

周邦新文选

Selected Works
of Zhou Bangxin

下 卷

上海大学出版社

周邦新文选

Selected Works
of Zhou Bangxin

下 卷

上海大学出版社

· 上海 ·

锆合金在 550 °C /25 MPa 超临界水中的腐蚀行为*

摘 要: 选用了 Zr-4, N18(NZ2), N36(NZ8) 和 M5 等 4 种比较典型的锆合金, 在 β 相水淬及变形后, 经过 580 °C, 5 h 和 650 °C, 2 h 的热处理, 用静态高压釜腐蚀试验研究了锆合金样品在 550 °C, 25 MPa 超临界水中的耐腐蚀性能. 结果表明, 4 种合金样品的耐腐蚀性能差别明显, Zr-4 合金会发生疖状腐蚀, 而含 Nb 的 N18(NZ2), N36(NZ8) 和 M5 是均匀腐蚀. 获得数量多, 分布均匀的纳米尺度的第二相颗粒, 对改善锆合金在超临界水中的耐腐蚀性能是有利的, 但远不如合金成分的影响巨大. 调整合金成分是改善锆合金耐超临界水腐蚀性能的主要途径.

1 前言

随着核电技术的发展, 在 2001 年底国际上提出了第四代核反应堆 (Generation IV nuclear energy systems) 的设计概念^[1]. 在确定的 6 种反应堆堆型中, 超临界水冷反应堆 (SCWR) 是其中之一. SCWR 是以已商业化的轻水反应堆 (LWR) 和火力发电站的超临界化石燃烧锅炉 (Supercritical Fossil-fired Boilers) 技术为基础, 将冷却水的工作参数提高到 500~550 °C 和 25 MPa 的超临界状态, 这样可以采用直接循环的方式推动透平发电机发电. 与 LWR 相比, 由于冷却水在整个循环过程中保持超临界的单相状态, 省略了蒸汽发生器、稳压器、汽水分离器等大型部件, 反应堆的结构大为简化, 节省了投资, 缩短了建设周期, 热效率也由 33% 提高到 45%. 在 SCWR 的高温堆芯中, 在高温高压超临界水及中子辐照等恶劣的工况条件下, 反应堆堆芯中的结构材料, 特别是燃料元件的包壳材料的选材和研究开发是一项具有挑战性的工作^[2,3].

在 SCWR 工况条件下, 现有的锆合金无论在力学性能还是在耐腐蚀性能方面都不能满足要求, 但由于锆的热中子吸收截面非常小, 开发能满足 SCWR 工况下要求的新锆合金, 仍然受到极大的关注^[4]. 研究锆合金在超临界水中的腐蚀行为, 既可以为 SCWR 工程应用及开发高性能锆合金提供实验及理论依据, 也可以促进当前核反应堆锆合金的发展. 美国 and 韩国已于 2003 年签订了名为 “Advanced Corrosion-Resistant Zr Alloys for High Burnup and Generation IV Applications” 的国际合作研究项目^[4], 研究锆合金在超临界水中的腐蚀问题是其中的一项工作内容, 但还未见相关的论文发表, 国内也没有这方面工作的报道. 本工作选取有代表性的几种锆合金, 进行归一化的 β 相水淬处理后, 再进行变形及不同温度的热处理, 研究了它们在 550 °C /25 MPa 超临界水中的腐蚀行为.

2 实验方法

选用 Zr-4, N18(NZ2), N36(NZ8) 和 M5 等 4 种比较典型的锆合金, 板材由西北有色金

* 本文合作者: 李强、姚美意、刘文庆、褚于良. 原发表于《稀有金属材料与工程》, 2007, 36(8): 1358-1361.

属研究院提供,合金成分见表 1. 将尺寸约为(8×150)mm,厚 1.2 mm 的锆合金片状样品,经酸洗(10%HF+45%HNO₃+ 45%H₂O 体积比的混合酸)与水洗后,真空封装在石英管内,加热到 1 020 ℃保温 20 min 后淬入水中,同时敲碎石英管,使样品迅速冷却,称之为 β 相水淬处理. 将 β 相水淬处理后的样品冷轧至 0.6 mm 厚,裁切成(20×9)mm 的小片,经酸洗及水洗后,分组放置在石英管中,在真空(<5×10⁻³ Pa)中分别进行 580 ℃,5 h 和 650 ℃,2 h 的退火热处理,然后将加热炉推离石英管,用水浇淋石英管进行冷却. 取样经机械磨抛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,用 JEM-200CX 透射电子显微镜观察显微组织. 用 JSM-6700F 扫描电镜观察形貌.

表 1 锆合金的名义化学成分

Table 1 Chemical composition of zirconium alloys(ω/%)

Alloys	Nb	Fe	Cr	Sn	O	Zr
Zr-4	\	0.22	0.1	1.5	\	Balance
N18(NZ2)	0.35	0.35	0.1	1.0	\	Balance
N36(NZ8)	1.0	0.35	\	1.0	\	Balance
M5	1.0	\	\	\	0.16	Balance

将上述热处理后的样品经过标准方法酸洗和去离子水水洗,在 550 ℃/25 MPa 超临界水中进行静态高压腐蚀试验,腐蚀增重为 4 个试样的平均值.

3 结果和讨论

3.1 不同锆合金样品经 β 淬火、形变及热处理后的显微组织

4 种锆合金样品经过 β 相水淬和 50%变形量的轧制后,分别进行 580 ℃,5 h 和 650 ℃,2 h 的热处理,显微组织见图 1. 在这两种温度处理条件下试样都发生了再结晶,形成等轴晶

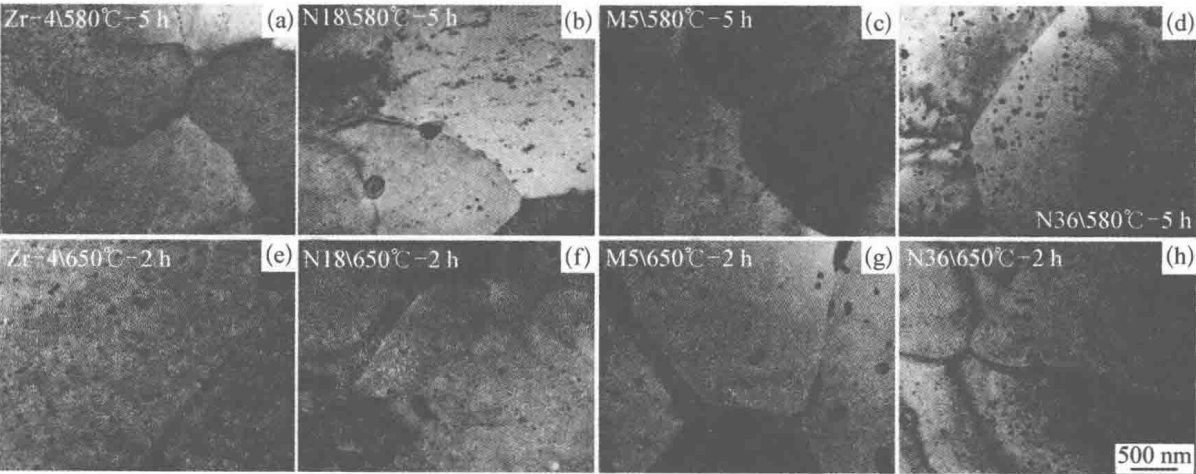


图 1 锆合金样品经 β 淬火、变形及热处理后的显微组织

Fig. 1 TEM micrographs of zirconium alloy specimens treated at 580 ℃, 5 h and 650 ℃, 2 h after β quenching and cold rolling: (a)~(d) Zr-4, N18, M5, N36 treated at 580 ℃, 5 h; (e)~(h) Zr-4, N18, M5, N36 treated at 650 ℃, 2 h

