

压水堆燃料包壳锆合金中第二相的 腐蚀行为研究进展

王德鹏¹, 李毅丰¹, 梁雪², 彭剑超², 李强², 姚美意¹, 周邦新¹

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海大学 分析测试中心, 上海 200444)

摘要: 锆合金是目前唯一大规模商用的压水堆燃料包壳材料, 其耐水侧腐蚀性能是影响核反应堆安全性与经济性的的重要因素。微量合金元素 (Fe、Nb 等) 主要以第二相的形式弥散分布在锆合金基体中, 可对锆合金的腐蚀行为产生显著影响。本文比较了不同锆合金中第二相的差异, 综述了锆合金中典型第二相的腐蚀行为及其影响因素。分别比较了二元及三元第二相中主要合金元素 Fe 和 Nb 的腐蚀过程, 总结了不同水化学条件下第二相腐蚀产物的差异及其对锆合金基体腐蚀行为的影响, 并指出当前针对第二相腐蚀行为研究中存在的不足。最后, 对锆合金第二相腐蚀行为研究趋势进行了展望, 先进微观表征手段可进一步完善含 Fe、Nb 元素第二相的腐蚀机理研究, 将为提高我国新型锆合金包壳材料的耐腐蚀性能提供理论参考。

关键词: 锆合金; 第二相; 腐蚀行为; 显微组织

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0753-10

锆合金由于热中子吸收截面低, 耐腐蚀性能、辐照稳定性以及力学性能良好, 且兼具核燃料元件相容性, 是目前核动力压水反应堆唯一大规模商用的燃料包壳材料, 锆合金包壳的耐水侧腐蚀性能是影响燃料元件使用寿命最主要的因素^[1-3]。

早期发展的核用锆合金主要是 Zr-Sn 系合金, 代表性的 Zr-2 合金一直被用作沸水堆燃料包壳材料, 但在高温高压水中腐蚀时容易吸氢使合金脆化^[4]。在原有 Zr-2 合金成分基础上降低 Ni 含量提高 Fe 含量发展而成的 Zr-4 合金, 已成为当前压水堆广泛使用的燃料包壳材料。随着核动力反应堆技术朝着提高燃耗、降低燃料循环成本、提高安全性的方向发展, 世界各国都开始研发新型压水堆燃料包壳锆合金材料, 在已有的 Zr-Sn 系合金基础上开发了 Zr-Nb 系和 Zr-Sn-Nb 系合金, 目前已经商用的合金有 M5、ZIRLO、E110 等^[5-6] (见表 1)。我国也在走核用锆合金自主创新道路, 研制出诸如 N 系列、CZ 系列和 SZA 系列^[7-9] 等新型锆合金 (见表 1)。可以看出, Fe 和 Nb 元素是目前商用燃料包壳锆合金中重要的合金元素。

合金成分是决定锆合金耐腐蚀性能的重要因素之一, 合金元素添加一般遵循少量多样的原则。Sn、Nb、Fe、Cr 等元素是目前核用锆合金包壳材料的主

要添加元素, 添加 Sn 能降低海绵锆中杂质 N 元素的有害影响, Sn 的第四离子化电位比 Zr 大, 且 Zr^{4+} 和 Sn^{3+} 的离子半径大致相等, N^{3-} 在 Sn^{3+} 附近基本不迁移, Sn^{3+} 起到了钉扎的作用, 降低了空位的迁移率^[10], Sn 在锆合金主要是以固溶形式存在, 而添加的 Nb、Fe、Cr 等合金元素室温条件下的最大固溶度很小 (Nb 质量分数 < 0.6%^[11], Fe 质量分数约 0.03%^[12], Cr 约 50 $\mu\text{g/g}$ ^[13]), 在合金基体中以第二相 (secondary phase precipitate, SPP) 颗粒形式存在, 目前的研究多以控制 Nb、Fe、Cr 合金元素的添加含量作为单一变量, 以耐腐蚀性能作为评判标准, 缺乏类似 Sn 一样的机理作用研究。

锆合金中, 弥散分布的第二相多为含 Zr 的二元或三元金属间化合物或者含 Zr 的金属固溶体, 尺寸在几十至几百纳米不等。第二相的存在会显著影响锆合金的晶粒长大行为、吸氢性能、耐腐蚀性能和力学性能^[14-15], 因此锆合金中第二相的行为备受关注, 第二相的尺寸、结构、成分和热力学性质及腐蚀特性等都是近年来研究的重点^[16-18]。

在不同的合金系列中, 第二相的种类也不相同。柴林江等^[19-20]总结了 Zr-Sn 系合金中主要的 Zr-Fe-Cr 第二相存在 2 种结构: 1 种是 C14 型密排六方 (hcp)

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51901123, 52001192)

作者简介: 王德鹏, 男, 1997 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-66135025, E-mail: 1343387237@qq.com

Zr(Fe,Cr)₂ 相, 另 1 种是 C15 型面心立方 (fcc) Zr(Fe,Cr)₂, 结构的差异可能与退火温度的作用、Fe/Cr 比的关系、第二相的价电子和原子比相关。在 Zr-Nb 系合金中, 主要析出相是具有体心立方 (bcc) 结构的含 Zr 金属固溶体 β-Nb 颗粒; Zr-Sn-Nb-Fe 系合金中的主要第二相存在 hcp 结构 Zr(Nb,Fe)₂、体心四方 (bct) 结构 (Zr,Nb)₂Fe、正交 (orthorhombic) 结构 (Zr,Nb)₃Fe^[21-22], 也会有部分 Zr₃Fe 和 Zr₂Fe 第二相的存在^[23-24], 我国国产的 3 种主要系列合金第二相总结见表 2。第二相腐蚀过程受合金元素种类、腐蚀环境等因素影响, 导致对锆合金基体腐蚀的影响各不相同。近年来研究者通过对实际服役条件下锆合金的第二相粒子进行了相关的研究, 对第二相元素的腐蚀过程有了深入了解, 为延长先进锆合金燃料包壳的使用寿命提供了基础理论依据。

1 影响第二相腐蚀行为的参数

锆合金的均匀腐蚀速率与第二相自身的物理化学性质密切相关。目前研究的第二相腐蚀的主要参数包括以下几个方面:

(1) 尺寸。Pêcheur 等^[33]认为 Zr-4 合金在 400 °C、10.3 MPa 的蒸汽环境下存在第二相尺寸效应, 当 Zr(Fe,Cr)₂ 尺寸小于 350 nm 时, 第二相的腐蚀速率小于基体, 当 O/M 界面处的基体发生氧化时, 第二相先被包裹在氧化锆中进入氧化膜, 即出现延迟腐蚀, 超过该尺寸极限时, 则延迟腐蚀现象消失; Kubo 等^[34]在相同条件下研究发现, Zr-2 合金中 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相尺寸在 800 nm 以下发生延迟氧化, 这也是观察到的此类第二相的最大临界尺寸。根据研究^[35], 当锆合金中第二相尺寸细小且弥散分布的时候, 就会对基体起到延迟氧化的作用。

