

# Zr-4 合金在 300 °C 去离子水中腐蚀初期氧化膜的研究

王 楨, 周邦新, 王波阳, 姚美意, 李 强, 张金龙

(上海大学, 上海 200072)

**摘 要:** 将 Zr-4 板材制成  $\Phi 3$  mm 透射电镜薄试样, 放入高压釜在 300 °C/8 MPa 去离子水中短时腐蚀, 用光学显微镜、扫描探针显微镜和透射电子显微镜研究了氧化膜形成初期的晶体结构、与基体晶粒取向间的关系、氧化锆晶体中的缺陷和应变分布。结果表明: 光学显微镜下不同取向的金属晶粒表面上氧化膜的厚度不同, 呈现出不同的颜色; 氧化膜主要由单斜结构的柱状晶组成, 还有少量的四方和立方氧化锆, 同时还观察到一种  $a=0.88$  nm 的 bcc 结构氧化锆; 不同晶体结构的初生氧化锆与  $\alpha$ -Zr 基体之间存在一种半共格的取向关系:  $(10\bar{1}1)_{\alpha\text{-Zr}}//(\text{O}20)_{\text{m-ZrO}_2}//(\text{O}02)_{\text{t-ZrO}_2}//(\text{O}20)_{\text{c-ZrO}_2}$ , 某些晶体方向受到了 3%~7% 压缩; 氧化锆晶体中存在大量位错, 并存在不均匀的拉/压应变, 大小在 -4.8% 至 3.5% 之间。

**关键词:** Zr-4; 腐蚀; 氧化膜; 晶体结构; 晶体取向关系

**中图分类号:** TL341; TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)06-1602-06

Zr 具有较小的热中子吸收截面, 添加了合金元素的锆合金, 具有较好的耐高温高压水腐蚀、足够的高温强度和塑性而用作压水反应堆核燃料的包壳材料。为了降低核电成本, 需要提高核燃料的燃耗和延长换料周期, 这对锆合金的耐腐蚀性能提出了更高的要求<sup>[1-4]</sup>。

近年来, 人们对锆合金的腐蚀问题进行了广泛研究<sup>[5-7]</sup>, 取得较大进展。Yilmazbayhan、Preuss 和 Dong 等<sup>[8-12]</sup>对氧化膜的晶体结构、缺陷以及应变等进行了细致的研究, 观察到很多实验现象和结果, 增进了人们对锆合金腐蚀过程的认识。然而, 目前尚没有一个广泛被人们所接受的腐蚀机理来完整解释锆合金的腐蚀问题。因此迫切需要新的研究思路和方法来研究锆合金的腐蚀机理。与以往依靠腐蚀增重曲线和观察腐蚀一定时期后氧化膜显微组织不同, Zhou 等<sup>[13,14]</sup>利用 Zr-4 在透射电镜 (TEM) 中加热进行原位氧化的方法, 观察到氧化膜在基体表面形成时与基体存在明显的取向关系, 形成了一种  $a=0.66$  nm 的 bcc 结构氧化锆, 这与锆合金腐蚀较长时间后形成的氧化膜的晶体结构明显不同。由于氧化膜的生长是一个连续的过程, 因此初期形成的氧化膜的相结构组成应该与后期氧化膜中的相结构存在联系。这种联系被 Wei 等<sup>[11]</sup>的研究结果所证实, 他们观察到了初期氧化膜中的 t-ZrO<sub>2</sub> 等亚稳相与后期氧化膜演变之间的联系。Ni 和 Gong 等<sup>[15-18]</sup>的研究结果也证实了二者之间的联系, 即氧化初期形

成氧化锆的显微组织和晶体结构、与金属基体之间的取向关系、晶体中的缺陷以及应力状态等都会直接影响氧化膜生长后期显微组织的演变, 从而影响锆合金的耐腐蚀性能。因而, 研究锆合金的初期腐蚀行为以及形成的氧化膜的显微组织对了解锆合金的腐蚀机理具有非常重要的意义。

本实验将 Zr-4 合金制成 TEM 薄样品, 经过短时腐蚀后, 在样品表面生成厚度仅为几百纳米的氧化膜, 采用 TEM 观察形貌并用选区电子衍射 (SAED) 直接研究氧化膜形成初期的显微组织和晶体结构, 以及与金属晶粒取向间的关系, 拍摄氧化膜的高分辨透射电子显微 (HRTEM) 照片, 并采用几何相位分析 (GPA) 的方法研究氧化膜中的缺陷和应力状态。

