

文章编号:1000-582X(2006)03-0058-04

## Zr-4合金的疝状腐蚀性能与显微组织的关系\*

李远睿,余延庆,陈琳

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

**摘要:**为弄清 Zr-4 合金的疝状腐蚀性能与其经不同热处理工艺制度处理之后得到的显微组织间的关系,用 4 种不同的热处理工艺制度对 Zr-4 合金进行了热处理,然后连同原材料一道进行了在 500 °C, 10.3 MPa 的过热蒸气内 8 h 的腐蚀试验.测定了腐蚀增重后,用透射电子显微镜(TEM)分析了它们的显微组织及对应疝状腐蚀情况,用电子衍射标定了该合金的第二相粒子(SPP),找出了显微组织与疝状腐蚀的关系,从而确定出影响 Zr-4 合金耐疝状腐蚀性能根本的原因是基体  $\alpha$ -Zr 中 Fe 和 Cr 等合金元素的过饱和固溶量的差异.

**关键词:**Zr-4 合金;显微组织;疝状腐蚀

**中图分类号:**TC149

**文献标识码:**A

锆合金具有优良的核性能<sup>[1]</sup>,是重要的包壳材料.然而在沸水堆(BWRs)中,锆合金表面会产生氧化膜从而出现不均匀的疝状腐蚀<sup>[2]</sup>.疝状腐蚀一旦发生,将使有效壁厚减薄,影响包壳强度;另外,氧化锆粉末剥落后渐渐地富集在冷却剂中,导致二氧化锆在回路零件上沉积,从而引起回路零件的磨蚀损伤及其它影响<sup>[3]</sup>.

国内外许多学者都研究了热处理后显微组织对 Zr-4 合金的耐疝状腐蚀性能的影响<sup>[4]</sup>.热处理制度可以改变 Zr-4 合金的耐疝状腐蚀性能,主要是因为可以通过热处理使 Zr-4 合金的显微组织改变,即再结晶程度、晶粒大小、第二相粒子 SPP 的数密度及其尺寸改变,造成 Zr-4 合金的耐疝状腐蚀性能改变,但最根本的原因是  $\alpha$ -Zr 基体中 Fe 和 Cr 等合金元素的过饱和固溶含量的差别<sup>[5-6]</sup>.

基于这些研究结果,笔者分析了在 800 °C 左右,改变热处理的加热温度和保温时间及冷却速度,对样品腐蚀增重试验后,找出显微组织与其耐疝状腐蚀性能之间的关系.

### 1 实验方法

#### 1.1 试验材料

试验材料为  $\delta=2$  mm 厚的 Zr-4 合金板材,其化

学成分如表 1 所示(表中化学成分为重量百分数 wt%).

表 1 Zr-4 合金材料的基本化学成分 %

成分	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Zr
含量	1.5	0.2	0.09	<0.005	—	余量

试验用原材料的金相组织如图 1 所示.

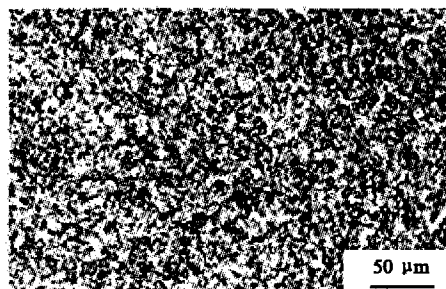


图 1 Zr-4 合金原材料的金相组织

#### 1.2 实验过程

##### 1.2.1 热处理

试样热处理在自制石英管真空炉内进行.用作对 TEM 分析的 Zr-4 合金的热处理.

热处理工艺有:

- 1) 800 °C 下加热保温 30 min 后风冷;
- 2) 以铜皮包试样于 800 °C 下加热保温 30 min 后水冷;

\* 收稿日期:2005-11-16

作者简介:李远睿(1946-),男,重庆人,重庆大学教授,主要从事材料科学与工程方面的研究和教学工作.

