

氢化物对 N18 锆合金原位拉伸变形的影响

刘锦云¹, 蒲霞¹, 孙超², 查五生¹

(1. 西华大学, 四川 成都 610039)

(2. 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要: 采用扫描电镜下原位拉伸方法, 观察研究了电解渗氢后的 N18 锆合金中氢化物的变形过程和基体的滑移行为, 分析了氢化物对拉伸性能的影响。研究发现, 锆合金基体的塑性变形是由多滑移引起的, 氢化物可随基体发生较大变形。稀疏分布的带状氢化物簇对滑移的阻碍小, 滑移线能够穿过而不改变方向, 但尺寸较大的氢化物簇会阻碍滑移带的穿过而改变滑移方向。氢化物使抗拉强度略有增加, 伸长率显著下降, 但氢含量达到 623 $\mu\text{g/g}$ 的 N18 锆合金的伸长率仍然达到了 13.1%, 具有较好的塑性。

关键词: 锆合金; 氢化物; 拉伸原位观察; 伸长率; 多滑移

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0411-04

锆合金以其优良的力学性能, 较小的热中子吸收截面 (比铁的热中子吸收截面小约 30 倍), 良好的加工性能以及与 UO_2 较好的相容性, 成为目前核反应堆包壳材料首选材料^[1,2]。然而, 锆是一种化学活性相当大的金属, 对氢、氧等各种元素都有强烈的亲和作用。在核反应堆运行条件下, 由于反应堆中用水进行冷却, 水中的氧会与锆基体反应, 反应产生的氢以及水化学控制所存在的氢, 都会在一定程度上被锆合金吸收^[3]。而氢在锆合金中的固溶度很低, 室温下, 氢在锆合金中的溶解度不超过 10 $\mu\text{g/g}$, 在反应堆运行温度下, 氢在锆合金中的溶解度也不超过 300 $\mu\text{g/g}$, 若氢含量超过其溶解度, 多余的氢就以氢化物的形式析出^[4,5]。在一定条件下, 氢化物的存在会对合金的力学性能有不利影响^[6]。

近年来, 有学者对国产 N18 锆合金的氢致延迟开裂行为和宏观力学性能进行过研究^[7,8], 也有采用扫描电镜对渗氢后再结晶状态 Zr-4 合金的拉伸变形进行过原位观察^[9,10], 但对渗氢后 N18 锆合金的变形过程进行原位拉伸观察的研究未见报道。本研究采用原位拉伸试验方法, 对渗氢后 N18 锆合金的变形过程采用扫描电镜观察研究。

1 实验

N18 锆合金是含有少量 Sn、Nb、Fe 等元素的锆合金。本实验所用材料为再结晶状态的板材, 厚度 4.7

mm。线切割加工的拉伸试样如图 1 所示, $L=18\text{ mm}$, $B=4.5\text{ mm}$, $b_0=1.5\text{ mm}$, $t_0=0.8\text{ mm}$, $r=1.5\text{ mm}$, 拉伸方向与板材的轧制方向一致。

切割后的试样, 表面经过机械研磨、抛光、酸洗后, 采用电解渗氢法渗氢, 通过控制渗氢时间来控制试样中的氢含量。用 OLYMPUS 金相显微镜观察试样渗氢后表面氢化物的形貌及分布, 刻蚀液为 10%HF+10% H_2O_2 +80% HNO_3 , 用 HORIBA 公司的 EMGA-621W 型定氢仪测定了试样中的氢含量。在 S-3400N 型扫描电镜上配置的 Gatan 公司的 Deben Microtest V5.3.53 拉伸台上, 采用恒应变速率模式进行原位拉伸变形。变形过程在扫描电镜上进行观察, 实验数据同时被记录。

2 结果与讨论

2.1 氢化物的形貌及分布

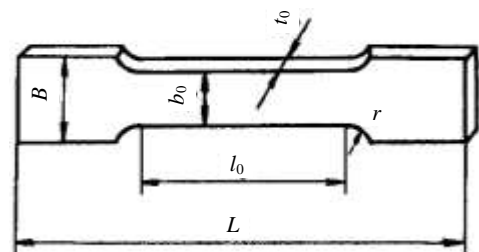


图 1 拉伸试样

Fig.1 Specimen used in *in situ* tension

收稿日期: 2016-02-04

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (10ZA097)