## 1 实 验

实验采用国核宝钛锆业股份公司生产的商业 Zr-4 板材, 经过 580 °C/5 h 退火, 得到再结晶组织。为了能够分析氧化膜形成初期的晶体结构以及与基体金属晶粒取向的关系, 将样品先制成适合于 TEM 观察用的薄样品, 然后放入高压釜中进行腐蚀试验。先用电火花线切割将 Zr-4 板材切片, 用 10% HF+45% HNO<sub>3</sub>+45% H<sub>2</sub>O (体积分数) 的混合酸将切片进行酸蚀减薄至约 120  $\mu\text{m}$ , 冲出直径为 3 mm 的小圆片, 再用金相砂纸将小圆片磨至约 70  $\mu\text{m}$ , 用双喷电解抛光

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51171102, 51271104)

作者简介: 王 楨, 男, 1991 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56335353, E-mail: wangzshu@126.com

的方法制备 TEM 样品 (直流电压 30 V, 温度 -30 °C, 双喷电解液 95% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+5% HClO<sub>4</sub>)。选择薄区较大、表面干净、并且没有明显由于制样过程中引入大量位错的样品, 放在特别制备的悬挂容器中, 再放入去离子水作为腐蚀介质的静态高压釜中腐蚀。悬挂容器所用材料为 Zr-4 管材 (长 30 mm, 直径 9.85 mm, 厚 0.56 mm), 经过酸洗和水洗后, 将一端挤压至完全封闭, 另一端以垂直于完全封闭一端封口的方向挤压管材, 直到留下宽度约 1 mm 的缝隙, 在留有缝隙的一端钻孔, 以便将该容器悬挂在样品架上。加工好的悬挂容器再经过酸洗和水洗清洁后, 将 TEM 样品由缝隙处放入。为了既能模拟锆合金包壳在反应堆内运行时的实际温度 (压水堆一回路水入口温度 280 °C, 出口水温 320 °C) 又要防止样品薄区过度氧化, 尝试了加热到 200 °C 至 360 °C 不同温度的停釜试验, 发现 280 °C 至 300 °C 之间停釜得到的结果最好, 样品氧化程度适中, 可观察的薄区保持完整。本次实验条件定为升温到达 300 °C 立即停釜, 此时蒸汽的压力为 8 MPa。经过腐蚀的样品在停釜降温后取出, 用乙醇清洗, 然后用光学显微镜 (OM) 和扫描探针显微镜 (SPM) 观察表面形貌, 用 JEM-2010F TEM 观察显微组织。对获得的 HRTEM 照片进行快速傅里叶变换 (FFT) 和反傅里叶变换 (IFFT), 分析晶体结构和晶体中的缺陷, 应用几何相位分析 (GPA) 法分析晶体中的应变状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品氧化后的表面形貌与氧化膜的晶粒组织

样品在 300 °C 去离子水中腐蚀后用 OM 观察, 样品表面的晶粒呈现不同颜色 (图 1a), 这是因为不同取向的晶粒表面上生成的氧化膜厚度不同, 可见光透过氧化膜被反射后又产生干涉的结果。根据文献报道,

红色晶粒表面的氧化膜较厚 (约 400 nm), 而绿色和黄色晶粒表面的氧化膜较薄 (250 nm 至 350 nm)<sup>[19,20]</sup>。用 SPM 观察腐蚀后样品的表面形貌, 可以观察到氧化膜中氧化锆的亚晶大小在 5~20 nm 之间, 如图 1b 所示。轻微撞击样品会使部分腐蚀后的基体晶粒脱落, 留下氧化膜断口可供观察。图 2 是一个晶粒边沿处氧化膜的 SAED 花样和明暗场像, 该晶粒的 SAED 花样镶嵌在图 2b 明场像中。分析 SAED 花样表明, 该晶粒表面与  $\alpha$ -Zr 的 (0001) 面平行。对氧化膜 SAED 分析的结果说明, 氧化膜中晶体结构组成非常复杂, 存在单斜、四方和立方氧化锆 (下面将以 m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> 和 c-ZrO<sub>2</sub> 表示这几种不同结构的氧化锆)。

另外, 还存在未被氧化的  $\alpha$ -Zr 基体。在 SAED 花样中选择了 m-ZrO<sub>2</sub> 的 (120) 和 (002) 衍射点拍摄暗场像, 如图 2c 所示, 大部分 m-ZrO<sub>2</sub> 为柱状晶, 柱状晶中还存在尺寸更小的亚晶, 表现为衬度不均匀, 尺寸在 5~20 nm 之间的白色小点。

