

# Zr-1Nb-xCu 合金在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能

张欣<sup>1</sup>, 姚美意<sup>1,2</sup>, 彭剑超<sup>2</sup>, 周邦新<sup>1,2</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:** 采用静态高压釜腐蚀试验研究了在 Zr-1Nb 钼合金基础上添加 Cu 的 Zr-1Nb-xCu ( $x=0\sim 0.5$ , 质量分数, %) 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 用 TEM 和 SEM 分别观察了合金的显微组织和氧化膜的断口形貌。结果表明, 当 Zr-1Nb 合金中添加的 Cu 含量不超过 0.2% 时, 大部分 Cu 都固溶在  $\alpha$ -Zr 中, 合金中析出的第二相主要为尺寸细小的  $\beta$ -Nb, 这时合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能会随着合金中 Cu 含量的增加而得到明显的提高; 当 Zr-1Nb 合金中添加的 Cu 含量超过 0.2% 时, 合金中析出了 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 且析出的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相会随着 Cu 含量的增加而数量增多, 尺寸增大。在 Zr-1Nb-0.35Cu 合金中, 析出了适量的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 这对改善合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性是有利的; 但是在 Zr-1Nb-0.5Cu 合金中, 由于析出了数量较多且尺寸较大的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀时将诱发点状腐蚀, 对合金的耐腐蚀性能是有害的。

**关键词:** 钼合金; 合金元素 Cu; 耐腐蚀性能; 显微组织; 点状腐蚀

**中图分类号:** TL341; TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)12-3910-06

当前, 核电站核反应堆技术正朝着加深燃料燃耗, 降低燃料循环成本和提高核反应堆安全可靠性的方向发展。这对用于制造燃料元件包壳的钼合金的性能提出了更高的要求, 包括力学性能和耐水侧腐蚀性能等, 其中提高钼合金耐水侧腐蚀性能尤为重要<sup>[1]</sup>。

自 20 世纪 80 年代以来, 世界各主要核电国家对如何改进现用钼合金的性能以及开发新型钼合金都展开了大量的研究。Zr-Nb 系的 E110(Zr-1Nb) 和 M5 (Zr-1Nb-0.16O) 合金已实现了商业化应用。Zr-1Nb 合金比传统的 Zr-4 合金具有更好的耐腐蚀性能。在现有钼合金基础上添加其他合金元素是改善钼合金性能的有效途径之一<sup>[2]</sup>。近几年来, Park 等<sup>[3]</sup>报道了在与 Zr-1Nb 合金成分相似的 Zr-1.1Nb 中添加 0.05% 的 Cu 而开发出的 HANA-6 合金具有更好的耐腐蚀性能。本课题组之前研究了添加 0.05%~0.5%Cu 对 Zr-1Nb 合金在 500 °C 过热蒸汽中的腐蚀行为的影响, 结果表明: 当 Zr-1Nb 合金中添加的 Cu 含量不超过 0.2% 时, 合金的耐腐蚀性能随着 Cu 含量的增加而得到明显的提高; 但是当 Zr-1Nb 合金中添加的 Cu 含量超过 0.2% 时, 合金的耐腐蚀性能却不会随 Cu 含量的进一步增加而有太大变化<sup>[4]</sup>。同时, 本课题组还研究了添加 Cu 对 S5

(Zr-0.80Sn-0.34Nb-0.39Fe-0.10Cr) 合金在 400 和 500 °C 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响, 结果表明: 在 S5 合金中添加 0.05%~0.35%Cu 对其在 400 和 500 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能都没有较大的影响; 添加 0.5%Cu 会使 S5 合金在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能变差, 但对 S5 合金在 500 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能却没什么影响<sup>[5,6]</sup>。从以上结果看来, 添加 Cu 对钼合金耐腐蚀性能的影响还与钼合金中的其它合金元素以及腐蚀水化学条件有关。目前, 关于 Cu 如何影响钼合金中耐腐蚀性能的认识还不够全面, 为此本实验进一步研究了添加 0.05%~0.5%Cu 对 Zr-1Nb 合金在 400 °C /10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为的影响, 为全面了解添加 Cu 对钼合金腐蚀行为的影响提供实验依据。

