

Cr 对 Zr-0.3Cu 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀行为的影响

范周洋^{1,2}, 林晓冬¹, 张 革^{1,2}, 张 弛^{1,2}, 李毅丰^{1,2}, 梁 雪², 彭剑超², 李 强²

(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: 通过制备 Zr-0.3Cu-xCr(x=0.2, 0.5, 1.0, %, 质量分数, 下同) 合金, 并在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行高压釜腐蚀实验, 研究了 Cr 对 Zr-0.3Cu 合金腐蚀行为的影响。结果表明, 随 Cr 含量增加, Zr-0.3Cu-xCr 中的 ZrCr₂ 第二相数量增多, 而 Zr₂Cu 第二相数量无明显变化。在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中, Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金的耐腐蚀性能较好, 可能与氧化膜/基体界面较厚的 ZrO 过渡层和基体内较少的第二相有关。然而, 当 Cr 含量超过 0.5% 时, 由于合金中第二相数量增多, 氧化时产生的缺陷较多, Zr-0.3Cu-xCr 合金腐蚀加剧。

关键词: 锆合金; Cr 添加; 显微组织; 耐腐蚀性能; 第二相

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0167-12

锆合金因具有热中子吸收截面小、与 UO₂ 相容性好、力学性能和耐腐蚀性能优良等优点, 被广泛用作水冷核反应堆的燃料包壳材料^[1]。目前核反应堆正朝着提高核燃料燃耗、延长换料周期、提高安全性和经济性的方向发展, 这对燃料包壳的服役性能提出了更高的要求, 其中提高锆合金的耐腐蚀性能尤为重要^[2]。

锆合金的耐腐蚀性能与合金元素的种类及含量密切相关^[3-6]。Cr 是锆合金中重要的添加元素, 常与 Fe、Sn、Nb 等元素配合添加, 例如商用 Zr-2 和 Zr-4 以及中国自主研发的 N18(Zr-1.0Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr)^[7] 和 CZ1(Zr-(0.8~1.4)Sn-(0.1~0.3)Nb-(0.3~0.5)Fe-(0.07~0.25)-Cr-(0.05~0.3)Cu)^[8] 等锆合金中均含有 Cr 元素。添加 Cr 元素不仅能改善锆合金耐腐蚀性能, 而且还能提高其抗蠕变性能^[7,9]。此外, 在锆合金中添加适量的 Cu 元素有利于改善锆合金的耐腐蚀性能。Hong 等^[10] 研究发现, 在 Zr-4 合金中添加 0.1% 的 Cu 元素可以改善其在 360 °C 去离子水中的耐腐蚀性能。Park 等^[11] 研究发现, 通过在 Zr-1.1Nb (与 M5 合金成分类似) 合金中添加 0.05% 的 Cu 所制备的 HANA-6 合金表现出比 Zr-4 合金更好的耐腐蚀性能。李强等^[12] 研究了 Zr-Nb-Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为, 发现 Cu 含量达到 0.2% 时, Zr-Nb-Cu 合金没有发生点状腐蚀。

目前商用和在研的锆合金大多采用经验配比的方法

获得^[13], 由于锆合金中合金元素众多且元素之间存在交互作用^[14-15], 导致各合金元素对锆合金腐蚀行为的影响机制仍未完全明确^[16-17]。为了研究单一合金元素对锆合金腐蚀行为的影响, 本课题组前期已针对 Zr-Cr 和 Zr-Cu 等二元合金的显微组织和腐蚀行为开展了研究^[18-19]。马帅等^[18] 对 Zr-xCr(x=0.05, 0.1, 0.3, 1.0, %) 合金的研究表明, Cr 元素主要以细小的 ZrCr₂ 第二相形式存在, Cr 含量的变化主要影响到合金中第二相的数量与分布, 进而对合金的耐腐蚀性能产生重要影响。例如, 在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀时, 少量的 Cr 对 Zr-xCr 合金的耐腐蚀性能无明显改善作用, 但当 Cr 含量达到 1.0% 时, 延缓了 Zr-xCr 合金发生腐蚀转折的时间, 合金的耐腐蚀性能得到明显改善。杨艳平等^[19] 对 Zr-xCu(x=0.05, 0.2, 1.0, %) 合金的研究表明, 当 Cu 含量小于 0.2% 时, 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能明显得到改善, 但当合金中添加 0.5% 以上的 Cu 后, 在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能变差, 这可能与条带状分布的大尺寸 Zr₂Cu 第二相的氧化有关, 其氧化过程中产生了大量孔隙、微裂纹等缺陷, 会成为 Li⁺ 和 OH⁻ 的扩散通道, 从而加速腐蚀进程。然而, 关于 Cu、Cr 元素之间的交互作用对锆合金耐腐蚀性能影响的研究较少, 而研究锆合金中第二相的氧化

收稿日期: 2022-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (52001192, 51901123)

作者简介: 范周洋, 女, 1997 年生, 硕士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-66135030, E-mail: fanzhouyang@shu.edu.cn

过程以及合金元素之间的交互作用将有助于加深对合金元素影响锆合金腐蚀机理的理解。

基于以上问题,本工作在课题组前期研究基础上,以 Zr-Cu-Cr 三元合金为研究对象,制备了不同 Cr 含量的 Zr-0.3Cu-xCr ($x=0.2, 0.5, 1.0, \%$) 合金,并在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行高压釜腐蚀实验,结合扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等测试技术观察和分析了氧化膜的显微组织,表征了 ZrCr₂ 和 Zr₂Cu 第二相的氧化过程,研究了 Cr 对 Zr-0.3Cu 合金腐蚀行为的影响,可望为新型锆合金的成分设计与研发提供指导。

1 实验

1.1 实验材料

本工作以 Zr-0.3Cu-xCr($x=0.2, 0.5, 1.0, \%$) 合金为实验材料,其制备流程如图 1 所示。以核级海绵锆为母材,添加一定量的高纯 Cu 和 Cr (纯度 99.99%),采用非自耗真空电弧炉,熔炼出质量约 60 g 的合金铸锭。为确保成分混合均匀,每个合金铸锭需翻转熔炼 6 次。熔炼后,对铸锭进行 1030 °C/40 min 的 β 相均匀化处理,并采用空冷方式冷却,再在 700 °C 下热压为条块状样品。此条块状样品先在 700 °C 下经多道次热轧至厚度约 1.8 mm, 然后进行 1030 °C/40 min 的 β 相油淬处理,再经多道次冷轧得到厚度约 0.7 mm 的板材。利用线切割将合金板材切成尺寸为 20 mm×15 mm 的片状样品,最后进行 600 °C/5 h 的退火处理。需要说明的是,在每次热处理前均使用 30% H₂O+30% HNO₃+30% H₂SO₄+10% HF (体

积分数)的混合酸对样品进行酸洗,以去除样品表面的氧化膜和杂质。Zr-0.3Cu-xCr 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样品的化学成分,如表 1 所示。可以看出,Zr-0.3Cu-xCr 合金的实测成分与设计成分基本吻合。

1.2 腐蚀实验

将 Zr-0.3Cu-xCr 合金样品经上述混合酸酸洗和去离子水煮沸后,放入静态高压釜中,在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行腐蚀实验,腐蚀时间分别为 12 h, 1, 3, 14, 28 和 42 d。在每个时间节点处,取出腐蚀样品并用电子天平称重,绘制出腐蚀增重随时间的变化曲线,用以表征合金的腐蚀动力学。腐蚀增重的计算公式如下:

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

式中, w_t 为样品在腐蚀时间 t 时的增重 (mg/dm²); W_t 为样品在腐蚀时间 t 时的质量 (mg); W_0 为样品腐蚀前的质量 (mg); S 为样品的表面积 (mm²)。为了提高实验结果的可靠性,在每个时间节点处取 3~5 个平行样品的平均增重作为该节点的腐蚀增重。

1.3 合金基体和氧化膜显微组织表征

腐蚀实验前,利用 Helios Nanolab 600i 双束型聚焦离子束-扫描电子显微镜系统 (FIB-SEM) 观察合金基体的第二相分布;利用 Apollo 300 热场发射 SEM 配备的电子背散射衍射 (EBSD) 探头获得合金基体的晶粒取向和尺寸;利用带有 INCA 能谱仪 (EDS) 的 JEM-2100F 场发射 TEM 分析合金中第二相 (SPP) 的成分和结构。其中,对于尺寸较大的 SPP,可通过选区

