

90Nb-10Zr 合金在 500 °C 过热蒸气中的腐蚀行为

吴悦¹, 陈兵¹, 林晓冬¹, 胡丽娟¹, 梁雪², 彭剑超², 姚美意¹, 周邦新¹

(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: 为深入研究锆合金中 β -Nb 第二相粒子在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀行为, 利用真空非自耗电弧炉熔炼了 β -Nb 第二相合金 90Nb-10Zr, 在静态高压釜中进行 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气腐蚀试验, 利用 XRD、SEM 和 TEM 分析了氧化膜的显微组织。结果表明, 90Nb-10Zr 合金腐蚀 1 h 时, 外表面与腐蚀介质直接接触被氧化成单斜结构的 Nb₂O₅。腐蚀 7 h 时, 由于腐蚀介质中的氧化性物质需向内扩散才会发生进一步腐蚀, 90Nb-10Zr 合金表面的氧化膜为双层结构: 外层为稳态的单斜结构的 Nb₂O₅(m-Nb₂O₅), 内层为亚稳态的四方结构的 NbO₂(t-NbO₂); 在本研究中没有检测到 Zr 单独的氧化物。这一氧化过程可以合理解释含 Nb 锆合金在过热蒸气中的腐蚀行为与 Nb 含量的关系。

关键词: 锆合金; 90Nb-10Zr 合金; 腐蚀; 氧化膜; 显微组织

中图分类号: TG146.4+16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4437-08

锆合金因具有热中子吸收截面小、力学性能和耐腐蚀性能优良、与 UO₂ 相容性好等优点, 被广泛用作水冷核反应堆燃料元件包壳材料。近年来, 我国核电发展的方向是不断提高核电的安全性和经济性^[1,2], 这对锆合金燃料包壳的服役性能及使用寿命提出了更高的要求。在实际服役过程中, 腐蚀、氢脆、蠕变、疲劳及辐照损伤等是导致锆合金包壳失效的主要原因, 其中锆合金包壳的耐腐蚀性能是影响燃料元件使用寿命的最主要因素^[3]。因此, 改善锆合金的耐腐蚀性能对提高核电安全性和经济性具有重要意义。

添加 Nb 在一定程度上可以改善锆合金的耐腐蚀性能。例如, 目前商用的 E110 (Zr-1Nb, 质量分数, %) 和 M5 (Zr-1Nb-0.16O, 质量分数, %) 等 Zr-Nb 系锆合金, 在核反应堆内水环境和堆外 360 °C、18.6 MPa 去离子水中均表现出良好的耐腐蚀性能^[4,5]。此外, 我国在 Zr-Nb 系和 Zr-Sn 系合金基础上发展起来的 Zr-Sn-Nb 系锆合金 N18 和 N36 在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中的耐均匀腐蚀和耐疖状腐蚀性能均优于不含 Nb 的 Zr-4 合金^[6,7], 也说明 Nb 对锆合金耐腐蚀性能具有改善作用。在 Zr-Nb 系合金中, Nb 在 α -Zr 基体中的固溶度在 610 °C 时达到最大值, 约为 0.6% (质量分数), 超过固溶度的 Nb 则主要以体心立方(bcc)结构的 β -Nb (Nb: 80%~90%, Zr: 10%~20%, 质量分数) 第二相形式析出^[7-12]。在 α -Zr 基体中固溶一定量的 Nb 能有效提高锆合金的耐腐蚀性

能^[9,11,12], 但析出的 β -Nb 第二相也会对锆合金的耐腐蚀性能产生影响^[13-15]。然而, 锆合金中 β -Nb 第二相的氧化行为与水化学条件密切相关, 水化学条件不同, β -Nb 第二相的氧化产物可能不同^[8,9,16-19], 从而导致不同水环境下 β -Nb 第二相对锆合金耐腐蚀性能的影响规律不同。Kim 等^[8]发现 Zr-1.5Nb 合金在去离子水中腐蚀时, 合金中的 β -Nb 第二相在氧化初期被氧化成非晶态和 NbO₂ 的混合物, 氧化中期是非晶态氧化物, 氧化末期 β -Nb 第二相的氧化物结构无法确定, 他们认为非晶态氧化产物的形成可能是影响 Zr-1.5Nb 合金耐腐蚀性能的一个重要因素。Yao 等^[19]发现 Zr-1Nb-0.2Bi 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时, 合金中的 β -Nb 第二相氧化初期形成 NbO₂, 随后部分的 NbO₂ 会被进一步氧化成 Nb₂O₅, 且 β -Nb 第二相的氧化加速了微孔隙、微裂纹等的形成, 从而加速合金腐蚀。李强等^[9]发现 Zr-2.5Nb 合金在 500 °C 过热蒸气中腐蚀时, 合金中的 β -Nb 第二相会氧化成非晶态和 NbO₂ 的混合氧化物, 然后再大部分转变为非晶态氧化物, β -Nb 第二相的氧化会使氧化膜中应力得到弛豫, 延缓微裂纹的形成和扩展, 改善锆合金的耐腐蚀性能。到目前为止, β -Nb 第二相对锆合金耐腐蚀性能的影响机制尚未达成统一的认识。

