

# Cu 对 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金在 400 °C 含氧过热蒸气中耐腐蚀性能的影响

徐诗彤<sup>1</sup>, 白勇<sup>1</sup>, 姚美意<sup>1</sup>, 黄建松<sup>1</sup>, 胡丽娟<sup>1</sup>, 林晓冬<sup>1</sup>, 谢耀平<sup>1</sup>, 梁雪<sup>2</sup>,  
彭剑超<sup>2</sup>, 周邦新<sup>1</sup>

(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:** 为了探究 Cu 对 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb (质量分数, %) 合金在 400 °C/ $1 \times 10^{-6}$   $\mu\text{L/L}$  含氧过热蒸气中耐腐蚀性能的影响。将 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 和 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.05Cu 合金样品放入动态高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa/ $1 \times 10^{-6}$   $\mu\text{L/L}$  含氧过热蒸气腐蚀试验。采用 SEM、TEM 和 XPS 等表征手段对氧化膜的显微组织以及氧化膜中各元素的价态进行分析。结果表明: 微量 Cu 的添加改善了 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金的耐腐蚀性能; Cu 在氧化膜中主要以 Cu 和 Cu<sup>+</sup>形式存在; Cu 的添加会促进氧化膜中的 Sn 和 Sn<sup>2+</sup>向 Sn<sup>4+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>的转化。从 Cu 的添加影响氧化膜中合金元素的氧化行为和抑制了氧化膜中孔隙和裂纹生成等角度探讨了 Cu 改善 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金耐腐蚀性能的原因。

**关键词:** Cu; 锆合金; 腐蚀行为; 显微组织

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)06-2169-07

锆合金作为核反应堆中核燃料元件包壳材料, 是保障核反应堆安全运行的关键, 其性能的好坏决定着核燃料元件的使用寿命与安全性。在核电站运行时, 锆合金包壳的内表面在温度约 400 °C 下与裂变产物接触, 外表面与高温高压水接触, 水侧腐蚀是影响锆合金使用寿命最主要的因素之一<sup>[1]</sup>。

现在大型压水堆商用的锆合金有 Zr-2 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Ni, 质量分数%, 下同)、Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)、ZIRLO(Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe)和 M5(Zr-1.0Nb-0.16O- $25 \times 10^{-6}$   $\mu\text{g/g S}$ )等<sup>[1]</sup>, 可见 Sn、Nb、Fe 和 Cr 是重要的合金化元素。在现有合金成分基础上通过调整合金成分配比或添加其他合金元素是进一步改善合金耐腐蚀性能的有效途径。已有的研究表明, 在 Zr-4 合金成分基础上, 适当降低 Sn 含量、提高 Fe 和 Cr 含量可以改善合金的耐腐蚀性能<sup>[2-4]</sup>。本课题组在此基础上研发的 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金在多种腐蚀环境中的耐腐蚀性能均优于 Zr-4 合金<sup>[5]</sup>。另外, 许多学者研究发现添加适量的 Cu 对锆合金的耐腐蚀性能会产生有益的影响。例如, 添加适量 Cu 的 HANA-3 (Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.1Fe-0.1Cu) 和 HANA-6

(Zr-1.1Nb-0.05Cu)合金表现出优异的耐腐蚀性能<sup>[6-7]</sup>, 其在 360 °C/18.6 MPa 去离子水中长期腐蚀 (1000 d) 的耐腐蚀性能优于 HANA-4 (Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金和 Zr-4 合金。Hong 等<sup>[8]</sup>发现添加 0.1%~0.2% 的 Cu 对改进型 Zr-4 (Zr-xSn-0.1Fe-0.2Cr, x=1.0, 1.2) 合金在 360 °C 去离子水中的耐腐蚀性能有改善作用。本课题组<sup>[9-11]</sup>也研究了 Cu 对不同体系锆合金耐腐蚀性能的影响, 发现 Cu 对不同成分锆合金在不同水化学条件下耐腐蚀性能的影响规律是不同的, 认为这与合金元素之间交互作用引起的 Cu 在  $\alpha$ -Zr 中固溶含量不同有关: 固溶在  $\alpha$ -Zr 中的 Cu 有助于改善合金的耐腐蚀性能, 但当添加的 Cu 含量超过其在  $\alpha$ -Zr 中的固溶度以 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相析出时则对合金的耐腐蚀性能产生有害的影响。需指出的是以上结果都是基于除氧环境中得到的。

与大型压水堆相比, 在某些小型水冷核反应堆和沸水堆中, 由于没有采用加氢除氧装置或除氧效果有限, 造成了一回路水中溶解氧含量的增加。据报道在未加氢除氧的沸水堆冷却水中的溶解氧含量可高达  $(0.2 \sim 1) \times 10^{-6}$   $\mu\text{L/L}$ <sup>[12]</sup>, 溶解氧含量的增加会增大腐蚀

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 徐诗彤, 男, 1993 年生, 博士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: xushitong@i.shu.edu.cn