(2) 晶体结构。Kim 等^[36]提出晶体结构可作为影响氧化行为的因素, 具有延迟氧化特征的第二相均应该具有相同的结构特征。而根据表 3 显示延迟氧化的 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相存在 hcp 和 fcc 两种结构, 都是紧密堆积结构^[12]; 表现出延迟氧化特征的 ZrCr₂, Zr(Fe,V)₂ 和 Zr(Fe,Nb)₂ 也都具有 hcp 或 fcc 结构^[12,37-38]; 只有 β-Nb 具有 bcc 结构且具有延迟氧化^[39-41]特征。因此晶体结构可作为第二相腐蚀行为的一般解释, 可以用来初步判断该第二相与锆合金基体的腐蚀先后顺序。

表 1 当今主要在用和在研的水冷核反应堆用锆合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of zirconium alloys in service and under development for water-cooled nuclear reactors

Alloy	Component, ω/%	Country	Note
Zr-2	Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Ni	USA	In service
Zr-4	Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr	USA	In service
ZIRLO	Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe	USA	In service
M-ZIRLO	Zr-0.67Sn-1.0Nb-0.1Fe	USA	In-pile test finished
X5A	Zr-0.5Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.25Cr	USA	In-pile test finished
M5	Zr-1.0Nb-0.16O-25 ppm S	FRA	In service
Q12	Zr-1.0Nb-0.5Sn-0.1Fe	FRA	In-pile test finished
E110	Zr-1.0Nb	USSR	In service
E635	Zr-1.2Sn-1Nb-0.4Fe	RUS	In service
HANA-4	Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr	KOR	In-pile test finished
HANA-6	Zr-1.1Nb-0.05Cu	KOR	In-pile test finished
NDA	Zr-1.0Sn-0.1Nb-0.28Fe-0.1Cr-0.01Ni	JPN	In-pile test finished
MDA	Zr-0.8Sn-0.5Nb-0.2Fe-0.1Cr	JPN	In-pile test finished
M-MDA	Zr-0.5Sn-0.5Nb-0.3Fe-0.4Cr	JPN	In-pile test finished
N18	Zr-1.0Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.1Cr	CHN	Under study
M-N18	Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr	CHN	Under study
N36	Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.3Fe	CHN	In service
CZ1	Zr-0.75Sn-0.2Nb-0.35Fe-0.15Cr-0.05Cu	CHN	In in-pile test
CZ2	Zr-0.9Nb-0.15Fe-0.01Cu-0.12O	CHN	In in-pile test
SZA-4	Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge	CHN	Under study
SZA-5	Zr-0.7Sn-1.0Nb-0.2Fe-0.05Cu	CHN	Under study
SZA-6	Zr-0.5Sn-0.5Nb-0.3Fe-0.015Si	CHN	Under study

M:- modified

表 2 国产锆合金的第二相种类

Table 2 Secondary phase precipitate types of domestic zirconium alloys

Alloy	Precipitated secondary phase
N18	C14-Zr(Nb, Fe, Cr) ₂ ^[7, 25] , C15-Zr(Nb, Fe, Cr) ₂ ^[7, 25] , (Zr, Nb) ₂ Fe ^[26]
N36	β -Nb ^[27-29] , Zr(Nb,Fe) ₂ ^[27, 28]
CZ1	Zr(Fe, Nb) ₂ ^[30] , Zr(Fe, Cr, Nb) ₂ ^[31] , Zr ₃ Fe ^[30, 31]
CZ2	β -Nb ^[32] , Zr(Nb,Fe) ₂ ^[32]
SZA-4	Zr(Fe,Cr) ₂ ^[9] , Zr ₃ Fe ^[9]

表 3 锆合金中第二相的晶体结构和化学计量

Table 3 Crystal structure and stoichiometry of precipitates encountered in zirconium alloys^[42]

Precipitate	Crystal structure	Oxidation
Zr ₃ Fe	Orthorhombic	At MOI
Zr ₂ Ni	Tetragonal	At MOI
Zr ₂ (Fe,Ni)	Tetragonal	At MOI
β -Nb	bcc	Delayed
β -Zr	bcc	At MOI
ZrCr ₂	fcc	Delayed
(Zr,Nb) ₂ Fe	fcc	At MOI
Zr(Fe,Cr) ₂	fcc/hcp	Delayed
Zr(Fe,Nb) ₂	hcp	Delayed
Zr(Fe,V) ₂	hcp	Delayed

MOI: metal-oxide interface

(3) 构成第二相元素的热力学性质。Proff 等^[42]发现当研究的合金元素与锆相比具有较低的氧化倾向时, Zr/M (M 为合金元素) 原子比相同的第二相表现出类似的腐蚀行为(见表 3)。Zr(Fe,Cr)₂、Zr(Fe,V)₂ 和 Zr(Fe,Nb)₂ 的 Zr/M 原子比都为 0.5, 观察到在靠近 O/M 界面的氧化物中未被腐蚀; β -Nb (含 20at%Zr) 中的 Zr/M 比为 0.25, 在研究中发现延迟腐蚀现象; 对于 Zr 含量更高的 Zr _{n} M ($n=2$ 或 3, 如 Zr₂Ni、(Zr,Nb)₂Fe 及 Zr₃Fe 等)^[37, 43-44], 可以观察到与 Zr 基体相近的腐蚀速度。由于 Zr 的氧化物形成能较高, Zr/M 比值可与热力学参数建立联系, 锆合金第二相的氧化趋势根据第二相中组成元素的氧化物形成自由能 (ΔG_{ox}) 来计算, 用于计算的 ΔG 值见表 4。应用 Hess 定律^[45]获得不同氧化物的 ΔG_{ox} , 公式如下:

$$\Delta G_{ox}(Zr_xM_y) = \frac{-\Delta H_{formation}(Zr_xM_y) + x \cdot \Delta G_{ox}(Zr) + y \cdot \Delta G_{ox}(M)}{x \cdot n_{O_2}(ZrO_2) + y \cdot n_{O_2}(M_aO_b)} \quad (1)$$

式中, $\Delta H_{formation}$ 是金属间化合物的生成焓, n_{O_2} 是将一个金属原子氧化所需的氧分子数。如 Zr-2 中所含的 Zr₂(Fe,Ni) 第二相, 其 ΔG_{ox} 约为 -839 kJ/mol, 远低于 Zr-4 中的 $\Delta G[Zr(Fe,Cr)_2] = -717$ kJ/mol, 所以 Zr₂(Fe,Ni) 第二相相对易被腐蚀。对于含 Nb 的第二相 Zr(Fe,Nb)₂

