

Ar 离子辐照对 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金 显微组织和耐腐蚀性能的影响

顾志远¹, 吴悦¹, 林晓冬^{1,2}, 姚美意¹, 胡丽娟¹, 梁雪², 李毅丰²,
彭剑超², 谢耀平¹, 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: 通过熔炼、热轧、冷轧和退火等工艺制备了 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr (质量分数, %) 合金板状样品, 采用静电加速器在 300 °C 下对样品进行注量为 1.02×10^{15} 和 5.1×10^{15} ions/cm² (对应辐照损伤剂量分别为 1 和 5 dpa) 的 Ar⁺ 辐照, 然后将未辐照和辐照样品置于 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L⁻¹ LiOH 水溶液中腐蚀 90 d, 利用 SEM 和 TEM 表征分析了辐照前后合金基体显微组织和腐蚀后氧化膜截面显微组织。结果表明, 辐照前 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金为完全再结晶组织, 晶粒呈等轴晶, 第二相主要为 fcc 和 hcp 结构的 Zr(Fe,Cr,Nb)₂, 尺寸主要在 50~100 nm 范围内; 辐照后, 合金内形成了 <a>型位错环, 第二相发生了完全非晶化, 但未发现第二相中元素向基体扩散现象。腐蚀 90 d 后, 辐照样品的氧化膜厚度小于未辐照样样品, 说明 Ar⁺辐照在一定程度上降低了合金腐蚀初期的腐蚀速率。分析认为, Ar⁺辐照能延缓氧化膜显微组织的演化, 降低氧化膜中的等轴晶占比和裂纹数量, 同时辐照诱导的非晶化第二相的氧化更慢, 使氧化膜更具保护性, 从而降低合金的腐蚀速率。

关键词: 锆合金; 辐照; 腐蚀; 氧化膜; 第二相

中图分类号: TL341; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1642-12

锆合金因具有热中子吸收截面小、高温力学性能好、耐腐蚀性能优良以及与 UO₂ 相容性好等优点, 被广泛用作水冷核反应堆的燃料元件包壳材料^[1]。经过半个多世纪的发展, 主要有 Zr-Sn 系合金、Zr-Nb 系合金和 Zr-Sn-Nb 系合金^[2]。在核反应堆中, 核燃料包壳的服役环境复杂苛刻, 包壳外侧直接与高温高压水接触而发生腐蚀, 内侧还受到核裂变产生的高能粒子辐照, 故必需考虑辐照对锆合金耐腐蚀性能的影响。

在核裂变释放的高能粒子产生的辐照损伤中, 中子辐照的影响最为显著。中子辐照会导致锆合金基体产生晶体缺陷^[3], 如在不同的中子辐照注量阈值下, 会在锆合金密排六方 (hexagonal close packed, hcp) 晶胞的棱柱面和基面上分别形成 <a>型位错环^[4]和 <c>型位错环^[5]。除晶体缺陷外, 中子辐照还会导致锆合金基体中的第二相发生非晶化和元素扩散, 且辐照温度越低、中子注量越大, 第二相越易发生非晶化^[6]。研究发现, 采用质子或者离子对 Zr-4 合金^[7]和 Zr-1.6Sn-0.6Nb-0.2Fe-0.1Cr 合金^[8]进行辐照处理时, 同样发现了辐照引入位错环、第二相非

晶化和元素扩散等现象。可见, 离子辐照对锆合金显微组织的影响与中子辐照的影响相似, 由于中子辐照实验受到周期长、费用高昂、辐照后样品具有放射性等因素的制约, 实验室条件下可以利用离子辐照在一定程度上模拟中子辐照损伤效应。

根据锆合金的腐蚀动力学研究^[9], 在腐蚀过程中合金表面会形成一层致密的氧化膜, 腐蚀速率则取决于 O² 从氧化膜外表面至氧化膜/金属 (O/M) 界面的扩散速率。由于 Zr 的 P.B.比 (Pilling-Bedworth, 氧化物与相应金属的体积比) 大于 1, 氧化膜内产生压应力易诱发缺陷而使腐蚀速率增大^[10]。如前所述, 辐照条件下锆合金中会产生大量辐照缺陷, 辐照损伤区形成的氧化膜中可能同样存在缺陷, 进而降低锆合金的耐腐蚀性能^[11-12]。

Sn 是锆合金重要的合金化元素。研究表明^[13], 略微降低锆合金中的 Sn 含量可以提高锆合金的耐腐蚀性能, 而添加一定含量的 Cr 元素可以改善锆合金的耐腐蚀性能。因此, 本研究在商用 N36 (Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.3Fe) 合

收稿日期: 2023-06-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2022YFB1902400); 国家自然科学基金 (52201079)

作者简介: 顾志远, 男, 1998 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: zhiyuangu@shu.edu.cn

金基础上,通过适当降低 Sn 含量并添加 Cr 元素,制备出 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 新型锆合金,并在 300 °C 下采用 Ar⁺进行辐照,然后在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行腐蚀实验,通过表征辐照前后锆合金的显微组织,研究 Ar⁺辐照对合金显微组织的影响;通过测量腐蚀增重和氧化膜厚度,观察氧化膜断口形貌和截面显微组织,研究 Ar⁺辐照对合金腐蚀行为的影响及机制。

1 实 验

所用实验材料为 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金。24 kg 合金铸锭依次经 980 °C 热锻、 β 相水淬 (1030 °C 下保温 40 min)、650 °C 热轧、580~600 °C 中间退火、4 道次冷轧 (每 2 道次冷轧之间进行 580 °C/1 h 中间退火) 和 580 °C/1 h 最终退火,获得 1.0 mm 厚的板材。需要说明的是,在每次退火处理前均需将样品置于 30% H_2O +30% HNO_3 +30% H_2SO_4 +10% HF (体积分数)混合酸中酸洗,以获得干净光亮的表面。为满足辐照样品的尺寸要求,将最终退火的板材切割成约 10 mm \times 5 mm \times 1 mm 的片状试样,经砂纸打磨和上述混合酸酸洗后,用自来水冲洗,再在去离子水中煮沸 3 次,每次 10 min,以去除残留酸液。用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测定合金成分为 Zr-0.72Sn-0.97Nb-0.31Fe-0.14Cr,与设计成分基本吻合。

本工作中的 Ar 离子辐照实验在中国科学院上海应用物理研究所的 4 MeV (4UH Pelletron 型) 静电加速器上完成。辐照温度为 300 °C, Ar⁺ 能量为 1.8 MeV,辐照注量分别为 1.02×10^{15} 和 5.1×10^{15} ions/cm²,辐照过程中真空保持在 4.0×10^{-6} Pa。

采用 SRIM-2008 软件计算了辐照损伤剂量和 Ar⁺ 注入浓度随深度的分布,如图 1 所示。可以看出,辐照深度约为 1.5 μm ,辐照损伤峰在 0.85 μm 处,辐照注量 1.02×10^{15} 和 5.1×10^{15} ions/cm² 对应的辐照损伤剂量分别为 1 和 5 dpa (displacement per atom)。为了研究 Ar⁺ 辐照对 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金耐腐蚀性能的影响,采用静态高压釜将未辐照和辐照的合金样品进行 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液的腐蚀实验,考虑到辐照深度,选择累计腐蚀时间为 90 d,中间每隔 30 d 停釜进行取样称重。

用 Zeiss-GeminiSEM300 型场发射扫描电子显微镜和带有能谱仪 (EDS) 的 JEM-2010F 型场发射高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察分析辐照前后合金的显微组织 (晶粒形貌,位错环分布,第二相的结构、尺寸和成分等) 和腐蚀后的氧化膜截面显微组织 (形貌、孔隙

