

Zr-Nb-Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为

李 强, 马 帅, 杨艳平, 梁 雪, 彭剑超, 姚美意, 周邦新

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 将添加不同 Cu、Nb 含量的 Zr-Nb-Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下腐蚀, 用 TEM 和 SEM 研究合金腐蚀后生成氧化膜的显微组织。结果表明: 添加 Nb 或 Cu 元素总含量较低时, Zr-Nb-Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中会出现较严重的不均匀腐蚀。Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金表现出较好的耐腐蚀性能; Zr-0.2Nb-Cu 合金中的 Cu 含量达到 0.2% (质量分数) 后, 能够完全抑制不均匀腐蚀现象的发生, 但在实验条件下继续提高 Cu 含量对其耐腐蚀性能的影响作用不大。锆合金腐蚀生成氧化膜中的微结构, 特别是微孔洞、微裂纹等缺陷的形成与合金元素及第二相的氧化过程密切相关。Nb 元素的存在会延缓 Zr_2Cu 相的氧化及其氧化物的扩散迁移, 抑制氧化膜中裂纹的产生, 延缓氧化膜中柱状晶向等轴晶形态的转变, 从而提高含 Cu 锆合金的耐腐蚀性能。

关键词: 锆合金; Nb; Cu; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2761-06

锆合金作为核燃料元件包壳材料, 高温高压水或过热蒸汽的服役环境会导致锆合金发生腐蚀。在核反应堆提高安全及燃料燃耗的发展趋势下, 锆合金的性能, 特别是耐腐蚀性能需要进一步提高。目前, 在现有锆合金配方上调整合金含量或添加新合金元素, 是获得更高性能合金的重要途径^[1,2]。含 Nb 锆合金是当前包壳材料的发展方向之一^[3,4]。添加 Nb 元素能有效提高锆合金耐腐蚀能力和抗吸氢性能。Cu 作为合金元素, 直到近些年才受到关注, 添加适量的 Cu 有利于提高锆合金的耐蚀性能, 韩国研发的含 Cu 的 HANA-3 和 HANA-6 合金都表现出了较好的耐腐蚀性能^[5-7]。由于已有锆合金中的合金元素种类较多, 并且之间交互作用复杂, 很难明晰腐蚀过程中各元素的作用机制。因此, 本工作以高纯锆为母材, 制备含 Nb 或 Cu 的二元和三元合金, 在高温高压蒸汽条件下腐蚀, 研究氧化膜的显微组织以及 Nb、Cu 元素的作用机制。前期对相关合金的显微组织研究做了报道^[8], 这里探讨其在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下的腐蚀行为。

1 实 验

以高纯结晶锆为母材, 利用真空非自耗电弧炉制备 Zr-Nb、Zr-Cu 和 Zr-Nb-Cu 合金, 合金样品的成分、

制备方法及显微组织分析见前期工作报告^[8]。合金试样经酸洗和去离子水清洗, 放入高压釜在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽条件下腐蚀, 同时加入重熔高纯锆、N18 合金作为参考试样。

利用带有 INCA 能谱仪 (EDS) 的 Helios 600i 双束型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行氧化膜断口观察, 用其聚焦离子束 (FIB) 制备氧化膜截面透射电镜 (TEM) 分析样品, 使用 JEM-2010F 场发射透射电子显微镜观察氧化膜显微组织。氧化膜断口 SEM 观测样品制备方法: 低速锯切割出 4 mm×2 mm 条状样品, 一端用混合酸溶解部分金属基体, 暴露出氧化膜, 超声波水洗 10 s, 无水乙醇清洗后吹风机吹干, 用镊子将氧化膜折断形成断口, 离子溅射喷 Pt 导电层。

2 结果与分析

2.1 合金腐蚀行为

图 1 为实验合金的腐蚀增重曲线, 可将合金按腐蚀行为划分为两类。I 类合金样品腐蚀增重较快, 从样品外观可以看出发生了不均匀腐蚀以及发展出的高速腐蚀, 腐蚀 7 h 以内增重已达 200 mg/dm² 以上。因腐蚀剧烈, 有部分氧化膜剥落, 腐蚀增重数据会存在一定误差。此类合金的特点是 Nb 或 Cu 含量较低, 包

收稿日期: 2017-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51271104, 51171102)

