

微弧氧化对 ZIRLO 合金耐腐蚀性能的影响

汪兴汉¹, 张金龙¹, 陈迪朋¹, 姚美意¹, 曾奇锋², 李 聪², 周邦新¹

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海核工程研究设计院有限公司, 上海 200233)

摘 要: 采用磷酸盐、硅酸盐电解液体系对 ZIRLO 合金进行微弧氧化处理。利用 XRD、SEM、TEM 等研究陶瓷层的相组成、表面形貌、横截面显微组织。结果表明: 在磷酸盐、硅酸盐电解液体系中制备的陶瓷层主要由 $m\text{-ZrO}_2$ 组成, 磷酸盐电解液体系制备的陶瓷层内表面较硅酸盐电解液体系制备的陶瓷层更致密。在硅酸盐电解液体系中微弧氧化的样品靠近陶瓷层/金属界面基体一侧存在少量 $\beta\text{-Zr}$ 。采用静态高压釜腐蚀实验研究了 ZIRLO 合金及 D 样品 (磷酸盐电解液体系微弧氧化) 和 E 样品 (硅酸盐电解液体系微弧氧化) 在 $360\text{ }^\circ\text{C}/18.6\text{ MPa}$ 去离子水中及 $360\text{ }^\circ\text{C}/18.6\text{ MPa}$ 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。在 $360\text{ }^\circ\text{C}/18.6\text{ MPa}$ 去离子水中腐蚀至 250 d 时, 样品 D 和样品 E 耐腐蚀性能相接近, 均优于未经微弧氧化处理的 ZIRLO 合金样品; 在 $360\text{ }^\circ\text{C}/18.6\text{ MPa}$ 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀至 246 d 时, 样品 D 和样品 E 的耐腐蚀性能与未经微弧氧化处理的 ZIRLO 合金样品耐腐蚀性能接近。随着腐蚀时间的延长, 微弧氧化对 ZIRLO 合金的耐腐蚀性能提升有限。

关键词: ZIRLO 合金; 微弧氧化; 形貌; 耐腐蚀性能

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3484-06

锆合金具有热中子吸收截面小、耐腐蚀性能好、力学性能好等优点而被广泛用于核燃料包壳材料。随着核反应堆朝着高燃耗、延长换料周期方向发展, 对锆合金包壳材料提出了更高的要求。目前, 对锆合金耐腐蚀性能的研究主要集中在添加微量合金元素、改善加工工艺、表面处理等方面。

MAO (微弧氧化) 是一种通过在有色金属表面形成陶瓷层来提高其耐磨损性能、耐腐蚀性能的表面处理技术^[1-5]。目前 MAO 应用在 Al、Ti、Mg 等阀金属及其合金的研究较多, 而应用在锆合金的研究还比较有限。在微弧氧化制备陶瓷层的过程中, 电解液体系、电源参数等均影响合金陶瓷层的结构及耐腐蚀性能。Wang 等^[6]对 Zr-2.5Nb 合金进行了不同电源频率的微弧氧化处理, 研究其对陶瓷层相组成的影响, 结果表明陶瓷层含有大量的单斜 ZrO_2 和少量的四方 ZrO_2 。Xue 等^[7]在硅酸盐体系中对锆合金进行微弧氧化处理制备了厚度 $240\text{ }\mu\text{m}$ 的致密陶瓷层, 使用电化学方法研究了合金陶瓷层的抗均匀腐蚀能力、抗点蚀能力, 结果表明微弧氧化处理后锆合金的抗腐蚀能力得到较大提高。Matykina 等^[8]在 Na_3PO_4 电解液体系中对 ZIRLO 合金进行微弧氧化处理, 使用电化学方法研究了其耐

腐蚀性能的结果表明, 位于陶瓷层/金属界面的致密陶瓷层对 ZIRLO 合金的耐腐蚀性能影响较大。Chen 等^[9]将微弧氧化处理后的样品与在 $400\text{ }^\circ\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 蒸汽中预生膜的锆合金进行 30 d 的入釜腐蚀, 结果表明微弧氧化处理后的样品在 30 d 后表现出与预生膜的锆合金相同的腐蚀增重, 相较于未经任何处理的锆合金, 微弧氧化使得锆合金的耐腐蚀性能得到了有效的提高。

目前, 关于锆合金微弧氧化的研究工作主要集中于纯 Zr、Zr-2、Zr-4、Zr-Nb 系等合金^[10-16], 而对 Zr-Sn-Nb 系 ZIRLO 合金研究较少。ZIRLO 合金是第 3 代核燃料包壳材料, 其综合性能更加优良, 所以本实验选用 ZIRLO 合金作为研究对象。在对锆合金的研究工作中, 多数是在室温下采用电化学方法来表征锆合金的耐腐蚀性能, 一些文献也报道了短期的静态高压釜腐蚀实验。由于锆合金主要用作核燃料包壳材料, 该材料处在内遭核辐射、外受高温高压水腐蚀的恶劣工况条件下、换料周期为 12~18 个月, 采用电化学方法及较短腐蚀时间的静态高压釜腐蚀实验并不能很好地表征锆合金微弧氧化处理前后的腐蚀情况。本工作通过在磷酸盐和硅酸盐电解液体系中对 ZIRLO 合金进行微弧氧化处理, 分析微弧氧化后陶瓷层的相组成

收稿日期: 2019-10-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51171102)

作者简介: 汪兴汉, 男, 1993 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56331537, E-mail: 747805935@qq.com

和形貌等，通过静态高压釜长期腐蚀实验探究微弧氧化对 ZIRLO 合金耐腐蚀性能的影响。

1 实 验

实验材料选用 ZIRLO (Zr-1Sn-1Nb-0.1Fe, 质量分数, %) 合金, 合金经切割制成 20 mm×15 mm×0.6 mm 片状样品, 并对样品进行机械打磨、去油污清洗、化学抛光、清洗、干燥等预处理。ZIRLO 合金陶瓷层的制备是在北京师范大学的 65 kW 微弧氧化装置上进行。微弧氧化的实验参数如表 1 所示, D 和 E 样品采用相同的电源参数, 频率为 1000 Hz, 占空比为 10%, 脉冲电压为 500 V。D 和 E 样品采用的电解液体系不同, D 样品选用磷酸钠电解液体系, E 样品选用硅酸钠电解液体系。将 ZIRLO 合金和其微弧氧化后的 D 和 E 3 种样品放入静态高压釜中进行 360 °C/18.6 MPa 去离子水和 360 °C/18.6 MPa, 0.01 mol/L LiOH 水溶液的腐蚀实验, 研究微弧氧化对 ZIRLO 合金耐腐蚀性能的影响。进行高压釜腐蚀实验时, 定期降温开釜, 取出样品称重, 每种合金的腐蚀增重为 4~6 个试样的平均值, 用腐蚀增重的方法来表征合金的腐蚀程度。

采用 18 kW D/MAX 2500V+/PC 型 X 射线衍射仪 (Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 辐射) 对微弧氧化陶瓷层进行 XRD 分析。使用 JSM-7500F 高分辨扫描电子显

微镜 (HRSEM) 观察经过微弧氧化处理的样品陶瓷层内外表面形貌。采用 helios-600i 型聚焦离子束 (FIB) 制备陶瓷层横截面样品。用配置有能谱仪 (EDS) 的 JEM-2010F 场发射高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察表面改性样品的显微组织, 并通过傅里叶变换 (FFT) 分析晶体结构。氧化膜外表面形貌观察样品的制备: 用低速金刚石切割机切取所需尺寸的样品, 再将样品放入丙酮中用超声波清洗约 10 s。陶瓷层内表面形貌观察样品的制备过程为: 首先利用 30% H₂O+30% HNO₃+30% H₂SO₄+10% HF (体积分数) 将金属基体溶去, 掰断一侧裸露的陶瓷层, 即可以观察另一侧陶瓷层的内表面。在进行陶瓷层内表面形貌观察前, 为提高图像质量在试样表面蒸镀一层 Au。

2 实验结果

2.1 陶瓷层相组成

图 1 是 ZIRLO 合金微弧氧化后 D 和 E 样品陶瓷层的 XRD 图谱。从 XRD 标定结果可知, 陶瓷层主要为单斜结构的 m-ZrO₂。除了 ZrO₂ 峰外, XRD 图谱中还出现基体 α -Zr 的衍射峰, 这可能源于陶瓷层较薄。XRD 没有检测出含 P 或 Si 等元素的物相, 这可能是含 P 和含 Si 相含量太少。Cheng 等^[1]在不同电解液体系中对 Zr-4 合金进行微弧氧化处理, 在磷酸盐体系中

表 1 微弧氧化实验参数

Table 1 Parameters of micro-arc oxidation test

Sample	Electrical parameter	Electrolyte	Thickness of ceramic layer/ μm
D	Frequency 1000 Hz, Duty ratio 10%, Pulse voltage 500 V	Sodium phosphate 20 g/L, Glycerol 30 ml/L, EDTA 2 g/L	3.4
E	Frequency 1000 Hz, Duty ratio 10%, Pulse voltage 500 V	Sodium silicate 20 g/L, Glycerol 30 ml/L, EDTA 2 g/L	4.7

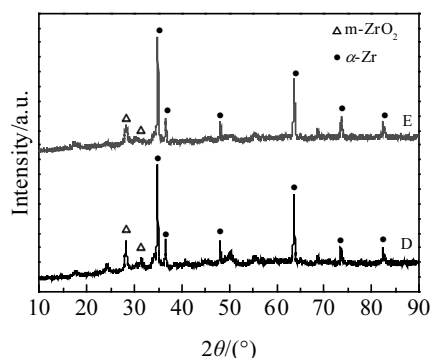


图 1 ZIRLO 合金微弧氧化后 D 和 E 样品陶瓷层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ceramic layers of D and E samples after micro-arc oxidation of ZIRLO alloy

制备的陶瓷层只含有 m-ZrO₂, 在硅酸盐体系中制备的陶瓷层主要含有 m-ZrO₂ 和少量四方结构的 t-ZrO₂。可见, Zr 合金微弧氧化处理得到的陶瓷层主要为 m-ZrO₂。

2.2 陶瓷层外表面形貌

图 2 是 ZIRLO 合金微弧氧化后 D 和 E 样品陶瓷层的外表面形貌。D 和 E 样品陶瓷层外表面存在大量“薄饼”状组织。样品陶瓷层外表面分布着微孔隙和微裂纹, 同时有较多的颗粒状凸起。在无微孔隙和微裂纹的区域, 陶瓷层外表面比较均匀光滑。微孔隙的孔径有大有小, D 和 E 样品中小的微孔隙尺寸在 100~200 nm, 微孔隙最大直径约 1.5 μm 。

2.3 陶瓷层内表面形貌

图 3 是 ZIRLO 合金微弧氧化后 D 和 E 样品陶瓷层的内表面形貌。D 和 E 样品陶瓷层内表面均存在少

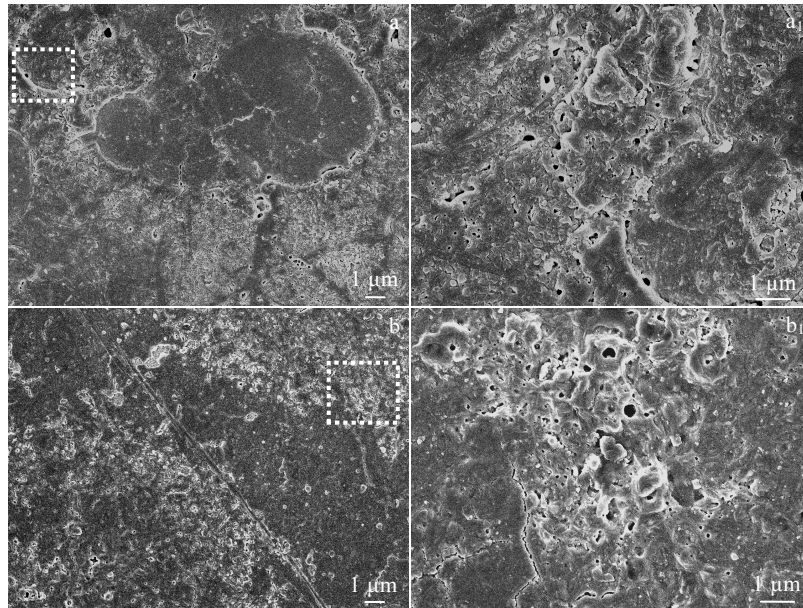


图 2 ZIRLO 合金微弧氧化后 D 和 E 样品陶瓷层的外表面形貌

Fig.2 Outer surface morphologies of ceramic layers of D (a, a₁) and E (b, b₁) samples after micro-arc oxidation of ZIRLO alloy

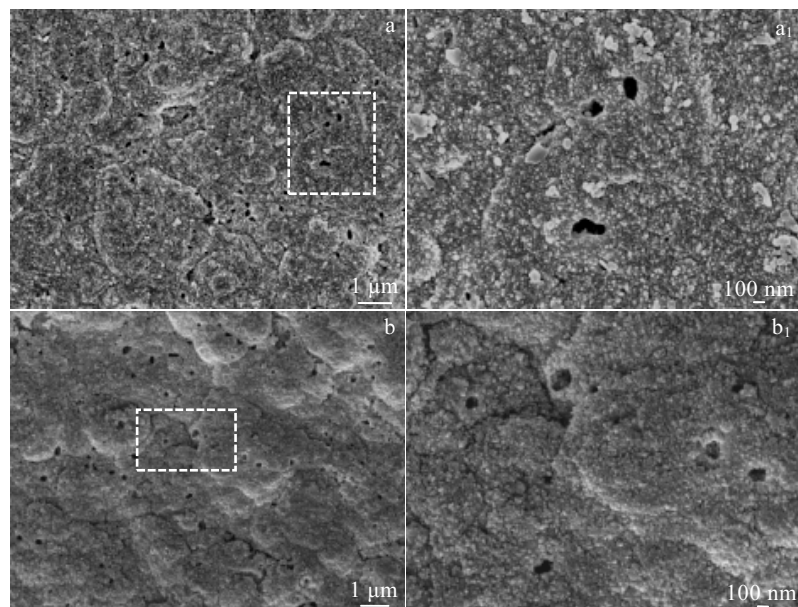


图 3 ZIRLO 合金微弧氧化后 D 和 E 样品陶瓷层的内表面形貌

Fig.3 Inner surface morphologies of ceramic layers of D (a, a₁) and E (b, b₁) samples after micro-arc oxidation of ZIRLO alloy

量微孔隙, D 样品微孔隙平均尺寸为 92 nm, E 样品微孔隙平均尺寸为 121 nm, 与第二相尺寸相近, 所以这些微孔隙有可能是制样过程中第二相掉落所形成的。磷酸盐体系微弧氧化制备的陶瓷层内表面较硅酸盐微弧氧化处理样品的微孔隙较少, 磷酸盐体系微弧氧化处理的陶瓷层致密程度更高。

2.4 陶瓷层横截面显微组织

图 4 和图 5 分别是 E 样品横截面组织的 TEM 像及 EDS 线扫描。从图 4a 可以看到, 微弧氧化陶瓷层中存在较多的微裂纹, 微裂纹最大宽度在 30 nm 左右。图 5 是图 4a 箭头所指方向的 EDS 线扫描。陶瓷层中只检测到 Zr、O 元素, 未检测到其他元素, 可能是因

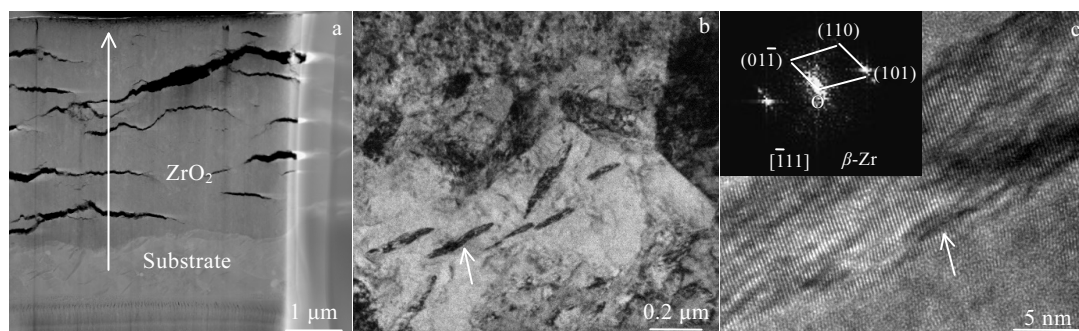


图 4 E 样品横截面的 TEM 像

Fig.4 TEM images of cross-section (a) and the substrate (b); HRTEM image and FFT image of the area marked by arrow in Fig.4b (c) for sample E

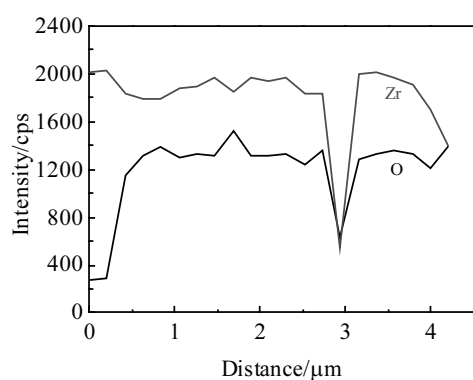


图 5 沿图 4a 中箭头方向的 EDS 线扫描

Fig.5 EDS line scanning along the arrow shown in Fig.4a

为 Si、P 等元素含量太低。图 4b 是靠近 O/M 界面基体一侧的 TEM 像, 图 4c 是图 4b 箭头所指处的 HRTEM 像。HRTEM 模式下观察到 O/M 界面基体侧局部分布有少量的长条状第二相, 对第二相进行傅里叶变换, 其为立方结构的 β -Zr。微弧氧化过程中火花放电形成的超高温区促使位于 O/M 界面基体一侧形成少量 β -Zr, 在随后的电解液快速冷却会使 β -Zr 在 ZIRLO 合金基体中残留下来。D 与 E 同为微弧氧化样品, 微弧氧化产生的热量使得位于 O/M 界面附近的基体 α -Zr 处在两相区, 因而发生相变产生 β -Zr, 在随后电解液冷却得以保留。

2.5 腐蚀增重

图 6 是 ZIRLO 合金及其微弧氧化后 D 和 E 样品在 360 °C/18.6 MPa 去离子水和 360 °C/18.6 MPa 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重双对数曲线。锆合金的腐蚀动力学可以用 $\Delta W = kt^n$ (k 为腐蚀速率常数; n 为关系指数) 表示, 将腐蚀增重与腐蚀时间以双对数坐标作图, 图中各线段的斜率就是 n 值, n_1 、 n_2 分别表示转折前和转折后的数值。从图 6a 可以看出, 样品

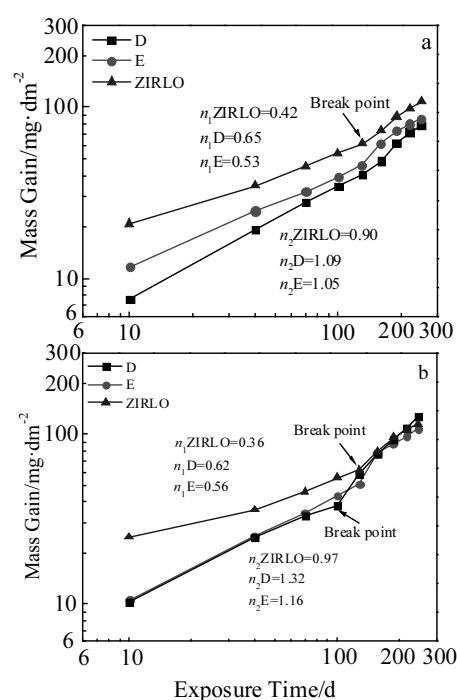


图 6 ZIRLO 合金及其微弧氧化后 D 和 E 样品在 360 °C/18.6 MPa 去离子水及 360 °C/18.6 MPa 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重双对数曲线

