

# 堆内水化学环境下低中子注量辐照对 锆合金表面氧化膜化学形态的影响分析

杨 旻 王 怡 汤 嘉 李 响 眭吉学 彭曼舒 曹 骐  
(中国核动力研究设计院 成都 610213)

**摘要** 本文采用X射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱(Raman),研究了低中子注量( $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ )辐照与堆内水化学腐蚀耦合作用下,Zr-Sn-Nb合金表面氧化膜的化学形态及相结构特征。结果表明,除稳定的单斜相 $\text{ZrO}_2$ 外,在刻蚀深度分别为 $0 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 和 $0.7 \mu\text{m}$ 的氧化膜表面均检测到亚氧化物( $\text{ZrO}_x$ )及羟基(-OH)组分,表明辐照-腐蚀耦合作用使亚氧化物的分布范围显著拓宽。拉曼光谱进一步证实,辐照引入了高浓度的氧空位及 $\text{Zr}^{3+}$ 。上述发现表明,低中子注量辐照与水化学腐蚀的耦合作用对锆合金氧化膜的微观缺陷结构具有显著影响,为理解锆合金在堆内服役初期的氧化膜演化机制奠定了基础。

**关键词** 锆合金,堆内辐照-腐蚀耦合,氧化膜,化学形态

中图分类号 TL341

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0027

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0027

引用该文:

杨旻,王怡,汤嘉,等.堆内水化学环境下低中子注量辐照对锆合金表面氧化膜化学形态的影响分析[J].辐射研究与辐射工艺学报,XXXX,XX(X):XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0027.

YANG Yang, WANG Yi, TANG Jia, *et al.* Analysis of the influence of low neutron fluence irradiation on chemical morphology of oxide film on zirconium alloy under in-pile water chemistry environment[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0027.



## Analysis of the influence of low neutron fluence irradiation on chemical morphology of oxide film on zirconium alloy under in-pile water chemistry environment

YANG Yang WANG Yi TANG Jia LI Xiang SUI Jixue PENG Manshu CAO Qi  
(Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

**ABSTRACT** This study employs X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy to investigate the chemical morphology and phase structure of the oxide film formed on a Zr-Sn-Nb alloy surface under the coupled effect of low neutron fluence ( $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) irradiation and in-reactor water chemistry corrosion. The results show that, in addition to the stable monoclinic  $\text{ZrO}_2$ , suboxides ( $\text{ZrO}_x$ ) and hydroxyl groups (-OH) are

基金资助: 四川省科技计划项目 (2023JDRC0079)

第一作者: 杨旻,女,1991年9月,2019年于厦门大学能源学院能源化工专业获工学硕士学位

通信作者: 曹骐,研究员, E-mail: CQ909@npc.ac.cn

收稿日期: 初稿 2026-02-21; 修回 2026-04-10

Supported by Sichuan Provincial Science and Technology Plan Project (2023JDRC0079)

First author: YANG Yang (female) was born in September 1991, obtained a master's degree in engineering from the School of Energy, Xiamen University, specializing in energy chemical engineering in 2019

Corresponding author: CAO Qi, researcher, E-mail: CQ909@npc.ac.cn

Received 21 February 2026; accepted 10 April 2026

detected on the oxide film surface at etching depths of 0  $\mu\text{m}$  (surface), 0.2  $\mu\text{m}$ , and 0.7  $\mu\text{m}$ , indicating that the irradiation-corrosion coupling effect significantly broadens the spatial distribution range of suboxides. Raman spectroscopy further confirms the irradiation-induced introduction of high concentrations of oxygen vacancies and  $\text{Zr}^{3+}$ . These findings demonstrate that the coupled effect of low neutron fluence irradiation and water chemistry corrosion significantly modulates the microstructural defect characteristics of the zirconium alloy oxide film, providing important experimental evidence for understanding the evolution mechanism of the oxide film during the initial in-reactor service period of zirconium alloys.

**KEYWORDS** Zirconium alloy, In-reactor irradiation-corrosion coupling, Oxide film, Chemical morphology

**CLC** TL341

锆合金因其极低的中子吸收截面特性、优秀的机械加工性以及高温高压水化学环境下良好的抗腐蚀性而被广泛应用于核反应堆燃料包壳材料<sup>[1]</sup>。服役期间的锆合金核燃料包壳一侧长期处于严苛的水化学环境中，另一侧则持续经受各种裂变产物、中子、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 等高能粒子的辐照，两者相互作用，协同影响着锆合金材料的微观结构与宏观性能<sup>[2]</sup>，从而影响包壳材料的腐蚀速率，进而影响核燃料元件的服役寿命。因此研究堆内辐照-水化学腐蚀耦合作用下的锆合金材料腐蚀行为，对保障反应堆的安全运行具有重要意义。