由于锆合金中 β -Nb 第二相的体积分数和尺寸均较小(一般在 100 nm 以内), 直接表征锆合金氧化膜中 β -Nb 第二相的氧化过程易受到周围 Zr 基体的影响, 所以本工

收稿日期: 2020-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141, 51471102)

作者简介: 吴悦, 女, 1996 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: 2297134406@qq.com

作还采用了一种单独研究 β -Nb 第二相氧化行为的方法, 即研究与 β -Nb 第二相成分和结构相同的 90Nb-10Zr 合金的氧化行为。陈兵等^[20]研究发现 90Nb-10Zr 合金在 360 °C、18.6 MPa 去离子水中会氧化成非晶态氧化物和单斜结构 (m) 的 Nb_2O_5 。Huang 等^[21]发现 90Nb-10Zr 合金在 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中会氧化成 Nb_2O_5 , 它会与 LiOH 发生反应生成 LiNbO_3 , 这是研究钽合金中 β -Nb 第二相的氧化行为时未观察到的现象。可见, 90Nb-10Zr 合金在不同腐蚀环境下表现出不同的腐蚀行为。

因此, 本工作设计并熔炼了具有和 β -Nb 第二相相同成分和结构的 90Nb-10Zr 合金, 并在静态高压釜中进行 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气腐蚀试验, 通过表征和分析氧化膜的显微组织, 研究了 90Nb-10Zr 合金的腐蚀行为, 提出了钽合金中 β -Nb 第二相在过热蒸气中的腐蚀机制。

1 实验

采用核级海绵钽和单质铌 (纯度 99.99%) 按 90Nb-10Zr 的成分配比 (质量比), 用非自耗真空电弧熔炼法制备了约 65 g 的合金铸锭。为保证合金成分均匀, 共翻转熔炼了 6 次。熔炼后的合金铸锭采用电感耦合等离子体原子发射光谱进行成分分析, 结果表明 Nb 和 Zr 的实际成分分别为 87.5% 和 12.5% (质量分数), 与名义成分基本吻合。采用电火花线切割将铸锭切成 15 mm×20 mm×1 mm 的薄片样品, 然后对薄片样品进行预磨、机械抛光, 直至样品表面呈现镜面效果。为了除去样品表面污染, 腐蚀前将抛光后的样品用丙酮超声清洗 3 次, 再用去离子水清洗。

采用静态高压釜在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气条件下对 90Nb-10Zr 合金样品进行腐蚀试验, 腐蚀时间分别为 1 和 7 h。腐蚀后的样品在丙酮中超声清洗 3 次, 然后吹干。采用 D/MAX-2550+/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析腐蚀前后样品的物相组成。利用 JMS-7500F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金表面的氧化膜形貌。采用 Helios-600i 双束型聚焦离子束 (FIB) 制备氧化膜横截面透射电子显微镜 (TEM) 观察的薄样品, 并使用装备有 INCA 能谱仪 (EDS) 的 JEM-2010F 型场发射高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察分析氧化膜的显微组织, 通过高角环形暗场像 (HAADF) 确定氧化膜的分层情况, 用选区电子衍射 (SAED) 和 Fourier 变换 (FFT) 等分析技术确定腐蚀产物的晶体结构。

2 实验结果

2.1 90Nb-10Zr 合金腐蚀前后的 XRD 结果

图 1 给出了 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过

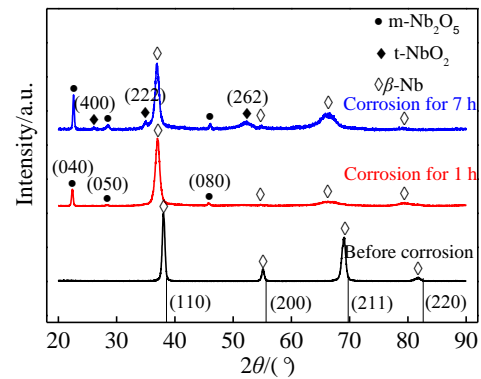


图 1 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of 90Nb-10Zr alloy before and after corrosion for 1 and 7 h in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam

热蒸气中腐蚀前后的 XRD 图谱。可以看出, 腐蚀前该合金是由 Nb 和 Zr 2 种元素组成的固溶体, 具有 bcc 结构, 晶格常数 $a=0.334$ nm, 这与文献[8, 9, 16-19]中所报道的 β -Nb 型第二相的晶体结构和化学组成相符。值得注意的是, 由于固溶了元素 Zr, 该固溶体的晶格常数略大于标准 bcc 结构的 Nb (PDF: 89-5291) 的晶格常数 (0.330 nm)。

