

β 相处理时冷却速率对 Zr-4 合金耐疔状腐蚀性能的影响

陈传明^{1,2}, 周邦新^{1,2}, 姚美意^{1,2}, 苟少秋^{1,2}, 张金龙^{1,2}, 李强^{1,2}, 梁雪^{1,2}

(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: 利用静态高压釜腐蚀实验研究了 β 相处理时冷却速率对 Zr-4 合金板状样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中耐疔状腐蚀性能的影响。结果表明: β 相处理时, 随着冷却速率的降低, $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相会明显沿 α -Zr 板条晶界上析出, 降低了过饱和固溶在 α -Zr 中的 Fe 和 Cr 含量, 使得样品经过冷轧和再结晶退火后的耐疔状腐蚀性能变差。对比研究了工业生产中 Zr-4 合金板材耐疔状腐蚀性能不均匀的样品, 认为出现这种现象与板坯在进行 β 相淬火时, 由于尺寸较大各处的冷却速率不均匀有关。

关键词: Zr-4; β 相热处理; 显微组织; 耐疔状腐蚀性能

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2703-07

锆合金具有低的热中子吸收截面, 通常被用作水冷核反应堆燃料元件的包壳材料^[1,2]。一般来说, 压水堆中锆合金发生的是均匀腐蚀, 而在沸水堆中锆合金会产生凸透镜状不均匀的疔状腐蚀斑, 这种腐蚀斑呈灰白色, 比周围黑色氧化膜厚数十倍, 可以达到 100 μm 左右^[3,4]。随着疔状腐蚀斑数量的增多和长大, 在合金表面会连成一片疏松易剥落的灰白色氧化膜^[5], 同时锆合金吸氢量也会增加, 可导致燃料包壳管的破损, 从而影响燃料元件的寿命。因此, 锆合金的疔状腐蚀一直受到人们的关注^[6-8]。核电站的发展要求不断地提高燃料元件的燃耗, 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^[9]。

为了提高锆合金的耐均匀腐蚀和耐疔状腐蚀性能, 一般采用改变合金成分^[10]和优化热处理加工制度的方法。Zr-4 合金在加工过程中, 通过控制累积退火参数 A 可以改善合金的耐疔状腐蚀性能^[11], A 是与退火温度和保温时间有关的参数, $\Sigma A_i = \Sigma t_i \exp(-Q/RT_i)$ 。在 β 相加热淬火后, 采用较低的退火温度和较短的保温时间, 使 $A < 10^{-18}$ h, 第二相尺寸较小, 耐疔状腐蚀性能得到提高, 应该将第二相的大小控制在 $< 0.2 \mu\text{m}$ ^[12]; Hiroyuki 等^[13]也认为, 当保温时间长或退火温度高导致累积退火参数 A 增加时, 锆合金的耐疔状腐蚀性能会降低; 但是周邦新等^[14]研究表明, 在 α 相上限温度加热后快冷, 增加了 Fe 和 Cr 合金元素在 α -Zr

中的过饱和固溶含量, 虽然这样的热处理增加了累积退火参数并使第二相长大, 但是可以提高样品的耐疔状腐蚀性能, 因而认为 Fe 和 Cr 合金元素在 α -Zr 中的过饱和固溶含量是影响耐疔状腐蚀性能更重要的因素。改变热处理温度和保温时间, 在改变累积退火参数时, 第二相大小在改变, α -Zr 中过饱和固溶的 Fe 和 Cr 含量也在发生变化, 但后者才是影响 Zr-4 合金耐疔状腐蚀性能的重要因素^[15]。

本实验通过对工业生产的 Zr-4 板材出现耐疔状腐蚀性能不均匀的原因进行分析, 研究 β 相加热后的冷却速率对 Zr-4 合金的显微组织和耐疔状腐蚀性能的影响, 并阐明工业生产的 Zr-4 合金耐疔状腐蚀不均匀的微观机理。

