

喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜组织和氧化动力学研究

石明华¹, 张喜燕², 李中奎¹, 李 聪³, 张建军¹, 王文生¹, 周 军¹, 田 锋

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 重庆大学, 重庆 400044)

(3. 中国核动力设计研究院, 四川 成都 610041)

摘 要: 采用高能喷丸技术获得表面处理的 Zr-4 合金, 并对其在 673 K, 18.3 MPa 的高压釜中腐蚀, 通过 XRD、SEM、AFM 分析喷丸处理后 Zr-4 合金形成的氧化膜与普通 Zr-4 合金形成的氧化膜的成分、形貌、表面粗糙度、晶粒尺寸大小及应力分布等。发现喷丸处理后的 Zr-4 合金晶粒尺寸减小, 并改善了锆合金的耐腐蚀性能。

关键词: 喷丸处理; 腐蚀; Zr-4 合金; 氧化膜; 晶粒尺寸

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1288-04

锆及其合金被普遍用于核动力反应堆中作结构部件和燃料包壳, 这主要是由于锆具有低的热中子吸收截面, 在高温水中有强的抗腐蚀性能和高的机械强度。近年来, 为满足反应堆燃料组件长寿期、高燃耗、零破损的要求, 世界各国都对现有的锆合金进行改进, 以提高其综合性能。这种努力大致可以分为两个方向: 一是改变锆合金中合金元素的成分、比例和加工工艺; 二是对现有锆合金进行表面改性处理。这两方面的努力都取得了一定的成果, 有效地提高了锆合金的安全性和经济性^[1-4]。

近几年, 随着纳米技术的发展, 材料经纳米化后, 其力学、物理、化学及电学等方面的性能明显优于普通金属^[5,6]。纳米材料由于其优异的性能而具有诱人的应用前景。目前关于纳米晶结构对耐蚀性能影响的研究结果互相矛盾, 远没有形成对其腐蚀机制一致的看法。Jian Xu 等对 Zr-4 合金利用激光表面处理和 Ar 离子束轰击^[4], 发现其表面晶粒比普通 Zr-4 合金晶粒更细, 其在硫酸溶液中的耐均匀腐蚀性能有显著改善, 并认为, Zr-4 合金抗腐蚀性能的改善与晶粒尺寸及其引起的吉布斯自由能的变化有关。Jeong-Yong Park^[7]等人也证实, 均匀而细小的第二相可以改善 Zr-Nb 合金的抗腐蚀性能, Shinji 等发现^[8], 晶粒尺寸在 25~30 nm 的 304 不锈钢薄膜, 对 NaCl+HCl 溶液具有很好的抗腐蚀性, 但认为这种良好的耐蚀性不能归于较细的组织结构因素, 而是因为薄膜中没有诸如硫化物等非金属夹杂以及其它夹杂元素。而 Donohue 等则把在钢

表面制备的 Ti_{0.43}Al_{0.52}Cr_{0.03}Y_{0.02}N 薄膜对空气和水的良好抗蚀性, 归因于薄膜细晶结构的致密性^[9]。从而可以看出, 晶粒尺寸的大小对合金的腐蚀性能有一定的影响。

因此, 本实验通过研究喷丸处理获得较小晶粒的锆合金并研究其腐蚀性能, 揭示其腐蚀机制, 可以为优化现有合金及开发新型合金提供实验依据, 同时也可以丰富核材料领域的研究内容, 并有助于深入探索材料耐蚀性能的影响因素和作用机制。采用高能喷丸技术获得表面处理 Zr-4 合金, 并对其进行腐蚀实验, 通过 XRD、SEM、AFM 分析喷丸处理 Zr-4 合金与粗晶 Zr-4 合金在 673 K 的高压釜中腐蚀形成的氧化膜的成分、形貌、表面粗糙度、晶粒尺寸大小及应力分布等。

1 实验过程

将 Zr-4 合金板的其中一面进行高速喷丸处理, 切成 10 mm 宽的长条, 在 400 °C 过热水蒸气的高压釜中进行不同时间的腐蚀, 压力为 10.3 MPa, 腐蚀时间分别为 14, 42, 70, 100, 130 和 160 d。腐蚀后的试样利用 X 射线衍射仪分析其相组成及氧化物相的微观结构。