由腐蚀 1 h 样品的 XRD 特征谱线可知, 腐蚀 1 h 的样品中存在合金基体 (110) 晶面的特征峰, 但其向左偏移了 1.5°, 这是合金基体中固溶了氧的缘故, 氧的固溶会引起晶格畸变, 使晶面间距变大, 从而使合金基体的衍射峰向左偏移。图 1 中还可以明显看到 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF: 27-1312) 特征峰, 说明腐蚀 1 h 生成的氧化膜主要由 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 组成。由腐蚀 7 h 样品的 XRD 特征谱线可知, 腐蚀 7 h 的样品也存在向左偏移 1.5° 的合金基体 (110) 晶面的特征峰, 并且出现了 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF: 27-1312) 特征峰和四方结构 (t) 的 NbO_2 ($t\text{-NbO}_2$) (PDF: 43-1043) 特征峰。与腐蚀 1 h 样品相比, 腐蚀 7 h 的样品出现了新的 $t\text{-NbO}_2$ 特征峰, 说明随着腐蚀时间的延长, 90Nb-10Zr 合金氧化膜的显微组织发生了变化, 形成了新的物相 NbO_2 。与腐蚀前样品相比, 腐蚀后样品的谱峰均较宽且不光滑, 这可能与晶粒细化、晶体缺陷或非晶化有关。

2.2 90Nb-10Zr 合金氧化膜外表面形貌

图 2 是 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 1 和 7 h 的氧化膜外表面 SEM 形貌。可以看出, 腐蚀 1 和 7 h 的氧化膜外表面都存在微孔隙和微裂纹, 氧化物主要呈椭球状和团块状。与腐蚀 1 h 样品相比, 腐蚀 7 h 样品的氧化膜表面更加疏松、多孔, 孔隙尺寸明显增加。此外, 随着腐蚀时间从 1 h 增加到 7 h, 椭球状氧化物会略微长大 (平均直径从 31 nm 到 39 nm); 团块状氧化物会从完整的块体变成椭球状小颗粒团聚态, 致

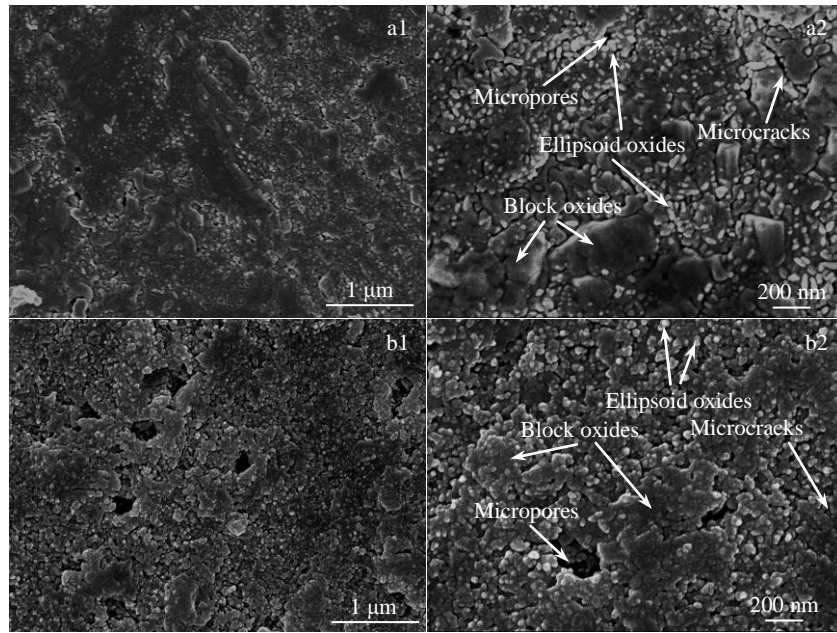


图 2 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 1 和 7 h 的氧化膜外表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM surface morphologies of the oxide film formed on 90Nb-10Zr alloy corroded in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam for 1 h (a1, a2) and 7 h (b1, b2)

密但不规则。

2.3 90Nb-10Zr 合金氧化膜横截面显微组织

图 3 是腐蚀 1 h 的氧化膜横截面 HAADF 像。可以看出，腐蚀 1 h 的氧化膜厚度较为均匀（约 380 nm），根据衬度差异可将氧化膜分成 2 层：靠近外表面、衬度较深的外层（Layer 1）和靠近金属基体、衬度较亮的内层（Layer 2）。经测量，外层厚度约为 290 nm，内层厚度约为 90 nm。从图中可以观察到氧化膜中存在孔隙，且氧化膜外层/内层（Layer 1/Layer 2）和氧化膜/基体（O/M）界面均较为平整。

图 4 是 90Nb-10Zr 合金腐蚀 1 h 的氧化膜横截面显微组织。主要对 Layer 1 的 A 位置和 Layer 2 的 B 位置进行 EDS 分析和物相标定。EDS 结果显示 2 个位置都主要由 Nb 和 O 组成，含少量的 Zr(表 1)。通过对 SAED 或 FFT 花样的分析，发现 A 位置是 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF: 27-1312)，B 位置 2 个区域 (P1、P2) 也均是 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF: 43-1042)，说明 Layer 1 和 Layer 2 均主要由 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 组成，这与 XRD 分析结果相吻合。