3) 840 °C 下加热保温 60 min 再于 800 °C 下加热保温 30 min 后风冷;

4) 840 °C 下加热保温 60 min 再于 800 °C 下加热保温 60 min 后风冷.

在每种热处理工艺下处理了 3 个试样.

1.2.2 高压釜腐蚀试验

将高压釜用去离子水清洗干净,装入去离子中性水.将清理好并称了重的每种样品(含原材料)各 3 件,悬挂于专用架具上入釜,封盖.在 500 °C,10.3 MPa 的过热蒸气内腐蚀,8 h 后取出<sup>[7]</sup>.腐蚀后的试样用去离子水冲洗并吹干后称重,计算出 15 个样品的腐蚀增重,并取每种热处理工艺及原材料各自的 3 个腐蚀试样增重的平均值,得到腐蚀增重情况如表 2 所示.

表 2 不同热处理后的 Zr-4 合金试样腐蚀后的增重 mg/dm<sup>2</sup>

热处理工艺	试样序号			
	1	2	3	平均值
原料	71	78	73	74
800 °C 加热 30 min 风冷	126	141	129	132
800 °C 加热铜包试样保温 30 min 后水冷	67	63	62	64
840 °C 加热 60 min 再 800 °C 保温 30 min 后风冷	48	52	53	51
840 °C 加热 60 min 再 800 °C 保温 60 min 后风冷	64	56	57	59

1.3 TEM 样品的制备

先用水砂纸将样品磨平,再用 HF10% + HNO<sub>3</sub>45% + H<sub>2</sub>O45% 的酸洗液使样品减薄至小于 0.2 mm,然后冲切成 φ3 mm 的圆片,用双喷电解抛光技术制备 TEM 试样.当样品中心出现微孔,则样品抛好.取出的样品迅速放到无水乙醇中清洗后.置于 JEM-200CX 型透射电子显微镜内进行观察和分析.

2 TEM 分析

2.1 TEM 组织

下面是 Zr-4 合金样品作 TEM 分析得到的组织照片.

图 2 是未在高压釜内腐蚀的 Zr-4 合金原材料的 TEM 照片.从图 2(a)中可以明显看到原材料中存在夹杂物,其立体感很强,且具有图 2(b)状形貌,系凝固过程的典型形貌,夹杂物区域内有 4 条裂纹.再结晶已完成,且晶粒开始长大,但夹杂物阻止了晶界的迁移.反映出晶粒大小不均,SPP 分布细小均匀,尺寸经测定为 0.2~0.4 μm,并且主要存在于晶粒内部,部分存在于晶界.

图 3 是未热处理的原材料直接入釜腐蚀后的

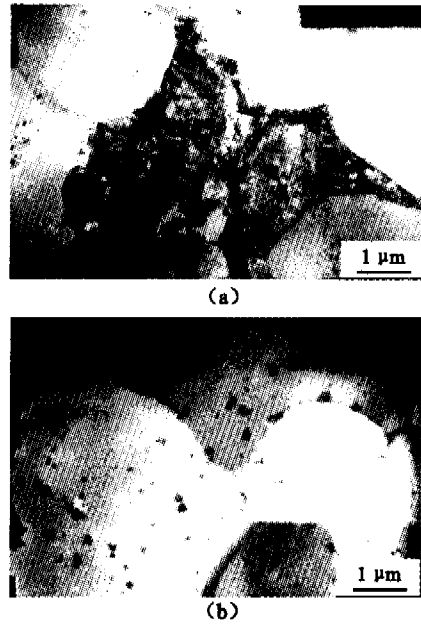


图 2 Zr-4 合金原材料的 TEM 照片

TEM 照片.未热处理的样品直接在高压釜内腐蚀后可看到晶粒相对于原材料的晶粒大些,这是由于高压釜内的温度和时间条件使晶粒长大的结果.另外,此图反映出 SPP 分布于晶内和境界,尺寸为 0.3~0.5 μm.表现出未热处理的原材料直接进行腐蚀试验,其抗疝状腐蚀性能较好,但抗均匀腐蚀能力较差,SPP 存在团聚现象.