## 1 实验

在 Zr-1Nb 合金中添加不同含量的 Cu 制备成 Zr-1Nb-xCu ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.35$  和  $0.5$ , 质量分数, %) 合金, 其中  $x=0$  是按相同工艺制备的用做对比的 Zr-1Nb 重熔样品。这些合金经过熔炼、热压、 $\beta$  相固溶处理、热轧、 $\beta$  相水淬、冷轧和最终 580 °C 保温 10 h 等多道工序制备出 20 mm×9 mm×0.6 mm 的腐蚀

收稿日期: 2016-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50871064, 50971084); 上海市重点学科建设项目 (S30107)

作者简介: 张欣, 男, 1981 年生, 博士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: zhangxin1866@126.com

用样品。这些样品的熔炼加工制备过程已在文献[4]中有详细描述,只是这里的最终退火工艺是 580 °C 保温 10 h,而不是 50 h。将制备好的样品经酸洗和去离子水清洗后,放入静态高压釜中,进行 400 °C/10.3 MPa 的过热蒸汽腐蚀试验,腐蚀增重取 3~6 块样品的平均值。

表 1 列出了熔炼后得到的合金样品的实际化学成分(由电感耦合等离子体原子发射光谱(ICPAES)测得)。从中可以看出,实际测得的合金化学成分与设计成分比较吻合。用透射电镜和扫描电镜观察合金及其氧化膜的显微组织,样品的观察与制备过程已在文献[5]中有详细描述,本文在此不再赘述。

## 2 实验结果

### 2.1 合金的显微组织

图 1 给出了 4 种 Zr-1Nb-xCu 合金样品腐蚀前显微组织的 TEM 像。从中可以看出,Zr-1Nb-xCu 系列合金经 580 °C 保温 10 h 后,均发生了再结晶,尺寸不同的第二相弥散分布在合金基体中。按照第二相的大小可将其分为 3 类,第一类是非常细小的球形颗粒,尺寸在 60 nm 以下,第二类是尺寸在 100~200 nm 的粒子,第三类是尺寸在 200~350 nm 的粒子。对上述 3 类第二相进行了 EDS 分析,图 2 列出了图 1 中 A, B, C 和 D 所示的第二相成分的能谱图。结果表明,细小的第二相(图 1a 中的 A)为  $\beta$ -Nb 型,其中少数含有 Fe、Cr 或 Cu 元素<sup>[3,4]</sup>,尺寸较大第二类第二相是含少量 Cu 的 Zr(Fe, Cr, Nb)<sub>2</sub> 型

第二相(图 1b 中的 B)和含少量 Nb 和 Fe 的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相(图 1c 中的 C)<sup>[5]</sup> 2 种。尺寸最大的第三类第二相也是含少量 Nb 和 Fe 的 Zr<sub>2</sub>Cu (图 1d 中的 D)。表 2 总结了 Zr-1Nb-xCu 系列合金中的第二相信息。从中可以看出,当 Zr-1Nb 合金中的 Cu 含量低于 0.2% 时,析出的第二相主要是  $\beta$ -Nb 和含少量 Cu 的 Zr(Fe, Cr, Nb)<sub>2</sub>, Cu 主要固溶在  $\alpha$ -Zr 基体中;当 Zr-1Nb 合金中的 Cu 含量高于 0.2% 时,开始析出 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相,且 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相的数量和尺寸都随 Cu 含量的增加而不断增多和增大,这与文献[4]报道结果一致。