图 5 是 90Nb-10Zr 合金腐蚀 7 h 的氧化膜横截面 HAADF 像。可以看出，与腐蚀 1 h 的氧化膜相比，腐蚀 7 h 的氧化膜厚度不均匀（厚度在 200~845 nm 范围内），根据衬度差异可将氧化膜分成 3 层：凸起的最外层（Layer 1）、衬度最深的中间层（Layer 2）和较浅的内层（Layer 3），其中 Layer 2 和 Layer 3 两层厚度大致相

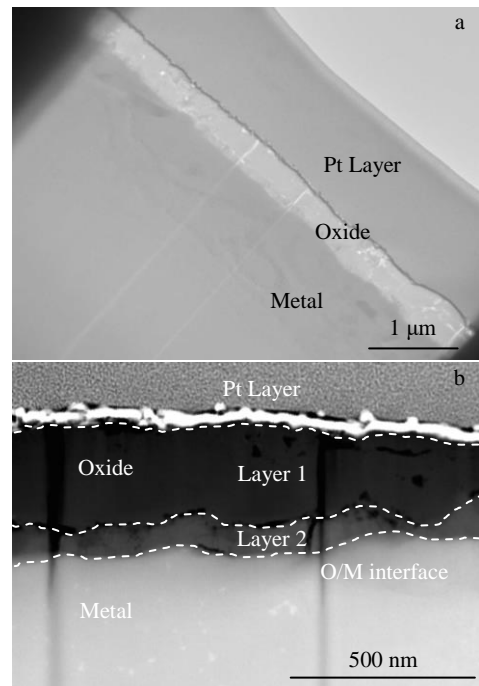


图 3 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 1 h 的氧化膜横截面的 HAADF 像

Fig.3 Cross-sectional HAADF images of the oxide film on the 90Nb-10Zr alloy corroded in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam for 1 h: (a) low magnification and (b) high magnification

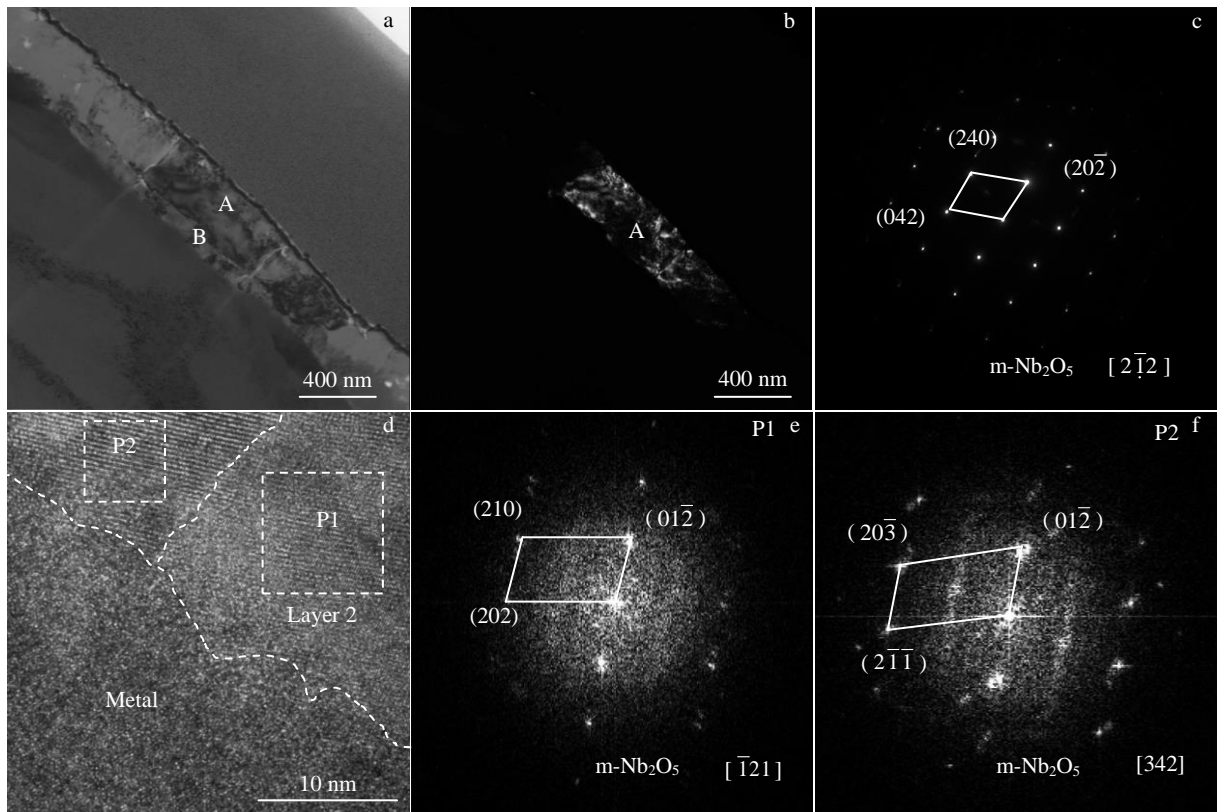


图 4 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 1 h 的氧化膜横截面显微组织

Fig.4 Microstructures of the oxide film on 90Nb-10Zr alloy corroded in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam for 1 h: (a) bright field image and (b) dark field image of position A; (c) SAED pattern of position A in Fig.4a; (d) HRTEM image of different regions in position B in Fig.4a; (e, f) FFT patterns of zone P1 and zone P2 in Fig.4d

