

Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为

彭丽婷, 李 强, 连奥杰, 张 革, 彭剑超, 李毅丰, 梁 雪, 姚美意

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 以高纯锆为母材制备 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金, 并在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中进行腐蚀实验。用 SEM 和 TEM 对合金及其腐蚀后生成氧化膜的显微组织进行研究。结果表明: Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金中只存在底心正交的 Zr_3Fe 第二相, Cu 元素易偏聚在 Zr_3Fe 相内, 使其不易以 Zr_2Cu 相的形式析出, Cu 元素的添加能够细化合金中 Zr_3Fe 第二相。Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 100 d 后, 耐腐蚀性能优于 Zr-1.0Fe 以及 Zr-4 重熔合金, 表明添加少量的 Cu 元素有利于改善合金的耐腐蚀性能。在腐蚀氧化过程中, 含 Cu 的 Zr_3Fe 相会滞后于合金基体 α -Zr 相氧化而进入氧化膜。随着氧化进程的加深, 第二相中的 Zr 元素氧化后会以 $t-ZrO_2$ 的形式存在, Fe 元素则氧化成 $m-Fe_3O_4$ 。伴随着第二相的氧化进程, 合金元素 Cu 和 Fe 会在氧化膜中扩散流失, 不再呈现聚集状态。

关键词: 锆合金; 第二相; 腐蚀行为; 显微组织

中图分类号: TG146.4⁺14; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3445-07

核电这一相对绿色、清洁、高效的能源是中国能源重点发展方向之一。锆合金由于具有热中子吸收截面小、与 UO_2 相容性好、热稳定性好、耐水侧腐蚀性好等优点, 被广泛用作核电站水冷核反应堆燃料元件的包壳材料^[1]。核电用锆合金长期处在高温高压水和中子辐照等严苛的工作环境中, 会受到高温高压水冲刷腐蚀而不断生成 ZrO_2 , 导致其有效厚度减少而发生失效, 所以耐腐蚀性能是影响其使用寿命的最主要因素。为了降低核电的成本、提高其安全性, 需要具有更优耐腐蚀性能的锆合金。

Fe 和 Cu 元素是锆合金中的重要添加元素。徐龙^[2]对 Zr-XFe ($X=0.05, 0.2, 1.0$, 质量分数, %, 下同) 合金的研究表明, 在 400 °C 过热蒸汽腐蚀条件下, Fe 元素的适量添加有利于氧化膜形成柱状晶, 且可以延缓柱状晶向等轴晶的演化, 其中 Zr-1.0Fe 耐腐蚀性能最好, Zr_3Fe 第二相被氧化后, Fe 元素以 Fe_3O_4 的形式存在。Wang 等^[3]制备并研究了 Zr-XFe-0.6Cr 合金 ($X=0.2, 0.4, 1.0$) 在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 发现随着 Fe 含量的增加, 锆合金的耐腐蚀性能逐渐得到改善。此外, 添加 Cu 元素有助于提高锆合金的耐腐蚀性能。韩国在研的 HANA-6 合金在 Zr-1.1Nb 的基础上添加了 0.05% 的 Cu 之后耐腐蚀

性能得到了很大提高^[4]。Jeong 等^[5]研究了冷轧和最终退火对 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金耐腐蚀性的影响, 发现在 580 °C 下进行短时退火合金具有最优的力学性能, 且 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金中只有 Zr_3Fe 一种第二相, 但未提到 Cu 元素的偏聚, 对第二相氧化过程也未进行深入研究, 而对锆合金中第二相氧化过程的研究有助于深入探究锆合金的腐蚀机理^[6,7]。

本工作制备了 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金, 研究其在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀条件下的腐蚀行为, 进而分析探究 Fe 和 Cu 元素的交互作用对锆合金耐腐蚀性能的影响。

1 实 验

以高纯锆为母材, 添加高纯 Fe 和 Cu 元素, 制备出 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金。用真空非自耗电弧炉熔炼质量约 60 g 的合金锭。为了保证熔炼均匀, 每个铸锭熔炼 6 次, 每次熔炼前都要将铸锭进行翻转, 熔炼过程中通入 Ar 气作为保护气。对铸锭进行 1030 °C/40 min 的 β 相均匀化处理后空冷, 再通过 700 °C 热压、热轧、1030 °C/30 min 的真空 β 相油淬处理以及之后多道次的冷轧等工艺得到厚度约为 0.6 mm 的冷轧板, 这里每道热处理工艺前都要用混合酸进行酸洗及水洗 (混合