尽管近年来已有大量相关研究，但辐照对锆合金腐蚀行为的影响仍存在争议。部分研究表明<sup>[3]</sup>，与堆外高压釜实验相比，在反应堆实验中的锆合金由于快中子引起的辐射损伤的累积，腐蚀性能明显更差。在Wang等<sup>[4]</sup>的研究中，经过同步辐照-腐蚀实验的样品的腐蚀速度均有所加快。然而，也有研究观察到辐照抑制腐蚀的现象，如质子辐照降低了N36合金的腐蚀速率，且随着吸收剂量的增加，这种抑制效果变得更加明显<sup>[5]</sup>。这可能是由于缺陷的产生、氧化锆中Sn/Nb的掺杂以及辐照诱导硬化使得四方相氧化锆( $t\text{-ZrO}_2$ )相稳定性有所提高。另外席金涛等<sup>[6]</sup>采用 $\text{Ar}^+$ 辐照Zr-4合金至5 dpa，发现辐照样品在腐蚀初期的氧化膜厚度小于未辐照样品的，表明辐照可暂时增强耐腐蚀性；但辐照损伤区完全氧化后，氧化膜厚度反超未辐照样品的，说明辐照会加速后期腐蚀。这一研究揭示了辐照对腐蚀不同阶段有着差异化影响。值得注意的是，现有的研究多聚焦于长腐蚀周期，高注量辐照下的材料行为，对腐蚀初期，低注量辐照阶段对材料的影响关注不足。近期西安交通大学韩卫忠教授团队<sup>[7]</sup>在较为“温和”的辐照实验中的纯锆中发现了辐照初期纳米尺度的三角形空位型缺陷，并提出该缺陷是基面空位型

位错环的前驱体。该研究证实，低注量辐照有助于揭示高注量条件下难以捕捉的微观机制，对理解辐照行为的‘孕育期’具有关键意义。另一个值得注意的问题是，现有的研究多采用离子辐照（模拟中子辐照损伤）与单独腐蚀相结合的两步法<sup>[8]</sup>，即先对样品进行离子辐照（模拟中子辐照损伤），再进行高压釜腐蚀实验。该方法虽然便于分离辐照与腐蚀的各自贡献，但无法反映堆内真实工况下辐照与腐蚀同步发生、相互耦合的复杂过程。特别是辐照对水化学环境的影响（如冷却水辐解产生活性自由基）及其对氧化膜形成的协同作用。

本研究以在堆内高温高压冷却水环境中辐照一个周期的锆合金样品（累积中子注量 $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ）为研究对象，原因如下：（1）该中子注量处于辐照初期阶段，可避免长周期腐蚀，高中子注量辐照下缺陷交互作用对机制辨析的复杂干扰；（2）该中子注量对应压水堆燃料组件的首次循环周期，且辐照与腐蚀同步发生，真实反映了核燃料包壳在堆内的实际工况，具有一定的工程代表性。随后采用腐蚀增重测试、X射线光电子能谱（XPS）和拉曼光谱（Raman）相结合的方法，系统表征低中子注量辐照-水化学腐蚀耦合作用下表面氧化膜的化学状态与相结构特征。通过与辐照前样品的对比，揭示低中子注量辐照-水化学腐蚀耦合作用对氧化膜特性的影响规律，以期为理解锆合金在堆内服役初期的腐蚀行为提供实验依据，并为高中子注量辐照-长周期水化学腐蚀研究奠定基础。

## 1 材料及方法

### 1.1 实验材料

本研究中实验材料为Zr-Sn-Nb合金（其中Zr

原子质量占比 97.95%~98.65%)。采用线切割方式从板材上获取尺寸为 30 mm×20 mm×2.1 mm 的实验样品，每个样品上有两个  $\Phi 4$  mm 的孔 (图 1)，样品在实验前按照国家标准<sup>[9]</sup>附录 A 中操作步骤对样品进行酸洗预处理，将样品浸入(3±1)%氢氟酸，(39±5)%硝酸，其余为去离子水的酸洗液中进行酸洗 (频率为 60 次/min)，以除去加工过程中表面形成的氧化物。酸洗完成后用流动的去离子水冲洗 10 min，随后浸入乙醇，采用风干的方式进行干燥后存于干燥皿备用。

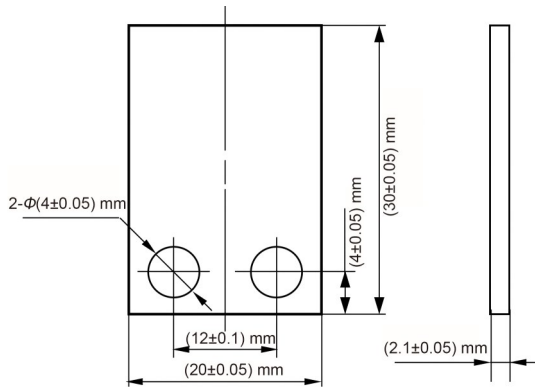


图 1 样品示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the sample

## 1.2 实验条件

本研究使用堆内腐蚀实验回路进行辐照腐蚀实验，样品在(350±10) °C (回路压力根据温度进行调控，保持实验水处于亚临界水状态，(18.0±1.0) MPa)，模拟压水堆一回路冷却剂 (B-Li 溶液， $\text{pH}_{300\text{ }^\circ\text{C}}\approx 7.2$ ) 的实验水中进行辐照，累积辐照中子注量为  $4.8\times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  ( $E>1 \text{ MeV}$ )，累积辐照中子注量采用与样品同步入堆辐照的活化法中子探测器 (Fe、Ti、Cu 金属箔片) 进行测量。