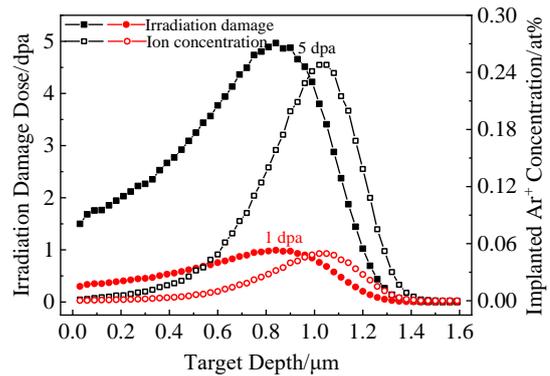


图 1 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的 Ar⁺辐照损伤剂量与注入 Ar⁺浓度随辐照深度的分布曲线

Fig.1 Distributions of Ar⁺ irradiation damage dose and implanted Ar⁺ concentration as a function of the target depth of Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy

或微裂纹和第二相氧化行为等),通过选区电子衍射 (SAED)、HRTEM 像/快速傅里叶变换 (FFT) 等方法确定第二相的晶体结构。用 Tescan Mira 3 XH 型场发射扫描电子显微镜观察腐蚀后氧化膜断口形貌并测量氧化膜厚度。

2 实验结果

2.1 辐照前合金的显微组织

图 2 为辐照前 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的 EBSD 分析,合金晶粒呈等轴晶,为完全再结晶组织,平均晶粒尺寸约为 4.6 μm 。图 3 为辐照前 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金基体显微组织。从图 3a 可以看出,第二相弥散分布在晶粒内部和晶界上。对第二相的尺寸进行统计,如图 3f 所示,可以看到第二相普遍小于 100 nm,仅有少量第二相大于 150 nm。对图 3e 中箭头所指的第二相进行 EDS 分析,其结果列于表 1 中。第二相主要含有 Zr、Fe、Cr 和 Nb 元素,Fe/Cr 原子比为 1.21~2.26,平均值为 1.88,而 Nb/Fe 比为 0.65~1.21,平均值为 0.92。对第二相的 SAED 花样进行标定 (图 3c 和 3d),发现第二相主要为面心立方 fcc 和 hcp 结构的 Zr(Fe,Cr,Nb)₂。

2.2 辐照后合金的显微组织

Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金辐照后的 TEM 明、暗像如图 4 所示。 $\langle a \rangle$ 型位错环的观察条件为 $[11\bar{2}0]$ 晶带轴和 $g = 10\bar{1}1$ 衍射矢量,图 4a~4b 和图 4c~4d 分别为辐照 1 和 5 dpa 的 TEM 像,明场像中 $\langle a \rangle$ 型位错环呈现黑色点状衬度,而暗场像中 $\langle a \rangle$ 型位错环变成亮点,部分较为明显或者成片的 $\langle a \rangle$ 型位错环在图中用虚线标出。需要说明的是,在本研究中未观察到 $\langle c \rangle$ 型位错环。

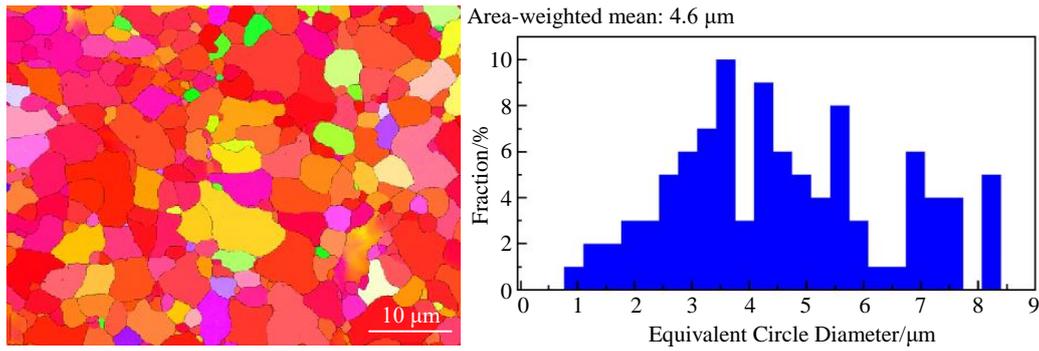


图 2 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的 EBSD 分析

Fig.2 EBSD analysis results of Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy

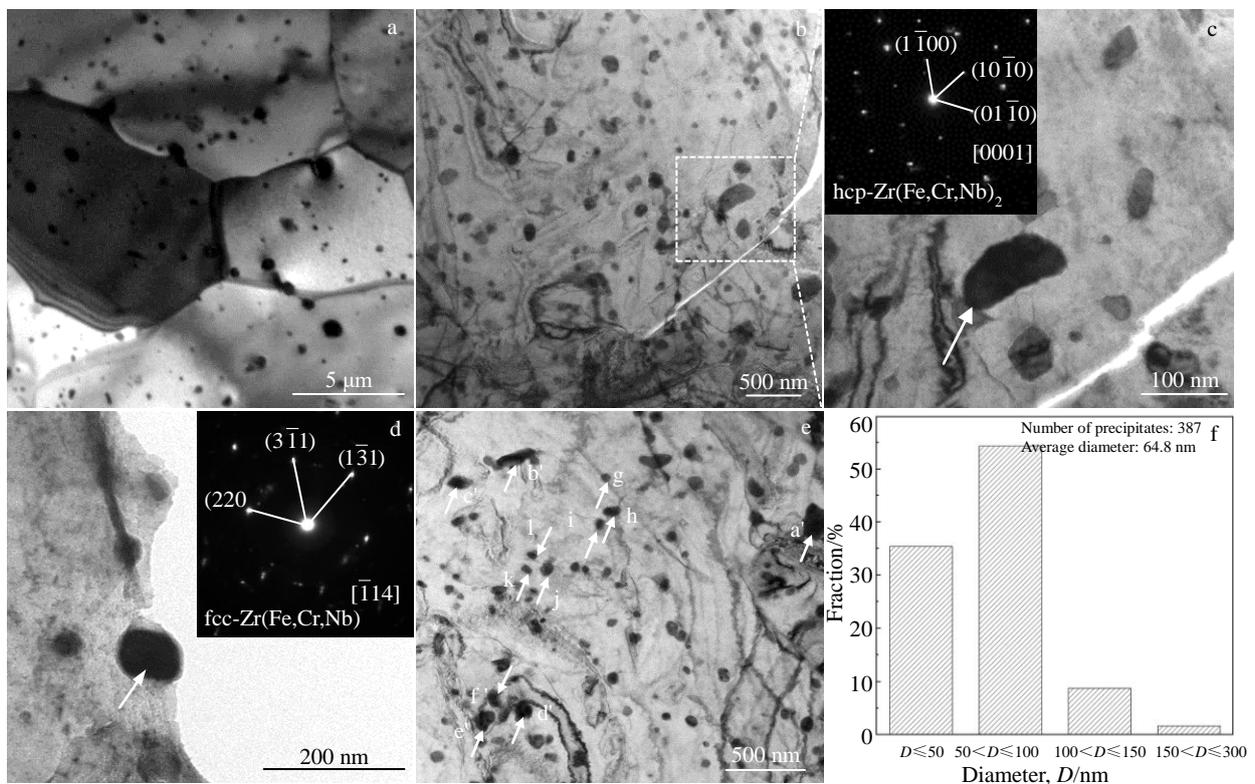


图 3 辐照前 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金基体的显微组织及第二相尺寸分布

Fig.3 Microstructures (a-e) and size distribution of second phase particles (f) of Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy before irradiation: (a-b) TEM bright field (BF) images; (c-d) images of second phase particles and the corresponding SAED patterns; (e) image of the second phase particles selected

Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金辐照 1 dpa 后的显微组织如图 5 所示。分别选取距样品表面 0 和 0.68 μm 的 1#和 2#第二相(图 5a), 根据 SRIM 计算结果, 其对应的辐照损伤剂量分别为 0.3 和 0.85 dpa。图 5b、5c 为 1#和 2#第二相的 HRTEM 像和 FFT 结果。可以看到, 2 个第二相的 FFT 花样均为典型的非晶环, 表明第二相已完全非晶化。由此可以推测, 合金中 Zr(Fe,Cr,Nb)₂ 第二相发生非晶化的剂量阈值应低于 0.3 dpa。值得注意的

是, 2#第二相的 FFT 花样中存在少量的衍射斑点, 这些斑点来自于基体。根据图 5d~5g 所示的 2#第二相 EDS 面分布图, 第二相轮廓清晰、呈椭圆形, 第二相中的 Fe、Cr、Nb 元素均匀分布。2#第二相的 EDS 线扫描结果如图 5h 所示, 可以看出, 2#第二相的尺寸在 105 nm 左右, 第二相与基体界面过渡明显, Fe、Cr、Nb 元素的分布趋势相同, 不存在元素向基体的扩散现象。

Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金辐照 5 dpa 后的显

表 1 辐照前 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金中的第二相成分

Table 1 Chemical compositions of the second phase particles in Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy before irradiation

Marked point in Fig.3e	Chemical composition/at%					Fe/Cr	Nb/Fe
	Zr	Sn	Fe	Cr	Nb		
a'	44.3	0.2	23.3	10.3	22.0	2.26	0.94
b'	51.8	0.3	20.5	11.5	16.0	1.78	0.78
c'	54.7	0.3	17.7	9.5	17.8	1.86	1.01
d'	60.2	0.5	15.8	7.9	15.6	2.00	0.99
e'	63.9	0.5	14.9	7.0	13.6	2.13	0.91
f'	58.9	0.3	19.3	8.9	12.7	2.17	0.65
g	81.6	0.9	6.3	3.7	7.6	1.70	1.21
h	62.4	0.5	15.8	7.4	13.8	2.14	0.87
i	64.7	0.4	14.4	7.2	13.3	2.00	0.92
j	86.1	0.5	4.9	3.3	5.1	1.48	1.04
k	56.4	0.3	19.5	7.8	16.1	1.21	0.83
l	62.0	0.5	15.3	8.6	13.7	1.78	0.89

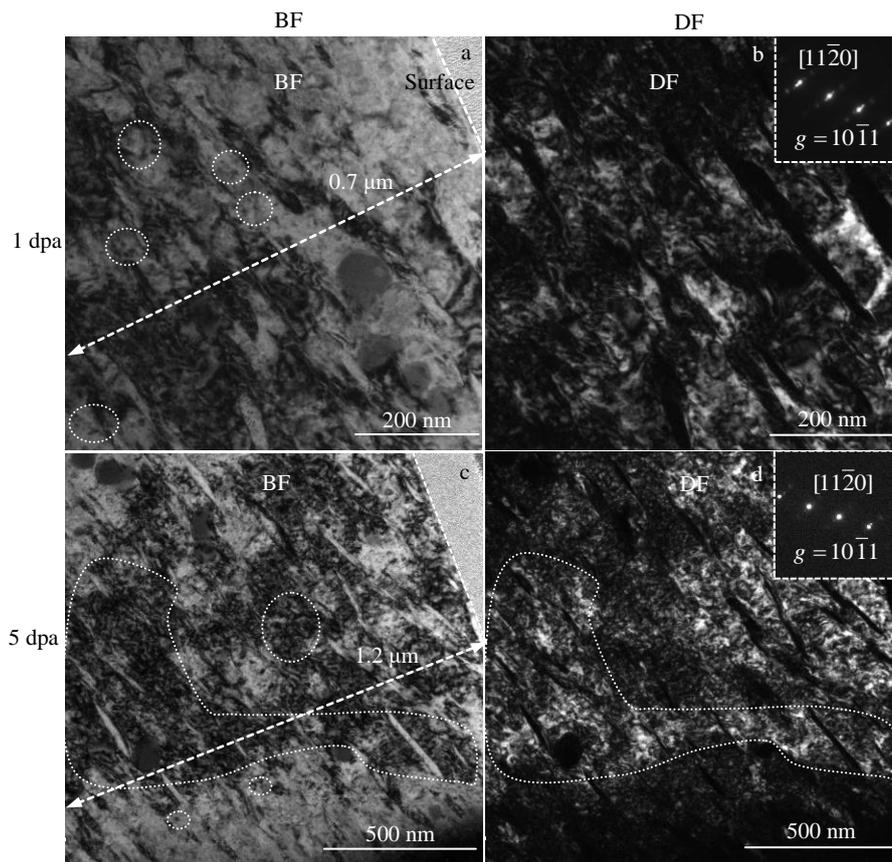


图 4 辐照后 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金中的<a>型位错环 TEM 像

Fig.4 TEM images of <a>-type dislocation loops formed in Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after irradiation

微组织如图 6 所示。图 6a 为 TEM 明场像, 其中 3#和 4#第二相距合金外表面分别为 0.38 和 0.52 μm, 对应的

辐照损伤剂量分别为 2.62 和 3.25 dpa。图 6b、6c 为 3#、4#第二相的 HRTEM 像和 FFT 结果, 可以看出, 第二相

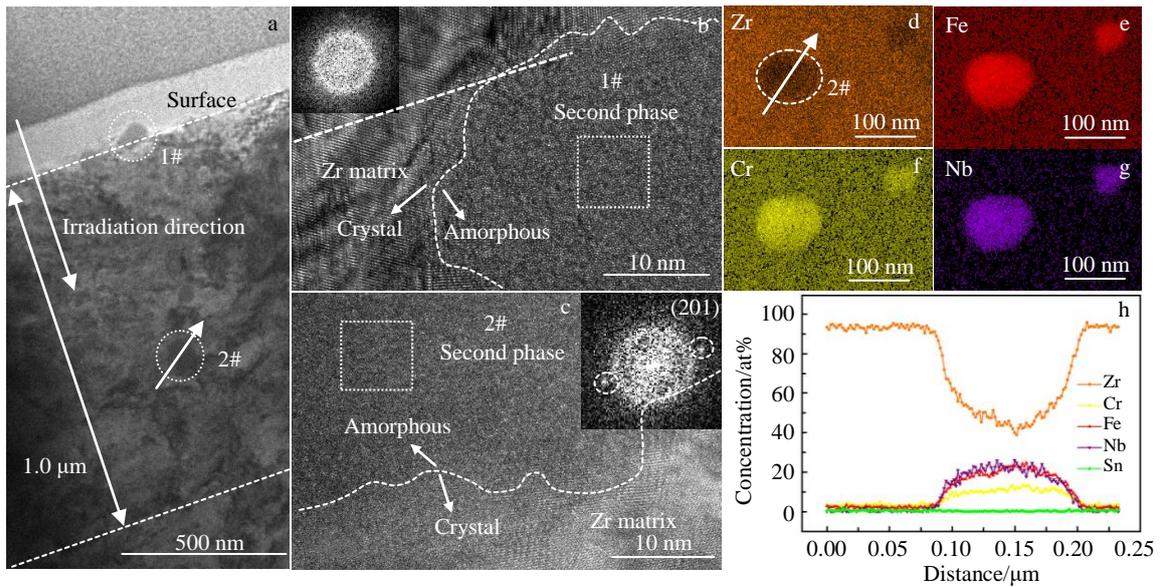


图 5 辐照 1 dpa 后 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的第二相结构与 EDS 元素分析结果

Fig.5 Structural and EDS element analysis results of the second phase particles in Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after 1 dpa irradiation: (a) TEM-BF image; (b-c) second phase particles and the corresponding (HRTEM) images; (d-g, h) EDS element mapping and EDS element line scanning of the 2# second phase particle circled in Fig.5a and Fig.5d, respectively