收稿日期: 2019-10-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 彭丽婷, 女, 1995 年生, 硕士, 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444, 电话: 021-66133961, E-mail: 1509384585@qq.com

酸比例: 30% H_2O +30% H_2SO_4 +30% HNO_3 +10% HF (体积分数), 以去除表面的氧化膜以及杂质。将冷轧好的样品切成 10 mm×18 mm×0.6 mm 的片状样品, 经过砂纸打磨、钻孔、打钢号以及酸洗水洗后, 在 580 °C 下退火 5 h 得到最终样品。退火后的样品经过酸洗和用自来水冲洗 30 min 之后, 再用去离子水煮 3 次, 每次至少 15 min, 最后用吹风机将样品吹干, 放入静态高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀实验。经电感耦合等离子原子发射光谱 (ICP-AES) 检验, Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金中 Fe 约占 0.96%, Cu 约占 0.23%, 符合实验要求。

用带有能谱仪 (EDS) 的 JEM-2010F 场发射透射电镜 (TEM) 和 JSM-7500F 场发射扫描电镜 (SEM) 对腐蚀前的合金以及腐蚀后生成氧化膜的显微组织进行观测研究。合金组织观测样品的制备方法参见前期工作^[8]。用 Helios 600i 双束型聚焦离子束 (FIB) 制备腐蚀生成氧化膜截面的 TEM 样品^[9]。EDS 数据用 AZtec 软件处理, TEM 图像用 Digital Micrograph、Image J、e-ruler、CaRIne 软件分析和处理。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀前合金显微组织

图 1 为 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金的 SEM 和 TEM 像。

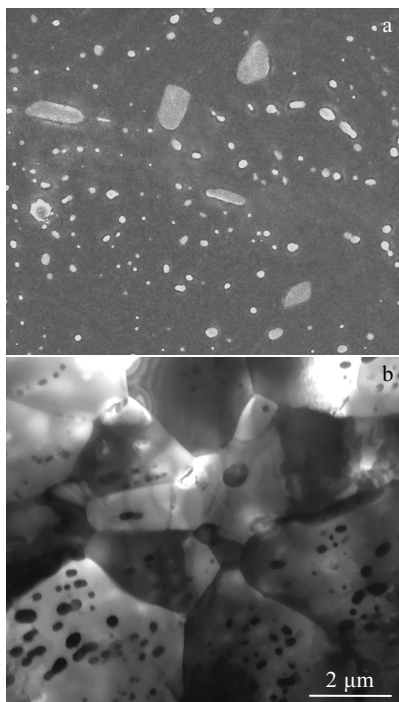


图 1 实验合金的 SEM 和 TEM 像

Fig.1 SEM (a) and TEM (b) images of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy

可以看出, 合金中分布着大小不一的第二相粒子, 尺寸在 60 nm~1.4 μm 不等, 超过 1 μm 的数量占比较少, 且合金已经完全再结晶。

为了深入研究第二相的结构与成分信息, 对合金的第二相做了选区电子衍射 (SAED) 与 EDS 分析。图 2 为 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金中第二相的 TEM 像 (图 2a、2b) 及 SAED 分析结果 (图 2a₁、2b₁)。表 1 列出了图 2 中对应第二相的能谱分析结果, 其中 EDS 检测出的 Cr 元素应是电镜极靴材质的干扰。可以确定 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金中的析出相均为含 Cu 的底心正交结构 Zr_3Fe ($\alpha\text{-Zr}_3\text{Fe}$), 晶格常数 $a=0.332$ nm, $b=1.098$ nm, $c=0.88$ nm (PDF 卡片: 39-0816)。本课题组前期的研究表明^[2], Zr-1.0Fe 合金中的析出相为 Zr_3Fe 相, 但尺寸普遍超过 1 μm, 甚至可达 3 μm 以上。相比之下, 加入 0.2% 的 Cu 元素, 能够细化 Zr_3Fe 第二相, 而尺寸小且弥散分布的第二相对于提高锆合金的耐腐蚀性能是有利的^[10]。

