

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.04.004

中子辐照对锆合金显微组织的影响研究进展

吴璐^{a,b}, 邱绍宇^b, 伍晓勇^{a,b}, 张伟^a, 温榜^{a,b}, 王斐^a,
李国云^a, 江林志^a, 冯明全^a

(中国核动力研究设计院 a.第一研究所; b.核燃料及材料国家重点实验室, 成都 610041)

摘要:作为反应堆的第一道安全屏障, 锆合金包壳材料的显微组织一直是国内外的研究热点。针对目前国内外在中子辐照对锆合金显微组织的影响研究领域现状进行了综述, 总结了现有研究的不足并提出了对未来研究方向的建议: 采用微观分析手段, 针对不同中子注量下锆合金包壳的第二相、氢化物和氧化膜展开研究, 获得其在实际使用工况下的演变规律, 为我国锆合金包壳材料的优化改进提供支撑。

关键词: 中子辐照; 锆合金; 显微组织; 第二相; 氢化物

中图分类号: TL341

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2017)04-024-11

Research progress about the effect of neutron irradiation on the microstructure of zirconium alloys

WU Lu^{a,b}, QIU Shaoyu^b, WU Xiaoyong^{a,b}, ZHANG Wei^a, WEN Bang^{a,b},
WANG Fei^a, LI Guoyun^a, JIANG Linzhi^a, FENG Mingquan^a

(a. The First Institute; b. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Material, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, P.R.China)

Abstract: As the first safety shield of the nuclear reactor, the microstructure of zirconium alloys is one of the most popular research focuses in the world, especially for secondary phases, hydrides and oxidation film. In this paper, the research progress about the effect of neutron irradiation on secondary phases and hydrides in zirconium alloys was summarized. In addition, the shortages in present research were found and some suggestions were given, such as obtain the evolvement rules under actual employ conditions by using microstructure analysis methods to investigate the secondary phases, hydrides and oxidation film in zirconium alloy under different neutron fluence. Furthermore, theoretic supports for optimizing and improving on zirconium cladding materials in China would be given by this research.

Keywords: neutron irradiation; zirconium alloy; microstructure; secondary phase; hydride

收稿日期: 2016-08-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB07001); 国家自然科学基金资助项目(51601185); 中国博士后科学基金资助项目(2015M582575); 四川省国际科技合作与交流计划资助项目(2016HH0014)。

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFB07001), National Natural Science Foundation of China (51601185), the China Postdoctoral Science Foundation (2015M582575) and the Sichuan Province International Science and Technology Cooperation and Exchanges Research Program (2016HH0014).

作者简介: 吴璐(1985-), 男, 博士, 主要从事核燃料及材料的辐照效应研究, (E-mail) wulu@cqu.edu.cn.

燃料元件由燃料芯体和包壳材料组成,在水冷核反应堆堆芯中工作时,燃料元件处于高能中子轰击(中子辐照)和高温、高压冷却水冲刷等极端苛刻的工况环境之中。包壳材料的主要作用是装载燃料芯体、防止裂变产物逸出和保持燃料元件结构完整性等,是反应堆运行时的第一道安全屏障,因此,是决定反应堆运行安全的关键材料之一。金属锆的热中子吸收截面小,添加合金元素后制成的锆合金具有较好的力学性能以及耐高温水腐蚀性能,因而半个世纪来一直用作水冷反应堆中燃料元件的包壳材料,并且最近美国橡树岭国家实验室提出了制备涂层 UO_2 颗粒弥散在 Zr 合金基体中的棒形水冷堆元件的设想^[1]。中国重点关注的锆合金包壳材料主要包括传统的 Zr-Sn-Fe-Cr 合金(Zr-2 和 Zr-4 合金)以及后期开发的 Zr-Sn-Nb-Fe 系含铌新锆合金(N18 和 N36 合金)^[2],其中 Zr-2 和 Zr-4 合金已具有长期的运行经验,被认为是最成熟的锆合金^[3-5]。

表1 典型锆合金的化学成分(质量分数,%)^[6-7]Table 1 The chemical compositions of several typical zirconium alloys(wt. %)^[6-7]

合金	Sn	Fe	Cr	Ni	O	C	Nb
Zr-2	1.2~1.7	0.07~0.20	0.05~0.15	0.03~0.08	0.08~0.15	0.001 5~0.003	—
Zr-4	1.2~1.7	0.18~0.24	0.07~0.13	0.007	0.08~0.15	0.001 5~0.003	—
低锡 Zr-4	1.2~1.5	0.18~0.24	0.07~0.13	—	0.09~0.16	0.011~0.014	$\leq 5.0 \times 10^{-5}$
E635	1.2~1.3	0.34~0.40	—	—	0.05~0.07	0.005~0.01	0.95~1.05
ZIRLO	0.8~1.2	0.09~0.13	$(79\sim 83) \times 10^{-6}$	—	0.09~0.12	0.006~0.008	0.8~1.2
M5	—	—	—	—	0.09~0.15	—	0.8~1.2
N18	1.0	0.3	0.05	—	—	—	0.3
N36	1.0	0.3	—	—	—	—	1.0

早期的研究表明^[6],使用过程中导致锆合金包壳材料失效的主要形式包括水侧腐蚀、吸氢、蠕变、疲劳等,中子辐照会加速这些失效形式的发展过程^[8]。后来,堆外的模拟研究和堆内的运行经验均证实,锆合金的耐腐蚀性能、晶粒长大行为、力学性能等均与其显微组织(包括第二相、氢化物、织构及位错等)紧密相关^[9]。由于中子辐照会在锆合金基体中引入大量缺陷,引起位错增殖,将导致锆合金出现强度和硬度升高、塑性下降的类加工硬化效应;且由于锆合金基体中位错密度在一定注量($0.5 \times 10^{24} \sim 1.0 \times 10^{24} \text{ n/cm}^2$)下达到饱和,因此,锆合金辐照强化和脆化效应均存在极限^[10-11]。但位错密度的增加并不会对锆合金的蠕变速率造成影响,而是由织构来控制^[12]。此外,虽然无论对未辐照还是辐照后的锆合金中第二相如何影响其腐蚀和吸氢行为暂时没有得到一致的认识^[13],但是普遍认为第二相对锆合金的腐蚀和吸氢行为影响巨大^[14]。