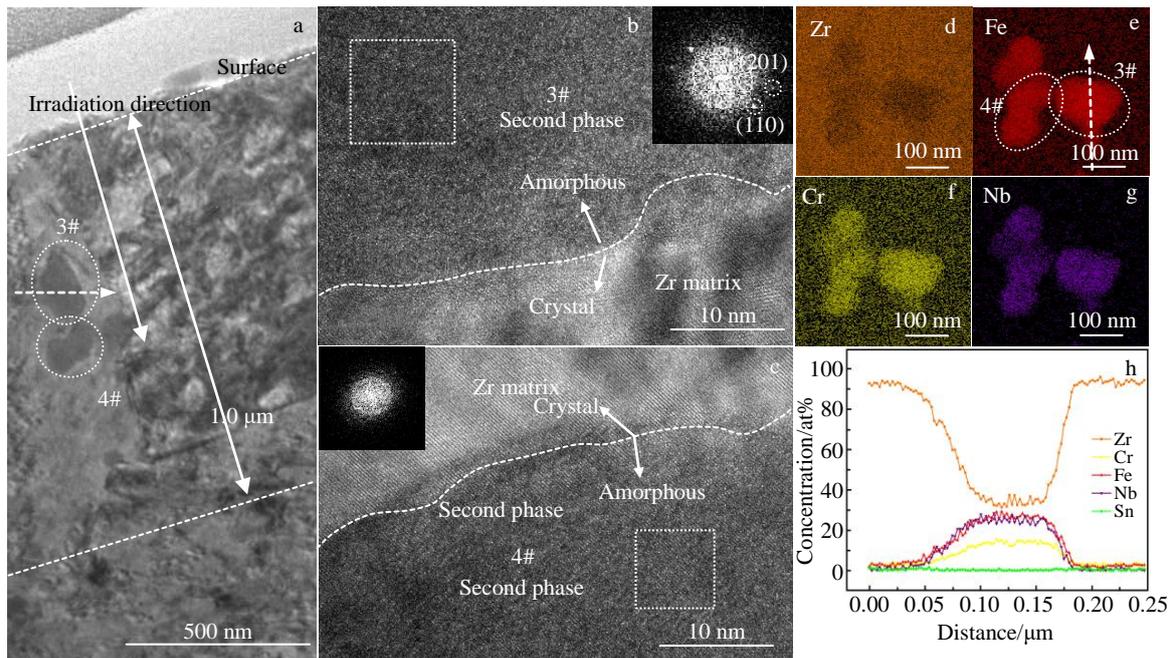


图 6 辐照 5 dpa 后 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的第二相结构与 EDS 元素分析结果

Fig.6 Structural and EDS element analysis results of the second phase particles in Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after 5 dpa irradiation: (a) TEM-BF image; (b-c) second phase particles and the corresponding HRTEM images; (d-g) EDS element mappings of the 3# and 4# second phase particles; (h) EDS element line scanning of the 3# second phase particle circled in Fig.6a and Fig.6e

均发生了非晶化，与辐照 1 dpa 结果相似。对上述 2 个第二相进行了 EDS 分析，如图 6d~6h 所示。可以看出，4#第二相轮廓清晰，未发生元素扩散现象，而 3#第二相的部分轮廓不清晰，Fe、Cr 元素向基体扩散。

2.3 合金的腐蚀增重及氧化膜断面形貌

图 7 是未辐照和辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的腐蚀增重曲线。从图 7 中可以看出，未辐照和 1 dpa 辐照样品的腐蚀增重曲线相近，而 5 dpa 辐照样品在腐

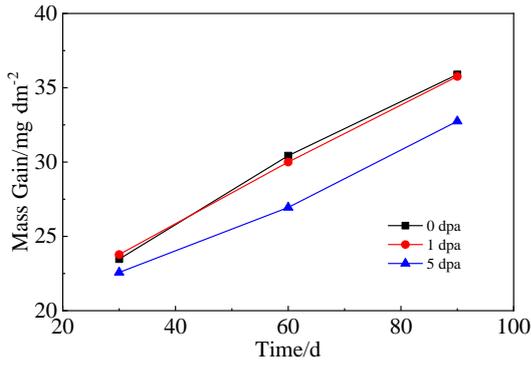


图 7 未辐照和辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的腐蚀增重曲线

Fig.7 Corrosion mass gain curves of unirradiated and irradiated Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy

蚀 30 d 后的腐蚀增重低于未辐照和 1 dpa 辐照样品, 腐蚀 90 d 后, 未辐照、辐照 1 和 5 dpa 样品的腐蚀增重分别为 35.89、35.76 和 32.75 mg/dm²。需要说明的是, 考虑到辐照样品尺寸较小, 且仅辐照了一面, 所以仅通过腐蚀增重难以准确评价合金辐照前后的耐腐蚀性能, 因此本工作还通过测量氧化膜厚度来研究未辐照和辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金的腐蚀动力学行为。经测量, 未辐照、辐照 1 和 5 dpa 样品腐蚀 90 d 后的平均氧化膜厚度分别为 2.51、2.32 和 1.66 μm, 与未辐照样品相比, 辐照样品的氧化膜厚度分别降低了 7.6% 和 33.9%。可见, 随辐照损伤剂量增加, 氧化膜厚度减小, 这与腐蚀增重数据一致, 表明 Ar⁺辐照可在一定程度上降低 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀初期的腐蚀速率。

图 8 是未辐照和辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合

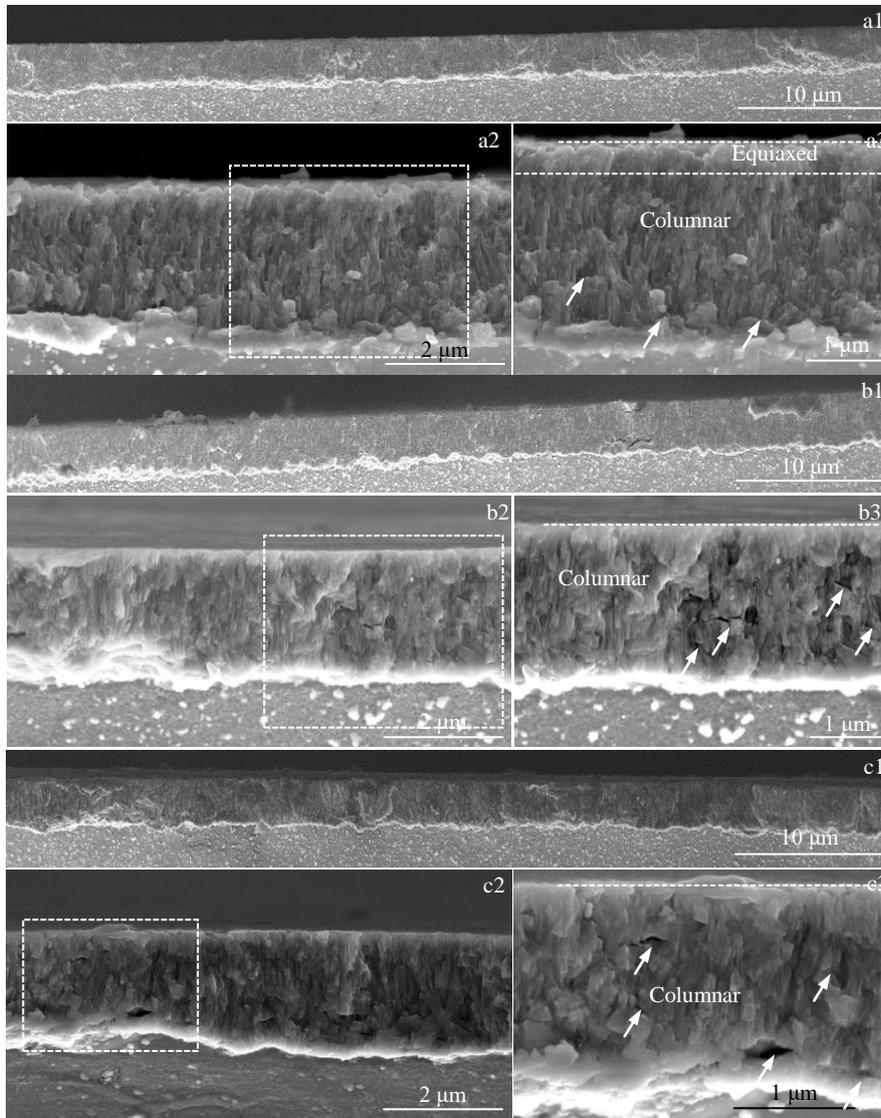


图 8 未辐照和辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金在腐蚀 90 d 后的氧化膜断口形貌