## 1.3 表征方法

### 1.3.1 腐蚀增重

辐照前后样品进行清洁与干燥后，采用精度为 0.1 mg 的电子天平 (METTLER TOLEDO, XSR204) 进行质量称重，并根据下式计算腐蚀增重，氧化膜厚度按照  $\text{PBR}=1.56$  倍体积膨胀进行换算<sup>[1]</sup>，见式 (1)。

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{A} \quad (1)$$

式中： $\Delta m$  为单位面积增重， $\text{mg}/\text{dm}^2$ ； $m_1$  为试样腐蚀前的质量， $\text{mg}$ ； $m_2$  为试样腐蚀后的质量， $\text{mg}$ ； $A$  为试样总表面积， $\text{dm}^2$ 。

### 1.3.2 XPS 测试

采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Fisher Scientific, Nexsa)，对辐照前后样品不同深度表面进行化学形态的表征，XPS 配  $\text{AlK}\alpha$  单色光源，使用 284.8 eV 的  $\text{C}1s$  峰做峰位校正。在 1 000 eV 下使用 Ar 单离子、高电流模式进行溅射刻蚀，溅射面积为 2 mm，溅射速率根据设备经验计算约为 0.33 nm/s (vs. Zr)，0.12 nm/s (vs.  $\text{ZrO}_2$ )。

### 1.3.3 Raman 测试

采用配备光学显微镜 (400×) 的拉曼光谱仪 (HORIBA Odyssey)，以波长 532 nm 对辐照前后样品表面氧化膜进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化膜微观形貌及腐蚀增重

图 2 展示了 Zr-Sn-Nb 合金辐照前后的表面光学显微镜照片。辐照前样品表面整体平整，均匀连续，未发现明显裂纹及变形和破损。辐照后样品整体呈黑色亚光状，表面被黑色氧化膜覆盖，氧化膜存在破损，破损处所露出的底层表面仍为致密黑色层。本研究中辐照样品的腐蚀增重约为  $14.5 \text{ mg}/\text{dm}^2$  (氧化膜厚度约 1  $\mu\text{m}$ ，处于腐蚀转折前期)。文献<sup>[10]</sup>报道，在堆外高压釜试验中 (360 °C，18.6 MPa， $\text{pH}_{300\text{ }^\circ\text{C}}\approx 7.0$ )，腐蚀相同时长的 Zr-Sn-Nb 合金增重约  $25 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 。两者水化学条件高度接近 (本研究整体温度波动误差为堆内实验特性，且随着温度的波动， $\text{pH}_{300\text{ }^\circ\text{C}}$  也随之波动)，但堆内辐照样品的增重显著低于堆外样品。这一现象初看似乎与 ‘辐照加速腐蚀’ 的常见认识相悖。然而，考虑到锆合金在 300 °C~400 °C 范围内的腐蚀速率服从 Arrhenius 关系，对温度高度敏感<sup>[11]</sup>，在该温度区间内即使短时间的温差也可能导致腐蚀增重变化 30%~50%。本研究的堆内试验存在  $\pm 10$  °C 的温度波动 (堆内试验特性所致)，而堆外试验温度恒定在 360 °C。因此，我们推断，观察到的腐蚀增重差异主要来源于试验温度的差异，而非辐照效应的直接体现。辐照对初期宏观腐蚀的潜在影响可能被温度效应所掩盖。

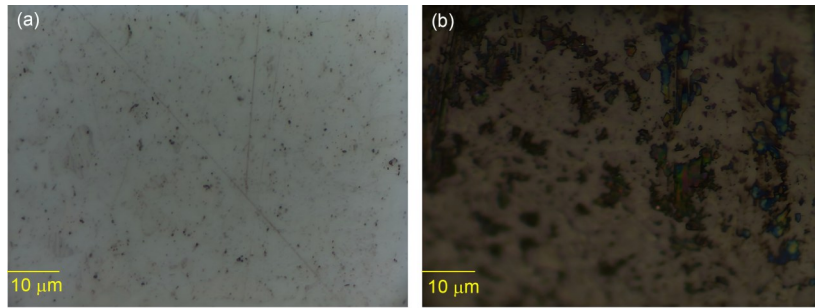


图2 样品表面光学显微镜图(400×):(a)辐照前;(b)辐照后  
Fig.2 Optical microscopy images (400×) of the sample surface: (a) before irradiation; (b) after irradiation

## 2.2 氧化膜化学形态分析

从辐照前后样品XPS全谱(图3)可以看出,在氧化膜的不同深度表面可检测到的元素均为Zr、O,未发现其他杂质元素,这表明本研究中在堆内水化学环境下形成的腐蚀氧化膜化学均匀性高,无明显的元素选择性氧化,即锆合金中的合金成分(如Sn、Nb等)可能固溶在氧化锆晶格中,或未形成可检测到的第二相氧化物,且氧化膜致密性高,未形成裂纹或通道让外界介质(如冷却剂中的B、Li等)渗入。辐照前样品不同深度表面Zr、O相对原子百分比见图4。尽管酸洗后的锆合金初始表面整体呈镜面状,但由于极易氧化,且样品在传递过程中仍与空气介质接触,因此初始表面由致密空气形成的ZrO<sub>2</sub>和吸附的碳氢化合物(C=O)/水蒸气(-OH)组成。持续刻蚀后Zr/O比稳定在29%(原子百分比,O在α-Zr中的最大固溶度),这时O以间隙原子形式存在。中间区域则由非化学计量的亚氧化物(ZrO<sub>x</sub>(x<2))组成,亚氧化物无法稳定存在,且Zr/O比处于向稳态动态变化的过程。继续采用Ar<sup>+</sup>刻蚀最终O稳定在10%(原子百分比),这并非真实成分,而是Ar<sup>+</sup>刻蚀移除O的速率与从更深层扩散到表面的氧通量达到