表 1 图 4a 中 A、B 位置处的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of position A and B in Fig.4a (at%)

Position	Nb	Zr	O
A	44.16	5.34	50.50
B	48.62	5.75	45.63

等, 约 160 nm。腐蚀 7 h 样品氧化膜中同样存在孔隙, O/M 界面起伏变化也不大, 但 Layer 2/Layer 3 界面起伏程度明显增加。

图 6 是 90Nb-10Zr 合金腐蚀 7 h 的氧化膜横截面显微组织。对由外到内三层的 1、2 和 3 位置进行 EDS 分析和物相标定。EDS 结果显示 3 个位置都主要由 Nb 和 O 组成, 含少量的 Zr(表 2)。通过对 SAED 或 FFT 花样的分析, 发现 1 位置是半椭球状的 m-Nb₂O₅(PDF: 43-1042), 2 位置是 m-Nb₂O₅(PDF: 43-1042), 3 位置是 t-NbO₂(PDF: 44-1053), 说明 Layer 1 和 Layer 2 主要由 m-Nb₂O₅ 组成, Layer 3 主要由 t-NbO₂ 组成, 这与 XRD 分析结果相吻合。

3 分析与讨论

3.1 90Nb-10Zr 合金的氧化

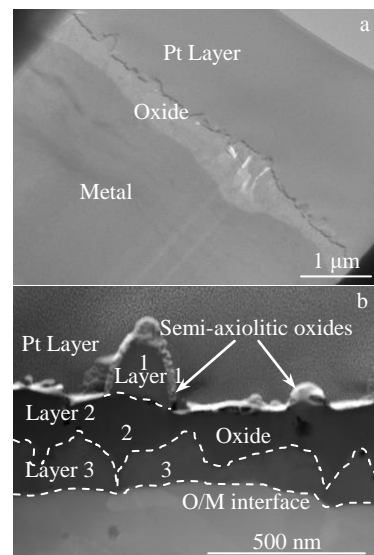


图 5 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 7 h 的氧化膜横截面的 HAADF 像

Fig.5 Cross-sectional HAADF images of oxide film on the 90Nb-10Zr alloy corroded in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam for 7 h: (a) low magnification and (b) high magnification

