

## 显微组织对 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能的影响

刘文庆, 李 强, 姚美意, 周邦新

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

**摘要:**将两种 Zr-Sn-Nb 合金样品分别进行 1 000 °C-0.5 h、1 000 °C-0.5 h/560 °C-10 h、1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h 和 750 °C-0.5 h、750 °C-0.5 h/560 °C-10 h、750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h 的不同处理后,研究它们的显微组织和在 350 °C、16.8 MPa、0.04 mol·L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。结果表明:在所采用的上述变形及热处理条件中,以 750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h 处理后样品的耐腐蚀性能最好。其原因在于:经此处理后,基体  $\alpha$ Zr 中固溶的 Nb 含量较低, $\beta$ Zr 分解后获得了细小尺寸分布的  $\beta$ Nb(含 Fe)第二相粒子,后者对改善耐腐蚀性能尤为重要。但当合金中含有 Cr 时,因 Cr 和 Fe 首先与 Zr 形成 Zr(FeCr)<sub>2</sub> 第二相,减少了  $\beta$ Nb 粒子中的 Fe 含量,而使耐腐蚀性能变坏。样品在最终 560 °C 加热处理之前的冷轧变形可促进  $\beta$ Zr 分解时的形核,是获得细小尺寸  $\beta$ Nb 的必要措施。

**关键词:**Zr-Sn-Nb 合金;耐腐蚀性能;第二相;显微组织

**中图分类号:**TG156;TG146.41

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-6931(2003)S0-0140-05

### Effect of the Microstructure on the Corrosion Resistance of Zr-Sn-Nb Alloy

LIU Wen-qing, LI Qiang, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin

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

**Abstract:** The specimens of Zr-Sn-Nb alloy with two different composition were treated in different ways as 1 000 °C-0.5 h, 1 000 °C-0.5 h/560 °C-10 h, 1 000 °C-0.5 h/C. R. (cold rolling)/560 °C-10 h and 750 °C-0.5 h, 750 °C-0.5 h/560 °C-10 h, 750 °C-0.5 h/C. R./560 °C-10 h, respectively. Their microstructures were examined by transmission electron microscopy (TEM), and the corrosion resistance was investigated with autoclave tests in 0.04 mol·L<sup>-1</sup> LiOH aqueous solution at 350 °C, 16.8 MPa. It shows that the corrosion resistance of specimens treated by 750 °C-0.5 h/C. R./560 °C-10 h is the best among all specimens treated in different ways in present study. A lower niobium concentration in solid solution in  $\alpha$ Zr matrix and a uniform distribution of fine  $\beta$ Nb (containing iron) particles are important factors for improving the corrosion resistance significantly, especially, the later one is more important. Chromium, if it is contained in the alloy, will go with iron to form Zr(FeCr)<sub>2</sub> second phase particles at first, then the cor-

收稿日期:2003-01-22;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50171039);核燃料及材料国家级重点实验室基金资助项目(514810301.01.QT06.01)

作者简介:刘文庆(1968—),男,河南西峡人,讲师,博士,核材料专业

rosion resistance decreases due to the depletion of iron in the  $\beta$ Nb fine particles. The cold deformation before the final annealing at 560 °C plays an important role in obtaining fine  $\beta$ Nb particles because which can promote the nucleation during the  $\beta$ Zr decomposition.

