



退火工艺对 Zr-Sn-Nb-Fe-Si 合金 耐腐蚀性能的影响

张金龙^{1,2}, 张 骏^{1,2}, 梁 楠^{1,2}, 曾奇锋³, 袁改焕⁴, 王 练⁴, 高 博⁴, 姚美意^{1,2}, 周邦新^{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;

3. 上海核工程研究设计院, 上海 200233; 4. 国核宝钛锆业股份公司, 宝鸡 721000)

摘 要: SZA-6(Zr-(0.35~0.65)Sn-(0.35~0.65)Nb-(0.15~0.45)Fe-(0.01~0.02)Si)合金经 β 相区水淬后经 500 和 580 °C 保温 5~50 h, 通过静态高压釜腐蚀实验研究样品在 400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽和 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀行为。并利用 SEM、TEM 和 EDS 研究合金的显微组织, 包括第二相的尺寸、分布与种类。结果表明: 经 500 °C 退火处理的样品发生部分再结晶, 经 580 °C 退火处理的样品发生完全再结晶, 退火时间对第二相尺寸的影响也不明显, 退火时间对第二相尺寸的影响不明显; 合金中的第二相主要是密排六方的 Zr(Nb,Fe,Cr)₂、四方的 Zr₅Si₄ 以及正交的 Zr₃Fe; SZA-6 合金在 400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽与 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能均随着退火温度的升高而变差, 退火时间对 SZA-6 合金的耐腐蚀性能影响不大。

关键词: 锆合金; 第二相; 退火工艺; 显微组织; 耐腐蚀性能

中图分类号: TL341

文献标志码: A

锆合金因其热中子吸收截面小, 且具有良好的力学性能和耐高温水腐蚀性能, 被用作核电站水冷动力堆核燃料元件的包壳材料^[1]。随着核动力反应堆技术朝着提高燃料燃耗方向发展, 对燃料元件包壳用锆合金提出了更高的要求^[2]。为此, 许多国家都通过合金化来研究开发了新型锆合金^[3-6]。目前, 新锆合金耐腐蚀性能的研究主要集中在添加微量合金元素和改善加工工艺两方面。通过对 Zr-Sn-Nb 系合金的大量研究发现, 适当降低 Sn 和 Nb 的含量^[7-8]并调整 Fe、Cr 含量^[9], 锆合金耐腐蚀性能得到改善。除了合金化之外, 优化热处理制度也可以有效地提高锆合金的耐腐蚀性能。对于热处理影响锆合金耐腐蚀性能的机理存在两种观点: 一种观点认为热处理改变了第二相的尺寸、数量和分布是影响耐腐蚀性能的重要因素; 另一种观点认为热处理改变了 α -Zr 中固溶的合金元素含量才是影响耐腐蚀性能的重要因素。本课题组在这方面做了很多研究: 张欣等^[10]研究了加工工艺对 N18(Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr(质量分数, %))锆合金耐腐蚀性能的影响, 认为冷轧退火之前进行 β 相水淬处理, 得到尺寸在几十纳米均匀弥散分布的第二相, 其耐腐蚀性能最好, 提高中间退火温度会使第二相粗

化, 耐腐蚀性能变差。刘文庆等^[11]研究热处理制度对 N18 新锆合金耐腐蚀性能的影响, 认为改善 N18 锆合金耐腐蚀性能的关键在于: 一方面要降低 α -Zr 中 Nb 元素的固溶含量; 另一方面要得到细小的 Zr-Nb-Fe 第二相粒子。柏广海等^[12]研究了加工工艺对 Zr-1Nb-0.01Cu 合金腐蚀行为关系, 认为合金中第二相粒子尺寸越小, 耐腐蚀性能越好; 中间/最终退火过程形成的 β -Zr 会降低合金的耐腐蚀性能。

本文作者通过对我国自主研发的 SZA-6(Zr-(0.35~0.65)Sn-(0.35~0.65)Nb-(0.15~0.45)Fe-(0.01~0.02)Si)新锆合金进行 β 相水淬后再进行不同时间和不同温度的退火处理, 获得第二相数量、尺寸分布和固溶在 α -Zr 中合金元素含量不同的样品, 研究它们的腐蚀行为, 这有助于加深热处理影响 Zr-Sn-Nb 锆合金耐腐蚀性能本质原因的认识, 并为新锆合金的退火工艺制定提供依据和指导。

1 实验

实验用 2 mm 厚的 SZA-6 合金板材由国核宝钛锆

业股份公司提供,其化学成分为 $\text{Zr}-(0.35\sim 0.65)\text{Sn}-(0.35\sim 0.65)\text{Nb}-(0.15\sim 0.45)\text{Fe}-(0.01\sim 0.02)\text{Si}$ 。样品制备及热处理工艺流程:把2 mm厚的板材切成8 mm宽的小条,将它们分别放入数支石英管中真空密封,再在管式电炉中加热到1030 °C保温40 min,然后淬入水中并快速敲碎石英管,称为“水淬(WQ)”。将水淬后2 mm厚的小条经过多道次冷轧到0.7 mm,切成20 mm×8 mm的样品后放入真空石英管管式电炉中,分别加热至580 °C保温5、10、15 h,500 °C保温5、15、50 h,然后将电炉推离石英管,在石英管外壁淋水冷却,称为“空冷(AC)”。每次热处理前要将上述样品用30% H_2O +30% HNO_3 +30% H_2SO_4 +10% HF (体积分数)混合酸酸洗和去离子水清洗。为了比较 SZA-6 经不同热处理工艺制备的样品耐腐蚀性能的差别,将样品放入静态高压釜中进行腐蚀试验,腐蚀条件分别为400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽和360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液。腐蚀试验前,所有样品均按标准方法酸洗(酸洗液同上)和去离子水清洗。