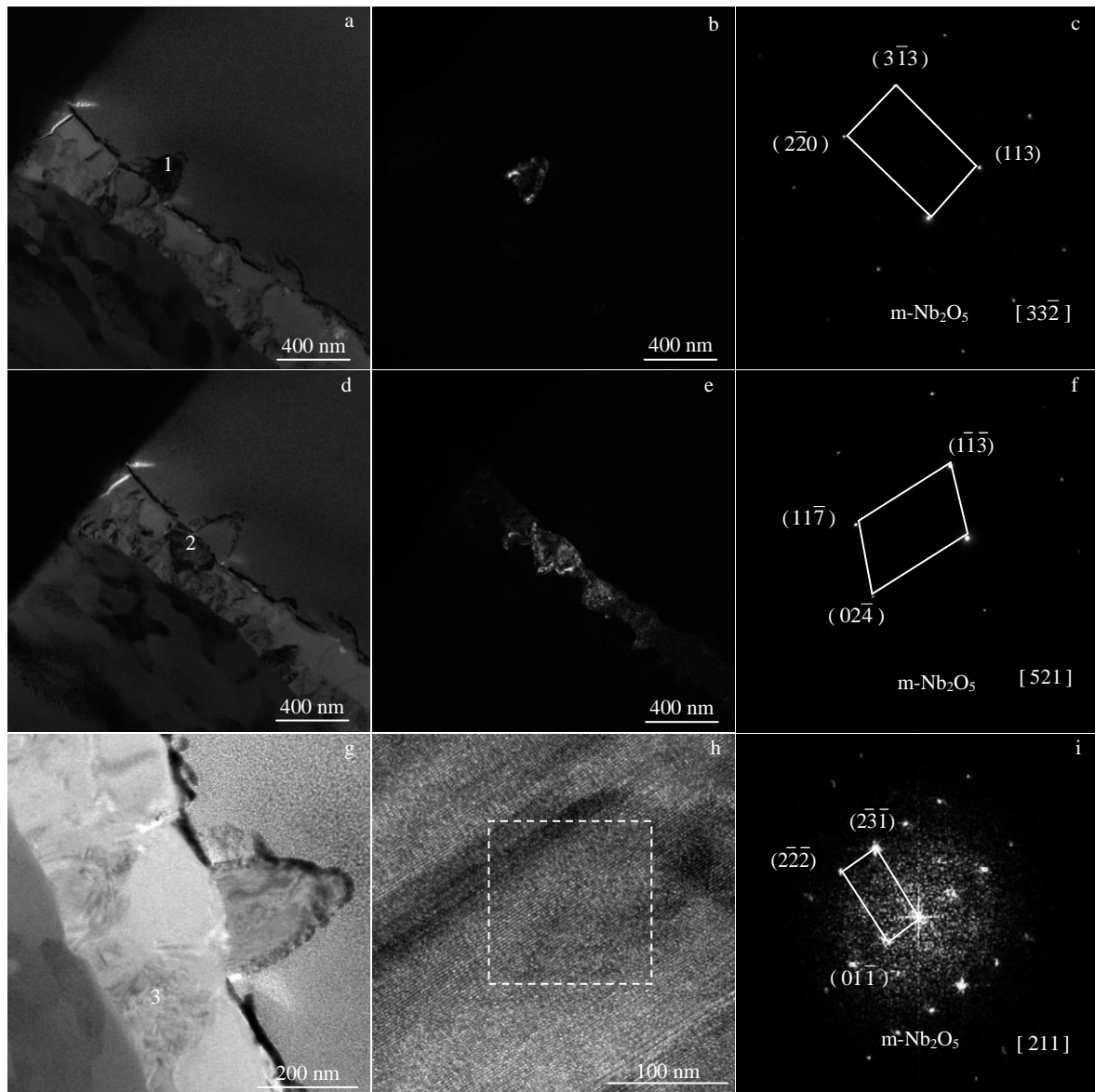


图 6 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 7 h 时的氧化膜横截面显微组织

Fig.6 Microstructures of the oxide film on 90Nb-10Zr alloy corroded in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam for 7 h: (a) bright field image and (b) dark field image of position 1; (c) SAED pattern of position 1; (d) bright field image and (e) dark field image of position 2; (f) SAED pattern of position 2; (g) bright field image and (h) HRTEM image of position 3; (i) FFT pattern of position 3

表 2 图 6 中 1、2、3 位置处的 EDS 结果

Table 2 EDS analysis results of positions 1, 2 and 3 in Fig.6 (at%)

Position	Nb	Zr	O
1	36.20	0.09	63.72
2	37.35	4.36	58.29
3	45.11	4.96	49.93

本工作中 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 1 h 的氧化产物主要为 m-Nb₂O₅, 腐蚀 7 h 的氧化产物主要为最外层的半椭球状 m-Nb₂O₅、中间层的 m-Nb₂O₅ 和内层的 t-NbO₂。氧化产物中的 t-NbO₂ 是

一种亚稳相, 而 m-Nb₂O₅ 是一种稳定相^[22]。根据腐蚀实验结果, 图 7 给出了 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀过程示意图。在腐蚀初期, 腐蚀介质与外表面直接接触, 由于氧势较高, Nb 被氧化为稳态的 m-Nb₂O₅, 形成一层较薄的氧化膜 (图 7a), 随着腐蚀的进行, 腐蚀介质中的氧化性物质 (O²⁻, OH⁻) 需通过氧化膜向内扩散, 由于 O/M 界面附近的氧势较低, 形成了亚稳态的 t-NbO₂, 如图 7b 所示。另外, 90Nb-10Zr 合金氧化膜中没有检测到 Zr 单独的氧化物。根据 ZrO₂-Nb₂O₅ 相图^[23]可知, ZrO₂ 在 500 °C 时可能会固溶 in Nb₂O₅ 中,

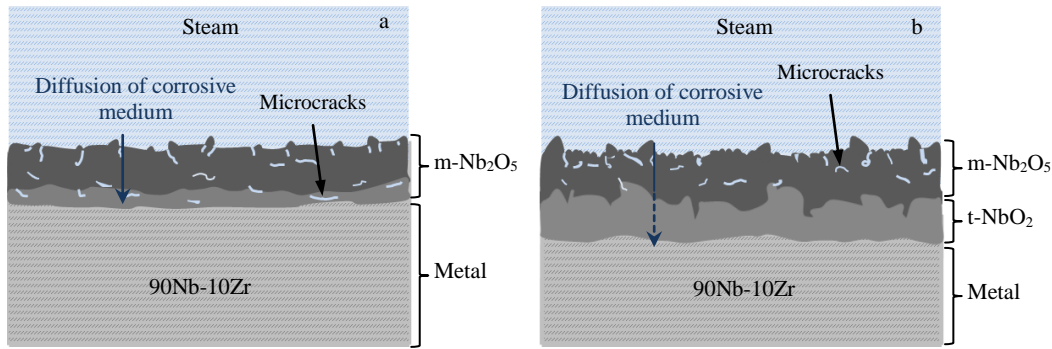


图 7 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀过程示意图

Fig.7 Schematic diagrams of corrosion process of 90Nb-10Zr alloy corroded in 500 °C and 10.3 MPa super-heated steam for 1 h (a) and (b) 7 h