了动态平衡。值得注意的是,刻蚀深度达到0.5 μm后O含量才稳定在29%(原子百分比)的α-Zr固溶度极限,这并不代表亚氧化物或过渡区的实际厚度。这一表观深度主要是由Ar<sup>+</sup>刻蚀过程中的‘择优溅射’和‘原子混合’效应共同导致的伪像。高能离子轰击会加剧界面处的原子混合,使原本尖锐的O/M界面在成分深度剖面上被‘涂抹’成数百纳米的渐变层,从而使测试出的过渡区远厚于其真实值(通常仅为几至几十纳米)。

辐照后样品刻蚀不同深度(0 μm、0.2 μm、0.7 μm)后表面Zr、O相对原子百分比约为1:2.33(表1),略高于稳定的ZrO<sub>2</sub>的1:2比例,结合图5及图6可知Zr、O价态组成稳定,处于(182.5±0.2) eV位置的Zr3d5峰是ZrO<sub>2</sub>中ZrO<sup>4+</sup>的典型结合能,约占24%,而位于(181.5±0.2) eV位置的Zr3d5峰则可能是锆亚氧化物ZrO<sub>x</sub>(x<2)中的低价锆(Zr<sup>2+</sup>、Zr<sup>3+</sup>等),其稳定在约7%,针对这一现象的分析在后续给出。位于(530.5±0.2) eV位置的O1s是晶格氧(O<sup>2-</sup>)的特征峰,约占58%,对应锆氧化物中的氧,而位于(533.5±0.2) eV位置的O1s可能属于羟基(-OH)、吸附水(H<sub>2</sub>O)或非晶态氢氧化锆(Zr(OH)<sub>4</sub>)<sup>[12]</sup>,约占10%。

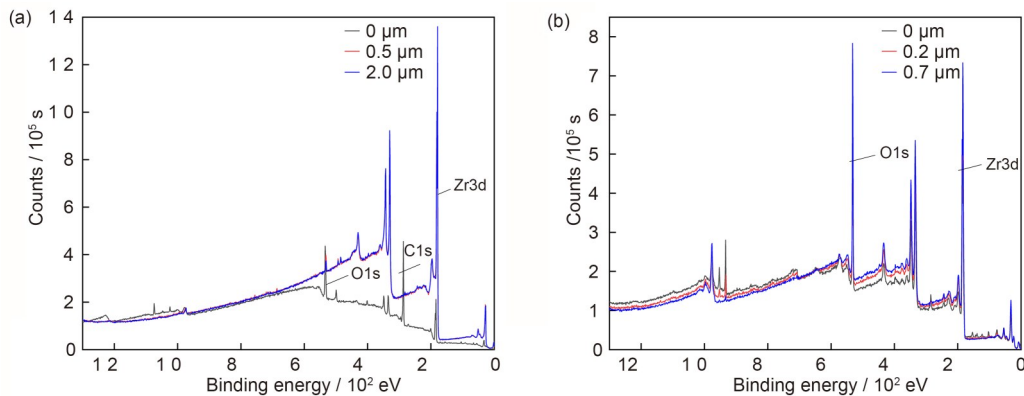


图3 辐照前后样品不同深度表面XPS全谱图:(a)辐照前;(b)辐照后  
Fig.3 XPS spectra of sample surface at different depths: (a) before irradiation; (b) after irradiation