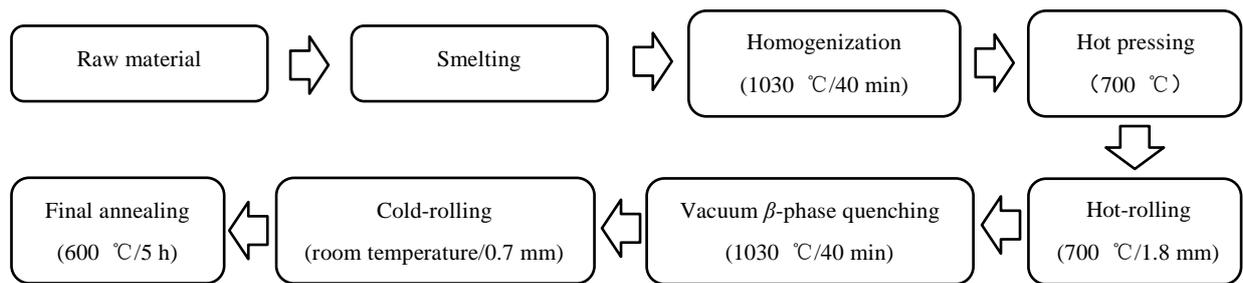


图 1 Zr-0.3Cu-xCr 合金样品制备流程图

Fig.1 Fabrication process of Zr-0.3Cu-xCr alloys

表 1 Zr-0.3Cu-xCr 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Zr-0.3Cu-xCr alloys (wt%)

Alloy	Cu	Cr	Zr
Zr-0.3Cu-0.2Cr	0.34	0.25	Bal.
Zr-0.3Cu-0.5Cr	0.33	0.52	Bal.
Zr-0.3Cu-1.0Cr	0.34	1.00	Bal.

电子衍射 (SAED) 来确定其晶体结构; 对于尺寸较小的 SPP, 由于其 SAED 花样受基体影响较大, 因此可通过高分辨 TEM (HRTEM) 和傅里叶变换 (FFT) 来确定其结构。

腐蚀实验后, 利用 FIB-SEM 设备观察氧化膜断口形貌, 利用 TEM 表征氧化膜截面显微组织。氧化膜断口的制备过程与文献[20]相似, 先用低速锯切取小块腐蚀样品 (5 mm×5 mm×0.7 mm), 再用 10%HF+45%HNO₃+45%H₂O 混合酸溶液 (体积分数) 溶解金属基体, 露出氧化膜, 然后用镊子由内向外掰断氧化膜, 从而获得氧化膜断口。氧化膜截面 TEM 样品则利用 FIB 制备, 具体制备过程详见参考文献[21]。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^[22-23]。

2 实验结果

2.1 合金基体显微组织

经过最终退火处理的 Zr-0.3Cu-xCr 合金轧面的晶粒取向如图 2 所示。可以看出, 3 种合金均为完全再结晶组织, 呈现出 (0001) 面平行于轧面的典型板织构。

此外, 随 Cr 含量增加, Zr-0.3Cu-xCr 合金的晶粒尺寸逐渐增大, Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金中还存在尺寸超过 40 μm 的晶粒。

图 3 为 Zr-0.3Cu-xCr 合金基体显微组织的 TEM 明场像。可以看出, 3 种合金均完全再结晶, 除 Zr-0.3Cu-1.0Cr (图 3c) 合金出现较大尺寸的 α-Zr 晶粒外, 其余合金的晶粒尺寸都较小, 这与 EBSD 结果 (图 2) 基本一致。此外, Zr-0.3Cu-xCr 合金基体中存在大量弥散分布的 SPP。需要说明的是, TEM 像中出现的衬度较高的亮点, 可能是电解双喷制样过程中由于第二相脱落产生的孔洞。

图 4 为 Zr-0.3Cu-xCr 合金中 SPP 的 TEM 明场像和部分 SPP 的 SAED 花样、HRTEM 像和 FFT 分析结果。表 2 列出了部分 SPP 的 EDS 结果。结合图 4 和表 2 可以看出, Zr-0.3Cu-xCr 合金中存在 2 类 SPP: 尺寸在 100 nm 以上、数量较少的含 Cu 第二相和尺寸在 80 nm 以下、数量较多的含 Cr 第二相。据统计, Zr-0.3Cu-0.2Cr、Zr-0.3Cu-0.5Cr 和 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金中尺寸较小 SPP 的数密度分别约为 4×10^{13} 、 8.6×10^{13} 和 1.09×10^{14} m⁻², 而尺寸较大 SPP 的数密度均约为 1×10^{12} m⁻², 说明随

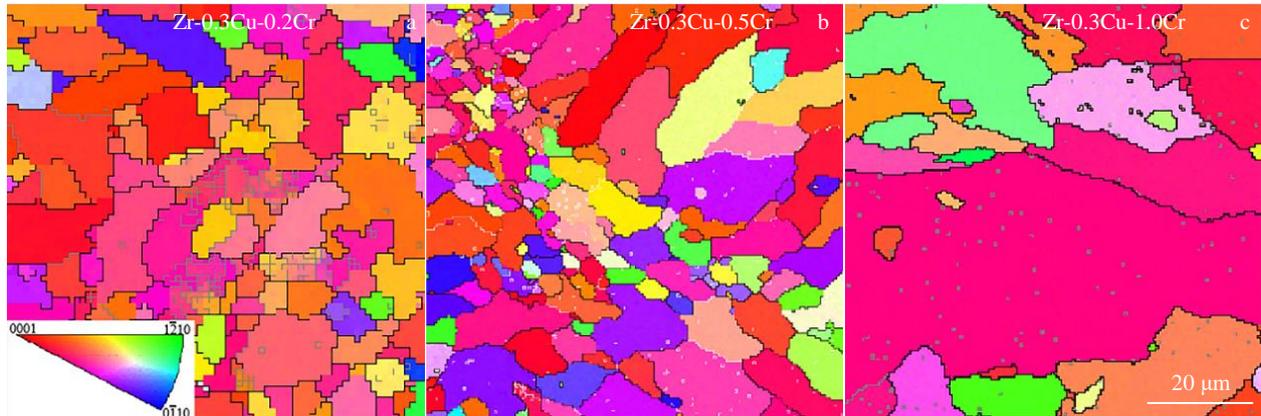


图 2 Zr-0.3Cu-xCr 合金的晶粒取向图

Fig.2 Grain orientation maps of Zr-0.3Cu-0.2Cr (a), Zr-0.3Cu-0.5Cr (b) and Zr-0.3Cu-1.0Cr (c) alloys

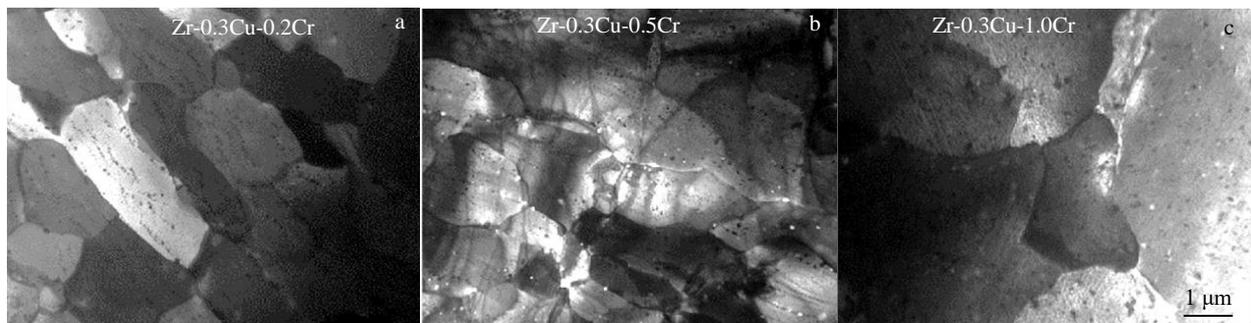


图 3 Zr-0.3Cu-xCr 合金基体显微组织的 TEM 明场像

Fig.3 TEM bright field images of microstructures of Zr-0.3Cu-0.2Cr (a), Zr-0.3Cu-0.5Cr (b) and Zr-0.3Cu-1.0Cr (c) alloys

