

新型 ZrHf 合金显微组织、力学性能及耐蚀性研究

刘忠亮¹, 常青¹, 吴金平², 刘承泽², 杨帆², 徐磊¹

(1. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 利用真空自耗电弧熔炼 (VAR) 制备了一种 Zr、Hf 质量比为 1:1 的新型 ZrHf 合金, 研究了该合金的显微组织、力学性能及其在沸腾硝酸溶液中的耐蚀性能。结果表明, 该合金由密排六方结构相构成, 其晶格常数介于 α -Zr 与 α -Hf 之间; 在固溶强化机制下, 该合金具有较高的室温屈服强度、抗拉强度和延伸率, 分别达到 641 MPa、714 MPa 和 51%。该 ZrHf 合金在 6 mol/L 的沸腾硝酸溶液中腐蚀 192 h 后, 腐蚀速率低于 0.002 mm/a, 具有高强度、耐腐蚀的优异性能。

关键词: ZrHf 合金; 力学性能; 腐蚀速率; 固溶强化

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)03-029-04

Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of a Novel ZrHf Alloy

Liu Zhongliang¹, Chang Qing¹, Wu Jinping², Liu Chengze², Yang Fan², Xu Lei¹

(1. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100840, China)

(2. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: The novel ZrHf alloy with mass ratio of 1:1 was prepared by vacuum arc remelting (VAR), and the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance in boiling nitric acid of the alloy were studied. The results show that the alloy is composed of close-packed hexagonal phase, and its lattice constant is between α -Zr and α -Hf. Due to the solid solution strengthening mechanism, the room temperature yield strength of the alloy reaches 641 MPa, tensile strength reaches 714 MPa, and the elongation reaches 51%. The corrosion rate of the novel ZrHf alloy after 192 h corrosion in 6 mol/L boiling nitric acid solution is lower than 0.002 mm/a, showing excellent comprehensive properties of high strength and corrosion resistance.

Key words: ZrHf alloy; mechanical properties; corrosion rate; solid-solution strengthening

锆 (Zr) 合金在高温、强腐蚀、含氧化性金属阳离子的液体介质中能够自发形成钝化膜, 且在辐照条件下不易出现缺陷^[1-5]。但是, 在具有中子辐射的工况下, 由于 Zr 的热中子吸收截面 (σ) 极低, 仅为 $0.18 \times 10^{-28} \text{ m}^2$, 如果不加以妥善处理, 会严重影响环境, 损害人体健康^[6]。常用的中子屏蔽材料有石墨、碳化硼、聚乙烯等^[7]。然而, 这些材料无法满足高温、强腐蚀工况下的服役性能要求, 另外

相比于金属材料, 其力学性能也无法满足大型工程设备的制造要求。

为了捕获额外的中子, 中国核动力研究设计院等单位向锆合金中添加硼 (B^{10}) 同位素, 以提升锆合金对中子的吸收能力。但锆合金中的硼化物为陶瓷相, 导致合金的塑性较差, 极不适合用于制造工程设备^[8]。铪 (Hf) 的热中子吸收截面为 $105 \times 10^{-28} \text{ m}^2$, 显著高于 Zr, 是一种理想的中子吸收材料。值得注意的是, Hf 与 Zr 同样位于元素周期表的 IVB 族, 在物理、化学性质方面具有极高的相似性, 二者可以任意比例无限互溶, 理论上可制得兼具良好耐蚀性与中子吸收能力的新型材料。然而, 目前尚无相关研究报道。

收稿日期: 2022-01-11

基金项目: 陕西省自然科学基金计划 (2021JQ-976); 陕西省科技统筹创新工程计划 (2016KTCQ01-103); 陕西省技术创新引导计划 (2020CGXNX-023)

通信作者: 吴金平 (1970—), 男, 高级工程师。

本实验采用真空自耗电弧熔炼(VAR)制备 ZrHf 合金,重点研究 ZrHf 合金的显微组织、力学性能及其在沸腾硝酸溶液中的耐腐蚀性能,以期为该合金未来的工程化应用提供数据支持。

