

# 锆合金电解渗氢工艺及组织演变研究

张寅<sup>1</sup>, 张诚<sup>1</sup>, 袁改焕<sup>2</sup>, 高博<sup>2</sup>, 宋西平<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 国核宝钛铝业股份公司, 陕西 宝鸡 721013)

**摘要:** 对新型 Zr-Sn-Nb 系 SZA-4 锆合金管材进行电解渗氢处理, 研究了渗氢时间对 SZA-4 锆合金吸氢量和氢化物类型及分布的影响规律, 以及均匀化退火对氢化物类型及分布的影响规律。结果表明, 随着电解渗氢时间延长, SZA-4 锆合金管材的吸氢量增加, 吸氢量与渗氢时间之间符合抛物线关系。显微组织分析表明, 锆合金电解渗氢后在样品表面形成一层氢化物层, 而内部仍为锆合金基体。随着渗氢时间延长, 该氢化物层的厚度增加。对氢化物层的相结构分析表明, 渗氢时间较短时, 氢化物层由  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相组成; 随着渗氢时间延长, 氢化物层中的  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相含量增加; 渗氢 24 h 后, 氢化物层由  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相组成。对渗氢试样 400 °C/6 h 均匀化退火处理后, 发现氢化物层厚度进一步增加, 且在样品内部沿周向有条状氢化物析出。相结构分析显示, 此时氢化物层中  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相消失, 原来的  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 氢化物转变为  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 氢化物。而经 400 °C/96 h 均匀化退火处理后, 氢化物层消失, 细小条状氢化物均匀分布于试样中。

**关键词:** 锆合金; 电解渗氢; 氢化物

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)08-2602-07

锆合金由于具有热中子吸收截面低、力学性能优良和耐高温高压水汽腐蚀等特点, 被广泛用作水冷反应堆燃料元件的包壳材料和反应堆的结构元件材料等<sup>[1-4]</sup>。在反应堆长期运行过程中, 锆合金包壳会与高温高压冷却水发生腐蚀反应产生氢气。腐蚀产生的氢气和抑制氧化反应添加的氢气都会在某种程度上被锆合金吸收。而氢在锆合金中的固溶度非常低, 当锆合金吸收的氢超过其固溶极限时, 过剩的氢就会以氢化物的形式析出。由 Zr-H 相图可知<sup>[5]</sup>, 锆合金与 H 形成的稳定氢化物有 2 种, 分别为 fcc 结构的  $\delta$ -氢化物 (ZrH<sub>1.5~1.66</sub>) 和 fct 结构的  $\epsilon$ -氢化物 (ZrH<sub>1.8~2</sub>)。这些氢化物有一定的成分宽度, 且均为脆性相, 它们的析出会引起锆合金包壳的脆化, 并增加其氢致延滞开裂 (DHC) 的敏感性<sup>[6,7]</sup>。研究显示, 氢化物的数量、大小和分布等对锆合金包壳的力学性能具有重要影响作用<sup>[8-10]</sup>。

为了深入研究氢及氢化物对锆合金包壳性能的影响以及氢脆机理, 研究者需要首先掌握锆合金的吸氢规律及其氢化物的分布特征。目前主要的吸氢方法有气态吸氢法、熔盐渗氢法、高压釜渗氢法和电解渗氢

法<sup>[11,12]</sup>。电解渗氢法是一种常用的渗氢方法, 但锆合金在电解渗氢过程中发生的组织及结构转变目前还缺乏深入研究, 有关电解渗氢试样中氢化物形貌、分布以及相结构演变的规律鲜有报道。因此, 本研究采用大电流的电解渗氢工艺对锆合金进行渗氢处理, 研究了渗氢时间及均匀化退火工艺对吸氢量、氢化物类型及分布的影响规律, 以期掌握锆合金的吸氢规律提供实验及理论支持。

## 1 实验

实验采用的 SZA-4 锆合金管材由国核宝钛铝业股份公司提供, 其名义化学成分为 Zr-0.8Sn-0.25Nb-0.35Fe-0.1Cr-0.05Ge<sup>[13]</sup>。SZA-4 锆合金管材尺寸为  $\Phi 9.50 \text{ mm} \times 0.57 \text{ mm}$ , 其初始态为再结晶退火态。渗氢前将管状试样切成 8 mm 高的小段, 并分别用乙醇和丙酮清洗试样表面。本实验采用电解渗氢法对试样进行渗氢, 采用 0.5 mol/L 稀硫酸为电解液, 铅片为阳极, 试样为阴极, 电流密度为 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 电解渗氢温度为  $65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , 试验中通过改变电解渗氢时间 (4, 8, 16 和 24 h) 获得不同氢含量的吸氢试样。吸氢试样的氢