采用 JSM-6700 扫描电子显微镜观察腐蚀前合金的表面形貌及第二相的大小分布;采用 iTEM 软件对第二相的大小和数量进行统计,每种合金第二相的统计量在700个以上;采用带有 INCA 能谱仪(EDS)的 JEM-2010F 场发射透射电镜分析观察合金中第二相的成分和形貌;通过选区电子衍射(SAD)确认第二相的晶体结构。透射样品制备过程如下:将片状样品化学酸洗和机械磨抛减薄至约0.08 mm,采用专用模具冲出 $d3\text{ mm}$ 圆片,去除毛边后用双喷电解抛光的方法制备 TEM 样品,所用电解液为10% HClO_4 +90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (体积分数),电解抛光时电压为45 V,温度约为-30 °C。

2 实验结果

2.1 合金显微组织

图1所示为经500 °C退火不同时间 SZA-6 合金的 TEM 像。从图1中可以看出,经500 °C退火处理的样品只发生了部分再结晶,在再结晶不完全的区域中存在高密度位错及一些还未长大的再结晶晶核;再结晶不完全的区域由于图像衬度的原因看不清第二相,而在晶粒较完整的区域,可以看到许多细小的第二相。

图2所示为580 °C不同时间退火样品典型组织的 TEM 像。从图2中可以看出,经580 °C退火处理后的样品已经完全再结晶,同时可以看到大小不一的再结晶晶粒,晶粒尺寸为1~5 μm ,随着退火时间的延长,

一些小晶粒长大,晶粒大小趋于均匀。

图3所示为合金退火样品中典型第二相 Zr_5Si_4 、 Zr_3Fe 和 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr})_2$ 的 TEM 像、EDS 谱和 SAD 谱。由图3可看出,在合金样品中发现了四方结构(TET)的 Zr_5Si_4 相,正交结构(ORT)的 Zr_3Fe 相以及六方结构(HCP)的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相。其中 Zr_5Si_4 和 Zr_3Fe 尺寸较大, Zr_5Si_4 第二相呈圆形和长条形,尺寸可达600 nm,而 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相的尺寸在100 nm 以下。SZA-6 合金中并未刻意添加 Cr, $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相中的 Cr 来自海绵锆。

经500 °C退火处理的样品中 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相中 $n(\text{Nb})/n(\text{Fe})$ 约为1.2,而经580 °C退火处理的样品中第二相中 $n(\text{Nb})/n(\text{Fe})$ 约为0.7。这是由于经 β 相区水淬处理后原先过饱和固溶于 α -Zr中的Fe、Nb等原子在退火过程中会以第二相的形式析出;经580 °C处理温度高,Fe、Nb可以更充分的析出,且Fe在 α -Zr

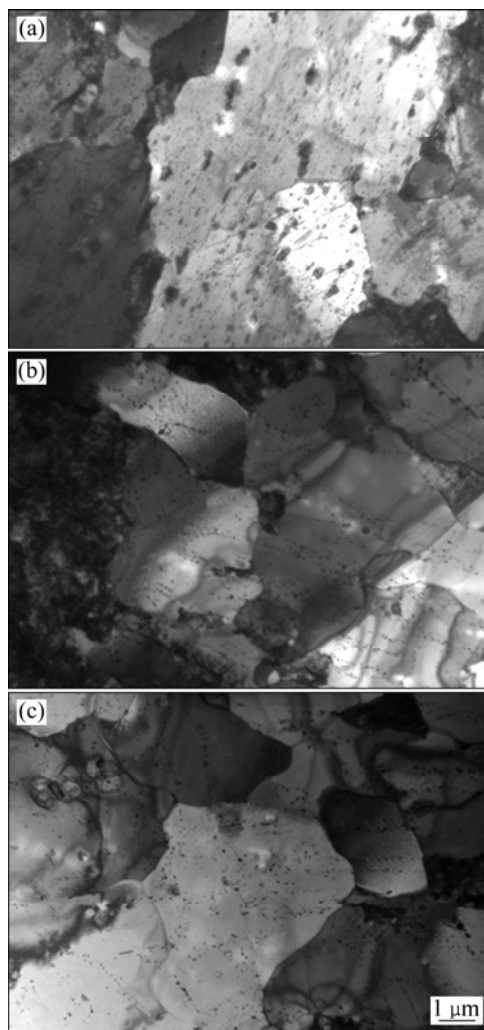


图1 经500 °C退火不同时间 SZA-6 合金的 TEM 像
Fig. 1 TEM images of SZA-6 alloy treated at 500 °C for different time: (a) 5 h; (b) 15 h; (c) 50 h

