

# 第二相对 Zr-Sn-Nb 系锆合金吸氢性能的影响

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 2 种新型 Zr-Sn-Nb 系锆合金(SZA-4 和 SZA-6)管材和传统 Zr-4 合金管材在电解渗氢条件下的吸氢性能及机制进行了研究。结果表明, 在供货状态下, SZA-4 锆合金管材的吸氢倾向高于 SZA-6 锆合金管材, 但经过完全再结晶退火处理后发现, SZA-4 锆合金管材的吸氢倾向降低, 而 SZA-6 锆合金管材的吸氢倾向增加, 并且 SZA-6 锆合金管材的吸氢倾向反而高于 SZA-4 锆合金管材。与传统 Zr-4 合金管材相比, 完全再结晶退火态的 SZA-4 和 SZA-6 锆合金管材在电解渗氢条件下的吸氢倾向均高于 Zr-4 合金管材。SZA-4 和 SZA-6 锆合金管材吸氢倾向的变化与其内部析出的第二相有关。大量 fcc 结构的 (Zr, Nb)<sub>2</sub>Fe 第二相析出是导致完全再结晶退火态 SZA-6 锆合金吸氢倾向增加的主要原因。

**关键词:** 锆合金; 第二相; 再结晶退火; 电解渗氢; 吸氢性能

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)08-2507-08

锆合金由于具有热中子吸收截面低、力学性能优良和在高温高压水蒸汽中耐腐蚀性能优异等特点, 被广泛用作水冷核反应堆燃料元件的包壳管等<sup>[1-4]</sup>。在反应堆长期运行过程中, 除了锆合金与冷却液发生腐蚀反应产生的氢外, 还存在溶解在水和蒸汽中的氢、辐照作用下水分解产生的氢以及在冷却液中加入的氢, 这些氢在某种程度上会被锆合金吸收<sup>[5,6]</sup>。一方面, 锆合金吸氢会加速其腐蚀, 加剧包壳管失效<sup>[7,8]</sup>; 另一方面, 当锆合金吸收的氢超过其固溶度时, 过剩的氢会以氢化物的形式在  $\alpha$ -Zr 基体中析出。氢化物的析出会引发锆合金脆化及微裂纹的形成, 损害包壳管的力学性能, 且吸氢越多, 包壳管的性能恶化越严重<sup>[9-12]</sup>。因此, 开展锆合金吸氢及影响规律研究对其安全使用具有重要的意义。

在锆合金开发过程中, 为了提高其强度和耐腐蚀性能, 会在锆中加入 Sn、Nb、Fe 和 Cr 等合金元素。除 Sn 外, 合金元素 Nb、Fe 和 Cr 等在  $\alpha$ -Zr 中的固溶度均较低, 它们会以第二相的形式在锆合金中析出<sup>[5,13]</sup>。大量研究表明, 锆合金中析出的第二相不仅会影响其腐蚀性能, 而且会影响腐蚀过程中的吸氢行为。关于第二相对锆合金腐蚀过程中吸氢行为影响的原因存在不同的观点, 一种观点认为, 第二相首先影响氧化膜的特征(如氧化膜中的微裂纹、孔隙及氧化膜致密层的厚

度等), 进而影响锆合金腐蚀过程中的吸氢行为。如 Cox 等<sup>[14,15]</sup>在研究锆合金腐蚀吸氢的微观机制时认为, 锆合金腐蚀吸氢是一个非常局部的过程, 氢通过氧化膜中的缺陷(如小气孔、微裂纹)等进入锆合金, 第二相的大小和分布会影响缺陷的几何形状和数量。再如 Rudling 等<sup>[16]</sup>在研究不同粒径分布的 Zr-2 合金在沸水堆 (boiling water reactor, BWR) 中的腐蚀吸氢行为时, 发现合金具有一定数量的较大的第二相时, 其均匀腐蚀速率及吸氢速率降低, 他认为第二相是通过影响氧化膜致密层的厚度来影响合金吸氢行为的, 当合金中第二相的尺寸大于某一临界值时会促使形成的致密层增厚。另一种观点认为, 氧化膜中未被氧化的第二相提供了氢扩散的通道。如 Hatano 等<sup>[17]</sup>在研究 Zr-2 合金在过热蒸汽中腐蚀转折前 (pre-transition period of corrosion) 的吸氢行为时, 发现具有粗大第二相的试样比具有细小第二相的试样吸氢多, 并认为氧化膜中未被氧化的第二相可作为氢快速传输的通道, 由于粗大第二相比细小第二相更难被氧化, 未被氧化的粗大第二相加速氢在氧化膜中的传输, 增加锆合金的吸氢。再如 Tägtstrom 等<sup>[18]</sup>在研究 Zr-2 合金在 BWR 内腐蚀时的吸氢行为时, 发现第二相尺寸小但数量多的试样比第二相尺寸大但数量相对少的试样吸氢多, 他认为未被氧化的第二相提供了氢更容易被锆合金基