Fig.8 Fracture morphologies of the oxide films formed on the unirradiated and irradiated Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after corrosion for 90 d: (a1–a3) unirradiated, (b1–b3) 1 dpa irradiated, and (c1–c3) 5 dpa irradiated

金腐蚀 90 d 后的氧化膜断口形貌。可以看出, 未辐照样氧化膜主要由等轴晶和柱状晶组成, 等轴晶位于氧化膜外侧、占比较小, 柱状晶位于氧化膜内侧且占比较大, 而辐照样氧化膜主要为柱状晶组织。此外, 未辐照样品的裂纹主要分布在靠近 O/M 界面的区域, 而辐照样品的裂纹则分布于整个柱状晶区。

2.4 氧化膜截面显微组织

图 9 是未辐照和辐照不同剂量的 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀 90 d 后的氧化膜截面显微组织的 TEM 像。可以看出, 未辐照样品的氧化膜外侧存在较窄的等轴晶区, 而 1 dpa 和 5 dpa 样品的氧化膜全部为柱状晶。未辐照样氧化膜的等轴晶细小, 存在较多微孔隙, 而柱状晶较细长, 存在许多平行于 O/M 界面的横向微裂纹, 而辐照样氧化膜柱状晶区内横向裂纹数量少于未辐照样。上述结果表明, 辐照能减少氧化膜中等轴晶的占比和柱状晶内的裂纹数量, 进而一定程度上降低了 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀初期的腐蚀速率。

图 10~图 12 分别为未辐照和辐照样在腐蚀 90 d 后氧化膜截面的高角环形暗场 (HAADF) 像与第二相元素面分布及 HRTEM 和 FFT 分析结果。可以看出, 所有样品的 O/M 界面均略有起伏, 说明整个氧化膜的生长速率较为一致。为研究辐照对腐蚀过程中第二相氧化行为的影响, 选取未辐照和辐照样氧化膜中不同区域的第二相进行了结构与成分分析。

从图 10b~10g 可以看出, 未辐照样氧化膜中区域

P1 内尺寸较大的第二相 A1 和 A4 衬度均高于周围氧化物, 且轮廓清晰, 而尺寸较小的 A2 和 A3 第二相衬度与周围氧化物相近, 第二相轮廓模糊; 区域 P2 中所有的第二相衬度均高于周围氧化物, 轮廓清晰, 说明第二相尺寸越大或距离 O/M 界面越近, 氧化程度越低。从 EDS 面分布结果可以看出, 除了 P1 中 A3 为 Zr-Nb 第二相, 其他都为 Zr-Fe-Cr-Nb 第二相, 且所有第二相中的元素均匀分布, 不存在非 Zr 元素向外扩散现象。选取区域 P1 中的第二相 A1、A3 和区域 P2 中的第二相 A5、A6 进行结构分析, 发现区域 P1 中的第二相 A1 大部分为非晶结构, 仅边缘部分区域氧化为 m-ZrO₂, 而第二相 A3 氧化为 m-Nb₂O₅; 区域 P2 中距离 O/M 界面较远的第二相 A5 已被氧化为 m-ZrO₂, 而距离 O/M 界面较近的第二相 A6 未发生氧化, 仍为 hcp-Zr(Fe,Cr,Nb)₂。

从图 11b~11g 中可以看出, 在 1 dpa 辐照样品的氧化膜中, 区域 P3 和 P4 内的第二相与周围氧化物衬度相似, 且轮廓模糊, 说明第二相氧化程度较高。根据面分布结果, 第二相中的 Fe、Cr、Nb 元素均匀分布, 不存在非 Zr 元素向氧化膜基体的扩散现象。对第二相进行结构分析发现, 第二相均为非晶态, B1 第二相周围为 fcc-ZrO, 而 B2 第二相边缘为 t-ZrO₂。

从图 12b~12g 中可以看出, 在 5 dpa 辐照样品的氧化膜中, 靠近外表面的区域 P5 内第二相与周围氧化物衬度相似, 难以分辨其轮廓, 而距离 O/M 界面较近的区域 P6 内的第二相衬度较周围氧化物更亮, 且轮廓清晰, 说明靠近氧化膜外表面的第二相氧化程度高, 而距离 O/M 界面

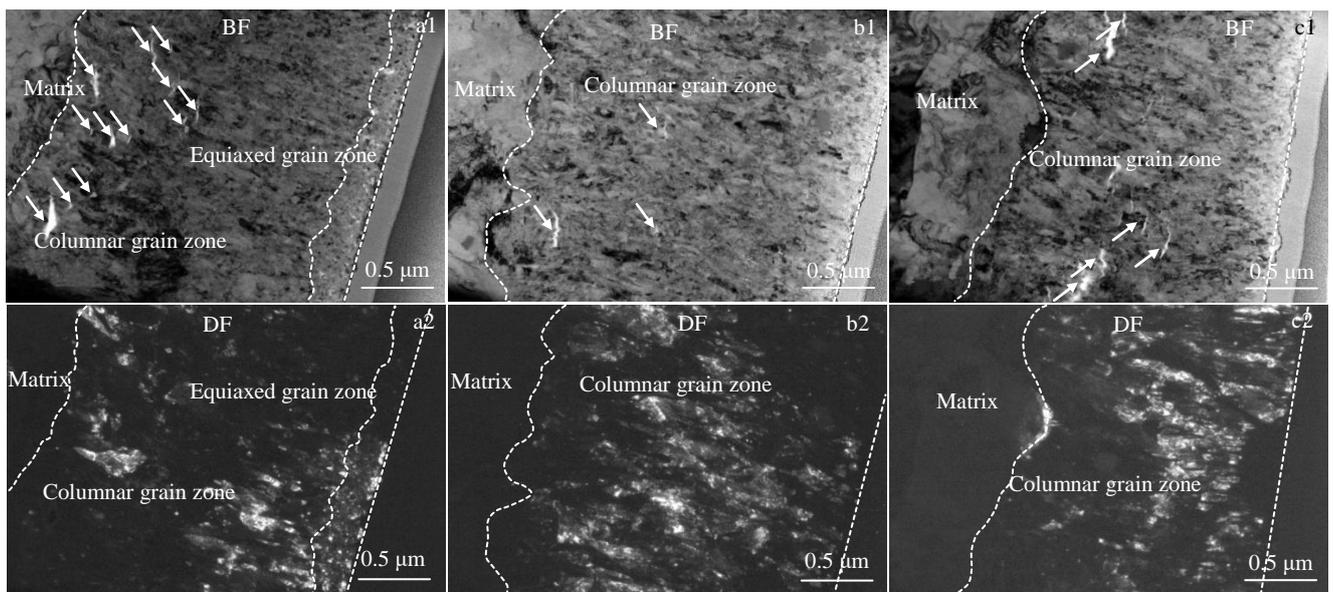


图 9 未辐照和辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金在腐蚀 90 d 的氧化膜截面 TEM 明、暗场像