### 2.2 腐蚀行为

图 3 给出 Zr-1Nb-xCu 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀后的增重曲线。可以看出,与重熔的 Zr-1Nb 合金相比,添加了 0.05%~0.35% Cu 合金的耐腐蚀性能得到明显提高,且添加的 Cu 含量越高,合金的耐腐蚀性能越好。但是当 Zr-1Nb 合金中添加的

表 1 实验用 Zr-1Nb-xCu 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Zr-1Nb-xCu alloys ( $\omega/\%$ )

Alloy	Nb	Cu	Zr
Zr-1Nb-0.05Cu	0.95	0.055	Bal.
Zr-1Nb-0.1Cu	0.98	0.10	Bal.
Zr-1Nb-0.2Cu	0.96	0.20	Bal.
Zr-1Nb-0.35Cu	0.92	0.33	Bal.
Zr-1Nb-0.5Cu	0.97	0.50	Bal.
Zr-1Nb	0.98	0.01	Bal.

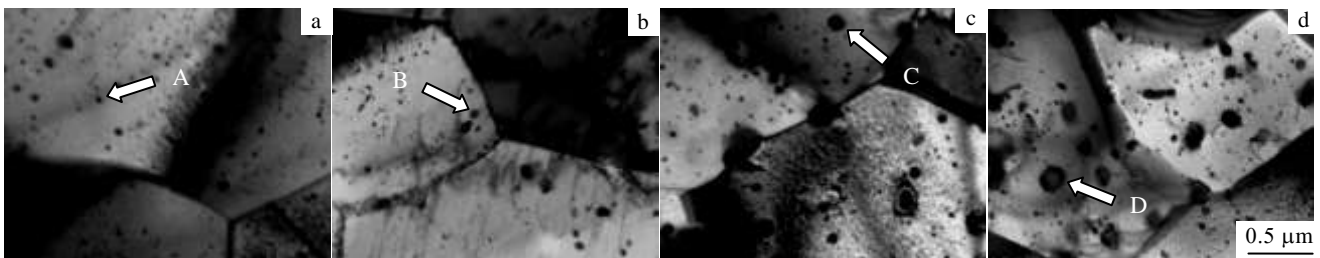


图 1 腐蚀前 Zr-1Nb-xCu 合金显微组织的 TEM 像

Fig.1 TEM images of Zr-1Nb-0.1Cu (a), Zr-1Nb-0.2Cu (b), Zr-1Nb-0.35Cu (c), and Zr-1Nb-0.5Cu (d) before corrosion test

表 2 Zr-1Nb-xCu 合金样品中各种第二相信息

Table 2 Details of the precipitates in Zr-1Nb-xCu alloys

SPPs type	Zr-1Nb-0.1Cu	Zr-1Nb-0.2Cu	Zr-1Nb-0.35Cu	Zr-1Nb-0.5Cu
$\beta$ -Nb	Major	Major	Partly	Partly
Zr(Fe, Cr, Nb) <sub>2</sub>	Minor	Minor	Minor	Minor
Zr <sub>2</sub> Cu	-	Minor	Partly	Partly

Cu 含量增加至 0.5% 时,合金在腐蚀 180 d 时发生转折,转折后腐蚀增重急剧增加,并在 210 d 时出现白色的疝状腐蚀斑,随着腐蚀时间延长至 240 d,疝状腐蚀斑不断增大并逐渐连成片,此时氧化膜疏松并开始脱落。从图 4 的实物照片中可以看到,Zr-1Nb-0.5Cu 样品表面已出现很多白色疝状腐蚀斑,并在局部已连成一片,而其它样品表面并没有出现类似现象。

