) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(8): 993
- [35] Liu J, Yu H, Karamched P *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 179: 328
- [36] Evdokimov I A, Likhanskii V. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2012, 424(1-3): 190
- [37] Likhanskii V, Evdokimov I A. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2009, 392(3): 447

## Effect of Fe on Microstructure and Corrosion Behavior in 400 °C/10.3 MPa Superheated Steam of Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) Alloys

Chen Yaxuan<sup>1</sup>, Lin Xiaodong<sup>1</sup>, Zhang Chi<sup>1</sup>, Xu Long<sup>1</sup>, Li Yifeng<sup>1</sup>, Liang Xue<sup>1, 2</sup>, Li Qiang<sup>1, 2</sup>, Zhou Bangxin<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** A series of Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0, wt%) alloys were prepared by adding different contents of Fe to the pure Zr. The effect of Fe on the microstructure and corrosion behavior in 400 °C/10.3 MPa superheated steam of zirconium alloys were investigated. The microstructures of alloy matrix and oxide layer were characterized by scanning electron microscope and transmission electron microscope. The results show that the grain size of  $\alpha$ -Zr matrix is obviously decreased by adding 0.05wt% Fe but remains nearly unchanged with a further increase in Fe content from 0.2wt% to 1.0wt%. Most of the Fe atoms in the zirconium alloys is found to precipitate as Zr<sub>3</sub>Fe secondary phase precipitates (SPPs). The SPP size increases with the increase of the Fe content, whereas its structure remains unchanged. Fe not only promotes the growth of columnar crystals in the oxide layer, but also inhibits the columnar-to-equiaxed transformation, giving rise to a good corrosion performance of Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) alloys. Additionally, the corrosion resistance of Zr-xFe(x=0.05, 0.2, 1.0) alloys is increased by increasing the Fe content. The stress accumulated at the oxide/metal (O/M) interface plays a key role in the formation of sub-oxides in Zr-1.0Fe alloy during corrosion process, which can relieve the stress at the O/M interface, and thus largely improving the corrosion resistance by impeding the columnar-to-equiaxed transformation.

**Key words:** zirconium alloy; Fe addition; superheated steam; corrosion; oxide layer; oxide/metal interface

---

Corresponding author: Liang Xue, Research Assistant, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-66135030, E-mail: liangxue@shu.edu.cn