作者简介: 李 强, 男, 1967 年生, 博士, 研究员, 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444, 电话: 021-66133961, E-mail: liqiang@shu.edu.cn

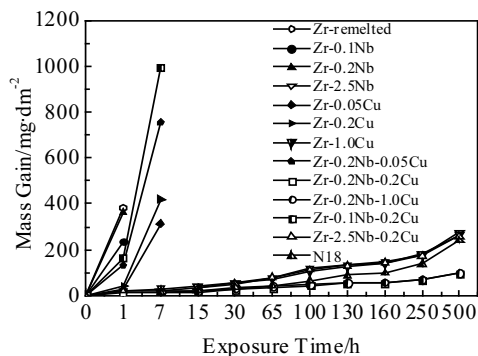


图1 Zr-Nb-Cu 系列合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重曲线

Fig.1 Mass gain curves for the Zr-Nb-Cu alloys after autoclave tests in the super-heated steam of 500 °C/10.3 MPa

括 Zr-remelted, Zr-0.1Nb, Zr-0.2Nb, Zr-0.05Cu, Zr-0.2Cu, Zr-0.2Nb-0.05Cu, Zr-0.1Nb-0.2Cu 等, 其中 Zr-remelted 耐腐蚀性能最差, 表明添加合金元素后会对

高纯锆的耐腐蚀性能有所改善。其余归类为 II 类合金, 包括 Zr-0.2Nb-0.2Cu, Zr-0.2Nb-1.0Cu, Zr-2.5Nb, Zr-2.5Nb-0.2Cu 和 Zr-1.0Cu 等合金。II 类合金耐腐蚀性能相对较好, 腐蚀增重平稳, 此类合金的 Nb 或 Cu 含量相对较高。实验条件下的 Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金表现出较好的耐腐蚀性能, 腐蚀 500 h 时的腐蚀增重甚至小于相同条件下处理的 N18 合金。Zr-0.2Nb-0.2Cu 合金与 I 类合金相比, 合金元素种类及含量只是略有增加, 但完全抑制了不均匀腐蚀的发生。Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金表现出相似的耐腐蚀性能, 表明在实验条件下, 在 Zr-0.3Nb 合金基础上继续提高 Cu 含量对合金的耐腐蚀性能影响不大。Zr-2.5Nb, Zr-2.5Nb-0.2Cu 和 Zr-1.0Cu 合金样品在实验条件下的耐腐蚀性能相当, 需要说明的是 Zr-2.5Nb 和 Zr-2.5Nb-0.2Cu 实验合金样品中存在大量的 β -Zr 第二相^[8], 这种显微组织对锆合金的耐腐蚀性能是不利的。