收稿日期: 2018-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (21171018, 51271021); 新金属材料国家重点实验室资助项目 (2016-T02)

作者简介: 张寅, 男, 1991 年生, 博士, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62333213, E-mail: yinzhang330@163.com

含量采用北京有色研究总院的 LECO RH-404 型定氢分析仪进行测定, 每次测定氢含量时取样约 0.1~0.15 g, 每种样品分析 3 次取其平均值, 标准偏差小于 10  $\mu\text{g/g}$ 。SZA-4 锆合金未吸氢试样的氢含量小于 10  $\mu\text{g/g}$ 。电解渗氢完成后, 对吸氢试样采用 400  $^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$  和 400  $^{\circ}\text{C}/96\text{ h}$  2 种不同的退火工艺进行真空均匀化退火处理, 结束后试样随炉冷却至室温。

为分析 SZA-4 锆合金不同电解渗氢时间和不同均匀化退火工艺试样的氢化物层厚度变化及氢化物形貌及分布变化, 采用 ZEISS-SUPRA55 扫描电子显微镜 (SEM) 的背散射电子成像模式观察管壁的氢化物层厚度变化, 以及将试样经 10% HF+80% HNO<sub>3</sub>+10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液腐蚀后, 采用 Axio Imager 金相显微镜分析氢化物的形貌及分布变化。采用 Rigaku TTRIII X 射线衍射仪 (XRD) 分析不同条件下试样的物相组成。由于是管状试样, 所以先将 8 mm 高的管状试样单边切缝并展平成片状, 再采用与管状试样相同的电解渗氢工艺进行渗氢处理后进行物相测定。XRD 测试时管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 采用 Cu 靶, 并选择步进扫描方式, 步进宽度为 0.02 $^{\circ}$ , 步进时间为 1 s, 扫描范围为 30 $^{\circ}$ ~75 $^{\circ}$ 。

## 2 实验结果

### 2.1 电解渗氢时间对吸氢量的影响

图 1 为锆合金吸氢量随渗氢时间变化曲线。由图可知, 随着电解渗氢时间延长, SZA-4 锆合金管材的吸氢量增加。对 SZA-4 锆合金的吸氢量 ( $\Delta H$ ) 与渗氢时间 ( $t$ ) 之间关系进行拟合 (如图中黑色线), 发现两者满足抛物线方程:  $\Delta H=at^b$ , 这与文献报道的锆合金吸氢动力学方程一致<sup>[12]</sup>。此外, 对文献报道的 Zr-2.5Nb 合金<sup>[14]</sup>、N18 合金<sup>[15]</sup>和 Zr-4 合金<sup>[16]</sup>电解渗氢时吸氢量与渗氢时间之间关系进行拟合, 发现它们的吸氢量与渗氢时间之间也满足抛物线关系, 结果如图 1 所示。4 种锆合金电解渗氢工艺参数及吸氢量与渗氢时间之间的抛物线关系参数值如表 1 所示。由表 1 可知, 尽管各种锆合金在电解渗氢时吸氢量与渗氢时间都遵循抛物线关系, 但不同锆合金在不同电解渗氢工艺下吸氢量与渗氢时间之间遵循的抛物线方程参数不同, 它们的抛物线方程参数与渗氢工艺密切相关。结合图 1 和表 1 可知, 锆合金在电解渗氢时, 采用较高的渗氢温度和较高的渗氢电流密度, 可以获得较高的氢含量, 如本研究中 SZA-4 锆合金所示。

### 2.2 电解渗氢时间对氢化物分布和相结构的影响

图 2 为不同电解渗氢时间的 SZA-4 锆合金管材试样氢化物分布的金相及背散射电子照片。由金相照片

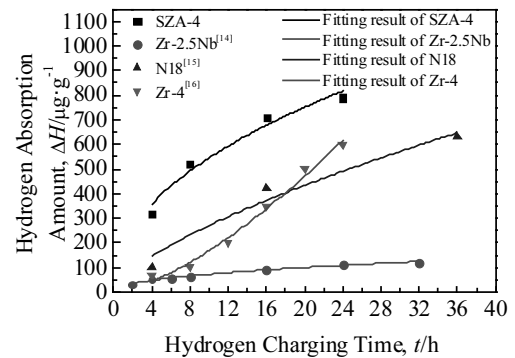


图 1 锆合金吸氢量与渗氢时间关系曲线

Fig.1 Relationship between hydrogen absorption amount and hydrogen charging time of zirconium alloys

