

Zr-4 合金疝状腐蚀与晶粒取向的关系

陈传明^{1,2}, 周邦新^{1,2}, 徐龙^{1,2}, 苟少秋^{1,2}, 黄娇^{1,2}, 张金龙^{1,2}, 姚美意^{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)

摘要: Zr-4 大晶粒样品在高压釜中经过 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气腐蚀, 研究了不同晶粒表面上氧化膜厚度与晶粒取向的关系。结果表明: 样品腐蚀时氧化膜的生长表现出明显的各向异性特征, 晶粒表面取向在(10 $\bar{1}$ 0)和(11 $\bar{2}$ 0)之间时, 氧化膜生长速率最快, 腐蚀 3 h 后最先出现疝状腐蚀斑, 当腐蚀时间延长至 30 h 时, 晶粒表面的极点在反极图中间位置的那些晶粒表面上也逐渐产生疝状腐蚀斑, 而晶粒表面取向在(0001)晶面附近时氧化膜生长速率最慢, 即使腐蚀 30 h 也没有产生疝状腐蚀斑。结果表明: 当第二相大小和分布以及 Fe, Cr 合金元素在 α -Zr 中的固溶含量相同的情况下, Zr-4 合金的耐疝状腐蚀性能与样品表面的晶粒取向有着密切的关系。

关键词: Zr-4; 疝状腐蚀; 氧化膜生长各向异性; 晶体取向

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3213-05

锆合金是水冷核反应堆中一种重要的结构材料, 通常被用作燃料元件的包壳^[1,2]。元件包壳在沸水堆中工作时, 会产生凸透镜状不均匀的疝状腐蚀斑, 呈灰白色, 比周围黑色氧化膜厚数十倍^[3]。随着疝状腐蚀斑的生长而连成片, 由于氧化膜疏松易剥落^[4,5], 可导致燃料包壳管的破损, 从而影响燃料元件的寿命。因此, 锆合金的疝状腐蚀一直受到人们的关注^[6-8]。由于锆具有密排六方($c/a=1.59$)结构, 其氧化膜生长的各向异性是腐蚀过程中的一个基础问题。锆合金在冷轧后会形成(0001)极沿轧面法向分布, 并向横向倾斜 30°左右, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 平行于轧向的变形织构; 在不同的相区热轧时产生的织构不同, 随着温度的升高, 轧面法向(0001)的织构因子 f_N 会减小^[9]。具有冷轧织构的样品经退火后, (0001)极沿轧面法向的分布与冷轧织构比较并没有太明显的变化, 但形成了 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 平行于轧向的再结晶织构。加工后的 Zr-4 管材和板材产生了织构, 因而导致了腐蚀时的各向异性特征^[10]。H. J. Kim 等^[11]观察到纯 Zr 单晶在 360 °C 纯水中腐蚀 20 h 后, 氧化膜生长速率呈现明显的各向异性特征, (11 $\bar{2}$ 0)晶面上氧化膜的生长速率明显比(0001)晶面快。R. A. Ploc^[12]发现氧化膜在 α -Zr 的(0001), (10 $\bar{1}$ 0)和(11 $\bar{2}$ 0)晶面上生成时, 与金属基体具有一定的晶体学关系。D. Charquet 等^[13]的研究也表明, Zr-4 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀时, 增重会随着样品的(0001)织构因子

f_N 增大而减小。B. X. Zhou 等^[14]用 Zr-4 大晶粒样品研究了氧化膜厚度与晶粒表面取向的关系, 观察到在 500 °C 过热蒸气中腐蚀时氧化膜生长存在明显的各向异性特征。基于此, 本工作进一步研究了 Zr-4 大晶粒无织构的样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀时氧化膜厚度与金属晶粒取向的关系, 试图进一步了解氧化膜生长的各向异性特征。