2.2 氧化膜断口形貌

图 2 为实验合金腐蚀后氧化膜的断口形貌, I 类合金短时间腐蚀就会出现严重的不均匀腐蚀现象, 腐

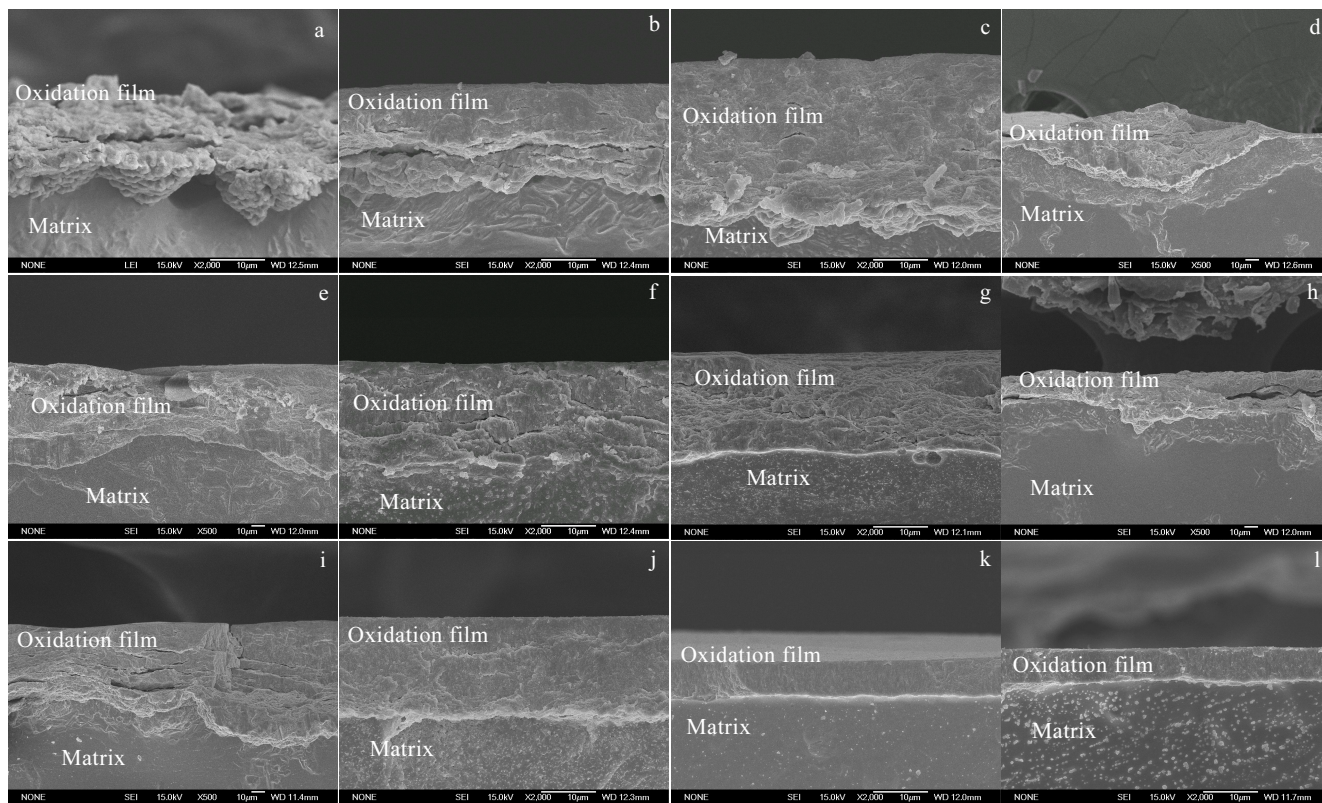


图2 实验合金腐蚀后氧化膜断口形貌 SEM 照片

Fig.2 SEM images for fracture morphology of Zr alloys after corrosion tests: (a) Zr-remelted with exposure 1 h, (b) Zr-0.1Nb with exposure 1 h, (c) Zr-0.2Nb with exposure 1 h, (d) Zr-0.05Cu with exposure 7 h, (e) Zr-0.2Cu with exposure 7 h, (f) Zr-1.0Cu with exposure 500 h, (g) Zr-2.5Nb with exposure 500 h, (h) Zr-0.2Nb-0.05Cu with exposure 7 h, (i) Zr-0.1Nb-0.2Cu with exposure 7 h, (j) Zr-2.5Nb-0.2Cu with exposure 500 h, (k) Zr-0.2Nb-0.2Cu with exposure 500 h, and (l) Zr-0.2Nb-1.0Cu with exposure 500 h

蚀 1 或 7 h 生成的氧化膜平均厚度超过 20 μm , 局部区域氧化膜较厚甚至发生剥落, 氧化膜/基体(Oxidation film/Matrix, O/M) 界面起伏剧烈, 氧化膜中存在大量裂纹。II 类合金的氧化膜厚度较均匀, O/M 界面也较平整。其中耐腐蚀性能较好的 Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 样品腐蚀 500 h 的氧化膜厚度仅为 6.5 μm , 氧化膜中只存在少量微裂纹, 而其他 II 类合金样品腐蚀 500 h 后的氧化膜厚度超过 18 μm , 氧化膜中裂纹较多, 特别是 Zr-1.0Cu 合金氧化膜中裂纹密度较大, 裂纹尺度也较大。

2.3 合金氧化膜 TEM 分析

对几种有代表性的合金短期腐蚀的 O/M 界面区域氧化膜进行了 TEM 研究。因 I 类合金短时间腐蚀生成的氧化膜很厚, 不适合 FIB 制取 O/M 界面附近的 TEM 观测样品, 所以预先机械磨抛除去了部分外层氧化膜。图 3 为部分合金样品 O/M 界面附近氧化膜 TEM 像, 暗场成像模式更容易突显氧化膜显微组织结构, 如柱状晶轮廓及向等轴晶转化程度等。可以看到属于 I 类合金样品的 Zr-0.2Nb 样品, 腐蚀 1 h 的氧化膜 O/M 界面起伏剧烈, 整个氧化膜基本为孔隙、裂纹密布的等轴晶显微组织形态, 因腐蚀介质很容易渗透到达 O/M 界面, 此时氧化膜已经基本失去对金属基体的保护性。属于 II 类合金的 Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金腐蚀 15 h 氧化膜形貌相似, 厚度均小于 2 μm , 靠近外表面约 0.3 μm 厚的氧化膜为保护性失效的, 孔隙、裂纹密布的等轴晶形态, 其余为柱状晶形