1 实验

选用工业海绵锆及工业海绵铪为原料,按质量比 1:1 均匀混合,压制成规格为 50 mm × 50 mm × 300 mm 的电极块,通过 2 次 VAR 熔炼制得 ZrHf 合金铸锭,名义成分为 Zr50Hf。首先,将铸锭在 1100 °C 进行 β 相区一火次锻造,目的是通过较高温度锻造实现合金成分均匀化,并破碎 β 晶粒细化组织;然后在 1000 °C 进行 β 相区二火次锻造,目的是进一步细化晶粒,适当降低温度是为了避免加热时晶粒重新长大。以上单次锻造变形量均为 40%。在 600 °C 对锻造后的 ZrHf 合金进行退火处理。以工业海绵锆为原料,采用相同工艺路线制备纯锆样品。

从退火后的 ZrHf 合金上切取拉伸试样、金相试样及腐蚀试样。采用 UTM5105X 万能试验机进行室温力学性能测试,样品制备及测试方法按照 GB/T 228.1—2010 进行。采用 Leica MPS30 金相显微镜进行微观组织观察分析。采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM)及其附带的能谱仪(EDS)进行断口形貌和元素面分布分析。采用 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪对样品的表面氧化膜进行物相分析。采用 Bruker D8 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。在带有冷凝管的锥形瓶中进行均匀腐蚀试验。均匀腐蚀试样规格为 25 mm × 12 mm × 2 mm,其表面经打磨、抛光后,在去离子水中煮沸,去除表面污渍后烘干。腐蚀液为 116 °C 的沸腾硝酸溶液,浓度为 6 mol/L。将试样分别腐蚀 48、96、144、192、240 h 后取出,依次使用去离子水、无水乙醇进行清洗,干燥后称量,计算腐蚀失重 ΔW 。每次取出试样后更新硝酸溶液,以保证溶液中溶质浓度稳定。

腐蚀速率 Y 的计算公式如式(1)所示。

$$Y = \frac{8760\Delta W}{\rho st} \quad (1)$$

式中: ΔW 为腐蚀失重, g; ρ 为合金密度, g/mm³; s 为试样的表面积, mm²; t 为腐蚀时间, h。

2 结果与分析

2.1 显微组织

图 1 为锻造态及退火态 ZrHf 合金的光学显微组

织。从图 1 可以看出, ZrHf 合金退火后的显微组织与锻造态无明显差别。退火态 ZrHf 合金的显微组织均匀,为魏氏组织或片层组织。该组织与纯锆的 β 转变组织相近。ZrHf 合金中的片层组织分布于晶界及晶粒内部,宽度在 5 ~ 12 μm 之间,长度在 100 ~ 900 μm 之间。

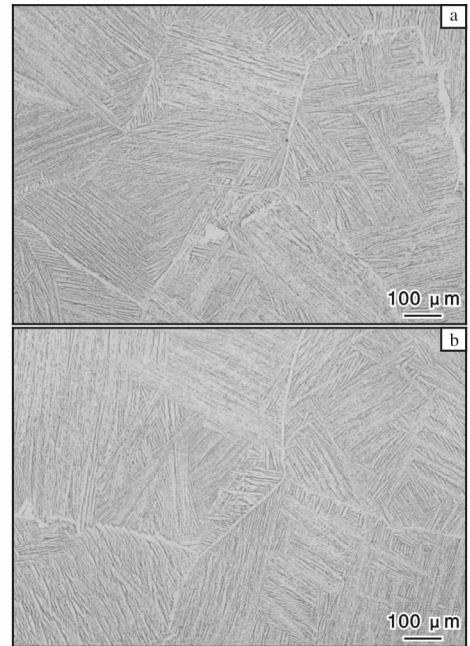


图 1 锻造态与退火态 ZrHf 合金的光学显微照片

Fig. 1 Optical microstructures of ZrHf alloy at different states: (a) as forged; (b) as annealed

