



Zr-Nb-Fe 合金在 LiOH 溶液中的腐蚀行为

郭小幡^{1,2}, 张金龙^{1,2}, 陈兵^{1,2}, 谭军³, 彭剑超^{1,2},
陈刘涛³, 姚美意^{1,2}, 高长源³, 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. 中广核研究院有限公司, 深圳 518031)

摘要: 利用静态高压釜腐蚀试验研究了 Zr-Nb-Fe 管状样品在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中的腐蚀行为; 利用 OM、SEM 和 TEM 观察了合金和氧化膜的显微组织和氧化膜的形貌。结果表明: Zr-Nb-Fe 合金中的第二相为体心立方的 β -Nb、面心立方和密排六方的 $Zr(Nb,Fe)_2$ 。Zr-Nb-Fe 管状样品腐蚀 150 d 时腐蚀增质曲线发生转折, 转折后的腐蚀速率显著加快, 氧化膜表面出现包状凸起, 该包状凸起比片状样品的凸起形貌较圆些, 其周围氧化膜明显变厚且较为疏松。转折后样品的吸氢量虽有增加, 吸氢分数却明显降低, 因而氧化膜中包状凸起的形成与未被锆合金吸收的氢需要通过氧化膜向外逸出有关。

关键词: Zr-Nb-Fe 合金; LiOH 溶液; 包状凸起; 吸氢分数

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0340-08

中图分类号: TL341

文献标志码: A

锆合金由于其较小的热中子吸收截面、较好的耐腐蚀性能以及适中的力学性能, 被广泛应用于压水堆核燃料包壳材料^[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, 因而国内外竞相研究与开发高性能新型锆合金^[2-5]。在有应用前景的锆合金基础上添加不同的合金元素或调整合金元素的成分配比是研发新型锆合金的有效途径之一^[6-7]。Nb 元素的热中子吸收截面较小, 添加后可以提高锆合金的耐腐蚀性能, 从而满足了延长燃料组件换料周期的需求^[8-9]。M5 合金是一种典型的 Zr-Nb 系合金, 在堆内服役时具有很好的耐腐蚀性能。然而, Zr-Nb 系合金在堆外不同的水化学条件下表现出不同的耐腐蚀性能^[10-11]。与在去离子水中的腐蚀相比, Zr-1Nb 合金在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa)中的耐腐蚀性能很差, 腐蚀 30 d 左右就发生转折, 转折后的腐蚀速率显著增大; 腐蚀 150 d 时 Zr-1Nb 合金的增质高达 450 mg/dm², 耐腐蚀性能还不如 Zr-4 合金^[3]。

本课题组的前期研究工作表明^[12]: Zr-1Nb 片状样品在 LiOH 溶液中腐蚀 44 d 时, 其腐蚀增质发生转折, 转折后样品表面出现了火山锥状的凸起形貌; 腐蚀

74 d 时样品的吸氢分数比转折前明显降低, 因此判断火山锥形貌的形成与氢分子的聚集逸出有关。那么, 很有必要研究在相同的 LiOH 溶液中腐蚀时, Zr-Nb 管状样品的腐蚀增质出现转折的时间是否与片状样品的相同, 是否同样会出现火山锥状的凸起形貌。为此, 本文作者通过研究我国自主研发的 Zr-Nb-Fe 管状样品在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中的腐蚀行为, 分析显微组织对合金腐蚀行为的影响, 并与 Zr-1Nb 片状样品进行比较, 这有助于加深对 Zr-Nb 系合金在 LiOH 溶液中耐腐蚀性能较差原因的认识, 为国产新锆合金的开发提供理论依据和指导。

1 实验

实验材料是由中广核研究院有限公司提供的 Zr-(0.7%~1.2%)Nb-(0.05%~0.4%)Fe(简称 Zr-Nb-Fe)锆合金管状样品(d 9.5 mm \times 25 mm \times 0.57 mm)。将制备好的锆合金管状样品放入 30% H₂O+30% HNO₃+30% H₂SO₄+10% HF(体积分数)的混合酸中酸洗至表面光亮, 然后放入流动的水中清洗 0.5 h, 最后用去离子水

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171102)

收稿日期: 2016-11-29; 修订日期: 2017-04-17

通信作者: 张金龙, 副研究员; 电话: 021-56331537; E-mail: jlzhang@shu.edu.cn

煮沸 3 次, 每次 10 min, 以去除酸洗后残留在样品表面的氟离子。腐蚀实验在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中进行, 通过阶段性取样测量其腐蚀增质, 统计 3~5 个平行试样的平均值, 最后用 Origin 绘制出单位面积腐蚀增质与时间的曲线, 并用不含 Fe 的 Zr-1Nb 管状样品作为参比。

腐蚀后用 Canon 6D 数码相机拍摄样品表面的宏观形貌。用 LEICA DM-6000M 金相显微镜和 JSM-7500F 型高分辨扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀样品表面和横截面的形貌; 用带有 INCA 能谱仪(EDS)的 JEM-2010F 场发射透射电子显微镜(TEM)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。TEM 样品制备过程如下: 将样品化学酸洗和机械磨抛减薄至约 70 μm 厚, 用专用模具冲出 d 3 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% HClO₄+90% C₂H₅OH(体积分数), 电解抛光时电压为 DC 45 V, 温度约为-30 °C。氧化膜横截面显微组织观察样品用聚焦离子束(FIB)加工方法制备。