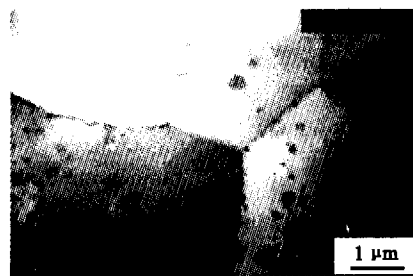


图 3 Zr-4 合金原材料直接腐蚀的 TEM 照片

图 4 是 Zr-4 合金经 800 °C 保温 60 min 后用铜皮包裹水淬的热处理试样经高压釜腐蚀取出后的 TEM 照片.照片(a)所示是完全再结晶的晶粒形貌,因加热温度未超过板材轧后的软化退火温度的上限.不同区域出现晶粒大小不均匀,是再结晶晶粒不均匀长大所致;照片(b)显示出在晶界边界存在的 SPP,照片(c)则反映出 SPP 较少但较大,尺寸约为 0.3~0.5 μm,抗疝状腐蚀性能较好.

图 5 中的(a)和(b)是 Zr-4 合金经 840 °C 保温 60 min 风冷后再经 800 °C 分别保温 30 min 和 60 min,高压釜中腐蚀 8 h 后样品的 TEM 组织.此种样品的抗疝状腐蚀性能总的说来较好.Zr-4 合金先经 α + β 处理,再经 α 处理后样品的 SPP 较少也较小,但保温 60 min 再于 α 相区保温 30 min 样品的 SPP 尺寸为 0.1~0.3 μm;而再于 α 相区保温 60 min 的 SPP 尺寸

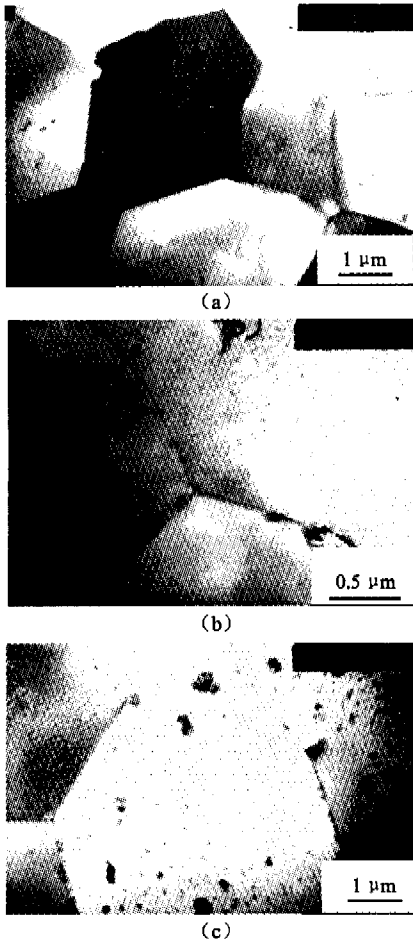


图4 800 °C, 60 min 铜皮包裹水淬后的 TEM 照片

要大一些 ( $>0.3 \mu\text{m}$ ). 这是由于后者热处理保温的时间更长, 更利于第二相粒子的析出和长大且合金元素从  $\alpha$ -Zr 基体中析出得更多, 使  $\alpha$ -Zr 基体中合金元素的含量减少, 令其耐疔状腐蚀性能有所减弱所致<sup>[8]</sup>.

