DOI: 10.3901/JME.2019.08.088

SZA-4 和 ZIRLO 锆合金在 360 °C 含氧水环境中的腐蚀行为*

刘庆冬^{1,2} 张浩² 曾奇锋³ 卢俊强³ 李聪³ 张乐福²

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200240;

2. 上海交通大学核科学与工程学院 上海 200240;

3. 上海核工程研究设计院 上海 200233)

摘要: 通过动水循环高压釜回路, 考察了国产新锆合金 SZA-4(Zr-0.85Nb-0.25Fe-0.1Cr-0.05Ge)和商用 ZIRLO(Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe) 合金在含有约 2.0 mg/L 溶解氧的 360 °C/20.0 MPa 高温高压水中的早期腐蚀行为, 用透射电镜分析了两种合金基体和腐蚀 30 天后氧化膜的显微组织及成分分布。结果表明, SZA-4 合金为完全再结晶晶粒和仅发生回复的等轴晶粒组成的“混晶”组织, 主要含有富 Nb 的 Zr(Fe,Cr)₂ 相及少量的 Zr₃Fe 相, 而 ZIRLO 合金由均匀分布的短板条晶粒组成, 主要以 β -Nb 和 Zr(Nb,Fe)₂ 相为主。SZA-4 合金在 DO 环境中的腐蚀增重明显低于商用 ZIRLO 合金, 且随着时间的延长, 增重差异逐渐增加。SZA-4 合金的氧化膜厚度(1.0~1.2 μm)明显低于 ZIRLO 合金 (1.3~2.0 μm), 且含有较少的横向裂纹。SZA-4 和 ZIRLO 合金中的第二相可延迟氧化并“镶嵌”至氧化膜外层等轴晶区, 说明未充分氧化或溶解。SZA-4 中的 Cr 能够更好地把 Fe “束缚”在 Zr(Fe,Cr)₂ 相中发生原位氧化, 而 ZIRLO 合金中的 Fe 在 Zr(Nb, Fe)₂ 相初始氧化时即扩散至周围氧化膜中, 间接增加了 Fe 在氧化膜中的浓度。固溶原子 Fe 和 Nb 的不同可能是造成两种 Zr 合金早期腐蚀增重差异的主要原因。

关键词: 锆合金; 腐蚀; 氧化膜; 溶解氧; 显微组织

中图分类号: TB37; TL341

Pre-transition Corrosion Behavior of SZA-4 and ZIRLO Alloys in Dissolved Oxygen Aqueous Condition at 360 °C

LIU Qingdong^{1,2} ZHANG Hao² ZENG Qifeng³ LU Junqiang³ LI Cong³ ZHANG Lefu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240;

2. School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240;

3. Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute, Shanghai 200233)

Abstract: Development of high-performance zirconium alloys with improved corrosion resistant is vital to meet the demands of higher fuel duty, increased cycle length and more aggressive water chemistries, such as potential dissolved oxygen (DO) in some advanced boil water reactor's (ABWR) and small module reactor's (SMR) environment. It is therefore necessary to consider the corrosion behavior of zirconium alloys in DO condition. In the present study, the corrosion behavior of a new-designed SZA-4 alloy (Zr-0.85Nb-0.25Fe-0.35Ge-0.1Cr-0.05Ge, wt.%) (China) and a reference commercial ZIRLO alloy (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe) (America) was estimated using an autoclave loop in 360°C/20.0 MPa pure water with approximately 2.0 mg/L DO. TEM was employed to characterize the microstructure of the Zr metal and the oxide film and EDS to give corresponding composition analysis. The results show that, the partial-recrystallized annealing SZA-4 alloy mainly consists of large completely recrystallized grains and small recovered equiaxed grains, with dominant Nb-rich Zr(Fe,Cr)₂ phase and a small amount of Zr₃Fe phase. The stress-relieved annealing ZIRLO alloy is composed of uniformly distributed short-lath grains, with dispersed Nb-containing β -Nb and Zr(Nb,Fe)₂ phase. The weight gain of SZA-4 alloy is obviously lower than that of ZIRLO alloy, and the discrepancy in weight gain increases with prolonged corroded time, which suggests the SZA-4 alloy has better corrosion resistance. After corroded for 30 days, the oxide of both alloys are consists of loose quiaxed grains in outer layer and dense columnar grains in inner layer, which indicates the corrosion is at its

* 中国博士后基金资助项目(2017M621467)。20180315 收到初稿, 20190103 收到修改稿

pre-transition stage. The oxide of SZA-4 alloy (1.0-1.2 μ m) was significantly thinner than the ZIRLO alloy (1.3-2.0 μ m), and contains less transverse cracks. The presence of transverse cracks may be a result of the rapid release of stress in the oxide film during sample preparation. The second phase precipitates (SPPs) in SZA-4 and ZIRLO alloys was not sufficiently oxidized and retained into the oxide film at a certain distance from the oxide/metal boundary. In SZA-4 alloy, Cr tends to "bind" Fe into Zr(Fe,Cr)₂ phase for in-situ oxidation, while in ZIRLO alloy, Fe is readily to diffuse into the surrounding oxide from the Zr(Nb,Fe)₂ phase on its onset of oxidation. The different Fe and Nb content in solid solution is more possibly responsible for the difference in corrosion weight gain for the two Zr alloys at the early stage of corrosion.