1 实验

为了能够观察疝状腐蚀斑在单个晶粒表面上的形成和发展过程, 制备了大晶粒无织构的 Zr-4 合金样品。根据过去的实验方法^[14], 将从工厂获得 1 mm 厚的 Zr-4 板材, 切成 35 mm×10 mm 大小的试样, 真空密封在石英管中, 在管式电阻炉中加热到 1030 °C 保温 40 min, 然后淬入水中并快速敲碎石英管。将水淬后的样品酸洗去掉蓝色氧化膜, 重新真空密封在石英管中, 进行 800 °C/10 h 真空退火处理, 获得了晶粒尺寸为 0.4~0.8 mm 的大晶粒样品, 随后进行 700 °C/100 h 退火处理以降低合金元素在 α -Zr 中的过饱和固溶含量。试样每次热处理前都要经过酸洗, 酸洗液为 10% HF+45% HNO₃+45% H₂O (体积分数), 每次酸洗后均用自来水和去离子水进行冲洗。将样品经过酸洗和自来水清洗后, 在去离子水中煮沸 3 次, 每次 10 min, 然后放入静态高压釜中进行 500 °C/10.3 MPa 过热蒸

收稿日期: 2015-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51171102)

作者简介: 陈传明, 男, 1988 年生, 硕士, 上海大学, 上海 200072, E-mail: chuanming0814@163.com

气腐蚀试验，腐蚀增重由 7 块试样平均得出。

用电感耦合等离子体原子发射光谱(IC-PAES)分析得到 Zr-4 合金成分为 Sn 1.34%，Fe 0.14%，Cr 0.086%（质量分数）。腐蚀后的样品采用 Bi-Pb 合金镶嵌，用电火花线切割方法切割样品，以便从截面上测定晶粒表面的晶体学取向以及氧化膜的厚度，切割后的样品用 2000#砂纸打磨后再用酸洗液进行擦拭去除表面应变层，制备好的样品用装有电子背散射衍射(EBSD)^[15,16]系统的 Apollo 300 SEM 分析样品中大晶粒的取向，并测量晶粒表面上氧化膜的厚度。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为 Zr-4 大晶粒样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀后的宏观表面形貌及腐蚀增重随时间的变化曲线。从图 1 可以看出，样品腐蚀 1 h 后，表面没有产生疖状腐蚀斑；腐蚀 3 h 后，表面开始出现疖状腐蚀斑；随着腐蚀时间延长，表面的疖状腐蚀斑越来越多，腐蚀至 30 h，表面长满了疖状斑，覆盖率达 80% 以上。从图 2 可以看出，腐蚀 1 h 后，样品的腐蚀增重约为 70 mg/dm²；腐蚀 30 h 后，样品的腐蚀增重约为 2000 mg/dm² 以上。

Zr-4 大晶粒样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 7 h 后，不同晶粒表面氧化膜厚度与晶体取向的关系如图 3 所示。测量了 79 个不同晶粒表面的氧化膜厚度，这些晶粒表面的极在反极图中的位置如图 3a 所示，

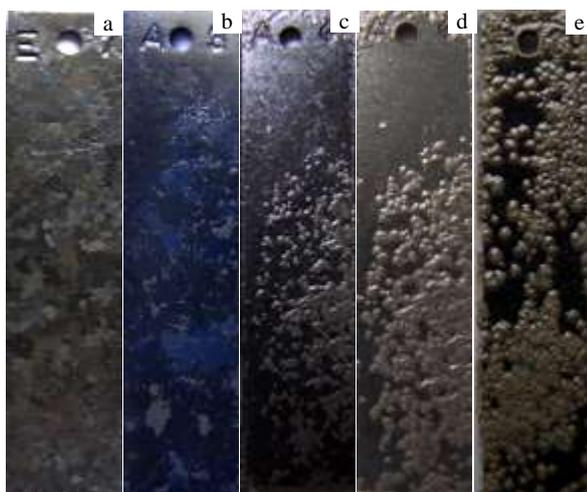


图 1 Zr-4 样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀不同时间后的宏观表面形貌

Fig.1 Macro surface morphologies of Zircaloy-4 specimens corroded at 500 °C/10.3 MPa in superheated steam after different time exposure: (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 7 h, (d) 15 h, and (e) 30 h