和 (Zr,Nb)₂Fe, 在研究中观察到类似的趋势, $\Delta G[Zr(Fe,Nb)_2] = -703$ kJ/mol, 大于 $\Delta G[(Zr,Nb)_2Fe] = -826$ kJ/mol, 其腐蚀趋势与表 4 对应。

可以看出, 第二相元素的热力学性质是影响腐蚀速率的关键因素, 由于热力学性质的原因 Zr/M 比值小的第二相存在延迟氧化的现象, 而第二相的尺寸和晶体结构可以作为初步判断腐蚀快慢的依据。锆合金的第二相腐蚀过程极为复杂, 影响其腐蚀行为的外在因素也有很多, 主要有水化学、温度和热流等因素, Fe 和 Nb 元素在上述环境下的腐蚀过程具有差异, 因此下文主要根据 Fe、Nb 元素对第二相分类, 研究不同元素在水化学和温度影响下的腐蚀行为。

2 第二相中 Fe 元素的腐蚀行为

2.1 Zr-Fe 相中的腐蚀

在当前锆合金添加的元素中, Fe 元素在特定的合金元素比例下, 会析出少量 Zr-Fe 二元第二相 Zr₃Fe 和 Zr₂Fe, 在商用的 Zr-4 合金和我国在研的 SZA 针对 Zr-Fe 二元第二相的研究, 可以排除其他元素的影响, 弄清第二相中 Fe 元素的腐蚀行为, 具有基础理论意义。

研究表明, 在添加了 Fe 元素的锆合金中, Fe 具有向第二相外扩散并逐渐氧化的现象。Proff 等^[46]对 Zr-1.0Fe 在高温高压蒸汽环境下进行腐蚀, 其中第二相 Zr₃Fe 的演变程度主要分为图 1 的 3 个阶段: (1) Fe 开始以纯氧化物的形式分离到氧化 SPP 表面形成小晶体, (2) SPP 上方的颗粒密度增加, 可以观察到更多晶体, (3) 逐步聚集形成大的 Fe 的氧化物。刘庆冬等^[9]在 360 °C 含氧水中研究 SZA-4 合金中时, Zr₃Fe 粒子中的 Fe 原子能够保留至氧化膜中一定距离, 而不是随着 Zr 基体的腐蚀而同时氧化。Annand 等^[23]研究了 Zr₂Fe 第二相在 Zr-4 合金氧化层中的腐蚀行为, 利用电子能量损失谱 (electron energy loss spectrum, EELS) 观察到氧化的第二相位于 O/M 界面上方 3 μ m 处, 使用 EELS 的 O-K 边和 Fe-L_{2,3} 边的区域来分析第二相的成分, 发现 Zr₂Fe 可以完全氧化成 Fe³⁺ 和 Zr⁴⁺ (图 2e), 氧化后的 Zr₂Fe 是纳米晶体的结构, 氧化后的 Fe³⁺ 在第二相外部聚集。综上所述, Zr₂Fe 和 Zr₃Fe 第二相的氧化过程是 Fe 向第二相外扩散并氧化成晶体结构, 这种晶体结构会随着时间的推移逐渐长大, 但是根据 Zr-Fe 二元相图^[47], Zr₂Fe 是一种高温相 (稳定存在的温度区间 780~951 °C), 根据实际的热处理工艺室温条件下存在几率较低, 针对 Zr₂Fe 第二相的研究缺乏工程层面的代表性, 而 Zr₃Fe 才是室温下稳定存在的物相。此外, 鉴于可能存在多种 Zr-Fe 第二相 (Zr₃Fe, Zr₂Fe

表 4 锆与合金元素形成氧化物的自由能

Table 4 Free energy of oxide formation of zirconium and selected alloying elements^[42]

Element	Oxide (product)	Oxidized phase (reactant)	O ₂ (metal atom)	Free energy of oxide formation/kJ (mol of oxygen) ⁻¹	p(O ₂)/Pa
Cr	Cr ₂ O ₃	Cr	0.75	-628	2×10 ⁻⁴³
Ni	NiO	Ni	0.5	-354	1×10 ⁻²²
	NbO	Nb	0.5	-707	2×10 ⁻⁵⁴
Nb	NbO ₂	NbO	1.0	-688	2×10 ⁻⁵¹
	Nb ₂ O ₅	NbO ₂	1.25	-678	4×10 ⁻⁴⁴
Fe	FeO	Fe	0.5	-444	1×10 ⁻³³
	Fe ₃ O ₄	FeO	0.67	-446	4×10 ⁻³⁵
	Fe ₃ O ₄	Fe	0.67	-444	3×10 ⁻²⁴
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	0.75	-417	4×10 ⁻²⁸
Zr	ZrO ₂	Zr	1.0	-965	8×10 ⁻⁶⁹
	VO	V	0.5	-739	2×10 ⁻⁵⁷
V	V ₂ O ₃	VO	0.75	-724	3×10 ⁻⁴⁸
	VO ₂	V ₂ O ₃	1.0	-639	3×10 ⁻⁴⁶
Cu	Cu ₂ O	Cu	0.25	-239	6×10 ⁻¹⁵
	CuO	Cu ₂ O	0.5	-214	7×10 ⁻¹⁹
Mo	MoO ₂	Mo	1.0	-464	8×10 ⁻³¹
	MoO ₃	MoO ₂	1.5	-435	8×10 ⁻¹⁷

甚至是 ZrFe₂) Annand 等采用的非原位研究方法重点关注腐蚀后的产物表征, 但无法唯一确定腐蚀前第二相的物相, 因此无法阐释腐蚀过程前后的对应关系。

2.2 Zr-Nb(Cr)-Fe 相中的腐蚀

商用锆合金的合金元素添加一般遵循少量多样的原则, 因此常形成成分较为复杂的多元第二相, Fe 元素参与形成的三元第二相主要有 (Zr,Nb)₂Fe、Zr(Nb,Fe)₂ 以及 Zr-4 合金中的 Zr(Fe,Cr)₂, 研究这些多元第二相的腐蚀过程更具有工程意义。