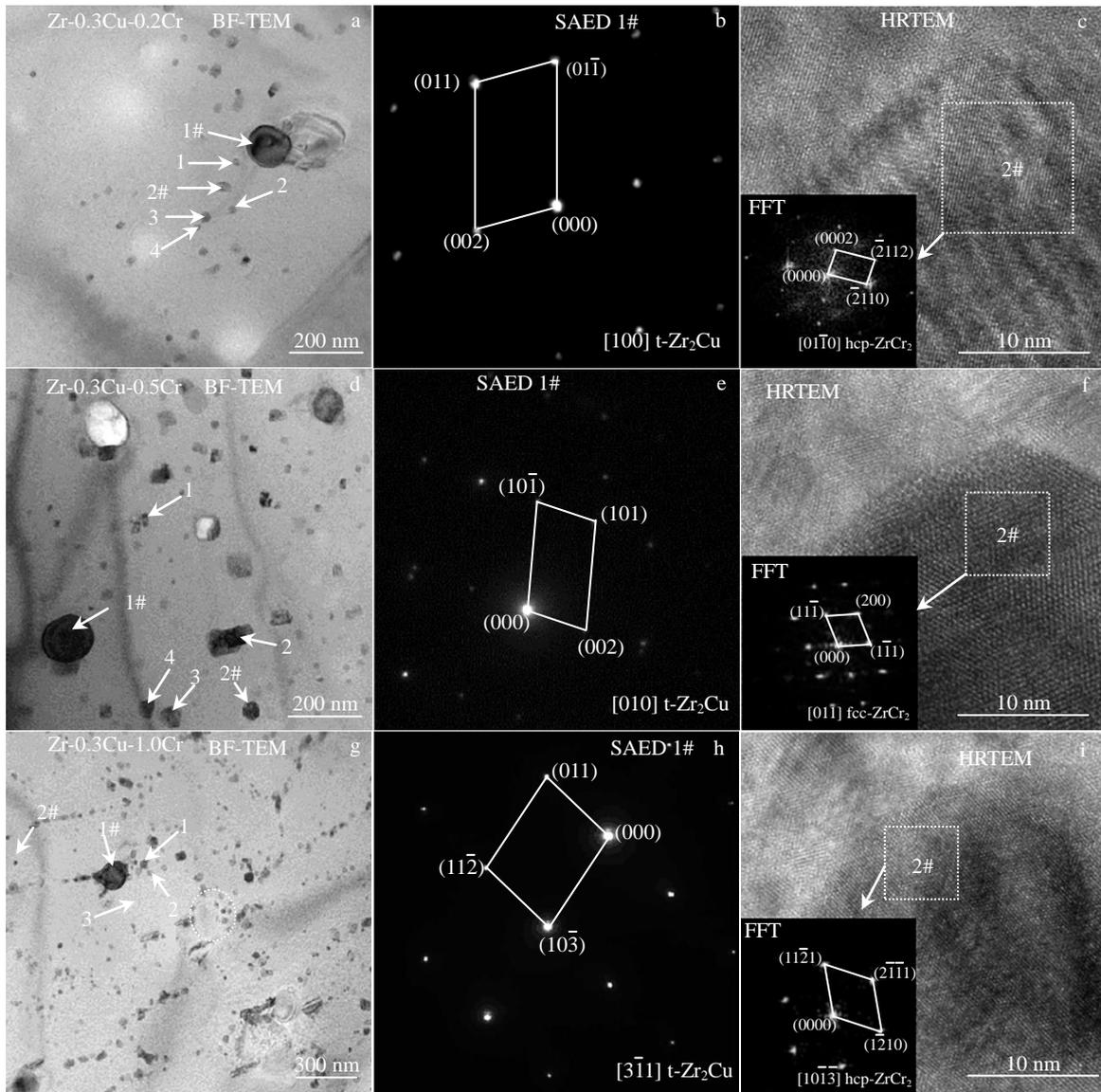


图 4 Zr-0.3Cu-0.2Cr、Zr-0.3Cu-0.5Cr 和 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金中第二相的 TEM 分析

Fig.4 TEM analyses of SPPs in Zr-0.3Cu-0.2Cr (a-c), Zr-0.3Cu-0.5Cr (d-f) and Zr-0.3Cu-1.0Cr (g-i) alloys: (a, d, g) TEM bright field images; SAED patterns of SPP 1# marked in Fig.4a (b), Fig.4d (e), and Fig.4g (h); HRTEM images and FFT patterns of SPP 2# marked in Fig.4a (c), Fig.4d (f), and Fig.4g (i)

Cr 含量增加，合金中尺寸较小的 SPP 数量增加，而尺寸较大的 SPP 数量无明显变化。

对于 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金，根据图 4a 中尺寸较大的 SPP 1# 的 SAED 花样（图 4b）和表 2 中的 EDS 结果可以确定，此 SPP 为体心四方（t）结构的 Zr_2Cu （PDF 卡片 18-0466）；根据图 4a 中尺寸较小的 SPP 2# 的 HRTEM 像、FFT 花样（图 4c）和表 2 中的 EDS 结果可以确定，此 SPP 为密排六方（hcp）结构的 $ZrCr_2$ （PDF 卡片 06-0613）。值得注意的是， $ZrCr_2$ 相中检测到了少量的 Fe、Cu 元素，含量分别为 0.54at% 和 0.47at%，这可能是由高纯 Zr 中的微量杂质元素 Fe 和合金中添加的 Cu

元素偏聚到 $ZrCr_2$ 相中所致。汤俊凯等^[24]在研究 Zr-Cu-Cr 三元合金时发现，Cu 在 $ZrCr_2$ 相中的固溶度达到 11.82at%，说明 Cu 容易偏聚在 $ZrCr_2$ 相中。通过对 Zr-0.3Cu-0.5Cr 和 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金中的 SPP 进行相似的 SAED 或 FFT 分析（图 4e、4f、4h 和 4i），并结合 EDS 结果可以得出，2 种合金中尺寸较大的 SPP 均为 Zr_2Cu 相，而尺寸较小的 SPP 为面心立方（fcc）结构（PDF 卡片 06-0612）或 hcp 结构的 $ZrCr_2$ 相，与 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金中的 SPP 相似。值得注意的是，在表 2 所示 EDS 结果中， $ZrCr_2$ 相的 Cr 含量普遍低于其化学计量值，这可能是由于 $ZrCr_2$ 相尺寸太小，EDS 分析时会受到基体

表 2 Zr-0.3Cu-xCr 合金 TEM 明场像中标记位置的 EDS 结果

Table 2 EDS results of the positions marked in TEM bright field images of Zr-0.3Cu-xCr alloys (at%)

Figure	Position	Composition			
		Zr	Cu	Cr	Fe
Fig.4a	1	92.94	-	7.06	-
	2	93.17	-	6.32	0.51
	3	91.55	-	8.45	-
	4	94.04	0.37	5.59	-
	1#	74.39	25.61	-	-
	2#	89.40	0.47	9.59	0.54
Fig.4d	1	90.95	0.49	8.02	0.54
	2	68.65	0.69	30.16	0.50
	3	81.11	1.08	17.41	0.40
	4	85.54	0.59	13.50	0.37
	1#	79.09	20.91	-	-
	2#	77.32	0.75	21.47	0.46
Fig.4g	1	85.22	-	14.78	-
	2	80.64	0.26	19.10	-
	3	100	-	-	-
	1#	72.24	27.26	0.50	-
	2#	80.32	0.30	19.38	-

信号的影响,从而导致测得的 Cr 含量偏低。

2.2 腐蚀增重和氧化膜表面形貌

图 5 为 Zr-0.3Cu-xCr 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重曲线,其中以重熔纯锆(Zr-remelted)作为参照合金^[18]。可以看出,Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金在腐蚀 28 d 后增重为 203.09 mg/dm²,然后发生了腐蚀转折,其耐腐蚀性能优于 Zr-remelted 合金。然而,Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金在腐蚀 3 d 后增重就已达 135.98 mg/dm²,Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金仅腐蚀 12 h 后增重就达到了 216.40 mg/dm²,且均发生了腐蚀转折,说明二者耐腐蚀性能较差。因此,上述几种锆合金的耐腐蚀性能: Zr-0.3Cu-0.2Cr > Zr-remelted > Zr-0.3Cu-0.5Cr > Zr-0.3Cu-1.0Cr。这一结果表明,纯锆中添加一定量的 Cu 和 Cr 能改善其在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能,但随 Cr 含量增加,Zr-0.3Cu-xCr 合金的耐腐蚀性能变差。

图 6 为 Zr-0.3Cu-xCr 合金在 360 °C/18.6 MPa/

0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀一段时间后的表面宏观腐蚀形貌。可以看出,Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金在腐蚀 14 d

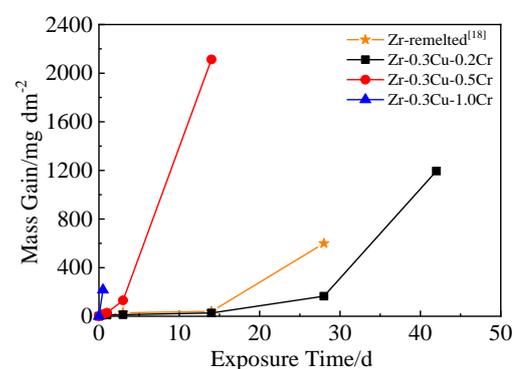


图 5 Zr-0.3Cu-xCr 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重曲线(重熔纯锆(Zr-remelted)为参照合金)

Fig.5 Mass gain curves of Zr-0.3Cu-xCr alloys as a function of exposure time in 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH aqueous solution (remelted Zr for comparison)

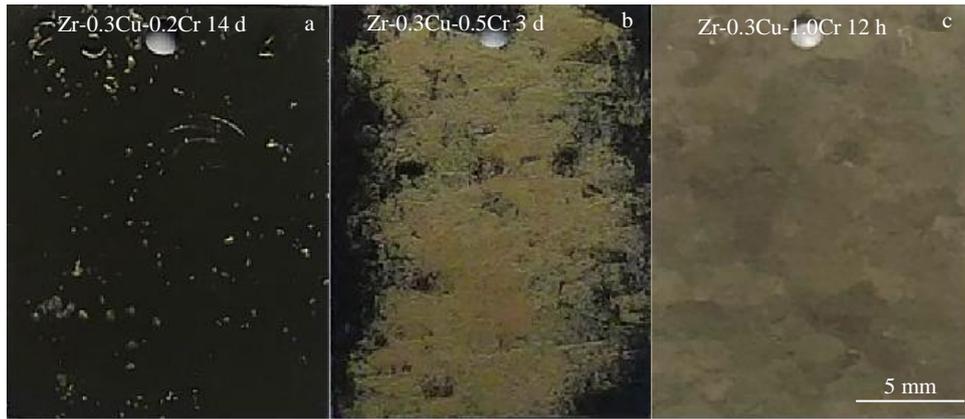


图 6 Zr-0.3Cu-xCr 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀一段时间后的表面宏观腐蚀形貌

Fig.6 Surface morphologies of Zr-0.3Cu-xCr alloys corroded in 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH aqueous solution for a period of time: (a) Zr-0.3Cu-0.2Cr, 14 d; (b) Zr-0.3Cu-0.5Cr, 3 d; (c) Zr-0.3Cu-1.0Cr, 12 h

后表面大部分区域为黑亮的氧化膜，仅局部出现浅褐色疖状腐蚀斑；Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金在腐蚀 3 d 后表面附着一层黄褐色的氧化膜，结构疏松易脱落，呈现出腐蚀转折后期的典型特征^[1,13]；Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金在腐蚀 12 h 后表面就变成灰白色。整体而言，合金表面宏观腐蚀形貌与图 5 所示的腐蚀增重结果相对应。

2.3 氧化膜断口形貌

图 7 是 Zr-0.3Cu-xCr 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀一段时间的氧化膜断口

形貌。可以看出，Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金腐蚀 14 d 后局部出现了疖状腐蚀斑，导致氧化膜厚薄不均，其中均匀腐蚀区域氧化膜厚约 1.57 μm，而疖状腐蚀区域氧化膜厚约 2.73 μm，如图 7a 和 7b 所示。Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金腐蚀 1 d 后就出现了疖状腐蚀斑，均匀腐蚀区域氧化膜厚约 3 μm，略大于 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金，而疖状腐蚀区域氧化膜厚度达到 10 μm，如图 7c 所示。Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金腐蚀 12 h 后的氧化膜较为平整，但主要为疏松的等轴晶组织，其厚度约 18 μm，远大于 Zr-0.3Cu-0.2Cr 和

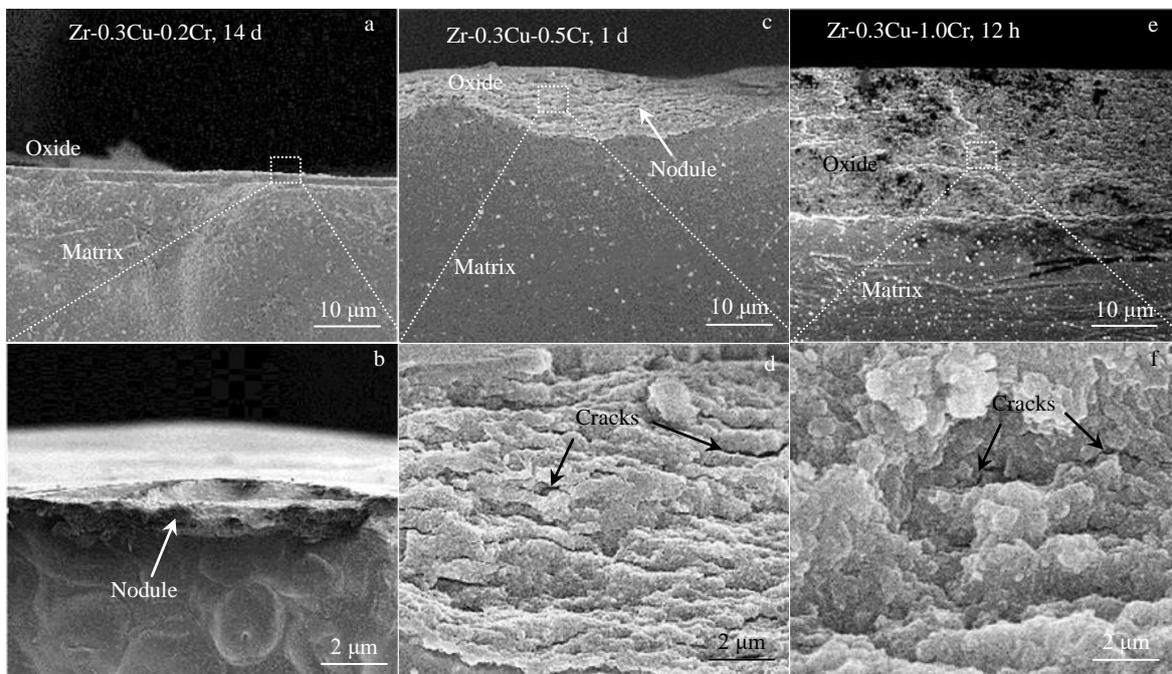


图 7 Zr-0.3Cu-xCr 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀一段时间的氧化膜断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of the oxide films formed in 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH aqueous solution for a period of time: (a, b) Zr-0.3Cu-0.2Cr, 14 d; (c, d) Zr-0.3Cu-0.5Cr, 1 d; (e, f) Zr-0.3Cu-1.0Cr, 12 h

Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金, 如图 7e 和 7f 所示。此外, 在较高放大倍数下, 在 Zr-0.3Cu-0.5Cr 和 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金的氧化膜断口中都观察到了平行于氧化物/基体 (O/M) 界面的裂纹 (图 7d 和 7f)。

2.4 氧化膜截面显微组织

根据腐蚀增重曲线 (图 5) 可以看出, 不同钎合金的耐腐蚀性能差异较大, 发生腐蚀动力学转折的时间也不相同。因此, 本工作主要选取耐腐蚀性能相对较好的 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金和较差的 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金进行了氧化膜 TEM 表征, 对比分析了这 2 种合金在腐蚀转折前的氧化膜截面显微组织。由于 FIB 制样的尺寸限制, 选取腐蚀增重 30 mg/dm^2 的样品并在没有疖状腐蚀斑的位置制样。根据腐蚀增重与氧化膜厚度之间的经验换算公式^[25], 腐蚀增重 30 mg/dm^2 对应氧化膜厚度约 $2 \mu\text{m}$, 但由于样品表面存在疖状腐蚀斑, 故所选样品均匀腐蚀区域的氧化膜厚度小于 $2 \mu\text{m}$ 。

2.4.1 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金腐蚀 14 d 的氧化膜截面显微组织

图 8 为 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金腐蚀 14 d 后的氧化膜截面高角环形暗场 (HAADF) 像和 EDS 面分布及线扫描结果。从 HAADF 像 (图 8a) 可以看出, O/M 界面不平整, 氧化膜厚度在 $1.0\sim 1.3 \mu\text{m}$ 范围内。由于在距离外表面约 300 nm 的氧化膜区域内存在大量孔洞, 故将此区域称为氧化膜疏松区, 其余区域仅存在少量尺寸小于

50 nm 的微裂纹, 因此称为氧化膜致密区。此外, 在基体和氧化膜之间还存在宽 $100\sim 200 \text{ nm}$ 的过渡层, 其衬度与基体和氧化膜均不相同。根据 EDS 线扫描结果 (图 8g) 可知, 该过渡层区域的 Zr:O (原子比) 接近 1:1, 因此可以判定为 ZrO 过渡层。从 Cu、Cr 元素分布 (图 8b 和 8c) 可以看出, Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金中 Zr_2Cu 第二相数量较少, 仅在基体内观察到了含 Cu 第二相。此外, 在氧化膜疏松区未观察到含 Cr 第二相, 而在氧化膜致密区观察到了少量含 Cr 第二相。

图 9 为 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金氧化膜中含 Cr 第二相的 TEM 分析结果。从 HAADF 像 (图 9a) 和图中红色虚线区域的 Cr 元素面分布 (图 9b) 可以看出, 1#、2# 含 Cr 第二相尺寸约为 50 nm , 距离 O/M 界面分别约为 400 和 450 nm 。虽然 Cr 元素在 SPP 内有所富集, 但富集程度较低, 可能是由于 Cr 元素在 SPP 氧化过程中向外扩散所致。对 1# 含 Cr 第二相进行 HRTEM 分析, 如图 9d 所示, 并结合 EDS 数据和 FFT 结果 (图 9f 和 9g) 可知, 1# 含 Cr 第二相中区域 A、B 为不同取向的单斜 (m) 结构的 ZrO_2 , 未发现 Cr 的氧化物。对 2# 含 Cr 第二相也进行上述分析 (图 9e 和 9h), 发现 2# 含 Cr 第二相中区域 C 标定为 m- ZrO_2 和底心正交 (o) 结构的 Cr_5O_{12} , 说明部分 Cr 氧化成了 Cr_5O_{12} 。此外, m- ZrO_2 的 (111) 晶面与 o- Cr_5O_{12} 的 (4 $\bar{1}$ 0) 晶面存在共格关系, 其共格面如反傅里叶变换 (IFFT) 结果 (图 9i) 所示, 晶面间距约 0.283 nm 。

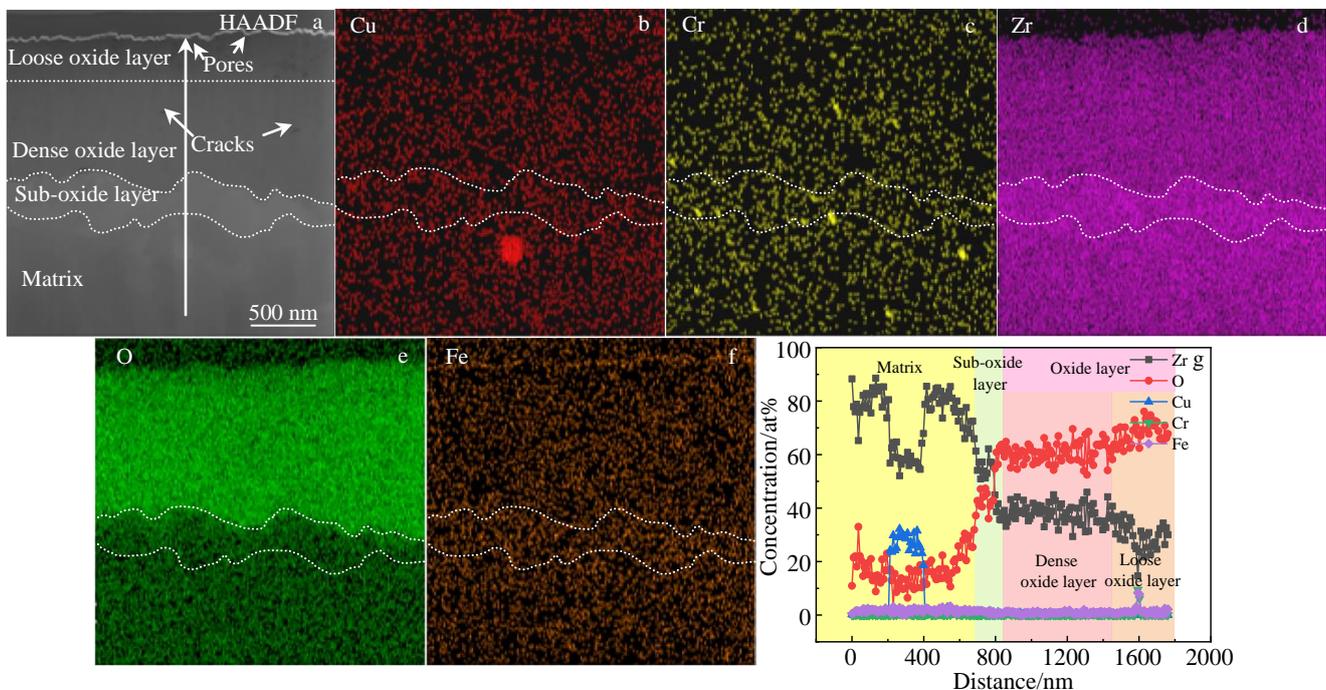


图 8 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金腐蚀 14 d 后的氧化膜截面 HAADF 像和 EDS 面分布及线扫描

Fig.8 Cross-sectional HAADF image of the oxide film of Zr-0.3Cu-0.2Cr alloy after corrosion for 14 d (a); EDS element mappings of Cu (b), Cr (c), Zr (d), O (e), and Fe (f); EDS element line scanning along arrow marked in Fig.8a (g)

