

蒸气中氧含量对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 400 °C 过热蒸气中耐腐蚀性能的影响

裴文¹, 徐诗彤¹, 黄建松¹, 姚美意¹, 林晓冬¹, 张金龙¹, 胡丽娟¹, 彭剑超²,
梁雪², 谢耀平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: 为探究蒸气中氧含量对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb (质量分数, %, 下同) 合金在 400 °C 过热蒸气中耐腐蚀性能的影响, 本研究将合金样品放入静态高压釜和动态高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 除氧和含氧 300 ppb 的过热蒸气腐蚀试验, 采用腐蚀增重曲线表征合金的耐腐蚀性能。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 分析了锆合金在 2 种腐蚀环境下氧化膜的显微组织以及氧化膜/金属 (O/M) 界面特性。结果表明: 蒸气中含氧会加速 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金的腐蚀, 在含氧 300 ppb 条件下腐蚀 240 d 的增重比除氧条件下高 17%; 在除氧条件下 O/M 界面处的过渡层比含氧 300 ppb 条件下的更薄, 过渡层中检测到约为 100 nm 的 ZrO 层, 而在含氧 300 ppb 条件下没有检测到 ZrO 层, 更厚的过渡层和 ZrO 层的存在在一定程度上可以为 Zr 氧化过程中的应力释放提供更充足的时间, 减少裂纹的产生, 起到延缓锆合金腐蚀的作用, 这与除氧条件腐蚀后期其有较好的耐腐蚀性能相对应。

关键词: 锆合金; 腐蚀; 氧含量; 显微组织

中图分类号: TL341; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2250-08

20 世纪 80 年代后期, 国际上掀起了小型核反应堆开发的热潮。国际原子能机构 (IAEA) 将核电机组功率小于 300 MWe 的反应堆为“小型反应堆”, 目前国内外正在研发的小型反应堆 (SMR) 主要包括重水反应堆、轻水反应堆、气冷反应堆、液态金属冷却反应堆。SMR 具有安全性能高、体积小、功率比大、运行灵活、适应性强、用途广、成本低、制造便捷等诸多优势, 具有良好的应用前景, 得到了世界各国, 尤其是发展中国家的广泛关注^[1]。燃料元件是反应堆的核心部件, 而燃料包壳是保持燃料元件尺寸稳定和结构完整的关键部件, 是反应堆的第 1 道安全屏障。锆合金由于热中子吸收截面低, 并具有良好的耐腐蚀性能、一定的力学性能和机械加工性能, 被广泛用于压水堆核电站燃料元件包壳材料^[2]。锆合金的耐水侧腐蚀性性能是限制燃料元件在堆内服役寿命的关键因素之一, 也是衡量其性能优劣的重要判据, 而锆合金的腐蚀行为在很大程度上会受到水化学条件的影响, 如温度、pH 值、溶解氧 (DO) 含量等^[3-6], 所以改善锆合金的耐腐蚀性能是提高锆合金性能的关键, 尤其是提高其在高温高压服役环境中的耐蚀

性成为人们关注的焦点。

大型压水堆一回路中通过加氢除氧, 可将 DO 含量控制在低于 5 ppb^[7], 在沸水堆中, 冷却剂在堆芯顶部沸腾, 氢容易进入气相, 从而使得加氢除氧的效果不佳, 冷却水中的 DO 含量可高达 200~1000 ppb^[7]。与大型压水堆核电站相比, SMR 为了简化系统和节省空间, 一般没有采用加氢除氧装置, 在反应堆运行期间, 高温高压水被辐照分解产生氧气和氢气, 使回路中的 DO 也保持较高的水平, DO 含量的增加必然会对锆合金包壳材料的耐腐蚀性能造成影响。因此在小型核反应堆中, DO 对锆合金腐蚀行为的影响也是不容忽视的问题之一。目前研究发现溶解氧对锆合金耐腐蚀性能有影响: Kumar 等^[6]采用高压釜腐蚀试验时放气除氧 (DO 含量 < 45 ppb) 和不放气 (DO 含量 ≈ 8000 ppb) 的方法研究了蒸气中氧含量对 Zr-2、Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金在 400 °C 过热蒸气中耐腐蚀性能的影响, 发现 2 种氧含量下, Zr-2 合金的腐蚀速率没有明显差别, 但 Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金的腐蚀速率均随着蒸气中氧含量的升高而增大, 且 Nb 含量越高, 2

收稿日期: 2021-06-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 裴文, 男, 1995 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: peiwenlmj@163.com