反应的电化学电位差,影响合金的腐蚀动力学行为。有研究<sup>[13-15]</sup>表明溶解氧会明显加速含 Nb 锆合金的腐蚀,且合金中的 Nb 含量越高溶解氧的腐蚀加速作用越明显; Xu 等<sup>[16]</sup>在研究 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb (x=1.0, 1.2) 合金在 400 °C/10.3 MPa 不同含氧蒸气中的耐腐蚀性能时,发现蒸气中的氧会加速合金的腐蚀,但当 Sn 含量从 1.2%降低到 1.0%时,蒸气中的氧对合金腐蚀的加速作用会有所减弱。可见,溶解氧对不同成分锆合金耐腐蚀性能的影响程度是不同的。目前 Cu 的添加对锆合金在溶解氧环境中的耐腐蚀性能的影响还鲜有报道,所以有必要开展这方面的研究。

本研究基于课题组前期研发的 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金基础上,同时考虑相变温度、固溶强化等问题,设计了 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-xCu (x=0, 0.05) 合金,通过 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气腐蚀试验研究微量 Cu 的添加对 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金耐腐蚀性能的影响;通过研究氧化膜显微组织的演化过程和氧化膜中合金元素的价态变化探究 Cu 影响 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金耐腐蚀性能的原因。

## 1 实验

通过熔炼、β相均匀化处理、热压、热轧、β相快冷、多道次冷轧、中间退火和最终退火等工序<sup>[17]</sup>制备出 0.7 mm 厚的 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-xCu (x=0, 0.05) 合金板材(以下简称 0Cu 合金和 0.05Cu 合金)。再将合金板材裁剪成 10 mm×20 mm×0.7 mm 的片状样品,经 30% H<sub>2</sub>O+30% HNO<sub>3</sub>+30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10% HF (体积分数)混合酸酸洗、自来水冲洗和去离子水清洗后获得腐蚀试验用样品。

根据未加氢除氧的沸水堆或小型水冷核反应堆实际工况,采用 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气腐蚀试验表征合金的耐腐蚀性能。采用动态高压釜(DOWS-HTO-500)进行腐蚀试验,通过通入 N<sub>2</sub> 和高纯空气以维持高压釜进水口氧含量在 (1±0.02)×10<sup>-6</sup> μL/L 水平;通过高温高压水循环装置、水质监测装置、水质调节等装置监测并维持回路中水质;通过背压阀和高压泵保持高压釜中压力在 (10.3±0.2) MPa;通过预热器和高压釜加热装置控制高压釜内温度在(400±3) °C。采用单位面积腐蚀增重的方法来表征样品的腐蚀程度,腐蚀增重曲线中的腐蚀增重为 3~5 个平行试样的平均值。

采用 JSM-7500F 高分辨扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜断面形貌,SEM 氧化膜断口的制备方法详见文献<sup>[17]</sup>。通过 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)观察用样品,并采用 JEM-2100F 型 TEM 表征氧化膜的显微组织,结合高角环形暗场(HAADF)像、高分辨(HRTEM)像、快速傅里叶变换(FFT)后的花样和能谱(EDS)分析氧化膜中第二相的成分和晶体结构。利用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪分析合金元素在氧化膜中的价态变化。

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀增重

图 1a 和 1b 分别为 0Cu 和 0.05Cu 合金在 400 °C/10.3MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气中的自然坐标形式与双对数坐标形式的腐蚀增重曲线。从图 1a 可以看出,腐蚀 300 d 时,0Cu 和 0.05Cu 合金的腐蚀增重分别为(178.87±8.82)和(162.64±4.20) mg/dm<sup>2</sup>,与 0Cu 合金相比 0.05Cu 合金的腐蚀增重降低了 9.1%。从图 1b 中可以看出,2 种合金在腐蚀 42 d 时均发生了腐蚀转折。通过腐蚀动力学公式(1)和(2)来表示腐蚀增重和腐蚀时间之间的关系,相关结果列在表 1 中。从表 1 可以看出,在腐蚀转折之前 2 种合金的氧化速率指数(n)接近,均符合立方规律,0.05Cu

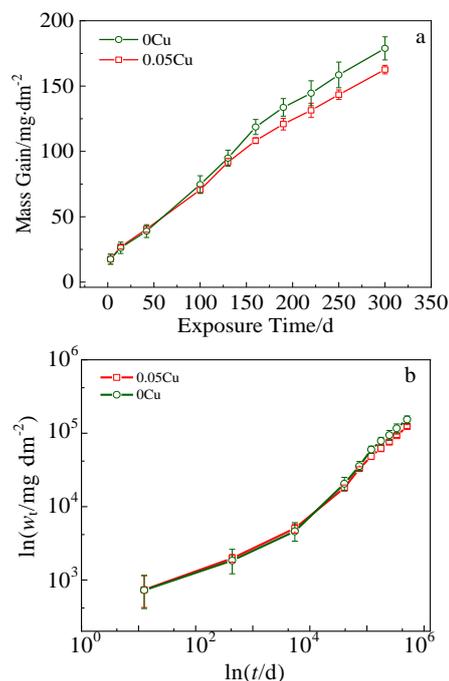


图 1 0Cu 和 0.05Cu 合金在 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气中的腐蚀增重曲线