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

0 前言

锆合金热中子吸收截面低,并具有良好的耐腐蚀性能、一定的力学性能和机械加工性能,广泛用于核反应堆堆芯燃料包壳材料^[1-3]。耐水侧腐蚀性能是限制锆合金堆内服役寿命的主要因素之一,也是未来燃料组件实现“长循环、高燃耗”目标的关键。在整个新锆合金研发周期中,模拟反应堆回路水环境的堆外高压釜腐蚀性能评价,是一个重要且不可或缺的环节。通常认为,合金元素、热处理制度以及由此决定的基体的显微组织和第二相分布形态,在特定水化学条件下,通过形成不同结构和性质的氧化膜,影响和决定了锆合金的氧化行为和耐腐蚀性能^[4-7]。为了避免经验式的成分设计,人们对锆合金的腐蚀机理展开了大量研究,逐渐澄清了合金元素、热处理制度及水化学与耐腐蚀性能之间的内在联系,并成功开发了一系列满足未来核电站设计要求的新型高性能锆合金^[8-11]。

随着先进沸水堆(Advanced boiling water reactor, ABWR)^[12]和小型模块化堆(Small modular reactor, SMR)^[13]的发展,在高温高压水环境中,由于水的辐照分解而产生的溶解氧(DO)成为除了温度、水化学(Li⁺等)之外需要考虑的影响锆合金耐腐蚀性能的最重要的环境因素之一。相对传统压水堆(Pressurized water reactor, PWR),由于无加氢(或联氨)除氧策略或除氧效果有限,BWR冷却水中的DO含量可高达0.2~1.0 mg/L,而PWR中DO小于0.05 mg/L^[14]。高浓度DO环境势必增加锆合金腐蚀电位(Electrochemical corrosion potential, ECP),并增加加速腐蚀的倾向,甚至改变整个氧化动力学行为^[15-19]。另外,由于紧凑的布局设计,SMR一般也无除氧设施,冷却水中DO也保持较高水平。因此,评价Zr合金在DO环境下氧化膜显微组织的演变,探讨DO对其耐腐蚀性能的影响,对进一步优化合金成分、扩大应用范围具有重要意义。

然而,DO环境下锆合金的腐蚀行为和腐蚀机制尚不清楚。合金表面状态、环境中DO含量波动等因素都影响堆外腐蚀试验的精准度,致使早期对DO含

量与腐蚀速率之间的关系一直存有争议^[20],而目前研究已确定了DO对锆合金腐蚀的促进作用^[14-19]。

一般认为,DO对Zircaloy合金的腐蚀性能影响较小,而对含Nb锆合金的腐蚀具有非常明显的加速作用^[2, 16]。这似乎与DO环境下Nb³⁺进一步氧化成Nb⁵⁺而引起的氧化膜退化有关^[21]。另外,氧化膜/基体(O/M)界面存在一层异于ZrO₂的非稳定化学计量比的ZrO和过饱和的Zr(O)_{sat}过渡层,并随着向基体的延伸,O的固溶度逐渐降低^[22-25]。在腐蚀转折前后,O/M界面处过渡层的形态分布和基体中O的浓度梯度不同^[26-27],侧面反映出O的扩散速率(范围)与腐蚀速率的内在联系。因此,在DO环境中,由于有效参与氧化反应的O²⁻浓度增加,O/M界面处的纳米结构必可能发生改变,进而影响锆合金的腐蚀进程。

本文以商用ZIRLO合金(1.0% Nb)和新型SZA-4合金(0.25% Nb)^[28-29]为研究对象(其中SZA-4是中Sn低Nb并添加微量Ge的新型锆合金,表现出良好的拉伸性能、抗蠕变性能,在常规水化学环境(360 °C/18.6 MPa 去离子水)中表现出良好的耐腐蚀性能,为CAP1400燃料组件用候选新锆合金^[30]),通过高压釜动态循环回路腐蚀试验,从氧化膜微观组织演变的角度,对比DO对两种不同Nb含量的锆合金早期腐蚀行为的影响。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验材料为国产SZA-4新锆合金和商用参比ZIRLO合金,其主要化学成分如表1所示。两种锆合金经过熔炼、锻造、 β 相固溶处理、热轧、 β 水淬、多道次冷轧、中间退火及最终去应力退火(ZIRLO)和部分再结晶退火(SZA-4),最后冷轧成直径9.5 mm、壁厚0.57 mm的标准燃料棒包壳管材。

表1 两种锆合金的主要化学成分的质量分数

合金	质量分数(%)
SZA-4	Zr-0.85Nb-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge
ZIRLO	Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe

参照 ASTM G2 标准, 用 30% HNO_3 + 30% H_2SO_4 + 30% H_2O + 10% HF(体积分数)混合酸清洗抛光腐蚀试样(长约 50 mm), 至表面光亮, 再用去离子水多次清洗、煮沸后, 测量尺寸、称重并入釜。用单位面积的增重(mg/dm^2)来评估耐腐蚀性能, 取样时间分别为 4、6、15、30、60 d。