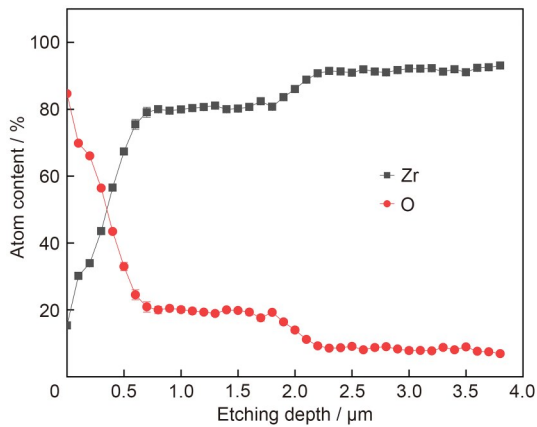


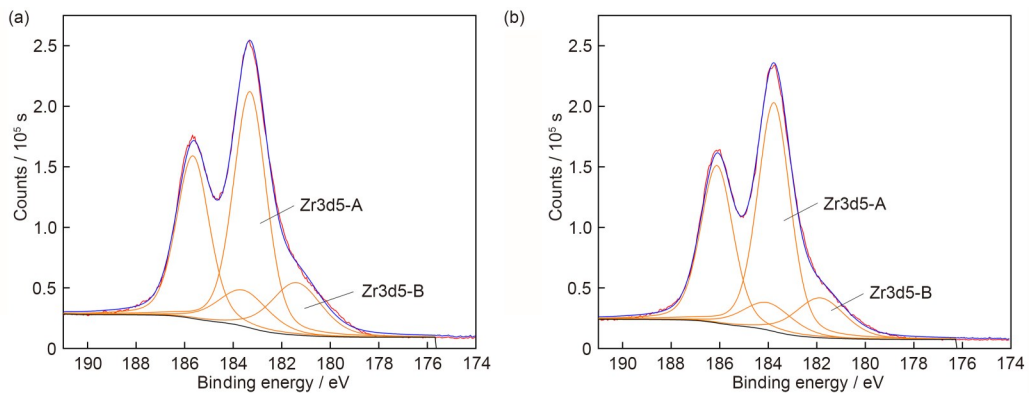
图4 辐照前样品不同深度表面Zr、O元素原子百分比  
Fig.4 The ratio of Zr、O elemental atomic percent at different depths of the sample surface before irradiation

辐照-腐蚀样品刻蚀不同深度 (0 μm、0.2 μm、0.7 μm) 后的表面始终存在亚氧化物这一现象可以结合相关研究进行分析<sup>[13]</sup>, 表明锆在氧化过程中普遍存在非化学计量比氧化物 (ZrO<sub>2-x</sub>) 或亚氧化物 (Zr<sup>2+</sup>/Zr<sup>3+</sup>) 中间态, Hartmann 等<sup>[14]</sup> 在近期研究中则发现即使是在较厚的氧化膜中, 亚氧化物 (Zr<sup>2+</sup>/Zr<sup>3+</sup>) 仍然存在。这意味着, 在某些特殊条件下, 亚氧化物是可以在锆氧化膜较大厚度范围内分布的, 而非仅局限于 O/M 界面。在本研究中, 这一现象可能与中子辐照引入的点缺陷 (空位、

间隙原子)<sup>[15]</sup> 及高温高压水环境中的羟基 (OH<sup>-</sup>) 通过“电荷补偿”及“晶格稳定化”共同作用, 导致的亚氧化物稳定化有关。中子辐照在氧化锆晶格中产生的氧空位降低了局部氧浓度<sup>[16]</sup>, 这使得 Zr<sup>4+</sup> 被还原为 Zr<sup>3+</sup> 或 Zr<sup>2+</sup> 在热力学上具有可能性。除此之外, 辐照产生的点缺陷 (空位、间隙原子) 聚集形成的位错环产生的应力场作为金属离子的扩散障碍<sup>[17]</sup>, 也可能使氧化界面的推进困难, 这些缺陷也会在亚氧化物晶格中形成障碍<sup>[18]</sup>, 从而提高相变能垒, 使得亚氧化物即使处于较高的化学势下, 也难以转变为 ZrO<sub>2</sub>。高温高压水环境提供了高活性 (水的辐解作用对羟基也有增强作用) 的带负电的羟基, 其倾向于被吸引并填充至带有效正电荷的氧空位 (V<sup>2+</sup><sub>o</sub>) 附近, 这一电荷补偿的过程, 可能抑制了氧空位被中性氧原子重新填充, 从而“冻结”了低价态锆。羟基还可能占据氧化膜中的晶界或空隙, 形成稳定的氢键网络, 这不仅使得出现了 533.5 eV 的 O1s 峰 (-OH), 还能阻碍氧离子进一步扩张, 减缓了亚氧化物的氧化消耗。然而, 受限于针对高放射性样品的分析技术及现有文献的空白, 亚氧化物在氧化膜中的具体空间分布 (是连续层还是离散分布) 机制及其与辐照缺陷的关联, 仍需进一步研究。

表1 辐照后样品不同深度表面Zr、O组成(原子百分比)  
Table 1 Composition of Zr、O (atomic percent) on the surface of samples at different depths after irradiation

刻蚀深度 / μm Profile depth	结合能 / eV Binding energy	Zr / %		O / %	
		Zr3d5-A	Zr3d5-B	O1s	O1s-A
0		182.5±0.2	181.5±0.2	530.5±0.2	533.5±0.2
0.2		23.6±1.0	6.1±1.5	58.1±4.0	12.2±4.0
0.7		24.0±0.5	7.3±0.5	59.0±3.0	9.7±3.0
		24.5±1.0	7.6±0.5	57.6±1.0	10.3±1.0



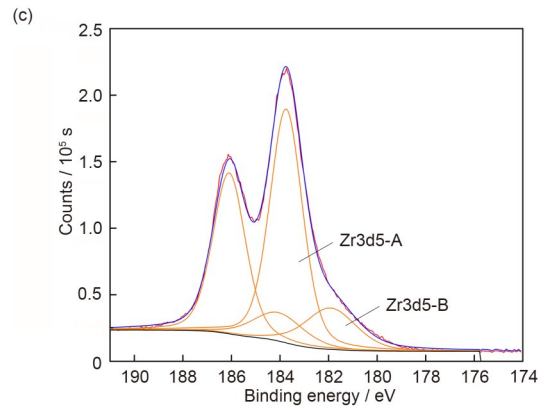


图5 辐照后样品不同深度表面Zr元素价态:(a)0 μm (surface); (b)0.2 μm; (c)0.7 μm  
**Fig.5** Surface Zr valence states of samples at different depths after irradiation: (a) 0 μm (surface); (b) 0.2 μm; (c) 0.7 μm