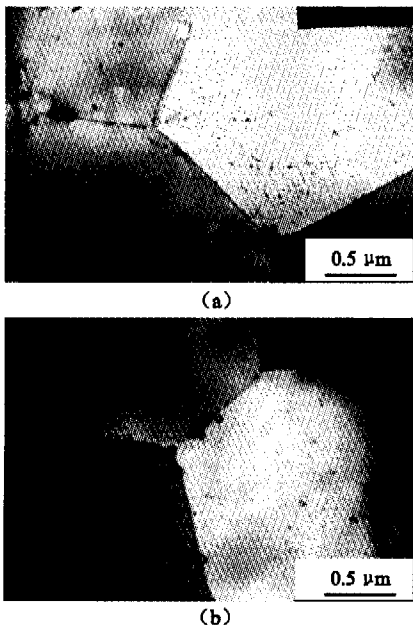


图5 先  $\alpha + \beta$  相再  $\alpha$  相区热处理后 Zr-4 合金的 TEM 照片

图6是Zr-4合金800 °C保温30 min风冷样品经高压釜腐蚀后的TEM照片. SPP数量密度较多且粒度较大, 其尺寸为 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , 故耐疔状腐蚀性能较差.

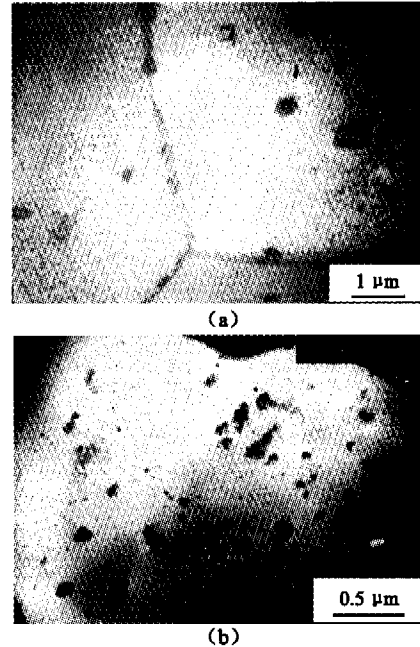


图6 800 °C, 30 min 风冷后样品的 TEM 照片

从图5和图6均能看到第二相粒子的析出特征及其析出模式, 即第二相粒子既可以从晶内析出又可以从晶界析出. 显然, 该现象与Zr-4合金的耐疔状腐蚀性能有关.

TEM照片主要反映了晶粒的大小、再结晶程度和SPP的数密度、尺寸的大小. 从TEM观察和分析看, 对于耐疔状腐蚀性能好的Zr-4合金, SPP数量密度少且尺寸小, 说明 $\alpha$ -Zr中合金元素室温下过饱和度大; 而对于耐疔状腐蚀性能差的Zr-4合金, SPP数量密度多且尺寸较大.

### 2.2 第二相粒子

图7是第二相粒子的电子衍射斑点及其标定结果. Zr-4合金中的SPP粒子是金属间的化合物Leves相 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ , 属立方点阵结构, 这可以从Zr-4合金成分Fe和Cr的比值得知<sup>[9]</sup>. 另外, 组织中还存在微量夹杂物.

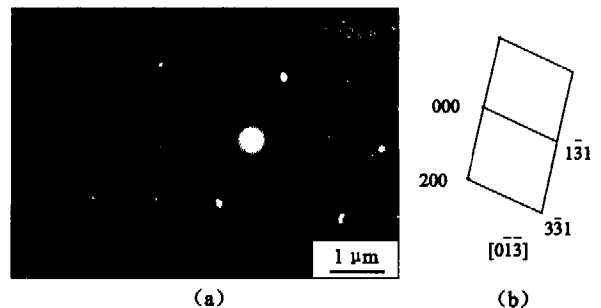


图7 第二相粒子的衍射花样(a)及其标定(b)