1.2 腐蚀试验

为保持腐蚀环境中 DO 含量稳定, 同时避免高压釜釜体及样品支架等腐蚀产物在铝合金样品表面的沉积, 采用高压釜动水循环回路进行试验。试验回路如图 1 所示, 包括室温准备水回路($25\text{ }^\circ\text{C}/0.15\text{ MPa}$)和高温高压釜回路($360\text{ }^\circ\text{C}/20.0\text{ MPa}$)两部分。通过预制水系统向循环回路提供纯(去离子)水, 通入 $\text{Ar}+5\text{ vol.}\%\text{O}_2$ 混合气体以维持高压釜进水口溶解氧(DO)在 2.0 mg/L 附近, 用流量计和循环泵检测并维持回路约 3.5 L/h 的换水速度, 用背压阀和高压泵调节并保持高压釜釜内压力在 $20.0\pm 0.2\text{ MPa}$ (出水口压力 P), 利用套管式热交换器(heat exchanger)缓冲温度骤变, 调整并保持釜体下部(T_1)和上部(T_2)温度在 $360\pm 0.3\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 通过树脂床实时净化循环水, 确保进水口(C_1)和出水口(C_2)电导率以满足水质要求。

图1 高压釜动水循环回路示意图

图2给出了动水循环回路运行参数随时间(0至50 h)的变化图。温度保持在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 略有波动, 但最大温差(T_2-T_1)在 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 以内。压力很好地保持在 20.0 MPa 左右, 保证了整个釜体为液态水的状态(防止出现蒸汽)。进水口电导率约为 $0.16\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$, 出水口电导率略微增加, 但随着时间的增加逐渐接近进水口的数值。试验初始, DO 含量波动较大, 之后稍有降低并趋于平稳(略低于 2.0 mg/L), 这与腐蚀初期釜体和样品的迅速耗氧以及较高的换水速度(3.5 L/h)有关。可见, 高压釜动水循环回路很好地达到了试验温度($360\text{ }^\circ\text{C}$)水化学(DO 含量)等方面地要求, 满足铝合金在 DO 环境下的腐蚀性能试验评价。注: 压力并非影响铝合金腐蚀的主导因素, 选择 20.0

MPa 主要是满足循环回路中的腐蚀介质为液态水(而非过热水蒸汽)。

图2 动水循环回路运行参数随时间的变化

1.3 显微组织分析

用配备能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)的 TALOS F200X 透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)观察基体和氧化膜横截面的显微组织, 加速电压为 200 kV 。用电解双喷的方法制备铝合金基体的 TEM 样品, 电解液为 5% 高氯酸酒精溶液, 电压为 50 V , 温度为 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 。用聚焦离子束(Focused ion beam, FIB)微加工技术制备氧化膜横截面的 TEM 样品。

2 试验结果

2.1 基体显微组织

图3是 ZIRLO 和 SZA-4 合金典型的 TEM 显微组织(平行于 Zr 管周向)。ZIRLO 合金主要由短的板条晶粒组成, 晶粒内分布着第二相粒子(Secondary phase precipitate, SPP)。在相对较低的去应力退火温度下, β 水淬和后续轧制工艺引入的宏观应力基本消除, 但仍存在大量位错。板条形貌因回复而缩短、变宽, 尺寸在 $0.3\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。ZIRLO 合金中主要存在两种不同类型的 SPP, 主要为分布较为均匀的球形(及少量长条形) $\beta\text{-Nb}$ 粒子, 尺寸多在 $30\sim 80\text{ nm}$, 其次为数量较少且分布不均匀的不规则形状的 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ 粒子, 尺寸较大, 在 $70\sim 150\text{ nm}$ 。SZA-4 合金主要由尺寸较大的完全再结晶晶粒和尺寸较小的球化的等轴晶粒组成, 两种不同形态的晶粒体积分数各占约 50%, 晶粒内均存在 SPP。部分再结晶退火温度相对较高, 已经完全再结晶的晶粒尺寸在 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$, 但仍明显小于常规处理的完全再结晶退火的晶粒, 内部无明显的位错等缺陷的存在; 而仅发生回复(非再结晶)的等轴晶粒尺寸较小, 在 $0.3\sim 2\text{ }\mu\text{m}$, 晶粒内也存在大量位错。SZA-4 合金中 SPP

的尺寸普遍在 40~80 nm, 少数在 120~160 nm(多出现在完全再结晶的晶粒内部), 主要为富 Nb 的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 。需要指出的是, 上述关于基体显微组织的描述得到大量 TEM 图片和成分分析的佐证。

(a) ZIRLO 合金: 均匀分布的短板条晶粒形貌及 $\beta\text{-Nb}$ 和部分 $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$ 第二相

(b) SZA-4 合金: 短板条和等轴晶粒形貌及 $\text{Zr}(\text{FeCr})_2$ 第二相

图 3 两种锆合金基体的 TEM 显微组织和第二相粒子分布

2.2 腐蚀增重

图 4 给出了 ZIRLO 和 SZA-4 合金在 360 °C/20.0 MPa 的 DO 水环境下的腐蚀增重。可以看出, SZA-4 合金的腐蚀性能明显优于 ZIRLO 合金。在腐蚀初期(4 天), 两种合金腐蚀增重差别不大, 但随着腐蚀时间的延长, 增重差距逐渐增加, 如图 4 所示。至 60 天时, SZA-4 合金的腐蚀增重仅为 ZIRLO 合金的 2/3, 其耐腐蚀性能明显优于 ZIRLO, 这与同等温度条件下纯水和 LiOH 水溶液中的腐蚀规律一致。但是, 在含氧环境中, 两种合金在相同腐蚀时间内的增重差异明显大于无氧环境中的增重。也就是说, 相对含有质量分数为 1.0% Nb 的 ZIRLO 合金, 低 Nb 的 SZA-4 合金在 DO 环境中具有更好的耐腐