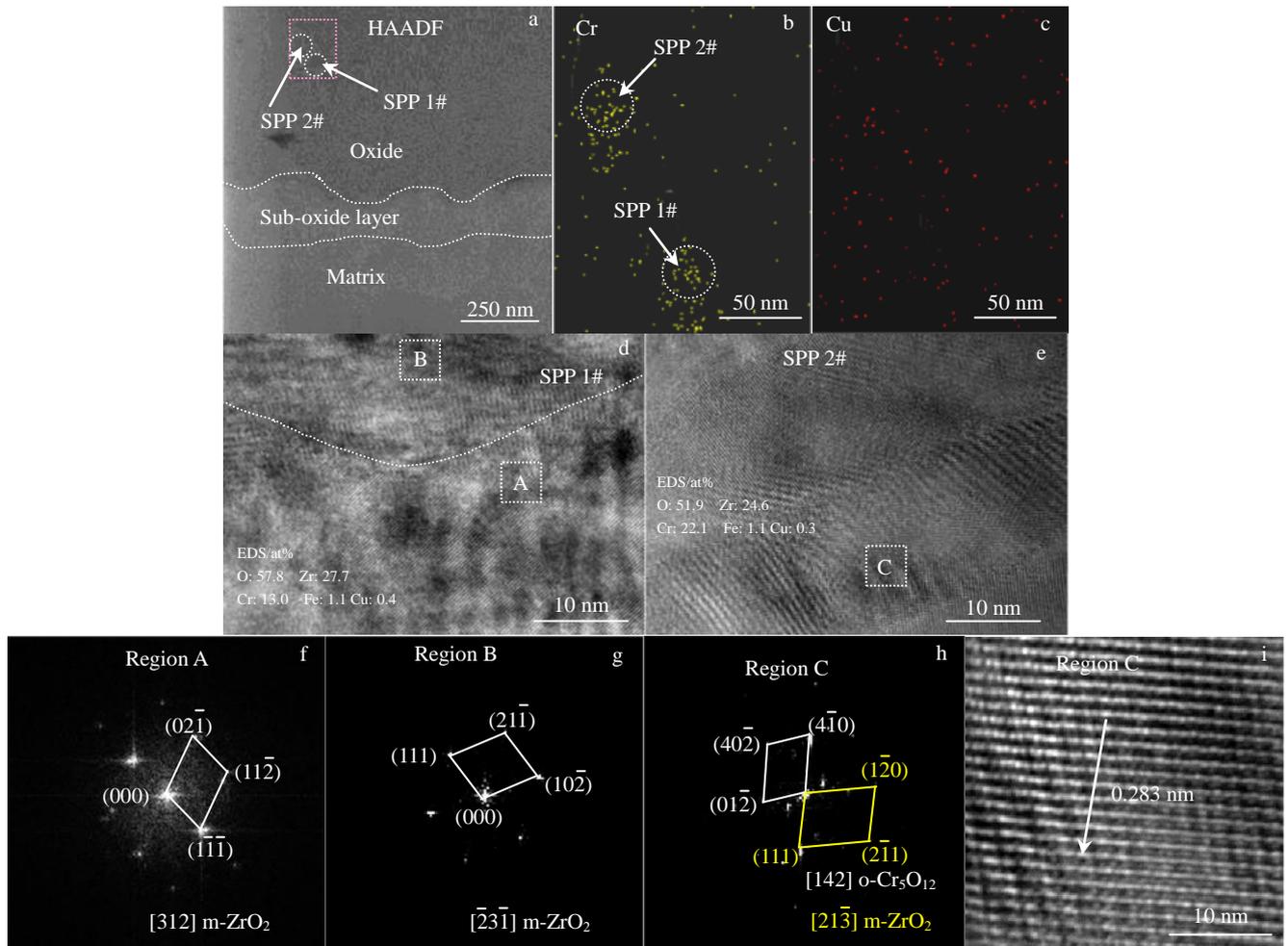


图 9 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金氧化膜中含 Cr 第二相的 HAADF 像、Cu 和 Cr 元素的 EDS 面分布、HRTEM 像以及 FFT、IFFT 图

Fig.9 TEM analyses of the Cr-containing SPPs in the oxide film formed on Zr-0.3Cu-0.2Cr alloy after corrosion for 14 d: (a) HAADF image; EDS element mappings of Cr (b) and Cu (c) of red dotted area marked in Fig.9a; HRTEM images of 1# (d) and 2# (e) Cr-containing particles marked in Fig.9a; FFT patterns corresponding to the region A (f) and B (g) marked in Fig.9d, and region C (h) marked in Fig.9e; (i) inverse fast Fourier transformation (IFFT) pattern corresponding to region C marked in Fig.9e

2.4.2 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金腐蚀 1 d 的氧化膜截面显微组织

图 10 为 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金腐蚀 1 d 后的氧化膜截面 HAADF 像和 EDS 面分布及线扫描结果。可以看出，氧化膜较为致密，仅存在少量的微孔隙，厚度在 0.7~0.9 μm 范围内，O/M 界面呈锯齿状，在金属基体和氧化膜之间未出现 ZrO 过渡层。

为进一步研究第二相的氧化过程，分别对图 10 中 O/M 界面处和氧化膜内的含 Cu 相和含 Cr 相（编号 SPP 1#~5#）及其氧化产物进行了 HRTEM 分析，如图 11 和图 12 所示。

图 11 为 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金 O/M 界面处含 Cu 第二相（1#）和氧化膜中含 Cu 第二相（2#）的 TEM 结果。从 BF 像（图 11a）可以看出，1#含 Cu 第二相尺寸约 200 nm，结合 SAED 花样（图 11d）可确定为 t-Zr₂Cu。图 11b、

11c 分别为图 11a 中箭头 1 和 2 所指区域的 HRTEM 图像。从图 11b 可以发现，Zr₂Cu 第二相左侧边缘存在 Moire 条纹，而该第二相两侧的 A、B 区域内晶格条纹清晰，经 FFT 分析（图 11e 和 11f）确定 2 个区域均为 t-ZrO₂，说明 O/M 界面处的含 Cu 相发生了部分氧化。从图 10b 可知，2#含 Cu 第二相距离 O/M 界面约 300 nm。在 2#含 Cu 第二相周围存在许多微孔隙和微裂纹（图 11g）。经 FFT 分析（图 11i~11k）确定，2#含 Cu 第二相中的区域 C、E 为不同取向的 m-ZrO₂，而区域 D 为 t-Cu₄O₃（PDF 卡片 49-1830），成分为 45.3at% Cu，34.7at% O，18.3at% Zr，1.2at% Fe 和 0.5at% Cr，表明该含 Cu 相已发生了完全氧化。此外，由 Cu 元素的 EDS 面分布（图 10b）可以看出，2#含 Cu 第二相的 Cu 元素分布较分散，说明氧化过程中第二相中的 Cu 元素向外发生了扩散。

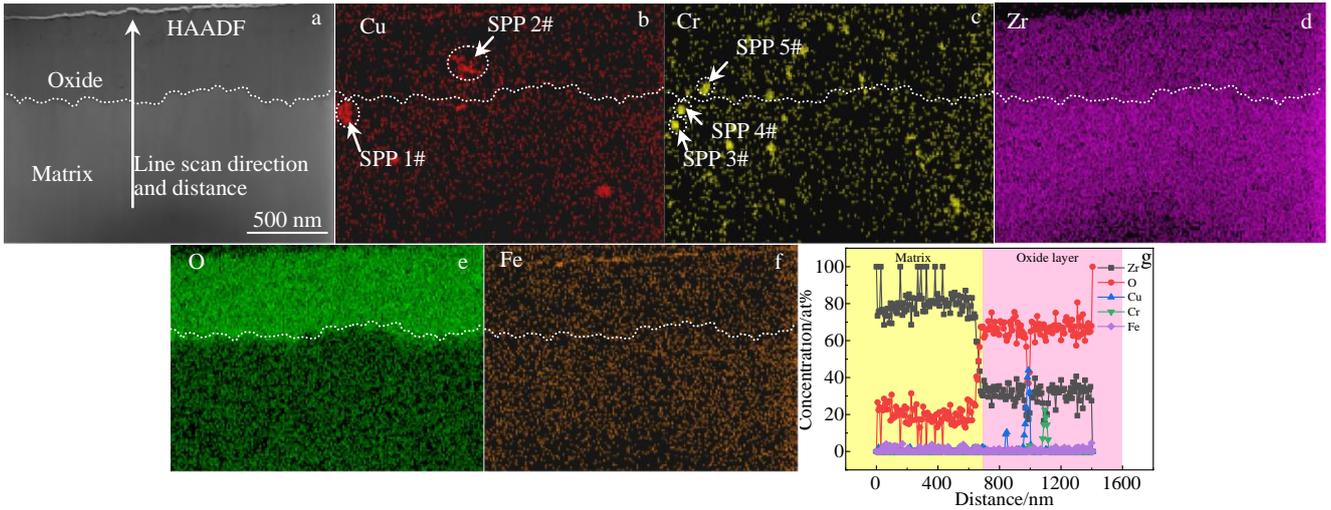


图 10 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金腐蚀 1 d 后的氧化膜截面 HAADF 像和 EDS 面分布及线扫描

Fig.10 Cross-sectional HAADF image of the oxide film of Zr-0.3Cu-0.5Cr alloy after corrosion for 1 d (a); EDS element mappings of Cu (b), Cr (c), Zr (d), O (e), and Fe (f); EDS element line scanning along arrow marked in Fig.10a (g)

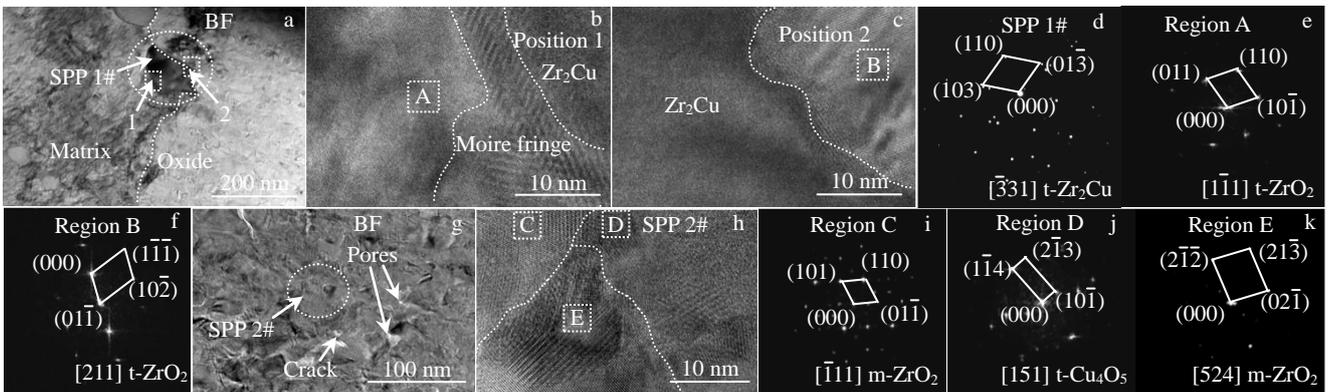


图 11 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金 O/M 界面处和氧化膜中含 Cu 第二相的 BF、HRTEM 像以及 SAED、FFT 结果