为了研究 Zr-Nb-Fe 三元第二相粒子的腐蚀行为, 目前常采用熔炼相应第二相成分的合金铸锭的方法制备块体腐蚀样品。杨磊^[48]按照 fcc 结构的 (Zr,Nb)₂Fe 和 C14 结构的 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相的成分冶炼合金铸锭, 并取样置于模拟压水堆环境中, 来深入研究合金元素的腐蚀行为, 结果表明 (Zr,Nb)₂Fe 相氧化膜内部 Fe 元素呈现扩散和再聚集现象, 这是因为在锆合金的氧化过程中, Zr 和 Fe 氧化的最低氧分压分别是 1.01×10⁻⁷⁰ 和 1.01×10⁻²⁹ Pa^[49], Zr 与 O 有较高的亲和性, 会优先发生反应氧化, 而 Fe 会从高氧浓度区迁移出来, 聚集在氧浓度低的区域。Ren 等^[50]在 320 °C 纯水环境下对 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相进行研究, 从氧化膜由里向外 Fe 含量在腐蚀过程中呈现类似条幅分解结构, 在 O 含量高的地方 Fe 的含量少, Fe 在 O 含量低的地方出现聚集。Cao 等^[51]深入研究了具有 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相成分的合金在 320 °C 的纯水中的腐蚀, 利用 EELS 分析氧化膜分为 3 层, 最外层形成 α-Fe₂O₃ 晶体, 中间层为贫 Fe 非晶层, 而内层为含有 Zr、Nb、Fe 等元素的非晶氧

化物, 中间价态的 Fe²⁺向外迁移以降低该区域的焓, 其再分布偏聚以及化学价态多样性, 有助于多层氧化物结构的形成。

此外, Anand 等^[23]也用 EELS 研究了 Zr-4 合金腐蚀后 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相中 Fe 的分布情况(图 2), 第二相中 Fe 和 Cr 的分离产生明显带状的结构, 腐蚀后的第二相

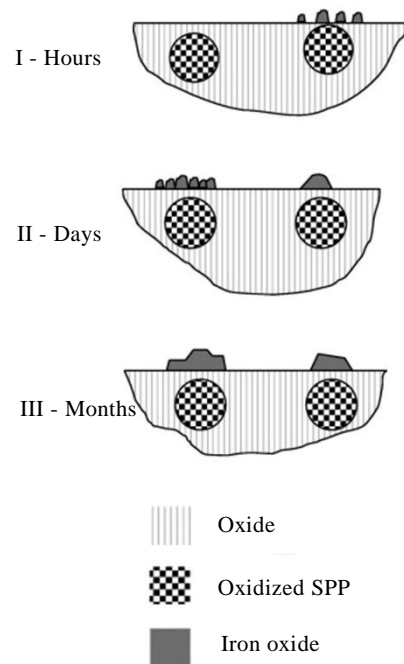


图 1 Zr-1.0Fe 表面形成氧化物随时间的变化
Fig.1 Formation of iron oxide at the surface of Zr-1.0Fe as a function of time^[46]

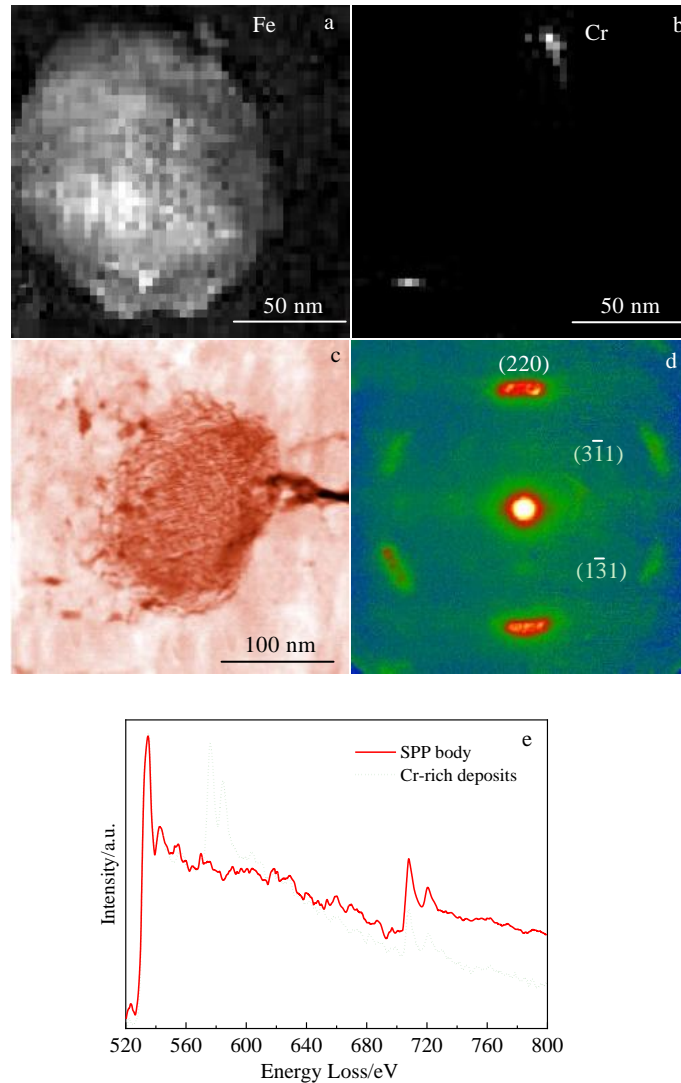


图 2 Zr_2Fe 腐蚀后的 TEM-EDS 分析及电子能量损失谱

Fig.2 TEM-EDS analysis images and EELS spectrum of Zr_2Fe after corrosion: (a) element map of Fe, (b) element map of Cr, (c) HAADF image of an oxidized Zr_2Fe SPP, (d) SAED pattern of Fe shown in Fig.2a, (e) EELS spectrum showing the SPP body and areas of Cr deposits^[23]

是含 Zr 和 Cr 的氧化物，夹杂着富 Fe、贫 O 的条带。而连奥杰等^[52]研究 Zr-1.0Fe-1.0Nb 合金在 400 °C 蒸汽条件下， $Zr(Nb,Fe)_2$ 第二相先氧化成非晶，再进一步氧化为 $m-Nb_2O_5$ 和 $m-Fe_2O_3$ 相混合纳米晶，最后扩散流失到腐蚀介质中。Sayers 等^[53]总结 Zr-4 合金中 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相在 360 °C 纯水和 350 °C LiOH 环境中 Fe、Cr 元素的氧化过程，最先氧化的元素是 Zr，随后 Fe 在第二相外侧裂纹处扩散填充，Cr 此时会部分氧化，Fe 最后在第二相的表面氧化，如图 3 所示。由此可以看出，在 Zr-Fe-Cr 第二相中 Fe 的扩散能力强，并且 Fe 生成氧化物的自由能高，氧化过程一般发生在其他元素氧化完成后，腐蚀产物为晶态 Fe_2O_3 。