杨艳平^[11]在研究 Zr-0.2Cu 合金时发现, 该合金中存在一些四方结构的 Zr_2Cu 相, 而本研究中的 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金未发现 Zr_2Cu 相, 显然与 1.0% Fe 元素的添加有关。韩洪秀^[12]在研究 Zr-0.2Nb- XCu 系列合金时发现, Cu 元素在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的饱和固溶度极低, 仅为 0.0057at%~0.0061at%。姚美意等^[13]在研究 Zr-0.80Sn-0.34Nb-0.39Fe-0.10Cr- XCu 合金时发现, 当 Cu 含量不超过 0.2% 时, 合金中的第二相主要是 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb})_2$ 和含 Cu 的 Zr_3Fe 相; 当 Cu 含量大于 0.2% 时, 除上述第二相外, 还存在 Zr_2Cu 第二相。可见 Cu 元素在锆合金中是否以第二相形式析出与 Cu 的含量以及 Cu 与其他元素间的相互作用密切相关。

本研究在 Zr-0.2Cu 基础上添加 1.0%Fe 元素制得的 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金中只观察到了 $\alpha\text{-Zr}_3\text{Fe}$, 并未发现 Zr_2Cu 相。Cu 元素在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的饱和固溶度很低^[12], 而 Fe 在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的固溶度更低, 仅有 0.00012at%^[14], 因此 Cu 和 Fe 元素极易以第二相的形式析出。由于 1.0% 的 Fe 形成了大量的 Zr_3Fe 相, 而 Cu 更倾向于固溶在 Zr_3Fe 第二相内, 所以微量 Cu 的添加使得 Cu 元素不易以 Zr_2Cu 第二相的形式析出。

2.2 腐蚀增重

图 3 是 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下的腐蚀增重曲线。图中列出了 Zr-1.0Fe 合金^[2]以及 Zr-4 重熔合金^[15]的腐蚀增重曲线作为对比。可以看出腐蚀 100 d 时, Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金的耐腐蚀性能优于 Zr-1.0Fe 和 Zr-4 重熔合金。表明 Zr-1.0Fe 合金中添加 0.2% 的 Cu 后, 可以改善其在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下的耐腐蚀性能。

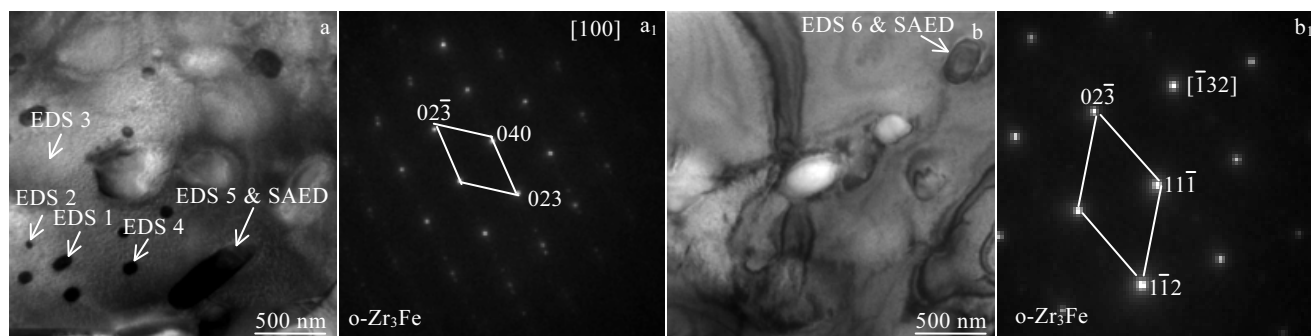


图 2 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金的 TEM 像与 SAED 分析

Fig.2 TEM images (a, b) and SAED patterns (a₁, b₁) of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy

表 1 图 2 中 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金相应区域第二相的 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of second phase of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy of each area marked in Fig.2 (at%)

Area	Zr	Fe	Cu	Cr
1	79.10	18.02	2.88	-
2	81.10	16.43	2.47	-
3	99.69	0.16	0.15	-
4	79.33	17.54	3.13	-
5	75.34	17.12	7.06	0.48
6	74.44	18.13	6.76	0.66

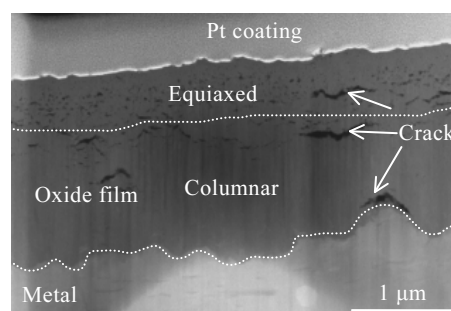


图 4 实验合金氧化膜截面的 HAADF 像

Fig.4 HAADF image of the cross-section morphology of the oxide film formed on Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy after exposure test for 14 d