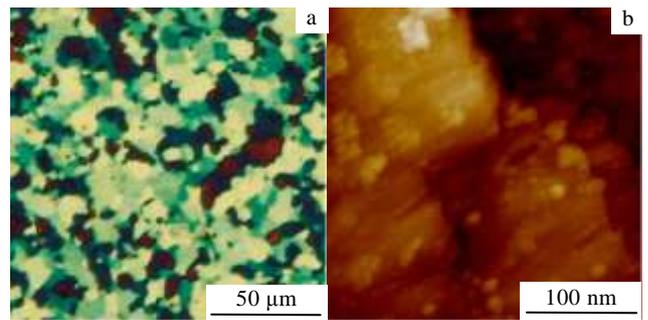


图 1 Zr-4 样品在 300 °C 去离子水中腐蚀后的表面形貌  
Fig.1 Surface morphologies of Zircaloy-4 specimen corroded in deionized water at 300 °C: (a) optical microscopy (OM) and (b) scanning probe microscopy (SPM)

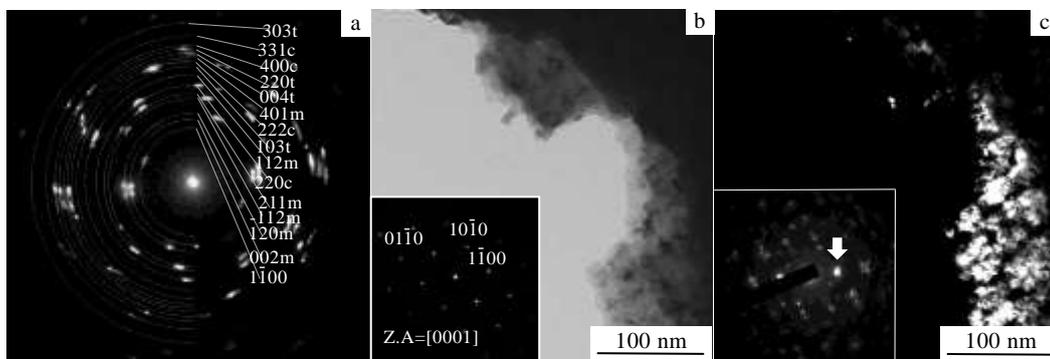


图 2 腐蚀样品断口处氧化膜的选区电子衍射花样 (SAED) 及明场像和暗场像

Fig.2 Selected area electron diffraction pattern (SAED) (a), bright field image (b), and dark field image (c) of oxide layer at the fracture surface of corroded specimen

2.2 氧化锆的晶体结构及其与金属基体的取向关系

经过腐蚀后的样品，在晶体取向不同的晶粒表面上生成的氧化膜不仅厚度存在差异，氧化膜表面粗糙度和氧化物晶体结构组成也存在较大的差别。图 3a 是 2 个取向不同的晶粒表面上形成的氧化膜形貌。晶粒 2 表面比晶粒 1 表面衬度起伏大，这是因为微小的氧化锆晶粒生成后向上凸起，造成氧化膜厚度不同，也就是粗糙度不同导致的；图 3b 是 3a 晶粒 2 中 A 区的 SAED 花样，图 3c 是 3a 晶粒 1 中 B 区的 SAED 花样；A 区 SAED 花样类似于单晶的衍射花样，通过对 SAED 花样的分析标定，表明氧化膜中存在 m-ZrO<sub>2</sub>、t-ZrO<sub>2</sub> 和 c-ZrO<sub>2</sub> 多种晶体结构，并且与基体 α-Zr 之间存在 (10 $\bar{1}$ 1)<sub>α-Zr</sub> // (020)<sub>m-ZrO<sub>2</sub></sub> // (002)<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> // (020)<sub>c-ZrO<sub>2</sub></sub> 的取向关系。α-Zr 的 (10 $\bar{1}$ 1) 晶面间距为 0.2459 nm (PDF 5-0665)，m-ZrO<sub>2</sub> 的 (020) 晶面间距为 0.2606 nm (PDF 37-1484)。由于图 3b 的 SAED 表明，α-Zr 的 (10 $\bar{1}$ 1) 晶面与 m-ZrO<sub>2</sub> 的 (020) 晶面的衍射斑点处于同一位置，因而 m-ZrO<sub>2</sub> 形成时在 (020) 晶面的法向被压缩了 5.64%。同样，t-ZrO<sub>2</sub> 的 (002) 晶面间距为 0.2635 nm (PDF 24-1164)，c-ZrO<sub>2</sub> 的 (020) 晶面间距为 0.2550 nm (PDF 27-997)。由于 α-Zr 的 (10 $\bar{1}$ 1) 晶面与 t-ZrO<sub>2</sub> 的 (002) 晶面以及 c-ZrO<sub>2</sub> 的 (020) 晶面的衍射斑点也处于同样位置，所以 t-ZrO<sub>2</sub> 的 (002) 晶面法向被压缩了 6.67%，而 c-ZrO<sub>2</sub> 的 (020) 晶面法向被压缩了 3.7%。用 TEM 薄样品在电镜中加热原位研究 α-Zr (0001) 晶面上生成 m-ZrO<sub>2</sub> 时，也观察到 m-ZrO<sub>2</sub> 的晶体点阵在不同方向分别被压缩了 5%~15%<sup>[17]</sup> 的现象。这是因为 α-Zr 氧化生成氧化锆时的 P.B. 比为 1.56，在氧化锆中产生了很大压应力导致的。晶粒 1 中 B 区的 SAED 花