在上述相关研究中，通过第二相成分合金和 Zr-4

合金中 Fe 元素的腐蚀行为对比，Fe 是腐蚀较慢的元素，并且随着腐蚀的进行，Fe 会向第二相合金外或者第二相外扩散，这种扩散行为会导致非晶区域的形成。

由于 Fe 的氧化顺序在锆合金中偏后，在第二相腐蚀过程中扩散再聚集的 Fe 会与基体发生交互作用。研究发现^[48,51,54]， $(Zr,Nb)_2Fe$ 相 Fe 向外扩散，观察到在纳米晶 $t-ZrO_2$ 中存在富 Fe 区域， $\alpha-Fe$ 与 $t-ZrO_2$ 之间存在共格关系：晶带轴 $[010]t-ZrO_2//[001]\alpha-Fe$ ，晶向 $(200)t-ZrO_2//(110)\alpha-Fe$ ， $\alpha-Fe$ 稳定了 $t-ZrO_2$ ，使 $t-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 的转化有了一定的延迟，从而 $t-ZrO_2$ 会依附于 Fe 颗粒形成纳米晶。同样李聪等^[55]研究了 Zr-4 合金中的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 第二相在 400 °C 蒸汽条件下的腐蚀行为，发现析出的 Fe 原子聚集成 $\alpha-Fe$ 。因此，多项

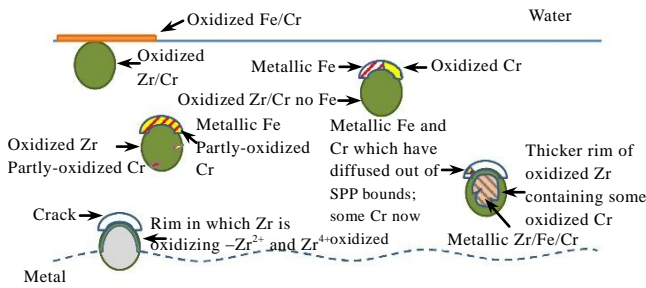


图 3 Zr-4 合金中第二相氧化示意图

Fig.3 Summary of oxidation behaviour of SPP^[53]

研究共同表明析出的 α -Fe 使得生成的 t - ZrO_2 稳定, 延迟向 m - ZrO_2 转变。

锆合金中 Fe 元素在二元第二相腐蚀过程中, Zr_3Fe 中的 Fe 比 Zr 更耐腐蚀; 随着腐蚀的进行, Fe 向第二相外表面扩散并氧化成晶体结构, 需要后续对中间过程的 Fe 元素进行价态确定; 在多元合金中, Fe 同样相对于其它元素延迟腐蚀, 由于 Fe 的扩散能力比 Nb、Cr 强, 第二相腐蚀过程中扩散产生富 Fe 区, 析出的 Fe 原子聚集成 α -Fe, 与 t - ZrO_2 存在共格关系, 从而使 t - ZrO_2 更加稳定, 提高了锆合金的耐腐蚀性, 这也是锆合金中添加 Fe 元素的重要原因。

3 第二相中 Nb 元素的腐蚀行为

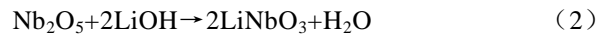
3.1 β -Nb 第二相的腐蚀

Zr-Nb 系锆合金中主要的第二相是 β -Nb, 水化学条件对其腐蚀行为有重要影响。Kim 等^[56]用高压电镜研究了 Zr-1.5Nb 合金中的 β -Nb 第二相在 360 °C, 18.6 MPa 纯水中的腐蚀行为, 发现 β -Nb 第二相首先氧化成含 Nb 的非晶氧化物与 t - NbO_2 的混合物, 然后第二相进一步氧化成非晶氧化物, 最后氧化成晶态氧化物晶粒, 其中对于含 Nb 的腐蚀产物只给出 EDS 信息, 缺少更准确的物相验证。李强等^[57]研究了 Zr-2.5Nb 合金中的 β -Nb 第二相在 500 °C, 10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀行为, 同样发现 β -Nb 第二相在氧化初期形成 t - NbO_2 和含 Nb 非晶氧化物的混合物, 然后大部分转变成非晶氧化物, 最后含 Nb 的非晶氧化物在腐蚀介质作用下流失形成微孔隙。Yilmazbayhan 等^[58]研究了 Zr-2.5Nb 合金中的 β -Nb 第二相在 360 °C, 18.6 MPa 纯水中的氧化行为, β -Nb 第二相首先氧化成含 Nb 非晶氧化物, 最终一部分非晶氧化物发生溶解。腐蚀后 β -Nb 第二相的周围没有发现微裂纹, 而因少量杂质而生成的 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 第二相颗粒周围

发现微裂纹, 由此认为 β -Nb 在氧化过程中排出金属元素, 发生由晶态向非晶态的转变, 导致第二相颗粒周围的应力弛豫产生裂纹。

Pêcheur^[38]研究了 Zr-1.0Nb 合金中的 β -Nb 第二相在模拟一回路水质 (360 °C, Li 含量为 5~10 $\mu\text{g/g}$, B 含量为 650 $\mu\text{g/g}$, O_2 含量 < 1/1000 $\mu\text{g/g}$) 中的腐蚀行为。发现离 O/M 界面约 0.4 μm 处, 存在没有氧化的 β -Nb 第二相; 距离 O/M 界面 0.35~2 μm 的 β -Nb 第二相氧化成了非晶态。Matsukawa 等^[59]研究了 Zr-2.5Nb 合金的 β -Nb 第二相在 360 °C, 18.6 MPa, 2.2 $\mu\text{g/g}$ Li, 500 $\mu\text{g/g}$ B 水溶液中的氧化行为, 发现在氧化膜中离 O/M 界面约 50 nm 的 β -Nb 发生了氧化, 其首先氧化成 t - NbO_2 , 通过 EELS 确定最终非晶区域 Nb 的价态为 +5, 推测此物相为非晶态 Nb_2O_5 , 而且这种 Nb_2O_5 并没有溶解于周围的 ZrO_2 中。可以得出, 在 LiOH 水溶液中 β -Nb 第二相腐蚀产物为非晶态 Nb_2O_5 , 并随着腐蚀时间延长逐渐溶解。

为了对比水化学环境的影响, 朱莉^[60]同时研究了 Zr-1.0Nb-xBi 合金在 360 °C, 18.6 MPa 纯水和 LiOH 水溶液 (0.01 mol/L) 中的腐蚀行为。发现在纯水中腐蚀 200 d 后, 氧化膜中的 β -Nb 第二相腐蚀产物为含 Nb 非晶氧化物和 t - NbO_2 , 且 β -Nb 第二相的腐蚀速率比 α -Zr 基体慢。在 LiOH 水溶液中, 发现腐蚀 14 d 后, 在 O/M 界面处的 β -Nb 第二相的腐蚀产物为 t - NbO_2 和 m - Nb_2O_5 混合物。这说明在 LiOH 水溶液中能够加速 t - NbO_2 的腐蚀, 从而使锆合金腐蚀加速。Huang 等^[61-62]进一步利用 β -(Nb,Zr) 第二相成分的合金 90Nb-10Zr (质量分数, %) 研究了在 360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀行为, 发现 90Nb-10Zr 合金生成的氧化膜分为 3 层结构: 内层为致密的 m - Nb_2O_5 , 中间层为细小的菱方结构 r - $LiNbO_3$ 晶粒, 最外层为粗大的 r - $LiNbO_3$ 多面体晶粒, 结构变化如图 4 所示。LiOH 的存在使得 m - Nb_2O_5 继续进行反应 (式 2), 从而导致了 β -Nb 在 LiOH 水溶液中腐蚀速度加快。