蚀性能。除了两种合金成分和热处理工艺造成的显微组织不同(图 3), ZIRLO 合金中的高 Nb 含量可能是造成 DO 环境中早期腐蚀增重差距的主要原因, 而含 Nb 的 SPPs($\beta\text{-Nb}$ 和 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$)可能最终导致过早的腐蚀转折和转折后腐蚀速率的增加。

图 4 两种锆合金在含氧水环境中的腐蚀增重

2.3 氧化膜显微组织

图 5 分别给出了 ZIRLO 和 SZA-4 合金在 DO 水环境中腐蚀 30 天后的氧化膜横截面的 TEM 显微组织和 EDS 成分面分布。总体来说, 两种合金的氧化膜均由外层的等轴晶区和内层的柱状晶区组成, 且内部氧化膜没有再次出现疏松的等轴晶区, 即没有发生腐蚀转折。SZA-4 合金的氧化膜厚度(1.0~1.2 μm)明显低于 ZIRLO 合金(1.3~2.0 μm), 其耐腐蚀性能较好, 这与腐蚀增重结果一致(图 4)。同时, SZA-4 合金的外层等轴晶区厚度(约 2.4 μm)小于 ZIRLO 合金(约 3.3 μm), 但都表现为疏松多孔, 且空洞的尺寸和数量相当, 只是 ZIRLO 合金中的空洞有进一步发展成较大尺寸的横向裂纹的趋势。这种外层等轴晶区的疏松结构可直接作为腐蚀介质的扩散通道, 并没有保护性, 而内层被称为“阻挡层”的柱状晶区才具有阻碍氧化性离子扩散和迁移的作用, 是决定合金腐蚀性能的关键^[6]。对于 ZIRLO 合金, 柱状晶区出现了较大尺寸的横向裂纹。相对而言, SZA-4 合金中的横向裂纹尺寸和密度都大大减少, 只存在少量且孤立存在的较小的横向裂纹或空隙。需要指出的是, 这些裂纹或空隙等微观缺陷与第二相粒子并没有必然联系, 也就是说, 第二相粒子附近容易出现横向裂纹或空隙, 特别是近水侧的“马蹄型”孔洞, 但并不是所有的横向裂纹或空隙都是由第二相粒子引起的。EDS 成分分析表明, ZIRLO 合金中的 $\beta\text{-Nb}$ 粒子延迟氧化并滞留在氧化膜中, 部分富 Nb 团簇甚至存在于氧化膜外层的等轴晶内。由此可见, Nb 在氧化膜中的扩散和

氧化是非常困难的。相对而言, $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 粒子中的 Fe 的扩散或氧化是迅速的, 因为整个氧化膜区域并未发现富 Fe 团簇存在, 即 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 粒子氧化时 Fe 优先迁移至周围氧化膜基体(而迅速氧化)而 Nb 并不发生扩散(滞留继而出现原位氧化)。SZA-4 合金中 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子也延迟氧化并滞留在氧化膜中, 但随着离 O/M 界面距离的增加, Cr 的浓度明显高于 Fe, 且部分 Cr 在外层等轴晶内仍保持富集状态, 这进一步说明 Fe 易于扩散至氧化膜中而优先氧化。另外, 靠近 O/M 界面和氧化膜中部, 部分富 Fe 而

贫 Cr 的区域为延迟氧化的 Zr_2Fe 粒子。与 ZIRLO 合金中的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 粒子不同, SZA-4 合金中的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 和 Zr_3Fe 粒子中的 Fe 原子能够保留至氧化膜中一定距离, 而不是随着 Zr 基体的腐蚀而同时氧化。

图6给出了 ZIRLO 和 SZA-4 合金 O/M 界面附近的两处 EDS 成分曲线, 其位置分别如图 5a 和 5b 中虚线箭头所示。根据 O/M 界面处 O 和 Zr 连续变化的成分, 可知存在一个氧化膜的过渡层, 对应已有文献报道的 ZrO 和 Zr_2O 亚氧化层^[27-28]。对于 ZIRLO 合金, 两处成分线扫描分别显示了一个基体中未氧化的约 90 nm 的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 粒子(图 6a)和一个镶嵌在氧化膜中延迟氧化的约 37 nm 的 $\beta\text{-Nb}$ 粒子(图 6a), 两种粒子中的 Nb 含量分别接近 50%、70%。 $\beta\text{-Nb}$ 粒子距离 O/M 界面约 230 nm, 而其中 O 含量不到 10%, 说明其并未充分氧化。两处过渡层的宽度分别约为 38 nm 和 40 nm。对于 SZA-4 合金, 基体(图 6b)、氧化膜和 O/M 界面附近(图 6b)的第二相粒子均为 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$, 其大小分别约为 42 nm、49 nm 和 52 nm, 其主要组成元素 Fe 和 Cr 以及富集的 Nb 不随第二相位置的不同而变化, 只是距离 O/M 界面约 180 nm 的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子中的 O 含量略微增加。可见, $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子基本未被氧化, 特别是 Fe 并没有发生实质性的扩散和迁移, 这与 ZIRLO 合金中的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 粒子不同。SZA-4 合金中氧化膜的过渡层约为 69 nm(图 6b), 远大于 ZIRLO 合金, 即使受到 O/M 界面处第二相延迟氧化的影响, 过渡层仍有约 38 nm, 而且 Zr 和 O 的成分变化更为平缓 and 稳定(图 6b)。研究表明, 氧化速率和过渡层的厚度成反比^[25], 即在较快的氧化速率下, 更多的 O 与 Zr 直接反应形成稳定化学计量比的 ZrO_2 , 而不利于形成较厚的 ZrO 过渡层。除此之外, 两种合金中的 Sn 以及 SZA-4 合金中微量的 Ge 既不形成第二相, 也不在第二相及其界面或 O/M 界面发生配分或偏聚。Ge 在 SZA-4 中的潜在作用, 比如与 Sn 类似, 发生界面偏聚或稳定四方结构的 ZrO_2 ^[31], 需要进一步验证。