样中出现了“眉状”的不连续衍射环，说明该晶粒表面生成的氧化锆晶粒取向有一定的分散度。虽然 α-Zr 晶粒的取向可以标定，但是不易确定它与氧化锆晶粒取向之间的关系，不过按多晶衍射环的方法仍然可以确定这样的氧化膜中存在 m-ZrO<sub>2</sub>、t-ZrO<sub>2</sub> 和 c-ZrO<sub>2</sub> 多种晶体结构。

2.3 氧化膜的显微组织与晶体中的缺陷

拍摄 HRTEM 照片，并用 FFT 和 IFFT 对照片进行分析，可以研究氧化膜在纳米尺度内的晶体结构变化和晶体中的缺陷。图 4 是氧化膜的 HRTEM 照片。从氧化膜晶格像形貌及晶格条纹分布的差异，可以将该照片划分为几个不同的区域，这几个区域可能是不同的晶体结构或者是同一种晶体结构不同的取向，分别用不同数字标出。用 FFT 方法分析这些区域并将标定后的 FFT 图也列在图 4 中，每张 FFT 图的右上方标出了相应区域的编号。图中 1 号区域经分析确定为 m-ZrO<sub>2</sub>，与基体存在取向关系：(1 $\bar{1}$ 1)<sub>m-ZrO<sub>2</sub></sub> // (01 $\bar{1}$ 0)<sub>α-Zr</sub>；2 号区域为还未被氧化的 α-Zr 基体，但应该已经固溶了一定的氧，其表面平行于 (0001) 晶面。该区存在十分重要，为周边几个区域中晶体结构的标定和分析提供了依据；3 号区域经分析确定为 t-ZrO<sub>2</sub>，与基体的取向关系为：(1 $\bar{1}$ 0)<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> // (10 $\bar{1}$ 0)<sub>α-Zr</sub>；分析 4 号区域的 FFT 图，观察到两组相同的斑点，虽然他们的分布方向不同，但是相互对称，为典型的孪晶点阵关系。通过标定，确定为 bcc 结构，孪晶面为 (1 $\bar{2}$ 1) 面。本研究以 b-ZrO<sub>x</sub> 表示，其中一组 b-ZrO<sub>x</sub> 的 IFFT 变换结果也给出在图 4 中。b-ZrO<sub>x</sub> 与 α-Zr 之间存在取向关系：(301)<sub>b</sub> // (10 $\bar{1}$ 0)<sub>α-Zr</sub>，[ $\bar{1}$ 13]<sub>b</sub> // [0001]<sub>α-Zr</sub>。