本实验所用检测仪器有: 型号为 MeF 3A 的金相显微镜; D/MAX×1400 X 射线衍射仪 (Cu K α , 40 kV/100 mA); JSE-5900V 型扫描电子显微镜; XE-100 原子力显微镜。

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(50461001, 50471086); 核材料与燃料国家级重点实验室基金(514810501); 广西科学基金和技术攻关项目(0575-18, 0639003)资助

作者简介: 石明华, 女, 1981 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231082, E-mail: shiminghua0321@163.com

2 结果与讨论

2.1 腐蚀行为

普通 Zr-4 合金和喷丸处理后的 Zr-4 合金在 400 °C 高压釜水蒸气中腐蚀的时间-氧化膜厚度曲线分别示于图 1。从图 1 可以看出，在腐蚀开始阶段，喷丸处理面的氧化膜厚度较小，与普通面的氧化膜厚度差别不是很大，而腐蚀 14 d 之后的喷丸处理面的氧化膜厚度要比普通面氧化膜的厚度小，而且随着腐蚀时间的增长，两者的厚度差在增大，喷丸处理的腐蚀增重曲线比较符合抛物线规律；喷丸处理后 Zr-4 合金的腐蚀转折出现在 100 d 左右，而且在 70 到 130 d 之间出现了一个缓慢的渐变过程，有别于直线变化。

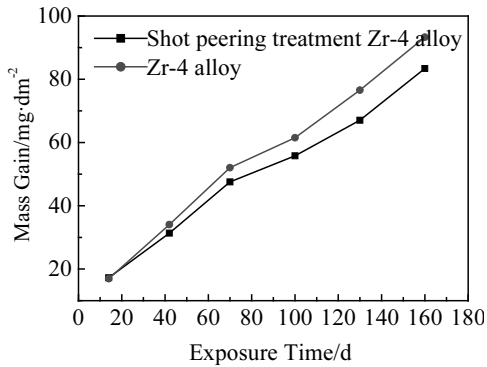


图 1 喷丸处理 Zr-4 合金与普通 Zr-4 合金腐蚀增重曲线
Fig.1 Oxide thickness vs. exposure time for as-received zircaloy-4 and shot peening treatment zircaloy-4

2.2 氧化膜的形貌

腐蚀 100 和 130 d 的普通 Zr-4 合金和喷丸处理 Zr-4 合金的截面氧化膜的形貌都还比较完整，没有出现明显的微裂纹(图 2)，这表明氧化膜内部的微空洞和微裂纹还没有形成大的裂纹。腐蚀 100 d 的普通 Zr-4 合金试样，在靠近氧化膜/金属基体界面处的氧化膜相对于喷丸处理 Zr-4 合金的氧化膜起伏较大，而喷丸处理 Zr-4 合金的该处的氧化膜较平整。腐蚀 130 d 的普通 Zr-4 合金在接近氧化膜/金属基体界面处的氧化膜出现了河流状结构，而喷丸处理 Zr-4 合金在该处的氧化膜仍然很平整。

用原子力学显微镜(AFM)观察腐蚀 14 d 的普通 Zr-4 合金和喷丸处理 Zr-4 合金的表面形貌，如图 3 和图 4 所示。从中可以看出，喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜外表面比普通 Zr-4 合金更平整，而且其氧化膜的晶粒尺寸也更小。这与 SEM 所看到的喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜内表面较为平整相符。氧化膜较为平整时，其空洞等缺