### 3 结果分析

TEM 分析结果反映出  $\alpha$ -Zr 合金的显微组织与高压釜腐蚀增重情况相吻合。

Zr-4 合金热处理后,其组织发生了变化。主要表现为晶粒大小、第二相粒子 SPP 数密度、尺寸大小和分布等方面。对比热处理后合金的显微组织和抗疔状腐蚀性能间的关系比较发现,Zr-4 合金中 SPP 数密度越少,粒度越小则合金的抗疔状腐蚀能力越强,分析原因是因为 Zr-4 合金中主要的合金元素是 Sn、Fe、Cr 等在  $\alpha$ -Zr 基体中有一定的溶解度,但溶解度小<sup>[10]</sup>,这些合金元素析出后以第二相粒子的形式存在。若它们的数密度少,粒度小,则表明合金元素在  $\alpha$ -Zr 基体中固溶度高,则其耐疔状腐蚀性能越高<sup>[3]</sup>。

### 4 结论

Zr-4 合金中 SPP 数密度越少,粒度越小则合金的抗疔状腐蚀能力越强,它表明影响 Zr-4 合金耐疔状腐蚀性能最根本的因素是热处理时,使  $\alpha$ -Zr 基体中合金元素的过饱和度及固溶含量的差别, $\alpha$ -Zr 基体中合金元素含量越高,即第二相粒子经热处理后量越少越小,则合金的耐疔状腐蚀性能越好。

#### 参考文献:

- [1] 李佩志. 我国锆合金的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程,1993,22(4):17-19.
- [2] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京:原子能出版社,2000. 112-115.
- [3] 陈琳. 热处理对 Zr-4 合金包壳材料疔状腐蚀性能影响的研究[D]. 重庆:重庆大学材料科学与工程学院,2004. 26-27.
- [4] CHENG B, ADAMSON R B. Mechanistic Studies of Zircaloy Nodular Corrosion, Zirconium in the Nuclear Industry[A]. Seventh International Symposium[C]. Philadelphia: ASTM-STP,1987.387-416.
- [5] 周邦新,赵文金. 改善锆-4合金耐腐蚀性能的研究[J]. 核科学与工程,1995,15(3):242-249.
- [6] OGATA K. A Systematic Survey of the Factors Aggecting Zircaloy Nodular Corrosion[J]. ASTM-STP,1989,23:291.
- [7] JECNY Y H, RHEERN K S, CHUNG H M. Characteristic of Autolave and In-Reactor Nodulour Corrosion of Zircaloy[J]. ASYT-STP,1991,32:683-717.
- [8] WEIDINGER H G, GARZAROLLI F, EUCKEN C M, et al. Effect of Chemisty on Slevated Temperature Nodular Corrsion, Zirconium in the Nuclear Industry[A]. Seventh International Symposium [C]. Philadelphia: ASTM-STP, 1987.364-386.
- [9] GARZARDLI F, STEHLE H, STEINKERG E, et al. Progress in the Knowledge of Nodulour Corrosion, Zirconium in the Nuclear Industry[A]. Seventh International Symposium[C]. Philadelphia: ASYT-STP, 1987. 417-430.
- [10] GRAHAM R A, TOSDALE J P, FINDEN P T. Influence of Chemical Composition and Manufacturing Variable on Autoclave Corrosion of the Zircaloy[A]. Zirconium in the Nuclear Industry:8th International Symposium[C]. Philadelphia: ASTM-STP, 1989.334-345.

## Relationship Between Microstructure and Nodular Corrosion of Zr-4 Alloy

LI Yuan-rui, YU Yan-qing, CHEN Lin

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** To make clear nodular corrosion of Zr-4 alloy and the relationship of the microstructure through different heat treatment, Zr-4 alloy is heat-treated by 4 kinds of heat treatment technology, then eroded for 8 with raw materials together in 500 °C, 10.3 MPa steam-gas. Weight added of corrosion is mensurated. After analyse with TEM after different heat treatment microstructure of Zr-4 and corresponding nodular corrosion of alloy, and SPP of this alloy have been demarcated with electron diffraction. Relationship between microstructure and nodular corrosion and basic reason of influencing nodular corrosion is the difference of Fe and Cr oversaturation in  $\alpha$ -Zr alloy.

**Key words:** Zr-4 alloy; microstructure; nodular corrosion

(编辑 李胜春)