以 α-Zr 的 (10 $\bar{1}$ 0) 晶面间距作为参考，可以确

错误！

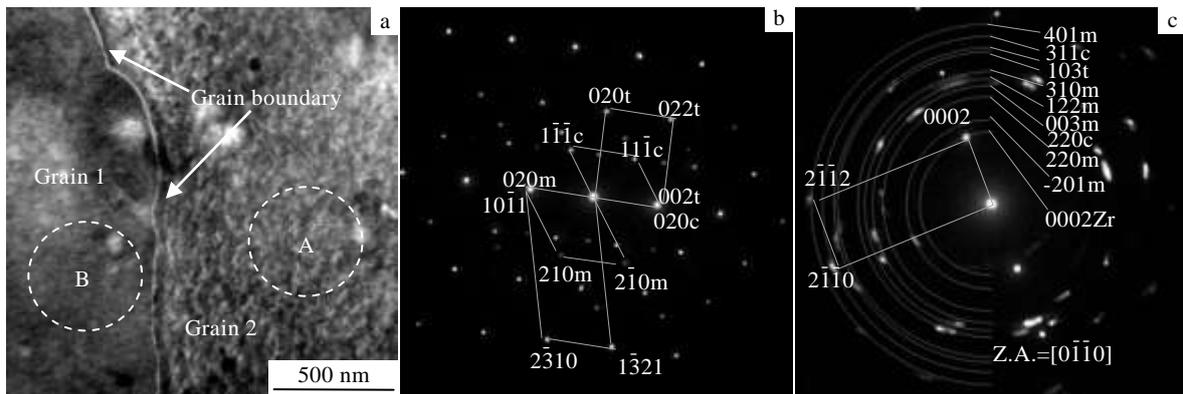


图 3 2 个晶粒上生成氧化膜后的表面形貌，晶粒 2 中 A 区域的选区电子衍射花样(SAED)(Z.A.=[5 $\bar{1}$ 39])，以及晶粒 1 中 B 区域的选区电子衍射花样(SAED)(Z.A.=[01 $\bar{1}$ 0])

Fig.3 Surface morphology of oxide layers formed on two different grains (a), selection area electron diffraction (SAED) pattern of region A in Grain 2, Z.A.=[5 $\bar{1}$ 39] (b), and selection area electron diffraction (SAED) pattern of region B in Grain 1, Z.A.=[01 $\bar{1}$ 0] (c)

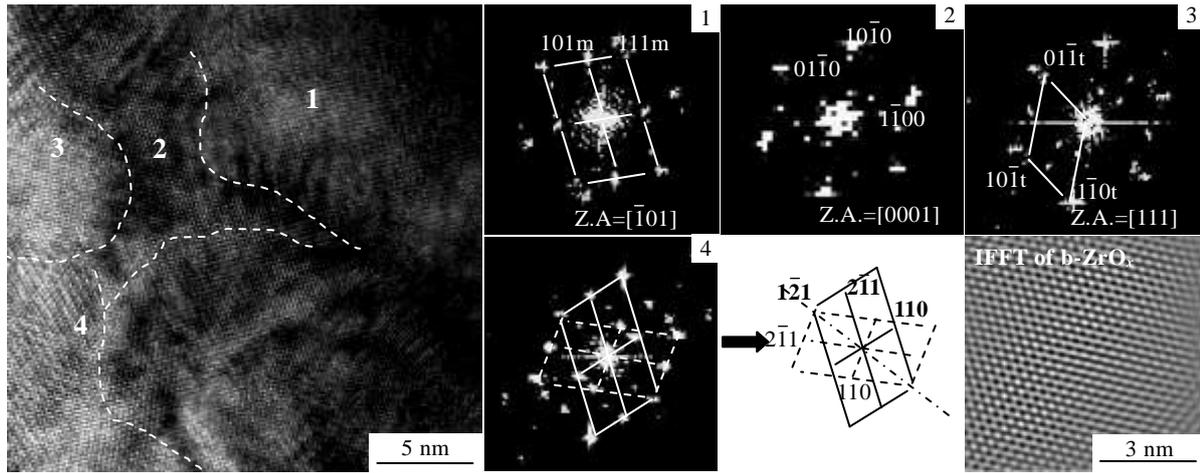


图 4 氧化膜的高分辨 TEM 像和 FFT 分析

Fig.4 High resolution TEM image of oxide layer, and FFT analysis of m-ZrO<sub>2</sub>, α-Zr substrate, t-ZrO<sub>2</sub> and b-ZrO<sub>x</sub> marked by 1, 2, 3 and 4, respectively

定这种 bcc 结构的晶格常数为  $a=0.88 \text{ nm}$ 。过去在透射电镜加热原位研究 Zr-4 样品的氧化实验时<sup>[17]</sup>, 曾观察到 bcc 结构的亚氧化锆, 晶格常数为  $a=0.66 \text{ nm}$ 。实验环境的差异造成 Zr/O 比的不同可能是引起晶格常数不同的原因。文献[13]中采用的是在真空度较高的 TEM 中原位加热, 而本实验是直接将 Zr-4 薄样品放入装有去离子水的高压釜中加热腐蚀。