种 DO 条件下的腐蚀速率差距越大; 韦天国等^[8]研究了国产 N18 和 N36 锆合金在氧含量分别为 100 ppb 和 1000 ppb 的 400 °C 过热蒸气中的耐腐蚀性能, Sun 等^[9]研究了 Zr-0.85Sn-0.16Nb-0.37Fe-0.18Cr 合金在不同氧含量的 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的耐腐蚀性能, 也都发现高氧含量会恶化锆合金的耐腐蚀性能。以上结果说明蒸气中的氧含量会加速锆合金的腐蚀, 尤其是含 Nb 的锆合金。这似乎与合金中含 Nb 第二相在含氧环境中容易氧化成 Nb₂O₅, 同时引起更大的体积膨胀和应力变化, 导致氧化膜提前失去保护性有关。目前针对锆合金在 DO 环境下腐蚀行为也开展了一些研究, 但是对其在 DO 环境下腐蚀的机制尚不清楚。为了更好地认识 DO 对锆合金耐腐蚀性能的影响, 评价锆合金在 DO 环境下的腐蚀行为以及了解腐蚀过程中氧化膜显微组织的演化过程, 本工作研究了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 400 °C 除氧过热蒸气和含氧 300 ppb 过热蒸气中的耐腐蚀性能以及腐蚀生成的氧化膜显微组织, 探究了蒸气中氧含量对锆合金耐腐蚀性能的影响机制, 这为小型核反应堆燃料元件包壳材料的选材提供理论指导。

需指出的是, 在国内外发表的相关文献中不管是水中的氧还是蒸气中的氧都用溶解氧 DO 来表述, 但在蒸气中用溶解氧表述其实是不合适的, 在蒸气环境中氧与水蒸气是混合气体。不过为了与文献中叙述的一致性, 同时为了方便比较不同腐蚀介质中氧的影响, 本研究用 DO 既表示水中的溶解氧, 也表示蒸气中的氧。

1 实验

实验材料为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金, 先委托西部新核材料科技有限公司进行 24 kg 级铸锭的熔炼、热锻、 β 相均匀化处理、热轧、多道次冷轧和中间退火加工制备成 2.8 mm 厚的冷加工态板材; 利用电火花切割成 20 mm×120 mm 的长条状样品, 进行 580 °C/1 h 真空退火, 再通过 2 次冷轧至 1.4 mm, 中间进行 580 °C/1 h 退火; 利用电火花线切割将板材加工成尺寸为 20 mm×15 mm×1.4 mm 的片状样品, 用水磨砂纸打磨掉样品上因线切割造成的损伤层, 使片状样品表面规整光滑, 最终进行 560 °C/3 h 再结晶退火。

参照 ASTM G2/G2M-06 (2011) 标准, 用 30H₂O+30HNO₃+30H₂SO₄+10HF (体积分数, %) 混合酸清洗抛光腐蚀试样至表面光亮, 再用自来水冲洗和去离子水清洗并煮沸 3 次, 分别进行 400 °C/10.3 MPa 除氧过热蒸气和 300 ppbDO 过热蒸气腐蚀试验, 定期停釜取样称重获得腐蚀增重数据。除氧环境采用静态高压

釜, 通过在 150 °C 放气的方法排除釜内 DO<45 ppb^[6]); 300 ppbDO 采用动态高压釜进行腐蚀试验, 采用交替向水箱中通入高纯 N₂ 与空气的方式将高压釜中动水回路中的 DO 含量控制在(300±10) ppb, 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±0.3) °C。

用电解双喷的方法制备锆合金显微组织观察的 TEM 样品, 电解液为 CH₃COOH+10HClO₄ (体积分数, %), 用液氮将电解液降温至-30 °C, 电解抛光时电流控制在 25~30 mA。用配备有 INCA 能谱 (EDS) 仪的 JEM-2010F 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 分析合金的显微组、第二相的晶体结构和微区成分。利用 Tescan Mira 3 XH 型高分辨扫描电子显微镜 (HRSEM) 观察合金基体和氧化膜断面形貌, 断面样品制备详见文献[10]。再利用 Helios 600i 双束型聚焦离子束 (FIB) 制备氧化膜截面的 TEM 薄样品, 用配有 EDS 的 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜研究氧化膜的显微组织和第二相成分。

2 实验结果

2.1 合金显微组织

图 1 为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金的显微组织 SEM 和 TEM 照片。图 2 为合金中典型第二相的 TEM 像及对应部分选区电子衍射 (SAED) 花样、HRTEM 和傅里叶变换 (FFT) 分析结果。可见, 晶粒均为等轴晶, 是再结晶组织, 合金中存在大量的第二相, 尺寸多在 40~100 nm 之间, 主要为球形和椭球形; 表 1 中对第二相粒子的 EDS 成分分析表明, 合金中的第二相粒子主要由 Zr、Fe、Cr 和 Nb 元素组成; 结合 SAED 分析, 确定第二相主要为面心立方 (fcc) 结构和密排六方 (hcp) 结构的 Zr(Fe,Cr,Nb)₂。

2.2 腐蚀增重

图 3 为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 400 °C/10.3 MPa 除氧过热蒸气和 300 ppb DO 过热蒸气中腐蚀长达 240 d 的增重曲线。可见, 在腐蚀到 100 d 之前, Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 300 ppb DO 条件下的腐蚀增重略低于在除氧条件下的腐蚀增重; 腐蚀到 100 d 后, Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 300 ppb DO 条件下腐蚀速率增大, 腐蚀增重曲线出现了交叉, 腐蚀增重逐渐大于除氧条件下的腐蚀增重, 腐蚀到 240 d 时, 在 300 ppb DO 条件下的腐蚀增重 (119.60 mg/dm²) 比除氧条件下腐蚀增重 (102.18 mg/dm²) 高 17%。尽管 300 ppb DO 条件下锆合金在腐蚀初期的增重更低, 但 DO 最终会加剧锆合金的腐蚀。