在反应堆运行时,水侧锆合金包壳材料与高温高压水反应生成氧化锆和氢($\text{Zr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2[\text{H}]$),部分氢被锆合金基体吸收。由于氢在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的固溶度很低(室温时 $< 1 \mu\text{g/g}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $200 \mu\text{g/g}$),除少量固溶外,其余的氢将以氢化锆的形式析出。研究表明,氢化锆的析出将显著降低包壳的延性,尤其是径向取向的氢化物会明显降低周向延展性。此外,合金中的氢还会沿应力梯度和温度梯度向张应力大的方向和温度低的方向扩散,导致局部氢浓度增高,引起氢致延迟开裂现象。因而腐蚀和吸氢是锆合金应用中的两个重要问题,其中氢化物的数量、形态及分布直接影响到锆合金的使用性能。虽然前期大量的研究结果表明,氢化物的形成及存在状态与锆合金中的织构紧密相关;但是根据最近的研究结果^[15],认为氢化物可能会优先在 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 等第二相粒子附近形成。

处于反应堆中的锆合金包壳材料将受到高注量快中子辐照,快中子能量较高($E > 1 \text{ MeV}$),可能导致组织中第二相的非晶化和溶解,并伴随着显微结构和化学成分的改变,从而影响锆合金的腐蚀和吸氢行为^[16]。导致第二相非晶化和溶解的机制尚存在争议,一种观点认为快中子在锆合金中联级碰撞产生热峰,高温使得几纳米到几百纳米区域内局部形成液相区并快速凝固形成非晶,而相界面处合金化程度较高更容易非晶化,局部非晶化的积累造成了第二相的非晶化和溶解;另一种观点则认为非晶化是由晶格原子的无序积累产生的^[17]。

随着近年来反应堆的性能优化、延寿和运行安全性等挑战性难题以及新堆自主创新设计等重大任务需求的增加,对锆合金包壳材料在高温高压、高通量快中子和水/气腐蚀等严酷工况下的使用性能提出了更高的要求。因此,首先必须清楚锆合金在高注量快中子辐照条件下的失效行为及机制。鉴于锆合金的使用性能与其显微组织紧密相关,因此,针对中子辐照对锆合金显微组织,尤其是第二相和氢化物的影响研究是目前国内外的研究热点。对其目前的研究现状进行了综述,并在此基础上总结了现有研究的不足并提出了对未来研究方向的建议。

1 未辐照锆合金的显微组织研究现状

对于未经中子辐照的锆合金包壳材料的显微组织,国内外均开展过较多研究,针对对象主要是第二相、氢化物和氧化膜^[14,18-19]。国外开展相关研究的主要是法国和美国,国内主要是上海大学、重庆大学以及中国核动力研究设计院等锆合金研究团队。

第二相研究方面,早在 20 世纪 60 年代,研究者们就开始了 Zr-2 和 Zr-4 合金中的第二相研究。迄今为止,较为一致的结论是 Zr-2 中主要包含 Zr-Fe-Cr Laves 相($Zr(Fe, Cr)_2$ 相)和 Zr-Fe-Ni Zintl 相($Zr_2(Fe, Ni)$ 相)两类析出相,而 Zr-4 中仅存在 $Zr(Fe, Cr)_2$ 相^[9]。Sande 等^[20]最早对 Zr-4 合金中的 Zr-Fe-Cr 第二相展开研究,他们标定这类第二相粒子为 HCP- $ZrCr_2$ 结构($a=0.5079\text{ nm}$ 和 $c=0.8279\text{ nm}$)。此外,他们根据能谱分析结果,认为试样中 Zr-Fe-Cr 粒子的成分为 $Zr_xFe_3Cr_2$ (受基体的影响, x 值不能确定),说明 Fe 以摩尔比为 2.5:1 的方式置换 Cr 并没有改变 $ZrCr_2$ 的晶体结构。后来, Versaci 等^[21]在进一步研究 Zr-4 合金的显微组织时,发现了一种具有明暗相间条带多晶型结构的第二相粒子。该粒子的主斑点被标定为 HCP- $ZrCr_2$ 结构,而一些较弱的斑点则可标定为 FCC 结构($a=0.72\text{ nm}$),两者间的取向关系为 $[110]_{\text{FCC}} // [1210]_{\text{HCP}}$ 。他们认为这种粒子刚开始时以 HCP 结构形核长大,但是在长大过程中随着固液界面的推进,界面处的成分起伏导致局部形成 FCC 结构。

氧化膜研究方面,除了显微组织和缺陷对锆合金氧化速率的影响以外,基体中第二相的作用也不容忽视。研究表明^[22],第二相(如 $\beta\text{-Nb}$, $Zr(Fe, Cr)_2$ 等)的氧化速率明显低于锆基体,会继续存在于氧化膜中,并且其化学成分会随着氧化过程的推进而发生变化。而李中奎等^[23]在研究两种 Zr-Sn-Nb 系锆合金的氧化膜结构时进一步发现,不同热处理工艺对氧化膜结构的影响在于是否有第二相易于嵌入 ZrO_2 中,嵌入的第二相促进氧化膜从其他结构到单斜结构的转变,残留于原金属晶界处的第二相促使晶界开裂,从而影响合金的耐腐蚀性能。

锆合金表面除了会出现均匀腐蚀外,还可能出现局部腐蚀,即疖状腐蚀^[24]。由于冷却剂中含氧量相对较高,疖状腐蚀多出现于沸水堆中,但是在压水堆中也无法完全避免^[25]。堆外的高压釜的试验表明,疖状腐蚀一般在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上过程中产生。疖状腐蚀可导致包壳管局部管壁减薄、过早破损,因此,成为影响燃料元件寿命的关键因素。自 20 世纪 70 年代起,研究者们就尝试探寻疖状腐蚀的形成机理并寻找控制方法^[26]。较为合理的疖状腐蚀模型包括日本的 Kuwae 模型以及我国周邦新院士提出的形核长大模型^[24]等,比较一致的结论是疖状腐蚀的形成将受到合金元素、第二相、织构以及辐照等影响^[27],但每种因素如何影响疖状腐蚀的形成以及疖状腐蚀发生的机制尚存在争议。

氢化物研究方面,氢化锆的析出将降低包壳的延性,尤其是径向取向的氢化物会明显降低周向延展性。为此,在过去三四十年里对许多锆合金中的氢行为开展了大量的研究工作。以前的工作主要是利用金相学迹线法、X 射线衍射(XRD)以及透射电子显微镜(TEM)等确定氢化锆的晶体学取向。随着自动化电子背散射衍射(electron backscatter diffraction, EBSD)系统的发展,其与场发射 SEM(FE-SEM)结合可以分析多晶材料的晶格取向,近年来开始应用于堆外实验中氢化物取向的鉴别^[28]。

Krishna 等人^[29]采用 EBSD 技术分析了 Zr-2.5Nb 合金中晶界/相界对氢化物形成的影响,结果表明大部分氢化物首先会在 α/β 晶界上形成,只有少量的氢化物会在 α/α 晶界上形成(图 1),且 $\alpha\text{-Zr}$ (HCP) 和 $\beta\text{-Zr}$ (bcc)^[30]均与 $\delta\text{-ZrH}_{1.5}$ (fcc) 存在一定的位向关系: $(0001)_\alpha // (111)_\delta$, $[2\bar{1}10]_\alpha // [110]_\delta$; $(011)_\beta // (111)_\delta$, $[100]_\beta // [110]_\delta$ 。Kumar 等人^[31]也采用 EBSD 分析了 Zr-4 合金板电解方法引入的氢化物与基体间的位向

关系,研究结果与 Krishna 等人的结果类似,发现晶界氢化物的数量较多,且氢化物与基体间存在强烈的位向关系。

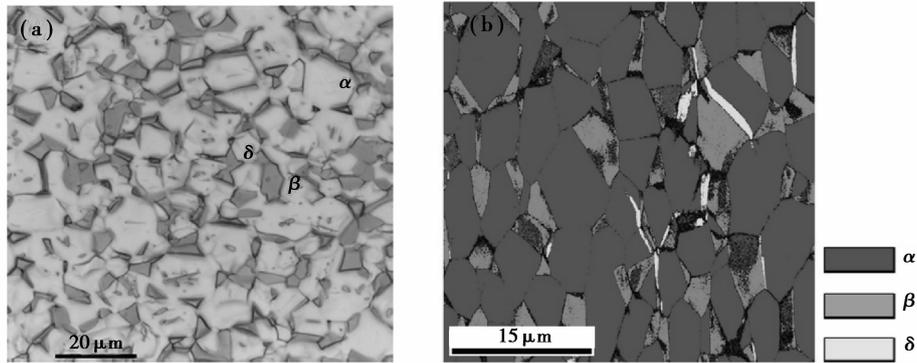


图 1 Zr-2.5Nb 合金中氢含量为 300ppm 试样的 (a)光学和 (b)EBSD 照片^[29]

Fig.1 The (a) optical and (b) EBSD images of Zr-2.5Nb alloy with 300 ppm hydrogen containing^[29]

此外,Kumar 等^[31]的研究结果还表明,不论是晶内氢化物还是晶界氢化物,与基体间均存在(0001) α -Zr// (111) δ -ZrH_{1.5}的取向关系(见图 2);而在晶界两边、晶界上以及靠近晶界 3 种状态的氢化物与基体间的位向关系同样如此。他们也确认了氢浓度不会对氢化物与基体间的取向造成影响,无论氢浓度高低,氢化物会优先在基面靠近晶界的基体晶粒中析出。

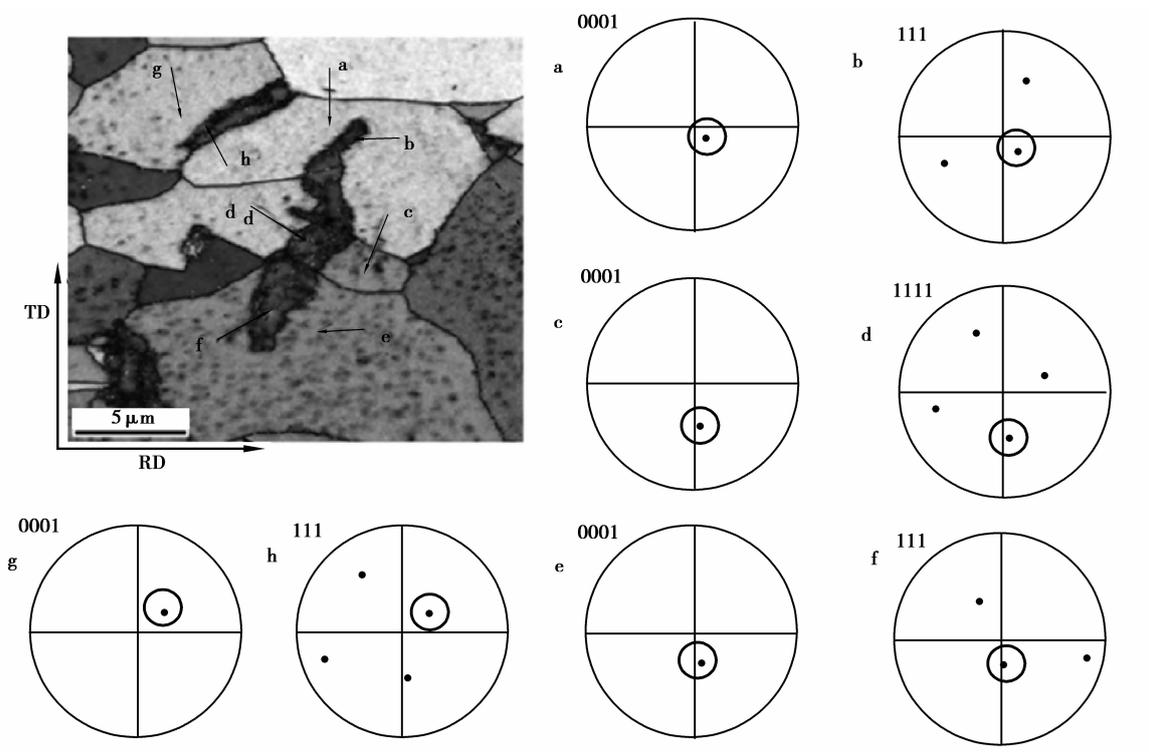


图 2 晶界和晶内的 Zr-4 合金中氢化物沉淀相与基体间的位向关系^[31]

Fig.2 Zirconium hydrides precipitated in Zr-4 alloy within grains and at grain boundaries^[31]

国内刘彦章等^[32]也用电子背散射衍射(EBSD)方法研究了再结晶 Zr-Sn-Nb 合金中氢化锆的析出行为。结果表明,晶内或晶间析出的氢化物的最常见的晶体学惯习面是相同的,即(0001) α // (111) δ ,而(10 $\bar{1}$ 7) α // (111) δ 。这种取向关系只在晶间析出的径向氢化物中可以找到。当加载拉伸应力后,晶内氢化物倾向于在具有切向基极织构的晶粒内择优析出,而晶间氢化物倾向于在与拉伸轴垂直的晶面上择优析出。

综上所述,国内外对于未经中子辐照的锆合金材料中第二相、氢化物及氧化膜等关键显微组织研究结果较为丰富,且已经取得了较为一致的研究结论。

2 带电粒子模拟辐照锆合金后的显微组织研究现状

由于中子辐照实验成本高、周期长、风险大,且辐照后材料带有较强放射性、不利于制备试样和微观表征,因此,采用带电粒子(如电子、质子或重离子等^[33-34])模拟中子辐照条件开展锆合金显微组织的研究早已成为国内外锆合金辐照效应研究的一种趋势,国内在此领域的研究报道相对较多。