从图 4 的 HRTEM 照片可以看出, 不同晶体结构或不同晶体取向的晶格像之间没有清晰的界面, 而存在过渡区, 过渡区的晶体存在明显的扭曲畸变, 这也就是 FFT 图中出现“杂散”点的原因, 也应该是应力应变稳定亚稳相后显微组织的一种特征。这种高应变区的存在也是氧化膜在继续腐蚀过程中显微组织会发生不断演化的原因。氧化膜显微组织的演化过程, 将会影响氧离子的扩散, 从而影响氧化膜的生长, 进而影响合金的耐腐蚀性能。

### 2.4 氧化膜中微区应变的分析

由于 Zr 的 P.B. 比为 1.56, 被氧化生成氧化锆时, 氧化膜中会产生较大的压应力, 而基体则受到张应力<sup>[12]</sup>。氧化膜在这种状态下生成时, 晶体中会产生大量位错、空位等缺陷, 氧化膜中的压应力, 还能稳定 t-ZrO<sub>2</sub> 和 c-ZrO<sub>2</sub> 等在室温下不稳定的氧化锆。但也有研究者<sup>[21]</sup>认为, 当氧化锆晶粒尺寸小于 30 nm 时, t-ZrO<sub>2</sub> 也能稳定存在。还有研究者通过研究 P-V 相图认为<sup>[22,23]</sup>, 较大的压应力能够使得相平衡点移动而稳定 t-ZrO<sub>2</sub>; 作者在分析氧化初期氧化膜的 SAED 花样和 HRTEM 像中都证实了 t-ZrO<sub>2</sub> 的存在 (图 2, 图 3, 图 4)。

为了了解氧化初期氧化膜中的晶体缺陷与应力应变之间的关系, 用 GPA 方法<sup>[12,24]</sup>分析了 m-ZrO<sub>2</sub> 的 HRTEM 像, 如图 5 所示。在氧化膜中选择一处具有代表性的晶格像 (图 5a) 进行 FFT 和 GPA 分析, 在 FFT 图中 (图 5b) 选取接近垂直的 (101) 和 (010) 2 个面, 得到 IFFT 图如图 5c 和图 5d, 从图中可以观察到晶体中存在许多位错, 并用箭头标出了他们的位置。

通过 GPA 方法对图 5c 和 5d 处理后得到应变分布图, 如图 6a 和 6b, 图中颜色的变化代表应变大小和方向的变化, 蓝色 (绿色) 代表压应变, 红色代表拉应变。图中用箭头相应地标出了图 5c 和 5d 中那些位错的位置。可以看出存在位错的地方, 都是应变变化最大的地方。选择图 6a 和 6b 中应变变化较大的区域, 从 A 到 B 做高斯分析, 得到应变大小的分布, 如图 6c 和 6d。与图 5c 和 5d 对比后可以看出, 位错处插入半原子面的一侧为压应变, 另一侧为拉应变。在位错的周围应变较大, 颜色也较深, 远离位错应变越小, 颜色也变淡。从图 6c 和 6d 中可以得出, (101) 面位错处最大拉应变为 3.5%, 最大压应变为 -4.8%; (010) 面位错处最大拉应变为 1.6%, 最大压应变为 -2.4%。氧化锆初生成时为了能与基体共格, 自身晶格参数受到不同程度的拉伸或压缩, 产生一定的应变。图 6 中的结果证明, 某些位错区域的应变在 -4.8% 至 3.5% 之间, 这些应变在某种程度上抵消了部分因为不完全共格产生的应变, 降低了体系自由能, 保持了晶体结构的稳定, 从而能够稳定那些原来在室温不稳定的相, 如 t-ZrO<sub>2</sub> 和 c-ZrO<sub>2</sub>。