**Key words:** Zr-Sn-Nb alloy; corrosion resistance; secondary phase; microstructure

随着核电站燃料燃耗的加深,燃料元件的换料周期不断延长,对燃料包壳材料的性能有了更高要求,为此,各国研究开发了新锆合金。在 Zr-Sn-Nb 系列中,有代表性的是美国的 ZIRLO 和俄罗斯的 E635 合金;在 Zr-Nb 系列中,有法国的 M5 合金。过去研究 Zr-4 合金的耐腐蚀性能时,认为合金中第二相颗粒的大小与耐腐蚀性能有着密切关系<sup>[1]</sup>,Thorvaldsson 等<sup>[2]</sup>将  $\beta$  相淬火后重新加热温度和时间归一为累积退火参数  $A$ ,  $A = \sum t_i \exp(-Q/RT_i)$ , 其中,  $t_i$  和  $T_i$  分别是各次重新加热的时间(h)和温度(K),  $Q$  为第二相析出过程的激活能,  $R$  为摩尔气体常数,认为  $A$  值与耐腐蚀性能间有着明显的依赖关系,大于一定值可明显改善耐均匀腐蚀性能。由于提高加热温度和延长加热时间可使第二相发生聚集长大,因而认为第二相大小是影响耐腐蚀性能的主要因素。但也有观点认为,在通过改变热处理温度获得不同大小第二相的同时,  $\alpha$ Zr 中过饱和固溶的 Fe、Cr 含量也在发生变化,而这才是影响耐腐蚀性能的更为重要的因素<sup>[3]</sup>。研究 M5 合金则表明,当第二相是均匀分布的细小  $\beta$ Nb 时,其耐腐蚀性能最好<sup>[4]</sup>。现在研究 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能时,也有学者用累积退火参数来衡量热处理制度对 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能的影响,认为较小的累积退火参数可提高 Zr-Sn-Nb 合金的耐腐蚀性能<sup>[5,6]</sup>。我们研究了冷轧变形和热处理对两种 Zr-Sn-Nb 合金中  $\beta$ Zr 分解和得到  $\beta$ Nb 第二相大小的影响,结果表明:冷轧变形可促使  $\beta$ Zr 分解时的形核,获得细小的  $\beta$ Nb 第二相<sup>[7]</sup>。本工作主要研究基体  $\alpha$ Zr 中 Nb 含量和  $\beta$ Nb 第二相颗粒大小对两种锆合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验方法

实验选用了两种不同成分的 Zr-Sn-Nb 合金,经两次真空电弧熔炼,铸锭重 5 kg,主要合

金成分列于表 1。其中,3#样品和 ZIRLO 的合金的成分相同。铸锭在 1 050 °C 保温 0.5 h 后水淬,再经热锻、热轧、冷轧及中间退火等工序,制成 0.6 mm 厚的片状试样。将它们分组放置在石英管中,在真空 ( $5 \times 10^{-3}$  Pa) 中分别加热到 750 °C 和 1 000 °C 并保温 0.5 h,然后,将加热炉推离石英管,用水浇淋石英管进行冷却,尽量减少样品在冷却过程中各相的成分变化,这里将这一冷却过程称为“空冷”。经过如此加热处理的样品,每组各取部分样品冷轧成 0.3 mm 厚(压下量为 50%)的薄片,再将冷轧样品和部分未冷轧样品加热到 560 °C,并保温 10 h 后空冷。用透射电镜观察样品经不同处理后的显微组织。为讨论方便,将上述处理样品分成 750 °C 处理系列和 1 000 °C 处理系列,分别标记为 750 °C-0.5 h、750 °C-0.5 h/560 °C-10 h、750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h 和 1 000 °C-0.5 h、1 000 °C-0.5 h/560 °C-10 h、1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h。最后,将样品放在盛有  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiOH 水溶液的高压釜中腐蚀,并放入 Zr-4 合金样品作为比较。釜温 350 °C,釜压 16.8 MPa。

表 1 实验用锆合金的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of zirconium alloys

样品编号	w/%				
	Sn	Nb	Fe	Cr	Zr
3#	0.92	1.03	0.12		余量
4#	0.63	0.78	0.10	0.08	余量

## 2 实验结果及讨论

3#样品腐蚀增重随腐蚀时间的变化示于图 1。从图 1 可以看出:在 1 000 °C 处理系列的样品中,只经过 1 000 °C-0.5 h 空冷处理的耐腐蚀性能最差;560 °C 保温 10 h 后的耐腐蚀性能有所改善;经 1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h 处理后的耐腐蚀性能大为提高。从以往 Zr-Sn-Nb 合金显微组织的研究结果<sup>[7]</sup>可知,只

经1 000 °C-0.5 h空冷处理的3#样品由板条状的 $\alpha$ Zr晶粒和含Nb、Fe的 $\beta$ Zr第二相组成(图2a)。这时,由于冷却速度较快, $\alpha$ Zr中必然含有过饱和固溶的Nb。将样品再在560 °C下保温10 h, $\beta$ Zr将分解为 $\alpha$ Zr和 $\beta$ Nb(其中含有Fe);此外, $\alpha$ Zr中过饱和固溶的Nb也将部分析出,使 $\alpha$ Zr中Nb含量降低。样品经1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理后,由于变形增加了基体 $\alpha$ Zr和第二相 $\beta$ Zr的缺陷, $\alpha$ Zr中过饱和固溶的Nb更易析出, $\beta$ Zr分解时更易成核,从而得到细小均匀分布的 $\beta$ Nb粒子(图2b)。