1 实验

实验试样是工厂生产的 Zr-4 板, 厚 4 mm。为了研究 β 相处理时冷却速率对 Zr-4 合金耐疔状腐蚀性能的影响, 将样品切成 15 mm \times 8 mm, 真空 (5×10^{-3} Pa) 封装在石英管中, 在管式电阻炉中加热到 1030 °C β 相保温 30 min, 然后采用 5 种冷却方式进行冷却 (β 相处理后的样品依次标记为 1#~5#, 如表 1 所示): 淬入水中并快速敲碎石英管、淬入水中不敲碎石英管、连同石英管放在空气中冷却、放在炉口冷却或随炉冷却。为了能对这 5 种不同冷却方式的冷却速率进行比较, 选用了容

收稿日期: 2015-10-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51171102)

作者简介: 陈传明, 男, 1988 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: chuanming0814@163.com

易识别色温的 650 °C，并记录了由 1030 °C 冷却至 650 °C 的时间，它们分别是 1, 73, 90, 450, 4200 s，由此计算得到平均冷却速率分别为 380, 5, 4, 1, 0.1 °C/s。β 相加热后采用不同的冷却速率冷却时，晶粒的大小和形貌存在很大的差别，为了能够在相似的晶粒组织和相似的织构状态下比较它们耐腐蚀性能的差别，将淬火后的样品经 610 °C 加热轧至 1.7 mm，经过 600 °C/0.5 h 中间退火，再冷轧至 0.8 mm，最终在 600 °C/2 h 真空退火处理（最终退火后的样品依次标记为 10#~50#，如表 1 所示），获得了完全再结晶的 Zr-4 合金样品。

试样在真空退火前经过酸洗、自来水和去离子水冲洗，酸洗液为 10 vol% HF+45 vol% HNO₃+45 vol% H₂O。试样在进行 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀实验前，按照标准方法用混合酸酸洗和去离子水清洗，腐蚀增重由 4 块试样平均得出。腐蚀前的样品经过混合酸侵蚀后，用 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)观察合金显微组织；用电感耦合等离子体原子发射光谱和 X 射线荧光光谱仪分别分析合金成分；经过高压釜腐蚀后的试样，用体视显微镜观察氧化膜的表面形貌。

2 实验结果

2.1 工业生产的 Zr-4 合金板材耐疔状腐蚀性能差异的分析

在工业生产 Zr-4 合金板材时，为了检查板材的耐

疔状腐蚀性能，需要取样在高压釜中进行 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀 7 h 试验，有时会观察到同一块样品的不同面上耐疔状腐蚀性能存在极大的差异，如图 1 所示。图 1 是从样品 3 个面上拍摄的照片经过剪裁拼接的图片，从三维显示了样品的 3 个面上疔状腐蚀斑分布的差别。可以看出，在样品的 A 面上布满了疔状腐蚀斑，但是 B 面上基本不产生疔状腐蚀斑，从样品的侧面上也可以清晰地看出这种差异。

为了确认材料的成分是否有不均匀性的问题，分别采用了电感耦合等离子体原子发射光谱 (IC-PAES) 和 X 射线荧光光谱 (XRF) 从样品的 2 个表面分别取样分析了合金成分，结果列于表 2 中。测试的样品均为腐蚀后的试样，两种分析方法得到的结果基本一致，同一种分析方法得到两个面上成分的结果只有极微小差别，这应该在实验误差范围内，说明耐疔状腐蚀性能的差别并不是因为成分不同的原因。

将样品 2 个面上的氧化膜轻轻磨去并进行抛光酸洗蚀刻，用 SEM 观察氧化膜下面金属基体的显微组织，如图 2 所示。从图中可以看出，未出现疔状腐蚀斑一面金属基体中的第二相比出现严重疔状腐蚀斑另一面基体中的数量更多、尺寸更小：在 7.1 μm×4.7 μm 面积内，严重疔状腐蚀斑一面的第二相数量约为 30 个，而基本上未出现疔状腐蚀斑一面的第二相数量约为 69 个，尺寸偏小。