综上所述, 含 Nb 第二相的氧化行为与腐蚀条件密切相关。在纯水和过热蒸汽中腐蚀时, β -Nb 第二相腐蚀产物为含 Nb 非晶氧化物和 t - NbO_2 , 但在 LiOH 水溶液中腐蚀时, β -Nb 第二相腐蚀产物随时间变化依次为含 Nb 非晶氧化物、 t - NbO_2 、 m - Nb_2O_5 和 $LiNbO_3$ 。可见, 在 LiOH 水溶液中, β -Nb 第二相的腐蚀相对于纯水环境下会加速进行, 导致 Zr-Nb 系合金在不同腐蚀条件下的耐腐蚀性也不相同, 在纯水中有较高的耐腐蚀性。

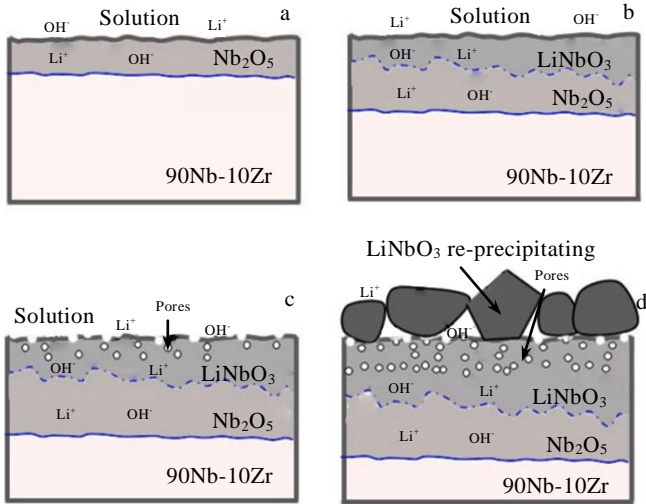


图 4 90Nb-10Zr 合金在 0.01 mol/L LiOH 水中 360 °C, 18.6 MPa 腐蚀时氧化膜多层结构形成示意图

Fig.4 Formation schematics of the multilayered structure of the oxide film on the 90Nb-10Zr alloy corroded in lithiated water with 0.01 mol/l LiOH at 360 °C, 18.6 MPa: (a) 90 Nb-10Zr alloy is oxidized to Nb_2O_5 as the major oxidation products, (b) Nb_2O_5 reacts with LiOH to generate LiNbO_3 , (c) LiNbO_3 dissolves into the corrosion medium, leaving pores in the oxide films, (d) facted LiNbO_3 re-precipitates on the outer-surface of oxide film^[61]

3.2 Zr-Nb-Fe 第二相的腐蚀

Zr-Sn-Nb 系合金中添加 Fe 后形成的第二相主要为 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$, 存在少量的 $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$, 此外 Zr-Nb 系合金基体内也含有少量 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 第二相, 由合金冶炼时海绵锆中含有少量杂质 Fe 引起的^[63-64]。

目前我国在研的 N 系列、CZ 系列及 SZA 系列等新型合金体系中都有少量的 Fe、Nb 元素 (略高于固溶含量), 在合金中会形成含 Nb 三元第二相, 该类三元金属间化合物是我国目前诸多在研锆合金体系的主要第二相粒子, 因此研究此类三元第二相的腐蚀行为对我国新型锆合金的研发及腐蚀行为的研究意义重大, 现阶段大量的研究多集中在宏观腐蚀增重方面, 发现其耐腐蚀性能优于低锡 Zr-4 合金。Cao 等^[51]对优化后的 $\text{Zr}_{34}\text{Nb}_{28}\text{Fe}_{38}$ 合金 (对应 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 第二相的成分) 在纯水中腐蚀, 发现其氧化膜结构是外层的晶态氧化物 Fe_2O_3 、中间层的非晶态氧化物, 以及内层的初期腐蚀产物, 其中对于中间层的非晶态氧化物没有进一步的研究, 推测可能是 Zr 和 Nb 的非晶氧化物。Ren 等^[50]在 320 °C 纯水环境下对 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 第二相进行研究, 从氧化膜由里向外 Nb 元素的成分占比变化

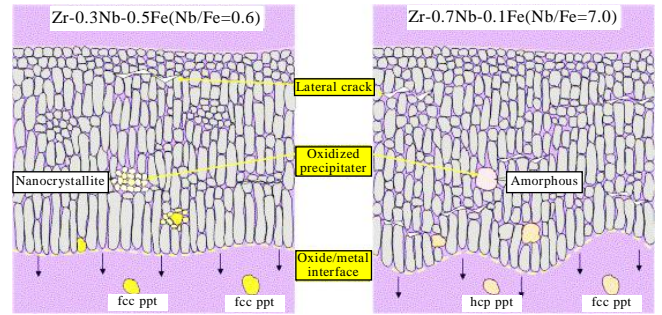


图 5 转折后第二相演变和氧化物微观结构的示意图

Fig.5 Schematic view of the precipitate evolution and oxide microstructure of the post-transition^[36]

很小, 而 Fe 的含量增加, 说明 Nb 元素在腐蚀过程中的扩散程度很小。刘庆冬等^[9]在 360 °C 含氧水中研究 ZIRLO 合金中时, 同样发现 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 第二相中的 Nb 留在原位氧化, Fe 的氧化扩散是迅速的。Kim 等^[36]通过炼制不同 Nb/Fe 比的锆合金样品, 指出在 360 °C 纯水中, fcc 结构的 $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ 第二相氧化迅速, 腐蚀产物具有纳米晶结构, 体积变化形成的应力场可以稳定 t- ZrO_2 , 提高耐腐蚀性能, 而 hcp 结构的 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 第二相腐蚀后转变成非晶结构导致耐腐蚀性能变差 (图 5)。

综上所述, 在 Zr-Nb-Fe 三元第二相中, Nb 元素滞留原位氧化, 而非像 Fe 元素优先迁移至周围氧化膜基体发生氧化。上述的部分实验对 Zr-Nb-Fe 第二相的腐蚀研究多集中在纯水环境下氧化后 Zr-Nb-Fe 粒子的 EDS 成分分析, 说明了腐蚀前后 Nb、Fe 元素的位置变化差异, 但是缺乏腐蚀过程中 Nb 元素的价态分析和物相演变行为, LiOH 水化学环境下第二相的腐蚀行为研究也较少。不同的 Nb/Fe 比会形成结构不同的第二相, $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 第二相存在非晶化过程, 导致耐腐蚀性能的差异, 继续精确表征 Nb 的腐蚀过程还需用 EELS 等先进表征手段做出进一步的研究, 了解不同晶体结构中 Nb 元素的腐蚀机理。