Fig.11 TEM results of 1# Cu-containing SPP at the O/M interface (a) and 2# Cu-containing SPP in the oxide film (g) of Zr-0.3Cu-0.5Cr alloy after corrosion for 1 d: (a, g) BF images; HRTEM images of positions 1 (b) and 2 (c) marked in Fig.11a, and SPP 2# marked in Fig.11g (h); (d) SAED patterns corresponding to the 1# Cu-containing particle; FFT results corresponding to region A marked in Fig.11b (e), region B marked in Fig.11c (f), region C (i), D (j) and E (k) marked in Fig.11h

图 12 为 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金 O/M 界面处含 Cr 第二相 (3#~5#) 和氧化膜中含 Cr 第二相 (6#) 的 TEM 结果, 其中, 3#~5# 第二相为图 10c 中对应位置的 3 个含 Cr 相。对 3#、4#、5# 含 Cr 第二相分别进行 HRTEM 和 FFT 分析 (图 12b~12d), 可知距离 O/M 界面 50 nm、基体中的 3# 含 Cr 第二相为 hcp-ZrCr₂, 未发生氧化。O/M 界面处的 4# 含 Cr 第二相则氧化为 t-CrO₂, 距离 O/M 界面 50 nm、氧化膜中的 5# 含 Cr 第二相为 o-Cr₅O₁₂。结合图 10c 中 Cr 元素的 EDS 面分布结果, 可知 ZrCr₂ 相氧化后元素 Cr 依旧密集 (4#、5#), 表明在 ZrCr₂ 相的氧化过程中, 其中的 Cr 元素无明显向外扩散现象。此外, 从图 12e 可以看出, 6# 含 Cr 第二相距离氧化膜外表面约

200 nm, 位于疏松的等轴晶区。对 6# 含 Cr 第二相进行 HRTEM 和 FFT 分析 (图 12f), 可判定此含 Cr 第二相已转变为非晶氧化物。

3 分析与讨论

3.1 添加 Cr 对 Zr-0.3Cu 合金显微组织的影响

根据 Zr-0.3Cu-xCr 合金的晶粒取向 (图 2) 和合金基体显微组织 (图 3), 3 种合金均为完全再结晶组织, 随 Cr 含量增加, Zr-0.3Cu-xCr 合金的晶粒尺寸增大, 在 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金中存在尺寸超过 40 μm 的晶粒。锆合金再结晶晶粒的尺寸可能与 Cr 元素含量有关^[26]。根据 Zr-Cr 二元相图^[27], Cr 是 β 相稳定元素, 随 Cr 含量

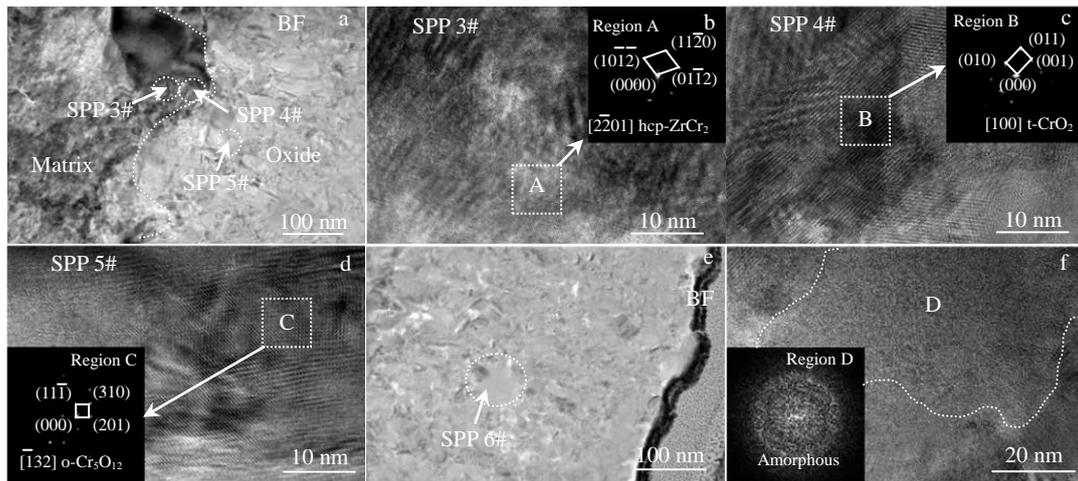


图 12 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金 O/M 界面处和氧化膜中含 Cr 第二相的 BF、HRTEM 像以及 FFT 结果

Fig.12 TEM results of the 3#-5# Cr-containing SPPs at the O/M interface (a) and 6# Cr-containing SPP in the oxide film (e) of Zr-0.3Cu-0.5Cr alloy after corrosion for 1 d: (a, e) BF images; HRTEM images of 3# (b), 4# (c), 5# (d), and 6# (f) Cr-containing particles marked in Fig.12a (b-d) and Fig.12e (f), and FFT results corresponding to the region A (b), B (c), C (d) and D (f)

增加， $\alpha \rightarrow \beta$ 相变点变低，降低了合金的再结晶温度，合金淬火后的马氏体板条晶更细，晶界的面密度更大，形变时会储存更多的能量，在之后的退火过程中再结晶驱动力变大^[28]，因此 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金的再结晶晶粒较大。

根据 Zr-0.3Cu-xCr 合金基体中第二相的 TEM 观察结果（图 4），Zr-0.3Cu-xCr 合金基体中主要存在 2 类第二相，一类是尺寸在 100 nm 以上的 t-Zr₂Cu 相；另一类是尺寸小于 80 nm 的 hcp-ZrCr₂ 相，在 Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金中还发现了 fcc-ZrCr₂ 相。根据 Zr-Cr 二元相图可知，ZrCr₂ 相低温时为六方 C14 (MgZn₂) 型结构，在 900~994 °C 之间发生同素异构转变，变为面心立方 C15 (MgCu₂) 型结构。这 2 种结构的 Laves 相在锆合金中都有发现^[29-30]，但针对这 2 种结构的 Laves 相稳定存在的原因至今没有统一论。Versaci 等^[31]认为与价电子/原子比有关，Shaltiel 等^[32]则认为与 Fe/Cr 比有关，而决定 Zr(Fe, Cr)₂ 结构的 Fe/Cr 比范围仍存在争议，因此在 Zr-0.3Cu-xCr 合金中可能同时存在 2 种晶体结构的 ZrCr₂ 相。有研究表明^[33]，Cr 元素的存在可以细化锆合金中的第二相。对于本工作中的 Zr-0.3Cu-xCr 合金，随 Cr 含量增加，ZrCr₂ 相尺寸减小，但数量增加，这与文献结果一致。

3.2 添加 Cr 对 Zr-0.3Cu 合金腐蚀行为的影响

根据现有锆合金的高温氧化理论和模型^[34-36]，在腐蚀过程中，锆合金的氧化膜是在 O/M 界面上不断生成的，O²⁻需要穿过氧化膜后才能到达 O/M 界面。因此，氧化膜的显微组织及其在腐蚀过程中的演变会直接影响 O²⁻在氧化膜中的扩散，进而影响氧化膜的生长。

