

热加工对 Zr-Sn-Nb 锆合金显微组织和耐腐蚀性能的影响

刘文庆¹, 雷鸣¹, 耿迅¹, 李强¹, 姚美意², 周邦新²

(1. 上海大学 分析测试中心, 上海 200444; 2. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘要:将 Zr-Sn-Nb 新锆合金样品分别进行多种变形热处理,用透射电子显微镜研究它们的显微组织和第二相粒子。然后,将它们放入高压釜中,在 350 °C、16.8 MPa、含 70 μg/g Li⁺ 的 LiOH 水溶液中腐蚀。结果表明:580 °C-3 h/冷轧/500 °C-30 h 处理的样品具有最好的耐腐蚀性能,这归因于该样品中 Zr-Nb-Fe 第二相粒子细小分布均匀、第二相粒子体积分数最高,从而导致基体中的 Nb 元素固溶含量最低。

关键词:热处理;耐腐蚀性能;显微组织;第二相粒子

中图分类号:TL341

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)06-0711-05

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Corrosion Resistance for Zr-Sn-Nb Zirconium Alloy

LIU Wen-qing¹, LEI Ming¹, GENG Xun¹, LI Qiang¹, YAO Mei-yi², ZHOU Bang-xin²

(1. *Instrumental Analysis and Research Centre, Shanghai University, Shanghai 200444, China;*

2. *Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

Abstract: After being treated in different ways, Zr-Sn-Nb zirconium alloy specimens were exposed in 70 μg/g Li⁺ LiOH aqueous solution at 350 °C and 16.8 MPa. The microstructures and second phase particles of these specimens were observed by transmission electron microscope (TEM). The specimens treated by 580 °C/C, R/500 °C show best corrosion resistance among all the specimens. TEM observation shows that a large number of second phase particles exist in the specimen, which are fine and dispersed homogeneously, result in the lowest Nb content in the matrix.

Key words: heat treatment; corrosion resistance; microstructure; second phase particles

长期以来,Zr-4 合金一直用作压水堆的燃料包壳材料。现代核动力发电站的发展要求不断地提高燃料元件的燃耗,这对锆合金的耐腐

蚀性能提出了更高的要求。为满足上述要求,美国和俄罗斯等分别开发出了 ZIRLO 合金和 E635 合金等新锆合金,我国也开发出了相应的

收稿日期:2006-06-12;修回日期:2006-08-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50571056);上海市科委自然科学基金资助项目(04ZR14057);核燃料及材料国家级重点实验室基金和上海市重点学科建设项目(T0101)

作者简介:刘文庆(1968—),男,河南西峡人,副研究员,博士,核材料专业

N18 和 N36 新锆合金, 这些都属于 Zr-Sn-Nb 系锆合金^[1-7]。与 Zr-4 合金相比, Zr-Sn-Nb 系锆合金不仅耐应力腐蚀性能有明显改善, 耐均匀腐蚀性能也有很大提高。研究同时发现, 由于加入了 Nb 元素, Zr-Sn-Nb 系锆合金的耐腐蚀性能对热处理制度极其敏感, 且敏感程度随 Nb 元素含量增加而提高, 这是因为当 Nb 元素含量达到 1.0% (质量百分比, 下同) 时, 热处理制度对显微组织有很大影响^[8]。本工作研究 Nb 元素含量约为 1.0% 的 Zr-Sn-Nb 新锆合金经不同热处理后 Nb 元素对合金耐腐蚀性能的影响。

1 实验过程

实验选用 Zr-Sn-Nb 新锆合金, 其主要成分为: Sn, 1.0%; Nb, 1.0%; Fe, 0.3%; Zr, 余量。该新锆合金经两次真空电弧熔炼后, 铸锭质量为 5 kg。铸锭经热锻后, 在 1 050 °C 保温 0.5 h, 之后, 水淬, 再经热轧、冷轧及中间退火等工序制成片状样品。最后 1 次冷轧前的样品厚度为 1 mm。将样品分成 5 组, 分别在 580、740、780、820 °C 下保温 3 h 和 1 000 °C 下保温 0.5 h, 快速水冷至室温后进行最后 1 次冷轧, 冷轧至厚度为 0.5 mm (压下量为 50%), 再将所有样品在 500 °C 下保温 30 h。为方便讨论, 将用上述方法处理的各样品分别标记为 580 °C、740 °C、780 °C、820 °C 和 1 000 °C。用 JEM-200CX 透射电子显微镜观察上述各样品的显微组织, 用 JEM-2010F 高分辨电镜进一步分析第二相粒子的化学成分。最后, 将这些样品置于盛有含 70 μg/g Li⁺ 的 LiOH 水溶液的高压釜中腐蚀, 温度为 350 °C, 压力为 16.8 MPa。