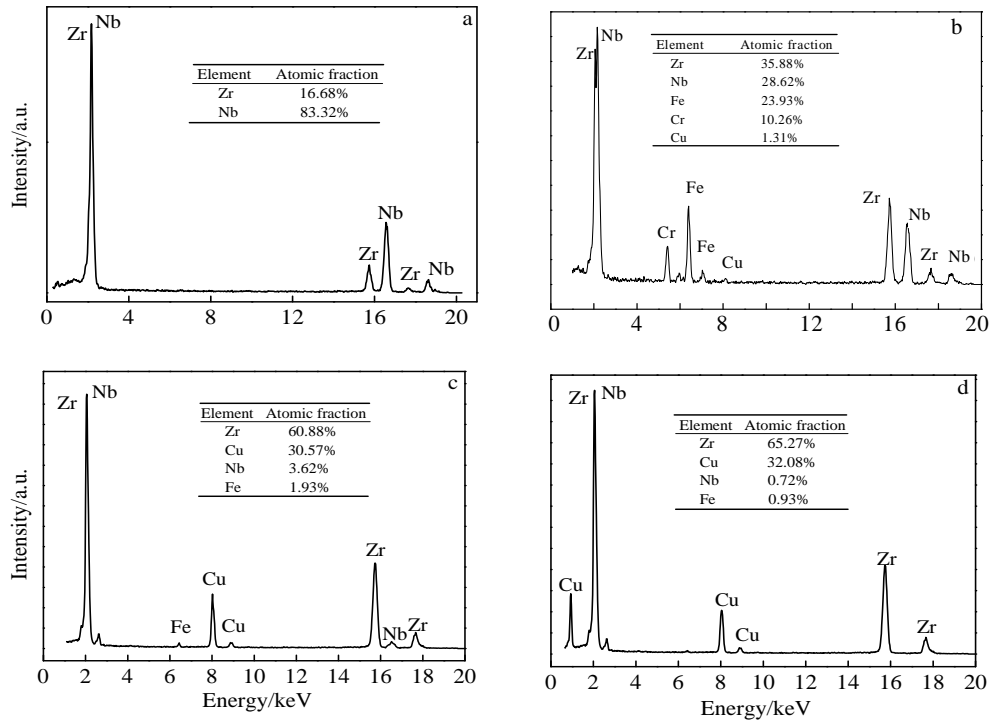


图 2 Zr-1Nb-xCu 合金中第二相的 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectra of the second phase particles in the Zr-1Nb-xCu alloys: (a)  $\beta$ -Nb, position A in Fig.1a; (b)  $Zr(Fe, Cr, Nb)_2$ , position B in Fig.1b; (c)  $Zr_2Cu$ , position C in Fig.1c; (d)  $Zr_2Cu$ , position D in Fig.1d

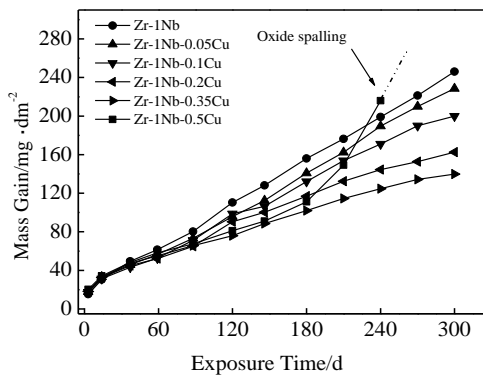


图 3 Zr-1Nb-xCu 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重曲线

Fig.3 Mass gain of the Zr-1Nb-xCu alloys vs exposure time in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa

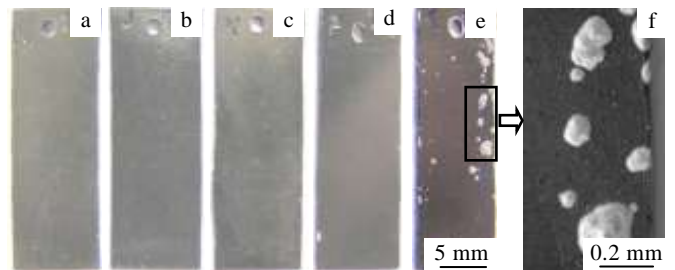


图 4 Zr-1Nb-xCu 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 300 d 后的表面形貌照片