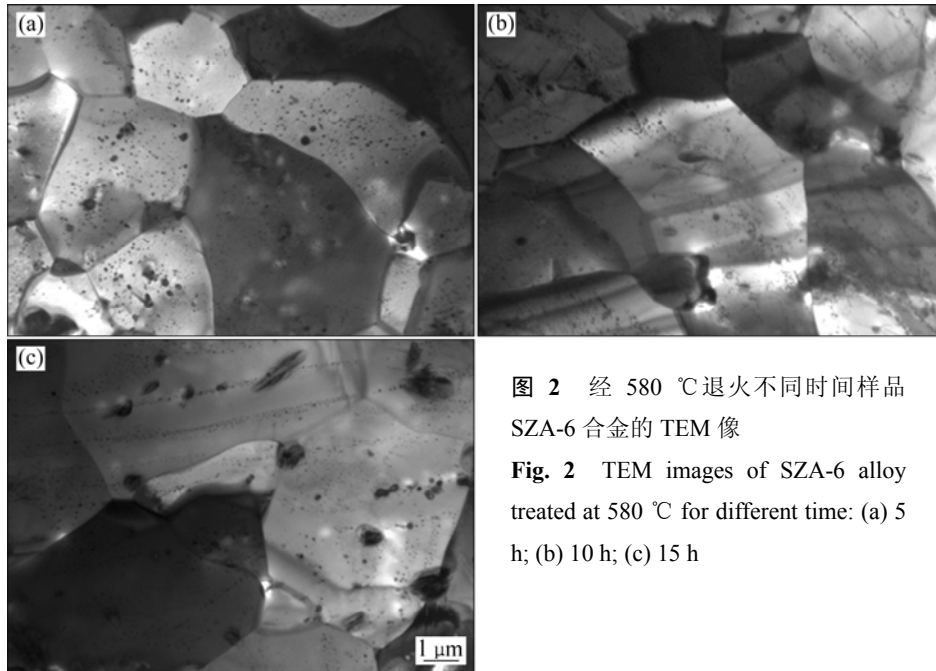


图 2 经 580 °C 退火不同时间样品 SZA-6 合金的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of SZA-6 alloy treated at 580 °C for different time: (a) 5 h; (b) 10 h; (c) 15 h

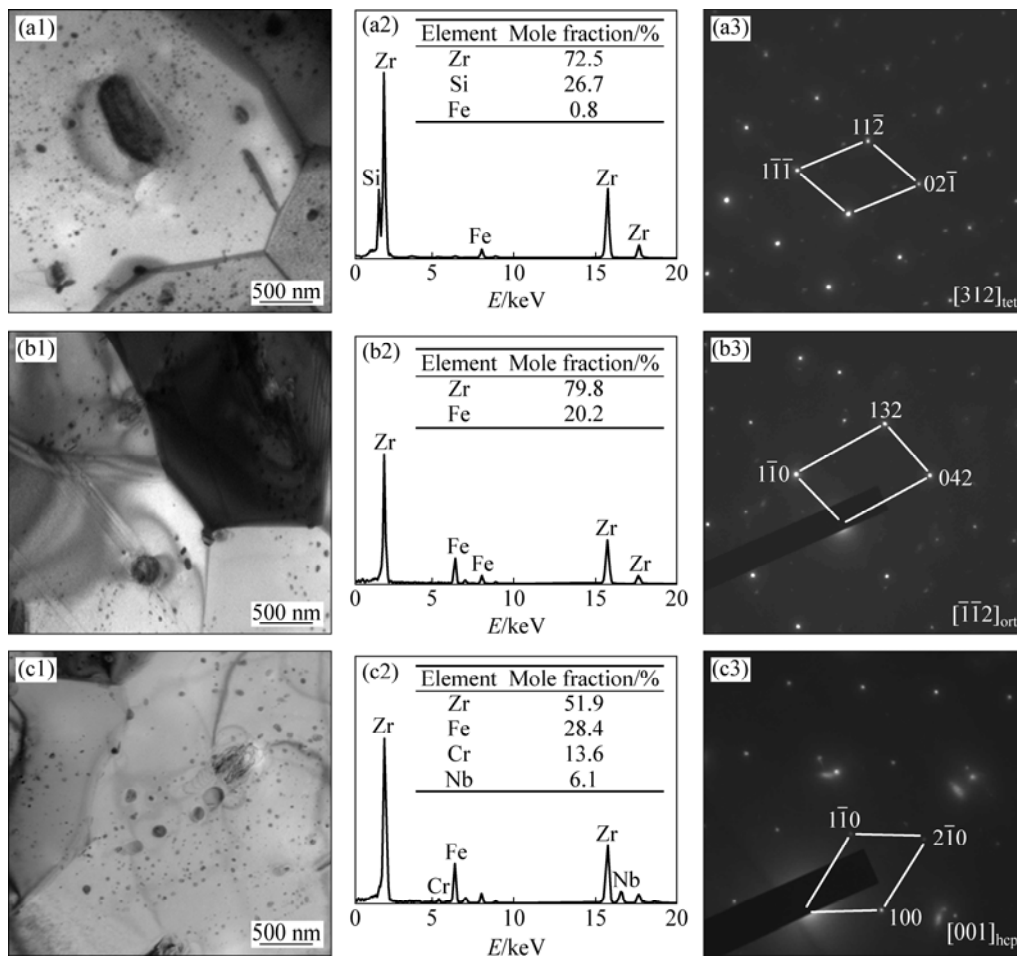


图 3 合金中典型第二相 Zr_5Si_4 、 Zr_3Fe 和 $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ 的 TEM 像、EDS 谱和 SAD 谱