4 总结

本论文综述了国内外对含 Nb、Fe 锆合金的第二相腐蚀的研究, 为解释第二相对压水堆锆合金包壳材料的腐蚀作用提供了重要依据。

首先是在影响第二相腐蚀的自身参数上面, 通过第二相的尺寸和晶体结构可以初步判断腐蚀的快慢, 但是一些第二相会存在特例, 因此可以通过准确的热力学计算确定其腐蚀速率, 在相同元素组成的不同结构的第二相时, 自由能越低的第二相腐蚀速率越快。

其次探讨了锆合金第二相中 Fe 元素的腐蚀行为。Zr₃Fe 第二相中 Fe 元素相对于基体 Zr 存在延迟氧化,二元锆合金中,Fe 元素向第二相表面扩散并氧化成 Fe₂O₃,随着腐蚀时间增加,晶态 Fe₂O₃ 会在样品表面析出并逐渐聚集长大;在三元含 Fe 第二相 (Zr(Fe,Cr)₂ 和 Zr(Nb,Fe)₂) 中,第二相腐蚀过程中 Fe 会先扩散聚集,析出的 Fe 原子就会聚集成 α -Fe,与 t-ZrO₂ 形成共格关系从而使得 t-ZrO₂ 更加稳定,保护性增强;根据最低氧分压和氧化物的标准生成自由能,Fe 的氧化过程发生在 Zr、Cr 氧化完成后,腐蚀产物为晶态 Fe₂O₃。

最后调研了锆合金第二相中 Nb 元素的腐蚀行为,研究其在不同水化学环境下的腐蚀机理。 β -Nb 在纯水条件下腐蚀时,第二相腐蚀产物为含 Nb 非晶氧化物和 t-NbO₂;在 LiOH 水溶液中,含 Nb 氧化物会在 Li⁺ 的参与下通过水合反应生成 LiNbO₃,导致 Zr-Nb 系合金耐腐蚀性能变差。在三元含 Nb 第二相中,Nb 的非晶化与第二相的晶体结构相关,低 Nb/Fe 的 fcc-(Zr,Nb)₂Fe 中腐蚀速率快,但是可以稳定 t-ZrO₂,提高耐腐蚀性能,而高 Nb/Fe 比的 Zr(Nb, Fe)₂ 出现非晶化,第二相的腐蚀速率较慢。

然而,目前的研究依然存在一些问题,详述如下:

1) 在不同的合金体系中,由于添加合金成分和金属间化合物的多样性,可能存在多种第二相(成分相同结构不同或结构相同成分不同),在腐蚀后难以判断腐蚀前某个第二相的成分及结构,即使是同种第二相,不同第二相粒子之间元素组成也会在一定范围内变化,或是与化学成分相同结构不同的第二相共存。因此,当前广泛应用的腐蚀后氧化膜内第二相非原位研究方式可能带来腐蚀前第二相判定误差,研究第二相粒子腐蚀的方法需要进一步完善,在同一个第二相粒子上原位研究其腐蚀行为可能带来更为精确的结论。

2) 在氧化元素的价态方面,Fe 和 Nb 元素在第二相中氧化时,由于价态的多样性,腐蚀产物的结构形态与物相也存在复杂性,不同物相之间的转化过程需要进一步研究,Nb 元素氧化过程中会有非晶化的行为,非晶化后的含 Nb 氧化物的价态及其腐蚀机制的研究报道还不清楚,复杂含 Nb 第二相粒子的氧化方面也要提高研究关注,使得第二相粒子在原子尺度上的研究显得格外重要。

3) 现有的研究手段难以表征小原子序数的 Li 和 B 在腐蚀中的作用,目前锆合金腐蚀中 Li 和 B 的相关研究缺乏。因此,要完整揭示含 Fe、Nb 元素第二相氧化的原子尺度机制,实现压水堆包壳材料的耐腐蚀性可靠评估,仍需进一步的研究工作。

5 展 望

第二相腐蚀过程是近年来压水堆锆合金的重要研究方向,并已经证实第二相的尺寸、结构、元素种类等方面可以影响到锆合金的耐腐蚀性能。研究锆合金的腐蚀行为,仍需要进一步深入研究微观尺度第二相的腐蚀过程。电子透射菊池衍射(TKD)、原子探针层析技术(APT)、球差校正透射电子显微镜(ACTEM)等功能更强大的新兴研究技术早已成熟运用于功能材料及纳米材料等领域,近年来也逐渐在传统金属材料领域的研究中得到应用,开辟了崭新的亚埃-原子级研究尺度,并获得了前所未有的微观表征成果。当前的研究趋势是利用上述诸多先进微观表征手段,实现对 Li、B 和 O 等轻元素的高分辨成像,并实现第二相原位腐蚀后产物的原子尺度结构、成分、价态及应变分布,从单一元素第二相腐蚀机理研究出发,由点及面扩展到多元第二相的腐蚀机理,在全新维度阐释国产新型锆合金中第二相的腐蚀演变进程。

参考文献 References

- [1] Arima T, Miyata K, Inagaki Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2005, 47(2): 435
- [2] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(2-3): 331
- [3] Motta A T. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*[J], 2011, 63: 59
- [4] Zhng Yin(张寅), Zhang Cheng(张诚), Yuan Gaihuan(袁改焕) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2507
- [5] Liu Wenqing(刘文庆), Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强) *et al.* *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2003, 24(3): 215
- [6] Idarraga I, Mermoux M, Duriez C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 421(1-3): 160
- [7] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(7): 606
- [8] Zeng Qifeng(曾奇锋), Zhu Libing(朱丽兵), Yuan Gaihuan(袁改焕) *et al.* *Nuclear Techniques*(核技术)[J], 2017, 40(3): 030 602
- [9] Liu Qingdong(刘庆冬), Zhang Hao(张浩), Zeng Qifeng(曾奇锋) *et al.* *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2019, 55(8): 87
- [10] Yao Meiyi(姚美意). *The Effect of Alloying Composition and Heat Treatments on the Corrosion and Hydrogen Uptake Behaviors of Zirconium Alloys*(合金成分及热处理对锆合金腐蚀和吸氢行为影响的研究)[D]. Shanghai: Shanghai