Fig.6 Corrosion weight gain double logarithmic curves of ZIRLO alloy and D and E samples after micro-arc oxidation of ZIRLO alloy in 360 °C/18.6 MPa deionized water (a) and 360 °C/18.6 MPa 0.01 mol/L LiOH aqueous solution (b)

腐蚀至 250 d; ZIRLO 合金、D 样品和 E 样品的腐蚀增重分别为 107.4、78.4 和 85.8 mg/dm², D 和 E 样品相比 ZIRLO 合金其增重分别降低了 27.0%和 20.1%。3 种样品腐蚀至 130 d 时发生转折。腐蚀转折前, D、E 和 ZIRLO 合金的 n 值分别为 0.65、0.53 和 0.42; 腐蚀转折后, D、E 和 ZIRLO 的 n 值分别为 1.09、1.05

和 0.90。从图 6b 可以看出, 样品腐蚀至 246 d 时, ZIRLO 合金的腐蚀增重为 115.5 mg/dm^2 , D 样品和 E 样品的腐蚀增重分别为 126.6 和 108.5 mg/dm^2 。ZIRLO 和 E 样品腐蚀至 128 d 时发生转折, D 样品腐蚀至 100 d 时发生转折, 转折前, D、E 和 ZIRLO 合金的 n 值分别为 0.62、0.56 和 0.36; 转折后, D、E 和 ZIRLO 合金的 n 值分别为 1.32、1.16 和 0.97。在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 去离子水中腐蚀至 250 d 时, 微弧氧化处理对 ZIRLO 合金的耐腐蚀性能有一定的提高; 而在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀至 246 d, 微弧氧化处理的 D 和 E 样品与 ZIRLO 合金的耐腐蚀性能相接近。

3 分析与讨论

微弧氧化过程可分成陶瓷膜的形成、陶瓷层的生长两个阶段, 溶质元素种类影响成膜速率和起弧电压, 并且在陶瓷层生长过程中, 具有吸附等特性的溶质离子在微弧放电过程及陶瓷层生长过程中吸附沉积于陶瓷层表面改变陶瓷层的成分及微观结构, 而这与钎合金的耐腐蚀性能紧密相关。从图 1 可知, XRD 检测发现并无 t-ZrO_2 的存在, 在钎合金腐蚀过程中, 氧化膜中 t-ZrO_2 的存在对钎合金的耐腐蚀性能有利^[17-19]。从图 4 可知, 微弧氧化过程中, 微弧氧化放电产生的热影响区对位于 O/M 界面合金基体一侧的显微组织有影响, 使得靠近热影响区的基体中存在 $\beta\text{-Zr}$, $\beta\text{-Zr}$ 的存在对钎合金耐腐蚀性能不利^[20]。如图 6a 所示, 在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 去离子水中腐蚀至 250 d 时, 微弧氧化处理的 ZIRLO 合金相较于未处理的 ZIRLO 合金, 其耐腐蚀性能得到了有效的提高, 达 20%, 从图 6b 可知, 在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀至 246 d 时, D 样品耐腐蚀性能相较于未处理的 ZIRLO 合金耐腐蚀性能较差; 在 2 种水化学条件下, 无论是转折前还是转折后, D 和 E 样品的 n 值都要比 ZIRLO 合金大, 随着腐蚀时间的延长, 微弧氧化处理的样品较 ZIRLO 合金耐腐蚀性能的提升越来越有限, 在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 0.01 mol/L LiOH 水溶液中, D 和 E 样品耐腐蚀性能与 ZIRLO 合金耐腐蚀性能相近, 甚至 D 样品稍差。