ZrHf 合金铸锭经 β 单相区锻造后, β 晶粒被破碎,在随后的冷却过程中, ZrHf 合金发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变,形成魏氏组织或片层组织。在 600 °C α 相区退火过程中,锻造变形以及冷却体积收缩产生的残余应力得以消除。

图 2 为退火态 ZrHf 合金的 XRD 谱图。从图 2 可

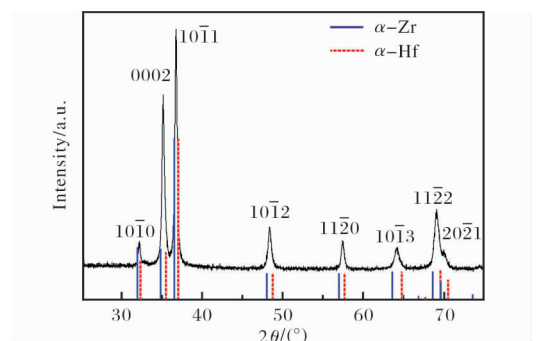


图 2 退火态 ZrHf 合金的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of annealed ZrHf alloy

以看出，ZrHf 合金中只含有单一物相，该物相的布拉格特征衍射峰峰位与 α -Zr、 α -Hf 接近，因而图 1 中的片层组织均为 α 相。因此，可将晶界处的片层命名为晶界 α 相，其余片层命名为晶内 α 相。由于 ZrHf 合金的特征衍射峰位均位于相应 α -Zr、 α -Hf 的峰位之间，表明其晶格参数介于 α -Zr、 α -Hf 之间，其中， $a = 0.3206 \text{ nm}$ ， $c = 0.5129 \text{ nm}$ 。

图 3 为退火态 ZrHf 合金的 SEM 照片及 Zr、Hf 元素能谱面分布图。从图 3 可以看出，ZrHf 合金中不同片层之间的 Zr、Hf 元素未见偏聚，二者分布均匀，形成了固溶体。

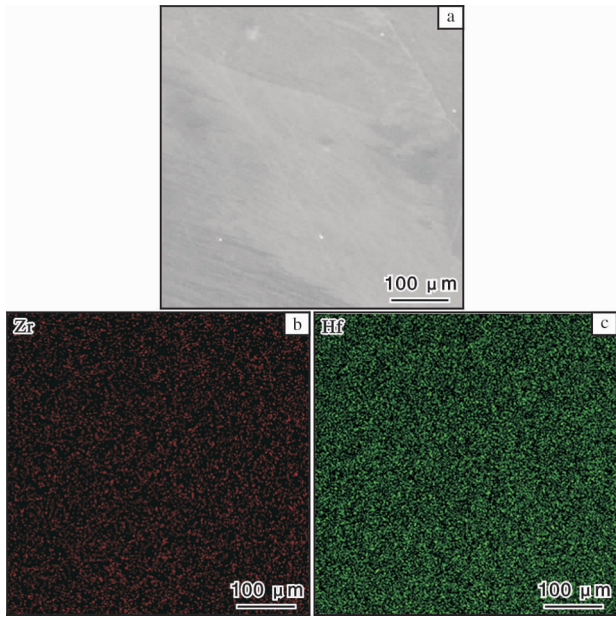


图 3 退火态 ZrHf 合金的 SEM 照片及 Zr、Hf 元素能谱面分布图

Fig. 3 SEM micrograph (a) of annealed ZrHf alloy and Zr (b), Hf (c) elements distribution by EDS

2.2 室温力学性能

表 1 给出了退火态 ZrHf 合金与纯 Zr 的室温拉伸性能。从表 1 可以看出，ZrHf 合金的屈服强度、抗拉强度、延伸率均较相同工艺制备的纯 Zr 有显著提升，屈服强度由 213 MPa 提升至 641 MPa，抗拉强度

表 1 退火态 ZrHf 合金与纯 Zr 的室温拉伸性能

Table 1 Room temperature tensile properties of annealed ZrHf alloy and pure Zr

	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$
ZrHf	641	714	51
Pure Zr	213	401	33