2 实验结果及讨论

2.1 腐蚀增重

图 1 为 Zr-Sn-Nb 新锆合金样品经不同热处理后的腐蚀增重曲线。可见, 几种样品均在腐蚀增重至约 35 mg/dm² 时发生了第一次转折, 580 °C 样品发生第一次转折的时间比其他样品晚。此后, 该样品的腐蚀增重一直低于其他样品, 说明该样品的耐腐蚀性能好于其他样品。腐蚀到 250 d 后, 其他样品的耐腐蚀性能显示出明显差异, 腐蚀增重按 740 °C、780 °C、820 °C 和 1 000 °C 的顺序增加。

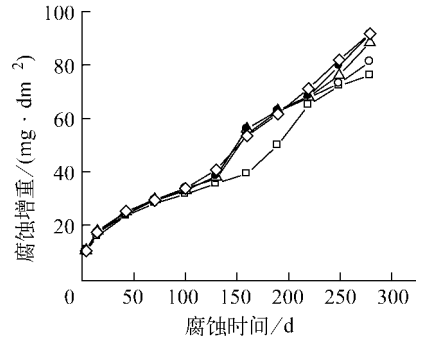


图 1 Zr-Sn-Nb 新锆合金样品在 350 °C、0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重曲线

Fig. 1 Weight gain against exposed time of Zr-Sn-Nb specimens tested in 0.01 mol/L LiOH solution at 350 °C
□—580 °C; ○—740 °C; △—780 °C;
●—820 °C; ◇—1 000 °C

2.2 显微组织和讨论

图 2 为 580 °C 样品在不同放大倍数下的显微组织。从图 2a 可看到, 第二相粒子分布均匀。图 2b 显示, 第二相粒子形状、尺寸差异较大, 大致可分为两类: 第一类呈不规则的多边形, 尺寸为 100~200 nm (图 2b 中 P1); 第二类形状规则, 呈圆形或椭圆形, 尺寸为 20~30 nm (图 2b 中 P2)。同时, 用 JEOL-2010F 高分辨透射电镜附带的 EDS 功能对这两类第二相粒子进行分析, 为减少实验误差, 所分析的第二相粒子的数量超过 20 个。结果表明: 第一类第二相粒子中 Fe 和 Nb 含量较高, 分别为 14.69% 和 39.50%, 且 Nb、Fe 质量比为 2.0~3.0 (图 3a), 文献[9]和[10]虽已分别确认了他们的晶体结构和晶格常数, 但因这种第二相粒子相对较细小, 且结构复杂, 不同文献得到的结果各异, 一般称之为 Zr-Nb-Fe 粒子; 第二类第二相粒子中 Nb 含量接近 80%, 含少量甚至不含 Fe (图 3b), 应是 β-Nb 粒子。

由于 580 °C 样品在进行 580 °C 保温前, 已经过一系列常规处理, 其显微组织为 α-Zr 和均匀分布的第二相粒子, 这些第二相粒子应属于 Zr-Nb-Fe 粒子。在 580 °C 保温时, 仍处于 α-Zr+β-Nb 的两相区, 这些 Zr-Nb-Fe 粒子基本不会变化, 经冷轧和 500 °C 退火后, 他们变得更细小, 分布更均匀。Fe 在 α-Zr 中的固溶度仅为 0.012%^[11], 580 °C 保温后的冷轧在基体中造成大量位错和空位等缺陷, 在 500 °C 保温时,