(a) ZIRLO 合金

(b) SZA-4 合金

图5 两种锆合金氧化膜横截面的 TEM 显微组织和 EDS 成分分析

(a) ZIRLO 合金, 基体中 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 相和氧化膜中的 $\beta\text{-Nb}$ 粒子

(b) SZA-4 合金, 基体、氧化膜和 O/M 界面处的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相

图 6 两种 Zr 合金 O/M 界面附近的 EDS 成分曲线

3 分析讨论

3.1 氧化膜中的横向裂纹与腐蚀性能

锆合金在高温水或蒸汽中腐蚀时生成一层具有保护作用的纳米晶的氧化膜而产生“钝化”, 腐蚀加速或转折从本质上取决于腐蚀介质在氧化膜中的迁移方式, 即当在应力作用下柱状晶区逐渐形成微孔洞和微裂纹连通的缺陷网络时, 氧离子(O^{2-})及其空位(V_o)或电子(e^-)的迁移由体扩散转变为界面扩散, 进而导致腐蚀转折。本研究, ZIRLO 和 SZA-4 合金在 DO 水环境中腐蚀 30 d 时, 氧化

膜的显微组织显示其均处于腐蚀转折前阶段。此时, 氧化膜在理论上是致密的, 腐蚀速率主要由柱状晶区中的空位、位错等晶体缺陷决定。然而, 相对 SZA-4 合金, ZIRLO 合金氧化膜中出现较多的微裂纹, 特别是尺寸较大的横向裂纹, 如图 5 所示。ZIRLO 合金氧化膜中这些较为“宏观”的缺陷可能提供腐蚀介质更多的快速扩散和迁移通道, 促进氧化反应在 O/M 界面进行, 进而导致较高的腐蚀速率。但是, 这些横向裂纹可能并非在腐蚀过程中既已真实存在。腐蚀样品在出釜冷却过程中由于氧化膜和金属基体的膨胀系数不同将引入一定的额外应力, 表征试样在制备过程中由于裸露新鲜表面也将促进内应力的骤然释放, 整个氧化膜会快速发生应变以适应外界“环境”变化, 进而促进横向裂纹的形成。因此, 与其说是导致腐蚀速率增加的原因, 横向裂纹更可能是氧化膜自身应力集中程度的一种体现。

众所周知, Zr 氧化生成 ZrO_2 将造成 1.56 倍的体积膨胀^[32], 在氧化膜中产生 1~3 GPa 的压应力, 但此应力随着离 O/M 距离的增加而递减^[33-34]。那么, 横向裂纹等缺陷(如果有)将最容易产生在 O/M 界面附近理论压应力最大的初生氧化膜中。实际上, 随着氧化反应的推进, O/M 界面的压应力通过氧化膜晶体结构和晶粒形态转变而逐渐均分到柱状晶区的晶界处, 而非直接产生裂纹。对于不同的合金, 氧化膜的显微组织和纳米结构(特别是第二相的类型、分布和形态)表现出不同的缓解内应力的能力。比如, HANA-6 合金在 470 °C 循环回路中腐蚀 1 000 天时, 虽然已经发生腐蚀转折, 外层氧化膜仅出现数量较少的小尺寸横向裂纹, 这与内层氧化膜(阻挡层)以及转折前的氧化膜(腐蚀 300 天)相当^[35]。这说明, 即使氧化膜中的应力积累已经直接或间接地导致了腐蚀转折, 也不一定致使外层柱状晶区出现较大的应力集中进而出现横向裂纹, 整个氧化膜表现为“柔性”。而本研究中的 ZIRLO 合金并未发生腐蚀转折, 氧化膜却已经出现大量的横向裂纹, 更多地表现为“刚性”。如果“刚性”的氧化膜不能通过柱状晶的晶界很好地缓解应力, 那么应力将更为集中地作用在 ZrO_2 晶粒内部, 进而引起更多的空位、位错等缺陷, 同时加大脆化倾向。这样, “刚性”的氧化膜在微观上增加了腐蚀介质的扩散速率, 在宏观上更容易导致横向裂纹的产生。因此, 横向裂纹也往往对应着较差的耐腐蚀性能。