作者简介: 刘锦云, 女, 1963 年生, 教授, 西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039, 电话: 028-81617353

试样表面的氢化物形貌及其分布如图 2 所示,可以看出,不同渗氢时间获得的不同氢含量的试样,氢化物的形貌及分布存在很大差异。氢含量为 257 $\mu\text{g/g}$ 的试样,氢化物基本以单个的形式存在,均匀地分布在试样表面;氢含量为 318 $\mu\text{g/g}$ 时,氢化物除均匀分布的个体外,还发生聚集,形成沿试样轧制方向分布的带状氢化物簇;随着氢含量的进一步增加,试样表面单个氢化物变少,聚集程度加剧,带状氢化物簇的厚度增大。研究认为^[11], 锆及锆合金中的氢化物析出具有方向性,纯 Zr 中的惯习面是 $\{10\bar{1}0\}$, 与板材的轧制方向一致;锆合金是 $\{10\bar{1}7\}$, 近似与轧向平行,二者的夹角为 14.7°。图 2 中的带状氢化物簇分布方向,也近似与轧制方向平行,说明再结晶状态的板材仍然存在织构。

2.2 氢化物在变形过程中的变化

拉伸过程中采用扫描电镜动态观察同一位置、不同应变下试样表面氢化物的形貌,氢含量为 414 $\mu\text{g/g}$ 试样的观察结果如图 3 所示,其中的拉伸应变量与

SEM 照片拍摄时间的先后是对应的。

图 3a 是拉伸前试样表面氢化物的形貌, A 为细长条状孔洞,是由单个氢化物脱落形成的,表明试样中分布有氢化物单体; B 是数个氢化物聚集在一起的氢化物簇,稀疏的分布使单个氢化物尚能分辨; C 是较多氢化物聚集在一起的氢化物簇,严重的聚集使单个氢化物的形貌不能清楚地分辨。在带状的氢化物簇中,长度方向选取直线距离约为 35 μm 的 1、2 两点,宽度方向选取距离约为 5 μm 的 3、4 两点,作为对比点。

图 3b 的应变为 3.5%,由于变形量小,试样的表面形貌未发生明显的变化。图 3c 的应变为 10.5%,孔洞 A 的弯曲幅度变小、长度增加,氢化物簇 C 发生了一些变形;基体较大的变形量导致试样表面起伏不平,可以清晰地观察到单个晶粒及其晶界,这是由于晶粒位向不同、变形不均匀引起的。图 3d 的应变为 11.5%,孔洞 A 继续变直、伸长,基体中晶粒轮廓更清楚。

图 3e 的应变为 13.5%,孔洞 A 进一步变直、变长,

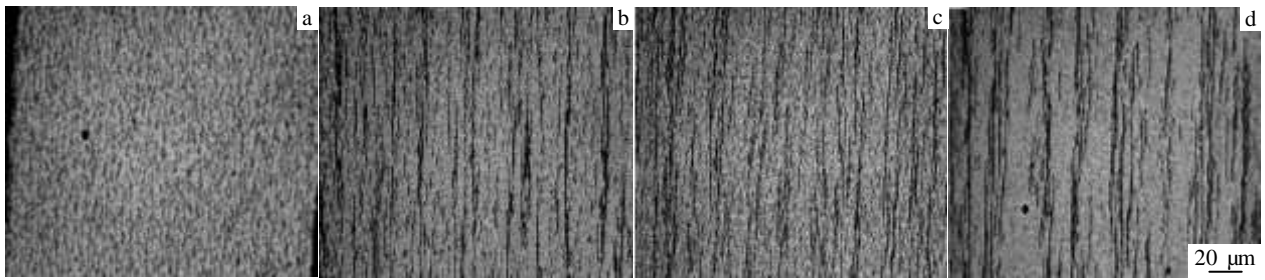


图 2 氢化物形貌及其分布

Fig.2 Optical micrographs of hydride with different hydrogen content: (a) 257 $\mu\text{g/g}$, (b) 318 $\mu\text{g/g}$, (c) 414 $\mu\text{g/g}$, and (d) 623 $\mu\text{g/g}$