由 401 MPa 提升至 714 MPa，断后延伸率由 33% 提升至 51%。

由于 Zr、Hf 元素可无限互溶，故 ZrHf 合金物相单一，组织均匀。Hf 原子以置换原子的形式置换 Zr 原子的位置，形成置换型固溶体，产生固溶强化效果。但 Hf 的原子大小与 Zr 有一定差异，合金中会出现局部点阵畸变，进而位错运动阻力增大，使滑移、孪生等塑性变形难以进行，ZrHf 合金的强度提升。

图 4 为退火态 ZrHf 合金室温拉伸试样的断口形貌。从图 4 可以看出，ZrHf 合金断裂模式为韧性断裂，断口主要由大小、深浅不一的韧窝组成，韧窝直径在 1~8 μm 之间。

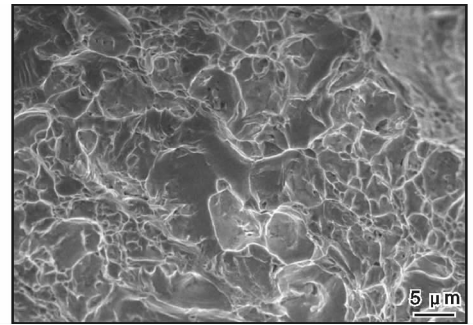


图 4 退火态 ZrHf 合金室温拉伸试样断口的 SEM 照片

Fig. 4 SEM morphology of tensile fracture at room temperature of annealed ZrHf alloy

2.3 耐均匀腐蚀性能

图 5 为退火态 ZrHf 合金在沸腾硝酸溶液中腐蚀 240 h 前后的宏观照片。从图 5 可以看出，ZrHf 合金腐蚀后表面由银白色变为金色，表明合金表面形成了一层钝化膜。

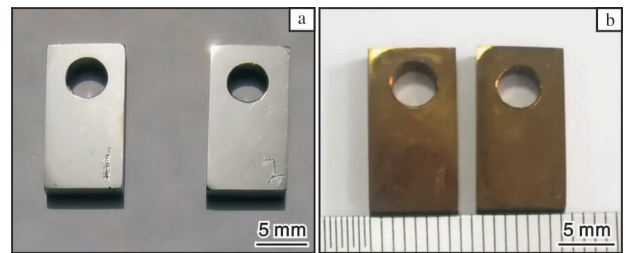


图 5 退火态 ZrHf 合金在沸腾硝酸溶液中腐蚀 240 h 前后的宏观照片

Fig. 5 Macrophotos of annealed ZrHf alloy before (a) and after (b) corroded in boiling HNO_3 solutions for 240 h

利用激光拉曼光谱仪对在沸腾硝酸溶液中腐蚀

240 h 后的 ZrHf 合金表面进行物相分析, 结果见图 6。通过与文献[7]对比, 证实 ZrHf 合金表面钝化膜的物相以 ZrO_2 为主。尽管添加了 Hf 元素的 ZrHf 合金是均匀固溶体, 但其氧化膜生长主要依靠 Zr 与 O 的结合形成 ZrO_2 。此外, 腐蚀后的 ZrHf 合金样品表面未观察到裂纹、孔洞等缺陷, 说明该氧化膜致密性好, 具备隔绝金属与硝酸的功能。

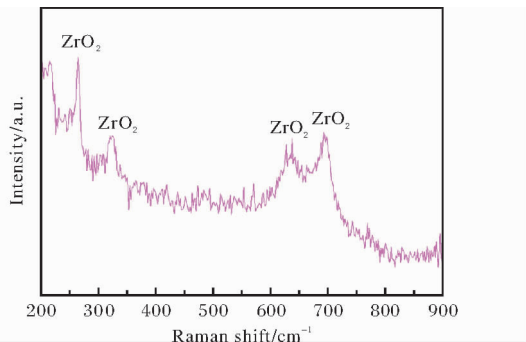


图 6 退火态 ZrHf 合金在沸腾硝酸溶液中腐蚀 240 h 后的表面激光拉曼谱图

Fig. 6 Laser Raman spectrum of annealed ZrHf alloy after corroded in boiling HNO_3 solutions for 240 h