Fig.4 Surface morphologies of the Zr-1Nb-xCu specimens corroded in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 300 d: (a) Zr-1Nb, (b) Zr-1Nb-0.1Cu, (c) Zr-1Nb-0.2Cu, (d) Zr-1Nb-0.35Cu, and (e, f) Zr-1Nb-0.5Cu

图 5 比较了 Zr-1Nb-xCu 系列合金样品在 400 °C/10.3 MPa 和 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中分别腐蚀 300 d 和 750 h 后的腐蚀增重随 Cu 含量的变化, 其中在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀 750 h 后的增重数据取自文献[4]。从图 5 可以看出, 在 Zr-1Nb 中添

加 0.05%~0.2% 的 Cu 后, 合金在 2 种不同腐蚀条件下的腐蚀增重均呈线性下降, 对改善耐腐蚀性能有明显的作用。继续提高 Cu 含量对进一步改善合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能的作用不大, 而添加 0.35% 的 Cu 以后, 还能继续提高 Zr-1Nb

合 金 在

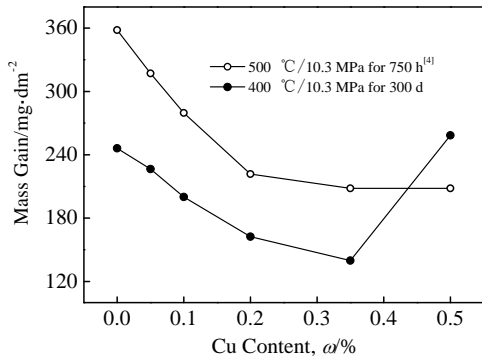


图 5 Zr-1Nb-xCu 系列合金样品在 400 °C/10.3 MPa 和 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重随 Cu 含量的变化曲线

Fig.5 Curves of mass gains vs the Cu content of the Zr-1Nb-xCu specimens after exposure for 300 d in 400 °C/10.3 MPa superheated steam and exposure for 750 h in 500 °C/10.3 MPa superheated steam<sup>[4]</sup>

400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能。但是, 当在 Zr-1Nb 合金添加了 0.5% 的 Cu 以后, 合金在 400 °C /10.3 MPa 过热蒸汽中会发生疖状腐蚀, 而导致其耐腐蚀性能急剧下降。由此可见, 合金元素 Cu 对 Zr-1Nb 合金在不同腐蚀条件下的耐腐蚀性能影响是有差别的。

### 2.3 腐蚀样品的氧化膜断面形貌

图 6 是 Zr-1Nb-xCu 合金样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 270 d 后的氧化膜断面形貌。从中可

以看出, Zr-1Nb-0.35Cu 样品氧化膜最薄, 约为 9 μm, Zr-1Nb-0.5Cu 样品氧化膜最厚, Zr-1Nb-0.1Cu 样品氧化膜厚度介于两者之间, 这与腐蚀增重结果是一致的。所有 Zr-1Nb-xCu 合金样品的氧化膜断口中都有近似平行于金属/氧化膜界面的横向裂纹, 但裂纹的数量以及到氧化膜表面的距离不同。Zr-1Nb-0.35Cu 样品氧化膜断面起伏程度最小, 横向裂纹最少且到氧化膜表面距离最远, 而 Zr-1Nb-0.5Cu 样品氧化膜断面起伏程度最大, 横向裂纹最多。在离氧化膜表面不远处, Zr-1Nb-0.35Cu 样品的氧化膜组织较为致密, 且以柱状晶为主; Zr-1Nb-0.5Cu 样品氧化膜中已有较多的柱状晶转化为等轴晶; Zr-1Nb-0.1Cu 样品氧化膜也以柱状晶为主, 但有少量的孔隙存在。这说明添加适量的 Cu 有利于延缓合金氧化膜显微组织的演化。