陷相对比较少，不容易吸附杂质原子及氧原子，这也是喷丸处理后提高 Zr-4 合金耐腐蚀性能的一个原因。

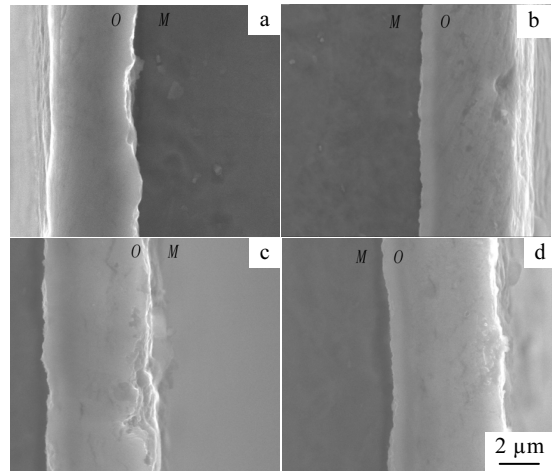


图 2 普通 Zr-4 合金和喷丸处理 Zr-4 合金分别腐蚀 100 d(a)和(b), 130 d(c)和(d)的氧化膜截面形貌(O: 氧化膜, M: 金属)
Fig.2 Cross-sectional oxide films morphologies of as-received zircaloy-4 after corroded for 100 d (a), 130 d (c), and shot peening treatment zircaloy-4 after corroded for 100 d (b), 130 d (d)

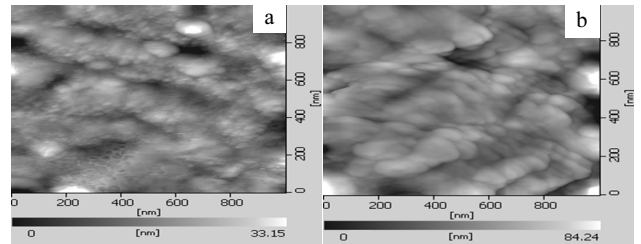


图 3 腐蚀 14 d 喷丸处理 Zr-4 合金(a)和普通 Zr-4 合金(b)氧化膜表面 AFM 图(二维)
Fig.3 The AFM images of shot peening treatment (a) and as-received grain zircaloy-4 (b) oxide film after corrosion 14 d (two- dimension)

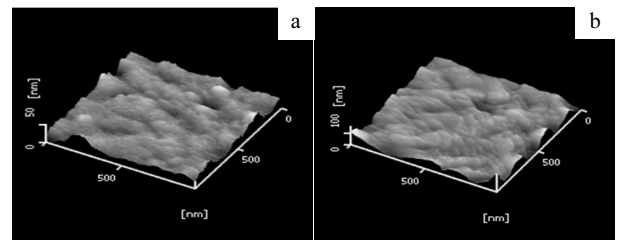


图 4 腐蚀 14 d 喷丸处理 Zr-4 合金(a)和普通 Zr-4 合金(b)氧化膜表面 AFM 图(三维边长为 1 μm)
Fig.4 The AFM images of shot peening treatment (a) and as-received grain zircaloy-4(b) oxide film after corrosion 14 d (a for 3D=1 μm)