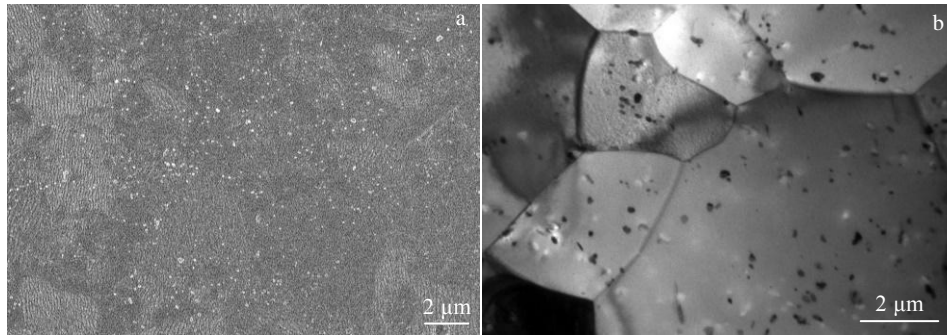


图 1 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金的 SEM 和 TEM 照片
Fig.1 SEM (a) and TEM (b) images of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb alloy before corrosion

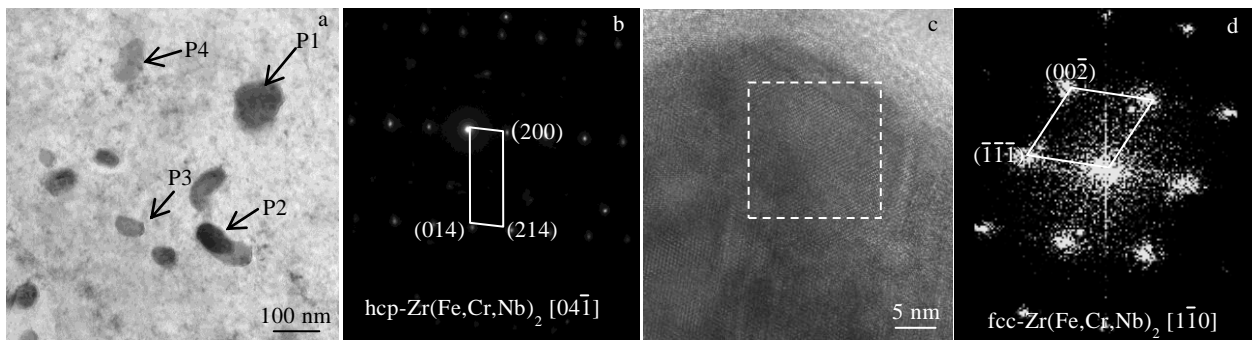


图 2 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金中典型第二相的 TEM 照片及对应的 SAED 花样、HRTEM 照片和傅里叶变换(FFT)
Fig.2 TEM image (a) and the corresponding SAED pattern of P1 phase in Fig.2a (b), HRTEM image (c) and FFT analysis result (d) of P2 phase in Fig.2a for Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb alloy before corrosion

表 1 图 2a 中 P1~P4 第二相粒子的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of second phase particles shown by arrows P1~P4 in Fig.2a (at%)

Arrow	Zr	Sn	Fe	Cr	Nb
P1	47.88	0.20	32.14	16.48	3.30
P2	55.79	0.02	29.42	10.79	3.98
P3	48.87	0.76	29.44	17.64	3.29
P4	41.67	0.09	34.57	20.73	2.94

2.3 氧化膜断口形貌

图 4 和图 5 分别为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 400 °C/10.3 MPa 除氧过热蒸气和 300 ppb DO 过热蒸气中腐蚀 42 和 160 d 的氧化膜断口形貌。由图 4 可见，腐蚀 42 d 时，2 种腐蚀条件下的氧化膜厚度无明显差别（约为 2 μm），这与腐蚀 42 d 的增重结果吻合；除氧条件下 O/M 界面相对较为平整，300 ppb DO 条件下 O/M 界面起伏更大；氧化膜均由外层等轴晶和

内层柱状晶组成，柱状晶区域可明显观察到微裂纹（图 4 中箭头所指）的存在，并且在 300 ppb DO 条件下可以观察到更多的微裂纹。说明 DO 对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-

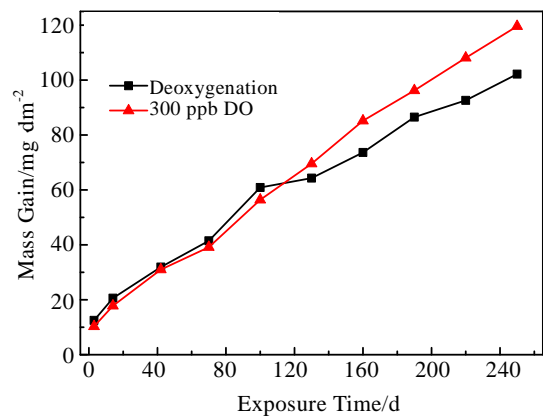


图 3 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 400 °C/10.3 MPa 除氧及 300 ppb DO 过热蒸气中的腐蚀增重曲线