### 3 分析与讨论

Zr 氧化后生成的氧化膜会阻碍其被进一步氧化, 所以 Zr 氧化后生成氧化膜的性质及其显微组织结构演化对锆合金的耐腐蚀性能有重要影响<sup>[7,8]</sup>。氧化膜生长时, 首先形成柱状晶, 随着腐蚀的进行, ZrO<sub>2</sub> 柱状晶慢慢发展成等轴晶, 等轴晶比原来的柱状晶具有更多的晶界面, 这些晶界面为 O<sup>2-</sup> 的扩散提供了更多的通道, 使合金更容易氧化<sup>[9]</sup>。从图 6 可以看出, 在 400 °C /10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 270 d 的 Zr-1Nb-xCu 样品氧化膜中都发生了部分柱状晶向 ZrO<sub>2</sub> 等轴晶的转化, 只是程度不同。

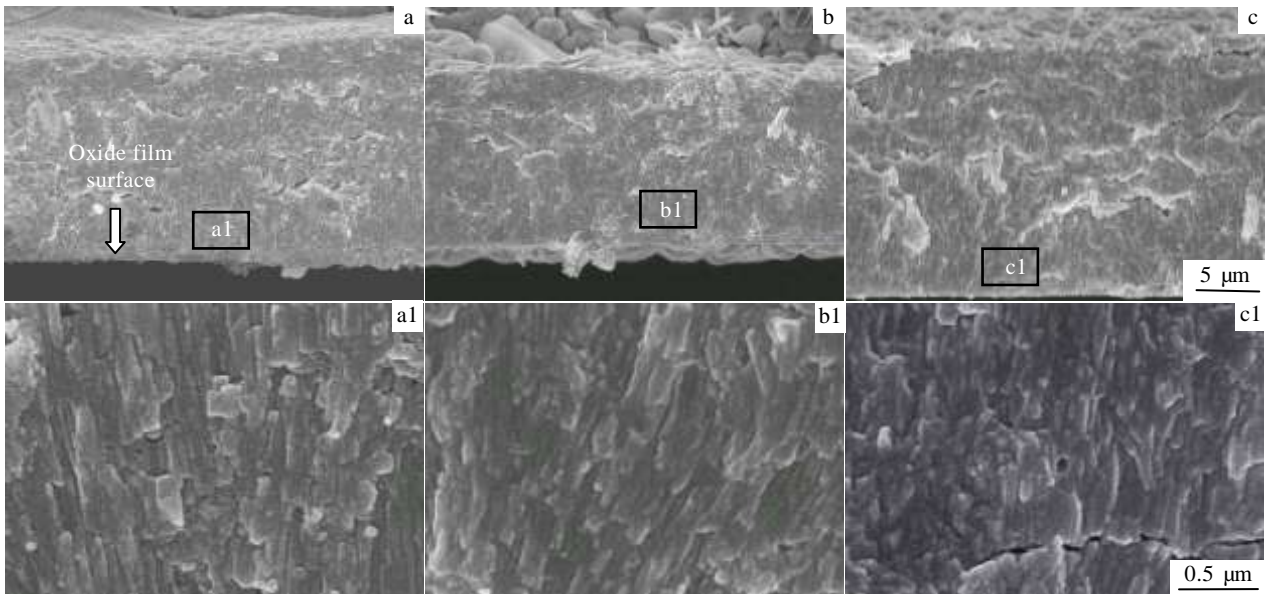


图 6 Zr-1Nb-xCu 合金样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 270 d 的氧化膜断面形貌