可以看出, SZA-4 锆合金电解渗氢后在管材的表面形成了一个黑色层 (如图 2 中箭头所指区域, 红色虚线为管壁), 而在试样内部没有观察到条状氢化物析出。对管壁形成的黑色层进一步采用背散射电子观察, 发现该黑色层为氢化物层 (见图 2 中插图)。由背散射电子图可知, 随着电解渗氢时间延长, 该氢化物层的厚度逐渐增加, 其厚度由渗氢 4 h 的 5.0  $\mu\text{m}$ , 增加到 8、16 及 24 h 的 6.9、9.2 和 12.6  $\mu\text{m}$ 。该氢化物厚度随渗氢时间变化规律与图 1 中吸氢量和渗氢时间之间的变化规律一致 (将在 2.3 节详细说明)。因此可以得出, SZA-4 锆合金管材电解渗氢后只在表层形成氢化物层, 而在内部无条状氢化物析出。

图 3 为不同电解渗氢时间的 SZA-4 锆合金片状样品的 XRD 图谱 (测试区域仅为表面), 其中未渗氢试样表示为 0 h。由图可知, SZA-4 试样未渗氢时只有  $\alpha$ -Zr 相的衍射峰。渗氢 4 h 后, 除了  $\alpha$ -Zr 相的衍射峰外, 还出现了  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相的衍射峰, 即此时有  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 氢化物形成。随着电解渗氢时间延长,  $\alpha$ -Zr 相的衍射峰强度逐渐减弱,  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相的衍射峰逐渐增强。当渗氢 24 h 后, 出现了  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相的衍射峰, 同时  $\alpha$ -Zr 相的衍射峰消失, 即此时氢化物层由  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 氢化物组成。

### 2.3 均匀化退火工艺对氢化物分布和相结构的影响

图 4 为 SZA-4 锆合金管材吸氢试样 400  $^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$  均匀化退火后的氢化物形貌及分布的金相及背散射电子照片。由金相图可知, SZA-4 锆合金管材吸氢试样经 400  $^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$  均匀化退火处理后管壁的黑色层依然存在 (如图 4 中箭头所指区域, 红色虚线为管壁), 但此时试样内部析出沿周向分布的条状氢化物。对比不同渗氢时间的吸氢试样的金相图可知, 渗氢时间较短时, 条状氢化物呈细长链状均匀分布 (图 4a); 随着渗氢时

表 1 钼合金吸氢量与渗氢时间拟合关系参数

Material	$\Delta H=at^b$		Electrolytic hydrogenation process parameter		
	$a$	$b$	Electrolytic solution	Current density/ $A \cdot cm^{-2}$	Temperature/ $^{\circ}C$
SZA-4	188.46	0.46	0.5 mol/L $H_2SO_4$	0.3	65
Zr-2.5Nb <sup>[14]</sup>	25.76	0.45	0.2 mol/L $H_2SO_4$	0.05	65
N18 <sup>[15]</sup>	56.40	0.68	0.5 mol/L $H_2SO_4$ + 2 g/L $H_2NCSNH_2$	0.08	25
Zr-4 <sup>[16]</sup>	5.55	1.48	5% $H_2SO_4$ +2 g/L $H_2NCSNH_2$	0.08	25