2.3 氧化膜的微观结构

图 5 和图 6 为不同腐蚀时间喷丸处理 Zr-4 合金与普通 Zr-4 合金面的 XRD 图谱。用 JADE 软件分析 XRD 谱, 其中 *m* 表示单斜 ZrO₂。普通的氧化膜中单斜 ZrO₂ 的衍射峰的相对强度大于喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜中单斜 ZrO₂ 的衍射峰的相对强度, 腐蚀时间为 70 和 100 d 的氧化膜的衍射谱线也有类似的情况, 说明随着腐蚀时间的增加, 普通 Zr-4 合金的氧化膜的增厚速率大于喷丸处理 Zr-4 合金, 这与从金相显微镜测得喷丸处理 Zr-4 合金的氧化膜厚度小于普通 Zr-4 合金的结果一致。值得注意的是 70 d 以前的喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜谱线峰宽都大于普通 Zr-4 合金氧化膜谱线峰宽, 说明前者氧化膜内晶粒尺寸小于后者氧化膜内晶粒尺寸^[10]。同时, 相对于粗晶 Zr-4 合金, 喷丸处理 Zr-4 合金也是在腐蚀 70 d 后才出现更多的 *m*-ZrO₂, 但是衍射面对应的强度小于普通 Zr-4 合金腐蚀形成的 *m*-ZrO₂ 所对应的强度。这说明尽管喷丸处理 Zr-4 合金的氧化膜结构变化趋势与普通 Zr-4 合金是一致的, 但腐蚀进程滞后于后者。对于锆合金的腐蚀而言, *t*-ZrO₂ 向 *m*-ZrO₂ 的转变是锆合金抗腐蚀性能的一个重要因素, 在腐蚀发生转折前, 靠近氧化膜/金属界面处致密的阻挡层中含有较多的四方结构的氧化锆, 其电阻较高, 具有较高的抗腐蚀性。而在腐蚀发生转折后, 靠近氧化膜/金属界面处四方结构的氧化锆极少甚至没有, 主要是单斜结构的氧化锆, 其电阻很低, 抗腐蚀性很差^[11]。利用 X 射线衍射对晶格常数的测量得出结论, 转折与二氧化锆中压应力的同时松弛有联系。对转折提出的解释是: 随着氧化物的形成, 基体以金属中的张应力来平衡氧化物所产生的压应力的范围是其因弹性变形而松弛处。这就引起了氧化物中应力水平下降, 从而有助于四方相转变为单斜相。而对于喷丸处理的锆合金来说, 由于高能喷丸给金属带入一定的残余应力, 因此基体中的张应力不仅仅要平衡氧化物所产生的压应力, 而且要平衡高能喷丸给金属带入残余应力, 因此, 比起普通 Zr-4 合金, 它引起氧化物中应力水平的下降应该比较小, 从而减慢了四方相转变为单斜相。由前面的 XRD 图谱计算结果可知, 喷丸处理 Zr-4 合金的 *m*-ZrO₂ 和 *t*-ZrO₂ 相的微观应变由腐蚀 14 d 的 0.18% 上升到 160 d 的 0.48%, 普通 Zr-4 合金的为 0.14% 上升至 0.31%。通过应变来建立起畸变量与应力的关系^[12]: $\sigma = \frac{E}{2\nu} \varepsilon$, 式中 *E* 为弹性模量, ν 为泊松比, ε 为应变(*E*=200 GPa, ν =0.25)。因为 *t*-ZrO₂ 主要分布在 O/M 处, 界面处的应力值可通过计算 *t*-ZrO₂ 所受的平均微观应力来反映 O/M 处的应力大

小。由前面的计算畸变大小结果可知, 腐蚀 160 d 时的微观应变为最大, 此时普通 Zr-4 合金 *t*-ZrO₂ 相的 σ 值约为 1200 MPa, 这个值与 Godlewski 等^[13]测得氧化膜在界面处的压应力 1000~1300 MPa, 周邦新等^[14, 15]测得氧化膜界面处的最大压应力 1100~1400 MPa, 以及 Garzaroli 等^[16]测得氧化膜中最大压应力 1300 MPa 相符合。而在腐蚀 160 d 喷丸处理后 Zr-4 合金的 *t*-ZrO₂ 相的 σ 值则为 1900 MPa, 这个值要比普通 Zr-4 合金的值大得多, 说明喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜内的氧化膜/金属界面处所受的压应力比普通 Zr-4 合金的氧化膜/金属界面所受的压应力要大, Joel Godlewski^[13]提出, 氧化物与金属界面处高的压应力是稳定四方相的一个原因, 因此这可能是喷丸处理提高 Zr-4 合金的耐腐蚀性的一个主要因素。

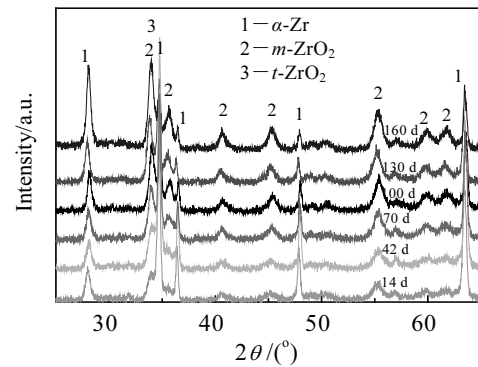


图 5 普通 Zr4 合金腐蚀 14, 42, 70, 100, 130 和 160 d 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of as-received zircaloy-4 after exposure for different time