Fig.1 Mass gain curves of 0Cu and 0.05Cu alloys in 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L oxygen-contained super-heated steam: (a) the natural coordinate and (b) the double logarithmic coordinate

表1 0Cu和0.05Cu合金在400℃/10.3MPa/1×10<sup>-6</sup>μL/L含氧过热蒸气中的氧化动力学参数

Table 1 Oxidation kinetic parameters of 0Cu and 0.05Cu alloys exposed in 400℃/10.3MPa/1×10<sup>-6</sup>μL/L oxygen-contained super-heated steam

Alloy	Transition point time/d	$K_n/\text{mg}^{1/n} \text{dm}^{-2/n} \text{d}^{-1}$	$n$
0Cu	42	13.00	0.30
		2.49	0.77
0.05Cu	42	15.58	0.32
		3.15	0.71

合金的氧化速率常数( $K_n$ )略大于0Cu合金;在腐蚀转折之后,2种合金的腐蚀动力学均介于抛物线规律和直线规律之间,但0Cu合金的 $n$ 值略大于0.05Cu合金。以上结果说明微量Cu的添加可以对Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb合金的长期耐腐蚀性能有一定的改善作用。

$$\Delta w_t = K_n t^n \quad (1)$$

为了方便研究氧化动力学规律,将式(1)写成对数形式,即:

$$\ln \Delta w_t = \ln K_n + n \ln t \quad (2)$$

式中, $\Delta w_t$ 为腐蚀增重,mg/dm<sup>2</sup>;  $K_n$ 为氧化速率常数,mg<sup>1/n</sup>dm<sup>-2/n</sup>d<sup>-1</sup>;  $n$ 为氧化速率指数;  $t$ 为氧化时间,d。

## 2.2 氧化膜断面形貌SEM分析

图2为0Cu合金和0.05Cu合金在400℃/10.3MPa/1×10<sup>-6</sup>μL/L含氧过热蒸气中腐蚀42和130d的氧化膜断面SEM形貌。腐蚀42d时,0Cu合金和0.05Cu合金的平均腐蚀增重差别不大,分别为(39.01±4.89)和(40.62±2.50)mg/dm<sup>2</sup>,0.05Cu合金样品的氧化膜厚

度(1.8~2.4μm)小于0Cu合金(3.2~3.8μm)。2种合金样品氧化膜中均存在孔隙和裂纹。腐蚀130d时,0.05Cu合金的腐蚀增重(91.72±2.23)mg/dm<sup>2</sup>略小于0Cu合金(94.87±6.09)mg/dm<sup>2</sup>,但0Cu合金和0.05Cu合金样品的氧化膜厚度差别不大(分别为4.5~6.5μm和5.6~6.5μm)。与0.05Cu合金样品相比,0Cu合金样品氧化膜/金属(O/M)界面处存在更多的横向裂纹且O/M界面比较粗糙,存在较大起伏,这是腐蚀转折后合金氧化膜显微组织的典型特征。以上结果说明微量Cu的添加在腐蚀转折之前对氧化膜显微组织的影响不大,但在腐蚀转折后会减缓氧化膜显微组织的演化过程。

## 2.3 氧化膜横截面显微组织的TEM分析

图3为0.05Cu合金样品氧化膜横截面HAADF像和EDS元素面分布。从图3可以看出腐蚀样品氧化膜厚度约为2.4μm,O/M界面附近存在横向裂纹,这与SEM观察到的结果一致(图2b1和2b2),需说明的是O/M界面处的裂纹应该是FIB制样过程中产生的,但这也说明了O/M界面附近存在较大的应力;氧化膜中存在主要由Zr、Fe和Cr元素组成的第二相SPP1和主要由Zr、Fe、Cr和Cu元素组成的第二相SPP2。SPP1和SPP2的HRTEM照片如图4所示,SPP1在O/M界面附近(图4a~4c),为hcp-Zr(FeCr)<sub>2</sub>型第二相(图4b),其边界清晰,没有发生明显氧化。SPP2在氧化膜中(图4d~4h),为fcc-Zr(FeCr)<sub>2</sub>型第二相(图4f),其边缘模糊已经发生氧化,在其附近检测到了Cu的氧化产物,为立方结构(c)的Cu<sub>2</sub>O(图4g)。