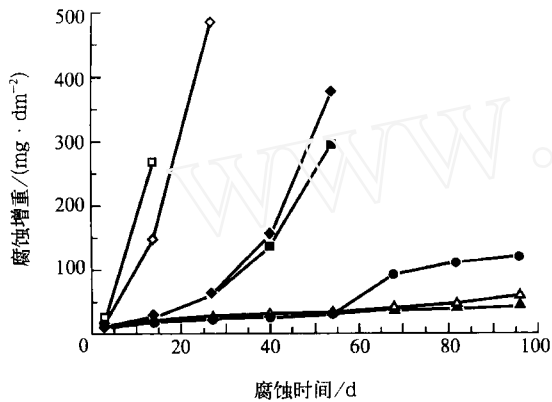


图1 3#样品的腐蚀增重曲线

Fig. 1 Mass gain against exposed time of 3# specimens

350 °C; 16.8 MPa;  $c(\text{LiOH})=0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 750 °C-0.5 h; ◆—750 °C-0.5 h/560 °C-10 h;
- ▲—750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h;
- 1 000 °C-0.5 h; ◇—1 000 °C-0.5 h/560 °C-10 h;
- △—1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h; ●—Zr-4

Choo<sup>[8]</sup>认为:Zr-Nb合金基体中固溶的Nb超过其平衡浓度越多,其耐腐蚀性能越差。Zr-Nb合金样品在水或水蒸气介质中腐蚀时,几种相组织的耐腐蚀性能按照 $\beta$ Nb、 $\alpha$ Zr、 $\beta$ Zr的顺序依次降低<sup>[9,10]</sup>。将本实验结果结合文献[7~10]进行分析后,可得出这样的结论:含Nb的锆合金若获得良好的耐腐蚀性能,则需将 $\alpha$ Zr中Nb的固溶含量控制在一定限度以下,并需使 $\beta$ Nb和可能存在的Zr-Fe-Nb(在合金中含有Fe时)第二相粒子呈细小均匀分布。

进一步研究750 °C处理系列的3#样品发现,经750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理后的耐腐蚀性能最差,只经过750 °C-0.5 h空冷处理的

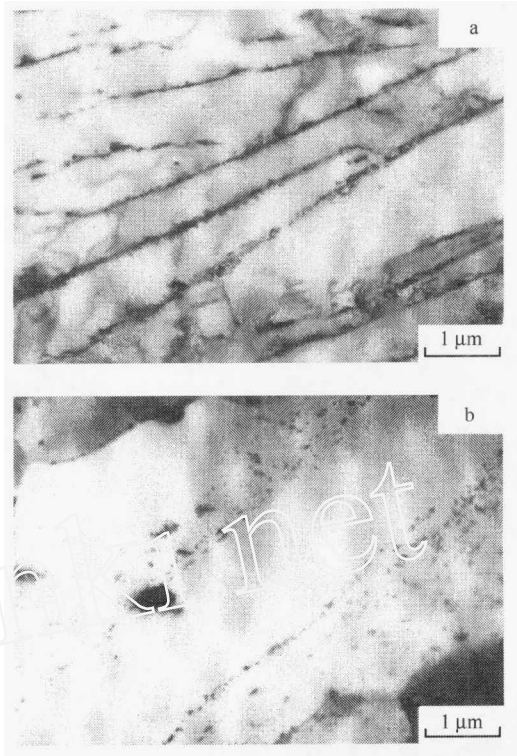


图2 3#样品经1 000 °C热处理系列的显微组织

Fig. 2 TEM micrographs of 3# specimens

treated at 1 000 °C

a—1 000 °C-0.5 h;

b—1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h

耐腐蚀性能反而略优于经750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的样品,经750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理后的耐腐蚀性能最好。