钎合金在腐蚀过程中, O^{2-} 或 OH^- 通过陶瓷层向内部扩散。陶瓷层的存在使得微弧氧化后的 D 和 E 样品在高压釜的腐蚀初期, 能有效防止合金基体与腐蚀介质直接接触, 延缓 O^{2-} 或 OH^- 的扩散, 所以在腐蚀较短的时间内, 微弧氧化生长的内侧致密层对 ZIRLO 合金的耐腐蚀性能有一定的改善作用。当腐蚀时间逐渐延长时, 陶瓷层的存在对钎合金耐腐蚀性能的改善作用越来越小 (图 6)。这是因为在腐蚀过程中, 虽然陶瓷层与基体的界面上不断生长新的一层致密氧化膜, 阻

挡了 O^{2-} 或 OH^- 的扩散, 但是原有微弧氧化制备的陶瓷层演化不断加剧, 逐渐地变得更加疏松, 起不到阻挡 O^{2-} 或 OH^- 的扩散作用。由于微弧氧化制备的陶瓷层疏松多孔并且与高压釜中腐蚀形成的氧化膜之间存在一个界面, 这个界面两侧的氧化膜, 即微弧氧化陶瓷层与高压釜中形成的氧化膜之间, 在氧化过程中存在应变不协调, 在氧化膜的演化过程中更容易产生微孔隙和微裂纹, 显微组织演化加快, 为 O^{2-} 或 OH^- 提供扩散通道, 这就使得腐蚀后期微弧氧化样品的耐腐蚀性能与 ZIRLO 合金的耐腐蚀性能相近, 甚至变差。

另外, Yerokhin 等^[21]认为微弧放电温度在 $900\sim 3000 \text{ K}$ 或 $3000\sim 6000 \text{ K}$, 超高温在冷却过程中会使 ZrO_2 经历多种相变, 并且使得钎合金基体发生 $\alpha\text{-Zr}$ 向 $\beta\text{-Zr}$ 的转变, 促使 ZIRLO 合金在 O/M 界面基体一侧形成了对钎合金耐腐蚀性能不利的 $\beta\text{-Zr}$ (图 4), 并且微弧放电产生的高温区也会影响位于 O/M 界面附近的 $\alpha\text{-Zr}$ 基体的组织, 如 $\alpha\text{-Zr}$ 基体晶粒、第二相长大等, 这些综合因素都限制钎合金耐腐蚀性能的进一步提高。周邦新等^[22]研究指出: Zr 氧化的 P.B 比为 1.56, 因此 Zr 在氧化时体积会发生膨胀, 同时受到金属基体的约束, 这样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, 引起腐蚀加速。任何影响这一显微组织结构演化的因素均会影响到钎合金的耐腐蚀性能。这些影响因素使得 ZIRLO 合金随着腐蚀时间的延长, 陶瓷层对 ZIRLO 合金耐腐蚀性能有利作用越来越小, 甚至有不利的影

4 结 论

1) 采用微弧氧化技术在 ZIRLO 合金表面制备的陶瓷层主要由 m-ZrO_2 组成, 微弧氧化处理使得 ZIRLO 合金 O/M 界面基体一侧存在 $\beta\text{-Zr}$ 。磷酸盐电解液体系制备的陶瓷层内表面较硅酸盐电解液体系制备的陶瓷层更致密。

2) 在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 去离子水中, ZIRLO 合金 2 种微弧氧化样品的耐腐蚀性能接近, 优于 ZIRLO 合金样品的耐腐蚀性能; 在 $360^\circ\text{C}/18.6 \text{ MPa}$ 0.01 mol/L LiOH 水溶液中, D 样品 (磷酸盐体系微弧氧化)、E 样品 (硅酸盐体系微弧氧化) 耐腐蚀性能与 ZIRLO 合金耐腐蚀性能接近。随着腐蚀时间的延长, 微弧氧化对 ZIRLO 合金耐腐蚀性能的提升有限。