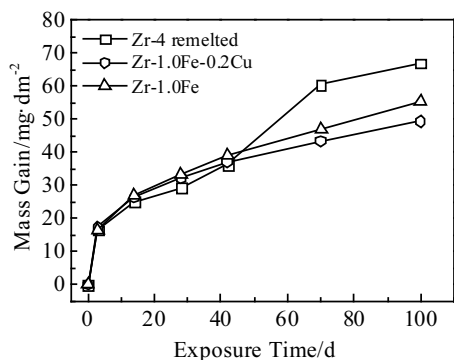


图 3 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金、Zr-1.0Fe 合金以及 Zr-4 重熔合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下的腐蚀增重曲线

Fig.3 Curves of mass gain vs exposure time of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy, Zr-1.0Fe alloy and Zr-4 remelted alloy in 400 °C /10.3 MPa superheated steam

2.3 氧化膜截面显微组织

图 4 为实验合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 14 d 的氧化膜截面的高角度环形暗场 (HAADF) 像。可以看出, 氧化物/金属 (O/M) 界面较为平整, 氧化膜的厚度约为 2.01 μm, 从外表面向 O/M 界面方向约 30% 的厚度范围为微裂纹和孔隙相对较多的等轴

晶形态区域, 其他区域的氧化膜以柱状晶形态为主; 柱状晶形态区域中靠近 O/M 界面附近存在长度为 500 nm 左右的裂纹, 该裂纹近似平行于 O/M 界面, O/M 界面有起伏的地方裂纹也随之起伏。

图 5 是 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金氧化膜 HAADF 像与 EDS 元素面扫描。图 5a、5b、5c 中标注的虚线框位置 A、B、C 分别为 3 处 Fe 元素富集区, 应为 Zr₃Fe 第二相及其氧化产物。其中 B 位置的 Zr₃Fe 相位于合金内部, 尚未发生氧化; C 处的位于 O/M 界面, 为初始氧化状态; A 处的位于柱状晶形态的氧化膜中, 呈碎片化分布并且远离 O/M 界面, 更靠近等轴晶层, 氧化程度显然比 C 处的重。可以看出, Zr₃Fe 第二相氧化产物毗邻区域都伴随着平行于 O/M 界面的裂纹, 且发生氧化的 Zr₃Fe 相尺寸越大, 其附近的裂纹越大。Cu、Fe 元素富集在 Zr₃Fe 第二相及其氧化产物位置, 随着氧化程度的加重, 第二相中的 Fe 和 Cu 元素逐渐减少, 在远离 O/M 界面的等轴晶形态的氧化膜区域中未发

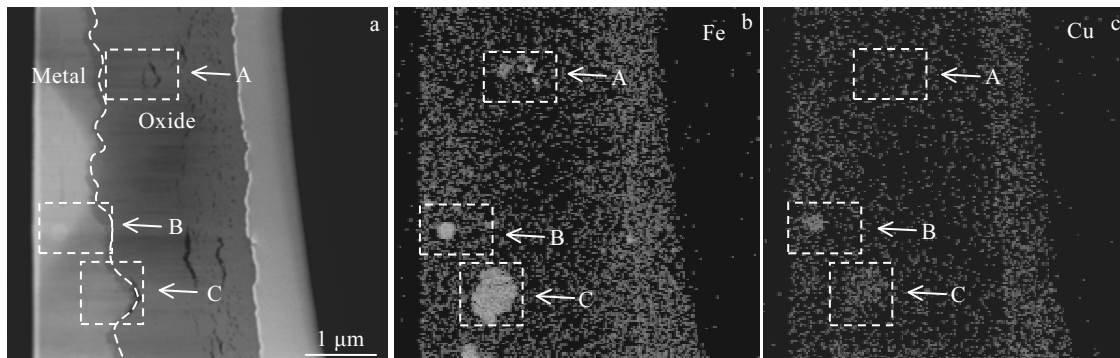


图 5 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金氧化膜 HAADF 像与元素 EDS 面扫描

Fig.5 HAADF image of oxide film of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy (a); EDS element mapping of Fe (b) and Cu (c)