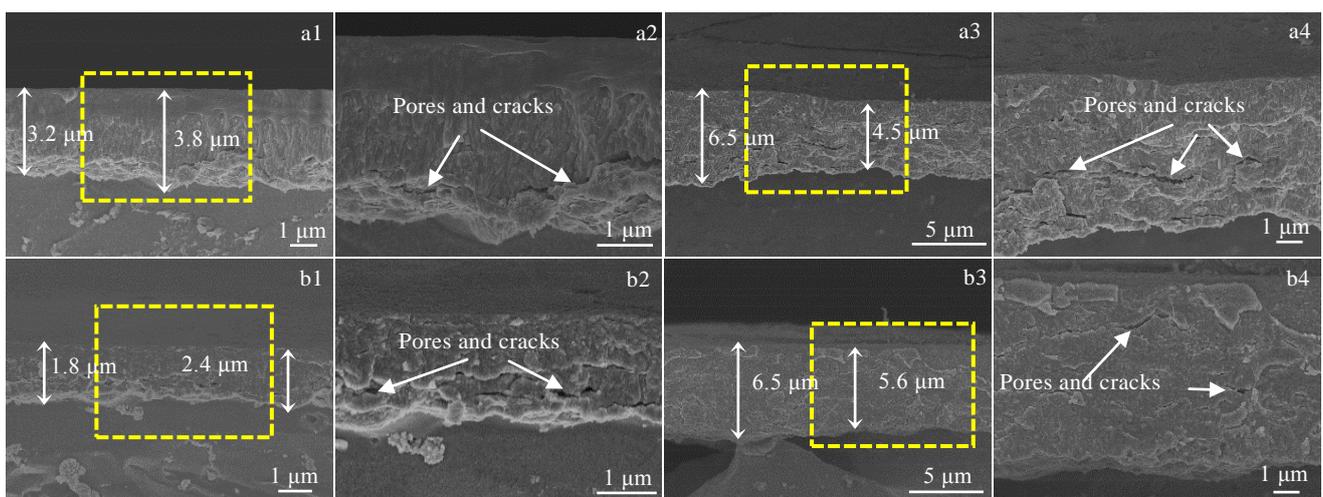


图2 0Cu合金和0.05Cu合金样品在400℃/10.3MPa/1×10<sup>-6</sup>μL/L含氧过热蒸气中腐蚀42和130d的氧化膜断面SEM形貌  
Fig.2 Fracture SEM morphologies of the oxide film of the 0Cu (a1~a4) and 0.05Cu (b1~b4) alloy specimens exposed for 42 d (a1, a2, b1, b2) and 130 d (a3, a4, b3, b4) in 400℃/10.3MPa/1×10<sup>-6</sup>μL/L oxygen-contained super-heated steam

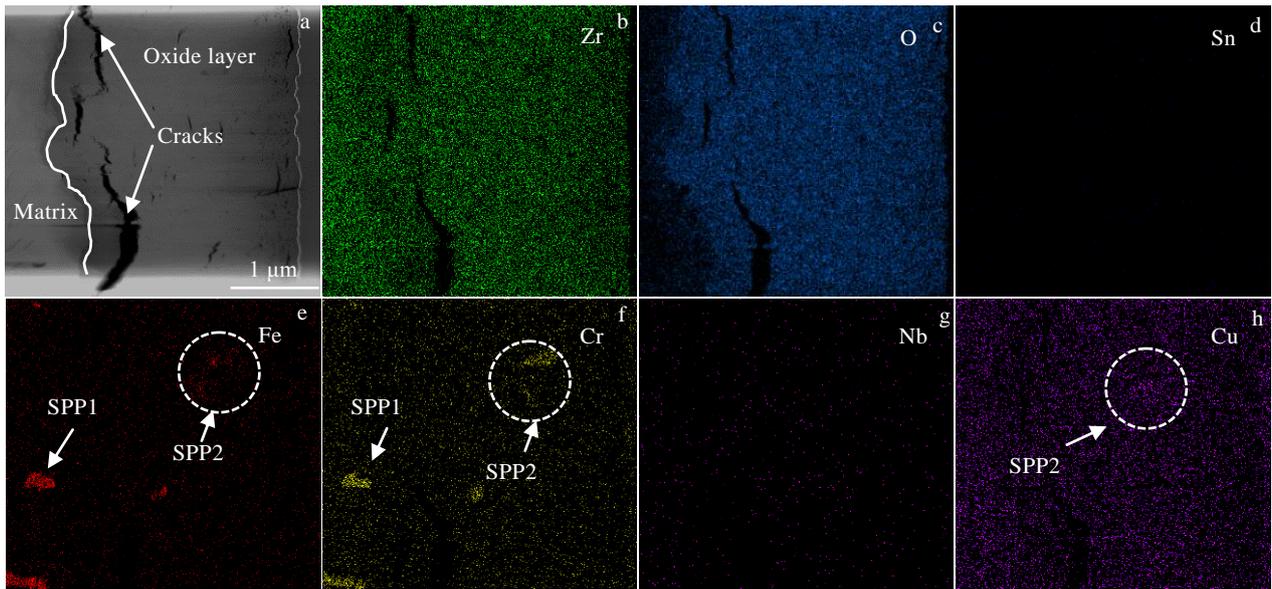


图 3 0.05Cu 合金样品在 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气中腐蚀 42 d 的氧化膜横截面 HAADF 照片和 EDS 元素面分布  
 Fig.3 HAADF image (a) and EDS element mappings (b-h) of the cross section of the 0.05Cu alloy specimen exposed for 42 d in 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L oxygen-containing super-heated steam