Fig. 3 TEM images ((a1), (b1), (c1)), EDS spectra ((a2), (b2), (c2)) and SAD patterns ((a3), (b3), (c3)) of Zr_5Si_4 , Zr_3Fe , $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ in SZA-6 alloy: (a1), (a2), (a3) Zr_5Si_4 ; (b1), (b2), (b3) Zr_3Fe ; (c1), (c2), (c3) $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$

中的扩散速度比 Nb 更快一些, 所以 580 °C 处理样品第二相中的 $n(\text{Nb})/n(\text{Fe})$ 较低。

图 4 所示为不同退火工艺制备的样品中第二相尺寸分布图。从图 4 中可以看出, 经 500 °C、5 h 退火处理的样品中第二相尺寸较小, 90% 的第二相小于 100 nm, 没有大尺寸的第二相, 而经 500 °C、50 h 退火处理的样品出现了大尺寸的第二相, 有些第二相可达 600 nm, 但这种第二相数量不多, 因此, 对平均尺寸影响

不大。而 580 °C 退火处理的样品中有大颗粒第二相。由 TEM 标定结果可知, 这些第二相是四方结构(TET)的 Zr_5Si_4 第二相, 由于尺寸大, 极易在蚀刻过程中掉落。

2.2 腐蚀质量增加

图 5 所示为不同退火工艺制备的样品在两种水化学(400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽和 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液)中的腐蚀质量增加随时间的