Fig.3 Corrosion mass gain curves of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb alloy in 400 °C/10.3 MPa deoxygenation and 300 ppb DO super-heated steam

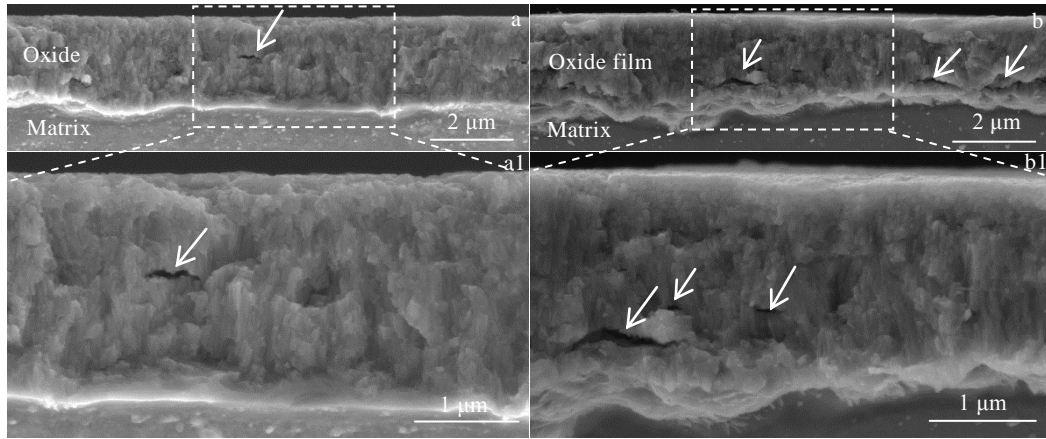


图 4 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 42 d 的氧化膜断口 SEM 形貌

Fig.4 SEM fracture morphologies of oxide film forming on Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimens exposed for 42 d in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam under deoxygenation (a, a1) and 300 ppb DO (b, b1) conditions

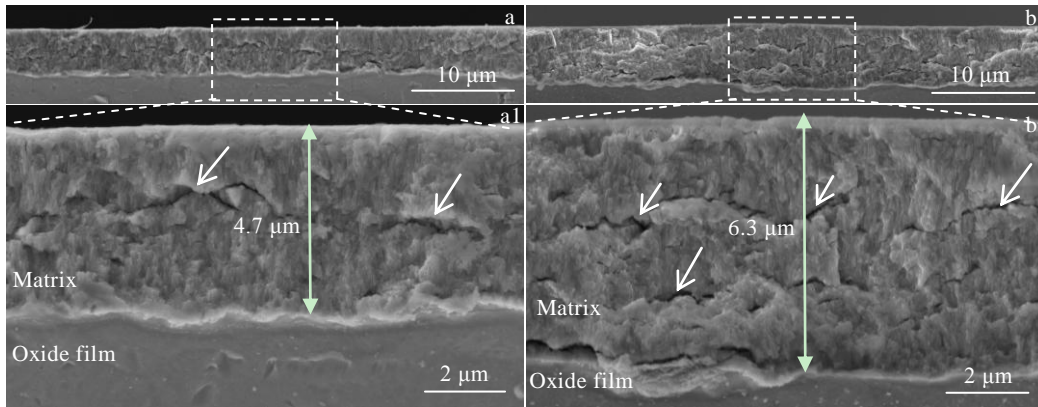


图 5 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 160 d 的氧化膜断口 SEM 形貌

Fig.5 SEM fracture morphologies of oxide film forming on Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimens exposed for 160 d in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam under deoxygenation (a, a1) and 300 ppb DO (b, b1) conditions

0.15Cr-0.3Nb 合金腐蚀前期氧化膜厚度无明显影响，但是 DO 促进了氧化膜中微裂纹的产生并加剧 O/M 界面起伏。DO 条件下这些显微组织的影响为后续腐蚀加速奠定了基础。由图 5 可见，腐蚀 160 d 时，合金在除氧和 300 ppb DO 条件下氧化膜厚度分别约为 4.7 和 6.3 μm；与除氧条件相比，在 300 ppb DO 条件下氧化膜更为疏松，氧化膜中裂纹数量更多，裂纹尺寸也更大。说明随着腐蚀的进行，氧化膜厚度增加，裂纹数量增加；此外，DO 加速合金腐蚀，使得合金的氧化膜变厚，裂纹数量也增加。这与腐蚀前期合金在 2 种腐蚀条件下氧化膜中显微组织差异相对应。