3.2 第二相粒子与固溶原子的作用

SZA-4 合金中主要为富 Nb 的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相, 而

ZIRLO 合金中主要以含 Nb 的 β -Nb 和 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 相为主, 第二相中 Nb 含量的差异是目前两种锆合金最大的不同。研究已经证实, 含 Nb 锆合金对腐蚀介质中的 DO 更为敏感。例如, 在 288 °C、 60×10^{-9} 的 DO 水环境中腐蚀 73 天时, Zr-2.5Nb 合金的腐蚀增重(60 mg/dm^2) 远高于无 Nb 的 Zr-2 合金(22 mg/dm^2)^[36-37]。笼统地说, Nb 被氧化成 NbO、NbO₂ 和 Nb₂O₅ 的 P.B. 比分别为 1.37、1.92 和 2.67^[38], 且在 DO 环境中更容易氧化成高价态的 Nb⁵⁺ 离子, 同时引起更大的体积膨胀和应力变化, 导致氧化膜提前失去保护性。但是, 在腐蚀转折前, ZIRLO 合金中的 β -Nb 粒子可存在至外层氧化膜的等轴晶区而未被完全氧化(图 5a), 离 O/M 界面约 230 nm 处的 β -Nb 粒子也基本未被氧化(图 6a)。另外, 相对 SZA-4 合金中 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子, ZIRLO 合金中的 β -Nb 粒子也更加细小。因此, 根据目前对锆合金中第二相作用的认识^[39-40], ZIRLO 合金较差的耐腐蚀性能并不能归因于 β -Nb 或 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子在氧化膜中的延迟氧化。

然而, 固溶原子在腐蚀过程中似乎更具有不可忽略的重要作用。例如, 研究发现 β 相水淬因增加了 Cr 和 Fe 在 α -Zr 中的固溶浓度而提高了 Zr-4 合金的耐腐蚀性能^[41-43]。在本研究中, ZIRLO 合金中固溶于氧化膜中 Nb 和 Fe 的含量均大于 SZA-4 合金。这是因为, 首先, ZIRLO 合金中的 Nb(质量分数 1%) 除了以 β -Nb 和 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 粒子的形式存在, 都固溶于基体, 而 SZA-4 合金中的初始 Nb 含量就很少, 仅接近其在 α -Zr 中的最大固溶浓度(0.2 % ~ 0.3 %), 且部分 Nb 又扩散、富集至 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子中(图 6b)。其次, 在 ZIRLO 合金中, $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 相中的 Fe 在初始氧化时即扩散至周围氧化膜基体, 而在 SZA-4 合金中, $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子中的 Fe 却能很好地保留至氧化膜中(甚至至等轴晶和柱状晶界面附近)而不发生扩散和迁移(图 5)。即相对 ZIRLO 合金, SZA-4 合金中的 Cr 能更好地把 Fe “束缚”在延迟氧化的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子中。ZIRLO 合金中这些固溶态的 Nb 和 Fe 在 DO 环境中将更加迅速地氧化成离子, 并取代 ZrO_2 晶体中 Zr^{4+} 位置进而改变氧化膜的空间电荷分布状态, 这将促进氧离子(O^{2-})及其空位(V_O)的扩散, 进而加速早期腐蚀进程。这与 β 相水淬的 Zr-4 合金不同, 其高 Fe 和 Cr 的固溶含量主要是降低了 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相的出现, 进而避免其延迟氧化引起的应力集中而延长腐蚀转折时间。因此, 在由体扩散为主导的腐蚀转折前, 相对延迟氧化或未氧化的第二相粒子, 固溶原子的氧化对腐蚀进程的影响更大。

4 结 论

(1) 部分再结晶退火的 SZA-4 合金由大尺寸的完全再结晶晶粒和小尺寸的等轴晶粒组成, 主要含有富 Nb 的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相; 去应力退火的 ZIRLO 合金由短的板条晶粒组成, 主要以含 Nb 的 β -Nb 和 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 相为主。

(2) 利用动水循环回路在 360 °C/20MPa 的含氧(约 2.0×10^{-6})水环境中腐蚀 60 d, SZA-4 合金的腐蚀增重明显低于商用 ZIRLO 合金, 且随着时间的延长, 增重差异逐渐增加。

(3) 腐蚀 30 天时, SZA-4 合金的氧化膜厚度($1.0 \sim 1.2 \mu\text{m}$)明显低于 ZIRLO 合金($1.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$), 且含有较少的横向裂纹, 但两种合金均由外层疏松的等轴晶和内层致密的柱状晶组成, 未发生腐蚀转折。

(4) 氧化膜中的横向裂纹并非在腐蚀过程中既已真实存在, 而是应力集中程度的一种外在表现。相对 SZA-4 合金, ZIRLO 合金氧化膜不能很好地缓解或协调固有内应力, 更容易造成 ZrO_2 中的晶体缺陷而增加腐蚀性介质的迁移和扩散速率。

(5) SZA-4 和 ZIRLO 合金中的第二相均未充分氧化。SZA-4 中的 Cr 能够更好地把 Fe “束缚”在 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相中, 而 ZIRLO 合金中的 Fe 在 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 相氧化初始即扩散至氧化膜。固溶原子 Fe 和 Nb 的不同含量是造成两种 Zr 合金腐蚀增重差异的主要原因。

参 考 文 献

- [1] EDWARD H. Corrosion of zirconium-base alloys—an overview[C]//Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, Lowe Jr A L, Parry G W, Eds., American Society for Testing and Materials, 1977: 211.
- [2] 周汇东. 水冷动力堆燃料包壳材料——锆合金[M]. 北京: 原子能出版社, 1979.
ZHOU Huidong. Nuclear fuel cladding for water-cooled reactor: zirconium alloy[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1979.
- [3] COX B, KRITSKY V G, LEMAIGNAN C, et al. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants[J]. IAEA TECDOC, 1998, 996: 124.
- [4] 周邦新. 改善锆合金耐腐蚀性能的概述[J]. 金属热处理学报, 1997, 18(3): 8-15.
ZHOU Bangxin. The issues of improving corrosion resistance for zirconium alloys[J]. Trans. Met. Heat Treatment, 1997, 18(3): 8-15.
- [5] 杨忠波, 赵文金. 锆合金耐腐蚀性能及氧化特性概述[J].