封向东等^[35]的研究结果表明,由于生成的点缺陷尺寸较小,即使提升质子能量(18MeV),在较低注量条件下($1.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$)Zr-Sn-Nb 合金的显微组织也不会发生明显变化。而祖小涛等^[36]采用密西根大学离子束表面改性和分析实验室的大束流加速器研究了 Zr-4 合金的质子辐照效应,他们发现当原子离位损伤率约为 $1 \times 10^{-5} \text{ dpa/s}$,在 350°C 、2 MeV 质子辐照损伤分别达到 2、5、7 dpa 时,辐照后位错环的密度分别为 7×10^{21} 、 8×10^{21} 、 $15 \times 10^{21} / \text{m}^3$,尺寸分别为 7、11、11 nm,表明位错环的密度和尺寸随质子辐照注量有增加的趋势(见图 3)。然而观察 Zr-4 合金中第二相辐照前后的变化后发现,经 350°C 、2 MeV 的质子辐照不会使 Zr-4 合金中的 HCP-Zr(Cr,Fe)₂ 和 FCC-ZrFe₂ 沉淀相发生非晶化转变。但是,采用 0.6 MeV 的 Ne 离子在 350°C 条件下辐照,随着注量的升高,HCP-Zr(Fe,Cr)₂ 相逐渐由层错条纹开始消失而趋向于化学无序,且最终非晶化^[17]。此外,彭剑超等^[22]采用透射电子显微镜拉伸试样台原位研究了电子束辐照以及第二相对 Zr-4 合金中氢化物析出和长大的影响,结果表明,在较强的会聚电子束辐照下,Zr-4 合金中的氢化物会分解,并在原先氢化物周围重新析出 10~20 nm 大小的颗粒状氢化物;且若附近存在 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相粒子,新的氢化物会优先围绕第二相粒子析出。

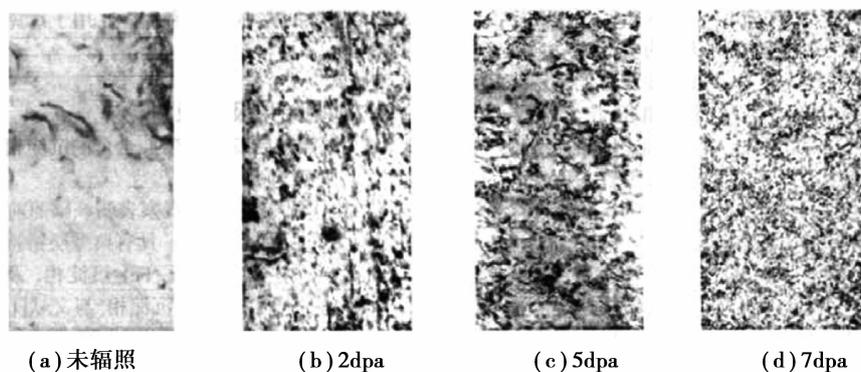


图 3 不同辐照条件下 Zr-4 合金样品的位错环明场像^[36]

Fig.3 The BF images of dislocation loops in Zr-4 alloys under different irradiation conditions^[36]

Romain 等^[37]采用 1.3 MeV 的 He⁺ 离子在粒子加速器上模拟中子辐照条件,辐照经过预氧化 Zr-4 合金至 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$,并通过拉曼光谱和二次离子质谱测定认为辐照显著改变了氧化膜,导致其辐照缺陷密度急剧增加。此外,在模拟压水堆条件下,还将引起氧的扩散通量至少 10 天内是未辐照 Zr-4 合金的 3 倍。

不难看出,经带电粒子模拟辐照后,锆合金材料中将出现位错增殖、氢化物的溶解和再析出等辐照效应,腐蚀速率也将急剧增加,而且在一定的辐照条件下还可能对第二相粒子造成影响。

3 中子辐照后锆合金的显微组织研究现状

锆合金在实际使用工况条件下将受到高注量快中子辐照,必然带来基体的辐照损伤,因此,也将影响锆合金材料的腐蚀和吸氢行为。国内目前还没有辐照后锆合金材料显微组织研究方面的相关报道;而国外已开展过部分辐照后锆合金的显微组织研究,早期研究结果表明^[38],辐照可使锆合金的腐蚀速率比未受辐照时提高 2~4 倍。而根据最新的研究结果,Walter 等^[39]比较支持游泳池式研究堆内腐蚀速率要在堆外实验

结果的基础上增加 2~3 的辐照增强因子(irradiation enhancement factor, IEF)。在高中子通量的工况条件下,腐蚀速率甚至可能增加 10 倍以上,但是其影响机理目前还不是十分清楚。有观点认为^[40],中子辐照对锆合金微观结构的影响主要表现在两个方面,即缺陷的形成^[41]和第二相的溶解,而它们会直接或间接对氢化物的析出以及氧化膜的显微组织造成巨大影响。

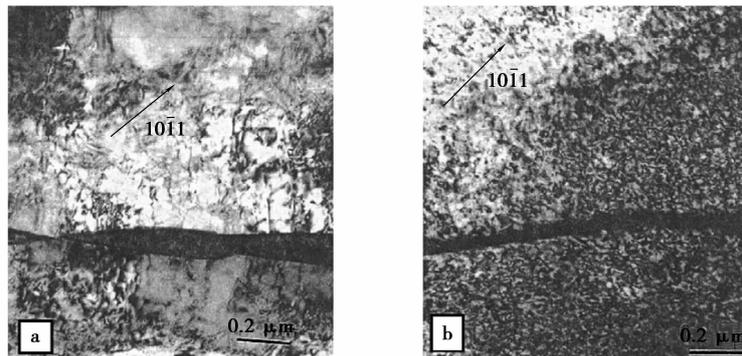


图4 Zr-2.5Nb合金包壳材料中a型位错的TEM照片^[41]

Fig.4 TEM images of a-type dislocation in Zr-2.5Nb alloys^[41]