2.4 氧化膜横截面显微组织

Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金腐蚀 42 d 的

氧化膜横截面显微组织 TEM 明场像如图 6 所示。总体来说，氧化膜由外层的等轴晶区和内层的柱状晶区组成，柱状晶区域可明显观察到微裂纹（图 6 中箭头所指）的存在，并且在 300 ppb DO 条件下可见更多的微裂纹；在除氧条件下氧化膜厚度与 300 ppb DO 条件下的差别不大，均约为 2.0 μm，这与 SEM 结果（图 4）一致。2 种腐蚀条件下形成的氧化膜等轴晶区厚度相近，都表现为疏松多孔，且孔隙的尺寸和数量较多。随着腐蚀时间的增加，氧化膜的不断生长，柱状晶中的缺陷发生扩散、湮没和凝聚，最终会形成新的晶界，逐渐发展成等轴晶。由于等轴晶晶粒尺寸小、晶界密度大，氧的扩散通道增多，所以柱状晶向等轴晶演化的快慢会影响腐蚀进程。

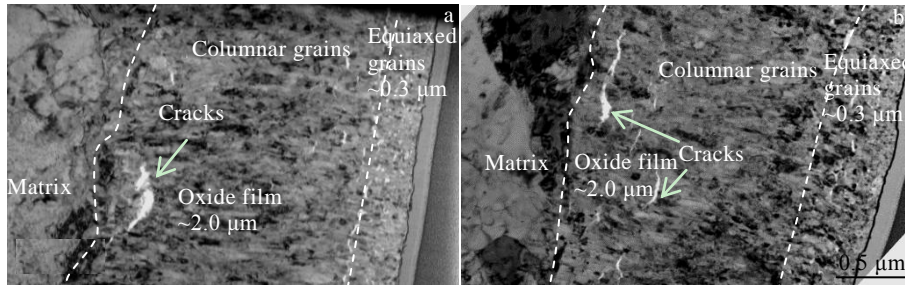


图 6 合金在 400 °C/10.3 MPa 除氧和 300 ppb DO 条件下腐蚀 42 d 的氧化膜横截面显微组织 TEM 明场像

Fig.6 TEM bright field images of cross section of oxide film forming on Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimens exposed for 42 d in 400 °C/ 10.3 MPa super-heated steam under deoxygenation (a) and 300 ppb DO (b) conditions

对腐蚀 42 d 的氧化膜横截面 TEM 样品进行 EDS 元素面扫描分析，其结果如图 7 和图 8 所示。由图 7 可以直观地看出，在除氧条件下 O/M 界面起伏不明显，产生了长度为 100~300 nm 的微裂纹；在靠近 O/M 界面处的氧化膜区域，存在 Fe、Cr 和 Nb 的富集，而在靠近氧化膜外表面部分 Cr 富集区域，Fe 的富集不如 O/M 界面处的明显（图 7 圆圈处），这可能是由于 $Zr(Fe,Cr,Nb)_2$ 粒子中 Fe 的扩散速率较快，Fe 发生了扩散并可能发生了氧化。由图 8 可见，合金在 300 ppb DO 条件下腐蚀后 O/M 界面也较为平整，产生了平行 O/M 界面的长度为 100~800 nm 的微裂纹，裂纹的数量和尺寸均大于除氧条件；氧化膜中 Fe、Cr 和 Nb 团簇情况和除氧条件下类似。值得注意的是，2 种腐蚀条件下，第二相粒子较集中区域裂纹都较多，这说明裂纹的产生可能和第二相的氧化有关。Qin 等^[11]提出大量的第二相会随着锆

的氧化被包裹进氧化膜中，然后逐渐氧化；第二相 $Zr(Fe,Cr,Nb)_2$ 粒子中的 Nb、Fe 和 Cr 在氧化过程中 P.B.比分别为 1.92(NbO_2)、2.74(Nb_2O_5)、1.77(FeO)、2.02 (Cr_2O_3)，而 Zr 发生氧化时的 P.B.比为 1.56，所以第二相粒子氧化时产生的体积膨胀大于 Zr 氧化时的体积膨胀，这会导致在第二相周围产生不同的附加应力，该应力抑制或者破坏柱状晶的取向生长并使氧化膜第二相附近产生微裂纹^[12]。需要指出的是，裂纹在 M/O 界面处的密度要大于膜层中间位置和表层（图 7 和图 8），这可能是在 FIB 制样过程中引入的，这是由于合金发生氧化时体积发生膨胀， ZrO_2 和基体分别受到压应力和拉应力的作用，氧化膜靠近 O/M 界面处应力最大，在制样过程中，应力发生弛豫产生裂纹，所以 O/M 界面处更容易产生裂纹，而靠近氧化膜外表面应力在腐蚀过程中已经释放，所以在制样过程中不容易引入裂纹。