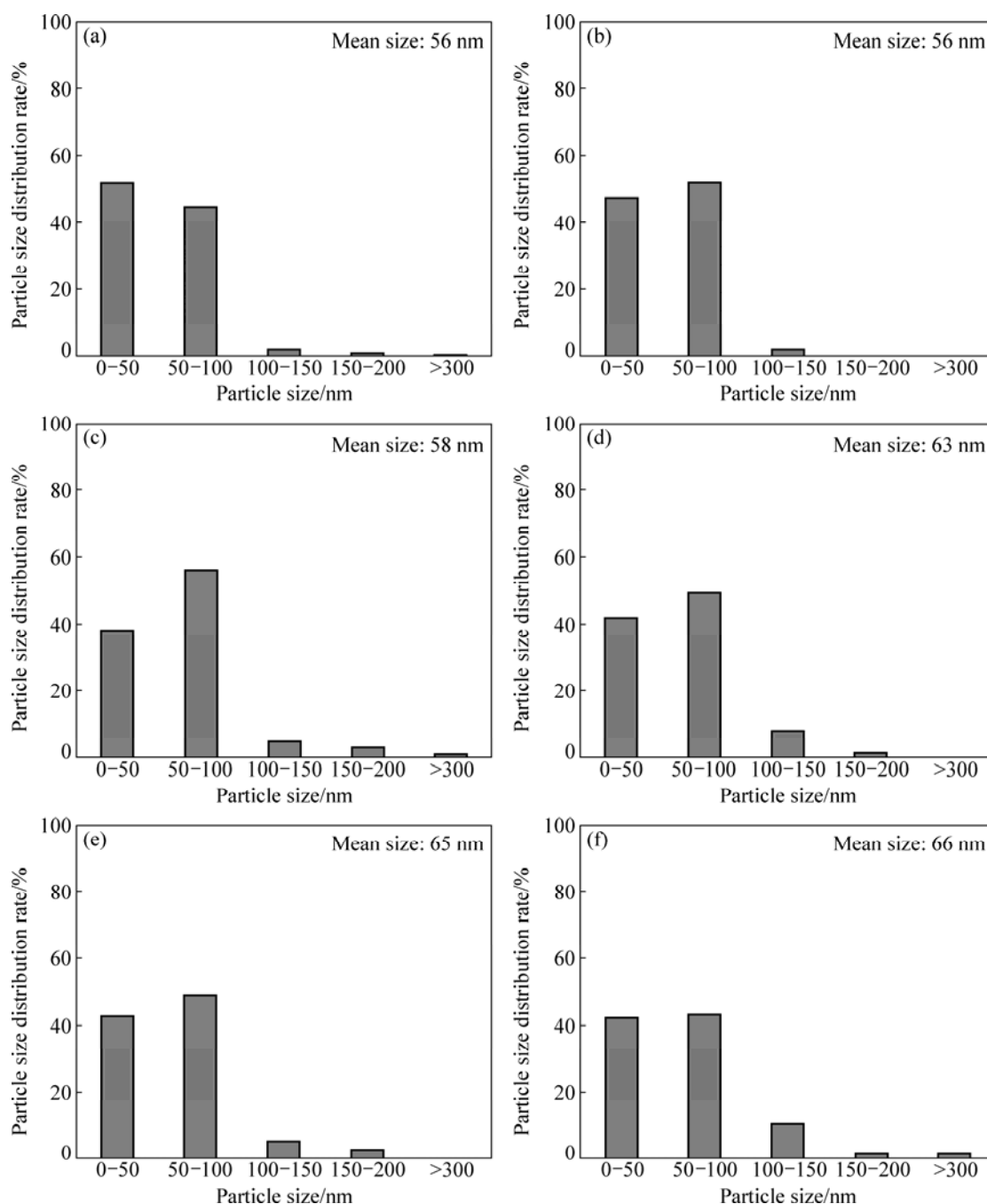


图 4 不同退火工艺制备样品第二相的尺寸分布

Fig. 4 Particle size distribution rate of second phase of SZA-6 alloy after different annealing treatments: (a) (500 °C, 5 h); (b) (500 °C, 15 h); (c) (500 °C, 50 h); (d) (580 °C, 5 h); (e) (580 °C, 10 h); (f) (580 °C, 15 h)

变化曲线。从图 5(a)中可以看出, 在 400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中, 经 500 °C 退火处理的样品, 随着退火时间的延长(5~50 h), 质量增加先减小后增加, 从 155 mg/dm² 降到 143 mg/dm², 再上升到 156 mg/dm², 不过总体差别不大; 经 580 °C 退火处理的样品, 随着退火时间的延长(5~15 h), 质量增加从 203 mg/dm² 降到 188 mg/dm², 降幅为 7.4%, 总体差别也不大。但经 580 °C 退火处理的样品质量增加明显高于经 500 °C 退火处理的样品质量增加。可见, SZA-6 合金对退火温度很敏感, 随着退火温度的升高, SZA-6 合金在 400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能变差。这说明采用合适的热处理制度, 可以改善锆合金的耐腐蚀性能。

从图 5(b)中可以看出, 在 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中, 经 500 °C 退火处理的样品, 随着退火时间的延长(5~50 h), 质量增加基本保持不变, 平均为 82 mg/dm²; 经 580 °C 退火处理的样品, 随着退火时间的延长(5~15 h), 质量增加先增加后稍微减小, 从 151 mg/dm² 到 166 mg/dm², 再减小到

water

161 mg/dm², 不过质量增加总体差别不大, 在 10 mg/dm² 之内。可以明显看出, 500 °C 退火处理样品的腐蚀质量增加明显小于 580 °C 退火处理的样品。由此可见, 随着退火温度的升高, SZA-6 合金在 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能变差, 但退火时间对合金的耐腐蚀性能不敏感。

3 分析与讨论

对 Zr-Nb 二元合金而言, Nb 是 β 相稳定元素, 它的热中子吸收截面只有 $1.1 \times 10^{-28} \text{ m}^2$, 能消除 C、Ti、Al 等杂质元素对锆合金耐蚀性的危害, 并减少 Zr 的吸氢量。Nb 在锆合金中主要有 4 种存在方式: 1) 固溶在 α -Zr 中, 在 α -Zr 中的最大固溶度为 0.6% ($\theta=620 \text{ °C}$)^[13]; 2) 固溶在 β -Zr 中; 3) 以 β -Nb 形式存在; 4) 与锆中的其它合金元素形成第二相^[14]。SZA-6 合金中析出了尺寸小于 100 nm 的 Zr(Nb, Fe, Cr)₂ 第二相, 以及粗大的 Zr₃Fe 和 Zr₅Si₄ 第二相。PARK 等^[15]研究了含铌锆合金的腐蚀行为, 认为细小弥散分布的第二相能够有效改善含 Nb 锆合金的耐腐蚀性能; PECHEUR^[16]认为 Zr-Nb 合金在高温高压水中和过热蒸汽中腐蚀时, Zr-Nb 合金中细小的含 Nb 第二相比基体 α -Zr 难氧化。对于 Zr-Sn-Nb 系^[17-18]和 Zr-Nb 系^[19-21]合金, 其耐腐蚀性能与 Nb 含量和热处理工艺有关, 在 0.1%~0.2%(质量分数)的低 Nb 含量时, Nb 固溶在 α -Zr 基体中而不形成含 Nb 第二相或 β 相, 合金具有良好的耐腐蚀性能而不受热处理的影响; 含 0.2%~1.0%Nb(质量分数)的锆合金的耐腐蚀性能对热处理条件开始逐渐敏感, 在 1%~5%Nb(质量分数)含量时, 腐蚀速率对热处理条件非常敏感。SZA-6 合金的 Nb 含量范围为 0.35%~0.65%(质量分数), 处于在 0.2%~1.0%之间, 因此, 处于对热处理开始敏感的区域。许多研究认为: Nb 含量对耐腐蚀性能的影响存在一个临界值, 即当固溶在 α -Zr 中的 Nb 含量处于退火温度的平衡固溶度时, 可以得到最佳的耐腐蚀性能。当大量的 Nb 不能以固溶态存在, 形成 β -Nb 时, 将对耐腐蚀性能不利。本研究合金的显微组织分析结果显示, 并没有发现 β -Nb 相, 因此, 其腐蚀行为应该与 Zr(Nb, Fe, Cr)₂、粗大的 Zr₃Fe 和 Zr₅Si₄ 第二相有关。