表 1 Zr-4 样品的编号及处理工艺

Table 1 Serial number and treatment process of Zircaloy-4 specimens

Specimen	Thermal treatment	Specimen	Thermal treatment
1#	Quenching in water and breaking the capsule	10#	Quenching in water and breaking the capsule + hot rolling, cold rolling, and annealing at 600 °C/0.5 h
2#	Quenching in water and not breaking the capsule	20#	Quenching in water and not breaking the capsule + hot rolling, cold rolling, and annealing at 600 °C/0.5 h
3#	Air cooling with the capsule	30#	Air cooling with the capsule + hot rolling, cold rolling, and annealing at 600 °C/0.5 h
4#	Cooling at furnace mouth	40#	Cooling at furnace mouth + hot rolling, cold rolling, and annealing at 600 °C/0.5 h
5#	Furnace cooling	50#	Furnace cooling + hot rolling, cold rolling, and annealing at 600 °C/0.5 h

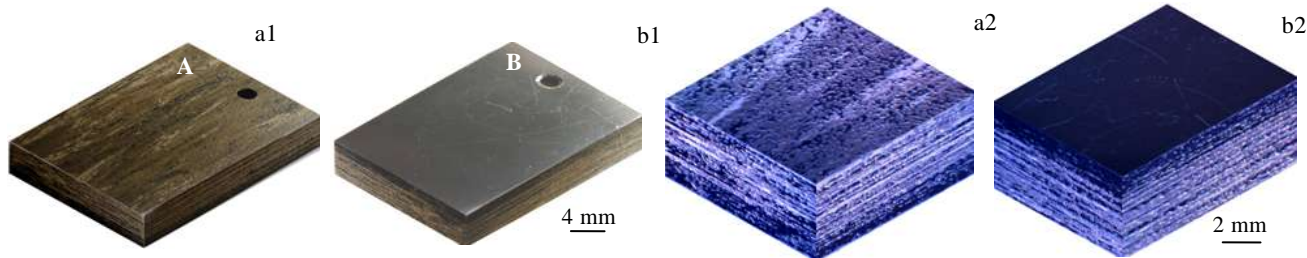


图 1 工业生产的 Zr-4 合金板材在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 7 h 后的表面宏观形貌

Fig.1 Morphologies of different surfaces of Zircaloy-4 specimen produced in factory after corrosion in superheated steam at 500 °C/10.3 MPa for 7 h exposure: (a1, a2) surface with severe nodular corrosion and (b1, b2) surface with nearly non-nodular corrosion

表2 工业生产的Zr-4板材腐蚀后2个耐疔状腐蚀性能不同表面上的Zr、Sn、Fe、Cr含量

Table 2 Contents of Zr, Sn, Fe, Cr of different surfaces with different nodular corrosion resistance on Zircaloy-4 specimen produced in factory after corrosion ($\omega/\%$)

Alloying element	IC-PAES				XRF			
	Sn	Fe	Cr	Zr	Sn	Fe	Cr	Zr
Surface with severe nodular corrosion	1.19	0.18	0.08	Bal.	1.39	0.18	0.12	Bal.
Surface with nearly non-nodular corrosion	1.25	0.19	0.09	Bal.	1.29	0.19	0.11	Bal.

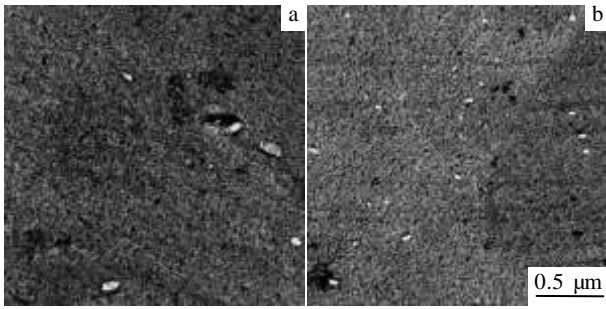


图2 工业生产的Zr-4合金板材耐疔状腐蚀性能不同表面上第二相粒子的分布

Fig.2 SEM images of distribution of second phase particles on different surfaces with different nodular corrosion resistance of Zircaloy-4 specimen produced in factory: (a) surface with severe nodular corrosion and (b) surface with nearly non-nodular corrosion