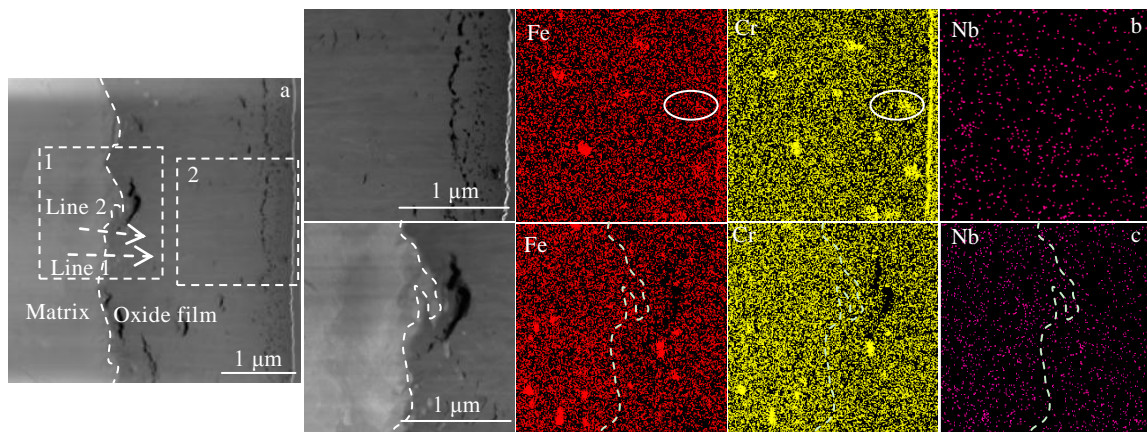


图 7 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 400 °C/10.3 MPa 除氧条件下腐蚀 42 d 氧化膜横截面的 TEM 照片及对应区域的 EDS 元素面扫描

Fig.7 TEM images (a) and EDS element mappings of the area 1 (b) and area 2 (c) in Fig.7a of cross section of oxide film forming on Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimen exposed for 42 d in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam under deoxygenation condition

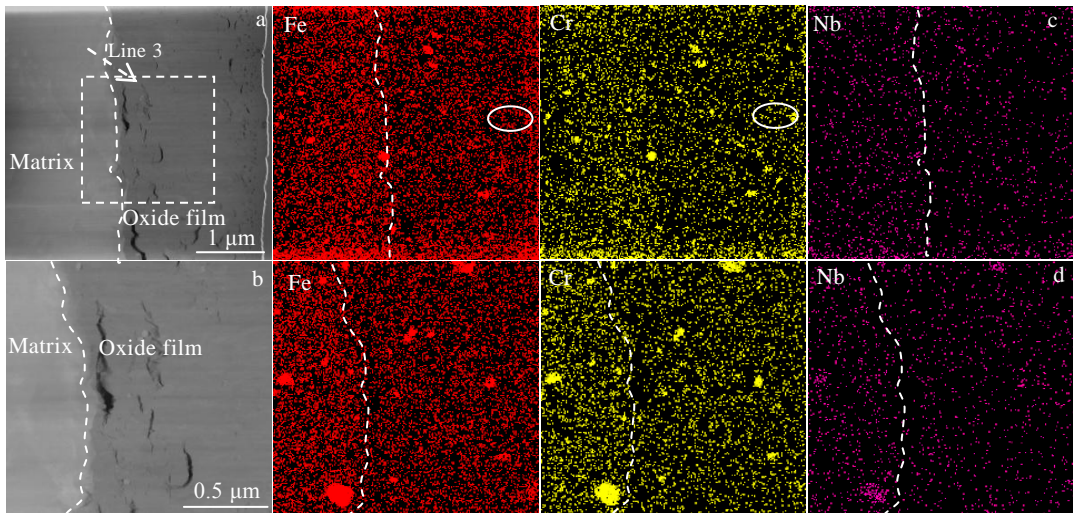


图 8 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金 400 °C/10.3 MPa/300 ppb DO 条件下腐蚀 42 d 氧化膜横截面的 TEM 照片及对应区域的 EDS 元素面扫描

Fig.8 TEM images (a, b) and corresponding EDS element mappings of areas in Fig.8a (c) and Fig.8b (d) of cross section of oxide film forming on the Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimen exposed for 42 d in 400 °C/10.3 MPa/300 ppb DO super-heated steam

锆合金的氧化发生在 O/M 界面，O/M 界面处氧化膜成分与结构很大程度上会影响氧化膜的生长，所以探究 O/M 界面的元素分布对了解锆合金的氧化过程和腐蚀机制有重要的意义。选取不同腐蚀条件下跨越 O/M 界面的 Line 1~Line 3 进行 EDS 成分分析，测量位置如图 7a 和 8a 中的虚线箭头所示，其结果如图 9 和图 10 所示。由图 9 可知，在 O/M 界面处存在一层氧原子分数连续变化的过渡层，对应已有文献报道的 ZrO 和 Zr₂O 亚氧化层，其氧原子分数从氧化膜中的 60% 逐渐降到 20% 左右，低于 O 在 α-Zr 中原子分数为 29% 的饱和固溶度^[13,14]，可知合金在除氧条件下，在 O/M 界面处存在的过渡层最大厚度约为 370 nm，在过渡层

中还发现锆氧原子比为 1:1 的 ZrO 层，ZrO 层的厚度约为 100 nm。由图 10 可知，合金在 300 ppb DO 条件下过渡层最大厚度约为 170 nm，远小于除氧条件的过渡层厚度，并且在 O/M 界面处没有形成稳定锆氧比为 1:1 的 ZrO 层，研究过程中还对 O/M 附近进行了多条线扫描，均未发现有 ZrO 过渡层。