Fig.9 Cross section TEM bright field (a1-c1) and dark field (a2-c2) images of the oxide films of the unirradiated and irradiated Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after corrosion for 90 d: (a1-a2) unirradiated, (b1-b2) 1 dpa irradiated, and (c1-c2) 5 dpa irradiated

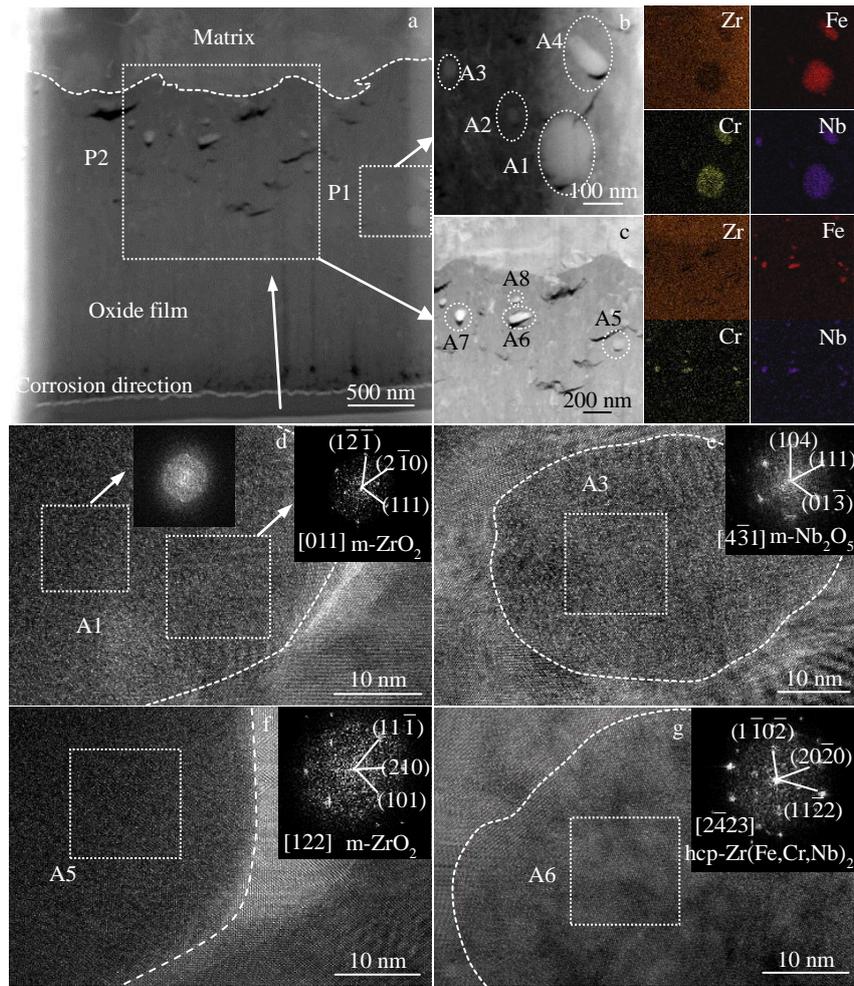


图 10 未辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀 90 d 后的氧化膜 HAADF 像与不同区域的第二相 EDS 元素面分布及 HRTEM 和 FFT 分析
 Fig.10 High angle annular dark field (HAADF) image (a) and the corresponding element mappings (b-c); HRTEM images and the fast Fourier transformation (FFT) analysis results (d-g) of the second phase particles in different regions of the oxide film formed on the unirradiated Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after corrosion for 90 d

较近的第二相氧化程度低。此外，从元素面分布图可以看出，2 个第二相中 Fe、Cr、Nb 元素分布均匀，不存在非 Zr 元素的向外扩散现象。对第二相进行结构分析，发现第二相均为非晶结构，其边缘部分区域为 m-ZrO₂。

3 分析与讨论

3.1 Ar⁺辐照对 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金显微组织的影响

Ar⁺辐照 1 和 5 dpa 后，Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金中均形成了<a>型位错环，且<a>型位错环的分布与距离表面的深度有关，在深度较浅处辐照损伤较小，<a>型位错环分布稀疏，而在靠近辐照损伤峰值处，<a>型位错环分布密集，说明随辐照深度（即辐照损伤剂量）增加，辐照引入的<a>型位错环越多。由于<c>型位错环需要在一定的辐照损伤剂量阈值下才能产生^[5]，而本工

作中并未观察到<c>型位错环，说明 5 dpa 辐照损伤剂量并未达到<c>型位错环产生的剂量阈值。

有研究表明^[7]，随辐照损伤剂量增加，第二相常发生从边缘至内部的非晶化转变，且伴随着 Fe 元素从非晶化区域向基体的扩散，并认为 Fe 元素扩散是导致非晶化的重要原因。然而，也有学者发现第二相发生均匀非晶化时，没有出现元素扩散现象，认为是由辐照产生的点缺陷累积所致^[14-15]。事实上，第二相结构和成分演变受辐照离子和温度的影响较大，有学者将辐照离子和温度的影响总结为 3 种情形^[16]：（1）在低温中子辐照（如 350 K、6×10²⁵ n/m²、Zr-2 合金^[17]）或较高温度离子辐照下（如 375 K、Ar⁺辐照、9 dpa、Zr-4 合金^[18]和 583 K、Ne⁺辐照、6.1 dpa、Zr-Sn-Nb-Fe-Cr 合金^[19]），第二相发生均匀非晶化；（2）在中温中子辐照或离子辐照下（如 560 K、中子辐照、18 dpa、Zr-4 合金^[20]和 583 K、质子

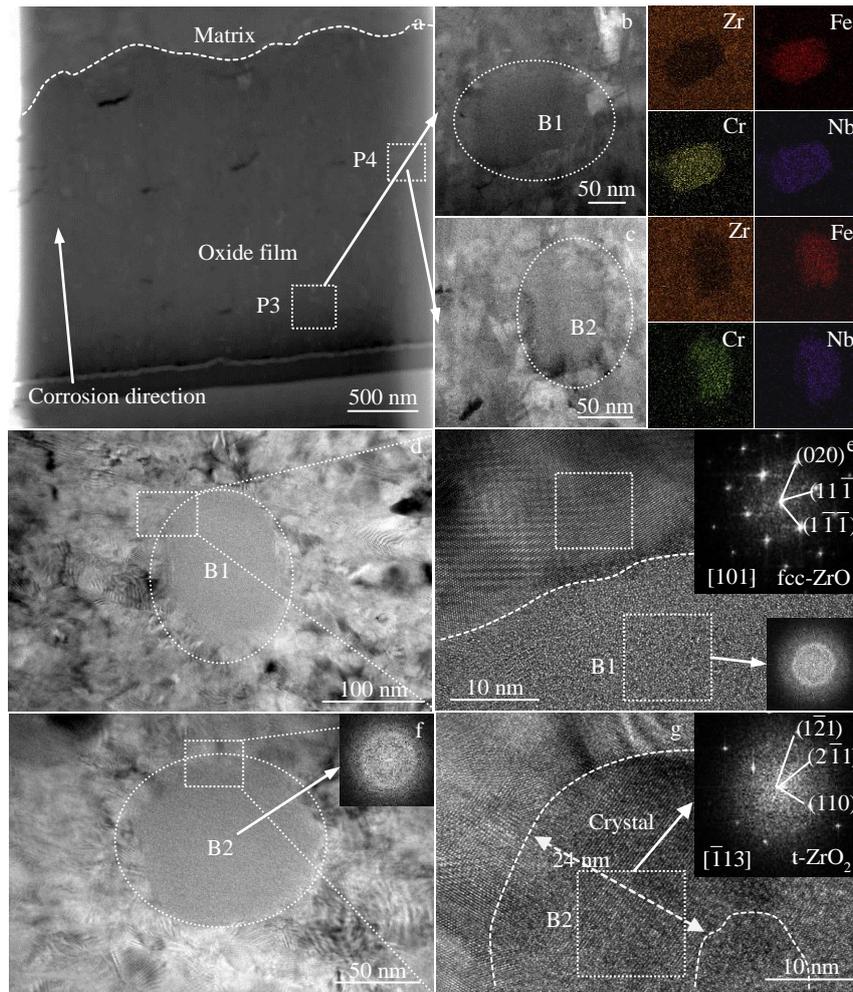


图 11 1 dpa 辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀 90 d 后的氧化膜 HAADF 像与不同区域的第二相 EDS 元素面分布及 HRTEM 和 FFT 分析