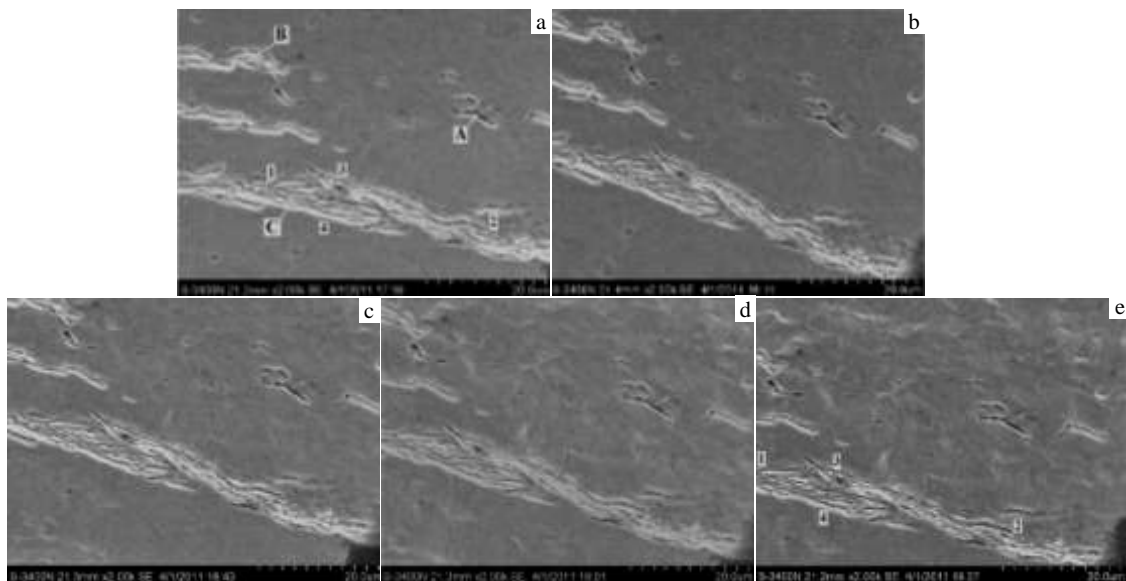


图 3 不同应变下氢化物形貌

Fig.3 *In situ* observation of hydrides at various applied strains: (a) $\epsilon=0\%$, (b) $\epsilon=3.5\%$, (c) $\epsilon=10.5\%$, (d) $\epsilon=11.5\%$, and (e) $\epsilon=13.5\%$

凸出表面的晶粒数量更多; 氢化物簇 C 中 1、2 两点的距离由 35 μm 增大到约 40 μm, 伸长率与整个试样相当, 3、4 两点的距离减小到约 4.6 μm, 氢化物簇被拉长、压扁; 氢化物簇的位向产生少量偏转, 趋于与拉伸方向一致, 单个氢化物相互缠结、界限模糊, 但其内部以及与基体之间都没有出现裂纹。

带状的氢化物簇是由较多的单个氢化物叠集而成, 拉伸变形过程中, 单个氢化物之间发生相对移动, 改变了相互之间的位置, 顺应基体的变形, 宏观上体现为带状的氢化物簇被拉长、压扁。带状氢化物簇随基体的变形而改变形状, 内部以及与基体之间均未出现裂纹, 对试样保持较高伸长率是有利的。

2.3 试样表面的滑移带

当应变量约为 10.5% 时, 试样表面可观察到明显的滑移带, 且随着应变量增加, 滑移带越来越密集, 如图 4 所示。

研究认为^[1], 锆金属是密排六方结构, 其柱面{10 $\bar{1}0$ }滑移所需的应力远小于基面{0001}滑移所需的应力, 柱面滑移也就成为锆及锆合金的主要变形方式。随变形量和位错密度的增加, 柱面滑移阻力增大, 就会启动锥面{1 $\bar{1}01$ }和斜面{1 $\bar{1}02$ }上的滑移系, 形成多滑移, 而柱