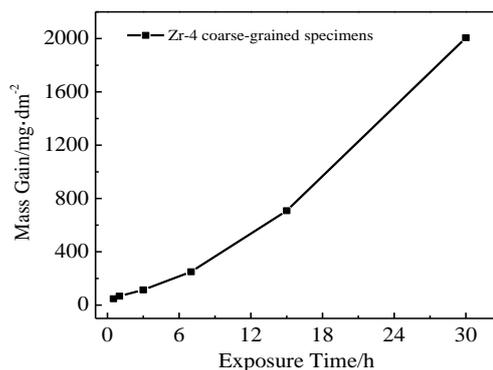


图 2 Zr-4 样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中的腐蚀增重曲线
Fig.2 Mass gain versus exposure time of Zircaloy-4 specimens corroded at 500 °C/10.3 MPa in superheated steam

将氧化膜厚度分为 3~9 μm、11~40 μm 和 45~120 μm 3 个范围，然后用 3 种粗细不同的线段将氧化膜厚度相近的晶面极点连在一起，如图 3b 所示。可以看出，晶粒表面取向趋近于(10 $\bar{1}0$)和(11 $\bar{2}0$)晶面时氧化膜较厚，而晶粒表面取向趋近于(0001)晶面时氧化膜较薄，氧化膜生长表现出明显的各向异性特征。当氧化膜厚度达到 45~120 μm 时，基本上都已经发展成为疖状腐蚀斑。

样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 30 h 后氧化膜的截面形貌如图 4 所示，即使这时大部分晶粒的表面都已经形成了疖状腐蚀斑，但仍有一部分晶粒表面的氧化膜很薄（约 4 μm），只发生了均匀腐蚀，氧化膜表面仍然黑色光亮。样品腐蚀 30 h 后不同晶粒表面上氧化膜厚度与晶体取向的关系如图 5 所示，将测量得到的氧化膜厚度分为 3~25 μm、25~100 μm 和 110~360 μm 3 个范围，然后用 3 种粗细不同的线段将氧化膜厚度相近的晶面极点连在一起，如图 5b 所示。晶粒表面取向趋近于(10 $\bar{1}0$)及(11 $\bar{2}0$)晶面生长的氧化膜最厚，生成的疖状腐蚀斑已发生长大增厚，晶粒表面的极点在反极图中间位置的那些晶粒表面上也逐渐产生了疖状腐蚀斑，而晶粒表面取向在(0001)晶面附近时氧化膜生长速率最慢，即使腐蚀 30 h 也没有产生疖状腐蚀斑。

由于实验很难在同一个晶粒表面测量不同腐蚀时间时氧化膜的厚度，为了获得不同取向晶粒表面上氧化膜厚度随腐蚀时间的变化，实验从经过不同腐蚀时间的样品中选取取向接近的那些晶粒，测量氧化膜的厚度并进行比较。实验选取了 4 种不同取向的晶粒，它们表面的取向分布如图 6 所示。这 4 种不同取向晶粒表面上氧化膜厚度与腐蚀时间的关系如图 7 所示。

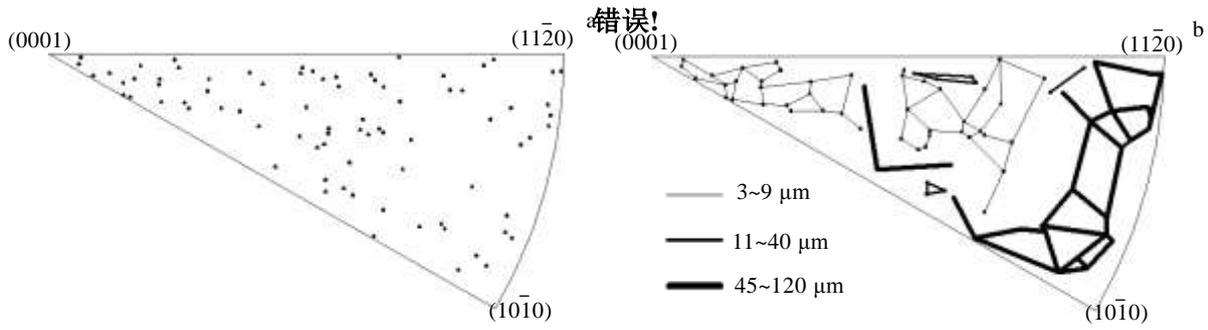


图 3 Zr-4 样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 7 h 后不同晶粒表面及在反极图中位置及氧化膜厚度与晶粒表面取向的关系

Fig.3 Poles of grain surface (a) and relationship between the oxide thickness and the grain surface orientations of the metal matrix (b) for Zr-4 specimens corroded at 500 °C/10.3 MPa in superheated steam after 7 h exposure

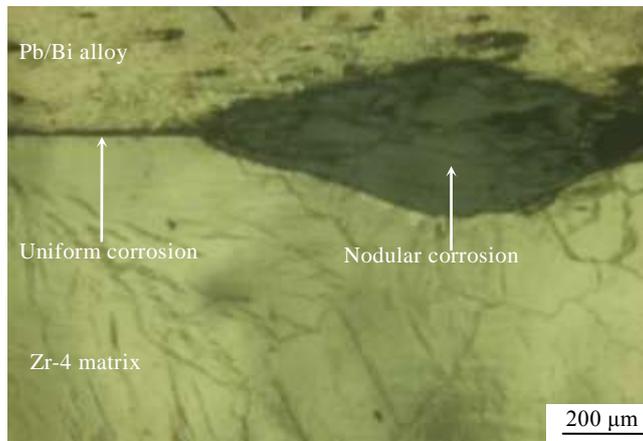


图 4 Zr-4 样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 30 h 后氧化膜的截面形貌

Fig.4 Sectional morphology of the oxide film formed on Zr-4 specimen corroded at 500 °C/10.3 MPa in superheated steam after 30 h exposure

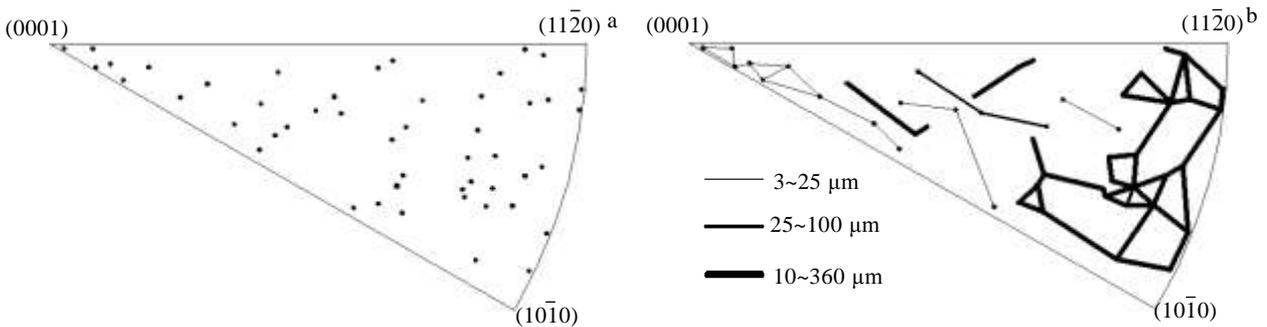


图 5 Zr-4 样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 30 h 后不同晶粒表面及在极图中位置及氧化膜厚度与晶粒表面取向的关系

Fig.5 Poles of grain surface (a) and relationship between the oxide thickness and the grain surface orientations of the metal matrix (b) for Zr-4 specimen corroded at 500 °C/10.3 MPa in superheated steam after 30 h exposure

每个数据是测量 5 个取向相近的晶粒表面上氧化膜厚度的平均值。可以看出，靠近(0001)晶面的晶粒腐蚀 30 h，氧化膜平均厚度只有约 5 μm，氧化膜生长速率最慢；晶粒表面极点在反极图中间位置时氧化膜生长

速率其次；晶粒表面取向靠近(1010)和(1120)晶面时氧化膜生长速率最快，腐蚀 30 h 后，氧化膜平均厚度达到了 200 μm 以上，均产生了凸透镜状的疖状腐蚀斑，并且疖状腐蚀斑发生了长大和增厚。

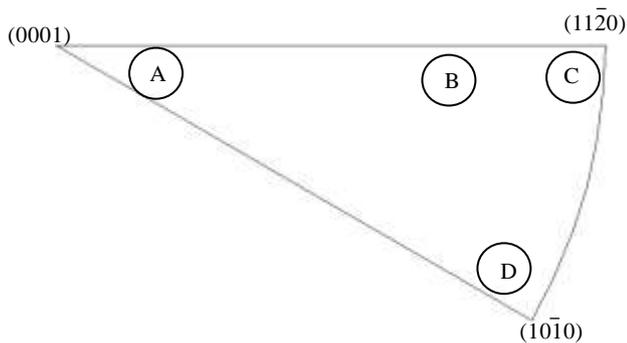


图 6 测量氧化膜厚度时选取 4 种不同取向金属晶粒极点在反极图中的位置

Fig.6 Location of the poles of grain surfaces selected for measuring the oxide thickness

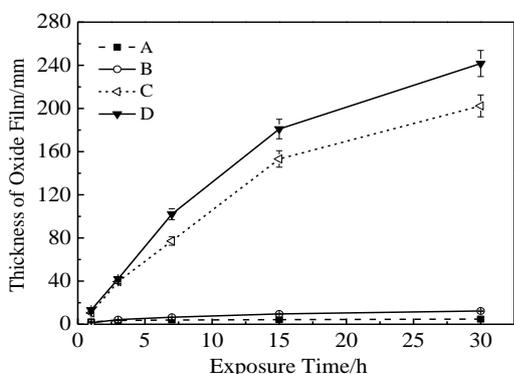


图 7 Zr-4 样品在 500 °C 过热蒸气中腐蚀时几种典型取向的晶粒表面上氧化膜厚度随腐蚀时间的变化

Fig.7 Oxide thickness vs exposure time of several typical orientation grains for Zircaloy-4 specimens corroded at 500 °C in superheated steam

周邦新^[17]提出过疝状腐蚀的形核长大模型, 认为由于晶面取向的不同引起氧化膜生长的各向异性, 或者合金元素 (析出相) 不均匀分布, 从而导致氧化膜生长速率的不同, 引起氧化膜局部增厚。氧化膜中局部增厚处逐步发展成肿块, 在氧化膜压应力的作用下, 空位发生定向扩散和凝聚而形成疝状腐蚀。本研究结果支持了这种观点, 不过为什么氧化膜生长速率的快慢与金属晶粒表面的取向存在明显的依赖关系, 而且在 500 °C 过热蒸气中或 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀时, 这种依赖关系的规律截然不同^[14], 为了认识这些问题, 还需要开展深入的研究工作。

李强等^[18]在研究耐疝状腐蚀性能非常优良的 N18 锆合金 (这是低 Nb 并含有 Fe, Cr 的 Zr-Sn-Nb 合金) 时, 当样品在 780 °C 双相区 (α 和 β 相) 加热, 由于

合金元素 Fe, Cr 和 Nb 向 β 相中扩散富集, 使得 α 相中的合金元素贫化。由于样品存在织构, 这些在加热时为 α 相并且合金元素发生贫化的晶粒, 它们的 (0001) 晶面大多都是接近平行于样品的表面。样品经过这样热处理后, 在 500 °C 过热蒸气中腐蚀时产生了疝状腐蚀, 疝状腐蚀斑都是在合金元素贫化区生成。因而, 那些 (0001) 晶面接近平行于样品表面的晶粒上也生成了疝状腐蚀斑。综合这些实验结果可以看出, 当合金中第二相大小和分布以及 Fe, Cr 合金元素在 α -Zr 中的固溶含量相同的情况下, Zr-4 合金的耐疝状腐蚀性能与样品表面的晶粒取向有着密切的关系, 那些 (0001) 晶面接近平行于样品表面的晶粒上不容易形成疝状腐蚀斑; 但是, 如果合金成分 (第二相) 分布不均匀时, 合金成分对疝状腐蚀的影响将成为主要因素, 样品表面的晶粒取向成为次要因素。

3 结 论

1) 大晶粒 Zr-4 样品在 500 °C 过热蒸气中腐蚀时, 氧化膜的生长表现出了明显的各向异性特征, 晶粒表面取向在 (10-10) 和 (11-20) 之间时, 氧化膜生长速率最快, 最先出现疝状腐蚀斑。