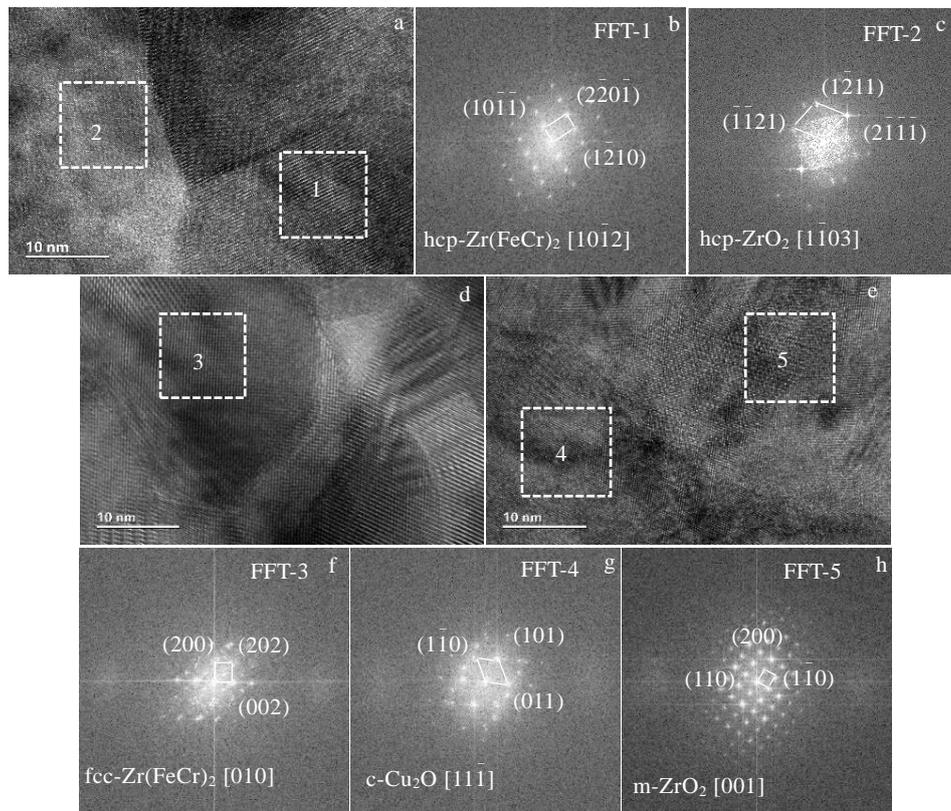


图 4 0.05Cu 合金样品氧化膜中第二相 SPP1 和 SPP2 的 HRTEM 照片和傅里叶变换(FFT)

Fig.4 HRTEM images (a, d, e) and FFT analysis results (b-c, f-h) of regions 1 and 2 in Fig.4a and regions 3, 4, and 5 in Fig.4d and 4e, respectively of the second phase particles SPP1 (a-c) and SPP2 (d-h) in the oxide film on 0.05Cu alloy specimen

### 2.4 氧化膜中合金元素氧化行为的 XPS 分析

为了探究 2 种合金腐蚀后氧化膜中各合金元素不同价态的含量,选择腐蚀 130 d 的样品进行 XPS 分析。采用 Advantage 软件对谱峰进行分峰拟合,并计算不同元素的不同价态的含量。因为 XPS 结果会受到表面污染 C 的影响,因此选择刻蚀 150 s 的图谱进行分峰拟合,此时污染 C 已经基本去除。氧化膜中各元素的分峰拟合图如图 5 和图 6 所示,氧化膜中各元素不同价态的相对含量列于表 2 中。从图 5 和图 6 可以发现 Fe 元素在氧化膜中主要以 Fe、Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>形式存在<sup>[16]</sup>; Cr 元素在氧化膜中主要以 Cr、Cr<sup>3+</sup>和 Cr<sup>6+</sup>形式存在<sup>[16]</sup>, Sn 元素在氧化膜中主要以 Sn、Sn<sup>2+</sup>和 Sn<sup>4+</sup>形式存在<sup>[18-19]</sup>; Cu 元素在氧化膜中主要以 Cu 和 Cu<sup>+</sup>的形式存在<sup>[20-21]</sup>,这也与 TEM 标定的结果相吻合(图 4)。从表 2 可以

看出 Cu 的添加会促进 Sn 和 Sn<sup>2+</sup>向 Sn<sup>4+</sup>的转化和 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>的转化,但对 Cr 的影响相对较小。

### 3 分析与讨论

从 0Cu 和 0.05Cu 合金在 400℃/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气中的腐蚀增重曲线(图 1)和氧化动力学参数(表 1)可以看出,2 种合金在腐蚀 42 d 时均发生了腐蚀转折,在腐蚀转折后 0.05Cu 合金的氧化速率指数(*n*)略小于 0Cu 合金,这说明微量 Cu 的添加可以在一定程度上改善 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金在含氧过热蒸气中的长期耐腐蚀性能。