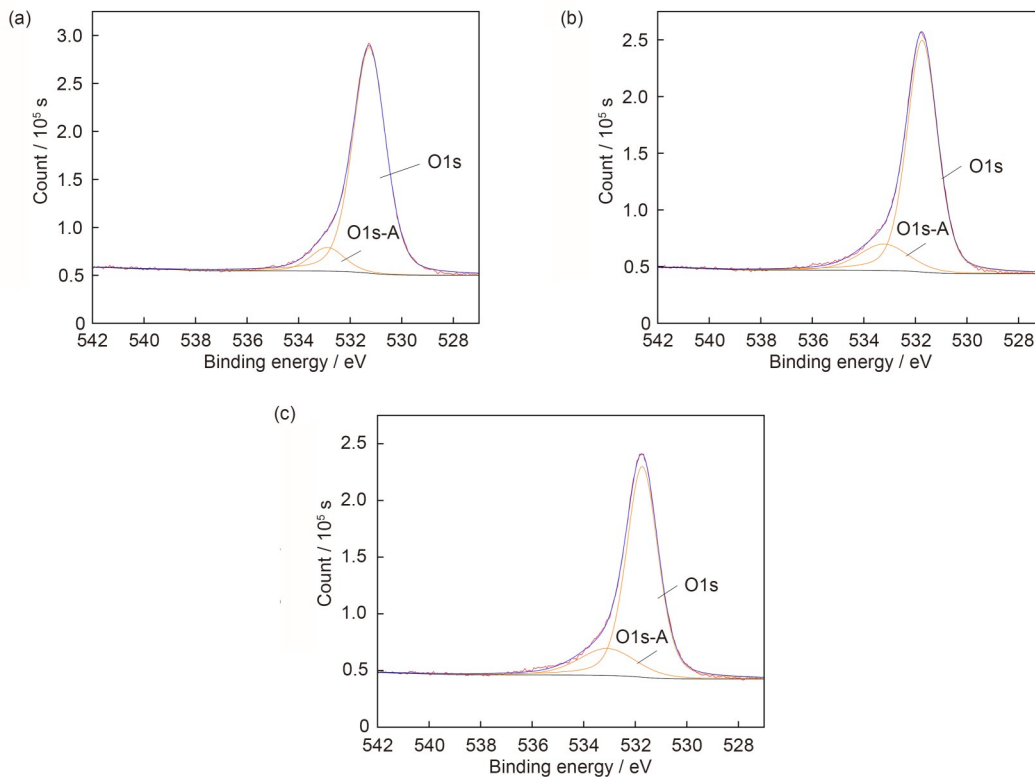


图6 辐照后样品不同深度表面O元素价态:(a)0 μm (surface); (b)0.2 μm; (c)0.7 μm  
**Fig.6** Surface O valence states of samples at different depths after irradiation: (a) 0 μm (surface); (b) 0.2 μm; (c) 0.7 μm

### 2.3 氧化膜相结构分析

辐照-腐蚀前样品(图7)表面拉曼光谱显示在 $178\text{ cm}^{-1}$ 、 $189\text{ cm}^{-1}$ 、 $331\text{ cm}^{-1}$ 、 $470\text{ cm}^{-1}$ 、 $640\text{ cm}^{-1}$ 处存在明显谱峰,峰强最大约100 (a.u.),在 $270\text{ cm}^{-1}$ 、 $380\text{ cm}^{-1}$ 处存在两个弱峰, $380\text{ cm}^{-1}$ 处峰几乎不显示。辐照后位于 $178\text{ cm}^{-1}$ 、 $189\text{ cm}^{-1}$ 、 $331\text{ cm}^{-1}$ 、 $380\text{ cm}^{-1}$ 、 $470\text{ cm}^{-1}$ 、 $640\text{ cm}^{-1}$ 的峰明显增强变宽(约350 a.u.), $270\text{ cm}^{-1}$ 的峰强增大约6倍, $640\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强增大约4倍,另外辐照后在 $712\text{ cm}^{-1}$ 位置多出一个明显的强宽峰。

$178\text{ cm}^{-1}$ 、 $189\text{ cm}^{-1}$  ( $331\text{ cm}^{-1}$ 、 $380\text{ cm}^{-1}$ 、 $470\text{ cm}^{-1}$ )为单斜二氧化锆( $m\text{-ZrO}_2$ )的典型特征峰<sup>[19]</sup>,表明辐照-腐蚀前锆合金样品表面在空气中自然存在一层氧化膜,辐照-腐蚀后锆合金样品表面形成的氧化膜以 $m\text{-ZrO}_2$ 为主。代表晶格缺陷的位于 $270\text{ cm}^{-1}$ 处的峰<sup>[20]</sup>,在样品辐照-腐蚀后宽度及强度显著增大,这代表辐照在氧化膜中引入了极高浓度的氧空位(这是辐照损伤在氧化物中典型的缺陷类型),并可能伴随亚氧化物( $\text{Zr}^{3+}$ )的大量生成(氧空位带有有效正电荷,为了电中性,