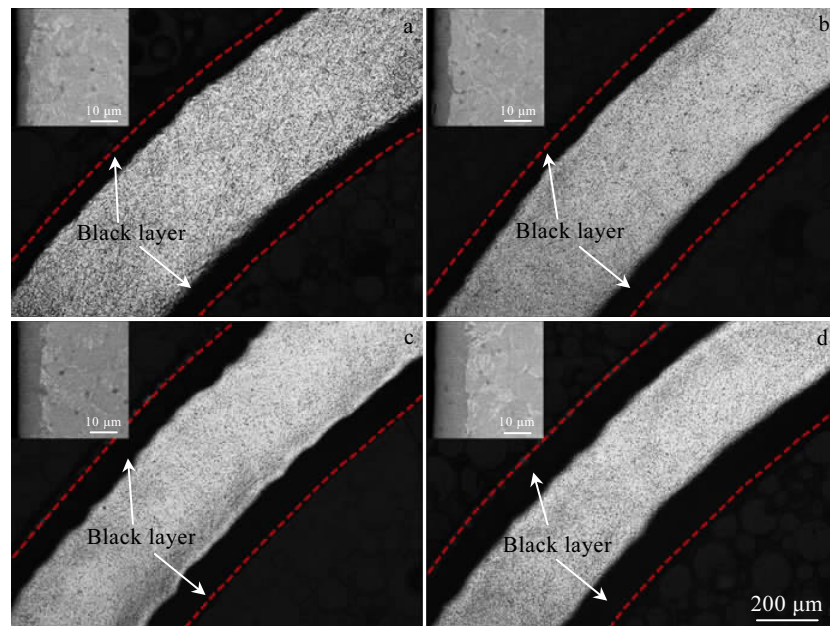


图 2 SZA-4 试样电解渗氢 4、8、16 和 24 h 后的金相及背散射照片 (插图)

Fig.2 Optical micrographs and backscatter electron images (inset) of SZA-4 samples after electrolytic hydrogen charging for 4 h (a), 8 h (b), 16 h (c) and 24 h (d)

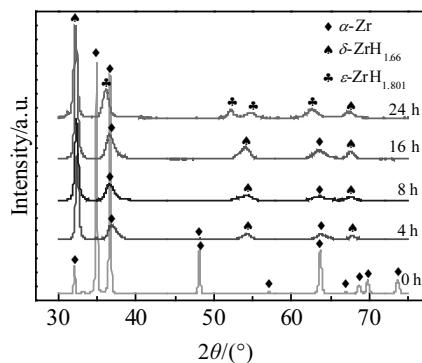


图 3 不同电解渗氢时间的 SZA-4 试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of SZA-4 samples at different electrolytic hydrogen charging time

间延长, 条状氢化物开始偏聚 (图 4b 和 4c); 当渗氢 24 h 时, 条状氢化物明显变粗, 且出现局部聚集 (图

4d)。由背散射电子图 (图 4 中插图) 可进一步确定该黑色层为氢化物层, 且随着渗氢时间延长, 该氢化物层的厚度也增加。

图 5 为 SZA-4 钼合金管材吸氢试样 400  $^{\circ}C$ /6 h 均匀化退火前后管壁氢化物层厚度变化曲线。由图可知, 吸氢 400  $^{\circ}C$ /6 h 均匀化退火试样管壁的氢化物层厚度明显大于吸氢未均匀化退火试样, 且随电解渗氢时间增加, 氢化物层厚度增加幅度基本相同。对两者氢化物层厚度 ( $s$ ) 和渗氢时间 ( $t$ ) 之间关系进行拟合, 结果表明, 氢化物层厚度 ( $s$ ) 和渗氢时间 ( $t$ ) 之间也满足抛物线方程:  $s=at^b$ 。吸氢未均匀化退火试样满足的抛物线方程为  $s=2.285t^{0.527}$ , 而吸氢 400  $^{\circ}C$ /6 h 均匀化退火试样满足的抛物线方程为:  $s=5.243t^{0.375}$ 。

图 6 为 SZA-4 钼合金片状吸氢样品 400  $^{\circ}C$ /6 h 均匀化退火处理后的 XRD 图谱 (测试区域仅为表面)。

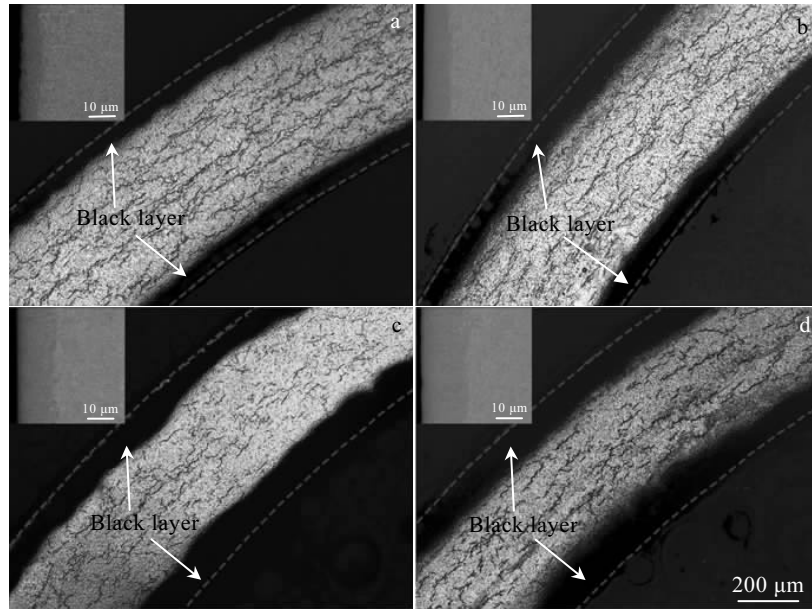


图 4 SZA-4 吸氢试样 400 °C/6 h 均匀化退火后的金相及背散射电子照片(插图)