添加 Cu 可以改善合金的耐腐蚀性能可能与 Cu 的添加影响了氧化膜中合金元素的氧化行为有关(表 2)。一方面,Sn 氧化生成 SnO 和 SnO<sub>2</sub> 与形成该氧

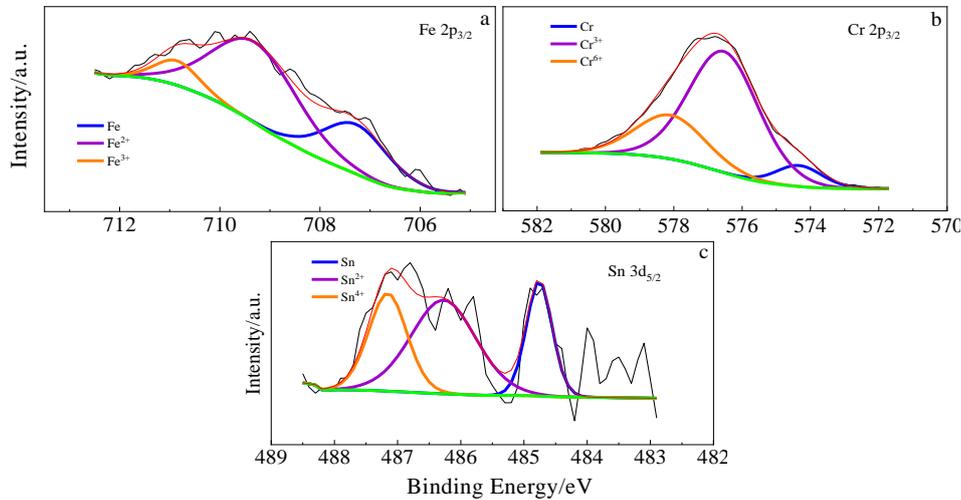


图 5 0Cu 合金样品氧化膜中 Fe、Cr 和 Sn 元素的 XPS 精细谱分峰拟合图

Fig.5 High-resolution XPS spectra and peak fitting diagrams of Fe (a), Cr (b) and Sn (c) elements in the oxide film on the 0Cu alloy specimen

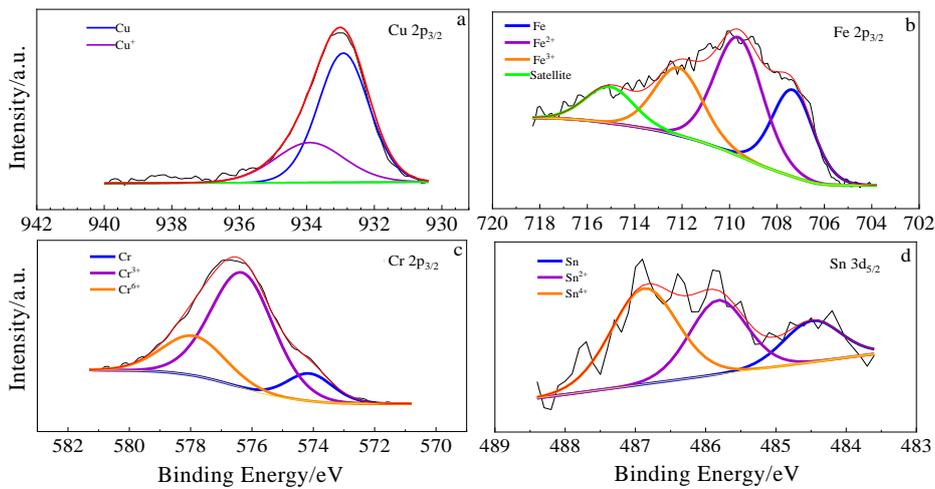


图 6 0.05Cu 合金样品氧化膜中 Cu、Fe、Cr 和 Sn 元素的 XPS 精细谱分峰拟合图

Fig.6 High-resolution XPS spectra and peak fitting diagrams of Cu (a), Fe (b), Cr (c) and Sn (d) elements in the oxide film on the 0.05Cu alloy specimen

表 2 0Cu 和 0.05Cu 合金样品氧化膜中各元素不同价态所占比例

Table 2 Content of different valence states of different elements in the oxide films on the 0Cu and 0.05Cu alloy specimens

Valence state	Content/at%	
	0Cu alloy	0.05Cu alloy
Sn	23.2	18.3
Sn <sup>2+</sup>	47.5	32.8
Sn <sup>4+</sup>	29.3	48.9
Fe	29.3	28.4
Fe <sup>2+</sup>	61.2	45.6
Fe <sup>3+</sup>	9.5	26.0
Cr	7.8	11.7
Cr <sup>3+</sup>	67.8	65.7
Cr <sup>6+</sup>	24.4	22.6