中子辐照导致锆合金中第二相最重要的变化是非晶化。1985年 Gilbert 等^[42]用选区电子衍射的方法发现 300 ℃下,Zr-4合金中的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 经中子辐照发生了非晶转化,同时还伴随着 Fe,Cr 原子在非晶区域中的贫化现象。中子辐照导致锆合金中第二相的合金元素向基体中扩散的现象也随后被证实^[43],表明中子辐照促使锆合金基体组织中的第二相发生溶解。结合堆外实验结果分析,第二相的变化,将直接影响锆合金中氢化物的形核和长大、影响氧化膜中的应力状态和应力分布,从而改变其显微组织,进而影响锆合金的耐腐蚀性能。1991年,Motta 等^[44]对比分析了3种辐照条件(电子、Ar离子和中子)对 Zr-2和 Zr-4中 $Zr_2(Fe,Ni)$ 相和 $Zr(Fe,Cr)_2$ 相非晶化的影响,认为可能由于辐照过程中损伤沉积和退火机制的差异,导致不同辐照条件或不同第二相粒子的非晶化临界温度不同,且展现出不同的非晶化形态。

中子辐照还可能导致锆合金材料中析出新的第二相粒子。Goll 等^[45]发现 Zr-2合金在沸水堆工况下,当中子注量达到 $1.0 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)和 2 400 满功率天(EFPD)时,第二相开始出现明显的溶解特征,且出现一些新的 Zr_3Fe 析出相。Doriot 等^[46]在研究高中子注量条件下 M5合金的显微组织稳定性的过程中发现,高注量中子辐照会导致辐照诱发针状析出相大量析出,从而降低了基体中 Nb 元素的浓度;原本的 $\beta\text{-Nb}$ 粒子中的 Nb 元素浓度同样略有降低,且尺寸略有增加;此外,同样观察到了 $Zr(Fe,X)_2$ 第二相粒子的溶解现象。

中子辐照还会导致锆合金中原有第二相粒子溶解或消失。2004年,Takagawa 等^[47]通过研究高中子注量($15 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$, $E > 1 \text{ MeV}$)下 Zr-2系列合金的显微组织发现,中子辐照不仅会导致其中的 Zr-Fe-Cr 第二相消失,而且还观察到了一些灯芯绒条纹状团簇存在,这也被认为是第二相消失的证据和痕迹。

针对辐照后 Zr-4合金显微组织研究较为全面的是 2002年 Bajaj 等^[48]的报道,他们系统研究了中子辐照的条件(中子注量 $1.5 \times 10^{21} \sim 5.0 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ 、辐照温度 270~330 ℃和中子注量率 $0.4 \times 10^{14} \sim 1.5 \times 10^{14} \text{ n/(cm}^2 \cdot \text{s)}$)对再结晶 α 相退火后的 Zr-4合金轧制板显微组织的影响,获得了很多有意义的研究成果:①未辐照试样的显微组织由含有较低密度位错的等轴晶组成,所有可检测到的 Fe 和 Cr 元素均和 Zr 基体以第二相的形式析出(固溶的除外),这些第二相为 HCP 结构,平均尺寸为 $0.24 \mu\text{m}$,Fe/Cr 比范围为 1.1~2.4;②中子辐照首先影响第二相的晶体结构(非晶化)和化学成分(Fe 和 Cr 原子扩散到周围基体中);③当温度恒定时,第二相的非晶化区域随中子注量的增加而扩大,且非晶化速率与中子注量成正比、与辐照温度成反比;④第二相的非晶化程度随中子注量率的增加而增加;⑤与热处理的影响类似,在给定中子注量的条件下第二相的非晶化程度随辐照温度的增加而减弱;⑥在非晶化的初始阶段存在一个随着辐照温度的降低而缩短的孕育期;⑦实验获得的第二相非晶化速率比文献中采用模型预测的结果更快;⑧由于 Fe 的扩散速率大于 Cr 的扩散速率,辐照后试样的第二相非晶化区域的 Fe 与 Cr 比值较剩余具有完整晶体结构区域

要低,且其随着中子注量的增加而进一步降低;⑨没有在辐照后试样的晶界上观察到 Fe、Cr 和 Sn 元素的偏析,也没有在基体和晶界上观察到新的第二相存在。虽然他们的研究结果相对较为系统和全面,但针对的研究对象是实验用锆合金轧制板材,而不是实际使用的挤压管材;辐照方式为装置辐照考验,隔绝了水环境且不与芯块接触;在更高的中子注量率和中子注量条件下的第二相行为不明。最重要的是,中子辐照导致 Zr-4 合金中第二相显微组织演化的根本原因不明,还有待深入探索。

氢化物实际上也是锆合金中一种特殊的第二相,与其他第二相的类型、形态、分布及数量等密切相关。受到氢元素无法被能谱仪(EDS)检测到等技术上的限制,目前辐照后氢化物的研究报道较少。前期,本课题组采用光学显微镜(OM)研究了辐照后 Zr-4 合金的氧化膜厚度及分布和氢化物的形貌、分布和取向因子,取得了一定的成果。图 5 为辐照后以及去除氧化膜并进行高压釜实验的辐照后 Zr-4 合金中氢化物分布,从图中可以看出,辐照后 Zr-4 合金中氢化物主要呈周向分布,水侧氢化物细小均匀,靠近内壁处氢化物呈长条状(图 5(a))。而将辐照后的 Zr-4 合金去除表面氧化膜后放入 360 °C、18.6 MPa 的纯水环境中进行高压釜腐蚀吸氢实验后,合金中氢化物数量及分布发生了显著变化:氢化物主要呈连续条带状分布于环形包壳管壁 1/2 位置,水侧外壁出现连续长条状氢化物。以上现象说明:①堆外高压釜腐蚀实验与堆内真实中子辐照产生的氢化物数量、分布、形态可能存在差异,不能完全代表真实工况下的结果;②中子辐照对 Zr-4 合金中氢化物析出可能存在一定的影响,其机制尚待探索。但是,受到热室实验条件的限制,前期的显微组织研究尚处于起步阶段,组织观察能力仅在微米尺度,无法对第二相和氢化物的类型、结构和取向关系等关键问题进行深入地分析。