临近的  $Zr^{4+}$  会被还原为  $Zr^{3+}$ ，这与图 5 中检测结果吻合)。640  $cm^{-1}$  接近四方相二氧化锆 ( $t-ZrO_2$ ) 的强峰位，但  $m-ZrO_2$  在该区域亦有贡献，根据辐照前后拉曼谱峰位未发生系统性偏移，且未见四方相二氧化锆特征峰 (147  $cm^{-1}$  及 260  $cm^{-1}$ ) 判断未发生  $m-ZrO_2$  向  $t-ZrO_2$  的转变，因此 640  $cm^{-1}$  的增强应归因于缺陷增强，即辐照引入的高浓度氧空位及  $Zr^{3+}$  导致的极化率增大，而非相变。辐照-腐蚀后在 712  $cm^{-1}$  处出现的宽峰，该峰无法归属于单斜或四方二氧化锆，报道水辐解产生大量的活性氧化物种，这些物种与氧化膜表面的氧空位或  $Zr^{3+}$  反应，形成过 Zr-过氧结构 ( $Zr-O-O-$ ) 或桥接过氧结构 ( $Zr-O-O-Zr$ )<sup>[21]</sup>，该类过氧化物种的 O-O 伸缩振动特征峰恰在 700~750  $cm^{-1}$ ，因此 712  $cm^{-1}$  宽峰被认为是辐照诱导过氧化物种的拉曼特征。

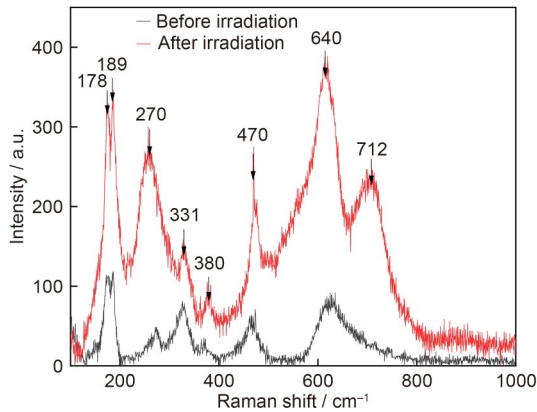


图 7 辐照前后样品表面拉曼谱图(彩色见网络版)

Fig.7 Raman spectra of the sample surface before and after irradiation (color online)

### 3 结论

本研究通过腐蚀增重测试、XPS 及 Raman 光谱分析，探究了低中子注量 ( $4.8 \times 10^{18} cm^{-2}$ ) 辐照与堆内水化学腐蚀耦合作用对 Zr-Sn-Nb 合金氧化膜特性的影响。(1) 低中子注量 ( $4.8 \times 10^{18} cm^{-2}$ ) 辐照-水化学腐蚀耦合作用下，Zr-Sn-Nb 合金的腐蚀增重为 14.5  $mg/dm^2$ 。与堆外高压釜结果 (25  $mg/dm^2$ ) 的差异主要归因于实验温度的差异 (Arrhenius 关系主导)，而非辐照效应的直接体现。辐照对初期宏观腐蚀速率的影响在本实验条件下未占据主导地位。(2) 辐照-腐蚀耦合作用促进了亚氧化物在锆合金氧化膜中的分布及存在：XPS 能谱分析显示，在辐照后样品刻蚀不同深度 (0  $\mu m$ 、0.2  $\mu m$ 、0.7  $\mu m$ ) 后的表面，均有亚氧化物 (~7%) 及羟基组分 (~10%) 存在，这一现象

佐证了“中子辐照引入的点缺陷及高温高压水环境中的羟基通过“电荷补偿”及“晶格稳定化”共同作用稳定亚氧化物”的假设。(3) 辐照在氧化膜中引入了高浓度氧空位 (可能伴随亚氧化物 ( $Zr^{3+}$ ) 的大量生成) 及过氧化物种：Raman 光谱分析显示，辐照后代表氧空位型晶格缺陷的 270  $cm^{-1}$  峰以及 640  $cm^{-1}$  显著增强，并在 712  $cm^{-1}$  处出现辐照诱导过氧化物种的特征峰，这表明辐照后氧化膜微观缺陷结构有所改变，形成了以单斜相  $ZrO_2$  为主的，伴生高浓度晶格缺陷及亚氧化物 ( $Zr^{3+}$ ) 的氧化膜。

本研究受限于高放射性样品的分析技术，尚未明确氧化物在氧化膜中的具体空间分布及其与辐照缺陷的关联机制。后续工作将结合透射电镜显微镜及更精细的深度剖面分析探究辐照-腐蚀耦合作用下亚氧化物的稳定化动力学机制。

**作者贡献声明** 杨旻负责材料的制备及表征、数据处理与分析及论文的撰写；王怡参与材料表征工作；汤嘉参与材料表征工作；李响参与材料表征的技术指导；眭吉学参与材料表征工作；彭曼舒参与材料表征的技术指导；曹骥负责研究思路设计、实验方案制定及论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