参考文献 References

[1] Cheng Y L, Wu F, Matykina E *et al.* *Corrosion Science*[J],

- 2012, 59: 307
- [2] Sandhyarani M, Ashfaq M, Arunnellaiappan T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 286
- [3] An L Y, Ma Y, Liu Y P *et al. Surface and Coatings Technology* [J], 2018, 354: 226
- [4] Hussein R O, Northwood D O, Nie X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 237: 357
- [5] Akatsu T, Kato T, Shinoda T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 223: 47
- [6] Wang L L, Hu X, Nie X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 221: 150
- [7] Xue W B, Zhu Q Z, Jin Q *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 120: 656
- [8] Matykina E, Arrabal R, Skeldon P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(27): 6767
- [9] Chen Y, Nie X, Northwood D O *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(6): 1774
- [10] Cheng Y, Makina E, Arrabal R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(14): 3230
- [11] Cheng Y L, Matykina E, Skeldon P *et al. Electrochimica Acta* [J], 2011, 56(24): 8467
- [12] Hyun G K, Park S Y, Lee M H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1-3): 429
- [13] Cheng Y L, Wu F, Dong J L *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 85: 25
- [14] Cengiz S, Gencer Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 242: 132
- [15] Apelfeld A V, Ashmarin A A, Borisov A M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 328: 513
- [16] Apelfeld A V, Borisov A M, Krit B L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 279
- [17] Yang Zhongbo(杨忠波), Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi(苗志) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 44(5): 1129
- [18] Liu Jianzhang(刘建章). *Structure Nuclear Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19
- [19] Qin W, Nam C, Li H L *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(5): 1695
- [20] Hyun G K, Jeong Y H, Kim T H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 326(2-3): 125
- [21] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2-3): 73
- [22] 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, 26(4): 364

Effect of Micro-Arc Oxidation on Corrosion Resistance of ZIRLO Alloy

Wang Xinghan¹, Zhang Jinlong¹, Chen Dipeng¹, Yao Meiyi¹, Zeng Qifeng², Li Cong², Zhou Bangxin¹

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

(2. Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute Co., Ltd, Shanghai 200233, China)

Abstract: The ZIRLO alloy was subjected to micro-arc oxidation treatment using a phosphate or silicate electrolyte system. XRD, SEM, TEM etc were used to study the phase composition, surface morphology and cross-sectional structure of the ceramic layer. The results show that the ceramic layer prepared in the phosphate electrolyte system and the silicate electrolyte system is mainly composed of m-ZrO₂. The inner surface of the ceramic layer prepared by the phosphate electrolyte system is denser than the ceramic layer prepared by the silicate electrolyte system. A small amount of β -Zr is presented on the side of the substrate near the O/M interface in E sample (micro-arc oxidation in silicate electrolyte system). ZIRLO alloy and D (micro-arc oxidation in phosphorus electrolyte system) and E samples (micro-arc oxidation in silicate electrolyte system) were studied in static autoclave at 360 °C/18.6 MPa deionized water and 360 °C/18.6 MPa 0.01 mol/L LiOH aqueous solution. The corrosion weight gain double logarithmic curve results show that when samples are corroded to 250 d in 360 °C/18.6 MPa deionized water, the corrosion resistance of D and E samples is similar, which is better than that of the ZIRLO alloy sample without micro-arc oxidation; When samples are corroded to 246 d in 360 °C/18.6 MPa 0.01 mol/L LiOH aqueous solution, the corrosion resistance of D and E samples are close to that of ZIRLO alloy samples without micro-arc oxidation treatment or even it has harmful influence on ZIRLO alloy. With the extension of corrosion time, micro-arc oxidation has limited improvement on corrosion resistance of ZIRLO alloy.

Key words: ZIRLO alloy; micro-arc oxidation; morphology; corrosion resistance

Corresponding author: Zhang Jinlong, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56331537, E-mail: jlzhang@shu.edu.cn