3#样品经过750 °C-0.5 h处理的显微组织为 $\alpha$ Zr+ $\beta$ Zr,其中, $\beta$ Zr主要位于晶界上,大小为500~2 500 nm(图3a)。将Zr-Nb二元相图的富Zr部分作近似放大(图4),图中A点位置不能确定,但对下面的分析讨论影响不大。根据该相图,750 °C时, $\alpha$ Zr中固溶的Nb约为0.27%。经750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的样品,晶界上的 $\beta$ Zr分解为 $\alpha$ Zr+ $\beta$ Nb(图3b)。由于560 °C与偏析温度610 °C很接近,若样品在560 °C保温达到平衡状态后, $\alpha$ Zr中固溶的Nb含量一定大于0.27%而接近0.6%(图4),560 °C保温10 h虽还不能保证达到平衡状态,但 $\alpha$ Zr中固溶的Nb含量肯定高于仅经过750 °C-0.5 h处理的样品。

750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的3#样品

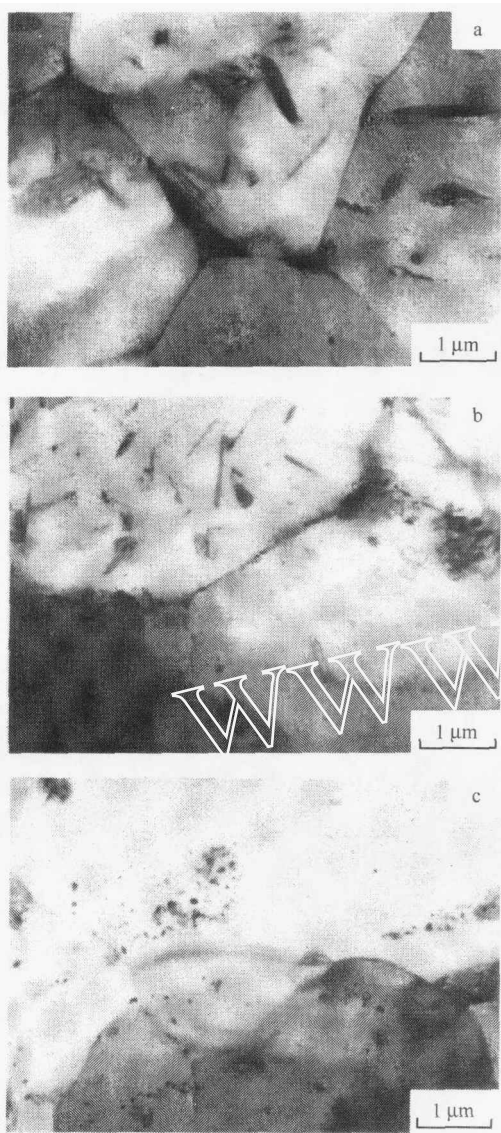


图3 3#样品经750 °C热处理系列的显微组织

Fig. 3 TEM micrographs of 3# specimens treated at 750 °C

a—750 °C-0.5 h; b—750 °C-0.5 h/560 °C-10 h;  
c—750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h

与仅经750 °C-0.5 h空冷处理的3#样品相比,除了 $\beta\text{Zr}$ 分解为 $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Nb}$ 之外, $\alpha\text{Zr}$ 中固溶的Nb将有所提高。如果 $\beta\text{Zr}$ 分解后有利于提高合金的耐腐蚀性能,那么,样品经750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理后的耐腐蚀性能劣于仅经750 °C-0.5 h空冷处理的耐腐蚀性能,这只能是因为提高了 $\alpha\text{Zr}$ 中Nb固溶含量的缘故。因此,欲改善Zr-Sn-Nb合金的耐腐蚀性能,则务需考虑加工过程中影响 $\alpha\text{Zr}$ 中Nb固

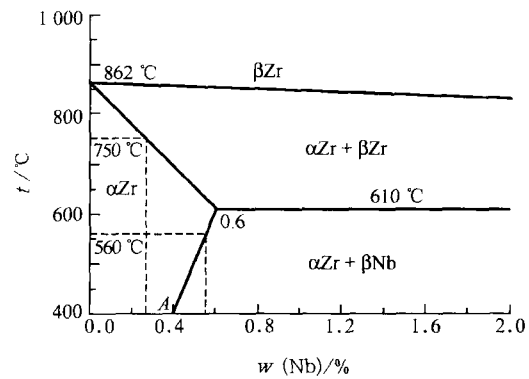


图4 Zr-Nb相图的一部分

Fig. 4 A part of Zr-Nb phase diagram

溶含量的各种因素。比较750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理和750 °C-0.5 h空冷处理样品的耐腐蚀性能,可以认为含Nb锆合金 $\alpha\text{Zr}$ 中固溶的Nb含量应不高于0.3%。