锆合金腐蚀时发生锆水反应($Zr+2H_2O=ZrO_2+4H$)产生 H, 腐蚀反应放出的 H 一部分会被锆合金吸收。腐蚀后样品中的吸氢量采用美国 LECO 公司的 LECO-OHN836 型 O、N、H 分析仪进行测定, 每次分析时取样品 0.10~0.15 g, 每种样品分析 3 次取其平均值, 标准偏差小于 10 μg/g。分析过程简述如下: 将样品称量后放在高纯的石墨坩锅中, 感应加热熔化样品, 使样品中的氢以氢气的形式释放出来, 用惰性气体(如氦气)携带释放出的氢气通过被加热的氧化铜, 氢与氧化铜反应生成水, 用红外吸收光谱法测定水的含量由此确定样品中的氢含量。吸氢分数(F_{HU})是腐蚀后样品中的吸氢量占样品腐蚀产生的理论吸氢量的百分比, 吸氢分数的计算:

$$F_{HU}=[8C_{H,t}W_0/(100w_tS)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_t 为腐蚀时间为 t 时的增质, mg/dm²; S 为样品的表面积, mm²; W_0 为样品腐蚀前的质量, mg; $C_{H,t}$ 为腐蚀 t 时间后样品中的吸氢量, μg/g。

2 结果与分析

2.1 腐蚀增质

图 1 所示为 Zr-Nb-Fe 和 Zr-1Nb 管状样品在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中的腐蚀增质曲线。从图 1 中可以看出, 两种样品在腐蚀 140 d 之前

增质增加缓慢, 样品表面氧化膜黑亮; Zr-1Nb 样品腐蚀 140 d 后增质迅速增加, Zr-Nb-Fe 样品腐蚀 150 d 后增质迅速增加。ROOT 等^[13]研究表明, Zr-1Nb 片状样品在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中腐蚀 44 d 时, 其腐蚀增质发生转折, 因此, Zr-1Nb、Zr-Nb-Fe 管状样品与 Zr-1Nb 片状样品相比, 前两者的腐蚀转折时间明显延后, 耐腐蚀性能提高。

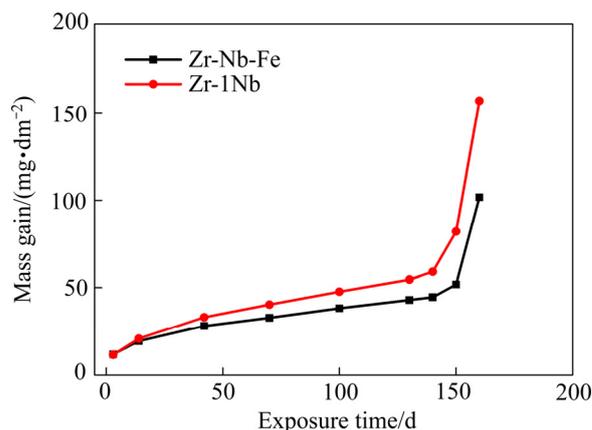


图 1 Zr-Nb-Fe 和 Zr-1Nb 管状样品在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中的腐蚀增质曲线

Fig. 1 Mass gain vs. exposure time for Zr-Nb-Fe and Zr-1Nb specimens corroded in lithiated solution (360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)

2.2 合金显微组织

图 2 所示为 Zr-Nb-Fe 合金中第二相的 TEM 明场像及选区电子衍射花样(SADP)。合金中的第二相为体心立方结构(BCC)的 β -Nb、面心立方结构(FCC)和密排六方结构(HCP)的 Zr(Nb, Fe)₂。其中 β -Nb 的尺寸较小, 为 30~80 nm; 而 Zr(Nb, Fe)₂ 第二相尺寸稍大, 为 60~120 nm。

2.3 氧化膜外表面和断口的形貌

图 3(a)所示为 Zr-Nb-Fe 管状样品在 LiOH 溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中腐蚀不同时间的外表面形貌, 从左到右是腐蚀时间分别为 42、150、160 和 190 d 的样品。从图 3(a)中可以看出, 管状样品腐蚀后外表面出现了包状凸起, 图 3(a)也显示了包状凸起的生长过程: 腐蚀 150 d 时, 样品外表面部分区域的氧化膜发黄疏松, 出现斑点, 其中间位置出现包状凸起; 腐蚀 160 d 时, 包状凸起变黄且面积逐渐变大; 腐蚀到 190 d 时, 包状凸起周围变黄的氧化膜面积进一步扩大直至连成一片, 包状凸起中心产生裂纹(见图 3(b)), 最终破裂剥落。