合金元素Fe和Cr在Zr合金中的存在方式有2种:1种是以固溶的方式存在于合金基体中;另1种是以 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相的形式析出。同一个Zr-4样品

从2个面上观察到第二相尺寸和数量明显不同,那么,这2个面上合金元素的固溶状态也会存在差异。因此,工业生产的Zr-4合金板材两个面上耐疔状腐蚀性能出现明显差异的原因可能就在于此。为了寻找工业生产的Zr-4合金板出现耐疔状腐蚀性能不均匀的原因,研究了 β 相处理时冷却速率对Zr-4合金耐疔状腐蚀性能的影响。

2.2 β 相处理后不同冷却速率对Zr-4合金显微组织和耐疔状腐蚀性能的影响

2.2.1 Zr-4合金样品的显微组织

样品在 β 相加热以不同冷却速率冷却后的显微组织如图3所示。可以看出,1#样品的板条晶宽度最小,这是由于冷却速率快, $\beta \rightarrow \alpha$ 发生相变时的过冷度大,形核率高,形成的板条晶粒细小,在快速冷却过程中也来不及长大,晶界上几乎没有第二相的析出(图3a)。与1#样品相比,2#和3#样品的板条晶粒明显变宽(约1 μm),第二相主要沿 α -Zr板条晶界上析出,形成条带状分布;4#样品板条晶粒更宽(约2 μm),

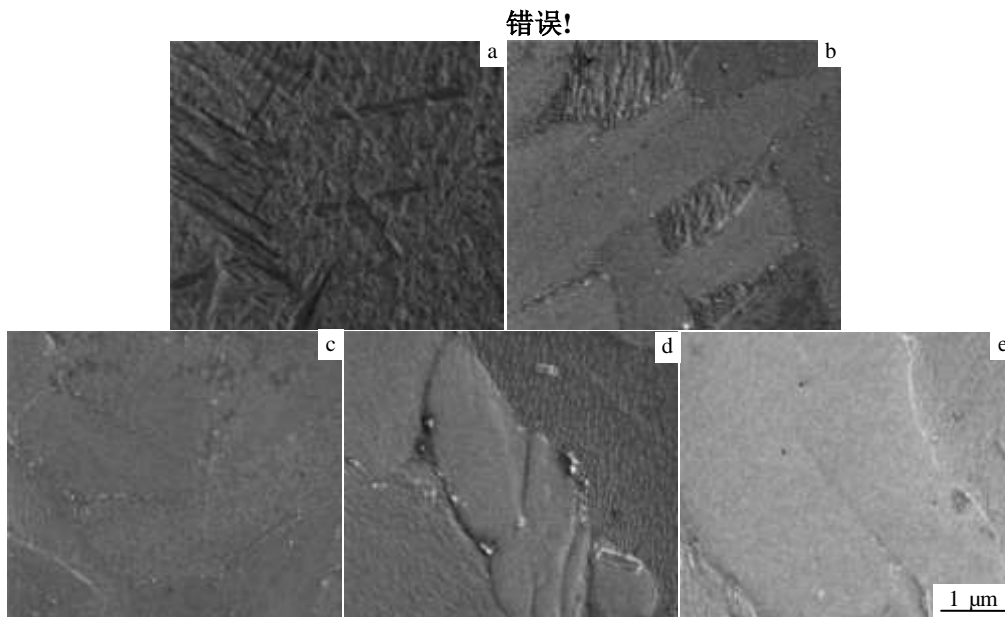


图3 在 β 相加热后以不同冷却速率处理的Zr-4合金样品的显微组织

Fig.3 Microstructures of Zircaloy-4 specimens with different cooling rates after β phase heat treatment: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#,