Fig.4 Optical micrographs and backscatter electron images (inset) of SZA-4 hydriding samples after 400°C/6 h homogenizing annealing: (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 16 h, and (d) 24 h

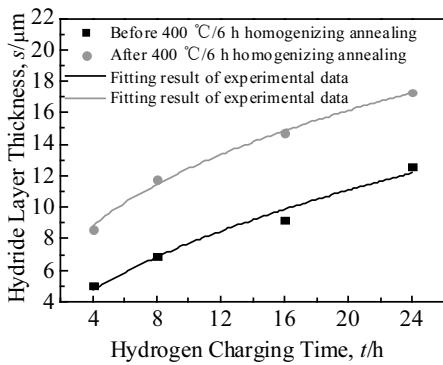


图 5 SZA-4 吸氢试样 400 °C/6 h 均匀化退火前后氢化物层厚度变化曲线

Fig.5 Variation curves of hydride layers thickness for SZA-4 hydriding samples before and after 400 °C/6 h homogenizing annealing

由图可知，不同渗氢时间的 SZA-4 吸氢试样经 400 °C /6 h 均匀化退火处理后均出现了  $\alpha$ -Zr 相和  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 相的衍射峰，而  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相的衍射峰消失，即吸氢试样经 400 °C/6 h 均匀化退火后原来氢化物层中的  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相发生了分解， $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 氢化物转变成了  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 氢化物。对比不同渗氢时间的试样发现，随渗氢时间延长， $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 相的衍射峰强度逐渐增加，这表

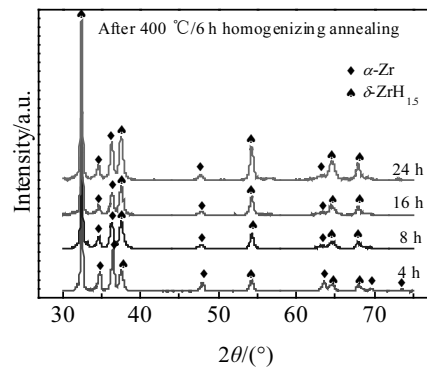


图 6 SZA-4 吸氢试样 400 °C/6 h 均匀化退火后的 XRD 图谱  
Fig.6 XRD patterns of SZA-4 hydriding samples after 400 °C/6 h homogenizing annealing

明随渗氢时间延长，400 °C/6 h 均匀化退火处理的吸氢试样中  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 氢化物相的含量增加。

图 7 为 SZA-4 锆合金管材吸氢试样 400 °C/96 h 均匀化退火后的金相照片(红色虚线为管壁)。由图可知，SZA-4 锆合金管材吸氢试样经 400 °C/96 h 均匀化退火处理后管壁的氢化物层消失，此时条状氢化物细小、均匀地分布在管状试样内部。其中，大部分氢化物沿周向析出，而少量在管壁的氢化物沿径向析出。

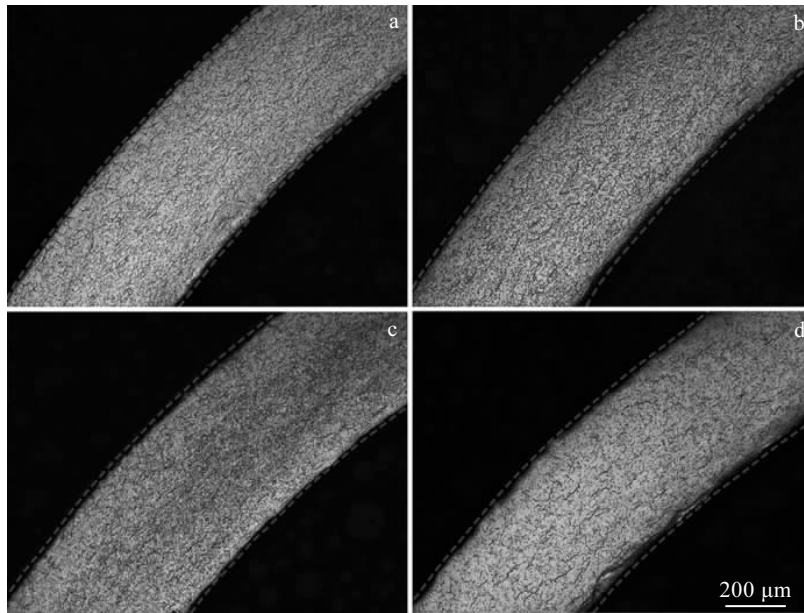


图 7 SZA-4 吸氢试样 400 °C/96 h 均匀化退火后的金相照片

Fig.7 Optical micrographs of SZA-4 hydriding samples after 400 °C/96 h homogenizing annealing: (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 16 h, and (d) 24 h