3#样品经750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理,在750 °C保温0.5 h后, $\alpha\text{Zr}$ 中Nb的含量低于0.3%,冷轧变形又促进了 $\beta\text{Zr}$ 分解时的形核,得到了细小均匀分布的 $\beta\text{Nb}$ (含有Fe)第二相(图3c)<sup>[7]</sup>,此时, $\beta\text{Nb}$ 第二相的大小约为50 nm。在本实验条件下,3#样品经750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理的耐腐蚀性能最好,且明显好于Zr-4合金样品。比较750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h和750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的3#样品,及1000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h和1000 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的3#样品间耐腐蚀性能的差别,说明获得细小尺寸并均匀分布的 $\beta\text{Nb}$ 粒子对提高样品的耐腐蚀性能有非常重要的作用。只有获得了这种显微组织的样品,它们的耐腐蚀性能才明显优于Zr-4样品。

从图1还可看出:经750 °C处理系列3#样品的耐腐蚀性能均优于相对应的经1000 °C处理系列的3#样品,即经750 °C-0.5 h空冷处理的耐腐蚀性能优于经1000 °C-0.5 h空冷处理的;经750 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的耐腐蚀性能优于1000 °C-0.5 h/560 °C-10 h处理的;经750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理的耐腐蚀性能优于1000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理的。其根本原因可能是因750 °C处理系列的3#样品 $\alpha\text{Zr}$ 中的固溶Nb

含量皆低于1 000 °C处理系列的3#样品。

4#样品腐蚀增重随腐蚀时间的变化示于图5。显微组织对4#样品在LiOH水溶液中耐腐蚀性能的影响规律与3#样品相同;750 °C处理系列样品的耐腐蚀性能优于相对应的1 000 °C处理系列,即750 °C-0.5 h空冷样品优于1 000 °C-0.5 h空冷样品;750 °C-0.5 h/560 °C-10 h样品优于1 000 °C-0.5 h/560 °C-10 h样品;750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h样品优于1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h样品。但从总体上来说,4#样品经过不同处理后的耐腐蚀性能与3#样品有着明显的差别,特别是1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h和750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理的4#样品,它们的耐腐蚀性能不仅远比经过同样处理的3#样品差,而且也比Zr-4样品差。这显然与4#样品的合金元素种类和含量不同有关。由于合金中含有Cr, Cr和Fe将首先与Zr形成 $Zr(FeCr)_2$ 第二相<sup>[11]</sup>,因而在 $\beta Zr$ 分解后得到的细小 $\beta Nb$ 粒子中含Fe量很少,甚至不含Fe。Zr-1Nb合金中即使获得了细小分布的 $\beta Nb$ 粒子,在LiOH水溶液中的耐腐蚀性能并不好,这可能就是4#样品即使经过冷轧和560 °C加热处理后虽已获得了细小分布的 $\beta Nb$ 粒子,但在

LiOH水溶液中腐蚀时,耐腐蚀性能仍然很差的原因。本工作的研究表明:改善Zr-Sn-Nb合金耐腐蚀性能的关键是得到细小均匀分布的 $\beta Nb$ (含Fe)第二相,并保证基体 $\alpha Zr$ 中固溶的Nb含量较低( $<0.3\%$ )。

### 3 结论

比较两种Zr-Sn-Nb合金样品经不同处理后在350 °C、16.8 MPa的 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiOH水溶液中的耐腐蚀性能可看出,750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h处理后样品的耐腐蚀性能最好。其原因在于:样品经过如此处理后,基体 $\alpha Zr$ 中固溶的Nb含量较低( $<0.3\%$ ),并获得了细小分布的 $\beta Nb$ (含Fe)第二相粒子,后者对改善耐腐蚀性能尤为重要。如果合金中含有Cr,由于Cr和Fe将首先与Zr形成 $Zr(FeCr)_2$ 第二相,即使经过冷轧和560 °C加热处理后获得了细小分布的 $\beta Nb$ 粒子,但因 $\beta Nb$ 粒子中只有少量Fe,甚至不含Fe,因此,在LiOH水溶液中的耐腐蚀性能仍较差。样品在最终560 °C加热处理之前的冷轧变形可促进 $\beta Zr$ 分解时的形核,是获得细小尺寸 $\beta Nb$ 的必要措施。