and (e) 5#

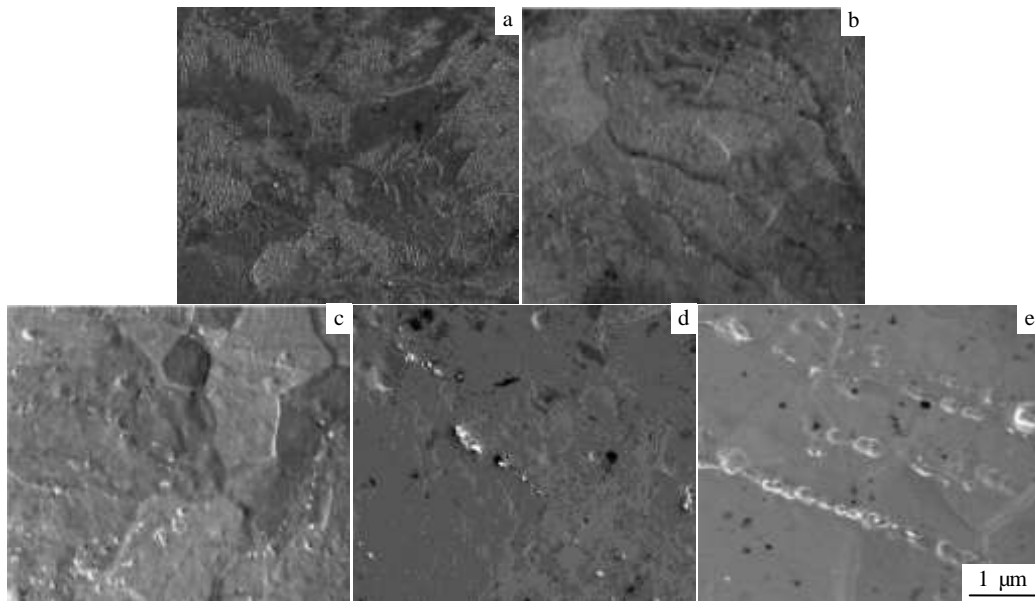


图 4 经不同冷却速率的 β 相处理 Zr-4 样品, 再经过热轧、冷轧和 600 °C 退火后的显微组织

Fig.4 Microstructures of Zircaloy-4 specimens with different cooling rates after β phase heat treatment followed by hot rolling, cold rolling and 600 °C annealing : (a) 10#, (b) 20#, (c) 30#, (d) 40#, and (e) 50#

晶粒内也有第二相析出,但主要分布在晶界上(图3d); 5#样品板条晶粒最宽(约4 μm),且第二相较大,但数量相对减少。这种显微组织的变化说明随着 β 相处理时冷却速率的降低,由于 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 第二相的析出,使得 α -Zr中过饱和固溶的Fe和Cr含量降低,从而会影响Zr-4合金的耐疔状腐蚀性能。

样品经过 β 相加热冷却,再经过热轧和冷轧,最终在600 °C/2 h退火后的显微组织如图4所示,样品经过600 °C退火后均发生了再结晶。10#样品中第二相尺寸很小,这是 β 相加热快冷后过饱和固溶在 α -Zr中的Fe和Cr在热轧和600 °C退火时析出的 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 第二相。随着 β 相加热后冷却速率的降低,第二相的尺寸逐渐变大,即使样品又经过了80%的热轧和冷轧变形,第二相仍然保持了 β 相冷却时沿着板条晶界析出呈带状分布的特征。

2.2.2 β 相处理后的冷却速率对 Zr-4 合金耐疔状腐蚀

性能的影响

图5是经不同冷却速率的 β 相处理后再经过热轧、冷轧和600 °C退火后的Zr-4样品在500 °C/10.3 MPa过热蒸汽中的腐蚀增重曲线。图6是这几种样品腐蚀3 h后氧化膜外表面的形貌。10#样品腐蚀3 h后,表面仍然是黑色光亮的氧化膜(图6a),没有出现疔状