图 7 为退火态 ZrHf 合金在 116 °C 沸腾硝酸溶液中腐蚀速率随时间的变化曲线。从图 7 可以看出, ZrHf 合金的腐蚀速率随着腐蚀时间的延长而减小。在腐蚀初期, ZrHf 合金中的元素溶出速率高于氧化膜形成速率, 减重明显, 腐蚀速率相对较高。随着腐蚀时间的延长, 样品表面逐渐形成致密氧化膜, 硝酸不再与 ZrHf 合金直接接触, 合金中的元素溶出速率与氧化膜形成速率逐渐接近, 腐蚀速率开始趋于 0, 192 h 后稳定在 0.002 mm/a 以下。与纯 Zr、Zr-4

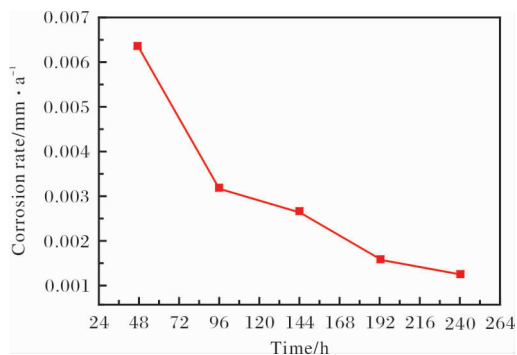


图 7 退火态 ZrHf 合金在沸腾硝酸溶液中腐蚀速率随时间的变化曲线

Fig. 7 Curve of corrosion rate vs. corrosion time of annealed ZrHf alloy in boiling HNO_3 solutions

合金等相比^[1-3], ZrHf 合金在沸腾硝酸中的腐蚀速率与之接近, 说明 Hf 元素的添加对锆合金耐蚀性能的影响较小。

3 结论

(1) 退火态 ZrHf 合金为 Zr、Hf 元素分布均匀的固溶体, 由单一密排六方结构 α 相构成, 其晶格参数介于 α -Zr 与 α -Hf 之间。

(2) 退火态 ZrHf 合金的室温屈服强度、抗拉强度、延伸率均显著高于纯 Zr, 分别为 641 MPa、714 MPa、51%。

(3) ZrHf 合金在 6 mol/L 沸腾硝酸溶液中腐蚀 192 h 后, 腐蚀速率低于 0.002 mm/a。

参考文献 References

- [1] Mudali U K, Dayal R K, Gnanamoorthy J B. Corrosion studies on materials of construction for spent nuclear fuel reprocessing plant equipment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 203 (1): 73–82.
- [2] Doucet F J, Goddard D T, Taylor C M, et al. The formation of hydrated zirconium molybdate in simulated spent nuclear fuel reprocessing solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(14): 3491–3499.
- [3] Chen Y Z, Urquidí-Macdonald M, Macdonald D D. The electrochemistry of zirconium in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 348(1/2): 133–147.
- [4] Shankar A R, Raju V R, Rao M N, et al. Corrosion of Zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(9): 3527–3538.
- [5] Natarajan R. Reprocessing of spent nuclear fuel in India: present challenges and future programme[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2017, 101: 118–132.
- [6] Granada J R, Damián J I M, Dawidowski J, et al. Development of neutron scattering kernels for cold neutron reflector materials[J]. *Journal of Neutron Research*, 2021, 23(1): 1–11.
- [7] Kurpaska L, Jozwik I, Jagielski J. Study of sub-oxide phases at the metal-oxide interface in oxidized pure zirconium and Zr-1.0%Nb alloy by using SEM/FIB/EBSD and EDS techniques[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 476: 56–62.
- [8] 李圆圆, 代胜平, 杨静, 等. 碳化硼锆合金可燃毒物中空芯块制备工艺研究[J]. *核动力工程*, 2013, 34(3): 28–31.