Fig.11 HAADF image (a) and the corresponding EDS element mappings (b-c); HRTEM images and the corresponding the FFT analysis results (d-g) of the second phase particles in different regions of the oxide film formed on the 1 dpa irradiated Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after corrosion for 90 d

辐照、5 dpa、Zr-4 合金^[7]), 随着辐照损伤剂量增加, 第二相从边缘到内部同时发生非晶化与 Fe 的向外扩散; (3) 在中子和质子辐照且高辐照温度 (如 623 K、质子辐照、7 dpa、Zr-2 合金^[21]) 下, Fe 从第二相中向基体扩散, 但第二相不发生非晶化。这是因为在辐照过程中不断发生级联碰撞并产生大量点缺陷 (间隙原子和空位), 导致系统能量升高。在热激发扩散下, 点缺陷会发生重组、相互作用或被缺陷阱吸收, 其浓度最终达到稳定值^[22]。随着辐照温度升高, 点缺陷的扩散系数增加, 更易回到点阵位置, 导致点缺陷数量降低。而当辐照温度较低时, 无序分布的点缺陷多于回到点阵位置的点缺陷, 从而使点缺陷大量累积^[23]。相比于中子或质子辐照, 重离子辐照损伤率更大, 级联碰撞更加剧烈, 大量点缺陷得以累积, 导致第二相更易发生非晶化。除辐

照离子和温度外, 第二相发生非晶化的剂量阈值还与第二相类型有关。研究发现^[8], 含 Nb 第二相 $Zr(Fe,Cr,Nb)_2$ 发生非晶化的辐照损伤剂量阈值低于不含 Nb 的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相。

本研究中, 辐照温度为 300 °C (573 K), 点缺陷扩散系数较小, 在 Ar^+ 辐照过程中, 由级联碰撞产生的大量点缺陷得以累积, 因此含 Nb 的 $Zr-(Fe,Cr,Nb)_2$ 第二相发生非晶化的剂量阈值较低, 即使靠近合金外表面的第二相 (对应辐照损伤剂量 < 0.3 dpa) 也发生了完全非晶化。然而, Ar^+ 辐照并未导致 $Zr-(Fe,Cr,Nb)_2$ 第二相发生明显的元素向外扩散现象, 这可能是由于所用辐照温度处于中温范围, 第二相快速发生非晶化, 导致 Fe 在 Zr 基体和非晶层之间的扩散系数降低^[14], 所以未出现明显的元素扩散现象。

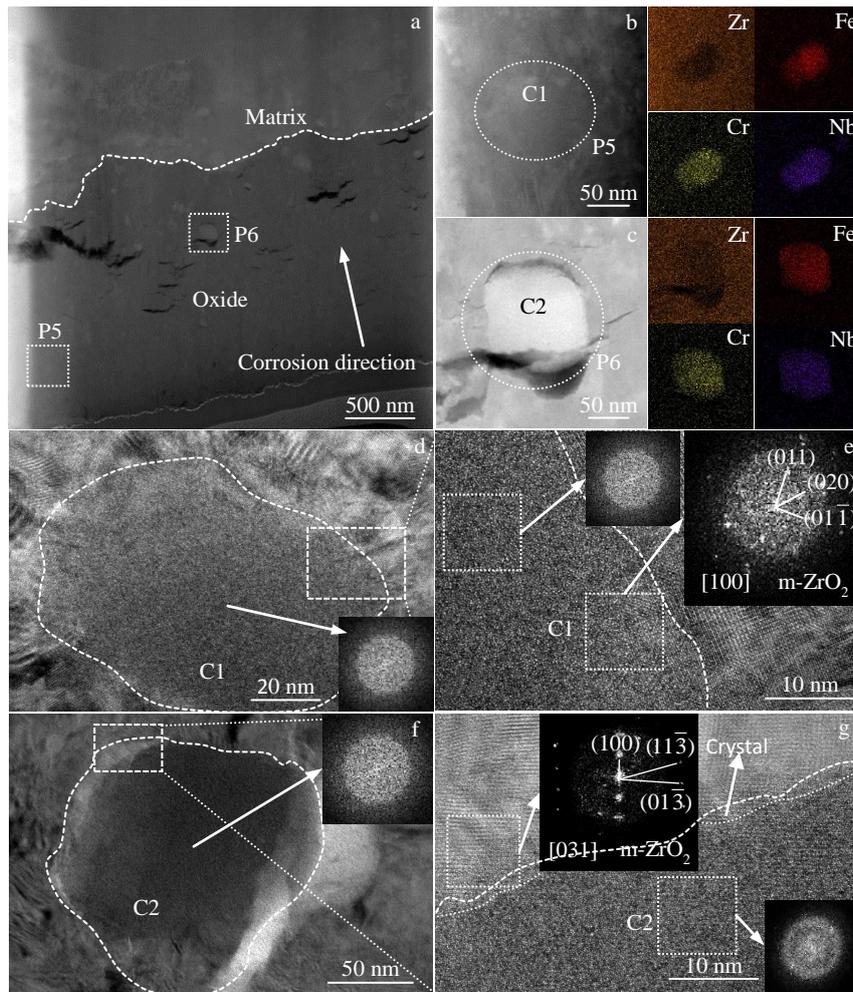


图 12 5 dpa 辐照 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀 90 d 后的氧化膜 HAADF 像与不同区域的第二相 EDS 元素面分布及 HRTEM 和 FFT 分析

Fig.12 HAADF image (a) and the corresponding EDS element mappings (b-c); HRTEM images and corresponding the FFT analysis results (d-g) of the second phase particles in different regions of the oxide film formed on the 5 dpa irradiated Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy after corrosion for 90 d

3.2 Ar⁺辐照对 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀行为的影响

研究表明^[9], 锆合金的腐蚀依靠 O²通过氧化膜扩散至 O/M 界面, 并与基体发生反应来进行。随腐蚀时间增加, O/M 界面不断向基体推进, 氧化膜厚度逐渐增加。因此, O²在氧化膜内的扩散速率影响着锆合金的腐蚀速率。一般认为, 辐照会加速锆合金的腐蚀^[24], 对锆合金的堆内耐腐蚀性能产生不利的影响^[25]。这是因为辐照会导致锆合金产生大量辐照缺陷, 在氧化过程中这些缺陷会对氧化膜的显微组织造成影响, 从而加速 O²的扩散。而在本研究中, 辐照样品的氧化膜厚度相比于未辐照样品略有降低, 说明 Ar⁺辐照可在一定程度上降低 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金腐蚀初期的腐蚀速率。认为虽然在一般情况下辐照引入缺陷导致 O²的扩散速