这可能是没有检测到 Zr 单独氧化物的原因。

在锆合金腐蚀过程中, 锆基体先发生氧化^[9,24], β -Nb 第二相被包裹到氧化膜内。因此, 后续 β -Nb 第二相的氧化需依靠腐蚀介质中的氧化性物质在氧化膜内的扩散完成。由于氧化性物质的扩散是个渐进的过程, 所以 β -Nb 第二相是先被氧化成亚稳态的 t-NbO₂, 随后再被氧化成 m-Nb₂O₅。Yao 等^[19]发现 Zr-1Nb-0.2Bi 合金氧化时, 其中的 β -Nb 第二相会氧化成 NbO₂ 和 Nb₂O₅ 的混合物, 且认为在腐蚀初期 β -Nb 第二相会先氧化成 NbO₂, 然后随着腐蚀进行 NbO₂ 会进一步氧化成 Nb₂O₅, NbO₂ 和 Nb₂O₅ 之间有特定的晶体学取向关系。李强等^[9]在研究 Zr-2.5Nb 合金中 β -Nb 第二相在 500 °C 过热蒸气中的氧化行为时发现, β -Nb 第二相在氧化初期形成晶态 NbO₂ 和非晶态氧化物的混合物, 然后大部分转变成非晶态的氧化物, 最后非晶态的氧化物会在腐蚀介质作用下溶解流失形成微孔隙。90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀再现了 β -Nb 第二相氧化成 NbO₂ 或 Nb₂O₅ 的过程, 但却没有非晶态氧化产物的形成。Kim^[8]认为 Nb 和 O 在第二相与基体氧化物界面的扩散是非晶态氧化产物形成的原因。另外, 实际上锆合金的氧化膜中通常存在巨大压应力^[25-27], 压应力也是非晶态氧化物形成的重要因素。90Nb-10Zr 的氧化过程缺少这些因素, 所以并没有形成非晶态氧化物。同时, β -Nb 第二相包裹在锆基体中会导致它所接触的氧达不到生成 Nb₂O₅ 的含量, 这是文献[26, 28]的最终氧化产物没有 Nb₂O₅ 的原因。可见, 在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀时, 锆合金中 β -Nb 第二相的氧化过程主要受氧势、内应力、元素扩散等因素共同影响, 若不考虑非晶态氧化产物的形成, 它的氧化过程大致是从亚稳态 t-NbO₂ 向稳定态 m-Nb₂O₅ 转变的过程。此外, 文献[25, 27]表明在 LiOH 水溶液中, Nb 的氧化产物会溶解在 LiOH 水溶液中。另外, Nb 氧化成 NbO₂ 和 Nb₂O₅ 的 P.B.比 (氧化物与金属体积比) 分别为 1.92 和

2.67, 这会导致氧化膜中产生很大的压应力。因此可以猜测, 90Nb-10Zr 合金氧化膜中的微孔隙和氧化膜表面疏松的形貌一方面是应力造成的, 一方面是氧化产物流失到腐蚀介质中形成的。这说明, 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中还可能存在着氧化产物溶解的现象。

3.2 β -Nb 第二相对锆合金耐腐蚀性能的影响

胡洋等^[29]研究发现 Zr-xNb-0.15Fe-0.05Cu-0.05Ge (x=0.7, 1.0, 1.3, 1.6, 质量分数, %) 合金在 400 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀时, 随着 Nb 含量从 0.7% 增至 1.6% 时, 合金的耐腐蚀性能降低。分析该系列合金中的第二相发现: 0.7%Nb 合金中没有检测到 β -Nb 第二相, 而后随着 Nb 含量的增加, β -Nb 第二相增多, 在耐腐蚀性能最差的 1.6%Nb 合金中, 主要的第二相为 β -Nb。罗伟等^[30]在研究 Zr-xNb-0.10Cu(x=1.0, 1.5, 质量分数, %) 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀时, 呈现出合金的耐腐蚀性能随着 Nb 含量的增加而降低的规律, 而 Zr-xNb-0.10Cu(x=1.0, 1.5, 质量分数, %) 合金的第二相也主要为 β -Nb。这说明过热蒸气环境下含 Nb 锆合金的耐腐蚀性能与合金中 β -Nb 第二相的氧化行为密切相关。通常含 Nb 锆合金在过热蒸气中腐蚀时, α -Zr 基体首先氧化成 ZrO₂(P.B.比 1.56), 随后合金中的 β -Nb 第二相才发生氧化, 形成 t-NbO₂、m-Nb₂O₅(P.B.比 1.92 和 2.67) 或非晶态氧化物。由于 β -Nb 第二相氧化产物的 P.B.比大于 ZrO₂ 的 P.B.比, 且 β -Nb 第二相镶嵌于氧化膜中, 所以氧化膜中会产生很大的局部附加压应力, 氧化膜中应力的不均匀分布会导致各种缺陷的形成; 缺陷在应力、温度和时间的作用下发生扩散、湮没和凝聚, 会在氧化膜中形成孔隙使应力弛豫; 孔隙在应力作用下还可以扩展成微裂纹, 这会使氧化膜变得较疏松, 导致合金的耐腐蚀性能降低。这可以合理解释 Zr-xNb-0.15Fe-0.05Cu-0.05Ge 和 Zr-xNb-0.10Cu 合金的耐腐蚀性能随着 Nb 含量的增加而降低的结果。