这些缺陷促使基体中的 Nb 进一步析出,形成细小的 β -Nb 粒子。

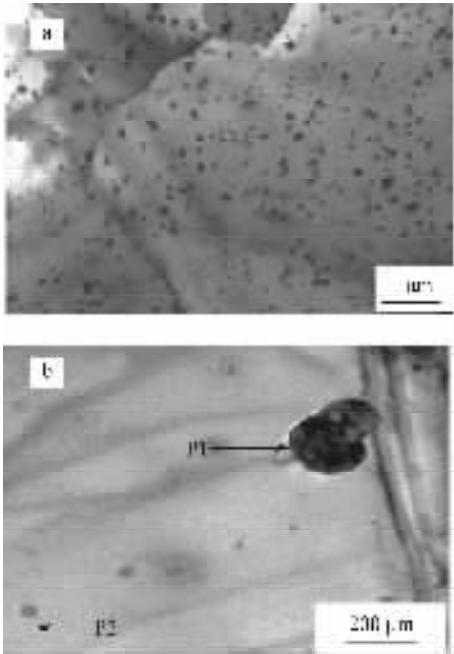


图 2 580 °C 样品的显微组织

Fig.2 Micrograph of 580 °C specimen

图 4 为 740 °C 样品的显微组织。从图 4 可见,该样品中存在明显带状分布的第二相粒子和弥散分布的细小第二相粒子。其中,带状分布的第二相粒子形状不规则,尺寸较大,为 50~100 nm;弥散分布的细小第二相粒子呈圆形或椭圆形,尺寸为 20~30 nm。这些第二相粒子的 EDS 分析结果显示:带状分布的第二相粒子中的 Fe 和 Nb 含量较高,Nb、Fe 质量比为 1.05~3.25,应为 Zr-Nb-Fe 粒子;弥散分布的细小第二相粒子基本不含 Fe,应是 β -Nb 粒子。

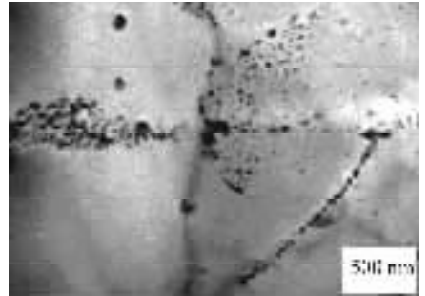


图 4 740 °C 样品的显微组织

Fig.4 Micrograph of 740 °C specimen

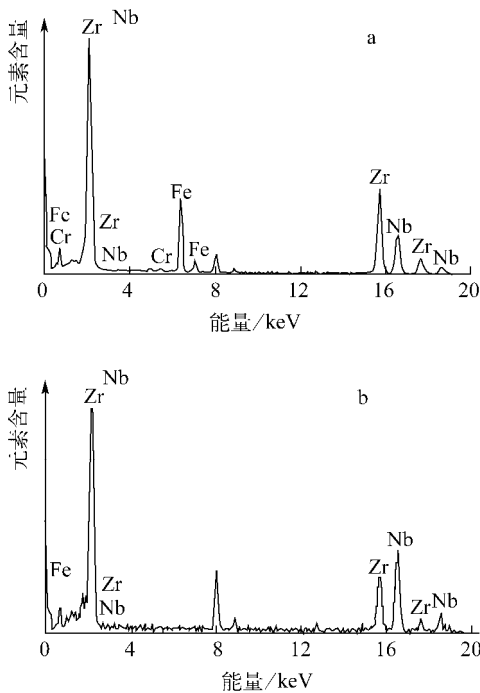


图 3 580 °C 样品第二相粒子能谱

Fig. 3 EDS spectra for precipitates of 580 °C specimen
a—P1; b—P2

740 °C 样品中也存在两类第二相粒子,即 Zr-Nb-Fe 粒子和 β -Nb 粒子。但与 580 °C 样品相比,740 °C 样品中的 Zr-Nb-Fe 粒子呈带状分布,Nb、Fe 质量比变化较大。这是因为,加热到 740 °C 已进入 α -Zr+ β -Zr 双相区,保温时,部分第二相将溶解,Nb 则被固溶在 β -Zr 相,快冷时, β -Zr 相被保留下来。冷轧时, β -Zr 沿轧向形成带状,随之在 500 °C 加热时,带状 β -Zr 分解析出的第二相粒子呈带状分布。Fe 在 α -Zr 中的固溶度极小,主要存在于 β -Zr 中, β -Zr 分解产生第二相粒子中含有 Fe,为 Zr-Nb-Fe 粒子。又因在 740 °C 保温时形成的 β -Zr 成分不一定均匀,分解产生的 Zr-Nb-Fe 粒子的 Nb、Fe 质量比变化较大。 β -Nb 粒子的生成过程与 580 °C 样品的相同。

图 5 为 780 °C 和 820 °C 样品的显微组织。与 740 °C 样品相似,存在带状分布的第二相粒子和弥散分布的细小第二相粒子,而带状分布的第二相粒子更为明显。这是因为 780 °C 和 820 °C 样品在 780 和 820 °C 下保温时间同样处于 α -Zr+ β -Zr 两相区,根据杠杆定理,与 740 °C 样品

相比,780 °C和 820 °C样品的 β -Zr 体积分数随保温温度升高而增加,这使冷轧退火后有更多的第二相呈带状分布。EDS 能谱分析显示,带状分布的第二相粒子为 Zr-Nb-Fe 粒子,弥散分布的细小第二相粒子是 β -Nb 粒子。其中,Zr-Nb-Fe 粒子的 Nb、Fe 质量比为 2.1~3.0,较 740 °C 样品的变化范围小,这可能是因这两种样品的保温温度高,所形成的 β -Zr 成分较均匀之故。