粒,但在 580 °C,5 h 处理后的样品中,也观察到有极少部分区域没有再结晶。

580 °C,5 h 处理的各种锆合金都析出了颗粒细小(<60 nm)的第二相,其数量较多,分布也比较均匀。对于含 Nb 的锆合金,变形后在低于 600 °C 下热处理有利于获得细小并且分布均匀的第二相^[5]。M5 合金析出的主要是 β -Nb^[6],N36(NZ8)的第二相主要是 $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$ 和 β -Nb^[6,7]。变形及较低温度的热处理对 Zr-4 合金中第二相的析出也有类似的影响,形成 10~30 nm 的细小 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 第二相,有些地方呈条带状分布,这可能与 β 相水淬时合金元素在板条晶界上发生偏聚有关。由于 N18(NZ2)合金 Nb 含量远低于该处理温度下的饱和固溶度,所以析出的主要是 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 第二相,但其中也会含有一些 Nb^[8]。与 Zr-4 类似,N18(NZ2)的第二相也呈现出条带状分布的迹象。

与 580 °C,5 h 处理相比,650 °C,2 h 处理后的锆合金晶粒尺寸较大,Zr-4 和 M5 样品中的第二相长大并且颗粒数量减少;但 N36(NZ8)和 N18(NZ2)样品的第二相大小并没有明显变化。含 Nb 较多的 N36(NZ8)和 M5 样品在 650 °C 加热时处于 $\alpha+\beta$ 双相区,因此快速冷却后在晶界上,特别是在三晶交汇处会形成块状的 β -Zr^[5]。由于海绵锆中有杂质 Fe 的存在,所以 M5 合金同含 Fe 的 N36(NZ8)合金一样,除了 β -Nb 外也会形成 $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$ 第二相^[6],但 M5 析出的颗粒尺度较大(>200 nm)。

3.2 锆合金在超临界水中的腐蚀行为

图 2a 为锆合金样品在 550 °C,25 MPa 超临界水中腐蚀 510 h 的腐蚀增重曲线,图 2b 为 N18(NZ2),N36(NZ8)和 M5 合金最初腐蚀 16 h 时的腐蚀增重曲线。可以看出,在超临界水条件下,成分不同的锆合金腐蚀增重存在极大的差异。对于同种合金样品,580 °C,5 h 处理的腐蚀增重要比 650 °C,2 h 处理的低些。Zr-4 的腐蚀增重增加非常迅速,腐蚀时间超过 10 h 后,因样品边缘腐蚀生成的氧化物脱落而无法准确称重。Zr-4 样品腐蚀 1 h 后轧面上就出现了轻微的疖状腐蚀,但片状样品的四周边缘疖状腐蚀非常严重,表现出了强烈的非均匀腐蚀的特性(图 2a)。这应与样品经过变形及热处理后形成的织构有关。氧化膜在锆晶体上生长时会呈现明显的各向异性^[9],在(0001)面上生长较慢,而在 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长较快。Zr-4 样品经过轧制变形及热处理后形成了织构,即(0001)面趋向与轧面平行,轧向与横向为耐

腐蚀性能较差的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向,因而侧面上仍然容易发生疖状腐蚀并发展迅速。

研究不同锆合金腐蚀增重曲线的差异,可以看出合金成分对改善锆合金在超临界水中的耐腐蚀性能有决定性的作用。比较 Zr-4 和含 Nb 的 N18(NZ2),N36(NZ8)和 M5 锆合金的耐腐蚀性能差别,可以看出 Nb 元素的存在对提高锆合金耐超临界水腐蚀的作用非常明显,特别

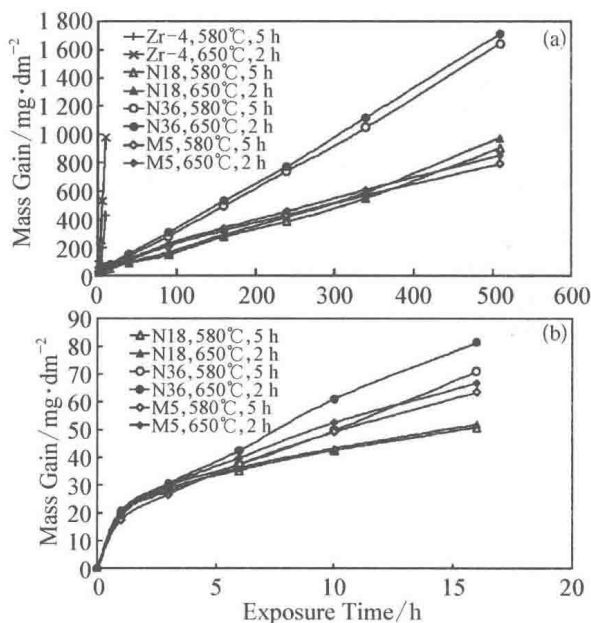


图 2 锆合金在 550 °C,25 MPa 超临界水中的腐蚀增重变化

Fig. 2 Corrosion behaviors of zirconium alloys in the supercritical-water at 550 °C, 25 MPa for: (a) 510 h; (b) initial 16 h

是能够抑制点蚀腐蚀的发生. 其作用机制目前还不清楚, 有待深入研究. N36(NZ8)与 M5 合金都含有 1% 的 Nb, 但 N36(NZ8)的耐腐蚀性能差很多, 其中含有 Fe 并形成大量 $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$ 第二相可能是重要的原因. N18(NZ2)具有较好的耐腐蚀性能, 与 Zr-4 相比主要是添加了少量 Nb; 与 N36(NZ8)合金相比, Fe, Sn 含量相同, 但多了 Cr 元素, 并且 Nb 含量较低, N18(NZ2)合金中的第二相主要是 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$. 综合比较这几种合金的成分及耐腐蚀性能, 还无法归纳出合金元素影响锆合金耐超临界水腐蚀的规律, 但至少表明 Fe 元素添加到 Zr-Nb 二元合金中会对耐腐蚀性能产生不利的影响. 若在含 Fe 的 Zr-Nb 系合金中添加适量的 Cr 元素, 使其形成的第二相为 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 而不是 $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$, 则可以改善其耐超临界水腐蚀性能.