### 参考文献:

- [1] Foster JP, Dougherty J, Burke MG, et al. Influence of Final Recrystallization Heat Treatment on Zircaloy-4 Strip Corrosion[J]. J Nucl Mater, 1990, 173: 164~178.
- [2] Thorvaldsson T, Andersson T, Wilson A, et al. Correlation Between 400 °C Steam Corrosion Behavior, Heat Treatment, and Microstructure of Zircaloy-4 Tubing[A]. Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023[C]. Philadelphia, PA: America Society for Testing and Materials, 1989. 128~140.
- [3] Zhou Bangxin, Zhao Wenjin, Miao Zhi, et al. The Effect of Heat Treatment on the Corrosion Behavior of Zircaloy-4; CNIC-01074, SINRE-0066 [R]. Beijing: China Nuclear Information Center, 1996.

(下转第156页, Continued on p. 156)

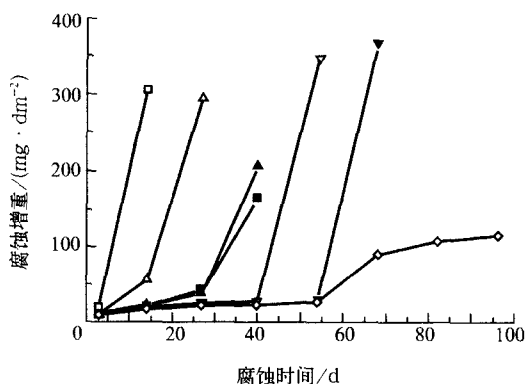


图5 4#样品的腐蚀增重曲线

Fig. 5 Mass gain against exposed time of 4# specimens

- 750 °C-0.5 h; ▲——750 °C-0.5 h/560 °C-10 h;
- ▼——750 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h;
- 1 000 °C-0.5 h; △——1 000 °C-0.5 h/560 °C-10 h;
- ▽——1 000 °C-0.5 h/冷轧/560 °C-10 h; ◇——Zr-4

- [2] 周邦新,李强,黄强,等.水化学对锆合金耐腐蚀性能影响的研究[J].核动力工程,2000,21(5):439~447.
- [3] Anada H,Takeda K. Microstructure of Oxides on Zircaloy-4, 1.0Nb Zircaloy-4, and Zircaloy-2 Formed in 10.3 MPa Steam at 637 K[A]. Zirconium in the Nuclear Industry; Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295[C]. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1996. 35~54.

.....

(上接第144页,From p. 144)

- [4] Mardon JP, Garner G, Beslu P, et al. Update on the Development of Advanced Zirconium Alloys for PWR Fuel Rod Cladding[R] (Presented in ANS Fuel Performance Conference in Portland) Portland, USA; ANS, 1997.
- [5] Bark JH, Jeong YH, Kim IS. Effect of the Accumulated Annealing Parameter on the Corrosion Characteristics of a Zr-0.5Nb-1.0Sn-0.5Fe-0.25Cr alloy [J]. J Nucl Mater, 2000, 280: 235~245.
- [6] Kim JM, Jeong YH, Jung YH. Correlation of Heat Treatment and Corrosion Behavior of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu Alloys [J]. J Mater Prot Tech, 2000, 104: 145~149.
- [7] 李强,刘文庆,周邦新.变形及热处理对Zr-Sn-Nb合金中 $\beta$ -Zr分解的影响[J].稀有金属材料与工程,2002,31(5):389~392.
- [8] Choo KN, Kang YH, Pyum SI, 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.
- [9] Lin YP, Woo OT. Oxidation of  $\beta$ -Zr and Related Phases in Zr-Nb Alloy; An Electron Microscopy Investigation[J]. J Nucl Mater, 2000, 277: 11~27.
- [10] Pecheur D. Oxidation of  $\beta$ -Nb and Zr(Fe, V)<sub>2</sub> Precipitates in Oxide Films Formed on Advanced Zr-based Alloys[J]. J Nucl Mater, 2000, 278: 195~201.
- [11] 周邦新. Zr-Sn-Nb系合金的显微组织研究[A]. '96中国材料研讨会会议文集,生物及环境材料, III-2[C]. 北京:化学工业出版社, 1997. 187~191.