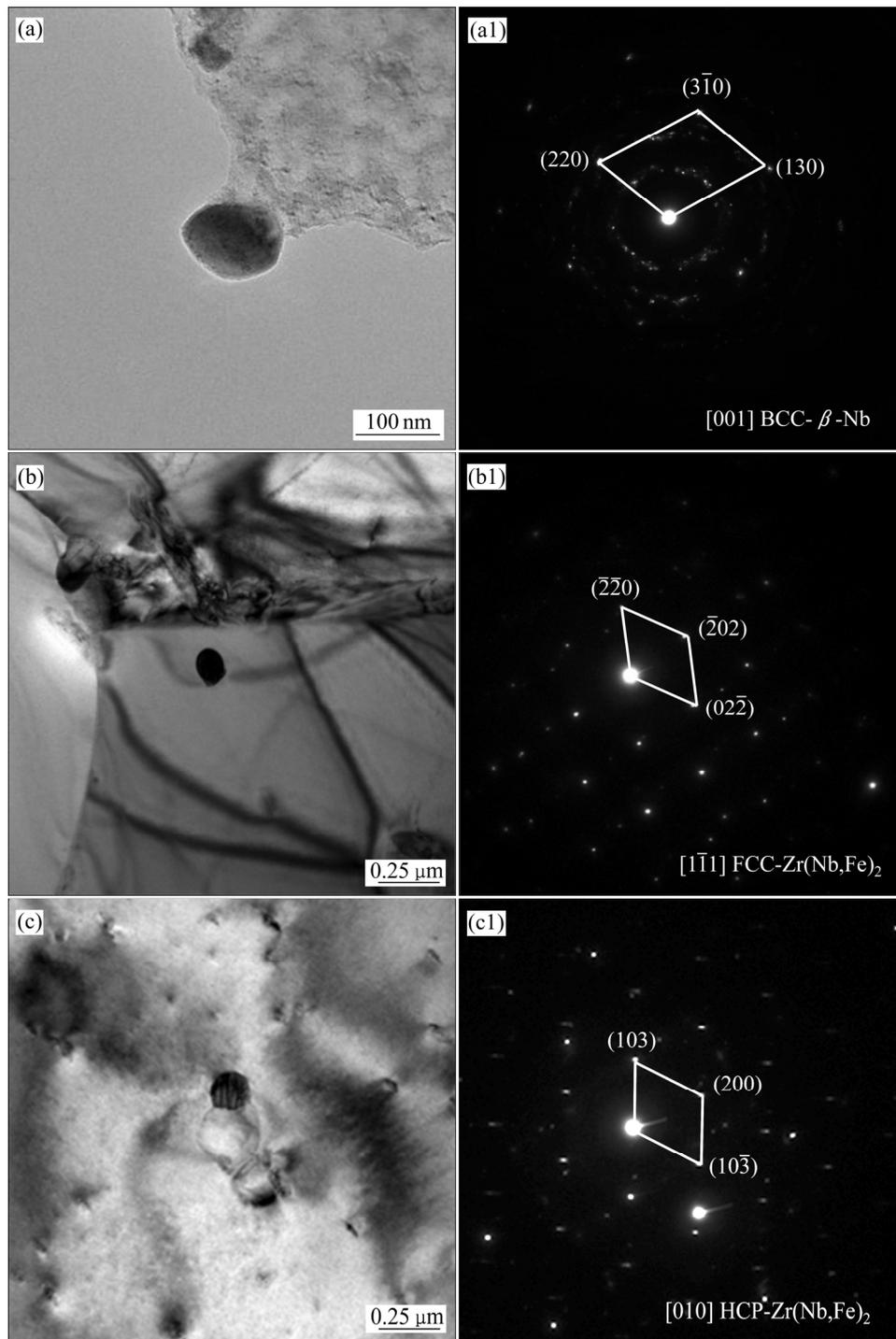


图 2 Zr-Nb-Fe 合金中第二相的 TEM 明场像及选区电子衍射花样(SADP)

Fig. 2 TEM images and SAD patterns of second phase particles(SPPs) in Zr-Nb-Fe alloy: (a), (a1) BCC- β -Nb; (b), (b1) FCC-Zr(Nb, Fe)₂; (c), (c1) HCP-Zr(Nb, Fe)₂

图 3(b)和(c)所示为 Zr-Nb-Fe 管状样品腐蚀 160 d 后包状凸起的表面和截面金相形貌。从图 3(b)中可以看出, 斑点中间的位置明显有凸起, 并在凸起的中心处发现贯穿整个凸起的裂纹。结合图 3(c)所示氧化膜截面金相形貌来看, 出现包状凸起的位置处氧化膜明

显变厚, 最厚处可达到 160 μm , 未出现包状凸起的位置氧化膜厚度仅为 4 μm (见图 3(f))。在氧化膜断口最厚的地方同样观察到一条平行于 O/M 界面的裂纹, 这是由于凸起处的应力超过氧化膜的强度极限后形成的。选取图 3(c)中箭头所在的位置酸洗后观察氧化膜