收稿日期: 2018-08-20

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

体吸收的位点,且这些位点的数量比其大小对吸氢速率的影响更重要。由上述可知,第二相对锆合金吸氢行为有重要影响,但目前关于这种影响的研究均是在腐蚀条件下进行的,其关注的重点是腐蚀过程中锆合金表面生成氧化膜后第二相对氢在氧化膜中传输过程的影响。而在没有氧化膜存在时,第二相对锆合金吸氢行为的影响作用还缺乏深入的研究,这在一定程度上无法全面地反映第二相在锆合金吸氢过程中的影响作用。

因此,为了深入理解第二相对锆合金吸氢性能的影响规律,避免腐蚀过程中形成的氧化膜对锆合金吸氢性能的影响,本研究采用电解渗氢法对国产新型 Zr-Sn-Nb 系锆合金(SZA-4 和 SZA-6)管材进行渗氢,探究无腐蚀反应及氧化膜存在时第二相对 2 种新型锆合金管材吸氢性能的影响规律,并与国产 Zr-4 合金管材进行了对比,以期在探究第二相对锆合金吸氢行为的影响方面有所贡献,并为国产新型锆合金的研发和应用提供一定参考。

## 1 实验

实验所用 2 种新型 Zr-Sn-Nb 系锆合金(SZA-4 和 SZA-6)管材及 Zr-4 合金管材均由国核宝钛铝业股份有限公司提供。2 种新型锆合金管材尺寸均为  $\Phi 9.5 \text{ mm} \times 0.57 \text{ mm}$ ,其原始供货态组织均为部分再结晶组织。为了探究第二相对 2 种新型锆合金管材吸氢性能的影响规律,对 2 种新型锆合金管材原始供货态试样进行真空(真空度为  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )再结晶退火处理,再结晶退火工艺均为  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 5 h,保温结束后随炉冷却到室温。选择较高退火温度是为了使合金内部可以析出数量较多的第二相。传统 Zr-4 合金管材再结晶退火工艺与 2 种新型锆合金相同。Zr-4 合金管材的尺寸为  $\Phi 10 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$ 。3 种锆合金管材的名义成分(质量分数,%)如表 1 所示。

采用电解渗氢法对锆合金管材进行渗氢。渗氢前采用电火花线切割将管状试样切成 8 mm 高小段,并分别用乙醇和丙酮将试样表面清洗干净。电解渗氢实验在自行搭建的试验平台上进行,渗氢时采用 0.5 mol/L 稀硫酸作为电解质,以铅片为阳极,锆合金管材试样为阴极,渗氢电流密度为  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ,渗氢温度

为  $65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验中通过控制电解渗氢时间获得不同氢含量的吸氢试样。吸氢试样的氢含量利用 LECO RH-404 型定氢分析仪进行测定。每次测定氢含量时取样 0.1~0.15 g,每个吸氢样品分析 3 次取其平均值,标准偏差小于  $10 \text{ } \mu\text{g/g}$ 。3 种锆合金未吸氢试样的氢含量均小于  $10 \text{ } \mu\text{g/g}$ 。

采用 ZEISS-SUPRA55 扫描电子显微镜(SEM)观察锆合金的显微组织及第二相分布。观察前先用砂纸磨光试样,然后分别采用  $0.3 \text{ } \mu\text{m}$  的氧化铝和  $0.02 \text{ } \mu\text{m}$  的硅胶进行粗抛和精抛处理,最后采用 10% HF+45%  $\text{HNO}_3$ +45%  $\text{H}_2\text{O}$ (体积分数)的腐蚀液进行腐蚀。利用 Rigaku TTRIII 型 X 射线衍射仪(XRD)测试不同条件下锆合金试样的相结构。为了增大管状试样 X 射线测定时的面积,将 8 mm 高的管状试样单边切缝并展平呈片状后再进行 XRD 测试。XRD 测试时采用 Cu 靶,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,并选择步进扫描方式,步进宽度为  $0.02^\circ$ ,步进时间为 1 s。采用 Tecnai G2 F30 透射电子显微镜(TEM)观察不同锆合金的微观组织形貌、第二相大小及分布,并通过选区电子衍射(SAED)确定第二相的晶体结构。TEM 样品采用电解双喷方法制备,双喷电解液为 10%高氯酸+90%乙醇(体积分数),电解双喷时电压约为 D.C. 20 V,温度约为  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 实验结果

### 2.1 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金原始供货态试样微观组织及吸氢性能研究

图 1 分别为 2 种新型锆合金 SZA-4 和 SZA-6 及 Zr-4 合金管材原始供货态试样的 SEM 微观组织。SZA-4 锆合金供货态试样内部有少量细小的第二相析出(如图 1a 中箭头所示)。SZA-6 锆合金供货态试样内部也观察到少量细小第二相析出(如图 1b 中箭头所示),但其内部第二相数量比 SZA-4 锆合金稍多些。Zr-4 合金供货态试样与 2 种新型锆合金相比,其内部第二相最少。