腐蚀斑,腐蚀增重只有22 mg/dm^2 ,腐蚀100 h后,样品的轧面上仍没有出现疔状腐蚀斑,但是在样品的2个端面上开始出现了疔状腐蚀斑,这是因为组织取向对疔状腐蚀还有影响,在组织取向因子小的端面 and 侧面更容易形成疔状腐蚀斑^[14]; 20#和30#样品腐蚀增重相差不大,腐蚀3 h后,表面疔状腐蚀斑覆盖率达20%左右(图6b和6c); 40#样品耐疔状腐蚀性能较差,腐蚀至7 h,表面氧化膜发生剥落而无法获得准确的腐蚀增重; 50#样品耐疔状腐蚀性能最差,腐蚀3 h后,表面已布满疔状腐蚀斑(图6e),并且氧化膜发生严重剥落。这说明 β 相处理时冷却速率对Zr-4合金的耐

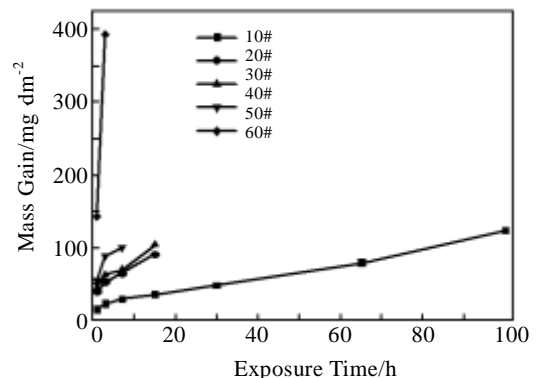


图 5 经 β 相处理后再经过热轧、冷轧和 600 °C 退火后的 Zr-4 样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀时的增重曲线

Fig.5 Mass gain vs exposure time for Zircaloy-4 specimens after β phase heat treatment, followed by hot rolling, cold

rolling and 600 °C annealing after autoclave tests in superheated steam at 500 °C

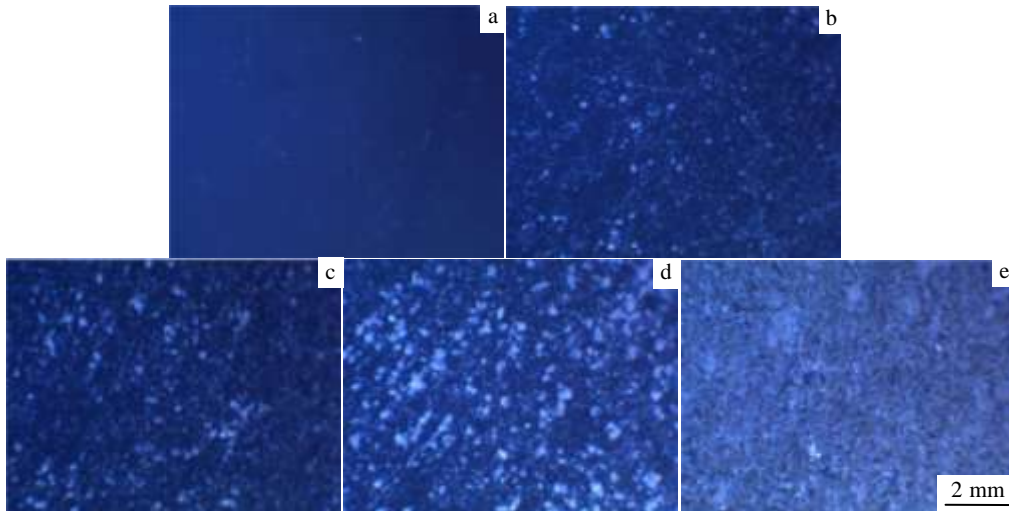


图6 Zr-4样品在500 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀3 h的氧化膜外表面形貌

Fig.6 Morphologies of oxide films formed on Zircaloy-4 specimens corroded in superheated steam at 500 °C for 3 h exposure: (a) 10#, (b) 20#, (c) 30#, (d) 40#, and (e) 50#