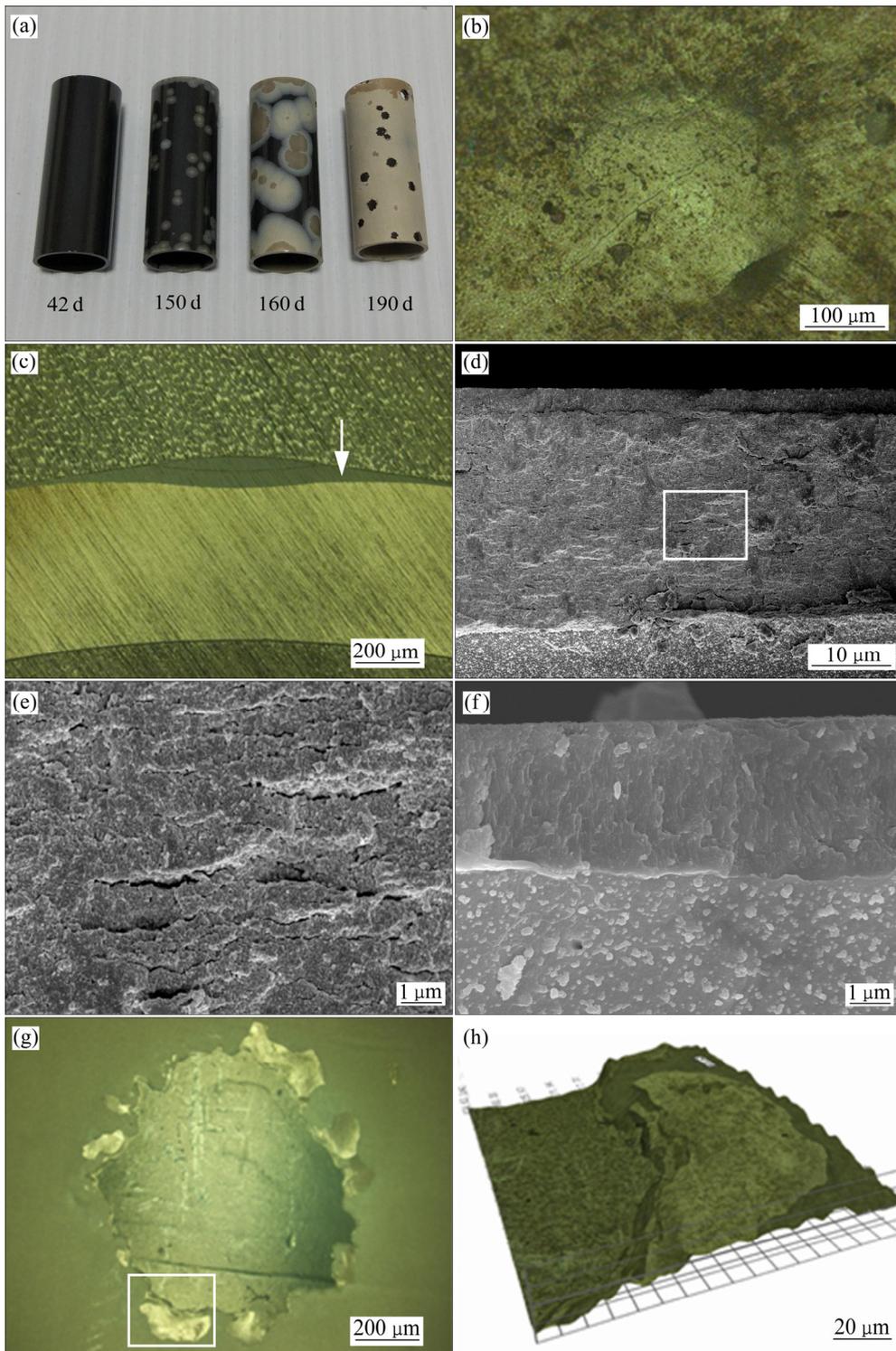


图 3 Zr-Nb-Fe 管状样品腐蚀后氧化膜形貌

Fig. 3 Morphologies of oxide film on Zr-Nb-Fe tube specimens corroded in lithiated solution: (a) Macro morphology of specimens; (b) External surface of cellular bulge after 160 d exposure; (c) Cross section of cellular bulge after 160 d exposure; (d) Fracture surface of arrow in (c); (e) Magnified morphology in (d); (f) Fracture surface of non-cellular bulge area; (g) Microstructure of cellular bulge after crack; (h) 3D morphology of part region in (g)

的 SEM 断口形貌, 如图 3(d)所示, 氧化膜的厚度约为 30 μm, 从放大图 3(e)中可以明显看出, 氧化膜中存在

大量的平行于 O/M 界面的微裂纹, 而未出现包状凸起处的氧化膜中没有观察到明显的微裂纹(图 3(f)). 由此

可见,包状凸起处的基体比未出现包状凸起处的基体腐蚀更快。图3(g)和(h)所示为Zr-Nb-Fe样品的包状凸起破裂后的金相形貌及其3D形貌,包状凸起破裂部分明显比周围氧化膜要低,这可能是由于包状凸起长大到一定程度后,应力超过材料强度极限,导致包状凸起连带其周围的氧化膜一起破裂并剥落。

2.4 样品的吸氢分数

表1所列为Zr-Nb-Fe样品在(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L) LiOH溶液中腐蚀不同时间的吸氢量和吸氢分数(F_{HU})。由表1可知,Zr-Nb-Fe样品在腐蚀转折前经过42、130和150 d的腐蚀,吸氢量没有明显差别;腐蚀160 d时已发生转折,此时吸氢量大幅增加,不过吸氢分数降低更加明显,氧化膜表面的包状凸起也已经非常明显(见图3(b))。