态, 其中存在少量的平行于 O/M 界面的微小裂纹, 这部分氧化膜显然具有腐蚀防护性。Zr-1.0Cu 合金腐蚀 15 h 后生成的氧化膜厚度约为 3.5 μm , 氧化膜中存在大量裂纹, 有些裂纹尺度较大, 甚至贯穿联通; 靠近 O/M 界面的区域仍为柱状晶形态, 特别是距离 O/M 界面约 0.7 μm 内区域裂纹数量相对其他区域少很多, 仍具有一定的腐蚀防护性, 但相比 Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金, 柱状晶结构的尺寸和所占比例均较小, 并且形态完整度较差。

对于 I 类合金, 在 O/M 界面区域氧化膜中难以观测到合金第二相氧化物, 一方面与合金元素含量少有关, 更主要的原因是氧化膜已经基本失去保护性, 腐蚀介质可以直接到达 O/M 界面或附近区域, 第二相更容易氧化扩散。而 II 类合金的情况有很大的不同, 合金元素含量较少的 Zr-0.2Nb-0.2Cu 合金靠近 O/M 界面的氧化膜中, 能够观测到含 Cu 第二相氧化产物(图 4), 图 4 中的含 Cu 相已经氧化成以非晶结构为主的物相, 在其相邻的 ZrO_2 区也能用 EDS 检测到 Cu 元素(表 1), 表明 Cu 元素在氧化膜中容易扩散迁移。在 Cu 含量较高的 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金 O/M 界面处, 可以检测到一些富 Cu 的区域。图 5 是该富 Cu 区域的明、暗场像和电子衍射花样, 可以看出富 Cu 区域并不是完整连续的, 而是由不同晶体取向的几个小晶粒组成的, 经 SAD 标定, 确定其均为四方结构 Cu_4O_3 (PDF 编号: 49-1830)。值得注意的是虽然 Zr-1.0Cu 合金中的 Zr_2Cu