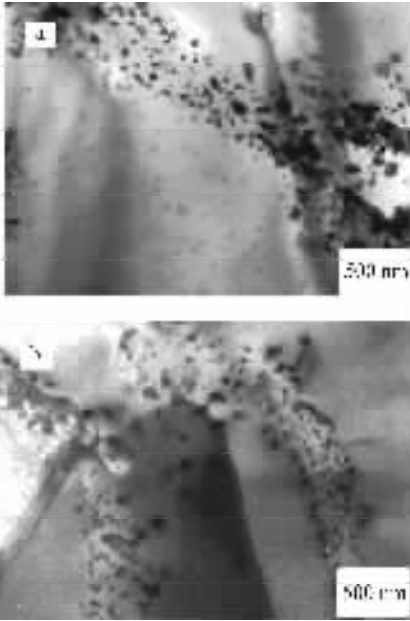


图5 780 °C(a)和 820 °C(b)样品的显微组织
Fig. 5 Micrograph of 780 °C(a)
and 820 °C(b) specimens

图6所示为 1 000 °C样品的显微组织。它的第二相粒子分布基本均匀,形状、尺寸差异较大,与 580 °C样品相近,但第二相的体积分数比 580 °C样品的低。EDS 分析表明:该第二相粒子形状不规则,尺寸较大的为 Zr-Nb-Fe 粒子;在弥散细小的第二相粒子中,绝大部分含有较多的 Fe 和 Nb,也应是 Zr-Nb-Fe 粒子,仅有极少量是含少量或不含 Fe 的 β -Nb 粒子,这与 580 °C样品不同,因为在 580 °C样品中,弥散细小的第二相粒子为含少量 Fe 或不含 Fe 的 β -Nb 粒子。

1 000 °C样品在 1 000 °C保温时处于 β -Zr 单相区,Fe 应均匀分布其中,快速冷却后形成板条状过饱和的 α -Zr 和在晶界上连续的 β -Zr 层^[8]。由于冷却速度快,Fe 来不及扩散,过饱和的 α -Zr 和 β -Zr 层中均含有 Fe。冷轧后在

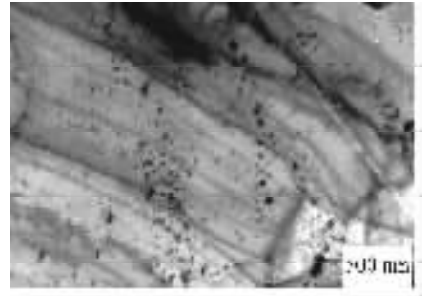


图6 1 000 °C样品的显微组织
Fig. 6 Micrograph of 1 000 °C specimen

500 °C保温, β -Zr 分解生成形状不规则、尺寸较大的 Zr-Nb-Fe 第二相粒子,过饱和的 α -Zr 中则析出弥散细小的 Zr-Nb-Fe 第二相粒子,同时由于 500 °C下 Nb 在 α -Zr 中有一定的固溶度,在 500 °C保温 30 h 后, α -Zr 中的合金元素未充分析出^[12],因此,第二相的体积分数比 580 °C样品的低。

通过上述几种样品的显微组织观察可知,580 °C样品中第二相的体积分数最高,且存在一定量 Nb 含量较高的 β -Nb 粒子,因此,存在于第二相中的 Nb 最多,基体中 Nb 固溶含量最低;1 000 °C样品中第二相的体积分数最低,几乎不同时存在 Nb 含量较高的 β -Nb 粒子,存在于第二相中的 Nb 相对最少,因此,基体中 Nb 固溶含量最高;在其他 3 种样品中,740 °C样品中第二相的体积分数相对较多,基体中的 Nb 固溶含量比 780 °C、820 °C样品的低。对于 Zr-Nb合金,文献^[12-13]认为,基体中固溶的 Nb 超过其平衡浓度越多,其耐腐蚀性能越差;改善 Zr-Nb 合金耐腐蚀性能的主要因素是形成第二相粒子时基体中 Nb 固溶含量下降。

结合文献^[6-7]和本次实验结果可知,第二相粒子的存在从两方面改善了锆合金的耐腐蚀性能:随着第二相粒子的析出,基体中固溶的 Nb 含量降低;第二相粒子的腐蚀速率远低于 α -Zr 基体。580 °C样品的耐腐蚀性能好于其他几种样品的原因是该样品中含有大量细小且均匀分布的 Zr-Fe-Nb 第二相粒子,这些第二相粒子具有良好的耐腐蚀性能,且该样品中第二相粒子的体积分数在几种样品中最高,由此导致基体中 Nb 固溶含量最低。其他几种样品中第二相粒子的体积分数均比 580 °C样品的低,特别是