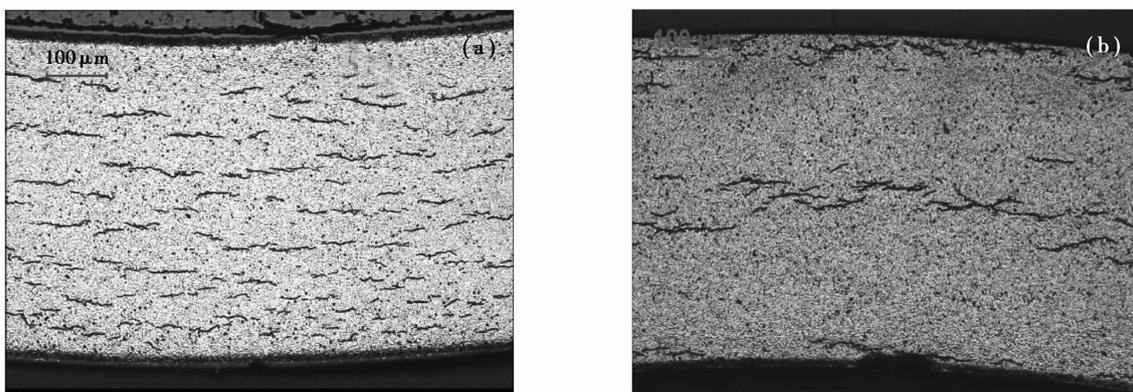


图 5 Zr-4 合金中氢化物分布

Fig.5 The distribution of hydrides in Zr-4 alloys after

另一方面,对于中子辐照后锆合金氧化膜的显微组织,国外早在 20 世纪 70 年代就开展过一些研究^[49],而国内基本未见报道。中子辐照,尤其是快中子辐照导致氧化膜和金属基体内产生大量原子移位,形成大量缺陷,包括点缺陷、位错和空洞等,这些缺陷势必对 O^{2-} 离子的迁移产生影响。辐照损伤产生的缺陷必将与前文中提到的腐蚀缺陷发生交互作用,共同作用于氧化膜中,对氧化膜的显微组织造成影响。此外,由于金属锆氧化后体积增大,氧化膜处于压应力状态,这将导致位错密度的增加;中子辐照下,水将分解生成 H_2 , H_2 在氧化膜内聚集使氧化膜脆化,Harrop 等早在 1967 年就发现了这一现象^[49];中子辐照还导致金属基体的脆化和蠕变,直接改变氧化膜的应力状态,甚至使氧化膜开裂和脱落。以上现象都会直接或间接导致锆合金在反应堆中更容易被腐蚀。

当然,也有观点^[40]认为,中子辐照缺陷对锆合金氧化性能的影响程度与工作温度紧密相关。在工作温度较高的区域,由于热激发产生的缺陷浓度远大于辐照产生的缺陷浓度,因此,辐照对氧化速率的影响很小,进而对氧化膜的显微组织影响较小;而常规水冷堆包壳材料的工作温度属于中温区,辐照产生的缺陷浓度远大于热激发生成的缺陷浓度,且由于温度较高,缺陷的迁移性较好,明显高于无辐照条件下的氧化速率,形成明显的辐照增强腐蚀,这都是亟待进一步证实的。

4 待解决的问题和研究趋势

综上所述,锆合金包壳材料的显微组织研究中重点研究对象主要包含第二相、氧化膜和氢化物,其中第二相和氢化物直接影响其使用性能,是研究的重中之重。目前,国内外对未辐照锆合金的显微组织研究热点主要包括①锆合金基体的显微组织形貌和显微结构类型;②基体中的第二相,包括合金元素、热处理和冷/热加工工艺对第二相的影响及机制;③基体中氢化物的类型、形貌、尺寸、分布及其对力学性能的影响;④锆合金表面氧化膜的显微组织、显微结构、显微缺陷类型、尺寸及分布;⑤氧化膜及基体中第二相的氧化行为及其对氧化膜显微组织的影响等。到目前为止,国内外对于未经中子辐照的锆合金材料中第二相的研究较为深入,且已经取得了较为一致的研究结论;经带电粒子模拟辐照后,锆合金材料中将发生位错增殖,在一定条件下也会造成第二相粒子的非晶化和溶解;而中子辐照除了导致锆合金显微组织中位错密度大量增殖以外,还会使得组织中原有第二相粒子非晶化和溶解以及析出新的第二相。此外,带电粒子将导致氢化物的分解和再析出,而由于无法在线观察,中子辐照对锆合金中氢化物的影响暂不明确。

虽然国内外针对 Zr-4 合金的显微组织开展过较多的堆外研究工作,同时国外也针对中子辐照后锆合金的显微组织开展过一些堆内实验研究,但是研究对象较为单一,对中子辐照后 Zr-4 合金的第二相、氢化物、晶粒尺寸以及微区结构之间的相互关系的研究较少且机理不是十分明确;例如在第二相的非晶化和溶解机制方面,到底是 Fe、Cr 原子迁移导致 Fe 与 Cr 比变化引起,还是局部热峰快速淬火积累导致尚待探索。此外,锆合金的腐蚀行为研究方面,虽然带电粒子辐照和堆内中子辐照实验结果均表明,辐照对锆合金材料的均匀腐蚀方面具有辐照增强腐蚀效应,但在辐照对锆合金材料非均匀腐蚀(疝状腐蚀)的影响方面研究报道较少。带电粒子和中子辐照引入的基体中第二相非晶化、基体中溶质原子含量增加以及氧化膜中位错密度增加导致的氧元素扩散速率增大等效应是否会对疝状腐蚀的形成造成影响暂不明确,亟待深入研究。

值得注意的是,经过高注量快中子辐照后的试样带有强放射性,因此,实验必须在热室内进行。热室内的试样制备工序需依靠机械手进行操作,存在较大的实验操作难度。国外早已形成系统的试样制备、运输安装及观察分析等针对辐照后锆合金显微组织的微观表征体系,获得了一系列有价值的研究成果并成功指导了锆合金的研发过程;而目前国内该领域的研究尚处于起步阶段,受实验条件限制,前期研究仅针对氧化膜和氢化物,且大多采用光学显微镜观察、分辨能力有限,无法获得亚微米甚至纳米级的细节信息;EBSD 技术也暂未在辐照后锆合金包壳材料中得到应用,暂未获得第二相、氢化物以及基体的结构、取向和界面信息。这些信息的缺乏,对于理解锆合金包壳材料的辐照效应以及辐照损伤机制是不利的。

考虑到锆合金优化改进研究的迫切性以及燃料元件堆内性能影响的重要性,以及核电工业全面国产化的背景需求,在现有国内外锆合金显微组织研究的基础上,采用先进的微束分析表征手段,目前还需要并可以针对中子辐照(尤其是高注量快中子辐照)对各类锆合金包壳材料(如 Zr-2、Zr-4、N36、N18 等)的亚微米级显微组织形貌及结构、氢化物、第二相和氧化膜的影响及影响机制研究方面开展更为系统深入的工作。此外,包壳芯块的交互作用(PCI 效应)、碘致应力腐蚀、a 型位错(a-type dislocation loops)及 c 型位错(c-type dislocation loops)强化等现象也值得深入关注。