现 Fe 和 Cu 元素的富集区域, 这是合金元素 Cu 和 Fe 容易扩散流失的结果。

Huang 等^[16]对 Zr-0.93Sn-0.82Nb-0.17Fe-0.019S 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀的研究表明, 第二相粒子的氧化行为和氧化膜中裂纹有关, 裂纹附近的第二相粒子更容易被氧化, 且裂纹对第二相粒子的氧化起到了加速的作用, 氧化后的第二相粒子反过来又可以促进裂纹的形成。可见第二相的氧化行为与氧化膜中的裂纹关系密切。

为了进一步认识 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金的腐蚀行为, 对其第二相的氧化过程进行深入研究。分别对图 5 中的 C 和 A 区域的 Zr_3Fe 相及其氧化产物进行高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析, 如图 6、7 所示。

图 6b、6c 分别表示明场像图 6a 中箭头 1 和 2 对应位置的 HRTEM 像, 箭头 2 对应的位置 (图 6c) 是更接近裂纹的位置。图 6d、6e、6f 分别表示图 6b、6c 中 D、E、F 区域的傅里叶变换 (FFT) 分析图像。分析表明, 图 6b、6c 中共同的 E 区域是同一种相, 为

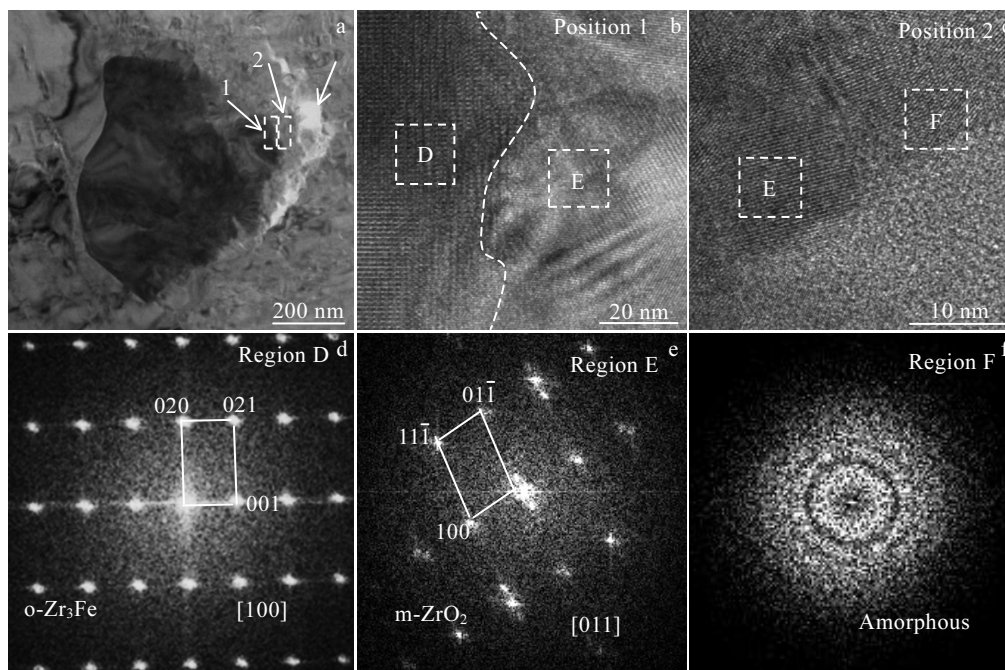


图 6 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金 O/M 界面处第二相 HRTEM 及 FFT

Fig.6 TEM image of the second phase at the O/M interface of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy (a); HRTEM images corresponding to the position 1 and 2 in Fig.6a (b, c); FFT patterns corresponding to the region D, E and F in Fig.6b, 6c (d-f)

单斜结构 ZrO_2 (m-ZrO_2) (PDF 卡片: 37-1484), D 区域为 $\text{o-Zr}_3\text{Fe}$ 。靠近裂纹的 F 区域呈现非晶态 (如图 6f), 这可能是 FIB 制样产生的边缘离子轰击损伤所致。从图 6a 中可看到与图 5a 位置 C 处对应的较大裂纹, 裂纹左侧第二相粒子图像衬度存在差别, 靠近裂纹处的轮廓已变模糊, 说明该合金第二相与氧化膜接触的边缘已发生轻微氧化。金属锆氧化生成氧化锆时的 P.B. 比为 1.56, 所以生成氧化膜时会导致体积膨胀, 同时又受到金属的约束, 因而在氧化膜内会产生较大的压应力。随着时间和温度的不断推移, 在压应力的作用下膜内容易产生空位、孔洞簇和裂纹等缺陷以释放应力, 这种应力释放的过程反过来又促进氧化膜中孔隙和微裂纹的形成和发展, 同时还会形成不稳定的