N36(NZ8), N18(NZ2)和 M5 锆合金在 $550\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ MPa}$ 超临界水中表现为均匀腐蚀(图 3a), 耐腐蚀性能远优于 Zr-4. 其中 N18(NZ2)合金耐腐蚀性能较好, 但 M5 合金在腐蚀增重超过 $500\text{ mg}/\text{dm}^2$ 后表现较好, N36(NZ8)合金的耐腐蚀性能与 N18(NZ2)和 M5 合金相比差很多. 随着腐蚀时间的延长, 均匀腐蚀形成的氧化膜颜色呈现出黑色-黄褐色-深褐色的变化过程, 当氧化膜呈现黄褐色时, 在放大镜下可以看到裂纹(图 3b), 在高倍 SEM 下可观察到大小约为 100 nm 的等轴晶, 在晶界上有微裂纹和孔洞(图 3c). 腐蚀 160 h 后, 所有样品的氧化膜表面上都出现了肉眼可见的裂纹, 但氧化膜并没有脱落. 深度腐蚀的样品因两面的氧化膜厚度有差别, 产生的应力不均衡而出现翘曲, 并且失去韧性易折断, 这是因为吸氢量多并在金属基体中生成大量氢化物的结果.

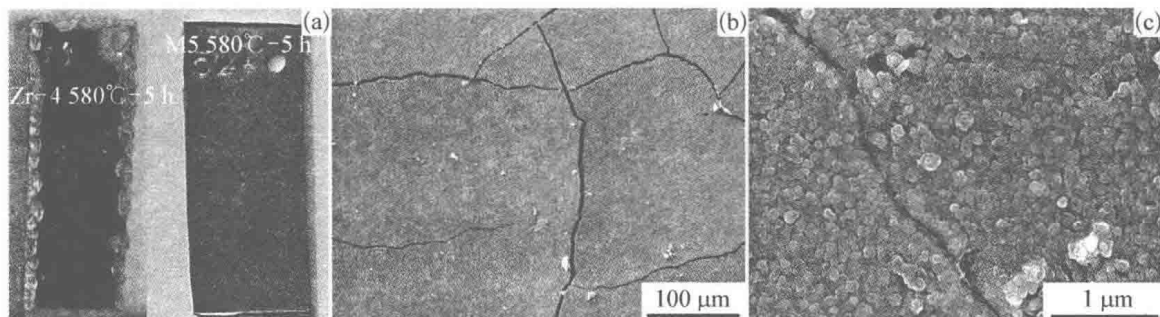


图 3 锆合金样品腐蚀后的表面形貌

Fig. 3 The surface morphology of zirconium alloy specimens after autoclave tests: (a) Zr-4 corroded for 16 h and M5 corroded for 160 h; (b), (c): M5 ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) corroded for 240 h

在 $550\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ MPa}$ 超临界水条件下, 各种锆合金样品的腐蚀增重都没有出现明显的转折现象. 赵文金^[8]等研究了 Zr-4, N18(NZ2)和 N36(NZ8)在 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 10.3 MPa 过热水蒸气条件下的腐蚀行为, 也没有观测到明显的转折, 并且这 3 种锆合金的腐蚀增重次序类似, 表明锆合金在超临界水与高温高压水蒸气条件下的腐蚀机制具有一定的共性.

β 相水淬及变形后, 再经 $580\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h 处理的锆合金样品, 其耐腐蚀性能优于经 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 处理的同类合金样品, 表明获得数量多并且分布均匀的纳米尺度的第二相颗粒细晶样品, 对改善耐超临界水腐蚀性能是有利的, 但远不如合金成分的影响巨大. 调整合金成分是改善锆合金在超临界水中的耐腐蚀性能的主要途径.

4 结论

(1) 获得数量多并且分布均匀的纳米尺度的第二相颗粒细晶样品, 对改善耐超临界水

腐蚀性能是有利的,但远不如合金成分的影响巨大。

(2) 在 550 °C/25 MPa 超临界水中,Zr-4 会发生点状腐蚀,而含 Nb 的 N18(NZ2),N36(NZ8)和 M5 合金是均匀腐蚀,因而合金中添加 Nb 后可以明显提高耐腐蚀性能。

(3) 含 Nb 的 N18(NZ2),N36(NZ8)和 M5 合金由于成分不同,耐腐蚀性能也有明显的差别。调整合金成分是改善锆合金在超临界水中的耐腐蚀性能的主要途径。

参考文献

- [1] Bobby Abrams, Douglas Chapin, John Garrick B *et al.* *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*. U. S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee, www.nuclear.gov, December 2002.
- [2] Davit Danielyan. *Supercritical-Water-Cooled Reactor System — As One of the Most Promising Type of Generation IV Nuclear Reactor Systems*, www.nuclear.gov, November 24, 2003.
- [3] Yoshiaki Oka, Seiichi Koshizuka. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2001, 38(12): 1081.
- [4] Arthur T Motta, Yong Hwan Jeong. *Advanced Corrosion-Resistant Zr Alloys for High Burnup and Generation IV Applications*, Department of Energy International Nuclear Energy Research Initiative DOE/ROK Project Number:., www.nuclear.gov, 2003-020-K.
- [5] Li Qiang (李强), Liu Wenqing (刘文庆), Zhou Bangxin (周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(5): 389.
- [6] Yong Hwan Jeong, Hyun Gil Kim, To Hoon Kim. *Nucl Mat*[J], 2003, 317: 1.
- [7] Lei Ming (雷鸣), Liu Wenqing (刘文庆), Yan Qingsong (严青松) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 467.
- [8] Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi (苗志), Jiang Hongman (蒋宏曼) *et al.* *Nuclear Power Engineering* (核动力工程)[J], 2002, 22(2): 124.
- [9] Kim H G, Kim T H, Jeong Y H. *Nucl Mat*[J], 2002, 306: 44.

Corrosion Behavior of Zirconium Alloys in Supercritical Water at 550 °C and 25 MPa

Abstract: The corrosion behaviors of four zirconium alloys (Zr-4, N18 or NZ2, N36 or NZ8 and M5) have been investigated in the supercritical water (SCW) of 550 °C and 25 MPa by autoclave tests. All of the specimens were head-treated at 580 °C for 5 h and 650 °C for 2 h, respectively, after β -quenching and cold rolling. The results showed that the corrosion behaviors of them were distinct. A nodular corrosion appeared on the Zr-4 specimens but uniform corrossions occurred on the others containing Nb alloying element. The nanoscaled second phase particles of uniform distribution and higher density are beneficial to improving the corrosion resistance in SCW. However, the composition of zirconium alloys is a more important factor with a potential possibility for improving the corrosion resistance in SCW by adjusting the composition of zirconium alloys.

温度和脉冲频率对三维原子探针测试结果的影响*

摘 要: 在不同的温度和脉冲频率下,用三维原子探针对 Cu-Fe-Ag 合金进行测试.结果表明,温度和脉冲频率对原子电离的价态有影响;随着温度的升高,Cu 原子以 Cu^+ 电离蒸发的比例增加,以 Cu^{2+} 电离蒸发的比例减少.随着脉冲频率的提高,Cu 原子以 Cu^+ 电离蒸发的比例减少,以 Cu^{2+} 电离蒸发的比例增加.温度和脉冲频率对合金成分的测量结果没有影响,对元素同位素丰度的测量结果也没有影响.