5 结 语

中子辐照对锆合金中的显微组织(包括第二相、氧化膜和氢化物)的影响研究早已成为了世界上锆合金包壳材料的研究热点。国内外对于未经中子辐照的锆合金材料中第二相、氢化物及氧化膜等关键显微组织研究结果较为丰富,且已经取得了较为一致的研究结论。虽然中子辐照与带电粒子辐照均会导致锆合金中出现大量显微缺陷,但是它们对锆合金显微组织的影响也存在较大差异:中子辐照会导致锆合金中第二相非晶化和溶解以及析出新的第二相,而带电粒子不会导致新的第二相析出;带电粒子将导致氢化物的分解和再析出,而由于无法在线观察、中子辐照对锆合金中氢化物的影响暂不明确。国内在这些研究领域起步较晚,对于锆合金材料辐照损伤关键基础问题上的认识尚存在一些不足。因此,很有必要采用先进的微束分析表

征手段,针对中子辐照(尤其是高注量快中子辐照)对各类锆合金包壳材料(如 Zr-2、Zr-4、N36、N18 等)的亚微米级显微组织形貌及结构、氢化物、第二相和氧化膜的影响及机制研究方面开展更为系统深入的工作。研究成果不仅可以为棒形燃料元件的锆合金包壳管的研究提供理论指导,对于其他以锆合金作为包壳材料的燃料元件辐照损伤及失效行为研究具有借鉴意义,对于促进我国燃料元件的优化改进、实现高燃耗长寿命的最终目标具有极为重要的理论意义和应用价值。

参考文献:

- [1] Terrani K A. Fabrication and preliminary evaluation of metal matrix micro-encapsulated fuels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 427(1/2/3): 79-86.
- [2] 邱日盛,栾佰峰,柴林江,等. 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 Risheng, LUAN Baifeng, CHAI Linjiang, et al. 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. (in Chinese)
- [3] 刘建章. 国内核动力堆用锆合金的研究动向[J]. *稀有金属材料与工程*, 1990, 19(6): 32-35.
LIU Jianzhang. Development direction of zirconium alloy in domestic nuclear industry[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1990, 19(6): 32-35. (in Chinese)
- [4] Dong J P, Park J Y, Yong H J. Microstructural analysis and XPS investigation of nodular oxides formed on Zircaloy4[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 412(2): 233-238.
- [5] 黄云,张磊,黄智,等. Zr-4 合金管砂带随形磨削实验分析[J]. *重庆大学学报*, 2012, 35(10): 30-37.
HUANG Yun, ZHANG Lei, HUANG Zhi, et al. Experimental analysis of the abrasive belt follow-up grinding of Zirconium-4 alloys tubes and pipes[J]. *Journal of Chongqing University*, 2012, 35(10): 30-37. (in Chinese)
- [6] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京: 原子能出版社, 2000.
YANG Wendou. *Nuclear reactor materials*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000. (in Chinese)
- [7] Zhao W, Liu Y, Jiang H, et al. Effect of heat treatment and Nb and H contents on the phase transformation of N18 and N36 zirconium alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 462(1): 103-108.
- [8] Negut G, Ancuta M, Radu V, et al. The irradiation effects on zirconium alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 362(2/3): 300-308.
- [9] 柴林江,栾佰峰,周宇,等. 锆合金第二相研究述评(I): Zircaloy 合金[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(6): 1594-1604.
CHAI Linjiang, LUAN Baifeng, ZHOU Yu, et al. Review of second phase particles on zirconium alloys (I): Zircaloy alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1594-1604. (in Chinese)
- [10] Jin H J, Kim T K. Neutron irradiation performance of Zircaloy-4 under research reactor operating conditions[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2015, 75: 309-315.
- [11] 李文琰. 核材料导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
LI Wentan. *Introduction to nuclear materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)
- [12] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
LIU Jianzhang. *Nuclear structure materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)
- [13] 姚美意,周邦新,李强,等. 第二相对 Zr-4 合金在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀吸氢行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(11): 1915-1919.
YAO Meiyi, ZHOU Bangxin, LI Qiang, et al. Effect of thesecond phase particles on the hydrogen absorption of Zircaloy-4 alloy corroded in super-heated steam of 400 °C[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(11): 1915-1919. (in Chinese)
- [14] Barberis P, Ahlberg E, Simic N, et al. Role of the second-phase particles in zirconium binary alloys[J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2002(4): 49-51.
- [15] 彭剑超,李强,刘仁多,等. Zr-4 合金中氢化物析出长大的透射电镜原位研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(8): 1377-1381.

- PENG Jianchao, LI Qiang, LIU Renduo, et al. In situ investigation of hydride precipitation and growth in Zircaloy-4 by transmission electron microscopy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(8): 1377-1381. (in Chinese)
- [16] Wen G, Bin L, Yong D. Embrittlement effects on ferritic/martensitic steels by liquid leadbismuth eutectic[J]. *Journal of Chongqing University (English Edition)*, 2013, 12(4): 163-169.
- [17] 祖小涛,张传飞,向霞,等.辐照诱发中间相 $Zr(Cr, Fe)_2$ 非晶化的原位电子显微研究[J].*强激光与粒子束*, 2003, 15(7): 694-696.
- ZHU Xiaotao, ZHANG Chuanfei, XIANG Xia, et al. Ion-irradiation-induced amorphization of $Zr(Cr, Fe)_2$ precipitate[J]. *High Power Laser and Patical Beams*, 2003, 15(7): 694-696. (in Chinese)
- [18] 刘文庆,钟柳明,彭剑超,等.锆合金中第二相的研究[J].*稀有金属材料与工程*, 2011, 40(7): 1216-1219.
- LIU Wenqing, ZHONG Liuming, PENG Jianchao, et al. Study of decond phase particles in zirconium alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(7): 1216-1219. (in Chinese)
- [19] 周邦新.水化学对燃料元件包壳腐蚀行为的影响[J].*核动力工程*, 1998, 19(4): 354-359.
- ZHOU Bangxin. Effect of water chemistry on corrosion behavior of fuel cladding[J]. *Nuclear Power Engineering*, 1998, 19(4): 354-359. (in Chinese)
- [20] Sande J B V, Bement A L. An investigation of second phase particles in Zircaloy-4 alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1974, 52(1): 115-118.
- [21] Versaci R A, Ipohorski M. Composition of $Zr(Cr, Fe)$ 2-type precipitates in Zircaloy-2 and Zircaloy-4[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1983, 116(2): 321-323.
- [22] Pêcheur 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(2/3): 195-201.
- [23] 李中奎,刘建章,周廉,等.新锆合金氧化膜微观组织结构的研究[J].*稀有金属材料与工程*, 2002, 31(4): 261-265.
- LI Zhongkui, LIU Jianzhang, ZHOU Lian, et al. Study on microstructure of oxide film for new zirconium alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, 31(4): 261-265. (in Chinese)
- [24] 薛祥义,白新德,田振业,等.锆合金疖状腐蚀研究综述[J].*稀有金属材料与工程*, 2004, 33(9): 902-906.
- XUE Xiangyi, BAI Xinde, TIAN Zhenye, et al. Nodular corrosion of zirconium alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(9): 902-906. (in Chinese)
- [25] 李远睿,余延庆,陈琳.Zr-4 合金的疖状腐蚀性能与显微组织的关系[J].*重庆大学学报*, 2006, 29(3): 58-61.
- LI Yuanrui, YU Yanqing, CHEN Lin. Relationship between microstructure and nodular corrosion of Zr-4 alloy[J]. *Journal of Chongqing University*, 2006, 29(3): 58-61. (in Chinese)
- [26] Wang C T, Eucken C M, Graham R A. Investigation of nodular corrosion mechanism for zircaloy products[J]. *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*, 1991, 1132: 319-345.
- [27] 李强,杨艳平,黄昌军,等.Zr-4 合金氧化膜显微组织与疖状腐蚀机制研究[J].*稀有金属材料与工程*, 2013, 42(9): 1814-1819.
- LI Qiang, YANG Yanping, HUANG Changjun, et al. Microstructure of oxide film and nodular corrosion mechanism of Zircaloy-4 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(9): 1814-1819. (in Chinese)
- [28] Medevielle A, Hugon I I, Dugne O. Electron backscatter diffraction applications for nuclear materials[J]. *Journal of Microscopy*, 1999, 195(3): 233-238.
- [29] Krishna K V M, Srivastava D, Dey G K, et al. Role of grain/phase boundary nature on the formation of hydrides in Zr-2.5%Nb alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 414(2): 270-275.
- [30] Chai L, Luan B, Zhang M, et al. Experimental observation of 12α variants inherited from one β grain in a Zr alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 440(1/2/3): 377-381.
- [31] Kumar N A P K, Szpunar J A, He Z. Preferential precipitation of hydrides in textured zircaloy-4 sheets[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 403(1): 101-107.
- [32] 刘彦章,赵文金, Bacelo F, 等.Zr-Sn-Nb 中氢化锆的电子背散射衍射研究[J].*核动力工程*, 2007, 28(Sup 1): 27-30.
- LIU Yanzhang, ZHAO Wenjin, Bacelo F, et al. Study On crystallography of zirconium hydrides in recrystallized Zr-Sn-Nb