图 2 为 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金原始供货态试样的 TEM 微观组织形貌。SZA-4 锆合金供货态试样内部存在许多变形晶粒及大量位错(图 2a<sub>1</sub>)。同时,在其再结晶的晶粒内发现有少量第二相析出(图 2a<sub>2</sub>)。SZA-6 锆合金供货态试样与 SZA-4 锆合金相似,内部也存在许多变形晶粒和大量位错,且局部区域出现了位错缠结(图 2b<sub>1</sub>)。同时,SZA-6 锆合金内部也发现了再结晶的晶粒(图 2b<sub>2</sub>),在其晶粒内部有大量细小均匀弥散分布的第二相析出。Zr-4 合金供货态试样与 2 种新型锆合金相比,内部大量晶粒已发生了再结晶,只

表 1 3 种锆合金管材的名义成分

Table 1 Nominal composition of three zirconium alloy tubes ( $\omega/\%$ )

Alloy	Sn	Nb	Fe	Cr	Si	Ge	Zr
SZA-4	0.8	0.25	0.35	0.1	-	0.05	Bal.
SZA-6	0.5	0.5	0.3	-	0.015	-	Bal.
Zr-4	1.5	-	0.2	0.1	-	-	Bal.

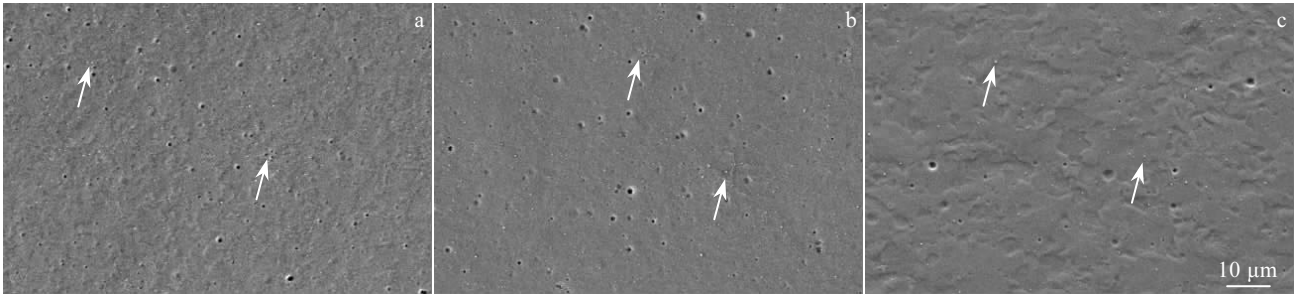


图 1 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在供货状态下的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of SZA-4 (a), SZA-6 (b) and Zr-4 (c) alloys under as-received condition

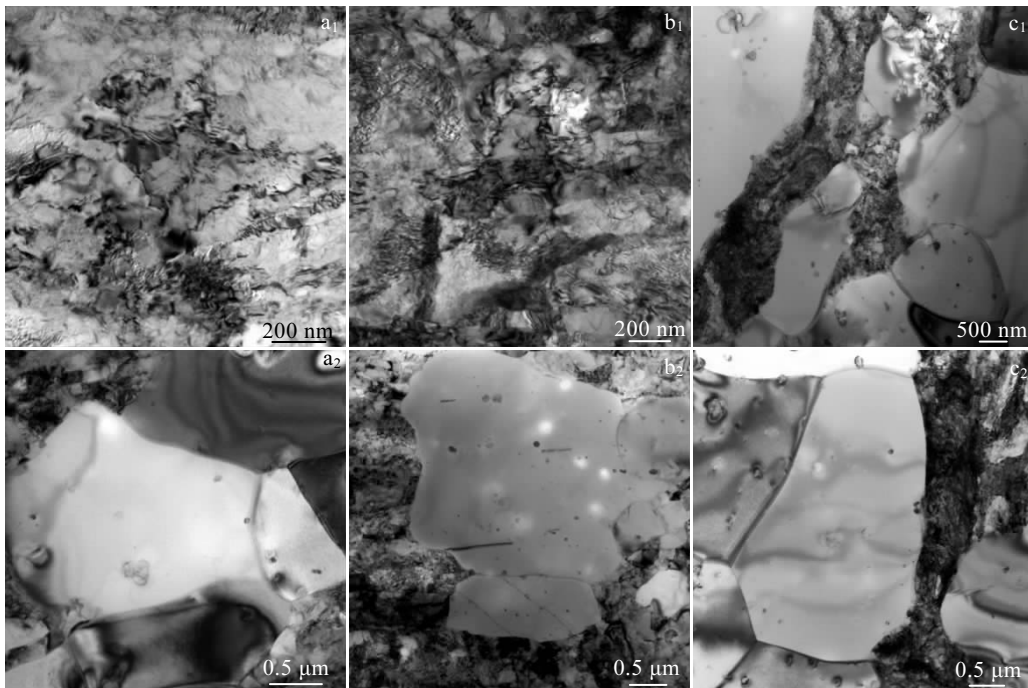


图 2 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在供货状态下的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of SZA-4 (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>), SZA-6 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) and Zr-4 (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) alloys under as-received condition