4 结 论

1) 90Nb-10Zr 合金在 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀时, 刚开始氧化成稳态的 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$, 随着腐蚀的进行氧化成双层结构, 外层为稳态的单斜结构的 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$, 内层为亚稳态的四方结构的 $t\text{-NbO}_2$ 。这一氧化过程可以合理解释含 Nb 钼合金在过热蒸汽中的腐蚀行为与 Nb 含量的关系。

2) 随着 Nb 含量的增加, 钼合金中的 $\beta\text{-Nb}$ 第二相增多; 当 $\beta\text{-Nb}$ 第二相氧化形成 $t\text{-NbO}_2$ 和 $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 时, 由于它们的 P.B. 比大于 Zr 氧化成 ZrO_2 的 P.B. 比, 在钼合金氧化膜中会产生很大的局部附加应力, 造成应力分布不均匀, 加速氧化膜中孔隙和裂纹等缺陷的形成, 使氧化膜变得疏松, 导致含 Nb 钼合金在过热蒸汽中的耐腐蚀性能随着 Nb 含量的增加而降低。

参考文献 References

- [1] Ye Qizhen(叶奇蓁). *Power System and Clean Energy*(电网与清洁能源)[J], 2010, 26(1): 3
- [2] Zhang Dong(张栋). *Electric Power Technologic Economics*(能源技术经济)[J], 2010, 22(12): 5
- [3] 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
- [4] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium, ASTM STP 1295*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996: 785
- [5] Mardon J P, Charquet D, Senevat J. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000: 505
- [6] Wang Hui(王辉), Huang Yucai(黄玉才), Ma Shuchun(马树春) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2003, 37(S1): 88
- [7] Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi(苗志), Jiang Hongman(蒋宏曼) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(2): 124
- [8] Kim H G, Choi B K, Park J Y *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 867
- [9] Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪), Peng Jianchao(彭剑超) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 893
- [10] Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意), Li Qiang(李强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1317
- [11] Wang Rongshan(王荣山), Bai Guanghai(柏广海), Weng Likui(翁立奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3188
- [12] Chai Linjiang(柴林江), Luan Baifeng(栾佰峰), Chen Jianwei(陈建伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 183
- [13] Gong W J, Zhang H L, Wu C F *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 77: 391
- [14] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(1-2): 125
- [15] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 222
- [16] Pêcheur D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 278(2): 195
- [17] Yilmazbayhan A, Breval E, Motta A T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 349(3): 265
- [18] Matsukawa Y, Kitayama S, Murakami K *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 127: 153
- [19] Yao M Y, Gao C Y, Huang J *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 100: 169
- [20] 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
- [21] Huang J, Yao M Y, Cao C Y *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 104: 269
- [22] Villars P, Calvert L. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*[M]. Geauga, Ohio: ASM International, 1997: 2459
- [23] Mestres L, Martínez-Sarrià M L, Castaño O *et al. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*[J], 2015, 627(2): 294
- [24] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2009, 30(9): 589
- [25] Ye Linfeng(叶林凤), Zhang Xiyan(张喜燕), Li Cong(李聪). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(S2): 91
- [26] 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
- [27] Hou K K, Huang J, Yao M Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(5): 1440
- [28] Liu Wenqing(刘文庆), Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2002, 23(1): 68
- [29] Chen Dipeng(陈迪朋), Zhang Jinlong(张金龙), Hu Yang(胡洋) *et al. Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2019, 41(3): 12
- [30] Luo Wei(罗伟), Wang Jun(王钧), Xiong Ji(熊计) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2012, 33(1): 93

Corrosion Behavior of 90Nb-10Zr Alloy in 500 °C Super-Heated Steam

Wu Yue¹, Chen Bing¹, Lin Xiaodong¹, Hu Lijuan¹, Liang Xue², Peng Jianchao², Yao Meiyi¹, Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: In order to further study the corrosion behavior of β -Nb second phase particles (SPPs) in zirconium alloys, a bulk 90Nb-10Zr alloy was prepared by vacuum non-consumable arc furnace based on the chemical composition and crystal structure of β -Nb SPPs. The 90Nb-10Zr alloy was corroded in super-heated steam at 500 °C and 10.3 MPa in a static autoclave for 1 and 7 h. The microstructure of the oxide film formed on the alloy was characterized by XRD, SEM and TEM. The results show that the monoclinic Nb₂O₅ is formed directly when 90Nb-10Zr alloy is corroded for 1 h, because the corrosion medium is directly contacted with the outer surface of the alloy. When 90Nb-10Zr alloy is corroded for 7 h, the oxide film on the alloy is double-layer structure: the outer layer is m-Nb₂O₅ and the inner layer is t-NbO₂ since the occurrence of further corrosion requires the internal diffusion of the oxidizing substances in the corrosion medium. No single oxide of Zr is detected in this study. This oxidation process can reasonably explain the relationship between the corrosion behavior of Nb-containing zirconium alloy in super-heated steam and the Nb content.

Key words: zirconium alloy; 90Nb-10Zr alloy; corrosion; oxide film; microstructure

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn