

退火工艺对 Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 合金耐腐蚀性能的影响

梁楠¹, 张金龙¹, 袁改焕², 王练², 高博², 姚美意¹, 周邦新¹

(1. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

(2. 国核宝钛铝业股份公司, 陕西 宝鸡 721000)

摘要: 利用静态高压釜腐蚀实验和 SEM、TEM/EDS 分析方法, 以 Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 合金为对象, 研究了 β 相水淬后不同退火工艺对合金的显微组织及在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响。结果表明: 500 °C 退火处理的样品发生了部分再结晶, 退火时间对第二相尺寸的影响不明显; 580 °C 退火处理的样品发生了完全再结晶, 并且随着退火时间的延长, 第二相的尺寸增大; 合金元素主要以密排六方的 Zr(Nb,Fe,Cr)₂、四方的 Zr₃Ge 和正交的 Zr₃Fe 第二相析出; 该合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能随着退火温度的升高和退火时间的延长而提高。

关键词: 锆合金; 退火处理; 第二相; 显微组织; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.4⁺14; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0201-06

锆合金因其热中子吸收截面小, 并且具有良好的力学性能和耐高温水腐蚀性能, 被用作核电站水冷动力堆核燃料元件的包壳材料。随着对能源的需求急剧增加, 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^[1,2]。为此, 许多国家都研究开发了新型锆合金^[3-5], 在原有锆合金的基础上添加其他合金元素, 优化合金成分配比, 以提高锆合金的综合性能。除了优化合金成分之外, 优化热处理制度也可以有效地提高锆合金的耐腐蚀性能。对于热处理影响锆合金耐腐蚀性能的机理存在两种观点: 一种观点认为热处理改变了第二相的尺寸、数量和分布是影响耐腐蚀性能的重要因素; 另一种观点认为热处理改变了 α -Zr 中固溶的合金元素含量才是影响耐腐蚀性能的重要因素。Park^[6,7]研究了含 Nb 锆合金的腐蚀行为, 认为细小弥散分布的第二相能够有效改善含 Nb 锆合金的耐腐蚀性能; 本课题组也在这方面做了很多研究: 张欣等^[8]研究了加工工艺对 N18 (Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr, 质量分数, %) 锆合金耐腐蚀性能的影响, 认为冷轧退火之前进行 β 相水淬处理, 得到尺寸在几十纳米、均匀弥散分布的第二相, 其耐腐蚀性能最好, 提高中间退火温度会使第二相粗化, 耐腐蚀性能变差。严青松^[9]研究了热处理制度

对 Zr-Sn-Nb 新锆合金耐腐蚀性能的影响, 发现, 细小均匀分布的 Zr-Nb-Fe 第二相粒子可以提高锆合金的耐腐蚀性能。刘文庆等^[10]研究了热处理制度对 N18 新锆合金耐腐蚀性能的影响, 认为改善 N18 锆合金耐腐蚀性能的关键在于: 一方面要降低 α -Zr 中 Nb 元素的固溶含量; 另一方面要得到细小的 Zr-Nb-Fe 第二相粒子。

本实验通过对我国自主研发的 Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 新锆合金进行 β 相水淬后再进行不同时间和不同温度的退火处理, 获得数量、尺寸分布和固溶在 α -Zr 中合金元素含量不同的第二相, 研究它们的腐蚀行为, 这有助于加深对热处理影响 Zr-Sn-Nb 锆合金耐腐蚀性能本质原因的认识, 并为新锆合金的退火工艺的制定提供依据。

1 实验

实验用 2 mm 厚的 Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 合金板材由国核宝钛铝业股份公司提供。把 2 mm 厚的板材切成 8 mm 宽的小条, 将它们分别放入数支石英管中真空密封, 再在管式电炉中加热到 1030 °C 保温 40 min, 然后淬入水中并快速敲碎石英管, 称为“水淬(WQ)”。将水淬后 2 mm 厚的小条多次冷轧到 0.7 mm, 切成 20 mm×8 mm 的样品后放入真空石英

收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(51171102)

作者简介: 梁楠, 女, 1988 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56331537, E-mail: 55liangnan@163.com

管管式电炉中，加热至 580 °C 分别保温 5、10、15 h，和加热至 500 °C 分别保温 5、15、50 h，然后将电炉推离石英管，在石英管外壁淋水冷却，称为“空冷(AC)”。腐蚀实验前和每次热处理前要将上述样品用 30% H₂O + 30% HNO₃ + 30% H₂SO₄ + 10% HF(体积分数)混合酸酸洗和去离子水清洗，样品处理好后，在高压釜中进行 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽的腐蚀实验。

用 JEM-200CX 透射电镜和 JSM-6700 扫描电镜观察腐蚀前合金的显微组织；用带有 INCA 能谱仪(EDS)的 JEM-2010F 场发射透射电镜分析观察合金中第二相的成分和形貌；通过选区电子衍射(SAED)确认第二相的晶体结构。透射样品制备过程如下：将片状样品化学酸洗和机械磨抛减薄至约 0.08 mm 厚，用专用模具冲出 Φ 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 D. C. 45 V，温度约为 -30 °C。用 iTEM 软件对第二相的大小和数量进行统计，每种合金第二相统计量在 700 个以上。

2 实验结果

2.1 合金显微组织

图 1 是 500 °C 不同时间退火样品典型组织的 TEM 像。从图中可以看出，500 °C 退火处理的样品发生了

部分再结晶，存在一些晶粒比较完整的区域，但是更多的是再结晶不完全的区域，这些区域存在高密度位错及一些还未长大的再结晶晶核；再结晶不完全的区域由于衬度原因看不清第二相，而在晶粒较完整的区域，可以看到许多细小的第二相；另外，500 °C 退火处理时，增加退火时间对合金的再结晶程度影响不大。

图 2 是 580 °C 不同时间退火样品典型组织的 TEM 像。从图中可以看出，580 °C 退火处理后的样品已经完全再结晶，同时可以看到大小不一的再结晶晶粒，晶粒尺寸为 1~3 μ m，随着退火时间的延长，一些小晶粒长大，晶粒大小趋于均匀(如图 2c)。在 580 °C 退火后，晶粒内部析出大量呈条带分布的细小第二相，退火 15 h 后可以看到尺寸较大的第二相。

图 3 是合金样品中典型第二相的信息。在合金样品中发现了四方结构(tet)的 Zr₃Ge，正交结构(ort)的 Zr₃Fe，以及六方结构(hcp)的 Zr(Nb,Fe,Cr)₂ 相。其中 Zr₃Ge 和 Zr₃Fe 尺寸较大，为 200~400 nm，而 Zr(Nb,Fe,Cr)₂ 的尺寸在 100 nm 以下。

500 °C 退火处理样品的 Zr(Nb,Fe,Cr)₂ 第二相中 Nb/Fe 原子比值在 0.64~0.76 之间，而 580 °C 退火处理的样品第二相中 Nb/Fe 比值明显低于前者，在 0.28~0.38 之间。这是由于 β 相水淬处理后原先过饱和固溶于 α -Zr 中的 Fe、Nb 等合金元素在退火过程中会以第二

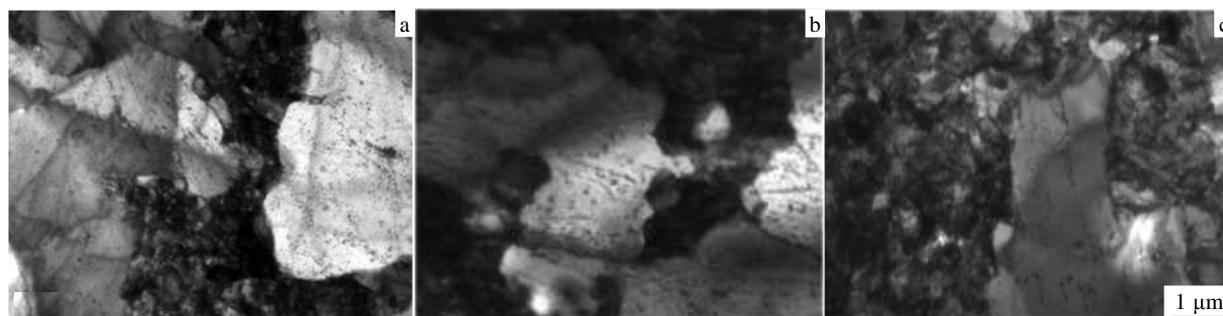


图 1 500 °C 不同时间退火样品典型组织的 TEM 像

Fig.1 TEM images of Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy annealed at 500 °C for different time: (a) 5 h, (b) 15 h, and (c) 50 h



图 2 580 °C 不同时间退火样品典型组织的 TEM 像

Fig.2 TEM images of Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy annealed at 580 °C for different time: (a) 5 h, (b) 10 h, and (c) 15 h

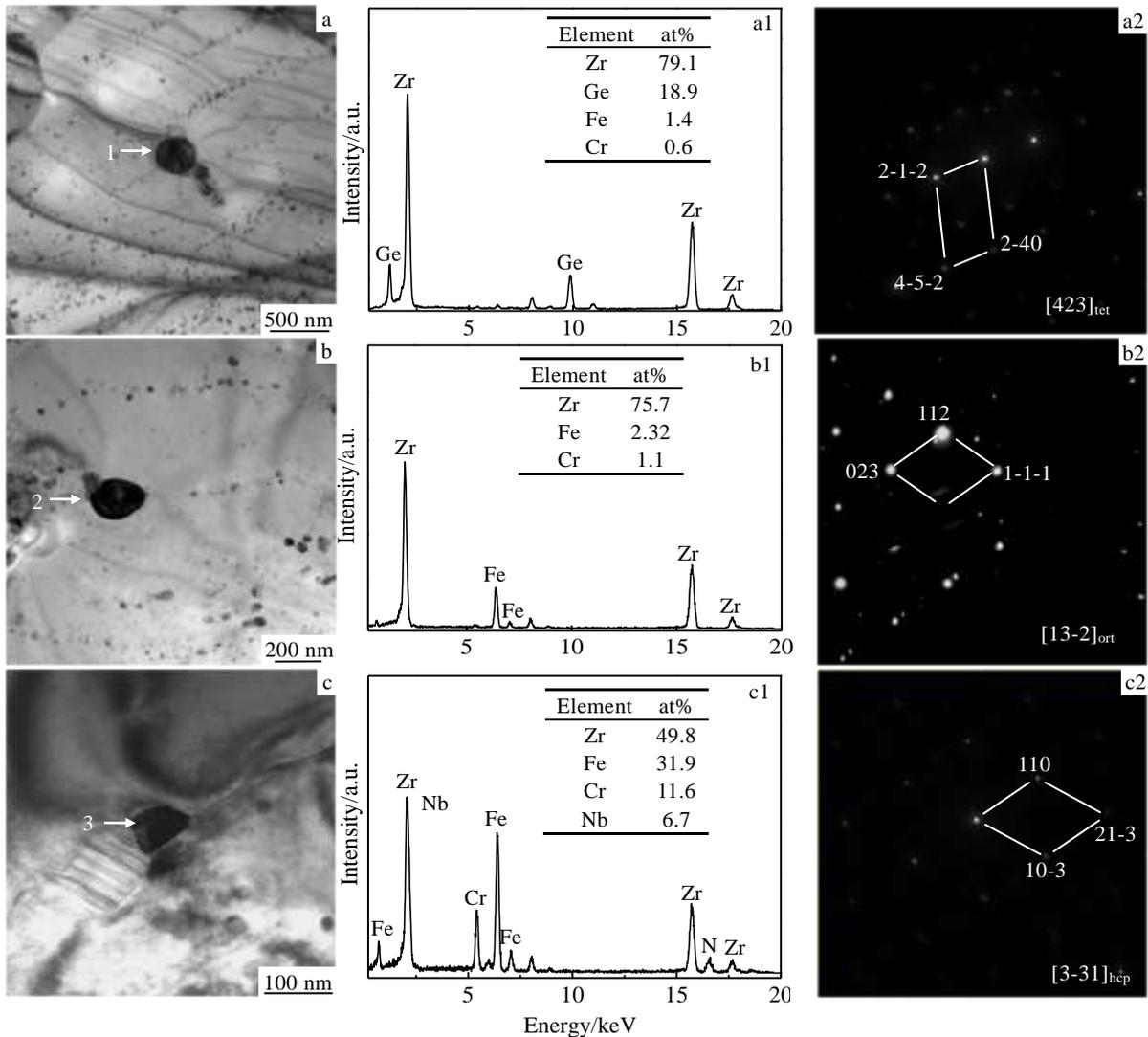


图 3 合金中典型的第二相透射电镜照片及能谱分析

Fig.3 TEM images of Zr₃Ge (a), Zr₃Fe (b), and Zr(Nb,Fe,Cr)₂ (c) in the Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy; EDS (a1) and SAED patterns (a2) of tet-Zr₃Ge particle shown by arrow 1 in Fig. 3a; EDS (b1) and SAED patterns (b2) of ort-Zr₃Fe particle shown by arrow 2 in Fig. 3b; EDS (c1) and SAED patterns (c2) of hcp-Zr(Nb,Fe,Cr)₂ particle shown by arrow 3 in Fig.3c

相的形式析出，580 °C 处理温度高，合金元素可以更充分地析出，且 Fe 元素在 α-Zr 中的扩散速度比 Nb 更快一些，所以 580 °C 处理样品第二相中的 Nb/Fe 比值较低。

图 4 为不同退火工艺制备样品的第二相尺寸分布图。从图中可以看出，500 °C 退火的样品第二相尺寸比较小，大多数小于 50 nm，只有少数第二相尺寸较大 (100~300 nm)。对比图 4a、4b 和 4c 可以看到，退火 50 h 后的第二相平均尺寸和退火 5 h 的差别不大，即退火时间对第二相尺寸影响不大。580 °C 退火样品的第二相平均尺寸比 500 °C 退火处理的大。但总体来说，并没有出现大量粗大的第二相，80% 以上的第二

相尺寸小于 100 nm。对比图 4d、4e 和 4f 可以看出，随着退火时间增加，第二相的平均尺寸增加，由 52 nm 增加到 79 nm，并且较大第二相 (>200 nm) 所占比例逐渐增多。

2.2 腐蚀增重

图 5 是不同退火工艺制备的样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重随试验时间的变化曲线。图 6 是 500 和 580 °C 退火制备的样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀 250 d 时的增重随退火时间的变化曲线。从以上两图中可以看出，580 °C 退火处理的样品，随退火时间延长 (5~15 h)，增重从 104 mg/dm² 降到 95 mg/dm²，降幅为 8.7%；500 °C 退火处理的样

品, 随退火时间延长 (5~50 h), 增重从 120 mg/dm² 降到 109 mg/dm², 降幅为 9.2%; 两者降幅相差不大,

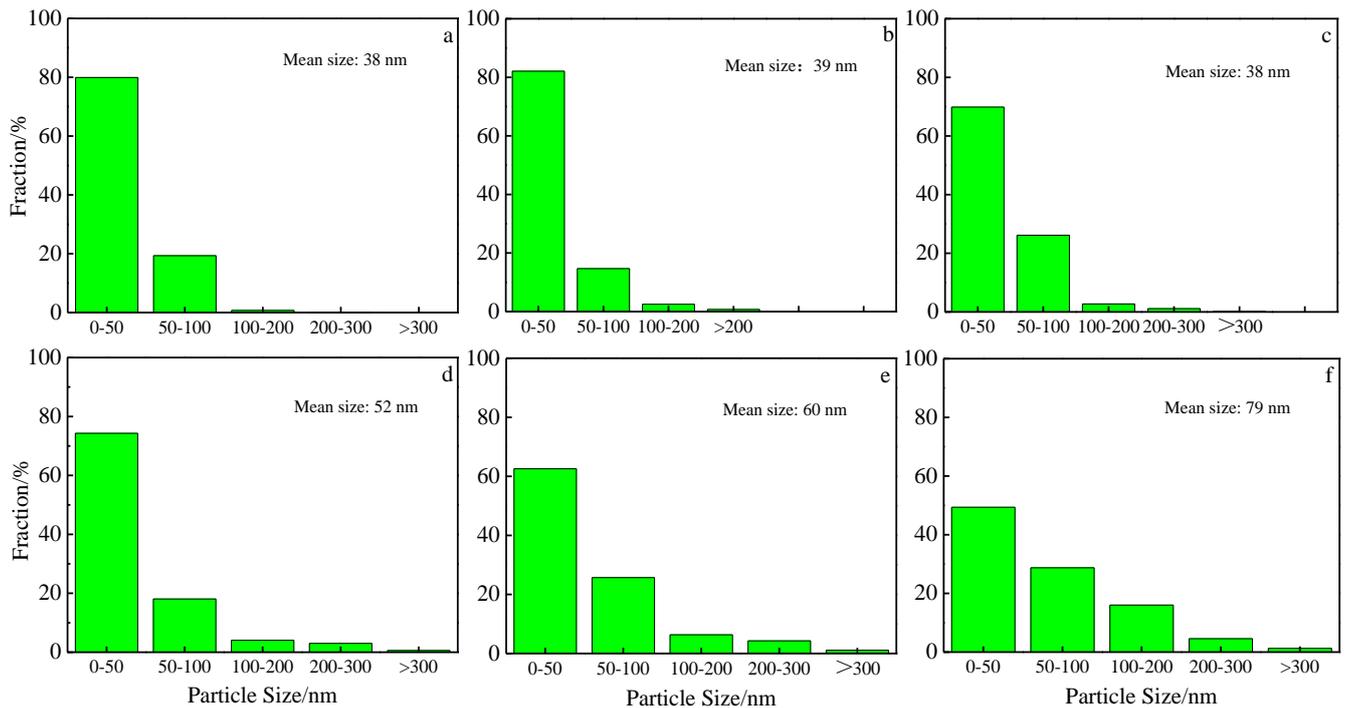


图 4 不同退火工艺制备样品的第二相尺寸分布图

Fig.4 Particle size distribution of second phase in the Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy with different annealing treatments: (a) 500 °C/5 h, (b) 500 °C/15 h, (c) 500 °C/50 h, (d) 580 °C/5 h, (e) 580 °C/10 h, and (f) 580 °C/15 h

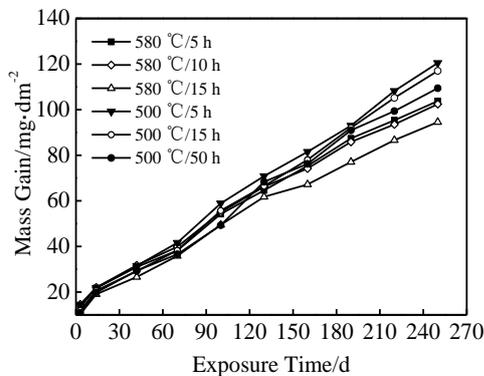


图 5 不同退火工艺制备的样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀增重随试验时间的变化曲线

Fig.5 Changes of mass gain with exposure time for Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05 Ge alloy with different annealing processes after corrosion in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam

但 580 °C 退火处理的样品增重明显小于 500 °C 退火处理的样品。可见, 随着退火温度的升高和退火时间的延长, Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 合金在 400 °C/ 10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能得到改善。这说明采用合适的热处理制度, 可以改善锆合金的耐

腐蚀性能。

3 分析与讨论

金属和合金经受冷塑性变形后, 组织、结构和性能发生明显的变化。如果对变形后的金属进行加热, 金属的组织结构和性能又会发生变化, 相继发生回复、再结晶和晶粒长大过程^[11]。锆合金在经过 1030 °C β 相区水淬后, 会形成板条状的 α-Zr 组织, 并且合金元素过饱和固溶于板条 α-Zr 中, 此时合金处于亚稳态。在随后的退火过程中, 发生回复、再结晶和晶粒长大, 畸变能降低, 一些缺陷 (如空位、高密度位错等) 消失, 形变合金由亚稳状态向稳定状态转变。这可能对合金的耐腐蚀性能有影响, 具体影响有待研究。

现在的研究普遍认为, 细小弥散分布的第二相对合金的耐腐蚀性能是有利的。本研究中 580 °C 处理时随着退火时间的延长, 析出的第二相尺寸变大, 580 °C/15 h 处理的样品第二相平均尺寸最大, 但是其耐腐蚀性能却最好。这是因为: 一方面, 本研究采用的退火温度都相对较低, 并没有出现大量的粗大第二相; 另一方面, 在热处理过程中, α-Zr 中过饱和固溶的合金元素会以第二相的形式析出, 在第二相数量变多和尺寸变大的同时, 伴随着固溶在 α-Zr 中合金元素

含量的相应降低。可见,第二相尺寸对锆合金耐腐蚀性能的影响并不是主要的影响因素。

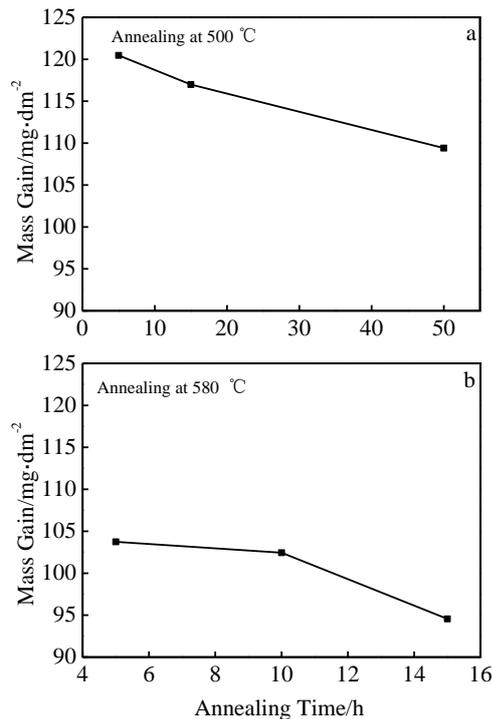


图6 500和580 °C退火制备的样品在400 °C/10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀250 d时的增重随退火时间的变化曲线

Fig.6 Changes of mass gain with annealing time at 500 °C (a) and 580 °C (b) for Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy corroded for 250 d in 400 °C/10.3MPa superheated steam

也有研究认为, α -Zr 中合金元素的固溶含量才是影响锆合金耐腐蚀性能的重要原因。姚美意等^[12]研究了热处理对 Zr-4 合金在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀行为的影响,认为不同热处理改变了 Fe+Cr 在 α -Zr 中的过饱和固溶含量是引起耐腐蚀性能差别的主要原因。周邦新等^[13]认为,改变热处理制度获得不同大小第二相的同时, α -Zr 中过饱和固溶的 Fe 和 Cr 含量也在变化,后者才是影响耐腐蚀性能的重要因素。在含 Nb 锆合金中, Nb 在 α -Zr 中的固溶含量对耐腐蚀性能有着重要的影响。Jeong 等^[14]研究了 Zr-XNb 合金的耐腐蚀性能与显微组织的关系,认为 Nb 含量对耐腐蚀性能的影响存在一个临界值,即当固溶在 α -Zr 中的 Nb 含量处于腐蚀温度时的平衡固溶度时,可以得到最佳的耐腐蚀性能; Kim 等^[15]也做了类似的研究,都认为 Nb 含量在 0.3% 左右是一个临界值。本研究中合金经 β 相水淬后,合金元素过饱和固溶于 α -Zr 基体中,在随后的冷轧和退火过程中会以第二相的形式析出,500 °C 退火处理的样品由于退火温度低,少量 Nb 随着

第二相析出,其它 Nb 仍过饱和固溶于 α -Zr 基体中,并没有达到 500 °C 下的平衡固溶度。而 580 °C 处理的样品,原先过饱和固溶于 α -Zr 基体中的合金元素能够较充分地以第二相析出,从而更接近其 580 °C 在 α -Zr 中的平衡固溶含量,因此,580 °C 退火处理的样品耐腐蚀性能较好。对比 580 °C/5、10、15 h 处理的样品,长时间的退火对于合金元素的扩散和析出都是有利的。由第二相的分析结果可知,第二相随着退火温度的升高和退火时间的延长而增大,合金元素更接近其在 580 °C 下的平衡固溶含量,这也说明了合金元素在 α -Zr 中的固溶含量对合金耐腐蚀性能的影响作用大于第二相的影响。

500 °C 退火处理样品的 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 第二相中 Nb/Fe 原子比值在 0.64~0.76 之间,而 580 °C 退火处理样品的第二相中 Nb/Fe 比值明显低于前者,在 0.28~0.38 之间。Nb 的 P.B. 比为 2.74,而 Fe 的 P.B 比为 1.77,500 °C 退火处理样品的第二相中 Nb/Fe 比值高, Nb 含量相对较高,在氧化过程中发生体积膨胀,局部存在比较大的附加应力,可能会促进氧化膜中空位通过扩散凝聚形成微孔隙和晶界微裂纹的过程,加速氧化膜显微组织结构的演化,因此耐腐蚀性能较差。另外,锆合金在过热蒸汽中的腐蚀也是一个电化学过程^[16],氧化时 Zr/ZrO₂ 界面上的第二相与 α -Zr 基体组成许多微电池, α -Zr 基体作为阳极优先氧化^[17],热处理制度也可能改变第二相和基体之间的电位差,从而影响腐蚀行为。

4 结 论

1) Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 合金在 580 °C 退火后,发生了完全再结晶,并且随着退火时间(5~15 h)延长,第二相尺寸由 52 nm 增加到 79 nm。500 °C 退火处理的样品,发生了部分再结晶,退火时间对第二相尺寸的影响不明显,合金中析出的第二相尺寸比 580 °C 退火处理的样品小,平均尺寸约 38 nm。

2) 合金中存在四方结构的 Zr₃Ge、正交结构的 Zr₃Fe 以及六方结构的 Zr(Nb,Fe,Cr)₂ 相,其中 Zr₃Ge 和 Zr₃Fe 尺寸较大。

3) 经过冷变形的 Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge 合金在 500 和 580 °C 退火后,在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能随着退火温度的升高和退火时间的延长而提高。

参考文献 References

- [1] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao meiyi(姚美意) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与

- 工程)[J], 2007, 36(7): 1129
- [2] Li Shilu(李士炉), Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xin(张欣) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(2): 163
- [3] Jung Y I, Lee M H, Kim H G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 479(1-2): 423
- [4] Sabol G P, Comstock R J, Weiner R A *et al.* *10th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1245, 1994: 724
- [5] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M *et al.* *11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1295, 1996: 785
- [6] Park J Y, Choi B K, Jeong Y H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340(2-3): 237
- [7] Park J Y, Choi B K, Yoo S J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 359(1-2): 59
- [8] Zhang Xin(张欣), Yao Meiyi(姚美意), Li Shilu(李士炉) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(9): 1112
- [9] Yan Qingsong(严青松), Liu Wenqing(刘文庆), Lei Ming(雷鸣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 104
- [10] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(3): 249
- [11] Pan Jinsheng(潘金生), Tong Jianmin(仝健民), Tian Minbo(田民波) *et al.* *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011
- [12] Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 1920
- [13] Zhou Bangxin(周邦新), Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi(苗志) *et al.* *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 1995, 15(3): 242
- [14] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 323(1): 72
- [15] Kim H G, Park S Y, Lee M H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1-3): 429
- [16] Zhong Xiangyu(钟祥玉), Yang Bo(杨波), Li Moucheng(李谋成) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2167
- [17] Weidinger H G, Ruhmann H, Cheliotis G *et al.* *9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM STP 1132, 1991: 499

Effect of Annealing Process on the Corrosion Resistance of Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge Alloy

Liang Nan¹, Zhang Jinlong¹, Yuan Gaihan², Wang Lian², Gao Bo², Yao Meiyi¹, Zhou Bangxin¹

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

(2. State Nuclear Bao Ti Zirconium Industry Company, Baoji 721000, China)

Abstract: The corrosion resistance of Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy treated by different annealing processes was studied in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam by autoclave tests. The microstructure of the samples was investigated by TEM/EDS and SEM. The results show that partial recrystallization occurs in the samples annealed at 500 °C, and the effect of annealing time on the size of second phase particles (SPPs) is not obvious; while complete recrystallization occurs in the samples annealed at 580 °C; with the prolongation of annealing time, the SPPs are enlarged in the alloy. There exist Zr(Nb,Fe,Cr)₂ SPPs with a hexagonal close packed structure, tetragonal Zr₃Ge and orthogonal Zr₃Fe SPPs. The corrosion resistance of Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge alloy in 400 °C/10.3 MPa super-heated steam is improved with the prolongation of annealing time and increase of annealing temperature.

Key words: zirconium alloy; annealing process; second phase particles; microstructure; corrosion resistance

Corresponding author: Zhang Jinlong, Master, Associate Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-021-56331537, E-mail: jlzhang@shu.edu.cn