三维原子探针(3DAP)是在场离子显微镜(FIM)基础上发展起来的一种分析技术^[1-3].它是在针状的 FIM 样品尖端叠加脉冲电压使原子电离并蒸发,用飞行时间质谱仪测定离子的质量/电荷比来确定该离子的种类,用位置敏感探头确定原子在原来样品尖端的位置.通过对不同元素原子的逐个分析,收集数十至百万个离子后,再重新构造出纳米空间中不同元素原子的分布图形.这种方法能够进行定量分析,是目前最微观、精度较高的一种分析技术.从逐个分析原子来了解物质微区化学成分的不均匀性,3DAP 是一种不可替代的分析方法.

本文使用的是带能量补偿装置的新一代 3DAP,拥有较高的质量分辨率($m/\Delta m > 500$),可以将样品冷至 20 K 的低温工作,分析室可以达到 10^{-8} Pa 的超高真空.

由于样品尖端的原子被电离后蒸发,靠质量/电荷比来确定该离子的元素种类,而很多元素可能以几种价态被电离;有的元素有多种同位素;同时由于不同元素的电离能不同,含多种元素的合金,可能存在选择性电离和场蒸发,即电离和场蒸发的难易程度有差异.本文主要研究温度和脉冲频率的选择对 3DAP 分析结果的影响.

本实验采用含铁的铜合金是一种重要的导电材料,加入铁元素可以通过析出强化提高铜合金的力学性能.

1 实验方案

表 1 为实验用铜合金的化学成分.

表 1 合金的化学成分(原子比)
Tab. 1 Chemical composition of copper alloy

Fe	Ag	Cu
1.13%	0.59%	balance

用电解抛光的方法制备出曲率半径小于 100 nm 的针尖状样品,放入 3DAP 中进行测试.设定脉冲频率为 5 kHz,在不同的温度下测试,研究温度对测试结果的影响.设定温度为 50 K,用不同的频率进行测试,研究脉冲频率对测试结果的影响.

* 本文合作者:刘文庆、刘庆冬.原发表于《真空科学与技术学报》,2007,27(增刊):53-56.

2 实验结果

图 1 是用 3DAP 在 50 K,脉冲频率为 5 kHz 时得到的质谱图,可以看到⁶³ Cu²⁺,⁶⁵ Cu²⁺,⁶³ Cu⁺,⁶⁵ Cu⁺,⁵⁴ Fe²⁺,⁵⁶ Fe²⁺,⁵⁷ Fe²⁺,⁵⁶ Fe⁺,⁵⁷ Fe⁺,¹⁰⁷ Ag²⁺,¹⁰⁹ Ag²⁺,¹⁰⁷ Ag⁺,¹⁰⁹ Ag⁺ 的峰清楚分开,说明该 3DAP 具有很高的质量分辨率. 图 2 是 Cu 元素的三维空间分布图 (2 nm×3 nm×6 nm),原子层清晰可辨,表明 3DAP 在纵向具有很高的空间位置分辨率.

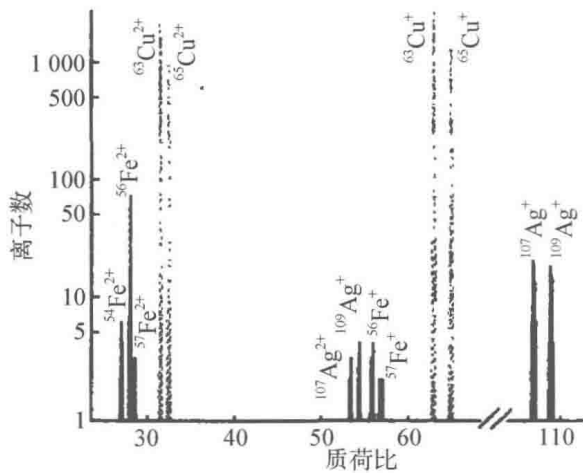


图 1 用 3DAP 得到的 Cu 合金质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of the copper alloy obtained by 3DAP

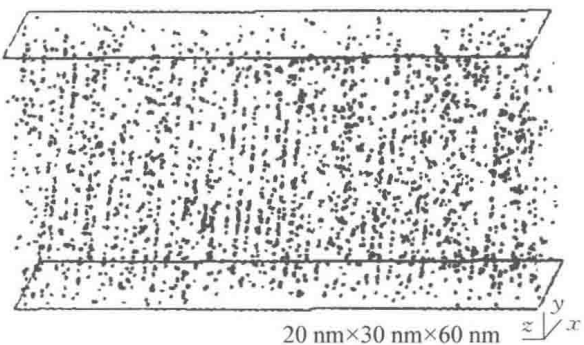


图 2 Cu 元素的三维空间分布图

Fig. 2 Three dimensional distributions of copper atoms in the alloy

2.1 测试温度对合金成分测量结果的影响

表 2 是脉冲频率为 5 kHz,在不同温度下测量得到的化学成分. 虽然测试结果与给定的成分有差异,但差别不大,同时结果显示,在不同温度下测量得到的化学成分相当一致,这表明测试温度对化学成分的测量没有影响.

表 2 不同温度下测得的化学成分

Tab. 2 Chemical composition of the copper alloy obtained at different temperatures

温度/K	含量/%		
	Fe	Ag	Cu
20	0. 87	0. 63	balance
30	0. 93	0. 64	balance
40	0. 83	0. 64	balance
50	0. 78	0. 62	balance
60	0. 88	0. 65	balance

2.2 脉冲频率对合金成分测量结果的影响

表 3 是试样温度在 50 K,用不同脉冲频率测量得到的化学成分. 结果显示脉冲频率对化学成分的测量没有影响.

表 3 不同频率下测得的化学成分

Tab. 3 Chemical composition of the copper alloy obtained at different pulse repetition rates

脉冲频率/kHz	含量/%		
	Fe	Ag	Cu
1	1.55	1.40	balance
2	1.52	0.66	balance
5	1.30	0.65	balance

2.3 测试温度对同位素丰度的影响

表 4 为 Fe, Cu 和 Ag 元素的同位素自然丰度和试样在不同温度下用 3DAP 测得的同位素丰度, Cu 元素同位素测量值和自然丰度符合很好. 其中 Fe 和 Ag 在合金中含量较低, 测试中搜集的原子数少, 测量值和自然丰度误差较大. 对于 Fe 元素, 丰度很低的⁵⁴Fe²⁺, ⁵⁷Fe²⁺和⁵⁸Fe²⁺三种同位素由于受到背低的影响, 测量值普遍高于自然丰度值. ⁵⁷Fe²⁺和⁵⁸Fe²⁺测量值高于自然丰度值可能还有另一个原因, 由于制备样品过程中, H 元素进入样品, 部分⁵⁶Fe²⁺可能以(⁵⁶FeH)²⁺和(⁵⁶FeH₂)²⁺的形式蒸发而被计算成了⁵⁷Fe²⁺和⁵⁸Fe²⁺. 因此对于 Fe 元素, 丰度的测量值和自然值的误差难以消除. 对于 Ag 元素, 由于两种同位素丰度较高且接近, 而且 Ag 和 H 难以形成 AgH₂, 只要搜集的原子数足够多, 测量值和自然值的误差就会降低到误差范围以内.