四方、立方相以及非晶相^[17,18], 因此在图 6a 中致密的柱状晶区域形成了较大的裂纹。裂纹方向大致是平行于 O/M 界面的, 这与文献^[17,18]中所述也吻合。值得注意的是, 位置 C 的 Zr_3Fe 相边缘未观测到 Fe 和 Cu 元素的氧化产物。

图 7 为图 5a 中 A 位置的第二相及氧化产物的 HRTEM 像及 FFT 分析图。其中图 7a 和图 7d 分别为距离 O/M 界面约 300 和 800 nm 的 Zr_3Fe 相氧化产物的 HRTEM 像, 这两处应为原合金同一个 Zr_3Fe 相氧化后的碎片化产物。图 7b、7c 分别为图 7a 中区域 G、H 的 FFT 分析图像。G 区域经标定分析可以确定为四方结构 ZrO_2 (t-ZrO_2) (PDF 卡片: 50-1089), G 区域两侧的 H 区域都为 $\text{o-Zr}_3\text{Fe}$, 表明原合金的 Zr_3Fe 相并

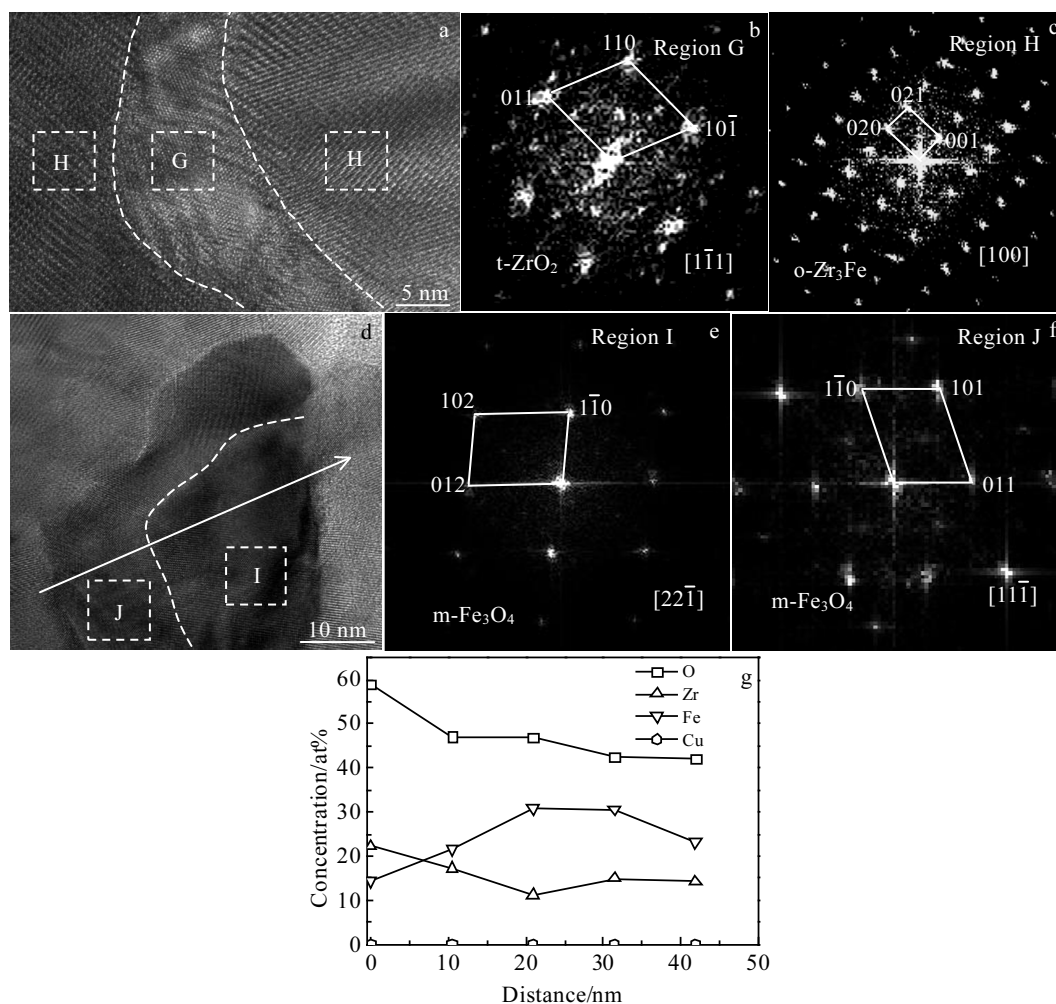


图 7 Zr-1.0Fe-0.2Cu 合金氧化膜中第二相 HRTEM、FFT 及 EDS 元素线扫描

Fig.7 HRTEM images of the oxide of Zr_3Fe phase with about 300 nm (a) and 800 nm (d) away from O/M interface; FFT patterns corresponding to the region G (b) and H (c) in Fig.7a; FFT patterns corresponding to the region I (e) and J (f) in Fig.7d; EDS line scanning along the arrow in Fig.7d (g) for the second phase in the oxide film of Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy

未氧化完全,还残留了一些呈碎片化状态的 Zr_3Fe 相。从上述结果可以判断,非稳定的 $t-ZrO_2$ 是 Zr_3Fe 相中的 Zr 氧化生成的。大量文献表明^[19,20],锆合金在发生腐蚀转折前,由于金属锆发生氧化在氧化膜中产生压应力,所以在 O/M 界面处会形成一层致密的氧化物层,主要是非稳定的 $t-ZrO_2$,远离 O/M 界面处的氧化膜中主要是稳定的 $m-ZrO_2$ 。当出现腐蚀转折时,随着腐蚀不断进行,O/M 界面向合金中推进,氧化膜中的压应力得到弛豫,原来 O/M 界面附近的 $t-ZrO_2$ 会转换成稳定的 $m-ZrO_2$ 。这里远离 O/M 界面的氧化膜中由第二相中的 Zr 氧化形成的非稳定 $t-ZrO_2$,与 O/M 界面处的 $t-ZrO_2$ 作用类似,可以稳定致密氧化膜的结构,对合金耐腐蚀性能的提高是有益的。对图 7d 中的物相进行 FFT 分析以及 EDS 元素线扫描(沿图 7d 中箭头方向)分析(如图 7g 所示),I 和 J 区域均为单斜结构 Fe_3O_4 ($m-Fe_3O_4$) (PDF 卡片: 28-0491),只是晶体取向有差异,表明 Zr_3Fe 相中的 Fe 元素会氧化形成 $m-Fe_3O_4$ 。未检测到 Cu 元素的氧化物相,这与 Cu 元素含量很少,并且更容易扩散流失有关。

Zr 氧化生成稳定氧化物的 P.B.比是 1.56, Fe 氧化成 Fe_3O_4 时的 P.B.比为 2.09,两种 P.B.比不同的氧化物生成,会导致局部应力不均匀。在应力的作用下氧化膜中的空位和间隙原子发生扩散、凝聚从而形成缺陷,空位被晶界吸收后形成纳米大小的孔隙簇,孔隙簇进一步发展成微裂纹,因此 Zr_3Fe 相发生氧化时会促进氧化膜中裂纹的产生与发展。氧化膜中的裂纹对合金耐腐蚀性能有利有弊,一方面氧化膜中裂纹的大量存在会弱化氧化膜的强度,且随着腐蚀的进行,裂纹演变发展达到一定尺度会与氧化膜外表面贯通,成为腐蚀介质进入并通过氧化膜到达 O/M 界面与合金反应的通道,不利于合金的耐腐蚀性能;另一方面未与外界连接形成通道的微裂纹,能够弛豫应力,缓解合金氧化膜中的局部应力集中,延缓氧化膜的破裂进程,在一定程度上对合金的耐腐蚀性能是有益的。

3 结 论

1) $Zr-1.0Fe-0.2Cu$ 合金中只存在底心正交的 Zr_3Fe 第二相, Cu 元素易偏聚在 Zr_3Fe 第二相内,使得 Cu 元素不易以 Zr_2Cu 第二相的形式析出; Cu 元素的添加能够细化合金中 Zr_3Fe 第二相。