有少量变形晶粒存在(图 2c<sub>1</sub>), 且在其再结晶晶粒内有少量细小第二相析出(图 2c<sub>2</sub>)。

图 3 为 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金原始供货态试样的 XRD 图谱。由 XRD 图谱可知, 2 种新型锆合金和 Zr-4 合金供货态试样中均只出现了 α-Zr 相的衍射峰而未出现其他相的衍射峰, 即 3 种锆合金原始供货态试样均由 α-Zr 相组成。尽管 3 种锆合金原始供货态试样内部有第二相析出, 但由于第二相的数量很少, 故无法检测出来。

图 4 为 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金原始供货态试样的吸氢性能对比图。对比 2 种新型锆合金供货态试样的吸氢性能发现, 在相同的电解渗氢工艺参数下,

SZA-4 锆合金的吸氢量高于 SZA-6 锆合金, 即供货态 SZA-4 锆合金的吸氢倾向高于供货态 SZA-6 锆合金。与传统 Zr-4 合金相比, SZA-4 锆合金的吸氢倾向高于传统 Zr-4 合金, 但 SZA-6 锆合金短时渗氢时吸氢倾向低于传统 Zr-4 合金, 而长时渗氢时吸氢倾向又高于传统 Zr-4 合金。对 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金供货态试样的吸氢量与渗氢时间之间关系进行拟合(如图 4 虚线所示), 发现它们的吸氢量(ΔH)与渗氢时间(t)之间呈近似的线性关系, 其线性关系为:

$$\begin{aligned} \text{SZA-4 锆合金: } \Delta H &= 254.2 + 38.1t; \\ \text{SZA-6 锆合金: } \Delta H &= 21.4 + 37.2t; \\ \text{Zr-4 合金: } \Delta H &= 239.7 + 16.9t. \end{aligned}$$

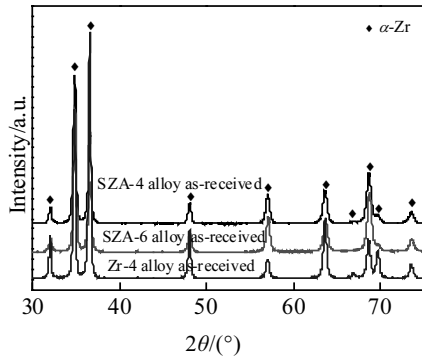


图 3 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在供货状态下的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of two kinds of new zirconium alloys and Zr-4 alloy under as-received condition

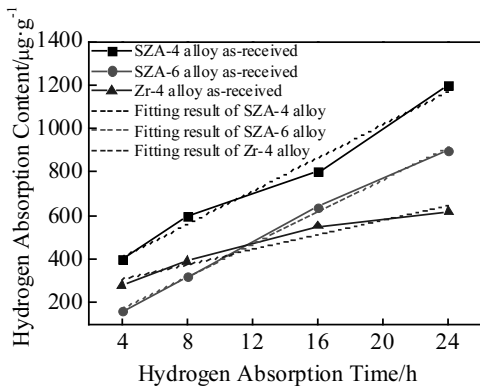


图 4 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在供货状态下的吸氢性能  
Fig.4 Comparison of hydrogen absorption properties of two kinds of new zirconium alloys and Zr-4 alloy under as-received condition

2.2 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金完全再结晶退火试样微观组织及吸氢性能研究

图 5 为 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金完全再结晶退火试样的 SEM 微观组织图。其中，图 5a 为 SZA-4 锆

合金完全再结晶退火试样的微观组织图，由图可看出在其内部有许多细小的第二相析出，这些第二相颗粒呈均匀弥散分布。图 5b 为 SZA-6 锆合金完全再结晶退火试样的微观组织图，可以看出其内部析出了大量均匀弥散分布的第二相，其第二相的数量明显多于 SZA-4 锆合金。图 5c 为 Zr-4 合金完全再结晶退火试样的微观组织图，其内部只有少量细小第二相析出。

图 6 为 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金完全再结晶退火试样的 XRD 图谱。由图谱可知，SZA-4 和 Zr-4 合金完全再结晶退火试样只出现了  $\alpha$ -Zr 相的衍射峰而未出现其他相的衍射峰，而 SZA-6 锆合金试样中除了  $\alpha$ -Zr 相的衍射峰外，在  $2\theta=38^\circ\sim38.5^\circ$  之间还出现了 1 个微弱衍射峰。为了对比 2 种新型锆合金和 Zr-4 合金再结晶退火试样在微弱衍射峰处的变化，对 3 种锆合金在  $2\theta=37^\circ\sim39^\circ$  范围内进行局部慢扫，结果见图 6 中的插图。由插图可以清晰地看到，只有 SZA-6 锆合金完全再结晶退火试样中有衍射峰，而 SZA-4 和 Zr-4 合金完全再结晶退火试样中未出现该衍射峰。通过对比 PDF 卡片可知，该衍射峰可能为  $Zr_2Fe$  相的衍射峰。结合图 5 的 SEM 微观组织形貌结果可知，SZA-6 锆合金完全再结晶退火试样内部析出的大量第二相为  $Zr_2Fe$  型析出相。而 SZA-4 和 Zr-4 合金完全再结晶退火试样内部虽然也有第二相析出，但其第二相数量没有 SZA-6 锆合金内部的多，其含量达不到 XRD 检测所需最小的体积分数，因此未被检测出来。