### 参考文献

- 张浩. 锆合金在 360  $^{\circ}C/20 MPa$  溶氧水中的腐蚀行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.  
ZHANG Hao. The Corrosion Behavior of Zirconium Alloys in Oxygenated Water at 360  $^{\circ}C/20 MPa$ [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- Okonkwo B O, Li Z M, Li L, *et al.* Research progress on zirconium alloys: applications, development trend, and degradation mechanism in nuclear environment[J]. Corrosion Reviews, 2025, **43**(6): 609-628. DOI: 10.1515/corrrev-2024-0075.
- Mayweg D, Eriksson J, Sattari M, *et al.* Corrosion of zirconium fuel cladding inside a boiling water reactor: a post-irradiation study by atom probe tomography[J]. Acta Materialia, 2025, **292**: 121020. DOI: 10.1016/j.actamat.2025.121020.
- Wang P, Kammenzind B, Smith R, *et al.* Discerning the effect of various irradiation modes on the corrosion of Zircaloy-4[J]. Journal of Nuclear Materials, 2025, **604**: 155505. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2024.155505.

- 5 Chen T X, Liao J J, Qiu S Y. The effect of proton irradiation on *in-situ* corrosion behavior of Zr-Sn-Nb zirconium alloy under simulated PWR water condition[J]. Journal of Nuclear Materials, 2025, **610**: 155802. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2025.155802.
- 6 席金涛, 辛勇, 周明扬, 等. Ar<sup>+</sup>辐照对 Zr-4 合金显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2025, **54**(7): 1741-1754.  
XI Jintao, XIN Yong, ZHOU Mingyang, *et al.* Effect of Ar<sup>+</sup> irradiation on the microstructure and corrosion resistance of Zr-4 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2025, **54**(7): 1741-1754.
- 7 Liu S M, Beyerlein I J, Han W Z. Two-dimensional vacancy platelets as precursors for basal dislocation loops in hexagonal zirconium[J]. Nature Communications, 2020, **11**: 5766. DOI: 10.1038/s41467-020-19629-5.
- 8 Zhang B B, Jiang H X, Chai L Q, *et al.* Assessment of microstructure, mechanical and tribological properties of Zr-4 alloy after pre-oxidation and ion irradiation[J]. Applied Surface Science, 2023, **610**: 155444. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155444.
- 9 全国钢标准化技术委员会. 金属和合金的腐蚀 核反应堆用锆合金水溶液腐蚀实验: GB/T 37623—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019: 10.  
National Technical Committee 183 on Steel of Standardization Administration of China. Corrosion of metals and alloys—Aqueous corrosion testing of zirconium alloys for use in nuclear power reactors: GB/T 37623—2019[S]. Beijing: China Standards Press, 2019: 10.
- 10 Chen Z R, Zhao Y F, Tang M, *et al.* Influence of ammonia on the corrosion behavior of a Zr-Sn-Nb alloy in high temperature water[J]. Frontiers in Materials, 2022, **9**: 910186. DOI: 10.3389/fmats.2022.910186.
- 11 Liao J J, Cheng Z Q, Zhang W, *et al.* Temperature sensitivity and transition kinetics of uniform corrosion of zirconium alloys in superheated steam[J]. Heliyon, 2024, **10**(12): e33266. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e33266.
- 12 Guipponi C, Millard-Pinard N, Bérerd N, *et al.* Modifications of oxidized Zircaloy-4 surface in contact with radiolysed wet air[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, **272**: 222-226. DOI: 10.1016/j.nimb.2011.01.070.
- 13 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 Materialia, 2012, **60**(20): 7132-7149. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.09.021.
- 14 Josephine C H, Tamas V, Vaithiyalingam S, *et al.* Structure evolution and Sn redistribution accompanying zircaloy-4 oxidation[C]/2024 TMS Annual Meeting & Exhibition. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2024: SPG-78.
- 15 March-Rico J F, Wirth B D. Stress states and point defect capture radii of dislocation a-loops and c-loops in alpha-zirconium[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, **587**: 154752. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2023.154752.
- 16 Savoini B, Cáceres D, Vergara I, *et al.* Radiation damage in neutron-irradiated yttria-stabilized-zirconia single crystals[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, **277**(2/3): 199-203. DOI: 10.1016/S0022-3115(99)00200-7.
- 17 Ziebarth B, Mrovec M, Elsässer C, *et al.* Influence of dislocation strain fields on the diffusion of interstitial iron impurities in silicon[J]. Physical Review B, 2015, **92**(11): 115309. DOI: 10.1103/physrevb.92.115309.
- 18 Liu J, He G, Hu J, *et al.* Irradiation-induced amorphization in the zirconium suboxide on Zr-0.5Nb alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, **513**: 226-231. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.11.015.
- 19 Kumari L, Du G H, Li W Z, *et al.* Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures[J]. Ceramics International, 2009, **35**(6): 2401-2408. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.02.007.
- 20 Costantini J M, Gutierrez G, Lelong G, *et al.* Raman spectroscopy study of damage in swift heavy ion-irradiated ceramics[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2022, **53**(9): 1614-1624. DOI: 10.1002/jrs.6414.
- 21 Han Z, Wang C H, Gao Y, *et al.* A cationic octanuclear zirconium peroxide ring with unusual thermal stability[J]. Inorganic Chemistry, 2023, **62**(41): 16669-16672. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02512.