试样测试温度对用 3DAP 得到的 Fe, Cu 和 Ag 同位素丰度值没有影响.

表 4 不同温度下用 3DAP 测得的 Fe, Cu 和 Ag 同位素丰度

Tab. 4 Isotopic ratios of Fe, Cu and Ag measured by 3DAP at different temperatures

同位素 自然丰度		⁵⁴ Fe ²⁺	⁵⁶ Fe ²⁺	⁵⁷ Fe ²⁺	⁵⁸ Fe ²⁺	⁶³ Cu ²⁺	⁶⁵ Cu ²⁺	⁶³ Cu ⁺	⁶⁵ Cu ⁺	¹⁰⁷ Ag ⁺	¹⁰⁹ Ag ⁺
		5.82	91.66	2.09	0.33	69.1	30.9	69.1	30.9	51.82	48.18
同位素丰度	20 K	6.52	90.59	2.26	0.63	68.56	31.44	68.36	31.64	50.50	49.50
	30 K	7.27	88.63	2.93	1.17	68.13	31.87	68.25	31.75	51.34	48.66
	40 K	7.28	89.01	2.25	1.46	68.62	31.38	67.87	32.13	52.82	47.18
	50 K	6.36	88.87	3.61	1.16	69.11	30.89	68.09	31.91	52.38	47.62
	60 K	7.50	87.64	3.16	1.71	68.44	31.56	68.19	31.81	50.31	49.69

2.4 脉冲频率对同位素丰度的影响

表 5 为 Fe, Cu 和 Ag 元素的同位素自然丰度和在不同脉冲频率下用 3DAP 得到的同位素丰度, 排除误差的因素, 结果显示脉冲频率对用 3DAP 得到的 Fe, Cu 和 Ag 同位素丰度值没有影响.

表 5 不同脉冲频率下用 3DAP 测得的 Fe, Cu, Ag 同位素丰度

Tab. 5 Isotopic ratios for Fe, Cu and Ag measured by 3DAP at different pulse repetition rates

同位素 自然丰度		⁵⁴ Fe ²⁺	⁵⁶ Fe ²⁺	⁵⁷ Fe ²⁺	⁵⁸ Fe ²⁺	⁶³ Cu ²⁺	⁶⁵ Cu ²⁺	⁶³ Cu ⁺	⁶⁵ Cu ⁺	¹⁰⁷ Ag ⁺	¹⁰⁹ Ag ⁺
		5.82	91.66	2.09	0.33	69.1	30.9	69.1	30.9	51.82	48.18
同位素丰度	1 kHz	5.97	90.03	2.98	1.02	68.39	31.61	67.48	32.52	50.31	49.69
	2 kHz	5.62	91.65	2.17	0.56	68.94	31.06	68.13	31.87	52.38	47.62
	5 kHz	6.54	89.18	3.32	0.96	68.53	31.47	68.61	31.39	52.82	47.18

2.5 测试温度对 Cu 元素原子电离价态的影响

设定脉冲频率为 5 kHz,在不同温度下进行测试.表 6 为在不同温度下得到的各种离子数量.结果显示 Fe 原子主要以 Fe^{2+} 被电离和蒸发,随着温度的升高,Fe 原子以 Fe^+ 电离蒸发的比例稍有增加,但不明显.温度对 Cu 元素电离的价态影响十分明显,随着温度的升高,Cu 元素以 Cu^+ 电离蒸发的比例显著增加,以 Cu^{2+} 电离蒸发的比例显著减少(图 3).

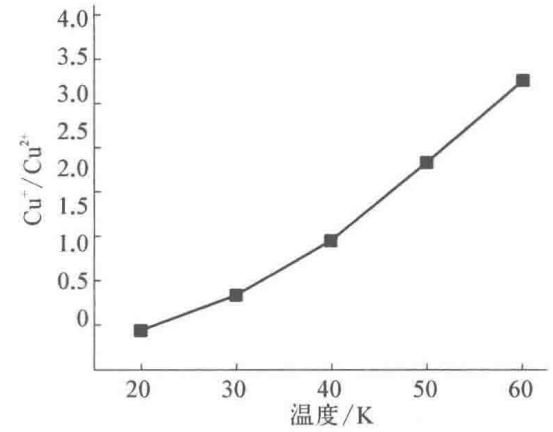


图 3 温度对 Cu 离子价态的影响

Fig. 3 The effect of temperature on copper ion

表 6 不同温度下得到的各种离子数量

Tab. 6 Numbers of all ions obtained at different temperatures

温度/K	Fe ⁺	Fe ²⁺	Fe ⁺ / Fe ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺ / Cu ²⁺
20	19	797	0.024	28 118	64 652	0.43
30	15	853	0.018	41 451	50 212	0.83
40	25	755	0.033	54 436	37 869	1.44
50	45	692	0.065	65 199	27 906	2.33
60	141	1 521	0.093	142 102	43 311	3.36

2.6 脉冲频率对 Cu 元素原子电离价态的影响

设定温度为 50 K,在不同脉冲频率下进行测试.表 7 为在不同脉冲频率下得到的各种离子数量.结果显示 Fe 元素主要以 Fe^{2+} 被电离和蒸发,随着脉冲频率的增加,Fe 原子以 Fe^+ 电离蒸发的比例稍有减少,但不明显.脉冲频率对 Cu 元素电离的价态影响十分明显,随着脉冲频率的提高,Cu 元素以 Cu^+ 电离蒸发的比例减少,以 Cu^{2+} 电离蒸发的比例增加(图 4).

表 7 不同脉冲频率下得到的各种离子数量

Tab. 7 Numbers of all the ions obtained at different pulse repetition rates

脉冲频率/kHz	Fe ⁺	Fe ²⁺	Fe ⁺ / Fe ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺ / Cu ²⁺
1	150	1 274	0.12	79 822	9 628	8.23
2	102	1 245	0.08	76 192	10 681	7.13
5	48	1 146	0.04	72 703	17 592	4.13

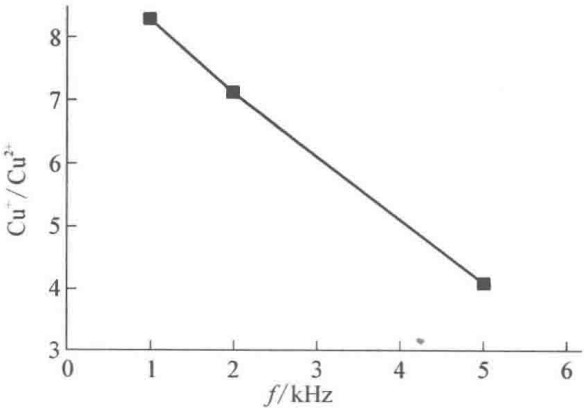


图 4 频率对 Cu 离子价态的影响

Fig. 4 The effect of the pulse repetition rate on copper ion

3 结论

结果表明,温度和脉冲频率对合金成分的测量结果没有影响,对元素同位素丰度的测量结果也没有影响。

当某元素原子可以多种价态蒸发时,温度和脉冲频率对元素原子电离的价态有影响.随着温度的升高,Cu 元素原子以 Cu^+ 电离蒸发的比例增加,以 Cu^{2+} 电离蒸发的比例减少.随着脉冲频率的提高,Cu 元素原子以 Cu^+ 电离蒸发的比例减少,以 Cu^{2+} 电离蒸发的比例增加.温度和脉冲频率对 Fe 元素原子电离价态的影响与 Cu 元素原子相似,只是影响不明显。

在合适的温度和脉冲频率范围内,用 3DAP 可以比较准确地对纳米空间中不同的元素进行定量分析,并给出位置分辨率较高的分布图形。

参考文献

- [1] Miller M K, Cerezo A, Hetherington M G, et al. Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford: Oxford Science Publications, Clarendon Press, 1996.
- [2] Blavette D, Deconnihout B, Bostel A, et al. Tomographic atom probe. A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale. Rev Scient Instrum, 1993, 64: 2911.
- [3] 周邦新. 三维原子探针——从探测逐个原子来研究材料的分析仪器. 自然杂志, 2005, 27(3): 125 - 129.