Fig.6 Fracture surfaces morphology of oxide film formed on Zr-1Nb-0.1Cu (a, a1), Zr-1Nb-0.35Cu (b, b1) and Zr-1Nb-0.5Cu (c, c1)

corroded in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa for 270 d

合金元素固溶在  $\alpha$ -Zr 中或以第二相析出都会在腐蚀过程中影响氧化膜的性质与结构, 从而影响合金的耐腐蚀性能。Kim 等<sup>[10]</sup>和 Park 等<sup>[11]</sup>分别研究了 Zr-Nb 和 Zr-Cu 两种二元合金的腐蚀行为, 发现固溶在  $\alpha$ -Zr 基体中的 Nb 或 Cu 是影响锆合金耐腐蚀性能的主要因素。本课题组研究了 Cu 对 Zr-1Nb 锆合金在 500 °C, 10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 也认为固溶在  $\alpha$ -Zr 中的 Cu 是影响合金耐腐蚀性能的主要因素<sup>[4]</sup>。本实验中也发现当 Zr-1Nb 合金中 Cu 的添加量小于 0.2% 时 (580 °C 时, Cu 在 Zr-1Nb 合金中的固溶含量约为 0.15%<sup>[12]</sup>), 随着 Cu 含量的增加, 合金的耐腐蚀性能明显改善。由于 Cu 的 P.B. 比 (金属氧化物与金属体积之比) 为 1.72<sup>[13]</sup>, 固溶在  $\alpha$ -Zr 中的 Cu 随 Zr 一起氧化时能适量地、均匀地增加氧化膜的压应力, 从而稳定了更多的四方、立方和非晶等亚稳相 ZrO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>。同时, 固溶在  $\alpha$ -Zr 中的 Cu 比以第二相形式存在的 Cu 氧化后更容易固溶到氧化锆晶体中, 这有可能会提高氧化锆的表面自由能<sup>[8]</sup>, 从而降低了空位凝聚形成微孔隙速率。以上两方面都会延缓氧化膜显微组织结构的演化过程, 从而提高合金的耐腐蚀性能。

但是, 本实验发现当合金中存在 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相时, 会因为这类第二相尺寸和数量的不同而对合金的耐腐蚀性能产生不同的影响。合金在腐蚀时, Zr<sub>2</sub>Cu 第二相首先会被包裹到氧化膜中, 但是 Zr<sub>2</sub>Cu 第二相易于被氧化<sup>[15]</sup>, 当 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相尺寸不大时, 在氧化膜的内层中就会被完全氧化, 氧化后的 Cu 元素容易沿着氧化锆的晶界扩散和偏聚, 除了有助于抑制在氧化膜中形成微孔隙外, 还可以改善晶界特性, 从而延缓了氧化膜中裂纹的生成, 因此提高了锆合金的耐腐蚀性能<sup>[16]</sup>。但是当 Zr<sub>2</sub>Cu 第二相尺寸较大且数量较多时, Zr<sub>2</sub>Cu 第二相在氧化膜内层不能完全氧化, 当剩余的 Zr<sub>2</sub>Cu 第二相在氧化膜中间层中被氧化时, 由于体积膨胀使氧化膜受到局域性的压应力, 增加了氧化膜中的缺陷, 促进了氧化膜局部微裂纹的生成, 进而诱发疔状腐蚀<sup>[17]</sup>。Zr-1Nb-0.5Cu 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中没有发生疔状腐蚀<sup>[4]</sup>, 可能是因为 Zr<sub>2</sub>Cu 第二相在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀速率和 Cu 的扩散速率都较快, 即使尺寸较大的 Zr<sub>2</sub>Cu 第二相也会在氧化膜内层中被氧化, 因而没有出现疔状腐蚀<sup>[18]</sup>。

总之, Zr-1Nb 合金中添加适量的 Cu 能够提高其在 400 °C/10.3 MPa 中的耐腐蚀性能; 但是添加过量的 Cu, 会因为析出尺寸较大数量较多的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 导致发生疔状腐蚀, 使合金的耐腐蚀性能变坏。

## 4 结 论

1) 当 Zr-1Nb 合金中添加的 Cu 含量低于 0.2% 时, 大部分 Cu 都固溶在  $\alpha$ -Zr 中, 合金中析出的第二相主要为尺寸细小的  $\beta$ -Nb, 这时合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能随 Cu 含量的增加而得到明显的提高。