3 分析与讨论

腐蚀前期，除氧条件腐蚀增重略大于在 300 ppb DO 条件下的腐蚀增重，这一现象与 Sun 等^[9]研究结果类似。Ni 等^[15,16]发现在腐蚀转折发生前的锆合金氧化膜 O/M 界面附近处存一层异于 ZrO₂ 的非稳定化学

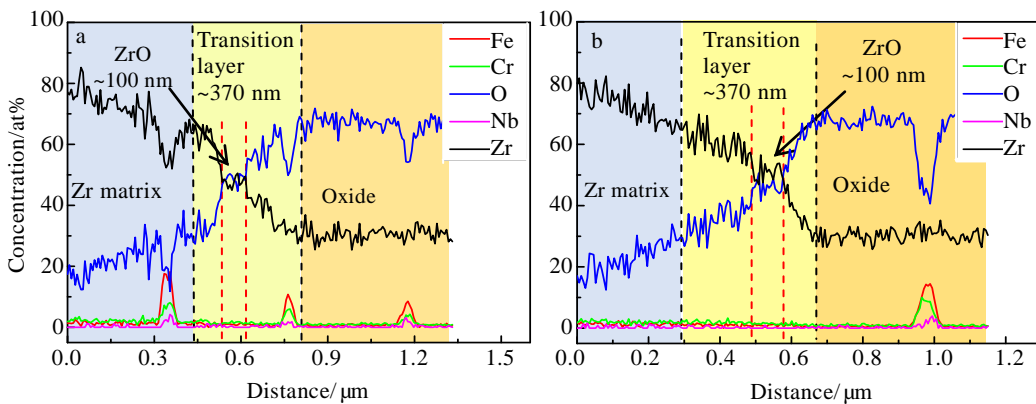


图 9 图 7a 中 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在除氧条件下腐蚀 42 d 的样品 O/M 界面附近 EDS 元素线扫描

Fig.9 EDS element line scannings along Line 1 (a) and Line 2 (b) in Fig.7a near O/M interface of the Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimen exposed for 42 d in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam under deoxygenation condition

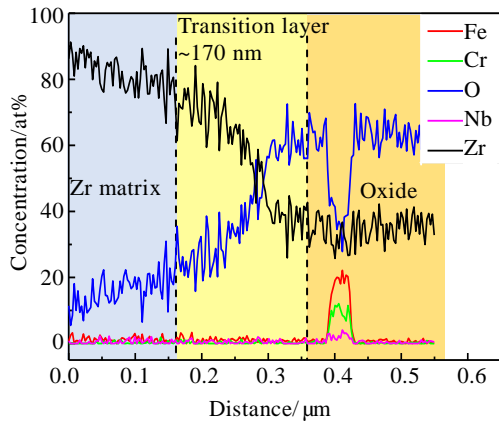


图 10 图 8a 中 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 300 ppb DO 条件下腐蚀 42 d 的样品 O/M 界面附近 EDS 元素线扫描

Fig.10 EDS element line scan along Line 3 in Fig.8a near O/M interface of the Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb specimens exposed for 42 d in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam under 300 ppb DO condition

计量比的 ZrO 层和过饱和的 $Zr(O)_{sat}$ 过渡层, O/M 界面附近氧化膜从外向内依次是: $ZrO_2 \rightarrow ZrO$ 层 \rightarrow O 原子的饱和固溶层($Zr(O)_{sat}$) \rightarrow Zr 基体, 可见从外到内 O 所占比例逐渐降低。300 ppb DO 条件下, O 的比例更高, O 与 Zr 反应迅速生成了致密的 ZrO_2 , 阻碍了后续 O 向基体的扩散, 所以致密的 ZrO_2 起到了预氧化的作用, 有研究表明预氧化可以提高合金的耐腐蚀性能^[17]。因此腐蚀前期, 除氧条件腐蚀增重略大于在 300 ppb DO 条件下的腐蚀增重。

有研究表明过渡层厚度的增加对于提高锆合金的耐腐蚀性能非常重要^[18-20]。由图 9 和图 10 可知, 在除氧条件下, 自由 O 不充足时, O 与 Zr 生成 ZrO 层, 所以在 O/M 界面处形成了厚度约为 100 nm 的 ZrO 层, 而在 300 ppb DO 条件下, 在 O/M 界面处没有形成稳定锆氧原子比为 1:1 的 ZrO 层。

在 300 ppb DO 条件下, DO 水蒸气环境增大了氧化膜表面与 O/M 界面之间的 O 浓度梯度, O 扩散速率增加, 且有效参与反应的 O 含量增加, 在氧化膜开始生长的 O/M 界面处, 充足的 O 会直接与 Zr 反应生成稳定化学计量比的 ZrO_2 , 不利于形成 ZrO 层。周邦新^[21]提出: Zr 直接氧化成 ZrO_2 的 P.B. 比为 1.56, 体积会发生膨胀, 由于受到金属基体的约束, 使得氧化膜的内部产生压应力, 从而使 ZrO_2 晶体内部产生许多缺陷。这些缺陷在时间、应力和温度的作用下发生扩散、湮没和凝聚, 空位被晶界吸收后形成纳