1 000 °C 样品,第二相粒子的体积分数最低,基体中 Nb 固溶含量最高,因而其耐腐蚀性能最差。

3 结论

对 Zr-Sn-Nb 新钼合金经不同热处理后在 350 °C、16.8 MPa 条件下 0.01 mol/L LiOH 水溶液的耐腐蚀性能进行比较后,可得出如下结论:580 °C 样品的耐腐蚀性能最好,随冷轧前加热温度升高,其他几种样品的耐腐蚀性能下降;580 °C 样品的耐腐蚀性能好归因于该样品中第二相粒子呈细小均匀分布,且其体积分数在几种样品中最高,从而导致了该样品基体中的 Nb 含量最低。

参考文献:

- [1] 王辉,黄玉才,马树春,等. 新钼合金水侧腐蚀性研究[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(增刊): 88-93.
WANG Hui, HUANG Yucui, MA Shuchun, et al. Study on water-side corrosion of new zirconium-based alloys [J]. At Energy Sci Technol, 2003, 37(Suppl.): 88-93(in Chinese).
- [2] LI Zhongkui, ZHOU Lian, LIU Jianzhang, et al. Effect of intermediate annealing on out-of-pile corrosion resistance zirconium-based alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30: 52-54.
- [3] KIM J M, JEONG Y H. Correlation of heat treatment and corrosion behavior of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu alloys[J]. J Mat Proc Tech, 2000, 104: 145-149.
- [4] 李中奎,刘建章,周廉,等. 新钼合金耐蚀性能研究[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(增刊): 84-87.
LI Zhongkui, LIU Jianzhang, ZHOU Lian, et al. Research on corrosion resistance for zirconium-based alloys[J]. At Energy Sci and Technol, 2003, 37(Suppl.): 84-87(in Chinese).
- [5] 赵文金,苗志,蒋宏曼,等. Zr-Sn-Nb 合金的腐蚀性为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22: 124-128.
ZHAO Wenjin, MIAO Zhi, JIANG Hongman, et al. Corrosion behavior of Zr-Sn-Nb alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22: 124-128(in Chinese).
- [6] 刘文庆,李强,周邦新,等. 显微组织对 ZIRLO 钼合金耐腐蚀性的影响[J]. 核动力工程, 2003, 24: 33-36.

- LIU Wenqing, LI Qiang, ZHOU Bangxin, et al. Effect of the microstructure on the corrosion resistance of ZIRLO alloy[J]. Nuclear Power Engineering, 2003, 24: 33-36(in Chinese).
- [7] LIU Wenqing, LI Qiang, ZHOU Bangxin, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of a Zr-Nb-Sn-Fe-Cr alloy[J]. J Nucl Mater, 2005, 341: 97-102.
- [8] 刘文庆,李强,姚美意,等. 显微组织对 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能的影响[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(增刊): 140-144.
LIU Wenqing, LI Qiang, YAO Meiyi, et al. Effect of the microstructure on the corrosion resistance of Zr-Sn-Nb alloy[J]. At Energy Sci Technol, 2003, 37(Suppl.): 140-144(in Chinese).
- [9] COMSTOCK R J, SCHOENBERGER G, SABLE G P. Zirconium in the nuclear industry: Influence of processing variables and alloy chemistry on the corrosion behavior of ZIRLO nuclear fuel cladding[C]// Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295. Philadelphia, PA: America Society for Testing and Materials, 1996: 710-725.
- [10] NIKULINA A V, MARKELOV V A, PEREGUD M M. et al. Zirconium in the nuclear industry: Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores[C]// Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295. Philadelphia, PA: America Society for Testing and Materials, 1996: 785-804.
- [11] CHARQUET D, HAHN R, ORTLIB E, et al. Zirconium in the nuclear industry: Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in Zr-Sn-Fe-Cr alloys[C]//Eighth International Symposium, ASTM STP 1023. Philadelphia, PA: America Society for Testing and Materials, 1989: 405-422.
- [12] CHOO K N, KANG Y H, PYUM S I, et al. Effect of composition and heat treatment on the microstructure and corrosion behavior of Zr-Nb alloys[J]. J Nucl Mater, 1994, 209: 226-235.
- [13] KIM H G, JEONG Y H, KIM T H. Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr-xNb alloys[J]. J Nucl Mater, 2004, 326: 125-131.