2) 晶粒表面的极点在反极图中间位置时, 随着腐蚀时间的延长也会产生疝状腐蚀斑, 而晶粒表面取向在 (0001) 晶面附近时氧化膜生长速率最慢, 即使腐蚀 30 h 也没有产生疝状腐蚀斑。

3) 当第二相大小和分布以及 Fe, Cr 合金元素在 α -Zr 中的固溶含量相同的情况下, Zr-4 合金的耐疝状腐蚀性能与样品表面的晶粒取向有着密切的关系。

参考文献 References

[1] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李 强), Zhou Bangxin(周邦新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(2): 81

[2] Billot P, Yagnik S, Ramasubramanian N *et al. 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. West Conshohocken PA: ASTM-STP-1423, 2002

[3] Ogata K, Mishima Y, Okubo T *et al. 8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-1023, 1989

[4] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 112

[5] Cheng B, Adamson R B. *7th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-939, 1987

[6] Li Peizhi(李佩志), Li Zhongkui(李中奎), Xue Xiangyi(薛祥

- 义) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(6): 356
- [7] Kuang Yonggeng(邝用庚), Li Peizhi(李佩志), Zhu Honghui(祝洪辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(3): 41
- [8] Li Qiang(李强), Yang Yanping(杨艳平), Huang Changjun(黄昌军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1814
- [9] Wang Weiguo(王卫国), Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Power Engineer*(核动力工程)[J], 1998, 19(1): 37
- [10] Sun Guocheng(孙国成), Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(9): 1103
- [11] Kim H J, Kim T H, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 306(1): 24
- [12] Ploc R A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1982, 110: 59
- [13] Charquet D, Tricot R, Wadier J F. *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM-STP-1023, 1989
- [14] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y *et al. 16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. West Conshohocken PA: ASTM-STP-1529, 2011
- [15] Chen Shaokai(陈绍楷), Li Qingyu(李晴宇), Miao Zhuang(苗壮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 500
- [16] Gu Jiaqing(顾佳卿), Zhao Weifeng(赵伟峰), Zhang Zhixia(张志霞) *et al. Baosteel Technology*(宝钢技术)[J], 2014(3): 63
- [17] Zhou Bangxin(周邦新). *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 1993, 13(1): 51
- [18] Li Qiang(李强), Huang Changjun(黄昌军), Yang Yanping(杨艳平) *et al. Nuclear Power Engineer*(核动力工程)[J], 2012, 33(2): 22

Relationship between Nodular Corrosion Resistance and Grain Orientation of Zircaloy-4 Alloy

Chen Chuanming^{1,2}, Zhou Bangxin^{1,2}, Xu Long^{1,2}, Gou Shaoqiu^{1,2}, Huang Jiao^{1,2}, Zhang Jinlong^{1,2}, Yao Meiyi^{1,2}

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

(2. The Key Laboratory for Advanced Micro-Analysis, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Zircaloy-4 coarse-grained specimens were corroded at 500 °C/10.3 MPa in superheated steam. The relationship between oxide thickness and grain orientations of the specimens was investigated. The results indicate that the growth of the oxide films formed on the Zircaloy-4 specimen shows remarkable anisotropic characteristics. The growth rate of the oxide films on the grain surfaces with the orientation between prismatic plane of (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) is the fastest, and the nodular corrosion spots are first formed after 3 h exposure. The grain surfaces with the orientation whose poles are located at the middle of inverse pole figure start to form nodular corrosion spots for 30 h exposure gradually. The thinnest oxide layers are detected on the grain surfaces with the orientation nearby basal plane (0001), and the nodular corrosion spots do not appear after 30 h exposure. Therefore, the nodular corrosion resistance of Zircaloy-4 is closely related to the grain orientations when the distribution and the size of second phase particles, and the solid solution content of Fe and Cr alloying elements in α -Zr matrix are at the same level.

Key words: Zircaloy-4; nodular corrosion; anisotropy of oxide film growth; grain orientation

Corresponding author: Zhou Bangxin, Academician, Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56335353, E-mail: zhouxb@shu.edu.cn