2) $Zr-1.0Fe-0.2Cu$ 合金在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 过热蒸汽中腐蚀 100 d 后,耐腐蚀性能优于 $Zr-1.0Fe$ 以及 $Zr-4$ 重熔合金,说明添加少量的 Cu 元素有利于改善合金的耐腐蚀性能。

3) $Zr-1.0Fe-0.2Cu$ 合金中,含 Cu 的 Zr_3Fe 相在 400

$^{\circ}\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 过热蒸汽中腐蚀时,会滞后于合金基体 $\alpha-Zr$ 相氧化而进入氧化膜中。随着氧化进程的加深, Zr_3Fe 相中的 Zr 会氧化形成 $t-ZrO_2$, Fe 元素氧化成 $m-Fe_3O_4$ 。随着第二相的氧化进程,合金元素 Cu 和 Fe 在氧化膜中会扩散流失,不再呈现聚集状态。

参考文献 References

- [1] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Material Science*(反应堆材料科学)[M]. Beijing: Atom Energy Press, 2000
- [2] Xu Long (徐 龙). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015
- [3] Wang J, Fan H, Xiong J *et al. Nuclear Engineering and Design* [J], 2011, 241(2): 471
- [4] Park J Y, Choi B K, Yoo S J *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2006, 359(1-2): 59
- [5] Jeong M K, Jeong Y H. *Metals and Materials International*[J], 1999, 37(9): 1145
- [6] Chen Bing(陈 兵), Gao Changyuan(高长源), Huang Jiao (黄娇) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(4): 447
- [7] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 222
- [8] Li Qiang(李 强), Liang Xue(梁 雪), Zhou Bangxin(周邦新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 92
- [9] Liang Xue(梁 雪), Li Qiang(李 强), Huang Changjun(黄昌军) *et al. Research and Exploration in Laboratory* (实验室研究与探索)[J], 2012, 31(10): 287
- [10] Park J Y, Choi B K, Jeong Y H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340: 237
- [11] Yang Yanping(杨艳平). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014
- [12] Han Hongxiu(韩洪秀). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018
- [13] Yao Meiyi(姚美意), Zhang Yu(张 宇), Li Shilu(李士炉) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 872
- [14] Charquet D, Hahn R, Ortlieb E *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*[C]. West Conshohoclen, PA: ASTM International, 1989: 405
- [15] Yao Meiyi(姚美意), Zou Linghong(邹玲红), Xie Xingfei(谢兴飞) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(9): 1097
- [16] Huang J, Yao M Y, Gao C Y *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 99: 172
- [17] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强), Liu Wenqing(刘文

- 庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1009
- [18] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(4): 364
- [19] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强), Huang Qiang(黄强) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2000, 21(5): 439
- [20] Beie H J, Mitwalsky A, Garzarolli F *et al. Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. New York: ASTM, 1994: 615

Corrosion Behavior of Zr-1.0Fe-0.2Cu Alloy in 400 °C/10.3 MPa Steam

Peng Liting, Li Qiang, Lian Aojie, Zhang Ge, Peng Jianchao, Li Yifeng, Liang Xue, Yao Meiyi
(Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: High purity zirconium was used as the base material to fabricate Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy. The microstructure and corrosion behavior in 400 °C/10.3 MPa superheated steam of this alloy were investigated using SEM and TEM. The results show that the Zr_3Fe phase with orthogonal center structure is the typical second phase in the Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy. Cu is prone to segregate to the Zr_3Fe phase, rather than to form Zr_2Cu phase. The addition of Cu element can refine the Zr_3Fe phase in the alloy. When the Zr-1.0Fe-0.2Cu alloy was exposed to the superheated steam for 100 d, its corrosion resistance is better than that of Zr-1.0Fe alloy and Zr-4 remelting alloy, which indicates that adding a small amount of Cu element is beneficial. In the oxidation process, Cu-containing Zr_3Fe phase is oxidized behind the α -Zr matrix and thus surrounded by the oxide film. As the oxidation progresses, Zr in the second phase is oxidized into tetragonal zirconia. Fe is oxidized into Fe_3O_4 phase with monoclinic structure. Furthermore, the original aggregation state of Cu and Fe in the Zr_3Fe phase has disappeared due to the diffusion and oxidation in the oxide film of these elements.

Key words: zirconium alloy; second phase particles; corrosion behavior; microstructure

Corresponding author: Li Qiang, Ph. D., Researcher, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-66133961, E-mail: liqiang@shu.edu.cn