- alloy by electron backscatter diffraction[J]. Nuclear Power Engineering, 2007, 28(Sup 1): 27-30. (in Chinese)
- [33] 姜宁, 万发荣, 龙毅, 等. 同位素效应对铁中辐照损伤的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 262-265.
JIANG Ning, WAN Farong, LONG Yi, et al. Effect of isotope on irradiation damage in pure iron[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(2): 262-265. (in Chinese)
- [34] 朱圣星, 姚江宏. 120 keV H⁺ 离子注入 C₆₀ 薄膜中的辐照效应[J]. 重庆大学学报, 2002, 25(7): 57-59.
ZHU Shengxing, YAO Jianghong. Irradiation effect in C₆₀ films induced by 120 keV H⁺ ions[J]. Journal of Chongqing University, 2002, 25(7): 57-59. (in Chinese)
- [35] 封向东, 祖小涛, 王治国. 18 MeV 质子辐照对 Zr-Sn-Nb 合金性能影响的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2002, 39(2): 277-280.
FENG Xiangdong, ZHU Xiaotao, WANG Zhiguo. Study of effect of 18MeV proton irradiation on the property of Zr-Sn-Nb alloys[J]. Journal of Sichuan University(Natural Science Edition), 2002, 39(2): 277-280. (in Chinese)
- [36] 祖小涛, 朱莎, 王鲁闵, 等. 2 MeV 质子辐照对 Zr-4 合金显微组织的影响[J]. 核动力工程, 2004, 25(1): 50-53.
ZHU Xiaotao, ZHU Sha, WANG Lumin, et al. Effect of 2MeV proton radiation on the microstructure in zircaloy 4[J]. Nuclear Power Engineering, 2004, 25(1): 50-53. (in Chinese)
- [37] Verlet R, Tupin M, Baldacchino G, et al. Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 327-338.
- [38] Asher R C, Davies D, Kirstein T, et al. The effects of radiation on the corrosion of some Zr alloys[J]. Corrosion Science, 1970, 10(10): 695-707.
- [39] Luscher W G, Senior D J, Clayton K K, et al. In-reactor oxidation of zircaloy-4 under low water vapor pressures[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 456(1): 17-22.
- [40] 徐健, 白新德, 范毓殿, 等. 中子辐照对锆合金氧化性能的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1998, 38(6): 79-81.
XU Jian, BAI Xinde, FAN Yudian, et al. Effects of neutron irradiation on oxidation property of zircaloy[J]. Journal of Tsinghua University (Natural Science Edition), 1998, 38(6): 79-81. (in Chinese)
- [41] Holt R A, Causey A R, Griffiths M, et al. High-fluence irradiation growth of cold-worked Zr-2.5Nb[J]. Astm International, 2000, 1354: 86-103.
- [42] Gilbert R W, Griffiths M, Carpenter G. Amorphous intermetallics in neutron irradiated zircaloys after high fluences[J]. Journal of Nuclear Materials, 1985, 135(2/3): 265-268.
- [43] Etoh Y, Shimada S. Neutron irradiation effects on intermetallic precipitates in Zircaloy as a function of fluence[J]. Journal of Nuclear Materials, 1993, 200(1): 59-69.
- [44] Motta A T, Lefebvre F, Lemalgnan C. Amorphization of precipitates in Zircaloy under neutron and charged-particle irradiation[J]. American Society for Testing and Material, 1991: 718-739.
- [45] Goll W, Ray I. The behavior of intermetallic precipitates in highly irradiated BWR LTP cladding[J]. Symposia Papers & STPs, 2002: 80-95.
- [46] Doriot S, Gilbon D, BÉ J L, et al. Microstructural stability of M5TM alloy irradiated up to high neutron fluences[J]. Journal of Astm International, 2005, 2(7): 1-24.
- [47] Takagawa Y, Ishimoto S, Etoh Y, et al. The correlation between microstructures and in-BWR corrosion behavior of highly irradiated Zr-based alloys[J]. Journal of ASTM International, 2004, 2(1): 386-401.
- [48] Bajaj R, Kammenzind B F, Farkas D M. Effects of neutron irradiation on the microstructure of alpha-annealed Zircaloy-4[J]. Symposia Papers & STPs, 2002: 400-426.
- [49] Harrop P J, Wanklyn J N. The embrittlement of oxide films on zirconium by neutron irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 1967, 21(3): 310-316.