- University, 2008
- [11] Abriata J P, Bolcich J C *et al.* *Journal of Phase Equilibria*[J], 1982, 3: 34
- [12] Barberis P, Charquet D, Rebeyrolle V *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 326(2-3): 163
- [13] Thuvander M, Andr en H O. *Ultramicroscopy*[J], 2011, 111(6): 711
- [14] Hong H S, Moon J, Kim S J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 297(2): 113
- [15] Gong Weijia, Zhang Hailoang, Wu Congfeng *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 77: 391
- [16] Dong Y, Motta A T, Marquis E A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): 270
- [17] Luan B F, Chai L J, Chen J W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 433(1-3): 127
- [18] Huang J, Yao M Y, Gao C Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 99: 172
- [19] Chai Linjiang(柴林江), Luan Baifeng(栾佰峰), Zhou Yu(周宇) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 11
- [20] Qiu Risheng(邱日盛), Luan Baifeng(栾佰峰), Chai Linjiang(柴林江) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 11
- [21] Harte A, Griffiths M, Preuss M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 505: 227
- [22] Wang Rongshan(王荣山), Bai Guanghai(柏广海), Weng Likui(翁立奎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3188
- [23] Annand K, Nord M, Maclaren I *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 128: 213
- [24] Li Qiang(李强), Wang Mingmin(汪明敏), Xu Long(徐龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2528
- [25] Chen Jianwei(陈建伟). *Quantitative Investigation of Microstructure and Texture Evolution during Fabrication of N18 Zirconium Alloy Sheets*(N18 锆合金板材加工过程中微观组织及织构演变的定量研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012
- [26] Liu Y Z, Zhao W J, Peng Q *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 107(2-3): 534
- [27] Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi(苗志), Jiang Hongman(蒋宏曼) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(2): 124
- [28] Liu Wenqing(刘文庆), Lei Ming(雷鸣), Geng Xun(耿迅) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006, 27(6): 47
- [29] Liang Jianlie(梁建烈), Tang Yiyuan(唐轶媛), Yan Jialin(严嘉琳) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2009, 30(1): 32
- [30] Luan Baifeng(栾佰峰), Hao Shaoyan(郝绍燕), Wu Weiran(吴蔚然) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2523
- [31] 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
- [32] Guo Xiaobo(郭小嶧), Zhang Jinlong(张金龙), Chen Bing(陈兵) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(2): 340
- [33] Pêcheur D, Lefebvre F, Motta A T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 189(3): 318
- [34] Kubo T, Masayosi Uno. *STP1132-EB Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1991: 476
- [35] Yang Zhongbo(杨忠波), Cheng Zhuqing(程竹青), Qiu Jun(邱军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 794
- [36] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 345(1): 1
- [37] Barberis P, Ahlberg E, Simic N *et al.* *STP1423-EB Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002: 58
- [38] Pêcheur D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 278(2): 195
- [39] Park J Y, Yoo S J, Choi B K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 437(1): 274
- [40] Toffolon M C, Brachet J C, Servant C *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2008, 305(7): 224
- [41] Averin S A. *Zirconium in the Nuclear Industry Int Symp*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000
- [42] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 222
- [43] Chemelle P, Knorr D B, Sande J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1983, 113(1): 58
- [44] Toffolonmasolet C, Brachet J C, Jago G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 305(2-3): 224
- [45] Chakrabarty D K. *An Introduction to Physical Chemistry*[M]. Mumbai: Alpha Science, 2001
- [46] Proff C, Abolhassani S, Lemaignan C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(1-2): 125
- [47] Landolt B. *Numerical Data & Functional Relationship in Science & Technology*[J], 1991, 5: 3091

- [48] Yang Lei(杨磊). *Analysis and Application on the Corrosion and Oxidation Behavior of the Precipitates in Zr Alloys*(锆合金第二相腐蚀氧化过程的研究及应用)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016
- [49] Garcia E A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 224(3): 299
- [50] Ren Y Y, Yao H H, Hu J H *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 187: 107
- [51] Cao G Q, Yang L, Yuan G H *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 162(31): 108 218
- [52] Lian Aojie(连奥杰), Ma Shuai(马帅), Li Qiang(李强) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2019, 53(3): 43
- [53] Sayers J, Lozano P S, Ortner S R. *Corrosion Science*[J], 2019, 158: 108 072
- [54] Hu J, Yang L, Cao G *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 112: 718
- [55] Li Cong(李聪), Zhou Bangxin(周邦新), Miao Zhi(苗志) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1996, 8(3): 72
- [56] Kim H G, Choi B K, Park J Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 867
- [57] 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): 893
- [58] Yilmazbayhan A, Breval E, Motta A T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 349(3): 265
- [59] Matsukawa Y, Kitayama S, Murakami K *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 127: 153
- [60] Zhu Li(朱莉). *Effect of Bi Addition on Corrosion Resistance of Zr-1Nb Alloy*(Bi 添加对 Zr-1Nb 合金抗腐蚀性能的影响)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016
- [61] Huang J, Yao M Y, Gao C Y *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 104: 269
- [62] Gao Changyuan(高长源). *Study on the Corrosion Behavior of β -(Nb,Zr) Second Phase Particle Alloys*(β -(Nb,Zr)第二相颗粒合金腐蚀性能研究)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015
- [63] Kim H G, Sang Y P, Lee M H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1): 429
- [64] Long F, Griffiths M, Yao Z *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 534: 152 142

Research Progress on Corrosion Behavior of Secondary Phase Precipitate of Zirconium Alloy Fuel Cladding in Pressurized Water Reactor

Wang Depeng¹, Li Yifeng¹, Liang Xue², Peng Jianchao², Li Qiang², Yao Meiyi¹, Zhou Bangxin¹

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

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

Abstract: Zirconium alloy is the one and only fuel cladding material for pressurized water reactor (PWR) in full-scale commercial use at present, and its water-side corrosion resistance is the dominant factor for the safety and economy of nuclear reactor. The trace alloying elements (Fe, Nb, etc.) are existed in zirconium matrix in the form of dispersive secondary phase precipitates (SPPs), which have a crucial influence on the corrosion behavior of zirconium alloy. The type of SPP for various zirconium alloys was compared in this research, and then the corrosion behaviors and influence factors of typical SPPs were reviewed. The corrosion procedures of principal alloying elements Fe and Nb within the binary and/or ternary SPPs were compared, and the difference of SPP corrosion products under different water chemistry and the further effects on the corrosion behavior of zirconium matrix were also summarized. Meanwhile, the deficiencies of current studies on SPP corrosion behavior were indicated. Finally, the future research vision of SPP in zirconium alloy was enunciated herein, and advanced microstructure characterization methods will further refine the mechanism study on corrosion of SPPs bearing Fe and/or Nb, which will provide theoretical support for the corrosion resistance improvement of domestic novel zirconium cladding materials.

Key words: zirconium alloy; secondary phase precipitate; corrosion behavior; microstructure

Corresponding author: Li Yifeng, Ph. D., Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-66135025, E-mail: yifengli@shu.edu.cn