表1 Zr-Nb-Fe合金在LiOH溶液中腐蚀后的吸氢量和吸氢分数

Table 1 Hydrogen uptake and F_{HU} of Zr-Nb-Fe alloy corroded in lithiated solution (360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)

Exposure time/d	Hydrogen uptake/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	$F_{\text{HU}}/\%$
42	19.8	10.0
130	20.7	6.0
150	23.3	6.5
160	62.6	2.9

2.5 氧化膜横截面显微组织

图4(a)所示为Zr-Nb-Fe管状样品在LiOH溶液中腐蚀70 d的氧化膜截面图,观察到两个第二相粒子,分别命名为P1、P2,距离O/M截面的距离分别是720 nm和850 nm。从TEM像中可以看出,氧化膜横截面中分布着一些微裂纹,P1第二相周围也观察到一条微裂纹,如箭头所示。从能谱分析可知,P1相的氧含量高达46.4%(摩尔分数),说明第二相为已经发生氧化并形成含氧的 $\beta\text{-Nb}(\beta\text{-Nb-O})$ 。图4(b)是该P1相的高分辨像。P1相与周围 ZrO_2 的界面比较模糊,表明P1相氧化程度较大。如图4(b1)~(b4)所示,对P1相及周围4个区域的高分辨图像分别进行傅里叶变换(FFT)和反傅里叶变换(IFFT)。对FFT图的标定结果表明:“b1”区域为单斜结构的 $\text{ZrO}_2(\text{M-ZrO}_2)$,”b2”区域为四方结构的 $\text{ZrO}_2(\text{T-ZrO}_2)$,”b3”区域为单斜结构的 $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{M-Nb}_2\text{O}_5)$,”b4”区域为四方结构的 $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{T-Nb}_2\text{O}_5)$ 。因此,在氧化过程中 $\beta\text{-Nb}$ 第二相会氧化成 T-NbO_2 , T-NbO_2 进一步氧化成 $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ 。P2($\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2\text{-O}$)相氧含量相对较低(18.0%,摩尔分数),氧化程度相对P1相较低。

3 机理与讨论

锆合金在LiOH溶液(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L)中腐蚀时,腐蚀介质中的 OH^- 通过氧化膜扩散到O/M

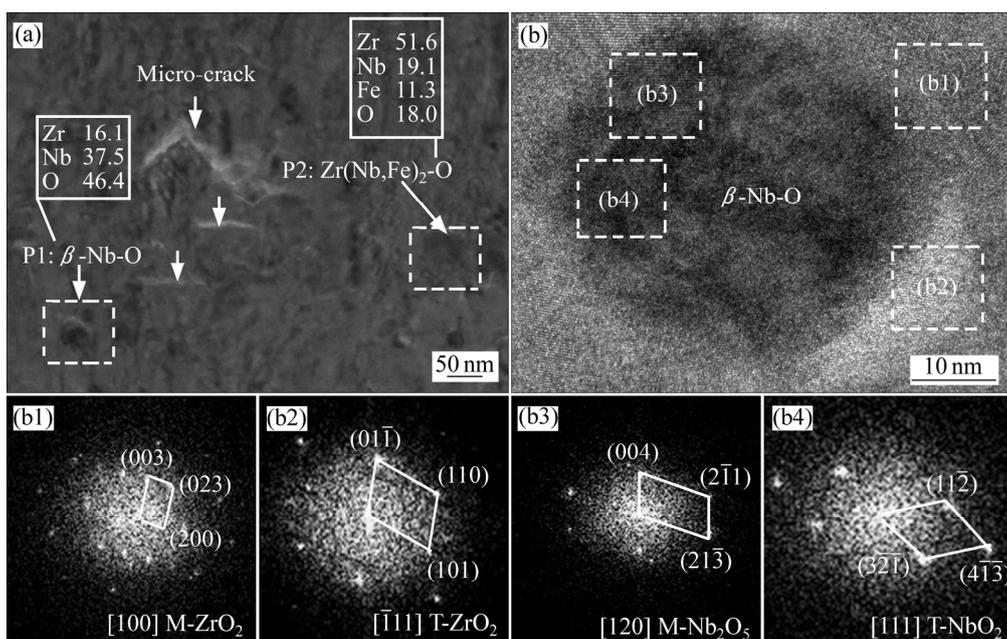


图4 氧化膜中第二相 $\beta\text{-Nb-O}$ 的TEM像和HRTEM像以及 $\beta\text{-Nb-O}$ 及周围区域的FFT分析结果

Fig. 4 TEM image(a) and HRTEM image(b) of $\beta\text{-Nb-O}$ in oxide film and FFT patterns around $\beta\text{-Nb-O}$ (b1)~(b4)