Dependence of Three-Dimensional Atom Probe Analysis on Temperature and Pulse Repetition Rate

Abstract: Ternary alloy of Cu - Fe - Ag was characterized with three-dimensional atom probe at different temperatures and pulse repetition rates. The results show that the temperature and pulse repetition rate strongly affect the ionization mode of the individual composing elements, but little influence the stoichiometry of the alloy. For example, as temperature rises, more Cu^+ ions than Cu^{2+} ions are evaporated, whereas as the pulse repetition rate increases, more Cu^{2+} ions than Cu^+ ions are collected. Temperature and pulse repetition rate affect the ionization and field evaporation of Fe in a similar way, though their influence on Fe is weaker than that on Cu.

第二相对 Zr-4 合金在 400 °C 过热蒸汽中 腐蚀吸氢行为的影响*

摘 要: 采用不同的热处理方法制备了 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相大小、多少及 Fe/Cr 比不同的样品, 并研究了 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相对 Zr-4 合金腐蚀时吸氢行为的影响. 结果表明, 不同热处理的 Zr-4 样品, 经 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽腐蚀后吸氢量差别很大, 与耐腐蚀性能之间并没有直接的对应关系. 经 β 相加热空冷处理的样品第二相较小, 也比较少, 虽然耐腐蚀性能最差, 但吸氢分数最低; 经 800 °C 加热处理的样品第二相粗大, 数量增多, 腐蚀速率略低于 β 相处理的样品, 但吸氢分数最高; 经 720 °C 和 600 °C 加热处理的样品第二相大小介于前 2 种样品之间, 数量也很多, 腐蚀速率明显低于 β 相处理的样品, 但吸氢分数却高于后者. 认为镶嵌在金属/氧化膜界面处还未被氧化的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相可以作为吸氢的优先通道, 因而第二相的大小和数量是影响 Zr-4 合金腐蚀时吸氢行为差别的主要原因.

1 引言

锆合金用作核燃料的包壳, 在反应堆运行时, 锆与高温高压水反应生成氧化锆的同时放出氢, 部分氢被锆吸收, 由于氢在 α -Zr 中的固溶度很低(室温时 $< 1 \mu\text{g/g}$, 400 °C 时为 $200 \mu\text{g/g}$ ^[1]), 多余的氢将以氢化锆的形态析出而使锆合金变脆. 过去曾因氢脆导致燃料棒的包壳沿轴向发生开裂的事故^[2]. 另外, 合金中的氢还会沿应力梯度和温度梯度向张应力大的方向和温度低的方向扩散, 产生局域性的氢浓度增高, 引起氢致延迟开裂^[3,4]. 用透射电镜原位观察的结果证实, 氢化锆在裂纹尖端张应力作用下的析出、长大、开裂, 以及这种过程的周而复始就构成了氢致延迟开裂^[5]. 因而腐蚀和吸氢是锆合金应用中的两个重要问题, 涉及到核电站运行时的安全性. 随着燃料组件燃耗的进一步提高, 如何降低锆合金腐蚀时的吸氢量越来越受到关注.

一般来说, 优化锆合金的成分或热处理制度, 提高耐腐蚀性能后可以降低其吸氢量. 但在研究合金成分对锆合金焊接样品吸氢行为影响时, 发现样品中的氢含量与耐腐蚀性能间并没有直接的对应关系^[6]. 由于 Zr-2 (Zr-1.5Sn-0.18Fe-0.1Cr-0.05Ni)、Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 和 Zr-Sn-Nb 合金(例如 Zr-1.0Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.1Cr)中的合金元素 Fe、Cr、Ni 在 α -Zr 中的固溶度很低, 大部分将与锆形成颗粒状 Laves 相析出, 如 Zr-4 中的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$, Zr-2 中的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 和 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$.

普遍认为锆合金中的第二相对锆合金腐蚀时的吸氢行为有影响, 但对第二相如何影响其吸氢行为却没有得到一致的认识. 一种观点认为第二相首先影响氧化膜的特性后(如氧化膜中的微裂纹、孔隙、致密层的厚度等)才引起吸氢行为的差别^[7-10]; 另一种观点认为氧化膜中暂时未被氧化的第二相为氢提供了短路扩散通道^[6, 11-13]. 本文旨在进一步研究 $\text{Zr}(\text{Fe},$

* 本文合作者: 姚美意、李强、刘文庆、王树安、黄新树. 原发表于《稀有金属材料与工程》, 2007, 36(11): 1915-1919.

Cr)₂ 第二相大小、多少及 Fe/Cr 比对 Zr-4 合金在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀时吸氢行为的影响,并探讨造成这种差别的机理.

2 实验方法

2.1 热处理样品制备

试验用 0.6 mm 厚的 Zr-4 合金板由中国核动力研究设计院提供,该合金板是按常规工艺制备并经过 600 °C 再结晶退火.为了改变 Zr(Fe,Cr)₂ 第二相的大小、多少及 Fe/Cr 比值,将 Zr-4 板切成 25 mm×20 mm 的样品,放入真空石英管管式电炉中分别加热至 1 035 °C 保温 0.5 h,800 °C 保温 36 h,720 °C 保温 10 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)”.

2.2 腐蚀试验

将上述 4 种不同热处理样品一起放入高压釜中进行腐蚀试验,每种样品各放 10 块以便中间取样进行氢含量测定,腐蚀条件为 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽.腐蚀试验前,样品按标准方法用混合酸(体积分数为 10% HF+45% HNO₃+45% H₂O)酸洗和去离子水清洗,腐蚀增重由 3 块试样平均得出.

2.3 氢含量测试及数据处理

腐蚀后样品中的氢含量用 LECO 公司的 RH-600 型定氢分析仪进行测定,每次分析时取样 0.1~0.15 g,每个样品分析 3 次取其平均值,标准偏差小于 10 μg/g.分析过程简述如下:将样品称重后放在高纯的石墨坩埚中,感应加热熔化样品,使样品中的氢以氢气的形式释放出来,用惰性气体(如氦气)携带释放出的氢气,通过被加热的氧化铜,氢与氧化铜反应生成水,用红外吸收光谱法测定水的含量,由此确定样品中的氢含量.