### 3 分析与讨论

锆合金的电解渗氢原理如图 8 所示<sup>[17]</sup>。由于电解渗氢是在酸性电解液 (0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中，所以在阳极 (本实验为铅片) 发生氧化反应释放氧气， $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}=\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^+$ ，而在阴极 (本实验为锆合金试样) 发生还原反应得到氢原子， $\text{H}^++\text{e}=\text{H}$ 。氢原子会吸附在锆合金管壁。大部分吸附的氢原子会结合为 H<sub>2</sub> 逸出，而少部分吸附的氢原子通过扩散进入锆合金。随着电解反应的进行，通过扩散进入锆合金中的氢原子不断增多。结合 SZA-4 锆合金电解渗氢试样微观组织和 XRD 相结构分析结果，其试样内氢原子浓度分布随电解渗氢时间变化的规律，可用图 9 示意说明。刚开始渗氢时，管壁外高浓度的氢原子会大量渗入锆合金中而在表层形成氢原子的富集。由于电解渗氢温度下 (65 °C) 氢在锆合金中的固溶度很低 (约为几个 μg/g)<sup>[5,18]</sup>，渗入锆合金的氢原子会以氢化物的形式析出，从而在管壁形成一层由 δ-ZrH<sub>1.66</sub> 相组成的氢化物层，如图 9a 所示。随着渗氢时间延长，渗入的氢原子不断形成氢化物而使氢化物层增厚，如图 9b 所示。但由于氢在氢化物层中的扩散速度很慢<sup>[19]</sup>，因此随渗氢时间的延长，氢化物层厚度如图 5 抛物线所示缓慢增加。当渗氢 24 h 时，其氢浓度进一步增加，试样中有 ε-ZrH<sub>1.801</sub> 相析出。此时氢化物层由 ε-ZrH<sub>1.801</sub> 相和 δ-ZrH<sub>1.66</sub> 相组成，如图 9c 所示。

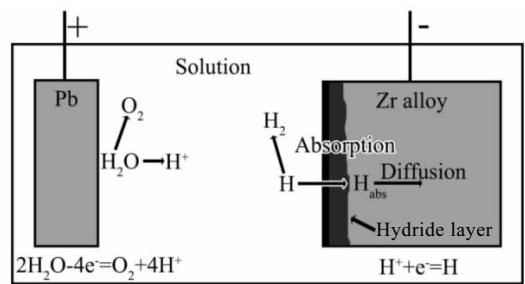


图 8 锆合金电解渗氢原理图

Fig.8 Schematic diagram of electrolytic hydrogen charging of zirconium alloy<sup>[17]</sup>

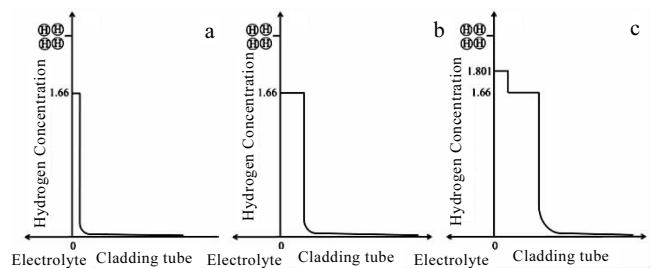


图 9 SZA-4 试样电解渗氢时的氢浓度分布示意图

Fig.9 Schematic diagrams of hydrogen concentration distribution of SZA-4 samples during electrolytic hydrogen charging: (a) initial stage, (b) after a period of time, and (c) after 24 h