界面, 发生以下反应: $Zr+2OH^- \rightarrow ZrO_2+2H+2e^-$; 其中一部分反应产生的氢扩散到钆合金基体中, 当氢含量超过其在 α -Zr 中的固溶度后, 会发生相变生成氢化钆; 另一部分氢通过氧化膜扩散进入到腐蚀介质中^[13]。因此, 钆在高温高压 LiOH 溶液发生腐蚀时, 靠近 O/M 界面的基体处会产生氢原子和氢化钆。氢在氧化膜中的扩散速率非常慢^[14], 大多数的氢积聚在氧化膜中空隙和微裂纹处无法进行长距离扩散, 因此, 在空隙和微裂纹处积聚而结合生成氢分子, 而氢分子的扩散比氢原子慢得多^[15]。随着氧化膜中形成的氢气增多, 导致氢压增大, 便会使氧化膜中产生更多的空隙和微裂纹(见图 3(e)), 破坏了氧化膜的完整性, 空隙和微裂纹又会促进 OH^- 更容易通过氧化膜扩散到 O/M 界面与 Zr 反应产生更多的氢, 氢原子扩散凝聚形成氢分子。这一过程不断循环, 导致氧化膜中的微裂纹不断扩展, 会使合金的耐腐蚀性能变差。氧化膜中的微裂纹便是氢气逸出的通道, 一部分氢便会通过氧化膜扩散出去^[16]。腐蚀转折前 Zr-Nb-Fe 合金的腐蚀吸氢分数逐渐降低, 但是, 随着腐蚀的进行, 产生的氢气越来越多, 有相当部分的氢气来不及扩散出去而聚集在氧化膜中; 当氢气的压力超过氧化膜的强度极限时, 便在氧化膜表面形成了包状凸起的形貌, 从包状凸起(见图 3(b))和氧化膜横截面(见图 3(c))形貌特征也能说明这一点。包状凸起发展到一定程度后, 应力超过氧化膜的强度极限就会在氧化膜表面产生裂纹, 裂纹不断扩展, 导致最后包状凸起处的氧化膜剥落。

Zr-1Nb 片状样品在 LiOH 溶液中腐蚀 44 d 后会发​​生腐蚀转折, 表面产生火山锥状的凸起^[12]。Zr-Nb-Fe 管状样品腐蚀 150 d 后发生腐蚀转折。Zr-1Nb 片状样品的氧化膜表面形成火山锥状凸起, Zr-Nb-Fe 管状样品的氧化膜表面形成包状凸起的宏观形貌, 且包状凸起外观形貌较圆些, 这可能和氧化膜中的内应力有关。由于钆合金的氧化过程是在 O/M 界面处发生, 随着氧化膜的生长, 氧化膜外层中的压应力会逐步弛豫。当氧化膜在管状样品的外表面形成时, 由于氧化膜体积膨胀引起管状样品的直径增大, 其周长必然增长, 氧化膜中的周向压应力会发生部分弛豫, 而样品轴向尺寸变化很小, 应力基本都存在于轴向之中。片状样品氧化膜表面不论垂直于轧制方向还是平行于轧制方向尺寸基本没有变化, 在腐蚀过程中氧化膜中的内应力发生弛豫很少, 所以管状样品氧化膜中的应力要比片状样品中的应力小。因此, 在突破氧化膜的强度极限后, 从外观形貌上看, 管状样品形成的包状凸起没有片状样品形成的火山锥凸起那么尖锐, 且管状样品发生腐蚀转折的时间明显延后。

刘文庆等^[17]认为第二相 β -Nb 对钆合金在 LiOH 溶液中的耐腐蚀性能是不利的。当钆合金中的第二相完全是 β -Nb 时, 合金在 LiOH 溶液中的耐腐蚀性能很差。随着钆合金中 $Zr(Nb, Fe)_2$ 相的比例增大, 耐腐蚀性能逐渐变好。这是因为 $Zr(Nb, Fe)_2$ 相在 LiOH 溶液的腐蚀速度比基体慢, 未氧化或未完全氧化的 $Zr(Nb, Fe)_2$ 相存在于靠近 O/M 界面处的氧化膜中, $Zr(Nb, Fe)_2$ 相的塑性和韧性远比氧化膜好, 一方面会阻止其附近微裂纹的发展, 并对氧化膜有软化作用, 松弛 O/M 界面处氧化膜的部分压应力, 使氧化膜不易破裂; 另一方面, O/M 界面处的 $Zr(Nb, Fe)_2$ 相使氧化膜和基体结合更牢固。这都有利于保持氧化膜的完整性, 推迟腐蚀转折的发生^[18]。Fe 氧化成 Fe_2O_3 的 P-B 比 (Pilling-Bedworth ratio) 为 2.14, 比 Nb 氧化成 Nb_2O_5 的 P-B 比(2.67)小, 与 β -Nb 相比, $Zr(Nb, Fe)_2$ 在氧化过程中的体积膨胀和局部附加应力要小。 $Zr(Nb, Fe)_2$ 相氧含量相对较低(见图 4(a)), 氧化程度相对于 β -Nb 相比较低。因此, 本研究中 Zr-Nb-Fe 合金在 LiOH 溶液中耐腐蚀性能明显优于未添加 Fe 的 Zr-1Nb 合金。