率增加, 但在本研究中 Ar⁺辐照深度较浅, 且腐蚀时间较短, 在腐蚀初期氧化膜厚度较小, O²的扩散路径较短, 因此氧化膜生长速率很大程度上也会受到界面反应速率的影响, 辐照损伤的基体会使得氧化膜不能“畅通无阻”的生长, 氧化膜生长受到阻碍。同时辐照引入的缺陷可作为氧化膜中空位吸收的尾端, 减小氧化膜中应力的累积, 延缓氧化膜中孔隙和裂纹的形成, 以及柱状晶向等轴晶的演化, 这反而会降低 O²的扩散速率。显微组织分析结果也证实了辐照样品氧化膜中的等轴晶占比降低和微孔隙数量减少, 使氧化膜更具保护性, 这可能是辐照后样品在腐蚀初期腐蚀速率较低的原因。

锆合金中第二相的氧化行为也会影响合金的耐腐蚀性能^[26]。通过对比分析未辐照和辐照不同剂量锆合金氧化膜中相似深度处第二相的氧化行为(表 2)发现, 辐

表 2 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金不同辐照剂量样品在腐蚀 90 d 后氧化膜中第二相的氧化行为

Table 2 Oxidation behaviors of the second phase particles in the oxide films formed on the Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr alloy irradiated with different doses after corrosion for 90 d

Irradiation dose/dpa	Second phase particle	Distance from surface/ μm	Structure of second phase particle
Unirradiated	A3	1.46	m-Nb ₂ O ₅
1	B2	1.36	Amorphous, periphery t-ZrO ₂
5	C2	1.20	Amorphous, periphery m-ZrO ₂

照 5 dpa 样品氧化膜中第二相 C2 (距表面 1.20 μm) 仍然保持非晶结构, 仅边缘微区被氧化成晶态的 ZrO₂ (图 10g); 辐照 1 dpa 样品氧化膜中第二相 B2 (距表面 1.36 μm) 边缘约 24 nm 区域被氧化成晶态的 ZrO₂ (图 9g), 而在未辐照样品氧化膜中距表面较远的第二相 A3 (距表面 1.46 μm) 已经被完全氧化 (图 8e)。由此可以得出, 相比于未辐照样品中的晶态第二相, 辐照样品中的非晶第二相氧化速率更慢。这可能与非晶态的第二相没有晶界, 抑制了 O²⁻ 的扩散有关。而非晶化第二相的氧化速度慢一方面可降低压应力的累积速率, 同时可抑制 O²⁻ 在氧化膜中的扩散, 从而延缓了氧化膜中孔隙和裂纹的形成, 降低锆合金腐蚀初期的腐蚀速率。

4 结 论

1) 辐照前, Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金为完全再结晶组织, 晶粒为等轴晶, 第二相弥散分布在晶内和晶界上, 尺寸主要在 50~100 nm 范围内, 主要为 fcc 和 hcp 结构的 Zr(Fe,Cr,Nb)₂。

2) Ar⁺辐照 1 和 5 dpa 后, 合金辐照区域内形成了 <a> 型位错环, 第二相均发生了完全非晶化, 但未发现元素扩散现象。这可能是由于在较低辐照温度下, Ar⁺辐照产生的大量点缺陷快速累积导致第二相发生非晶化。

3) 腐蚀 90 d 后, 未辐照、辐照 1 和 5 dpa 合金样品的氧化膜厚度分别为 2.51、2.32 和 1.66 μm , 说明 Ar⁺辐照降低了 Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr 合金在腐蚀初期的腐蚀速率。

4) Ar⁺辐照降低了氧化膜中的等轴晶占比, 减少了氧化膜中的微裂纹数量。此外, 相比于未辐照样品中的晶态第二相, 辐照样品中的非晶第二相氧化速率更慢, 从而降低了锆合金的腐蚀速率。

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: 7
 [2] Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Reactor Materials*(核反应堆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press,

2021: 478
 [3] Griffiths M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 159: 190
 [4] Jostsons A, Kelly P M, Blake R G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1977, 66(3): 236
 [5] Guo Liping(郭立平), Luo Fengfeng(罗凤凤), Yu Yanxia(于雁霞). *Dislocation Loops in Irradiated Nuclear Materials*(核材料辐照位错环)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2017: 238
 [6] Bajaj R, Kammenzind B F, Farkas D M. *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International Press, 2003: 400
 [7] Zu X T, Sun K, Atzmon M et al. *Philosophical Magazine*[J], 2005, 85(4-7): 649
 [8] Shen H H, Peng S M, Xiang X et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 452(1-3): 335
 [9] Allen T R, Konings R J M, Motta A T. *Comprehensive Nuclear Materials*[J], 2020, 4: 64
 [10] Xu S T, Bai Y, Huang J S et al. *Corrosion Science*[J], 2023, 214: 111004
 [11] Iltis X, Lefebvre F, Lemaignan C. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International Press, 1996: 242
 [12] Lei P H, Ran G, Liu C W et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*[J], 2017, 406: 648
 [13] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(7): 606
 [14] Motta A T, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 195(3): 277
 [15] Griffiths M, Gilbert R W, Carpenter G J C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 150(1): 53
 [16] Harte A, Griffiths M, Preuss M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 505: 227
 [17] Gilbert R W, Griffiths M, Carpenter G J C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1985, 135(2-3): 265
 [18] Lefebvre F, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 171(2-3): 223

- [19] Shen H H, Zhang J M, Peng S M *et al. Vacuum*[J], 2014, 110: 24
- [20] Motta A T, Lefebvre F, Lemaignan C. *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International Press, 1991: 718
- [21] Harte A, Jadernas D, Topping M *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 130: 69
- [22] Nordlund K, Zinkle S J, Sand A E *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 512: 450
- [23] Yan C G, Wang R S, Wang Y L *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2015, 47(3): 323
- [24] Yi Lisha(易丽莎), Zhang Xingwang(张兴旺), Lin Xiaodong(林晓冬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1328
- [25] Lefebvre F, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 248: 268
- [26] Wang Depeng(王德鹏), Li Yifeng(李毅丰), Liang Xue(梁雪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 753

Effect of Ar Ion Irradiation on Microstructure and Corrosion Resistance of Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr Alloy

Gu Zhiyuan¹, Wu Yue¹, Lin Xiaodong^{1,2}, Yao Meiyi¹, Hu Lijuan¹, Liang Xue², Li Yifeng², Peng Jianchao², Xie Yaoping¹, Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: Zr-0.75Sn-1Nb-0.35Fe-0.15Cr (wt%) alloy plates were prepared by smelting, hot rolling, cold rolling and annealing techniques successively. The samples were then irradiated on an electrostatic accelerator with Ar⁺ to a influence of 1.02×10^{15} and 5.1×10^{15} ions/cm² (corresponding to 1 dpa and 5 dpa, respectively) at 300 °C. Both the unirradiated and irradiated samples were exposed to 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH aqueous solution for 90 d. The microstructures of the alloy matrix before and after irradiation and the oxide film formed after corrosion were characterized by SEM and TEM. The results show that before irradiation the alloy is fully recrystallized and the grains are equiaxed. The second phase particles are mainly Zr(Fe,Cr,Nb)₂ with a fcc or hcp structure, and their size is within the range of 50–100 nm. After irradiation, <a>-type dislocation loops were observed in the irradiated region of the alloy, and the second phase particles are completely amorphous, but the element diffusion from the second phase particles to the matrix is not found. After corrosion for 90 d, the oxide film of the irradiated samples is thinner than that of the unirradiated sample, indicating that Ar⁺ irradiation decreases the corrosion rate of the alloy to some extent at early stage of corrosion. This can be explained by the fact that Ar⁺ irradiation could delay the microstructural evolution of oxide film, including reducing the proportion of equiaxed grains and the number of cracks in the oxide film, as well as slowing down the oxidation of amorphous second phase particles induced by irradiation, thus enhancing the protectiveness of the oxide film.

Key words: zirconium alloy; irradiation; corrosion; oxide film; second phase particle

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