样品酸洗后的厚度在 0.56~0.59 mm 范围内,但大多数为 0.57 mm.当吸氢分数相同时,不同的样品厚度会影响分析得到的氢含量,因此对测得的氢含量数据均按 0.57 mm 这一厚度作了归一化处理

$$C_{H(t=0.57\text{ mm})} = C_{H(t)} * (t/0.57)$$

式中, $C_{H(t=0.57\text{ mm})}$ 为归一化处理后的氢含量, $C_{H(t)}$ 为厚度为 t 时测得的氢含量, t : 样品的实际厚度(mm).

2.4 显微组织观察

用 JEM-200CX 透射电镜观察合金样品的显微组织及第二相的大小和分布,薄样品用双喷电解抛光制备,电解液为 10% 过氯酸乙醇溶液.用 JEM-2010F 高分辨透射电镜配置的能谱仪分析第二相的成分,每种样品分析 20 个左右的 Zr(Fe,Cr)₂ 颗粒.在分析第二相成分时,时常会包含基体部分,不可能得到准确的 Fe、Cr 绝对含量,因此只测定了 Fe/Cr 比值.

从腐蚀后的样品上切下一块,用混合酸溶去金属基体,然后将氧化膜折断,用 JSM-6700F 高分辨扫描电镜观察氧化膜的断口形貌.为了提高图像质量,样品表面蒸镀了一层

金. 制样方法在文献[14]中已有描述.

3 结果与讨论

3.1 热处理对显微组织及第二相的影响

表 1 总结了热处理制度与 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相的大小、多少及 Fe/Cr 比之间的关系. 图 1 是样品经不同热处理后的显微组织. $1\,035\text{ }^\circ\text{C}$ 加热时处于 β 相, $\text{Zr}-4$ 中的 Fe, Cr 合金元素可以全部溶于 β 相中, 冷却时转变成板条状的 $\alpha-\text{Zr}$ 晶粒, 晶界处析出较小的棒状第二相(宽度 $<0.1\text{ }\mu\text{m}$, 长度为 $0.2\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$), 数量比较少(图 1a). 在 α 相区($600\sim800\text{ }^\circ\text{C}$)退火的样品已经完全再结晶, 第二相数量较 $1\,035\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ h}$ (AC)处理的样品多, 但随退火温度升高, 第二相发生聚集长大, 数量逐渐减少, 晶粒也发生长大(图 2b~2d). 14# 样品中的大部分第二相尺寸 $\leq 0.1\text{ }\mu\text{m}$, 只有少数的第二相尺寸 $>0.2\text{ }\mu\text{m}$ (图 2d), 13# 样品中的第二相在 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 但也有少量的 $>0.25\text{ }\mu\text{m}$ (图 2c), 12# 样品中的第二相较较大, 为 $0.15\sim0.25\text{ }\mu\text{m}$ (图 2b).

表 1 $\text{Zr}-4$ 样品中 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相大小、多少及 Fe/Cr 比与热处理制度的关系

Table 1 Size, amount and Fe/Cr ratio of the second phase $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ particles as functions of heat-treatments

Specimen No.	Heat treatment	$\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ SPPs		
		Size	Number*	Fe/Cr ratio (Mean)
11#	$1\,035\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ h}$, AC	$<0.1\text{ }\mu\text{m}$ in width and $0.2\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ in length	+	1.8
12#	$800\text{ }^\circ\text{C}/36\text{ h}$, AC	$0.1\sim0.25\text{ }\mu\text{m}$	++	1.6
13#	$720\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ h}$, AC	$\sim0.1\text{ }\mu\text{m}$ (most); $>0.25\text{ }\mu\text{m}$ (a little)	+++	2.1
14#	As-received (annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$)	$\leq 0.1\text{ }\mu\text{m}$ (most); $>0.2\text{ }\mu\text{m}$ (a little)	++++	1.9

* The amount of $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ SPPs increases with the increase of symbol “+”

能谱分析中发现 4 种热处理样品中绝大部分 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 第二相的 Fe/Cr 比值小于 3.5, 而且数据比较分散($1.1\sim3.4$), 但也存在个别高 Fe/Cr 比值的第二相($\text{Fe}/\text{Cr}>50$), 需说明的是表 1 中列出的 Fe/Cr 平均值只是 $\text{Fe}/\text{Cr}<3.5$ 的十几颗第二相颗粒的平均结果. 从表 1 可以看出: 12# 样品中第二相的 Fe/Cr 比值最低(1.6), 11# 和 14# 样品中的中等($1.8\sim1.9$), 而 13# 样品中的最高(2.1), 这与周邦新等以前的研究结果($1\,050\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ h}$ 处理样品中第二相的 Fe/Cr 比在 $2.1\sim2.5$ 之间, $800\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ 处理样品中第二相的 Fe/Cr 比在 1.5 左右, $600\sim700\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ 处理样品中第二相的 Fe/Cr 比在 2.0 左右)并不完全一致^[14]. 这可能与分析方法不同有关, 本实验采用逐个分析第二相的 Fe/Cr 比值再取平均值的方法, 而且该平均值不包含个别高 Fe/Cr 比的第二相颗粒, 而周邦新等是采用电化学方法将第二相萃取出来, 然后分析所有萃取出来的第二相颗粒, 其中肯定包括高 Fe/Cr 比的第二相颗粒^[14].

3.2 热处理对锆合金腐蚀时吸氢行为的影响

图 2 是样品在 $400\text{ }^\circ\text{C}/10.3\text{ MPa}$ 过热蒸汽中腐蚀后的增重曲线. 图 3 是腐蚀后样品的吸氢量与腐蚀增重的关系曲线. 从图 2 和图 3 可以看出, 11# 样品的腐蚀速率最高, 耐腐蚀性能最差, 但随腐蚀增重增加时吸氢量的增加最少; 12# 样品的腐蚀速率略低于 11# 样品, 但吸氢量随腐蚀增重的变化最大; 13# 和 14# 样品的腐蚀速率均明显低于 11# 样品, 但吸