疔状腐蚀性能会产生显著影响,随着冷却速率降低,耐疔状腐蚀性能逐渐变差。

3 分析讨论

根据 Zr-(Fe+Cr)相图可以大致确定:700,750和810 °C时 Fe+Cr 在 α -Zr 中的平衡固溶含量分别约为100,120和160 $\mu\text{g/g}$ ^[16]。C. Li 等^[17]用电解的方法将 Zr-4 合金中 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 第二相分离后,测定了固溶在 α -Zr 中的 Fe 和 Cr 含量,样品在 β 相、 α 上限温区加热淬火以及 650 °C 加热炉冷,然后经 470 °C 去应力退火,Fe+Cr 在 α -Zr 中的固溶含量分别达到了 1300,780和 320 $\mu\text{g/g}$ 。分析结果证明经过不同热处理的样品,固溶在 α -Zr 中的 Fe+Cr 含量差别很大。沈月锋^[18]、姚美意^[19]等的研究表明,不同热处理工艺可以改变 Fe 和 Cr 在 α -Zr 基体的固溶含量,并且对合金耐腐蚀性能有很大的影响。经过不同热处理的同一种 Zr-4 合金样品,如果第二相数量越少,尺寸越小,说明固溶在 α -Zr 中的 Fe 和 Cr 含量越多。本实验的结果也说明了 β 相加热后冷却速率越快,显微组织中的第二相数量越少、尺寸越小(图4),固溶在合金中的合金元素越多。 β 相加热后以不同速率冷却时,固溶在 α -Zr 中的 Fe+Cr 合金元素含量变化顺序是:10# > 20# > 30# > 40# > 50#,冷却速率越快,过饱和固溶含量越多,这与其耐疔状腐蚀性能的变化顺序完全一致。固溶在 α -Zr 中的 Fe+Cr 含量越多,Zr-4 合金在 500 °C 过热蒸汽中的耐

疔状腐蚀性能越好。周邦新等^[20,21]提出,由于锆合金氧化时氧化膜生长的各向异性或固溶在 α -Zr 中的合金元素含量的差别,局部区域氧化膜生长较快,当发展至一定厚度以后,氧化锆体积膨胀,对金属基体施加张应力使其发生变形,氧离子沿着变形后金属中的位错通道扩散更快,促进了氧化膜在局部区域中的生长而发展成为疔状腐蚀,增加 Fe 和 Cr 合金元素在 α -Zr 中的过饱和固溶含量,调整了氧化膜生长的各向异性,延缓甚至阻止了黑色氧化膜中疔状腐蚀斑“核”的形成,从而提高了耐疔状腐蚀性能。姚美意等^[22]在 Zr-4 合金中添加微量 Nb (0.05%~0.1%) 抑制了 Zr-4 合金疔状腐蚀斑的形成,显著改善了合金的耐疔状腐蚀性能。Nb 在 α -Zr 中的固溶度较大,研究^[23]表明 0.1% Nb 可以完全固溶固溶在 α -Zr 中,这说明固溶在合金中的合金元素对疔状腐蚀斑的形成起着抑制作用。

β 相处理后还需要经过加工和退火处理才能制成板材或管材,由于加工和退火的温度一般都不超过 650 °C,过饱和固溶在 α -Zr 中的 Fe 和 Cr 在加工过程中得不到充分析出,析出的第二相也非常细小,因而,在成品板材中如果观察到比较大的第二相,那么这些较大的第二相一定是在 β 相处理时由于冷却速率较慢而析出的。现在从工业生产的 Zr-4 合金板材两个轧面上观察到第二相的大小和分布存在差别,在耐疔状腐蚀性能差的一面观察到第二相数量较少,但是尺寸较大,这与本实验得到的结果是一致的,从而说明了在工业生产

中, 由于板坯尺寸大, 在 β 相加热水淬处理时, 板坯各处的冷却速率存在差别, 这可能是板材出现耐疔状腐蚀性能不均匀的原因。

不论从第二相的大小还是从 Fe 和 Cr 过饱和固溶含量的角度分析, β 相水淬后 Zr-4 样品的耐疔状腐蚀性能都会是最好的, 但是要彻底了解其影响机理, 还需要开展更深入的研究, 特别是研究过饱和固溶在 α -Zr 中的 Fe 和 Cr 对氧化膜显微组织的演化以及氧化膜的生长会产生什么样的影响。