许多研究表明, 细小的第二相氧化后与 ZrO₂ 基体形成的界面可以作为空位的尾端, 延缓空位通过扩散在氧化膜中凝聚形成孔隙的过程^[22], 同时, 纳米大小分布均匀的第二相可以延迟微裂纹的形成, 从而改善

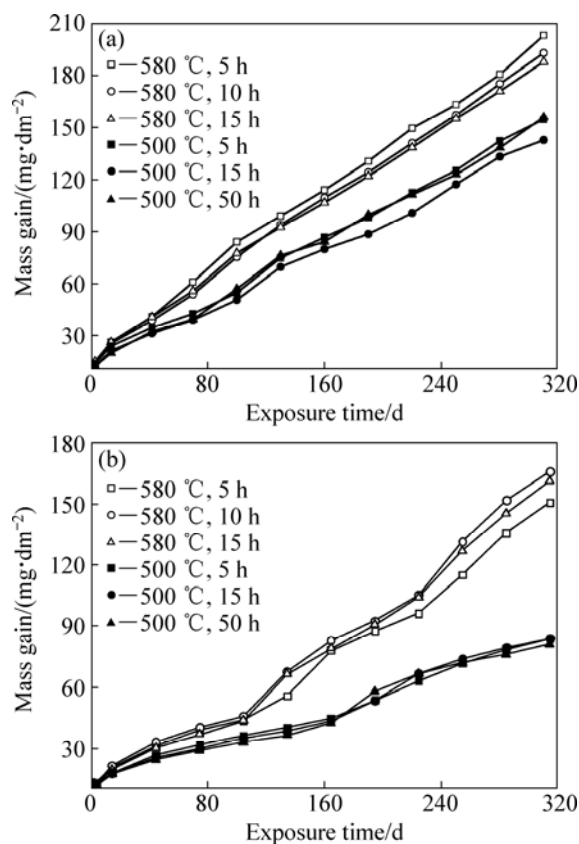


图 5 不同退火工艺制备的 SZA-6 合金的腐蚀质量增加随时间的变化

Fig. 5 Change of mass gain with exposure time of SZA-6 alloy at different annealing treatments corroded for 310 d: (a) At 400 °C in super-heated steam; (b) At 360 °C in lithiated

合金的耐腐蚀性能^[23-24],因此,当 SZA-6 合金中析出细小的 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe,Cr})_2$ 第二相对合金的耐腐蚀性能是有利的。但是尺寸粗大的第二相体积分数增加后会降低合金的耐腐蚀性能^[25]。SZA-6 合金中的 Si 元素与 Zr 可形成 Zr_5Si_4 第二相,这种第二相的尺寸粗大,并且还会形成尺寸粗大的 Zr_3Fe ,这些粗大的第二相被包裹进入氧化膜中发生氧化时,分割基体作用增加,在其周围极易产生局部附加应力,引起应力集中,产生微裂纹等缺陷,促使氧化膜中的空位扩散,加速显微组织演化,破坏氧化膜的完整性,从而削弱氧化膜的保护作用。所以,含有较多粗大的 Zr_5Si_4 和 Zr_3Fe 第二相的 SZA-6 合金的耐腐蚀性能较差。

从不同温度退火制备的合金样品在 400 °C 过热蒸汽和 360 °C LiOH 水溶液的条件下的腐蚀行为(见图 5)可知,与 580 °C 退火后的样品相比,经 500 °C 退火后,合金具有更好的耐腐蚀性能。合金经 β 相水淬后,合金元素过饱和固溶于 α -Zr 基体中,在随后的冷轧和退火过程中会以第二相的形式析出,与 580 °C 退火处理的样品相比较而言,经 500 °C 退火处理的样品由于退火温度低,析出的 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe,Cr})_2$ 尺寸较小,对耐腐蚀性有利,且粗大的 Zr_3Fe 和 Zr_5Si_4 析出相较少,因此,合金的耐腐蚀性能较好。而经 580 °C 退火的样品中细小 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe,Cr})_2$ 第二相尺寸比经 500 °C 下退火样品中的要大,粗大的 Zr_3Fe 和 Zr_5Si_4 第二相数量增多,并且尺寸增大,有些 Zr_5Si_4 第二相可达 600 nm,这对合金的耐腐蚀性能是极为不利的,因此,耐腐蚀性能差。

4 结论

1) 经 β 相水淬后, SZA-6 合金经 500 °C 退火处理后,发生了部分再结晶,第二相平均尺寸约为 56 nm,退火时间对第二相尺寸的影响不明显;经 580 °C 退火处理后,样品发生了完全再结晶,第二相平均尺寸约为 65 nm,退火时间对第二相尺寸的影响也不明显。