YAO 等^[19]发现合金中的 β -Nb 在 LiOH 溶液中腐蚀速率非常快, 在 O/M 界面的 β -Nb 会被氧化成 NbO_2 和 Nb_2O_5 的混合物。Nb 氧化成 Nb_2O_5 的 P-B 比为 2.67, 大于 Zr 氧化成 ZrO_2 的 P-B 比(1.56)。在 β -Nb 被氧化成 Nb_2O_5 的过程中会产生额外的附加应力进而可能形成微裂纹^[20], 因此在 O/M 界面处的第二相周围经常可以观察到月牙状微裂纹^[21]。氧化膜中的空位等缺陷在应力和温度的作用下发生扩散、湮没和凝聚, 在 ZrO_2 晶界上凝聚形成孔隙, 并逐步发展成微裂纹, 氧化膜因此变得疏松, 进而腐蚀速率增加^[22]。 β -Nb 在 LiOH 溶液中腐蚀时首先会被氧化成 NbO_2 (见图 4(b4)), 然后 NbO_2 会被进一步氧化成 Nb_2O_5 (见图 4(b3))。 Nb_2O_5 会与 LiOH 反应生成 $LiNbO_3$ 后溶解进入 LiOH 溶液中, 这样在氧化膜中会留下较多的孔隙^[23]。所以, 第二相 β -Nb 的存在是 Zr-Nb-Fe 合金及 Zr-1Nb 合金在 LiOH 溶液中耐腐蚀性能较差的重要原因之一。

4 结论

1) Zr-Nb-Fe 合金管状样品在(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L) LiOH 溶液中腐蚀 150 d 时发生转折, 转折后的腐蚀速率显著增加, 氧化膜表面出现包状凸起, 周围氧化膜明显变厚且较为疏松, 最终破裂剥落。

2) Zr-Nb-Fe 管状样品在 LiOH 溶液中腐蚀发生转折后, 吸氢量虽有增加, 吸氢分数却明显降低, 因而

氧化膜中包状凸起的形成与未被锆合金吸收的氢需要通过氧化膜向外逸出有关。

3) Zr-Nb-Fe 合金中第二相为 BCC- β -Nb、FCC-Zr(Nb, Fe)₂ 和 HCP-Zr(Nb, Fe)₂。氧化过程中 β -Nb 第二相会氧化成 T-NbO₂, T-NbO₂ 进一步氧化成 M-Nb₂O₅。

4) 与 Zr-1Nb 片状样品相比, Zr-Nb-Fe 管状样品的氧化膜表面形成的包状凸起较圆些, 这是由于管状样品的氧化膜在生长过程中, 周向压应力会发生部分弛豫。

REFERENCES

- [1] BOJINOV M, KARASTOYANOV V, KINNUNEN P, SAARIO T. Influence of water chemistry on the corrosion mechanism of a zirconium-niobium alloy in simulated light water reactor coolant conditions[J]. Corrosion. Science, 2010, 36: 54–67.
- [2] JUNG Y I, LEE M H, KIM H G, PARK J Y, JEONG Y H. Behavior of a recrystallization in HANA-4 and HANA-6 zirconium-based alloys[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2009, 479(1/2): 423–426.
- [3] NIKULINA A V, MARKELOV V A, PEREGUD M M. 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: ASTM STP 1295, 1996: 785–804.
- [4] MARDON J P, CHARQUET D, SENEVAT J. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. Philadelphia: ASTM STP 1354, 2000: 505–524.
- [5] 张金龙, 张骏, 梁楠, 曾奇锋, 袁改焕, 王练, 高博, 姚美意, 周邦新. 退火工艺对 Zr-Sn-Nb-Fe-Si 合金耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 97–104.
ZHANG Jin-long, ZHANG Jun, LIANG Nan, ZENG Qi-feng, YUAN Gai-huan, WANG Lian, GAO Bo, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin. Effect of annealing treatments on corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 97–104.
- [6] 张金龙, 梁楠, 赵寒沛, 苟少秋, 姚美意, 周邦新. Pd 添加对 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 675–681.
ZHANG Jin-long, LIANG Nan, ZHAO Han-pei, GOU Shao-qiu, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin. Effect of Pd addition on corrosion resistance of Zr-4 alloy in LiOH solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 675–681.
- [7] 张金龙, 谢兴飞, 姚美意, 周邦新, 彭剑超, 李强. Ge 含量对 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1542–1548.
ZHANG Jin-long, XIE Xing-fei, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, PENG Jian-chao, LI Qiang. Effect of Ge addition on corrosion performance of Zr-4 alloy in lithiated solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1542–1548.
- [8] NEOGY S, SRIVASTAVA D, CHAKRAVARTTY J K, DEY G K, BANERJEE S. Microstructural Evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys[J]. Metal Trans A, 2007, 38: 485–498.
- [9] NEGYESI M, BURDA J, KLOUC V, LORIC J, SOPOUSEK J, KABATOVA J, NOVOTNY L, LINHART S, CHMELA T, SIEGL J, VRTILKOVA V. Contribution to the study of the pseudobinary Zr1Nb-oxygen phase diagram by local oxygen measurements of Zr1Nb fuel cladding after high temperature oxidation[J]. J Nucl Mater, 2012, 420: 314–319.
- [10] EI-SHANSHOURY I A, RUDENKO V A. On the mechanism of oxidation of Zr-1%Nb alloy in pressurized steam[J]. Corros Sci, 1971, 11: 779–785.
- [11] ARIMA T, MIYATA K, INAGAKI Y, IDEMITSU K. Oxidation properties of Zr-Nb alloys at 500–600 °C under low oxygen potentials[J]. Corros Sci, 2005, 47: 435–446.
- [12] 赵寒沛. 四种锆合金的耐腐蚀性能和氧化膜中内应力的研究[D]. 上海: 上海大学, 2014: 71.
ZHAO Han-pei. Study on the corrosion resistance and compressive stress in oxide films of four kinds of zirconium alloys[D]. Shanghai: Shanghai University, 2104: 71.
- [13] ROOT J H, SMALL W M, KHATAMIAN D, WOO O T. Kinetics of the zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb[J]. Acta Materialia, 2003, 51(2): 2041–2053.
- [14] KHATAMIAN D. Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253(5): 471–474.
- [15] 王洋. 锻件产生白点缺陷的问题分析与预防措施[J]. 重工与起重技术, 2009(4): 9–12.
WANG-Yang. Analysis and prevention measures of white dot defect problem in forgings[J]. Heavy Industrial & Hoisting Machinery, 2009(4): 9–12.
- [16] KUWAE R, SATO K, HIGASHINAKAGAWA E, KAWASHIMA J, NAKAMURA S I. Mechanism of zircaloy nodular corrosion[J]. Journal of Nuclear Materials, 1983, 119(7): 229–239.
- [17] 刘文庆, 朱晓勇, 王晓姣, 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.
- [18] KIM J M, JEONG Y H, JUNG Y H. Correlation of heat treatment and corrosion behavior of Zr-Sn-Nb-Fe-Cu alloys[J].