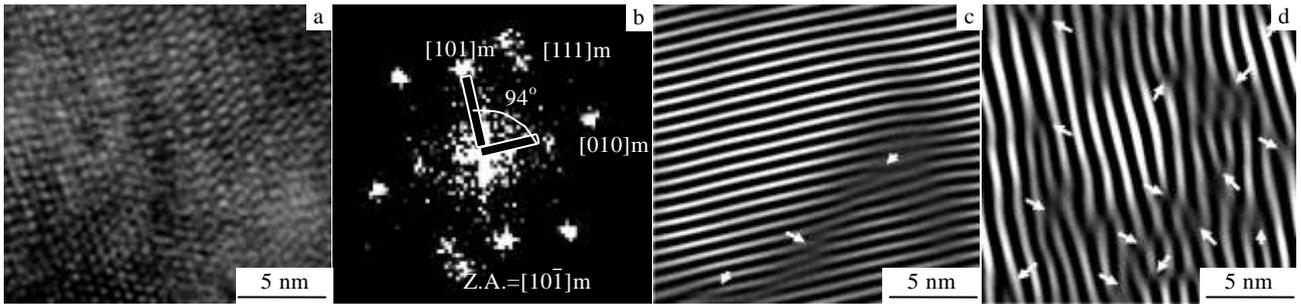


图 5 氧化膜晶体中的位错

Fig.5 Dislocations in the oxide layer: (a) HRTEM image of oxide layer, (b) FFT pattern, (c) IFFT image of (101)m, and (d) IFFT image of (010)m

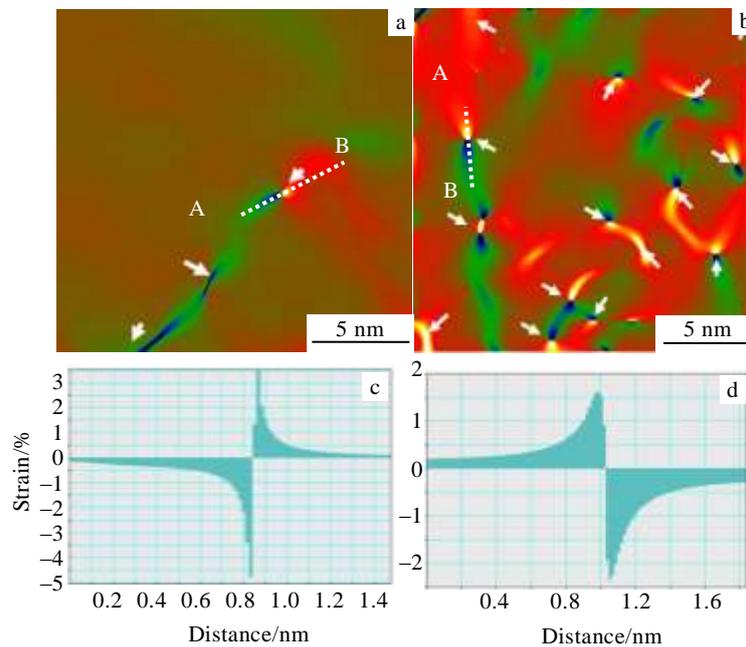


图 6 对图 5c 和图 5d 进行 GPA 处理得到的应变图

Fig.6 Strain maps of Fig.5c and 5d obtained by GPA: (a)  $\epsilon_{yy}$  strain map of (101)m, (b)  $\epsilon_{xx}$  strain map of (010)m, (c) Gauss analysis of a dislocation in (101)m at A-B position, and (d) Gauss analysis of a dislocation in (010)m at A-B position

### 3 结 论

1) 不同取向的  $\alpha$ -Zr 晶粒表面上形成的氧化膜厚度不同, 呈现不同的色彩。氧化膜中的氧化锆亚晶大小在 5~20 nm 之间, 晶粒组织以柱状晶为主, 柱状晶中还存在亚晶。

2) 氧化膜由单斜、四方和立方等不同晶体结构的氧化锆组成, 以单斜氧化锆为主, 同时还观察到  $a=0.88$  nm 的 bcc 结构的氧化锆。

3) 不同晶体结构的氧化锆之间, 以及它们与  $\alpha$ -Zr 基体之间存在半共格的取向关系, 其中一组取向关系为:  $(10\bar{1}1)_{\alpha\text{-Zr}} // (020)_{\text{m-ZrO}_2} // (002)_{\text{t-ZrO}_2} // (020)_{\text{c-ZrO}_2}$ 。

不同晶体结构的氧化锆为了能与基体形成半共格的关系, 它们在某些晶体学方向上都受到了不同程度的压缩 (3%~7%), 基体则受到约 5% 的拉伸。

4) 氧化膜的晶体中存在大量的位错和空位等缺陷, 通过高分辨晶格像和几何相位分析, 这些缺陷处的应变在 -4.8% 至 3.5% 之间。

#### 参考文献 References

[1] Billot P, Yagnik S, Ramasubramanian N *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International press, 2002: 169  
 [2] Motta A T, Yilmazbayhan A, Gomes da Silva M J *et al.* *J Nucl*