根据腐蚀增重曲线（图 5），Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金的

耐腐蚀性能相对较好。由 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金氧化膜的截面显微组织（图 8）可知，在金属基体和氧化膜之间存在宽 100~200 nm 的亚氧化物（ZrO）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 合金腐蚀形成氧化物时，由于基体与氧化产物的体积差异，其 P.B.比（氧化前后的体积比）为 1.56，基体为了保持自身平衡，会约束氧化膜的膨胀，导致氧化膜内存在较大的压应力，而基体受到拉应力作用^[37]，而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，因此在较大应力作用下，O/M 界面附近的金属基体可能发生晶格畸变，导致空位、位错等缺陷的产生，促进了氧的扩散，从而形成亚氧化物过渡层。有研究^[38-39]表明，亚氧化物过渡层的存在会影响锆合金氧化膜的生长速率。Yilmazbayhan 等^[38]研究发现，亚氧化物过渡层的厚度与氧化动力学存在负相关的关系，即亚氧化物过渡层越厚，合金的耐腐蚀性能越好。韩洪秀等^[39]认为，不同 O 含量的亚氧化物消耗了部分用于生成 ZrO₂ 的 O，从而减缓了 ZrO₂ 氧化膜的生长，提高了锆合金的耐腐蚀性能。因此可以推测，本工作中 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金较好的耐腐蚀性能与 O/M 界面前沿存在较厚的 ZrO 过渡层有关。

锆合金中第二相的种类、尺寸及数量也会影响其耐腐蚀性能^[40-42]。根据对 Zr₂Cu 第二相氧化的 HRTEM 分析结果（图 11），Zr₂Cu 相的氧化滞后于基体，因而 Zr₂Cu 相被包裹在氧化膜基体中。随着氧化的进行，Zr₂Cu 相中的 Cu 元素发生扩散，致使 Zr₂Cu 相逐渐被氧化为 ZrO₂、Cu₄O₃ 等。Cu 的快速扩散产生大量空位，这些空

位在温度和应力作用下会发生扩散和聚集形成空位团簇或微孔隙等缺陷, 弱化了晶粒之间的结合力。在氧化膜内应力的作用下, 这些缺陷将进一步发展成裂纹, 为 O^{2-} 和 OH^- 的扩散提供快速通道, 从而加速腐蚀进程。根据对 $ZrCr_2$ 第二相的 HRTEM 分析 (图 12), $ZrCr_2$ 相容易氧化为 CrO_2 、 Cr_5O_{12} 、非晶等产物, 但第二相中的 Cr 元素不会发生快速扩散。由于 Cr 的 P.B. 比为 $2^{[43]}$, 因此 Cr 的氧化也可能会导致第二相边缘应力集中, 形成微裂纹, 对耐腐蚀性能不利。因此, 与 Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金相比, Zr-0.3Cu-0.5Cr 和 Zr-0.3Cu-1.0Cr 合金的耐腐蚀性能极差的原因可能是合金中第二相的数量增多, 氧化时产生的缺陷较多, 导致腐蚀速率增加。

4 结 论

1) 随 Cr 含量增加, Zr-0.3Cu-xCr 合金的晶粒尺寸增大。合金中主要存在 2 类第二相: 尺寸 100 nm 以上的 t- Zr_2Cu 相和 80 nm 以下的 hcp- $ZrCr_2$ 相, Zr-0.3Cu-0.5Cr 合金中还发现了 fcc- $ZrCr_2$ 相。随 Cr 含量增加, $ZrCr_2$ 相的数量增加, 但 Zr_2Cu 相的数量没有明显变化。

2) 在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中, Zr-0.3Cu-xCr 合金发生了不同程度的点状腐蚀。整体而言, Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金的耐腐蚀性能较好。

3) 在腐蚀过程中, Zr_2Cu 相中的 Cu 元素发生扩散, Zr_2Cu 相逐渐被氧化为 ZrO_2 、 Cu_4O_3 等, 而 $ZrCr_2$ 相中的 Cr 元素未发生快速扩散, $ZrCr_2$ 相容易氧化为 CrO_2 、 Cr_5O_{12} 、非晶等。

4) Zr-0.3Cu-0.2Cr 合金的耐腐蚀性能相对较好, 这可能与 O/M 界面存在较厚的 ZrO 过渡层和较少的第二相有关。

参考文献 References

[1] Li Peizhi(李佩志), Tian Zhenye(田振业), Shi Yufeng(石玉峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1984(1): 62

[2] Zhao Wenjin(赵文金), Zhou Bangxin(周邦新), Miao Zhi(苗志) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2005, 39(S1): 2

[3] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. Garmisch-Partenkirchen: ASTM International, 1996: 850

[4] Li Zhongkui(李中奎), Liu Jianzhang(刘建章), Zhu Meisheng(朱梅生) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(5): 6

[5] Broy Y, Garzarolli F, Seibold A et al. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*[C]. West Conshohocken:

ASTM International, 2000: 609

[6] 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

[7] Zhou Bangxin, Yao Meiyi, Li Zhongkui et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(7): 606

[8] Chen Liutao, Tan Jun, Gao Changyuan et al. *International Conference on Nuclear Engineering*[C]. Shanghai: ASME, 2017: 1

[9] Jung Y I, Seol Y N, Choi B K et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 396(2-3): 303

[10] Hong H S, Moon J S, Kim S J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 297(2): 113

[11] Park J Y, Choi B K, Yoo S J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 359(1-2): 59

[12] Li Qiang(李强), Ma Shuai(马帅), Yang Yanping(杨艳平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2761

[13] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007

[14] Eucken C M, Finden P T, Weidinger H G et al. *Zirconium in the Nuclear Industry: 8th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM International, 1989: 113

[15] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 311

[16] Bell B D C, Murphy S T, Burr P A et al. *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 36

[17] Kim H G, Park S Y, Lee M H et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1-3): 429

[18] Ma Shuai(马帅). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2017

[19] Yang Yanping(杨艳平). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014

[20] Yao Meiyi, Zhou Bangxin, Li Qiang et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 374(1-2): 197

[21] 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

[22] Tazan C C, Vermeij T, Plancher E. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2019, 25(S2): 850

[23] Giannuzzi L A. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2006, 12(S2): 1260

[24] Tang Junkai(汤俊凯). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2017

[25] Motta A T. *JOM*[J], 2011, 63(8): 59

[26] Yu Yongning(余永宁). *Fundamentals of Material Science*(材料科

- 学基础)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006
- [27] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1993, 14(6): 768
- [28] Zhang Zhiguo(张治国). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015
- [29] Versaci R A, Iphorski M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 80(1): 180
- [30] Krasevec V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 98(1-2): 235
- [31] Versaci R A, Iphorski M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1983, 116(2-3): 321
- [32] Shaltiel D, Jacob I, Davidov D. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1977, 53(1): 117
- [33] Tao Boran, Qiu Risheng, Zhao Yifan *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2018, 748(5): 745
- [34] Weidinger H G, Ruhmann H, Cheliotis G *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM International, 1991: 499
- [35] Zhao Yunong, Ai Shigang, Fang Daining. *International Journal of Solids and Structures*[J], 2018, 134(1): 30
- [36] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45: 311
- [37] Zhang Haixia(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
- [38] Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 324(1): 6
- [39] Han Hongxiu(韩洪秀), Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪). *Shanghai Metals(上海金属)*[J], 2019, 41(2): 1
- [40] Rudling P, Vannesjö K L, Vesterlund G *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: 7th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM International, 1987: 29
- [41] Zhong Xiangyu(钟祥玉), Yang Bo(杨波), Li Moucheng(李谋成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(12): 2165
- [42] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(1-2): 125
- [43] 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

Effect of Cr on Corrosion Behavior of Zr-0.3Cu Alloy in 360 °C/18.6 MPa/ 0.01 mol/L LiOH Aqueous Solution

Fan Zhouyang^{1,2}, Lin Xiaodong¹, Zhang Ge^{1,2}, Zhang Chi^{1,2}, Li Yifeng^{1,2}, Liang Xue², Peng Jianchao², Li Qiang²

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

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

Abstract: Zr-0.3Cu-xCr ($x=0.2, 0.5, 1.0$, wt%, the same below) alloys were prepared to investigate the effect of Cr on the corrosion behavior of Zr-0.3Cu alloy in 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH aqueous solution. The results show that with the increase of Cr content, the number of ZrCr₂ secondary phase particles (SPPs) increases, while the number of Zr₂Cu SPPs is nearly unchanged. After exposure to the aqueous solution, the corrosion resistance of Zr-0.3Cu-0.2Cr alloy is relatively high compared to other alloys, which is probably due to the thick ZrO transition layer at the oxide/matrix interface and less second phase in the matrix. When the Cr content is higher than 0.5wt%, the number of SPPs increases, which can generate more defects like micropores and microcracks during oxidation, and consequently, accelerate the corrosion of Zr-0.3Cu-xCr alloys.

Key words: zirconium alloy; Cr addition; microstructure; corrosion resistance; secondary phase particle

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