2) 在合金退火样品中存在大量细小弥散的六方结构(HCP)的 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe,Cr})_2$ 相以及少量大尺寸的四方结构(TET)的 Zr_5Si_4 和正交结构(ORT)的 Zr_3Fe 。随着退火温度的升高, $\text{Zr}(\text{Nb,Fe,Cr})_2$ 相数量减少,而尺寸变大; Zr_3Fe 相数量增多,且尺寸变大; Zr_5Si_4 相数量增多,且尺寸变大。

3) 经过冷变形的 SZA-6 合金在 500 °C 和 580 °C 退火后,在 400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽和 360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能均随着

退火温度的升高而变差;而退火时间对合金耐腐蚀性能的影响不大。

REFERENCES

- [1] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 19-22.
LIU Jian-zhang. Nuclear structure materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19-22.
- [2] 李士炉, 姚美意, 张欣, 耿剑桥, 彭剑超, 周邦新. 添加 Cu 对 M5 合金在 500 °C 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(2): 163-168.
LI Shi-lu, YAO Mei-yi, ZHANG Xin, GENG Jian-qiao, PENG Jian-chao, ZHOU Bang-xin. Effect of adding Cu on the corrosion resistance of M5 alloy in superheated steam at 500 °C[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(2): 163-168.
- [3] RAUTENBERG M, FEAUGAS X, POQUILLON D, CLOUÉ J M. Microstructural characterization of creep anisotropy at 673K in the M5[®] alloy[J]. Acta Materialia, 2012, 60(10): 4319-4327.
- [4] SABOL G P, COMSTOCK R J, WEINER R A, LAROUERE E, STANUTZ R N. In-reactor corrosion performance of ZIRLO and Zircaloy-4[C]//Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium. Philadelphia, USA: ASTM STP 1245, 1994: 724-744.
- [5] NIKULINA A V, MARKELOV V A, PEREGUD M M, BIBILASHVILI Y K, KOTREKHOV V A, LOSITSKY A F, KUZMENKO N V, SHEVNIN Y P, SHAMARDIN V K, KOBLYANSKYG P, NOVOSELOV A E. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores[C]//Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. Philadelphia, USA: ASTM STP 1295, 1996: 785-804.
- [6] ZHOU B X, YAO M Y, LI Z K, WANG X M, ZHOU J, LONG C S, LIU Q, LUAN B F. Optimization of N18 zirconium alloy for fuel cladding of water reactors[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(7): 606-613.
- [7] KIM H G, PARK S Y, LEE M H, JEONG Y H, KIM S D. Corrosion and microstructural characteristics of Zr-Nb alloys with different Nb contents[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373: 429-432.
- [8] WEI J, FRANKEL P, POLATIDIS E, BLAT M, AMBARD A, COMSTOCK R J, HALLSTADT L, HUDSON D, SMITH G D W, GROVENOR C R M, KLAUS M, COTTIS R A, LYON S, PREUSS M. The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr-Sn-Nb alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61: 4200-4214.
- [9] 李中奎, 刘建章, 朱梅生, 宋启忠. 合金元素对 Zr-Sn-Fe-Cr-Nb 合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(5): 43-48.
LI Zhong-kui, LIU Jian-zhang, ZHU Mei-sheng, SONG

- Qi-zhong. The effects of alloying elements on the properties of Zr-Sn-Fe-Cr-Nb alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1996, 25(5): 43–48.
- [10] 张 欣, 姚美意, 李士炉, 周邦新. 加工工艺对 N18 锆合金在 360℃/18.6 MPa LiOH 水溶液中腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2011, 47(9): 1112–1116.
- ZHANG Xin, YAO Mei-yi, LI Shi-lu, ZHOU Bang-xin. Effect of thermal processing on the corrosion resistance of zirconium alloy N18 in LiOH aqueous at 360 °C/18.6 MPa[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(9): 1112–1116.
- [11] 刘文庆, 李 强, 周邦新, 严青松, 姚美意. 热处理制度对 N18 新锆合金耐腐蚀性能的影响[J]. *核动力工程*, 2005, 26(3): 249–253.
- LIU Wen-qin, LI Qiang, ZHOU Bang-xin, YAN Qing-song, YAO Mei-yi. Effect of heat treatment on the corrosion resistance for new zirconium-based alloy[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2005, 26(3): 249–253.
- [12] 柏广海, 王荣山, 张晏玮, 刘二伟, 耿建桥, 郭立江. Zr-1Nb-0.01Cu 合金加工工艺与腐蚀行为关系研究[J]. *全面腐蚀控制*, 2016, 30(1): 78–82.
- BAI Guang-hai, WANG Rong-shan, ZHANG Yan-wei, LIU Er-wei, GENG Jian-qiao, GUO Li-jiang. Research on the relationship between processing technologies and corrosion behavior of Zr-1Nb-0.01Cu alloy[J]. *Total Corrosion Control*, 2016, 30(1): 78–82.
- [13] 邱日盛, 栾佰峰, 柴林江, 周 宇, 陈建伟. 锆合金第二相研究述评(II): Zr-Sn-Nb-Fe 系合金[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(6): 1605–1615.
- QIU Ri-sheng, LUAN Bai-feng, CHAI Lin-jiang, ZHOU Yu, CHEN Jian-wei. Review of second phase particles on zirconium alloys (II): Zr-Sn-Nb-Fe alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1605–1615.
- [14] 黄 娇. 添加微量 S 对高 Nb 的 Zr-Sn-Nb 锆合金耐腐蚀性能的影响[D]. 上海: 上海大学, 2014.
- HUANG Jiao. Effect of addition of S on the corrosion resistance of Zr-Sn-Nb zirconium alloy with high Nb content[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014.
- [15] PARK J Y, CHOI B K, JEONG Y H, JUNG Y H. Corrosion behavior of Zr alloys with a high Nb content[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 340(2/3): 237–246.
- [16] PECHEUR D. Oxidation of β -Nb and Zr(Fe,V)₂ precipitates in oxide films formed on advanced Zr-based alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 278: 195–201.
- [17] KIM H G, KIM I H, CHOI B K, PARK J Y, JEONG Y H, KIM K T. Study of the corrosion and microstructure with annealing conditions of a β -quenched HANA-4 alloy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3162–3167.
- [18] 张建军, 李中奎, 田 锋, 周 军, 石明华, 朱梅生. 热轧温度对 Zr-Sn-Nb 合金腐蚀性能的影响[J]. *稀有金属*, 2011, 35(1): 38–41.
- ZHANG Jian-jun, LI Zhong-kui, TIAN Feng, ZHOU Jun, SHI Ming-hua, ZHU Mei-sheng. Influence of hot-rolled temperature on corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(1): 38–41.
- [19] JEONG Y H, KIM H G, KIM D J, CHOI B K, KIM J H. Influence of Nb concentration in the α -matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 323(1): 72–80.
- [20] JEONG Y H, KIM H G, KIM T H. Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 317(1): 1–12.
- [21] KIM H G, JEONG Y H, KIM T H. Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr-xNb alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 326(2/3): 125–131.
- [22] 周邦新, 李 强, 姚美意, 刘文庆, 褚于良. Zr-4 合金氧化膜的显微组织研究[J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(9): 589–610.
- ZHOU Bang-xin, LI Qiang, YAO Mei-yi, LIU Wen-qing, ZHU Yu-liang. Microstructure of oxide films formed on zircaloy-4[J]. *Corrosion & Protection*, 2009, 30(9): 589–610.
- [23] 刘文庆, 朱晓勇, 王晓娇, 李 强, 姚美意, 周邦新. Nb 元素和 Fe 元素对锆合金耐腐蚀性能的影响[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(12): 1477–1481.
- LIU Wen-qing, ZHU Xiao-yong, WANG Xiao-jiao, LI Qiang, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin. Effect of Nb and Fe on corrosion resistance of zirconium alloys[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(12): 1477–1481.
- [24] TOFFOLON M C, BRACHET J C, JAGO G. Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 305: 224–231.
- [25] SABOL G P, SCHOENBERGER G, BALFOUR M G. Technical committee meeting on materials for advanced water cooled reactor[C]//International Atomic Energy Agency. Vienna: IAEA-TECDOC-665, 1992: 122–139.

Effect of annealing treatments on corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe-Si alloy

ZHANG Jin-long^{1,2}, ZHANG Jun^{1,2}, LIANG Nan^{1,2}, ZENG Qi-feng³,
YUAN Gai-huan⁴, WANG Lian⁴, GAO Bao⁴, YAO Mei-yi^{1,2}, ZHOU Bang-xin^{1,2}

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

2. Key Laboratory for Advanced Micro-Analysis, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute, Shanghai 200233, China;

4. State Nuclear Bao Ti Zirconium Industry Company, Baoji 721000, China)

Abstract: Varies annealing temperature and annealing time (500~580 °C, 5~50 h) were conducted to SZA-6 (Zr-(0.35~0.65)Sn-(0.35~0.65)Nb-(0.15~0.45)Fe-(0.01~0.02)Si) alloy, the effects of annealing treatments on the corrosion resistance of zirconium alloy were investigated. The annealing samples were corroded in lithiated water with 0.01 mol/L LiOH at (360 °C, 18.6 MPa), as well as superheated steam at (400 °C, 10.3 MPa). The microstructures of the samples were examined by SEM, TEM and EDS. The results show that samples annealed at 500 °C are in a partial recrystallization state and samples annealed at 580 °C are in a complete recrystallization state. Annealing time shows no obvious effect on the size of second phase particles (SPPs) in both samples. Hexagonal close packed $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr})_2$ SPPs, tetragonal Zr_5Si_4 and orthogonal Zr_3Fe SPPs are observed in the matrix of the alloy. The corrosion resistance of SZA-6 alloy decreases with the increase of annealing temperature and is insensitive to the annealing time in the both water chemistries. Annealing time shows no obvious effect on the corrosion resistance of SZA-6 alloy.

Key words: zirconium alloy; second phase particle; annealing treatment; microstructure; corrosion resistance

Foundation item: Project(51171102) supported by National Natural Science Foundation of China; Project (2011ZX06004-023) supported by National Advanced Pressurized Water Reactor Project of China

Received date: 2015-10-29; **Accepted date:** 2016-03-15

Corresponding author: ZHANG Jin-long; Tel: +86-21-56331537; E-mail: jlzhang@shu.edu.cn

(编辑 李艳红)