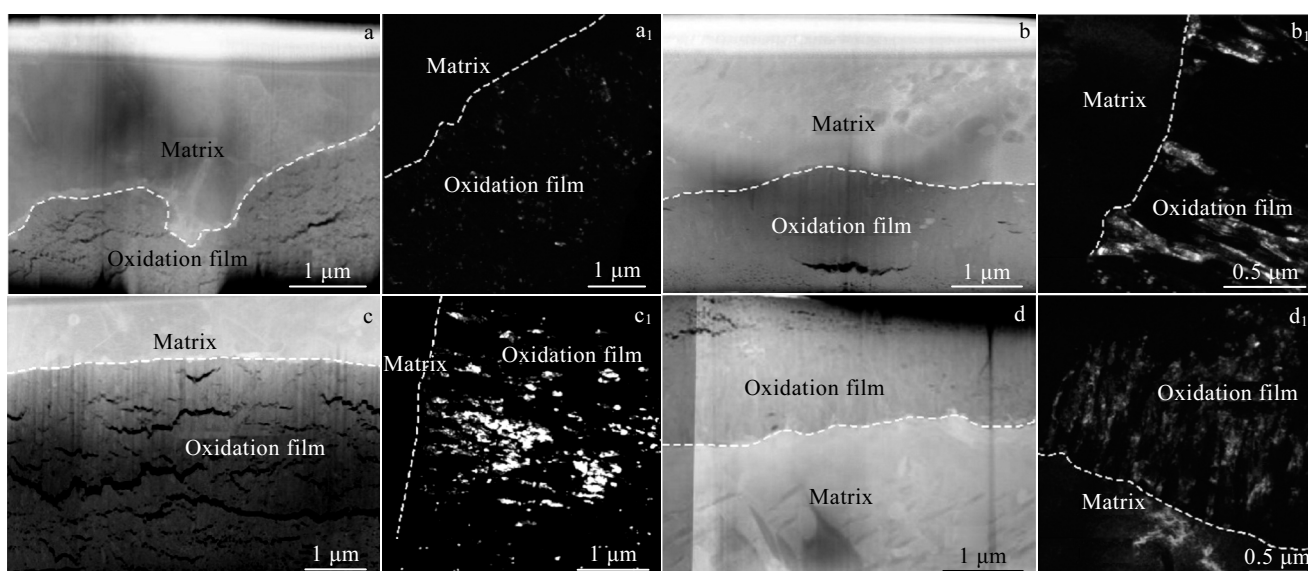


图 3 合金腐蚀后的氧化膜截面 TEM 照片

Fig.3 TEM microstructures of the cross-section of alloys after corrosion tests (the images (a~d) and (a₁~d₁) are bright-field and corresponding dark field images, respectively): (a, a₁): Zr-0.2Nb with exposure 1 h, (b, b₁) Zr-0.2Nb-0.2Cu with exposure 15 h, (c, c₁) Zr-1.0Cu with exposure 15 h, and (d, d₁) Zr-0.2Nb-1.0Cu with exposure 15 h

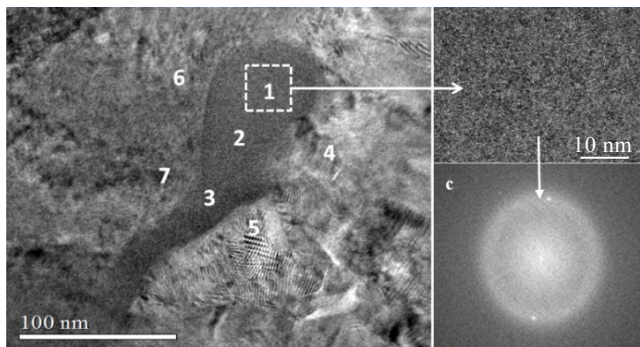


图 4 Zr-0.2Nb-0.2Cu 合金腐蚀 15 h 后 O/M 界面附近氧化膜中含 Cu 区域的 HRTEM 像

Fig.4 HRTEM images of Cu-rich region in the oxide films near O/M interface of Zr-0.2Nb-0.2Cu alloy after 15 h corrosion test

表 1 对应图 4 的 EDS 测试结果

Table 1 EDS analysis of Cu-rich regions in Fig.4 (at%)			
Zone	Zr	Cu	O
1	44.75	25.69	29.56
2	44.88	26.10	29.02
3	46.49	24.98	28.53
4	33.22	3.22	63.56
5	32.80	3.62	63.58
6	53.88	-	46.12
7	51.44	6.93	41.63

第二相数量多并且较粗大,但在氧化膜中,包括柱状晶仍较完整的靠近 O/M 界面区域,难以观测到含 Cu 氧化物相,只是在一些微小裂纹区域用 EDS 可以检测出微量 Cu (图 6)。上述结果表明,适量的 Nb 元素的存在,能够延缓合金中 Zr_2Cu 第二相的氧化及扩散进程。

3 讨 论

锆合金在高温高压水或过热水蒸汽中会发生腐蚀,腐蚀过程中氧化膜的显微组织及其在腐蚀过程中的演化过程会影响氧化膜的生长^[9,10]。金属锆氧化生成氧化锆时的 P.B.比为 1.56,因此在锆合金氧化膜生长的同时,会伴随着氧化膜内部应力的增长,这种内应力增长到一定程度必定会通过氧化膜中形成孔隙、微裂纹甚至破裂而得到释放。如果应力作用使氧化膜局部出现大的缺陷,形成贯通到 O/M 界面附近的直接供氧源,则形成加速腐蚀点。若温度、压力等腐蚀条件及周围氧化膜应力条件适合,则发展成不均匀腐蚀。氧化膜局部产生了可向 O/M 界面提供充足氧的直接供氧源,是不均匀腐蚀发生的最密切的关联因素。