米大小的微孔隙, 微孔隙进一步发展成微裂纹, 微裂纹又为 O 的扩散提供通道, 提高了 O 的扩散速率, 从而引起腐蚀加速。

除氧条件下, O/M 界面附近的过渡层厚度增加, 并且存在锆氧原子比为 1:1 的 ZrO 层。一方面 Zr 氧化成 ZrO 的 P.B. 比小于 ZrO_2 的 P.B. 比, 所以更大的过渡层为 Zr 氧化过程中体积膨胀提供了一个缓冲区域, O/M 界面处应力相对较小; 另一方面 Zr 氧化成 ZrO, 再氧化层 ZrO_2 需要更长的腐蚀时间, 这就为氧化过程中应力释放提供了更充足的时间, 可以减少裂纹的产生, 这也与除氧条件下 Zr 的氧化过程中因体积膨胀产生裂纹数量少于 300 ppb DO 条件结果对应 (见图 4 和图 6)。因此在后期腐蚀过程中, 除氧条件下合金腐蚀增重逐渐低于 300 ppb DO 条件下腐蚀增重, 表现出更好的耐腐蚀性能。

4 结 论

1) Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金中的第二相主要为 fcc-Zr(Fe,Cr,Nb)₂ 和 hcp-Zr(Fe,Cr,Nb)₂。

2) 腐蚀 240 d 时, Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb 合金在 300 ppb DO 条件下的腐蚀增重比除氧条件下腐蚀增重高 17%, 说明蒸气中氧会明显加速合金的腐蚀。

3) 与 300 ppb DO 条件相比, 除氧条件下, 在 O/M 界面处的过渡层更厚, 且在过渡层中还发现厚度约为 100 nm 的 ZrO 层, 一定程度上可以为 Zr 氧化过程中应力释放提供更充足的时间, 减少了裂纹的产生, 起到延缓合金腐蚀的作用, 这与除氧条件腐蚀后期其有较好的耐腐蚀性能相对应。

参考文献 References

- [1] Zhou Lanyu(周蓝宇), Qi Shi(齐实), Zhou Tao(周涛). *Technology Innovation and Application*(科技创新与应用)[J], 2017, 21: 195
- [2] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Material*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19
- [3] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336: 331
- [4] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28: 606
- [5] Bojinov M, Karastoyanov V, Kinnunen P et al. *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 54
- [6] Kumar K M, Aggarwal S, Kain V et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2010, 240: 985
- [7] Breadhurst D H, Shirvington P J, Heuer P M. *J Nucl Mater*[J], 1973, 46: 53

- [8] 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
- [9] Sun R R, Xu S T, Yao M Y *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(3): 701
- [10] Yao M Y, Zhou B X, Li Q *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 374(1): 197
- [11] Qin W, Nam C, Li H L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(5): 1695
- [12] Li Tiefan(李铁藩). *Oxidation and Hot Corrosion of Metals*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 29
- [13] Anada H, Takeda K. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996: 35
- [14] Bossis P, Lelievre G, Barberis P *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 200: 918
- [15] Ni N, Lozano-Perez S, Sykes J *et al.* *Ultramicroscopy*[J], 2011, 111(2): 123
- [16] Ni N, Hudson D, Wei J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(20) : 7132
- [17] Li Zhongkui(李中奎), Zhou Lian(周廉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(6): 380
- [18] Tejlund P, Thuvander M, Andr n H O *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012
- [19] Hu J, Garner A, Ni N *et al.* *Micron*[J], 2015, 69: 35
- [20] Yardley S S, Moore K L, Ni N *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 443(1-3): 436
- [21] 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

Effect of Oxygen Content in Steam on the Corrosion Resistance of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb Alloy in 400 °C Super-Heated Steam

Pei Wen¹, Xu Shitong¹, Huang Jiansong¹, Yao Meiyi¹, Lin Xiaodong¹, Zhang Jinlong¹, Hu Lijuan¹, Peng Jianchao², Liang Xue², Xie Yaoping¹, Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: In order to investigate the effect of oxygen content in the super-heated steam on the corrosion resistance of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb (wt%) alloy, the samples were put into a static autoclave and a dynamic autoclave for 400 °C/10.3 MPa/deoxygenation and 300 ppb oxygen super-heated steam corrosion tests. The corrosion resistance of the alloy was evaluated by corrosion mass gain. The microstructure of the oxide film and the characteristics of the oxide film/metal (O/M) interface were analyzed by SEM and TEM. The results reveal that oxygen in the steam can accelerate the corrosion of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.3Nb alloy, and the mass gain after 250 d exposure under 300 ppb oxygen condition is 17% higher than that under deoxygenation condition. The transition layer at the O/M interface under the deoxygenation condition is thinner than that under the 300 ppb oxygen condition. In addition, a ZrO layer of about 100 nm is observed in the transition layer under the former condition but not observed under the latter condition. To some extent, the thicker transition layer and the existence of the ZrO layer can provide more time for the stress release in the oxidation process, inhibiting the generation of cracks and thus improving the corrosion resistance of zirconium alloys. This can explain the better corrosion property in the later stage of corrosion under the deoxygenation condition.

Key words: zirconium alloy; corrosion; oxygen content; 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