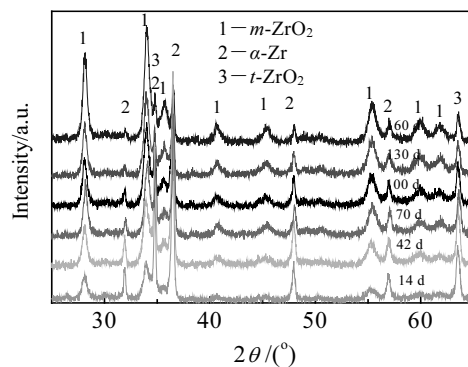


图 6 喷丸处理后 Zr-4 合金腐蚀 14, 42, 70, 100, 130 和 160 d 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of shot peening treatment zircaloy-4 after exposure for different time

3 结 论

1) 喷丸处理后的 Zr-4 合金氧化膜内表面比普通的较为平整, 在腐蚀 100 和 130 d 的试样中均没发现明显的微裂纹, 氧化膜比较完整。喷丸处理后 Zr-4 合金氧化膜外表面比普通 Zr-4 合金更平整, 而且其氧化膜的晶粒尺寸也更小。氧化膜外表面较为平整时, 其空洞等缺陷相对比较少。上述结果说明喷丸处理提高了 Zr-4 合金耐腐蚀性。

2) 在腐蚀 160 d 的喷丸处理 Zr-4 合金的 $t\text{-ZrO}_2$ 相的 σ 值为 1900 MPa, 比普通 Zr-4 合金的值要大得多。

参考文献 References

- [1] Jeong-Yong Park, Hyun-Gil Kim, Yong Hwan Jeong *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335: 433
- [2] Daniela Zander, Vwe Köster. *Materials Science and Engineering*[J], 2004, 58: 53
- [3] Rawers J, Cook D. *Nanostructured Materials*[J], 1995, 5: 801
- [4] Jian Xu, Xinde Bai, Fei He *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 265: 240
- [5] Li Jinyong(李新勇), Li Shuben(李树本). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 1996, 8: 231
- [6] Lu K. *Mater Sci and Eng*[J], 1996, 16: 161
- [7] Jeong-Yong Park, Byung-Kwon Choi, Yong Hwan Jeong *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340: 237
- [8] Fujimoto S, Hayashida H, Shibata T. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 267: 314
- [9] Donohue L A, Lewis D B, Münz M D *et al.* *Vacuum*[J], 1999, 55: 109
- [10] Zhang X Y, Jia C. *Mater Sci Eng A*[J], 2006, 418: 77
- [11] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李 强), Zhou Banxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(2): 81
- [12] Godlewski J *et al.* In: Eucken C M, Grade A M eds. *Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: America Society for Testing and Materials, 1991: 416
- [13] Godlewski J. In: Garde A M, Bradley E R eds. *Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1994: 663
- [14] Zhou Banxin(周邦新), Jiang Yourong(蒋有荣). *High Temperature Corrosion and Protection*(高温腐蚀与防护)[C]. Shenyang: Science and Technology Publishing House, 1991: 121
- [15] Zhou Banxin(周邦新). *Transactions of Metal Heat Treatment* (金属热处理学报)[J], 1997, 18: 8
- [16] Garzaroli F, Seidsl H, Tricot R *et al.* In: Eucken C M, Grade A M eds. *Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: America Society for Testing and Materials, 1991: 395

Study on Organization and Oxidation Kinetics of Zr-4 Alloy Oxide Film Treated by Shot Peening

Shi Minghua¹, Zhang Xiyan², Li Zhongkui¹, Li Cong³, Zhang Jianjun¹, Wang Wensheng¹, Zhou Jun¹, Tian Feng¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(3. National Key Laboratory for Nuclear Fuels and Materials, NPIC, Chengdu 610041, China)

Abstract: The resistance corrosion of zircaloy-4 by a shot peening treatment in autoclave steam at 673 K has been discussed with the oxide film component, topography, surface roughness, grain size and stress distribution according to XRD, SEM, AFM in this paper. It is found that the grain size decreases and the resistance corrosion is improved after the shot peening treatment for the zircaloy-4 alloy.

Key words: shot peening treatment; corrosion; Zr-4 alloy; oxide film; grain size

Biography: Shi Minghua, Master, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231082, E-mail: shiminghua0321@163.com