2) 当 Zr-1Nb 合金中添加的 Cu 含量高于 0.2% 时, 合金中析出了 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 且 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相的数量和尺寸随 Cu 含量的增加而增多和增大。在 Zr-1Nb-0.35Cu 合金中, 析出了适量的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 这还能够进一步提高合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能; 但在 Zr-1Nb-0.5Cu 合金中, 由于析出了尺寸较大数量较多的 Zr<sub>2</sub>Cu 型第二相, 将诱发疔状腐蚀, 对合金的耐腐蚀性能是有害的。

## 参考文献 References

- [1] 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
- [2] Zhou Bangxin(周邦新). *J Met Heat Treat*(金属热处理学报)[J], 1997, 18(3): 8
- [3] Park J Y, Choi B K, Yoo S J et al. *J Nucl Mater*[J], 2006, 359(1-2): 59
- [4] Li Shilu(李士炉), Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xin(张欣) et al. *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2011, 47(2): 163
- [5] 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, 42(6): 1210
- [6] Yao Meiyi(姚美意), Zhang Yu(张宇), Li Shilu(李士炉) et al. *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 872
- [7] 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, 269(4): 364
- [8] Zhou B X, Li Q, Yao M Y et al. *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*[C]. Sunriver Oregon: ASTM International, 2009: 360
- [9] Anada H, Takeda K. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. Ann Arbor: ASTM International, 1996: 35
- [10] Kim H G, Jeong Y H, Kim T H. *J Nucl Mater*[J], 2004, 326(2-3): 125
- [11] Park J Y, Yoo S J, Choi B K et al. *J Alloy Compd*[J], 2007, 437(1-2): 274

- [12] Abe T, Shimono M, Ode M *et al.* *Acta Mater*[J], 2006, 54(4): 909
- [13] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 52
- [14] Cao Xiaoxiao(曹潇潇). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2011
- [15] Kim H G, Park J Y, Choi B K. *J Nucl Mater*[J], 2008, 374(1-2): 204
- [16] Li Qiang(李 强). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2008
- [17] Zhou B X. *Zirconium in the Nuclear Industry: 8th International Symposium*[C]. San Diego, CA: ASTM International, 1988: 360
- [18] Li Shilu(李士炉). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2011

## Corrosion Resistance of Zr-1Nb-xCu Alloys in Super-Heated Steam at 400 °C

Zhang Xin<sup>1</sup>, Yao Meiyi<sup>1,2</sup>, Peng Jianchao<sup>2</sup>, Zhou Bangxin<sup>1,2</sup>

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

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

**Abstract:** The effect of Cu content on the corrosion resistance of Zr-1Nb-xCu alloys ( $x=0\sim 0.5$ , mass fraction, %) was investigated in superheated steam at 400 °C and 10.3 MPa by autoclave tests. The microstructure of the alloys and the fracture surface of oxide films on the corroded specimens were observed by TEM and SEM, respectively. The results show that when the addition of Cu in the Zr-1Nb alloys is below 0.2%, the main second phase particles (SPPs) are  $\beta$ -Nb in smaller size, Cu mainly dissolves in the  $\alpha$ -Zr matrix, and the corrosion resistance of the alloys is improved markedly with the increase of Cu content. When the addition of Cu is above 0.2%, the SPPs of Zr<sub>2</sub>Cu are precipitated. The size and amount of Zr<sub>2</sub>Cu particles become larger with the increase of Cu content. The Zr-1Nb-0.35Cu alloy, in which the SPPs of Zr<sub>2</sub>Cu are moderate in size and amount, shows the best corrosion resistance. However, the Zr-1Nb-0.5Cu alloy, in which the SPPs of Zr<sub>2</sub>Cu are larger and more, shows the worst corrosion resistance and nodular corrosion appears during the autoclave tests in superheated steam at 400 °C.

**Key words:** zirconium alloy; alloying element Cu; corrosion resistance; microstructure; nodular corrosion

---

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