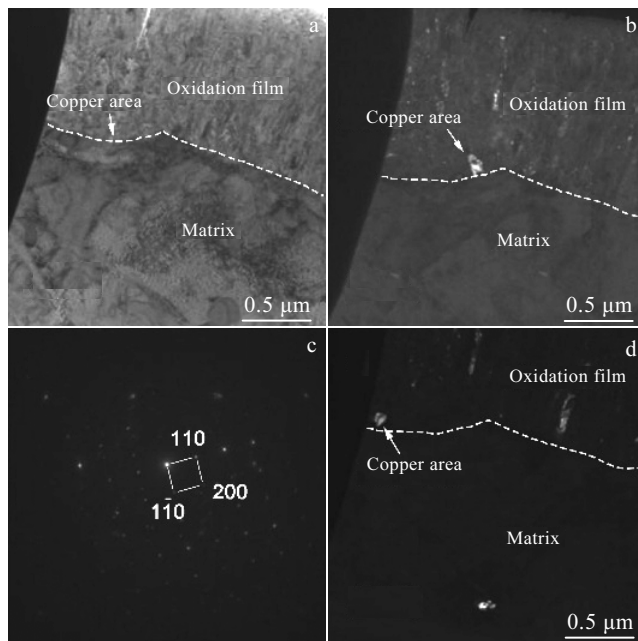
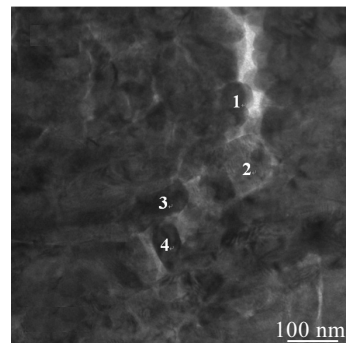


图 5 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金腐蚀 15 h 的 O/M 界面附近含 Cu 区域 TEM 照片

Fig.5 TEM microstructure of Cu-rich region near the O/M interface in Zr-0.2Nb-1.0Cu alloy after 15 h corrosion test: (a) bright field image, (b, d) dark field images, and (c) selected area electron diffraction pattern of copper-rich phase



EDS results of microcracks zones (at%)

Zone	Zr	Cu	O
1	49.59	-	50.41
2	55.81	-	44.19
3	54.48	0.34	45.18
4	54.66	0.77	44.57

图 6 Zr-1.0Cu 合金腐蚀 15 h 的 O/M 界面附近氧化膜微裂纹的 TEM 照片及 EDS 分析

Fig.6 TEM microstructure and EDS analysis of the micro-cracks in oxide film near O/M interface of Zr-1.0Cu alloy after 15 h corrosion test

Zr-remelted、Zr-0.1Nb、Zr-0.2Nb、Zr-0.05Cu、Zr-0.2Cu、Zr-0.2Nb-0.05Cu 和 Zr-0.1Nb-0.2Cu 等发生 I 类腐蚀的合金由于合金元素含量较少,在 500 °C 过热蒸汽中腐蚀初期生成的氧化膜微孔洞及微裂纹等微小尺度缺陷较少,不能均匀弛豫应力,局部薄弱区域应力集中会形成大的裂纹,在厚度方向只能向氧化膜表面发展,此时氧化膜较薄,强度较弱,容易破裂,这使腐蚀介质水可以直接进入氧化膜中并到达 O/M 界面附近,促使局部腐蚀加速,最终发展成高速的不均匀腐蚀。

锆合金氧化膜中适当的微孔隙和微裂纹存在有利于弛豫应力,避免氧化膜应力集中而破裂,其形成与合金元素及第二相的氧化过程密切相关^[11,12]。Zr-1.0Cu 合金氧化膜中存在大量裂纹,而 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金氧化膜中只有少量微裂纹,这与合金中 Zr_2Cu 第二相的尺寸及氧化过程有关。 Zr_2Cu 第二相易于氧化,并且 Cu 元素容易扩散迁移, Zr_2Cu 第二相氧化迁移后会形成薄弱区,在应力作用下,原第二相存在的区域就容易开裂。Zr-1.0Cu 合金中存在大量尺寸较大的 Zr_2Cu 第二相,氧化迁移后会产生大量尺度较大的裂纹,这种大尺寸的缺陷虽然能够弛豫应力,在一定程度上保持氧化膜的完整性,但也是腐蚀介质的进入或扩散通道,对耐腐蚀性能不利;Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金中的 Zr_2Cu 第二相相对较小并且分布更均匀,氧化膜中的应力可以较均衡地释放,同时适量 Nb 元素的存在能延缓 Zr_2Cu 第二相的氧化及扩散进程,减缓其扩散迁移形成的大的缺陷生成,延缓了柱状晶向等轴晶形态的转变,使氧化膜保持较好的完整性,所以表现出较好的耐腐蚀性能。

Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金的第二相数量、尺寸大小和分布差异明显,但耐腐蚀性能却基本相当,其氧化膜显微组织的共同特点是 O/M 界面及其附近氧化膜显微结构基本相似,氧化膜中柱状晶结构所占的比例较高,柱状晶结构的形态完整性较好,这表明 O/M 界面及其附近氧化膜显微结构对锆合金耐腐蚀性能起主要作用,合金元素及第二相都是通过 O/M 界面及其附件氧化膜显微组织的作用来影响锆合金腐蚀进程。

属于 II 类合金的 Zr-2.5Nb-0.2Cu 和 Zr-2.5Nb,腐蚀及氧化膜情况与前期报道^[13,14]基本相同,这里不再论述。

4 结 论

1) 添加 Nb 或 Cu 元素总含量较低时,Zr-Nb-Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中会出现较严重的不均匀腐蚀。Zr-0.2Nb-Cu 合金中的 Cu 含量达到 0.2%

后,能够完全抑制不均匀腐蚀现象的发生,但在实验条件下继续提高 Cu 含量对其耐腐蚀性能的影响作用不大。

2) Zr-0.2Nb-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金表现出较好的耐腐蚀性能。

3) 锆合金腐蚀生成氧化膜中的微结构,特别是微孔洞、微裂纹等缺陷的形成与合金元素及第二相的氧化过程密切相关。适量的 Nb 元素的存在,能延缓合金中 Zr_2Cu 第二相的氧化及其氧化物的扩散进程。

参考文献 References

- [1] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. In: Bradley E R, Sabol G P eds. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. Garmisch-Partenkirchen: ASTM International, 1996: 850
- [2] Yao Meiyi(姚美意), Li Shilu(李士炉), Zhang Xin(张 欣) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 867
- [3] Kim H G, Park S Y, Lee M H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373: 429
- [4] Park J, Choi B K, Yoo S J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 359: 59
- [5] Jeong Yong Hwan, Park Jeong-Yong. *Technical Meeting on Behavior of High Corrosion Resistance Zr-based Alloys*[C]. Buenos Aires, Argentina: The National Library, 2005
- [6] Hong Hyun Seon, Moon Jae Sik, Kim Seon Jin *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 297: 113
- [7] Park Jeong-Yong, Choi Byung-Kwon, Yoo Seung Jo *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 359: 59
- [8] Li Qiang(李 强), Xu Long(徐 龙), Yang Yanping(杨艳平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1526
- [9] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(4): 364
- [10] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1009
- [11] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 341: 1
- [12] Hutchinson W B, Lehtinen B L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 217: 243
- [13] Li Qiang(李 强), Liang Xue(梁 雪), Peng Jiangchao(彭剑超) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 877
- [14] Li Qiang(李 强), Liang Xue(梁 雪), Peng Jiangchao(彭剑超) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 893

Corrosion Behavior of Zr-Nb-Cu Alloys in 500 °C/10.3 MPa Steam

Li Qiang, Ma Shuai, Yang Yanping, Liang Xue, Peng Jianchao, Yao Meiyi, Zhou Bangxin

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

Abstract: The corrosion behaviors of Zr-Nb-Cu alloys in 500 °C/10.3 MPa superheated steam were investigated. Results show that severe non-uniform corrosion occurs in Zr-Nb-Cu alloys with low content of Nb or Cu elements, while Zr-0.2Nb-0.2Cu and Zr-0.2Nb-1.0Cu alloys demonstrate relatively good corrosion resistance. The non-uniform corrosion behavior has been fully inhibited in Zr-0.2Nb-0.2Cu alloy, but further increase in the amount of Cu element shows slight effect on the corrosion resistant behavior. The microstructure of zirconium alloys (especially the micro-pores, micro-cracks) is strongly related to the oxidation of alloying elements and precipitates. The presence of Nb in zirconium alloys can delay the oxidation of Zr_2Cu phase and the corresponding diffusion of the oxidation products. Moreover, Nb element can also inhibit the formation of the cracks in the oxide film and delay the transformation from columnar to equiaxed crystal morphology. Therefore, the addition of Nb element can improve the corrosion resistance of the zirconium alloys containing Cu element.

Key words: zirconium alloys; Nb; Cu; corrosion behavior

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