- J Mat Proc Tech., 2000, 104: 145–149.
- [19] YAO Mei-yi, GAO Chang-yuan, HUANG Jiao, PENG Jian-chao, LIANG Xue, ZHANG Jin-long, ZHOU Bang-xin, LI Qiang. Oxidation behavior of β -Nb precipitates in Zr-1Nb-0.2Bi alloy corroded in lithiated water at 360 °C[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 169–176.
- [20] PREUSS M, FRANKEL P, LOZANO-PEREZ S, HUDSON D, POLATIDIS E, NI N, WEI J, ENGLISH C, STORER S, CHONG K B, FITZPATRICK M, WANG P, SMITH J, GROVENOR C, SMITH G, SYKES J, COTTIS B, LYON S, HALLSTADIUS L, COMSTOCK R J, AMBARD A, BLAT-YRIEIX M. Studies regarding corrosion mechanisms in zirconium alloys[C]// 16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. Philadelphia: ASTM STP, 1529, 2011: 649–679.
- [21] NI N, LOZANO-PEREZ S, SYKES J M, SMITH G D W, GROVENOR C R M. Focused ion beam sectioning for the 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLOTM alloys during corrosion in high temperature pressurised water[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 4073–4083.
- [22] 周邦新, 李强, 刘文庆, 姚美意, 褚于良. 水化学及合金成分对锆合金氧化膜显微组织演化的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(7): 1009–1016.
- ZHOU Bang-xin, LI Qiang, LIU Wen-qing, YAO Mei-yi, CHU Yu-liang. The effects of water chemistry and composition on the microstructure evolution of oxide films on zirconium alloys during autoclave tests[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(7): 1010–1016.
- [23] HUANG Jiao, YAO Mei-yi, GAO Chang-yuan, HU Peng-fei, LIANG Xue, ZHANG Jin-long, ZHOU Bang-xin, LI Qiang, AHSAN E. Analysis of the oxidized surface of 90Nb-10Zr alloy after exposure to lithiated water with 0.01 M LiOH at 360 °C /18.6 MPa[J]. Corrosion Science, 2016: 269–276.

Corrosion behavior of Zr-Nb-Fe alloy corroded in lithiated solution

GUO Xiao-bo^{1,2}, ZHANG Jin-long^{1,2}, CHEN Bing^{1,2}, TAN Jun³, PENG Jian-chao^{1,2},
CHEN Liu-tao³, YAO Mei-yi^{1,2}, GAO Chang-yuan³, ZHOU Bang-xin^{1,2}

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

2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518031, China)

Abstract: The corrosion behavior of Zr-Nb-Fe in lithiated solution(360 °C, 18.6 MPa, 0.01 mol/L) was investigated by autoclave tests. The microstructure of Zr-Nb-Fe alloy and the morphology of oxide film were observed by OM, SEM and TEM. The results show that the second phase particles(SPPs) including β -Nb with a body-center cubic(BCC) and $Zr(Nb, Fe)_2$ with a hexagonal close packed(HCP) structure and face-center cubic(FCC) structure are observed in Zr-Nb-Fe alloy. The corrosion mass curve breaks away when the Zr-Nb-Fe alloy is corroded for 150 d, then the corrosion rate increases rapidly. Cellular bulge morphology is formed on the external surface of oxide film and the surrounding oxide film is thick and loose. Cellular bulge morphology formed on the tube specimen is roundish compare with that formed on the plate specimen. The hydrogen uptake of specimen after breaking away increases but hydrogen uptake fraction decreases. So the formation of cellular bulge morphology is related to the unabsorbed hydrogen diffusing out through oxide film.

Key words: Zr-Nb-Fe alloy; LiOH solution; cellular bulge; hydrogen uptake fraction

Foundation item: Project(51171102) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-04-17

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

(编辑 何学锋)