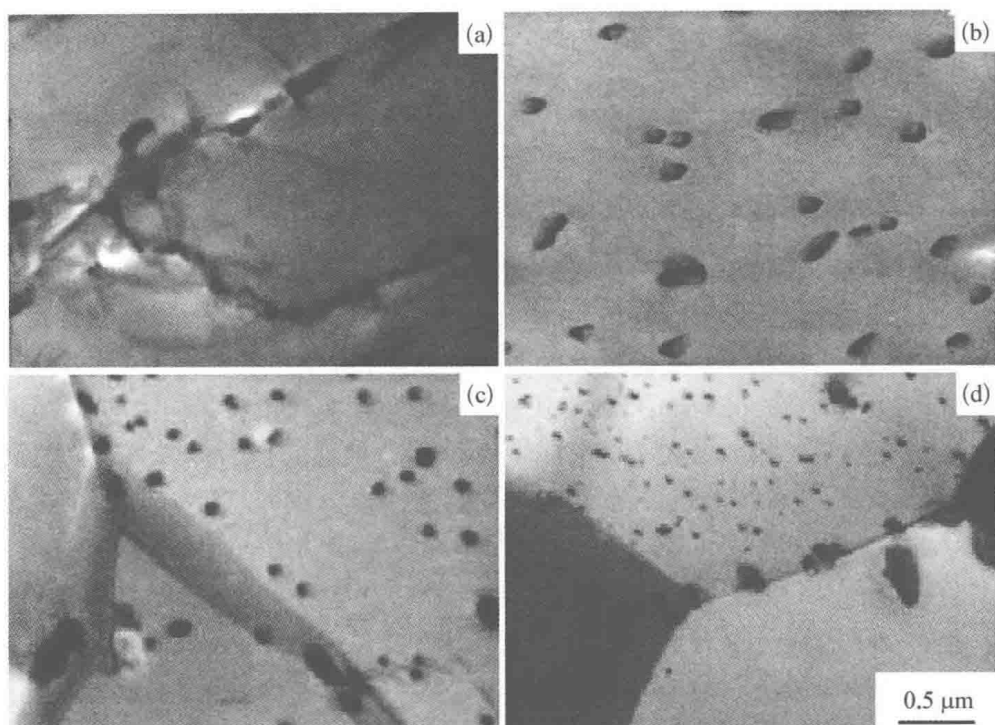


图1 不同热处理样品的显微组织

Fig. 1 TEM micrographs of Zircaloy - 4 specimens: (a) 11#, (b) 12#, (c) 13#, and (d) 14#

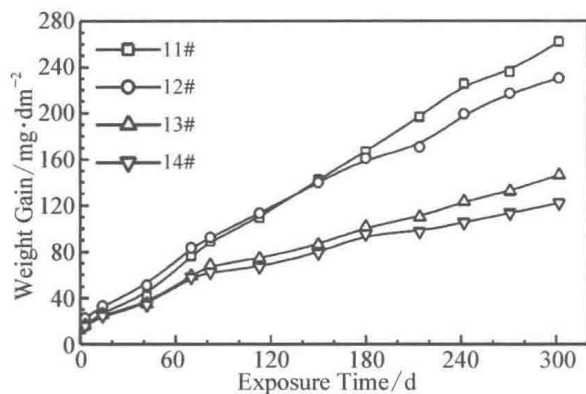


图2 不同热处理样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中 腐蚀时的增重变化

Fig. 2 The weight gain with exposure time obtained from Zircaloy - 4 specimens with different heat-treatments after autoclave test at 400 °C/10.3 MPa super-heated steam

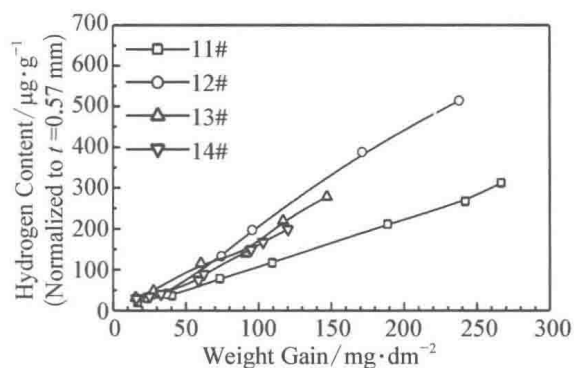


图3 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀后的样品吸氢量与腐蚀增重关系曲线

Fig. 3 Hydrogen absorbed content vs weight gain for Zircaloy - 4 specimens with different heat-treatments

氢量随腐蚀增重的变化却明显大于后者. 这与文献[15]报道的变化趋势一致. 一般来说, 提高锆合金的耐腐蚀性能可以降低 Zr 与水蒸气反应放出的氢, 从而减少其吸氢量, 但本实验中发现不同热处理样品腐蚀后的吸氢量与耐腐蚀性能间并没有直接的对应关系, 这一现象在以前研究焊接样品的腐蚀吸氢时也观察到过^[6].

锆合金腐蚀时的吸氢能力一般用吸氢分数来表示, 它是腐蚀后样品吸入的氢量与腐蚀

时理论放氢量之比. 表 2 给出了样品在不同腐蚀增重下计算得到的吸氢分数及其平均值. 11# 样品的平均吸氢分数最低(16.3%), 数据分散性很小; 12# 样品的平均吸氢分数最高(28.8%)且数据分散性很大; 13# 样品的平均吸氢分数(26.7%)仅次于 12# 样品, 数据分散性也很小; 14# 样品的平均吸氢分数(20.2%)介于 11# 和 13# 样品之间, 其数据分散性也比较小. 4 种样品的吸氢能力按 12# > 13# > 14# > 11# 的顺序依次减小. 特别值得一提的是 12# 样品和 11# 样品的耐腐蚀性能差不多, 但前者的吸氢分数比 11# 样品的高出约 1 倍. 这说明热处理对锆合金腐蚀时的吸氢行为有着非常明显的影响.

3.3 第二相影响锆合金腐蚀时吸氢行为机理探讨

基于氢在氧化膜/水介质界面处产生的假定, 认为氢在氧化膜中扩散的难易是影响锆合金腐蚀时吸氢性能差异的首要因素. 因此, Cox 等人认为第二相首先影响氧化膜的特性后(如氧化膜中的微裂纹、孔隙、致密层的厚度等)才引起吸氢行为的差别^[7-10]. 这无法解释 11# 样品耐腐蚀性能最差, 但吸氢分数最低的实验结果. 周邦新等^[16]从锆合金在腐蚀过程中氧化膜显微组织和晶体结构演化规律的角度, 阐述它们与腐蚀动力学变化之间的密切关系时指出: 氧化膜生成时发生体积膨胀而形成的压应力使氧化锆晶体中产生许多缺陷(空位、间隙原子等), 稳定了一些亚稳相(立方、四方氧化锆甚至非晶); 空位、间隙原子等缺陷在温度、应力和时间的作用下, 发生扩散、湮没和凝聚, 空位被晶界吸收后形成纳米大小的孔隙簇, 弱化了晶粒之间的结合力; 孔隙簇进一步发展成为微裂纹, 使氧化膜失去了原有良好的保护性, 因而发生了腐蚀速率的转折. 由于氧化膜生成时产生的压应力是无法避免的, 所以氧化膜的显微组织结构在腐蚀过程中发生不断演化也是必然的, 促进这种演化过程的各种因素必然会降低锆合金的耐腐蚀性能.

表 2 样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀的吸氢分数
Table 2 The hydrogen absorbed fraction of specimens corroded in super-heated steam at 400 °C/10.3 MPa

Specimen No.	Weight gain / mg · dm ⁻²	Hydrogen absorbed fraction/%	Mean value of hydrogen absorbed fraction/%
11#	73.5	15.4	16.3
	109.5	15.7	
	188.8	16.8	
	262.2	17.4	
12#	74.5	24.9	28.8
	95.7	28.3	
	171.2	34.1	
	237.9	28.0	
13#	60.4	27.4	26.7
	116.9	25.8	
	147.0	26.9	
14#	58.8	18.2	20.2
	95.1	22.6	
	120.3	19.9	

Hatano 等^[11]在研究第二相大小不同的 2 种 Zr-4 样品在高温水蒸气中腐蚀转折前的吸氢行为时, 也发现粗大的第二相样品中的吸氢量比细小第二相样品中的多, 认为氧化膜中