- Mater* [J], 2007, 371: 61
- [3] Nikulina V, Markelov P P, Peregud M M. *J Nucl Mater*[J], 1996, 238: 205
- [4] Mardon J P, Charquet D, Senevat J. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International Press, 2000: 505
- [5] Bossis P, Pecheur D, Thomazet J *et al.* *J ASTM Int*[J], 2006, 3: 494
- [6] Foster L S. *The Metallurgy of Zirconium*[M]. New York: McGraw Hill, 1955
- [7] Cox B, Pemsler J P. *J Nucl Mater* [J], 1968, 28: 73
- [8] Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2004, 324: 6
- [9] Preuss M, Frankel P, Lozano-Perez S *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*[C]. West Conshohocken, ASTM International Press, 2011: 649
- [10] Heuer A H, Ruhle M. *Acta Metall*[J], 1985, 33: 2101
- [11] Wei J, Frankel P, Polatidis E *et al.* *Acta Mater* [J], 2013, 61: 4200
- [12] Dong J P, Jeong Y P. *Corro Sci*[J], 2013, 69: 61
- [13] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International Press, 2011: 620
- [14] Sun Guocheng(孙国成), Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Acta Metall Sin(金属学报)*[J], 2012, 48(9): 1103
- [15] Ni N, Hudson D, Wang P *et al.* *Acta Mater*[J], 2012, 60: 7132
- [16] Gong W J, Zhang H L, Qiao Y *et al.* *Corros Sci*[J], 2013, 74: 323
- [17] Qiu Jun(邱 军), Zhao Wenjin(赵文金), Guilbert T *et al.* *Acta Metall Sin(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 1216
- [18] P éigny N, Barberis P, Lemaignan C *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2000, 280: 318
- [19] Peacock L D. *J Biophysic Biohem Cytol*[J], 1958, 4:233
- [20] Du Chenxi(杜晨曦), Peng Jianchao(彭剑超), Li Hui(李 慧) *et al.* *Acta Metall Sin(金属学报)*[J], 2011, 47(7): 887
- [21] Barberis P. *J Nucl Mater* [J], 1995, 226: 34
- [22] Arashi H, Ishigame M. *Phys Status Solidi A*[J], 1982, 71: 313
- [23] Block S, Da Jornada J A H, Piermarini G J. *J Am Ceram Soc*[J], 1985, 68(9): 497
- [24] Hÿch M J, Putaux J L, Penisson J M . *Nature*[J], 2003, 423: 270

## Oxide Layers Formed Earlier on Zircaloy-4 Alloy Corroded at 300 °C in Deionized Water

Wang Zhen, Zhou Bangxin, Wang Boyang, Yao Meiyi, Li Qiang, Zhang Jinlong  
(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Thin specimens of 3 mm in diameter for transmission electron microscopy observation were prepared using Zircaloy-4 plate. Corrosion tests of these thin specimens were conducted in an autoclave at 300 °C/8 MPa in deionized water for short time exposure. The oxide layers formed earlier on Zircaloy-4 specimens have been investigated using optical microscopy, scanning probe microscopy and electron microscopy. The results show that the different thicknesses of oxide layers formed on metal grains with different orientations present different colours. The oxide layers are mainly composed of columnar grains with m-ZrO<sub>2</sub>, but a small amount of t-ZrO<sub>2</sub> and c-ZrO<sub>2</sub> could be also detected. In addition, a kind of zirconia having bcc structure with  $a=0.88$  nm is observed. Semi-coherent orientation relationships between the  $\alpha$ -Zr matrix and the zirconia with different crystal structure are observed:  $(10\bar{1}1)_{\alpha\text{-Zr}}//((020)_{\text{m-ZrO}_2} // (002)_{\text{t-ZrO}_2} // (020)_{\text{c-ZrO}_2}$ . Therefore compressive deformation of 3%~7% occurs in different directions for different crystal structure of zirconia. A lot of dislocations appear in oxide crystals and the strain in the area around the dislocations is about -4.8% to 3.5% obtained by geometric phase analysis (GPA).

**Key words:** Zircaloy-4; corrosion; oxide layer; crystal structure; crystallographic orientation relationship

Corresponding author: Zhou Bangxin, Academician, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56335353, E-mail: zhoubx@shu.edu.cn