面与锥面、柱面与斜面的夹角分别为 32.2° 和 72.5°。

图 4a 中, 可以观察到 3 组不同的滑移带。从左上向右下的滑移带 1 是主滑移带, 它与带状氢化物簇的夹角约为 15°, 而氢化物析出方向与柱面{10 $\bar{1}0$ }夹角为 14.7°, 根据它们的位向关系可以推断 N18 锆合金也首先在{10 $\bar{1}0$ }柱面上发生主滑移; 右边自上而下的滑移带 2, 与主滑移带的夹角约为 30°, 根据位向关系可以推断是由锥面{1 $\bar{1}01$ }滑移形成的; 左边的滑移带 3, 与主滑移带的夹角约为 70°, 根据位向关系可以推断是由斜面{1 $\bar{1}02$ }滑移形成的。这 3 个滑移带的滑移距离很大, 穿过了若干个晶粒, 说明板材中存在织构, 这些晶粒的取向一致。图 4b 显示的结果与图 4a 类似, 只是其应变量稍大, 发生在锥面{1 $\bar{1}01$ }的滑移更加剧烈。

图 4a 与图 4b 都显示, 遇到单个氢化物和稀疏分布的带状氢化物簇时, 滑移带能够穿过, 没有发生滑移方向的改变。但是, 遇到聚集严重、尺寸较大的氢化物簇时, 如图 4c 所示, 滑移带只能部分穿过, 且滑移方向发生了改变, 滑移线越来越短、相互交错, 滑移难度加大。

2.4 氢化物对拉伸性能的影响

图 5 示出了不同氢含量的 N18 锆合金原位拉伸曲线、最大抗拉强度及其对应的伸长率。未渗氢的 N18

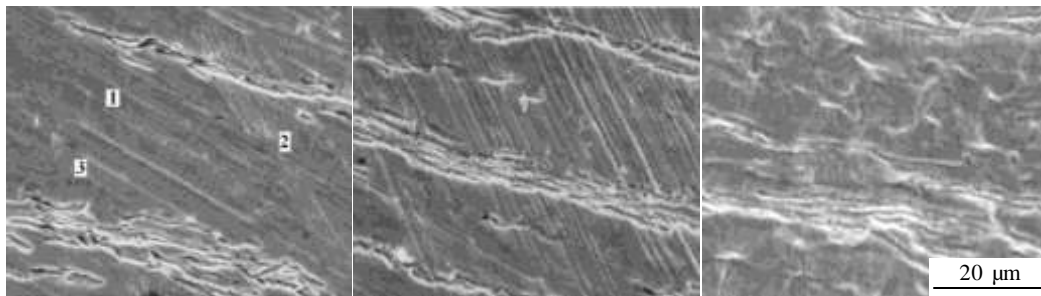


图 4 试样表面滑移带

Fig.4 Slip bands on surface of specimen

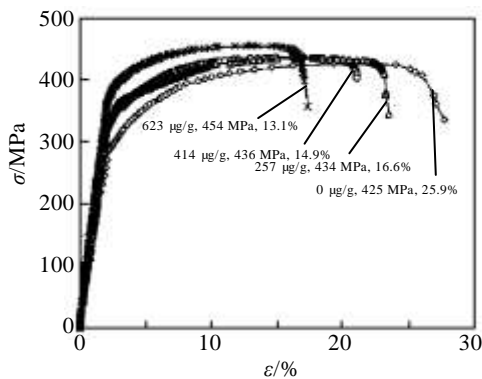


图 5 不同氢含量的 N18 锆合金原位拉伸曲线

Fig.5 Stress-strain curves of *in situ* tension for N18 alloy with different hydrogen contents

锆合金伸长率达到了 25.9%, 表明其具有良好的塑性; 与无氢试样相比, 含氢试样抗拉强度略有增加, 伸长率显著下降, 且氢含量越多, 试样最大抗拉强度越大, 对应的伸长率越小; 在氢含量达到 623 μg/g 时, 试样的伸长率仍然达到了 13.1%, 具有较好的塑性。

锆合金虽然是基面滑移系较少的密排六方结构, 但其柱面滑移容易启动, 当柱面滑移阻力增大后, 又会启动锥面和斜面滑移, 发生多滑移; 锆合金在轧制过程中产生的晶粒取向一致, 使滑移能够穿过晶界, 减少了晶界处的位错积累。因此, 没有渗氢的锆合金具有良好的塑性。