- 材料导报, 2010, 24(9): 120-125.
- YANG Zhongbo, ZHAO Wenjin. Review of corrosion and oxide characterization for Zr alloys [J]. Mater. Rev., 2010, 24(9): 120-125.
- [6] MOTTA A T. Waterside corrosion in zirconium alloys [J]. JOM, 2011, 63(8): 59-63.
- [7] MOTTA A T, COUET A, COMSTOCK R J. Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding [J]. Annu. Rev. Mater. Res., 2015, 45: 311-343.
- [8] YUEH H K, KESTERSON R L, COMSTOCK R J, et al. Improved ZIRLOTM cladding performance through chemistry and process modifications[J]. J. ASTM Int., 2005, 2: 330-346.
- [9] BOSSIS P, PÊcheur D, HANIFI K. et al. Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin zircaloy-4 [J]. J. ASTM Int., 2006, 3: 32.
- [10] JEONG Y H, PARK S Y, LEE M H, et al. Out-of-pile and in-pile performance of advanced zirconium alloys (HANA) for high burn-up fuel[J]. J. Nuc. Sci. Tech., 2006, 43(9): 977-983.
- [11] ZHOU HANGXIN, YAO MEIYI. Optimization of N18 zirconium alloy for fuel cladding of water reactors[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(7): 606-613.
- [12] 刘信荣, 陈志奇, 侯忠松. 先进沸水堆(ABWR)的特性与可用性[J]. 山东电力技术, 1996, 91(5): 46-52.
- LIU Xinrong, CHEN Zhiqi, HOU Zhongsong. The feature of ABWR and its availability [J]. Shandong Electric Power, 1996, 91(5): 46-52.
- [13] 周蓝宇, 齐实, 周涛. 小型模块化反应堆发展趋势及前景[J]. 科技创新与应用, 2017, 21: 195-196.
- ZHOU Lanyu, QI Shi, ZHOU Tao. Development and perspective of small module nuclear reactor [J]. Tech. Innov. Appl., 2017, 21: 195-196.
- [14] BRADHURST D H, SHIRVINGTON P J, HEUER P M. The effect of radiation and oxygen on the aqueous oxidation of zirconium and its alloys at 290°C[J]. J. Nucl. Mater., 1973, 46: 53-76.
- [15] KUMAR M K, AGGARWAL S, BENIWAL D, et al. Localized oxidation of zirconium alloys in high temperature and pressure oxidizing environments of nuclear reactors [J]. Mater. Corros., 2014, 65(3): 244-249.
- [16] KUMAR M K, AGGARWAL S, KAIN V, et al. Effect of dissolved oxygen on oxidation and hydrogen pick up behavior: Zircaloy vs Zr-Nb alloys[J]. Nucl. Eng. Des., 2010, 240: 985-994.
- [17] COX B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys[J]. J. Nucl. Mater., 2005, 336: 331-368.
- [18] 韦天国, 林建康, 龙冲生, 等. 蒸汽中的溶解氧对锆合金腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2016, 52(2): 209-216.
- WEI Tianguo, LIN Jiankang, LONG Chongsheng, et al. Effect of dissolved oxygen in steam on the corrosion behaviors of zirconium alloys[J]. Acta Metallur. Sin., 2016, 52(2): 209-216.
- [19] SUN R R, YAO M Y, et al. The effect of dissolved oxygen on the corrosion behavior of Zr-0.85Sn-0.16Nb-0.37Fr- 0.18Cr alloy in 500°C/10.3 MPa super-heated steam[C]//Proceedings of the 2017 25th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE25-66486, 2017: 1-10.
- [20] LUNDE L. Special features of external corrosion of fuel cladding in boiling water reactors[J]. Nucl. Eng. Des., 1975; 33: 178-195.
- [21] MATSUKAWA Y, KITAYAMA S, MURAKAMI K, et al. Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr-Nb nuclear fuel cladding tubes [J]. Acta Mater., 2017, 127: 153-146.
- [22] TEJLAND P, THUVANDER M, ANDREN H O, et al. Detailed analysis of the microstructure of the metal/oxide interface region in zircaloy-2 after autoclave corrosion testing[M]. Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium. 2011: 102956.
- [23] HU J, GARNER A, NI N, et al. Identifying suboxide grains at the metal-oxide interface of a corroded Zr-1.0%Nb alloy using (S)TEM, transmission-EBSD and EELS[J]. Micron, 2015, 69: 35-42.
- [24] YARDLEY S S, MOORE K L, NI N, et al. An investigation of the oxidation behaviour of zirconium alloys using isotopic tracers and high resolution SIMS[J]. J. Nucl. Mater., 2013, 443: 443-436.
- [25] NI N, HUDSON D, WEI J, et al. How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys[J]. Acta Mater., 2012, 60: 7132-7149.
- [26] GABORY B D, DONG Y, MOTTA A T, et al. EELS and atom probe tomography study of the evolution of the metal/oxide interface during zirconium alloy oxidation[J]. J. Nucl. Mater., 2015, 462: 304-309.
- [27] DONG Y, MOTTA A T, MARQUIS E A. Atom probe tomography study of alloying element distributions in Zr alloys and their oxides[J]. J. Nucl. Mater., 2013, 442: 270-281.
- [28] ZENG Q F, ZHU L B, YUAN G H, et al. Microstructure and properties of new zirconium alloys for CAP1400 fuel assembly [C]// Proceedings of the 25th International Conference on Nuclear Engineering ICONE25-66951, 2017: 1-5.