为了进一步分析 2 种新型锆合金内部第二相的类型及相结构，对 2 种新型锆合金完全再结晶退火试样进行 TEM 微观分析，它们的微观组织形貌及其内部典型第二相形貌如图 7 所示，插图为第二相的选区电子衍射花样及其 EDS 分析结果。其中，图 7a 和 7d 分别为 SZA-4 和 SZA-6 锆合金完全再结晶退火后的 TEM 微观组织形貌图，由图可知，2 种新型锆合金再结晶退火试样晶粒呈等轴状，在等轴晶内部和晶界上均有第二相析出，但等轴晶内部析出的第二相尺寸较

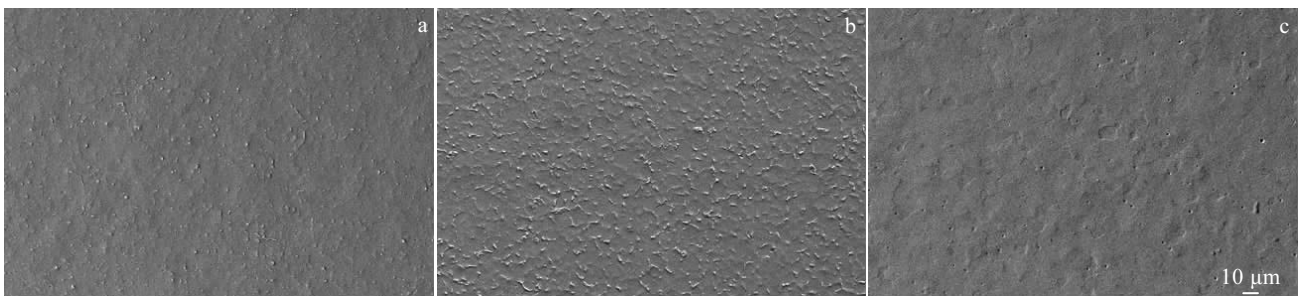


图 5 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在完全再结晶退火状态下的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of SZA-4 (a), SZA-6 (b) and Zr-4 (c) alloys under full recrystallization annealing condition



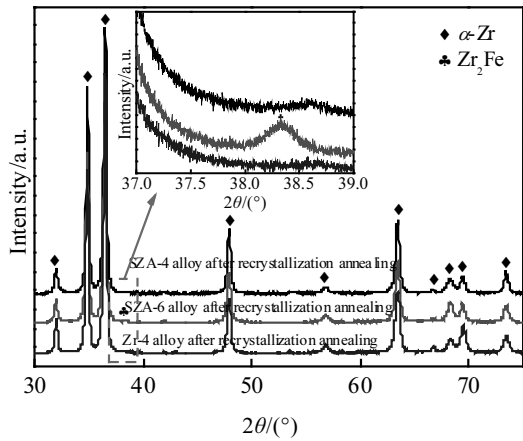


图 6 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在完全再结晶退火状态下的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of two kinds of new zirconium alloys and Zr-4 alloy under full recrystallization annealing condition

大，而晶界上析出的第二相较小。进一步对比可知，SZ-A-6 锆合金内部析出的第二相尺寸比 SZ-A-4 锆合金内部析出的第二相大。图 7b, 7c 为 SZ-A-4 锆合金中

典型第二相形貌及其衍射花样，结合 EDS 结果分析可知，SZ-A-4 锆合金内部有 3 种类型的第二相，分别为 hcp 结构的  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ 、fcc 结构的  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  以及 fcc 结构的  $(Zr, Nb)_2Fe$ 。图 7e, 7f 为 SZ-A-6 锆合金中典型第二相形貌及其衍射花样，结合 EDS 结果分析可知，SZ-A-6 锆合金内部析出的第二相为 fcc 结构的  $(Zr, Nb)_2Fe$  和 fcc 结构的  $Zr(Nb, Fe)_2$ 。结合图 6 的 XRD 结果，可进一步确定 SZ-A-6 锆合金内部析出较多的第二相为 fcc 结构的  $(Zr, Nb)_2Fe$  相。对比 2 种新型锆合金完全再结晶退火试样的第二相可知，它们内部均析出了 fcc 结构的  $Zr(Nb, Fe)_2$  相(其中 SZ-A-4 锆合金由于含有 Cr，故其内部析出了含 Cr 的  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  第二相)和 fcc 结构的  $(Zr, Nb)_2Fe$  相，而在 SZ-A-6 锆合金内部未发现该结构的第二相。

图 8 为 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金完全再结晶退火试样的吸氢性能对比图。对比 2 种新型锆合金完全再结晶退火试样的吸氢性能发现，在相同的电解渗氢工艺参数下，SZ-A-6 锆合金的吸氢量高于 SZ-A-4 锆合金。结合图 4 可知，与原始供货态相比，完全再结晶