化物消耗的金属的体积比 (P.B.比) 分别为 1.28 和 1.31, 二者相差不大, 但均小于 Zr 氧化生成 ZrO<sub>2</sub> 的 P.B.比 (1.56)<sup>[22]</sup>, 因此, 与纯 Zr 相比, 当固溶 Sn 的锆合金基体发生氧化时会降低氧化膜中的应力水平, 抑制孔隙和裂纹的形成, 这对合金的耐腐蚀性能会产生有益的影响。另一方面, 根据 Wagner-Hauffe 氧化膜生长假说<sup>[23-24]</sup>, O<sup>2-</sup>沿着氧化膜中阴离子空位扩散, 穿过氧化膜到达 O/M 界面, 而电子从 O/M 界面向外运动, 新的氧化膜在 O/M 界面处生长。O<sup>2-</sup>与氧化膜中空位的置换速率是锆合金腐蚀的控制因素, 也就是说低于+4 价 Zr 的置换阳离子会增加氧化膜中阴离子空位浓度, 加速 O<sup>2-</sup>的扩散, 进而加速合金的腐蚀。与 0Cu 合金相比, 0.05Cu 合金氧化膜样品中 Sn<sup>2+</sup>含量明显降低, Sn<sup>4+</sup>含量明显增加, 这会使氧化膜中阴离子空位浓度有所降低, 从而对合金的耐腐蚀性能产生有益的影响, 这可能是添加 Cu 改善合金耐腐蚀性能的原因之一。

与 Sn 元素不同, Fe 和 Cr 元素在氧化膜中主要以第二相的形式存在。Fe 和 Cr 氧化生成其氧化产物的 P.B.比均接近 2, 大于 Zr 氧化生成 ZrO<sub>2</sub> 的 P.B.比 1.56<sup>[22]</sup>, 这说明当第二相中的 Fe 和 Cr 发生氧化时会使氧化膜中产生很大的局部附加应力, 在应力的作用下氧化膜中会产生孔隙和裂纹, 最终使合金耐腐蚀性能变差。XPS 结果表明 Cu 的添加对 Cr 的影响较小, 但会促进氧化膜中 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>的转化 (表 2)。由于 Fe 氧化生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 P.B.比为 2.14, 大于 Fe 氧化生成 FeO 的 P.B.比 (1.76)<sup>[22]</sup>, 因此这会导致氧化膜中局部附加应力的增加, 从而促进了氧化膜中孔隙和裂纹的产生, 从这个角度看, 添加 Cu 促进 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>的转化会对合金的耐腐蚀性能产生有害的影响; 但根据 Wagner-Hauffe 氧化膜生长假说<sup>[23-24]</sup>, Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的化合价均低于+4 价, 这会增加氧化膜中阴离子空位浓度, 且 Fe<sup>2+</sup>增加氧化膜中阴离子空位浓度的程度要大

于 Fe<sup>3+</sup>, 这会加速 O<sup>2-</sup>的扩散, 从这个角度看, 添加 Cu 促进 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>的转化又会对合金的耐腐蚀性能产生有益的影响。从以上分析可以看出, 氧化膜中 Fe 元素的氧化对合金的耐腐蚀性能既有正面影响又有负面影响, 这可能是添加微量 Cu 可以改善合金耐腐蚀性能但改善程度较小的原因。

另外, Cu 自身的氧化和偏聚等行为也会对合金的腐蚀产生一定影响。Cu 在氧化膜中主要以 Cu 和 Cu<sup>+</sup>的形式存在 (表 2), Cu 氧化生成 Cu<sub>2</sub>O 的 P.B.比为 1.64, 与 Zr 氧化生成 ZrO<sub>2</sub> 的 P.B.比 (1.56) 相近<sup>[22]</sup>, 从这个角度看微量 Cu 的添加对合金的耐腐蚀性能影响不大; 根据 Wagner-Hauffe 氧化膜生长假说<sup>[23-24]</sup>, Cu<sup>+</sup>也会增加氧化膜中阴离子空位浓度, 加速合金的腐蚀。但由于合金中添加的 Cu 含量很低, 因此由 Cu 元素氧化对锆合金耐腐蚀性能带来的有害影响相对较低。此外, 李强等<sup>[25-27]</sup>的研究表明金属态的 Cu 及其氧化物会聚集到氧化锆的晶界上, 并沿着晶界扩散, 这可以抑制氧化膜中孔隙的生成, 并延迟微裂纹的产生, 从而对合金的腐蚀产生了有益的影响; 本课题组的袁蓉等<sup>[28]</sup>采用第一性原理方法研究添加 Cu 对锆合金氧化膜抗拉强度的影响时也发现 Cu 能提高氧化膜的抗拉强度, 从而抑制了氧化膜中微裂的形成。这与本研究在腐蚀转折后的氧化膜断口上观察到的 0.05Cu 合金氧化膜中孔隙和裂纹数量更少的结果相吻合 (图 2)。这可能是添加微量 Cu 可以改善合金长期耐腐蚀性能的另一原因。

## 4 结 论

1) 添加微量 Cu 可以改善 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金在 400 °C/10.3 MPa/1×10<sup>-6</sup> μL/L 含氧过热蒸气中的耐腐蚀性能。