渗氢处理后的试样, 氢元素除了极少量地固溶在基体当中以外, 绝大多数以氢化物的形式存在, 从而

影响试样的拉伸性能。含氢试样的伸长率显著降低，但仍然具有一定的塑性，其主要原因是：氢化物的析出方向与主滑移面近乎平行，对主滑移的影响较小；拉伸时氢化物能调整位置以顺应基体的变形，延迟界面处裂纹的形成；滑移带能够顺利穿过单个氢化物和稀疏分布的带状氢化物簇，没有发生滑移方向的改变，减小了氢化物对滑移的阻碍。另一方面，氢元素的固溶和氢化物的生成，锆合金得到了固溶强化和第二相强化，抗拉强度有所提高，氢化物含量越多，强化效果越明显。

3 结 论

1) 氢含量较低时，试样表面出现分布均匀的单个氢化物。随氢含量增加，单个的氢化物聚集成与轧制方向近乎平行的带状氢化物簇，且氢化物簇厚度逐渐增大。

2) 在一定应变范围内，带状氢化物簇被拉长、压扁，内部以及与基体之间未出现裂纹，可随基体产生较大塑性变形。

3) 锆合金拉伸过程中会发生多滑移，单个氢化物和稀疏分布的带状氢化物簇对滑移的阻碍小，滑移线能够穿过而不改变方向。但聚集严重、尺寸较大的氢化物簇会阻碍滑移带的穿过，改变滑移方向。

4) 锆合金具有良好的塑性，随氢化物的增多，抗拉强度略有增加，伸长率显著下降，但氢含量达到 623 $\mu\text{g/g}$ 时，试样的伸长率仍然达到了 13.1%，具有较好的塑性和较强的承受塑性变形的能力。

参考文献 References

- [1] Zhou Huidong(周汇东). *Water-cooled Reactor Fuel Cladding Materials: Zirconium Alloy*(水冷动力堆燃料包壳材料: 锆合金)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1979
- [2] Liu Chengxin(刘承新). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2004, 22(5): 21
- [3] Yang Fanglin(杨芳林), Zhang Jianjun(张建军), Song Qizhong(宋启忠). *Rare Metals*(稀有金属) [J], 1999, 23(3): 236
- [4] Tang Rui(唐睿), Yang Xiaoxue(杨晓雪). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2009, 23(6): 635
- [5] Steinbrück Martin. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 334: 58
- [6] Zhou Jun(周军), Li Zhongkui(李中奎), Zhang Jianjun(张建军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(12): 2244
- [7] Tan Jun(谭军), Ying Shihao(应诗浩), Li Cong(李聪) et al. *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2006, 27(5): 53
- [8] Sun Chao(孙超), Tan Jun(谭军), Ying Shihao(应诗浩) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(5): 541
- [9] Ding Xiangdong(丁向东), Wang Ruihong(王瑞红), Liu Gang(刘刚) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(3): 267
- [10] Wang Ruihong(王瑞红), Ding Xiangdong(丁向东), Liu Gang(刘刚) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2003, 32(12): 1045
- [11] Une K, Ishimoto S. *Journal of Nuclear Material*[J], 2003, 322(1): 66

Effects of Hydrides on *in situ* Tension Elongation of N18 Zirconium Alloy

Liu Jinyun¹, Pu Xia¹, Sun Chao², Zha Wusheng¹

(1. Xihua University, Chengdu 610039, China)

(2. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: N18 zircaloy was hydrogen charged by an electrolytic hydrogenation method. The deformation of hydrides and the slip behavior were investigated for the N18 zircaloy by *in situ* tension with SEM observation. And the effects of hydrides on the tensile properties were discussed. The results show that the deformation of zircaloy is caused by multiple slip and the hydrides can be deformed evidently with matrix. The sparse strip clusters are not able to block the slip band movement, even to change the slip direction. But the big and thick strip clusters can stop the slip movement, or change the direction. The hydrides can increase the tensile strength slightly and decrease the elongation greatly. But the elongation is 13.1% for the N18 zircaloy with 623 $\mu\text{g/g}$ hydrogen, which is an acceptable ductility.

Key words: zirconium alloy; hydride; *in situ* tension observation; elongation; multiple slip

Corresponding author: Zha Wusheng, Ph. D, Professor, College of Materials Science & Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, P. R. China, Tel: 0086-28-81617353, E-mail: zhawusheng684@hotmail.com