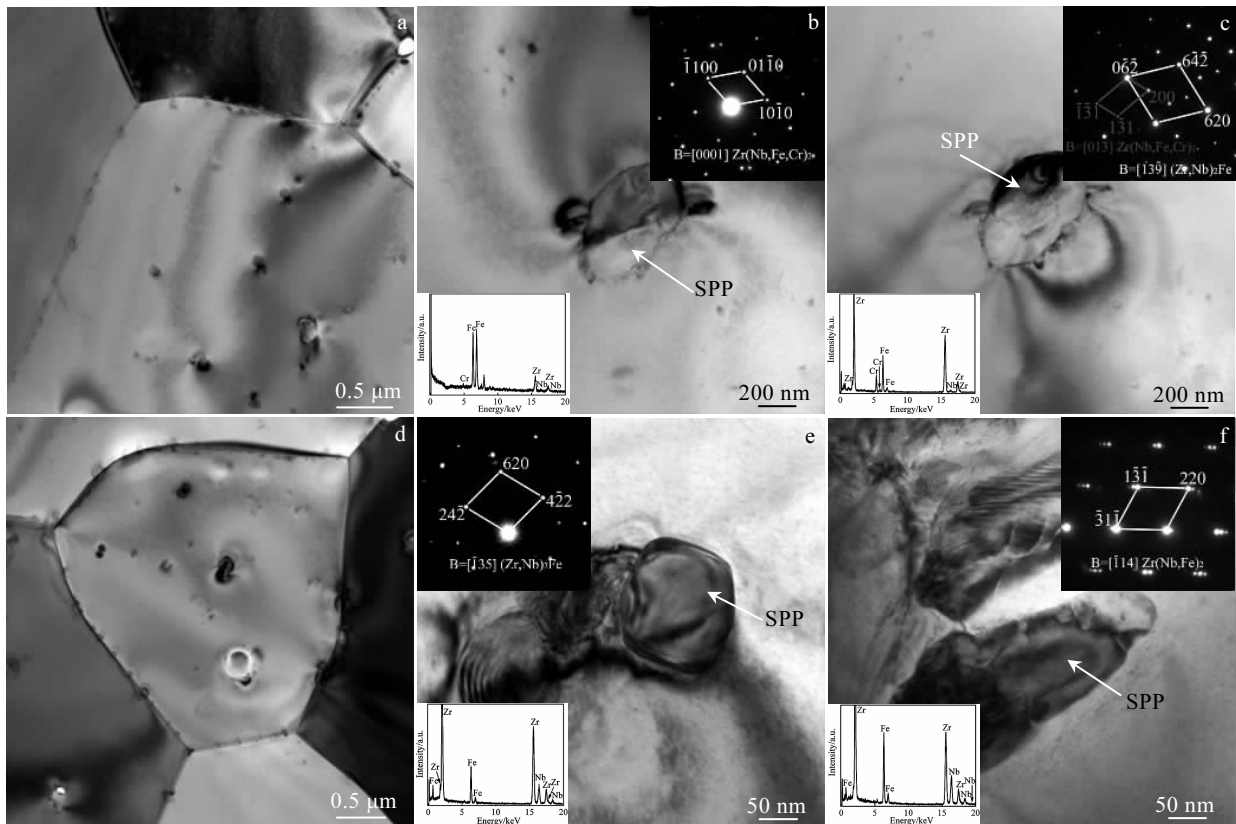


图 7 SZ-A-4 和 SZ-A-6 锆合金在完全再结晶退火状态下的 TEM 形貌和内部典型第二相的形貌、SAED 花样及 EDS 能谱

Fig.7 TEM images of second phase particles in SZ-A-4 (a~c) and SZ-A-6 (d~f) zirconium alloys under full recrystallization annealing condition (the insets are SAED patterns and EDS spectra of particles)

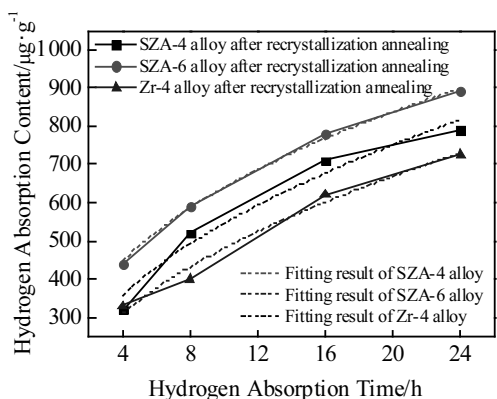


图 8 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金在完全再结晶退火状态下的吸氢性能

Fig.8 Comparison of hydrogen absorption properties of two kinds of new zirconium alloys and Zr-4 alloy under full recrystallization annealing condition