- [29] 曾奇锋, 朱丽兵, 袁改焕, 等. CAP1400 燃料组件用新锆合金研究[J]. 核技术, 2017, 40: 030602.
ZENG Qifeng, ZHU Libing, YUAN Gaihuan, et al. Study on new zirconium alloys for CAP1400 fuel assembly [J]. Nucl. Technol., 2017, 40: 030602.
- [30] 程竹青, 杨忠波, 邱军, 等. Zr-Sn-Nb-Fe 锆合金耐腐蚀性能研究[J]. 核动力工程, 2017, 38(5): 132-137.
CHENG Zhuqing, YANG Zhongbo, QIU Jun et al. Study on corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe zirconium alloys [J]. Nucl. Power Eng., 2017, 38(5): 132-137.
- [31] FRANKEL P G, WEI J, FRANCIS E M, et al. Effect of Sn on corrosion mechanisms in advanced Zr-Cladding for pressurised water reactors[J]. International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, 2015: 404-438.
- [32] GODLEWSKI J, BOUVIER P, LUCAZEAU G, et al. Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys[J]. Twelfth Int. Symp. Zr Nuclear Ind., ASTM STP 1354 (West Conshohocken, PA: ASTM, 2000): 877-900.
- [33] PREUSS M, FRANKEL P, LOZANO-PEREZ S, et al. Studies regarding corrosion mechanisms in zirconium alloys[J]. J. ASTM Inter., 2011, 8(9): 1-23.
- [34] LY A, AMBARD A, BLAT-YRIEIX M, et al. Understanding crack formation at the metal/oxide interface during corrosion of zircaloy-4 using a simple mechanical model[J]. J. ASTM Inter., 2011, 8(9): 1-18.
- [35] PARK J Y, CHOI B K, YOO S J, et al. Corrosion and oxide properties of HANA alloys[J]. J. ASTM Inter., 2008, 5(5): 471-485.
- [36] LESURF J E, BRYANT P E C. Effect of water chemistry on the oxidation of zirconium alloys under reactor radiation[J]. Global Governance, 1968, 9(3): 301-324.
- [37] H STEHLE W K R M. External corrosion of cladding in PWRs[J]. Nucl. Eng. Des., 1975, 33: 155-168.
- [38] PROFF C, ABOLHASSANI S, LEMAIGNAN C. Oxidation behaviour of zirconium alloys and their precipitates – A mechanistic study[J]. J. Nucl. Mater., 2013, 432: 222-238.
- [39] 王荣山, 柏广海, 翁立奎, 等. 含 Nb 锆合金第二相及其与腐蚀行为关系研究进展. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(12): 3188-3191.
WANG Rongshan, BAI Guanghai, WENG Likui. et al. Research progress of SPPs and its relation with corrosion properties[J]. Rare Met. Mater. Eng., 2014, 43(12): 3188-3191.
- [40] TEJLAND P, ANDREN H O, SUNDELL G, et al. Oxidation mechanism in zircaloy-2 - The effect of SPP size distribution[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium, STP 1543, Robert Comstock and Pierre Barberis, Eds. ASTM International, West Conshohocken, PA 2014, 2014: 373-389.
- [41] 周邦新, 赵文金, 苗志, 等. 改善锆-4 合金耐腐蚀性能的研究[J]. 核科学与工程, 1995, 15(3): 242-250.
ZHOU Bangxin, ZHAO Wenjin, MIAO Zhi. An investigation on improving corrosion behavior of zircaloy-4[J]. Chinese J. Nuc. Sci. Eng. 1995, 15(3): 242-250.
- [42] 姚美意. 合金成分及热处理对锆合金腐蚀和吸氢行为影响的研究[D]. 上海: 上海大学, 2007.
YAO Meiyi. The effect of alloying composition and heat treatments on the corrosion and hydrogen uptake behaviors of zirconium alloy[D]. Shanghai: Shanghai University, 2007.
- [43] 沈月锋, 姚美意, 张欣, 等. β 相水淬对 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 899-909.
SHEN Yuefeng, YAO Meiyi, ZHANG Xin, et al. Effect of β -quenching on the corrosion resistance of Zr-4 alloy in LiOH aqueous solution[J]. Acta Metallur. Sin., 2011, 47(7): 899-909.

作者简介: 刘庆冬(通信作者), 男, 1982 年出生。主要研究方向为锆合金的腐蚀与低温钢的强韧性。

E-mail: qdliu@sjtu.edu.cn

张乐福, 男, 1967 年生, 研究员。主要研究方向为核电关键结构材料的服役性能评价。

E-mail: lfzhang@sjtu.edu.cn