试验结果发现,对电解渗氢的 SZA-4 锆合金试样 400 °C/6 h 均匀化退火处理后,管壁氢化物层的厚度较均匀化退火前增加,且在管内部析出沿周向分布的氢化物。而对吸氢试样 400 °C/96 h 均匀化退火处理后,管壁的氢化物层消失,管内部析出大量细小、均匀分布的氢化物。上述结果可以用图 10 来说明(以渗氢 24 h 试样为例)。图 3 的 XRD 结果显示,电解渗氢 24 h 后,SZA-4 试样管壁形成了由  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相组成的氢化物层,而其内部氢含量非常低,其氢浓度分布如图 10 中虚线所示。对渗氢 24 h 试样 400 °C/6 h 均匀化退火后,氢化物层中  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相的衍射峰消失,而原先的  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相的衍射峰向高角度偏移,其衍射峰对应的是  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 相(见图 6)。其中, ZrH<sub>1.5</sub> 和 ZrH<sub>1.66</sub> 都是  $\delta$ -氢化物,但它们的晶格常数随着 H/Zr 的增加而增加<sup>[20]</sup>。根据 Zr-H 相图<sup>[5]</sup>,在 400 °C 附近与  $\alpha$ -Zr 相热力学平衡的氢化物是  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 氢化物。因此,渗氢 24 h 试样在 400 °C/6 h 均匀化退火及随后冷却过程中,原先氢化物层中的  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 氢化物发生了分解, $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 氢化物转变成了  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 氢化物。由于  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 相的氢含量低于  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相的氢含量,因此形成的  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 相氢化物层的厚度大于由  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相组成的氢化物层的厚度,表现出均匀化退火处理后其氢化物层厚度增加的趋势,如图 10a 所示。同时,在 400 °C/6 h 均匀化退火时,由于退火温度较高,氢在  $\alpha$ -Zr 相中的固溶度提高(400 °C 约为 200  $\mu\text{g/g}$ )<sup>[21]</sup>,因此将有部分氢原子溶入锆合金基体中。当退火后冷却到室温后,溶入的氢原子将以

氢化物的形式析出。对吸氢 24 h 试样 400 °C/96 h 均匀化退火处理时,由于试样中的氢化物层消失(如图 7 所示),因此可以认为 400 °C 长时间退火时,氢化物层中的  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相发生了分解,氢原子均匀分布在锆合金基体中。在随后的冷却过程中,溶入的氢原子将以氢化物的形式析出。此时试样内部的氢浓度比均匀化退火前的氢浓度有大幅提高,且由于氢化物层消失,因此其氢含量应为实验测试值 790  $\mu\text{g/g}$ ,即 0.072 (H/Zr),如图 10b 所示。又由于此时溶入试样的氢原子浓度高,因此析出的氢化物呈现出细小、均匀分布的组织形态,如图 7 所示。在其表面呈现的沿径向析出的细小氢化物,可能与其表面存在的残余应力有关,有关这方面的形成原因还需进一步研究。

## 4 结论

1) 随着电解渗氢时间延长,SZA-4 锆合金管材试样的吸氢量增加,吸氢量与电解渗氢时间之间符合抛物线关系:  $\Delta H=188.46t^{0.46}$ 。

2) SZA-4 锆合金管材试样电解渗氢后在管壁形成了氢化物层,且随着渗氢时间延长,氢化物层厚度增加,而试样内部无条状氢化物析出。吸氢试样经 400 °C/6 h 均匀化退火后,管壁的氢化物层依然存在,且其厚度较均匀化退火前有所增加,同时,在试样内部有条状氢化物析出。而吸氢试样经 400 °C/96 h 均匀化退火后,管壁的氢化物层消失,而试样内部有细小、均匀分布的条状氢化物析出。

3) 渗氢时间较短时,氢化物层由  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相组成;随着渗氢时间延长,氢化物层中  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相含量增加;渗氢 24 h 时,氢化物层由  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相和  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相组成。

4) 对渗氢试样 400 °C/6 h 均匀化退火处理后,氢化物层中的  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> 相消失,原来的  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> 相转变为  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> 相。

## 参考文献 References

- [1] Xu L, Xiao Y, Van Sandwijk A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 466: 21
- [2] Alam T, Khan M K, Pathak M *et al.* *Nuclear Engineering & Design*[J], 2011, 241(9): 3658
- [3] Zinkle S J, Was G S. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 735
- [4] Du Nana(窦娜娜), Song Xiping(宋西平), Yang Yun(杨云) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 667
- [5] Zuzek E, Abriata J P, San-Martin A *et al.* *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1990, 11(4): 385