退火后 SZA-6 锆合金的吸氢倾向增加, 而完全再结晶退火后 SZA-4 锆合金的吸氢倾向降低, 此时 SZA-6 锆合金的吸氢倾向高于 SZA-4 锆合金。而与传统 Zr-4 合金相比, 在相同电解渗氢工艺参数下, 2 种新型锆合金的吸氢倾向均高于传统 Zr-4 合金。对 2 种新型锆合金及 Zr-4 合金完全再结晶退火试样的吸氢量与渗氢时间之间关系进行拟合(如图 8 虚线所示), 发现它们的吸氢量( $\Delta H$ )与渗氢时间( $t$ )之间满足抛物线关系, 其抛物线关系为:

$$\text{SZA-4 锆合金: } \Delta H=188.46t^{0.46};$$

$$\text{SZA-6 锆合金: } \Delta H=261.06t^{0.39};$$

$$\text{Zr-4 合金: } \Delta H=160.50t^{0.48}.$$

### 3 分析与讨论

对比新型锆合金在不同状态下(供货态和完全再结晶退火态)的吸氢性能可知, SZA-4 锆合金完全再结晶退火后吸氢倾向降低, 而 SZA-6 锆合金完全再结晶退火后吸氢倾向升高, 即 2 种新型锆合金完全再结晶退火前后的吸氢性能变化相反。这与新型锆合金不同状态下的微观组织有关。对于 SZA-4 锆合金, 微观组织观察显示, 其原始供货态试样内部存在许多变形晶粒和大量位错等缺陷(图 2a<sub>1</sub>)。这些缺陷可以作为捕获氢的位点, 并促进氢在合金中的扩散, 加速合金吸氢<sup>[19-22]</sup>。而对 SZA-4 锆合金完全再结晶退火处理后, 其内部的变形晶粒和位错等缺陷的数量显著减少(图 7a), 减缓了合金吸氢, 使得 SZA-4 锆合金完全再结晶退火试样的吸氢倾向低于原始供货态试样。对 SZA-6 锆合金而言, 尽管其原始供货态试样内部也存在变形晶粒和大

量位错等缺陷(图 2b<sub>1</sub>), 它们的存在有利于合金吸氢。但是, SZA-6 锆合金经过再结晶退火处理后, 不仅内部缺陷的数量显著降低(见图 7b), 而且析出了大量第二相(见图 5b 和 7d)。而微观组织和相结构分析显示, 这些第二相为 fcc 结构的  $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$  和 fcc 结构的  $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ , 且以 fcc 结构的  $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$  为主。根据文献报道,  $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$  和  $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$  均为储氢相<sup>[23-25]</sup>, 且这些第二相的吸放氢性能均优于  $\alpha\text{-Zr}$ <sup>[26]</sup>, 因此这些第二相的存在会促进再结晶退火态 SZA-6 锆合金的吸氢, 导致 SZA-6 锆合金完全再结晶退火试样的吸氢倾向高于原始供货态试样。而 SZA-4 锆合金完全再结晶退火试样中尽管也析出了第二相, 但是析出的第二相数量比 SZA-6 锆合金的少(见图 5), 对吸氢的促进作用小, 所以 SZA-4 锆合金完全再结晶退火后吸氢倾向没有增加。

对比 2 种新型锆合金在相同热处理状态下的吸氢行为可以发现, 在同为供货态时, SZA-4 锆合金的吸氢倾向高于 SZA-6 锆合金(图 4); 而完全再结晶退火态时, SZA-6 锆合金的吸氢倾向反而高于 SZA-4 锆合金(图 8)。这与 2 种新型锆合金的成分及第二相析出有关。对比 2 种新型锆合金的名义成分可知, SZA-6 锆合金的 Nb 含量(0.5%, 质量分数, 下同)高于 SZA-4 锆合金(0.25%)。由 Zr-Nb 二元合金相图<sup>[27]</sup>可知, Nb 在  $\alpha\text{-Zr}$  中的最大固溶度为 0.6%。因此, 在供货态析出相很少的情况下, SZA-6 锆合金基体中固溶的 Nb 含量高于 SZA-4 锆合金。而固溶在  $\alpha\text{-Zr}$  中的 Nb 可抑制锆合金吸氢<sup>[28,29]</sup>。因此导致供货态 SZA-6 锆合金的吸氢倾向低于供货态 SZA-4 锆合金。对 2 种新型锆合金完全再结晶退火态而言, 一方面, SZA-6 锆合金中析出大量含 Nb 第二相(fcc- $(\text{Zr, Nb})_2\text{Fe}$  和 fcc- $\text{Zr}(\text{Nb, Fe})_2$ ), 这使得固溶在基体中的 Nb 含量减少, 固溶 Nb 抑制合金吸氢的作用减弱; 另一方面, SZA-6 锆合金中析出了大量第二相, 且数量明显多于 SZA-4 锆合金(图 5 和图 6), 大量第二相作为吸氢相会加速合金在电解渗氢过程中的吸氢。因此, 两者共同作用导致完全再结晶退火态 SZA-6 锆合金的吸氢倾向反而高于 SZA-4 锆合金。

与传统 Zr-4 合金相比, 完全再结晶退火态 SZA-4 和 SZA-6 锆合金的吸氢倾向均高于 Zr-4 合金。对比 3 种锆合金的化学成分可知, 尽管在 2 种新型锆合金成分设计时, 降低它们的 Sn 含量, 加入一定量的 Nb 以及少量的 Si 和 Ge, 可以提高合金耐腐蚀性能和抑制腐蚀时吸氢。但是, 这些合金元素的加入在一定程度上也会影响第二相的析出。在腐蚀环境中, 当锆合金表面生成氧化膜时, 第二相的析出可能有利于提高合