2) Cu 在氧化膜中主要以 Cu 和 Cu<sup>+</sup>形式存在, 在氧化膜中存在 c-Cu<sub>2</sub>O。

3) Cu 的添加会促进氧化膜中的 Sn 和 Sn<sup>2+</sup>向 Sn<sup>4+</sup>的转化和 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>的转化, 但对 Cr 价态转化的影响较小。

4) 从 Cu 的添加影响氧化膜中合金元素的氧化行为和抑制了氧化膜中孔隙和裂纹生成等角度探讨了 Cu 改善 Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb 合金耐腐蚀性能的原因。

## 参考文献 References

- [1] Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Reactor Materials* (核反应堆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2022
- [2] ASTM STP 1295[S]. 1996
- [3] ASTM STP 1132[S]. 1991

- [4] ASTM STP 1354[S]. 2000
- [5] Wang Boyang(王波阳). *Investigation of Corrosion Resistance of Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb Alloy and Inner Surface Morphology of Oxide Layer*(Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb合金的耐腐蚀性能及氧化膜内表面形貌的研究)[D]. Shanghai: Shanghai University 2016
- [6] Jeong Y P, Seung J Y, Byung K C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 437: 274
- [7] Park J Y, Choi B K, Seung J Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 359: 59
- [8] Hong H S, Moon J S, Kim S J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 297: 113
- [9] Zhang Xin(张欣), Yao Meiyi(姚美意), Li Zhongkui(李中奎), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 47(7): 872
- [10] 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): 877
- [11] 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
- [12] Bradhurst D H, Shirvington P J, Heuer P M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1973, 46: 53
- [13] Kumar M K, Aggarwal S, Kain V *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2010, 240: 985
- [14] Wei Tianguo(韦天国), Lin Jiankang(林建康), Long Chongsheng(龙冲生) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(2): 209
- [15] Liu Qingdong(刘庆冬), Zhang Hao(张浩), Zeng Qifeng(曾奇峰) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2019, 55(8): 88
- [16] Xu S T, Huang J S, Pei W *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110 135
- [17] Yao M Y, Zhou B X, Li Q *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2008, 374: 197
- [18] Xu Jing(徐璟), Li Xiaogang(李晓刚), Wang Zeli(王泽力) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2004, 24(7): 1217
- [19] Keller P, Strehblow H H. *Corrosion Science*[J], 2004, 46: 1939
- [20] Liu Fen(刘芬), Zhao Zhijuan(赵志娟), Qiu Limei(邱丽美). *Analysis and Testing Technology and Instruments*(分析测试技术与仪器)[J], 2009, 15(1): 1
- [21] Cheng Ming(程铭), Zhou Jun(周骏), Yang Jie(杨杰) *et al. Journal of Naval University of Engineering*(海军工程学院学报)[J], 1990(1): 39
- [22] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metal* (金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 201
- [23] Cox B. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2005, 336: 331
- [24] Hauffe K. *Oxidation of Metals*[M]. New York: Plenum Press, 1965: 176
- [25] 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
- [26] Li Qiang(李强), Ma Shuai(马帅), Yang Yanping(杨艳平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2761
- [27] Peng Liting(彭丽婷), Li Qian(李强), Lian Aojie(连奥杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3445
- [28] Yuan Rong(袁蓉), Xie Yaoping(谢耀平), Li Tong(李彤) *et al. Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2020, 42(1): 100

## Effect of Cu on Corrosion Resistance of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb Alloy in 400 °C Oxygen-Contained Super-Heated Steam

Xu Shitong<sup>1</sup>, Bai Yong<sup>1</sup>, Yao Meiyi<sup>1</sup>, Huang Jiansong<sup>1</sup>, Hu Lijuan<sup>1</sup>, Lin Xiaodong<sup>1</sup>, Xie Yaoping<sup>1</sup>, Liang Xue<sup>2</sup>, Peng Jianchao<sup>2</sup>, Zhou Bangxin<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** In order to explore the effect of Cu on the corrosion resistance of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb (mass fraction, %) alloy in 400 °C/ $1 \times 10^{-6}$  μL/L oxygen-contained super-heated steam, Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb and Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb-0.05 alloy specimens were corroded in 400 °C/10.3 MPa/ $1 \times 10^{-6}$  μL/L oxygen-contained super-heated steam by a dynamic autoclave. The microstructure of the oxide films and the valence state of the alloying element were studied by SEM, TEM, and XPS. The results show that the addition of Cu can improve the corrosion resistance of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb alloy; Cu mainly exists in the form of Cu and Cu<sup>+</sup> in the oxide film; Cu can promote the transformation of Sn and Sn<sup>2+</sup> into Sn<sup>4+</sup> and from Fe<sup>2+</sup> into Fe<sup>3+</sup> in the oxide film; The reasons of Cu improving the corrosion resistance of Zr-1Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.10Nb alloy are discussed from the aspects that the addition of Cu affects the oxidation behavior of alloying elements and inhibits the formation of pores and cracks in the oxide film.

**Key words:** Cu; zirconium alloy; corrosion behavior; 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