4 结 论

1) β 相处理时冷却速率对 Zr-4 合金加工成形后显微组织中的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相大小和多少有较大影响, 对合金的耐疔状腐蚀性能也有很大的影响。随着冷却速率降低, 第二相会在 α 相板条晶界上析出长大, 降低了 Fe 和 Cr 在 α -Zr 中的过饱和固溶含量, 使得耐疔状腐蚀性能变差。

2) 工业生产的 Zr-4 合金板材在 2 个面上出现耐疔状腐蚀性能不均匀现象, 通过观察第二相的大小和数量的差别, 表明这与 β 相处理时的冷却速率不均匀有关。

参考文献 References

- [1] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 238(2-3): 205
- [2] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李 强), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(2): 81
- [3] Ogata K, Mishima Y, Okubo T *et al.* *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-1023, 1989: 291
- [4] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(2-3): 331
- [5] Cheng B, Adamson R B. *7th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-939, 1987: 387
- [6] Johnson A B, Horton R M. *3th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-633, 1977: 295
- [7] Kuang Yonggeng(邝用庚), Li Peizhi(李佩志). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(3): 41
- [8] Li Peizhi(李佩志), Li Zhongkui(李中奎), Xue Xiangyi(薛祥义) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(6): 356
- [9] 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): 1
- [10] Jeong Y H, Park S Y, Lee M H *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2006, 43(9): 977
- [11] Thorvaldsson T, Andersson T, Wilson A *et al.* *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-1023, 1989: 128
- [12] Kruger R M, Adamson R B, Brenner S S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 189(2): 193
- [13] Hiroyuki Anada. *Japan Inst Metal*[J], 1990, 54: 941
- [14] Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意), Li Qiang(李 强) *et al.* *Journal of Shanghai University*(上海大学学报)[J], 2008, 14(5): 441
- [15] Zhou Bangxin. *China Nuclear Science and Technology Report*, CNIC-01074, SINRE-0066[R]. Beijing: China Nuclear Information Centre Atomic Energy Press, 1996
- [16] Charquet D, Hahn R, Ortlieb E *et al.* *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-1023, 1988: 405
- [17] Li C, Zhou B X, Zhou Wenjin *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 304(2): 134
- [18] Shen Yuefeng(沈月锋), Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xin(张欣) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 899
- [19] Yao Meiyi(姚美意), 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], 2007, 36(11): 1920
- [20] Zhou B X. *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-1023, 1989: 360
- [21] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李 强), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1129
- [22] 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): 865
- [23] Jeong Y H, Lee K O, Kim H G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 302: 9

Effect of β Phase Cooling Rate on Nodular Corrosion Resistance of Zircaloy-4 Alloy

Chen Chuanming^{1,2}, Zhou Bangxin^{1,2}, Yao Meiyi^{1,2}, Gou Shaoqiu^{1,2}, Zhang Jinlong^{1,2}, Li Qiang^{1,2},
Liang Xue^{1,2}

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

(2. The Key Laboratory for Advanced Micro-Analysis, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Effect of cooling rate after β phase heat treatment on the nodular corrosion resistance of Zircaloy-4 specimens produced by a factory was investigated by autoclave tests in a superheated steam at 500 °C/10.3 MPa. The nonuniform nodular corrosion resistance of the Zircaloy-4 plates was also studied. The results indicate that the precipitation of $Zr(Fe,Cr)_2$ second phase particles along α -Zr grain boundaries occurs with the decrease of cooling rate after β phase heating. Thus, supersaturated solid solution contents of Fe and Cr alloying elements in α -Zr matrix are reduced, and the nodular corrosion resistance is also degraded for the Zircaloy-4 specimens after cold rolling and recrystallization annealing. It is considered that the nonuniform nodular corrosion resistance of Zircaloy-4 plates is attributed to the variance of cooling rate at different parts of the same slab during β phase quenching in industrial production.

Key words: Zircaloy-4; β phase heat treatment; microstructure; nodular corrosion resistance

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