金的耐腐蚀性和抑制合金腐蚀时的吸氢。然而,在电解渗氢条件下,试样表面没有生成氧化膜,第二相体现出吸氢相的性质,它们的存在会加速合金的吸氢。对比3种锆合金完全再结晶退火试样的微观组织(图5)可知,2种新型锆合金内部析出的第二相数量明显多于传统Zr-4合金,在电解渗氢条件下,这些析出相会捕获氢并加速氢的扩散,因此导致完全再结晶退火态SZA-4和SZA-6锆合金的吸氢倾向高于Zr-4合金。

## 4 结 论

1) 在供货状态下,SZA-4锆合金管材的吸氢倾向高于SZA-6锆合金管材,但经过完全再结晶退火处理后,SZA-4锆合金管材的吸氢倾向降低,而SZA-6锆合金管材的吸氢倾向增加,并且SZA-6锆合金管材的吸氢倾向反而高于SZA-4锆合金管材。

2) SZA-4和SZA-6锆合金管材吸氢倾向的变化与其内部析出的第二相有关。完全再结晶退火态SZA-6锆合金中析出的第二相数量明显多于SZA-4锆合金。大量fcc-(Zr, Nb)<sub>2</sub>Fe第二相的析出是导致完全再结晶退火态SZA-6锆合金吸氢倾向增加的主要原因。

3) 完全再结晶退火态的SZA-4和SZA-6锆合金管材在电解渗氢条件下的吸氢倾向均高于Zr-4合金管材。

### 参考文献 References

- [1] Zinkle S J, Was G S. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 735
- [2] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(2-3): 331
- [3] Duan Z G, Yang H L, Satoh Y *et al. Nuclear Engineering & Design*[J], 2017, 316: 131
- [4] Alvarez M A V, Santisteban J R, Vizcaíno P *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 117: 1
- [5] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structure Materials(核结构材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 142
- [6] Suman S, Khan M K, Pathak M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(17): 5976
- [7] Wei J, Frankel P, Blat M *et al. Corrosion Engineering, Science & Technology*[J], 2012, 47(7): 516
- [8] Xin Z Y, Ling Y H, Bai Y K *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 388: 252
- [9] Tung H M, Chen T C, Tseng C C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 659: 172
- [10] Singh R N, Bind A K, Srinivasan N S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 87
- [11] 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
- [12] Puls M P. *The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components*[M]. London: Springer, 2012: 36
- [13] Lemaignan C, Motta A T. *Zirconium Alloys in Nuclear Applications*[M]. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2006: 10
- [14] Cox B, Wong Y M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 270(1-2): 134
- [15] Cox B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 264(3): 283
- [16] Rudling P, Wikmark G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 265(1-2): 44
- [17] Hatano Y, Isobe K, Hitaka R *et al. Journal of Nuclear Science & Technology*[J], 1996, 33(12): 944
- [18] Tägtstrom P, Limbäck M, Dahlbäck M *et al. Zirconium in Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM, 2002: 96
- [19] Tyurin Y I, Larionov V V, Nikitenkov N N. *Russian Metallurgy*[J], 2016(9): 875
- [20] Cox B. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 1997, 256(1-2): L4
- [21] 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
- [22] Lynch S. *Corrosion Reviews*[J], 2012, 30(3-4): 105
- [23] Shaltiel D, Jacob I, Davidov D. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1977, 53(1): 117
- [24] Ivey D G, Northwood D O. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*[J], 1986, 147: 191
- [25] Van Essen R M, Buschow K H J. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1979, 64(2): 277
- [26] Wang Jinhong(王锦红), Wang Rongshan(王荣山), Weng Likui(翁立奎) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 1200
- [27] Abriata J P, Bolcich J C. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1982, 3(1): 34
- [28] Couet A, Motta A T, Comstock R J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 451(1-3): 1
- [29] Silva K R F, Dos Santos D S, Ribeiro A F *et al. Defect & Diffusion Forum*[J], 2010, 297-301: 722

## Effect of Second Phase Particles on the Hydrogen Absorption Properties of Zr-Sn-Nb Zirconium Alloys

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 hydrogen absorption properties and mechanism of two kinds of newly developed zirconium alloy (SZA-4 and SZA-6) tubes and Zr-4 alloy tube under the electrolytic hydrogenation condition were investigated. The results show that the hydrogen absorption tendency of SZA-4 alloy is higher than that of SZA-6 alloy under the as-received condition, while, after the recrystallization annealing, the hydrogen absorption tendency of SZA-4 alloy decreases, and the hydrogen absorption tendency of SZA-6 alloy increases. As a result, the hydrogen absorption tendency of SZA-6 alloy is higher than that of SZA-4 alloy, and both of them have a higher hydrogen absorption tendency than that of the traditional Zr-4 alloy. The changes of the hydrogen absorption tendency of SZA-4 and SZA-6 zirconium alloys are related to the precipitation of SPPs. A large amount of precipitated (Zr, Nb)<sub>2</sub>Fe SPPs with fcc crystal structure in the SZA-6 alloy after recrystallization annealing lead to the hydrogen absorption tendency increasing.

**Key words:** zirconium alloy; second phase particle; recrystallization annealing; electrolytic hydrogen charging; hydrogen absorption property

---

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