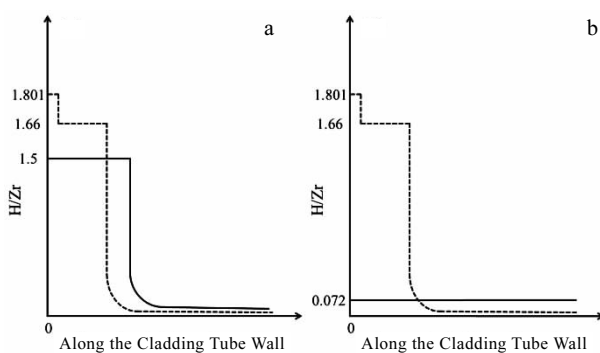


图 10 SZA-4 渗氢 24 h 试样经不同均匀化退火工艺退火后的氢浓度分布示意图

Fig.10 Schematic diagrams of hydrogen concentration distribution of SZA-4 hydriding sample for 24 h after different homogenization annealing process: (a) after 400 °C/6 h homogenization annealing and (b) after 400 °C/96 h homogenization annealing

- [6] Tung H M, Chen T C, Tseng C C. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 659: 172
- [7] Kubo T, Kobayashi Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 439(1-3): 202
- [8] Singh R N, Viswanathan U K, Kumar S *et al. Nuclear Engineering & Design*[J], 2011, 241(7): 2425
- [9] Puls M P. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19(6): 1507
- [10] Kuroda M, Yoshioka K, Yamanaka S *et al. Journal of Nuclear Science & Technology*[J], 2000, 37(8): 670
- [11] Chu Wuyang(褚武扬). *Hydrogen Damage and Delayed Fracture*(氢损伤和滞后断裂)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 18
- [12] Xue Xiangyi(薛祥义), Liu Jianzhang(刘建章), Song Qizhong(宋启忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(2): 33
- [13] Zhou Jun(周 军), Li Zhongkui(李中奎). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(S1): 554
- [14] Wang Huacai(王华才), Qian Jin(钱 进), Chu Fengmin(褚凤敏) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(18): 85
- [15] Liu Yanzhang(刘彦章), Zhao Wenjin(赵文金), Peng Qian(彭倩) *et al. New Progress in Materials Science and Engineering in 2002 (Part Two)—Symposium Preceedings of the 2002 C-MRS(2002 年材料科学与工程新进展(下)——2002 年中国材料研讨会论文集*[C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 858
- [16] Zhou Bangxin(周邦新), Zhang Qindi(张琴娣), Yang Minhua(杨敏华). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 1988, 9(1): 43
- [17] Rajasekhara S, Kotula P G, Enos D G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 489: 222
- [18] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structure Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 142
- [19] Silva K R F, dos Santos D S, Ribeiro A F *et al. Defect & Diffusion Forum*[J], 2010, 297-301: 722
- [20] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 1999, 293-295: 23
- [21] Une K, Ishimoto S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 322(1): 66

## Study of Electrolytic Hydrogen Charging Process and Microstructure Evolution of Zirconium Alloy

Zhang Yin<sup>1</sup>, Zhang Cheng<sup>1</sup>, Yuan Gaihuan<sup>2</sup>, Gao Bo<sup>2</sup>, Song Xiping<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. State Nuclear Bao Ti Zirconium Industry Company, Baoji 721013, China)

**Abstract:** The cladding tubes of a newly designed SZA-4 zirconium alloy of Zr-Sn-Nb system were hydrided using electrolytic hydrogen charging technique. The effect of electrolytic hydrogen charging time on the hydrogen absorption amount and the type and distribution of hydrides, as well as the effect of homogenization annealing time on the type and distribution of hydrides in SZA-4 zirconium alloy were investigated. The results show that the hydrogen absorption amount of samples increases with the increase of hydrogen charging time, and a parabola relationship between hydrogen absorption amount and hydrogen charging time was found. Microstructure analysis shows that the hydride layers form on the surface of the samples after electrolytic hydrogen charging, while the inner part remains the zirconium alloy matrix. And the thickness of the hydride layers increases with the increase of hydrogen charging time. The phase structure analysis shows that the hydride layer is merely composed of  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> at the beginning and increases with hydrogen charging time. When hydrogen charging time reaches 24 h, the hydride layer is composed of  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> and  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> phase. After 400 °C/6 h homogenization annealing, the thickness of the hydride layer of hydriding samples further increases, and platelet-like hydrides precipitate within the tubes along the circumferential direction. The phase structures analysis of the homogenization annealing of hydriding samples shows that  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.801</sub> disappears and the original  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> hydride transforms into  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> hydride in hydride layers. And after 400 °C/96 h homogenization annealing treatment, all of hydride layers disappear, and thin platelet-like hydrides evenly distribute in the samples.

**Key words:** zirconium alloy; electrolytic hydrogen charging; hydride

Corresponding author: Song Xiping, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333213, E-mail: xpsong@skl.ustb.edu.cn