

文章编号:1673-9981(2009)01-0037-07

介质对 N18 合金应力腐蚀行为的影响

戴 训, 赵文金

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

摘 要:以我国自行研制的属 Zr-Sn-Nb 系的 N18 锆合金为对象,研究了 N18 合金分别在空气、乙醇及含碘量为 $10\sim 3\times 10^4\ \mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液中,在恒应变速率($4.7\times 10^{-6}\text{s}^{-1}$)条件下的拉伸行为.结果表明,当应变速率一定时,介质对试样的塑性即延伸率和断面收缩率有不同程度的影响,在乙醇中影响不大,但在含碘乙醇溶液中,试样的塑性随碘浓度的增加而下降,说明导致 N18 合金发生应力腐蚀的介质是碘而不是乙醇. N18 合金横向试样在应变速率为 $4.7\times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 下发生应力腐蚀的临界碘含量介于 $20\sim 30\ \mu\text{g/g}$ 之间.当碘浓度大于 $20\ \mu\text{g/g}$ 时,在试样断口上可观察到典型的脆性断裂特征和腐蚀现象.在一定的成分范围内,合金的成分对 N18 合金的抗碘致应力腐蚀断裂(I-SCC)行为的影响不大,但结构对其 I-SCC 行为的影响较为显著.

关键词:锆合金; 含碘乙醇溶液; 碘致应力腐蚀开裂

中图分类号: TL341

文献标识码: A

锆合金作为核动力反应堆燃料元件的包壳材料,会出现各种失效现象,其中燃料包壳在裂变产物的化学和芯块-包壳机械相互作用下发生的碘致应力腐蚀破裂(I-SCC)是影响其使用寿命的重要因素之一^[1-3].国外对锆合金的 I-SCC 研究主要集中在 Zr-Sn 系和 Zr-Nb 系锆合金包壳材料上,而对属 Zr-Sn-Nb 系锆合金的研究较少.在以往的研究中,由于要模拟反应堆运行工况,试验多在高温碘蒸气中进行,但高温以及腐蚀性介质碘蒸气使得试验装置复杂而且难以操控,因此,要寻求简单可行的试验方法.有些学者提出在常温下用碘溶液来研究锆合金的 I-SCC 行为^[4-5].近年来,对锆合金 I-SCC 行为的研究多在液体腐蚀性介质,特别是碘的醇溶液中进行. Patrick Jacques^[6-7]等人研究了 Zr 及 Zr-4 合金在碘的甲醇溶液中慢拉伸条件下萌生 SCC 裂纹的因素.他们认为,SCC 裂纹是在局部应变以及腐蚀介质共同作用下开始萌生的. S. B. Farina 等人研究了 Zr-4 合金线材在慢应变速率下,在碘的一系列醇溶液中的 SCC 行为.结果表明, Zr-4 合金的应力腐

蚀敏感性随着溶剂分子中碳含量的增加而下降^[8].本实验以我国自行研制的属 Zr-Sn-Nb 系的 N18 锆合金为研究对象,以乙醇为溶剂,应用应力腐蚀试验装置研究 N18 合金在空气、乙醇和含碘乙醇溶液中的拉伸行为以及碘浓度对 N18 合金应力腐蚀行为的影响,结合扫描电镜及能谱对断口的形貌及成分进行分析,了解 N18 锆合金在恒应变速率条件下,在不同介质中的应力腐蚀行为.选用乙醇为溶剂,一方面是由于碘在乙醇中具有很高的溶解度,而且乙醇的挥发性和毒性也较小,另一方面锆合金在含碘乙醇溶液中的应力腐蚀敏感性也较大.

1 实验方法

实验材料为 N18 锆合金以及 Zr-4 合金板材,加工工艺为:熔炼铸锭→锻造板坯→ β 淬火→表面处理(刨铣、规整板形)→板坯→热轧→修磨→退火→冷轧(若干次中间退火)→成品轧制.成品最终在 580°C 下退火 2 h. 合金的化学成分列于表 1.

收稿日期:2008-11-25

作者简介:戴训(1982-)男,安徽六安人,研究实习员,硕士.

表 1 N18 和 Zr-4 合金的化学成分及组织

Table 1 Chemical composition and texture of N18 and Zr-4 zirconium alloys

合金	成分 w/%						组织		
	Zr	Sn	Fe	Cr	()	Nb	f _{RD}	f _{TD}	f _{ND}
N18	余量	1.04	0.38	0.07	0.07	0.33	0.7	0.16	0.77
Zr-4	余量	1.29	0.24	0.098	0.098	—	0.9	0.16	0.74

实验在室温下进行,介质为空气、乙醇以及碘浓度为 $10\sim3\times10^4\text{ }\mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液,采用应变速率为 $4.7\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$ 的慢应变速率加载,用 FEI SEM400 扫描电子显微镜观察断口特征,并用 EDS 分析断口表面的腐蚀产物成分。

2 实验结果及分析

2.1 在不同介质中的拉伸行为

图 1 是 N18 合金板材横向试样在不同介质中的拉伸应力-应变曲线,拉伸断裂后的数据列于表 2。由图 1 和表 2 可见,N18 合金在空气及乙醇中的曲线特征相似,虽然在乙醇中试样的平均延伸率和断

面收缩率比在空气中的略小,断裂时间相应地也比在空气中的稍短,但这种差别已落在误差范围内,因此,可以认为乙醇不会对 N18 合金的力学行为产生不良影响。

N18 合金板材横向试样在含碘 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液中拉伸断裂后的平均延伸率及断面收缩率分别为 37.52%和 60.64%,断裂时间为 22.17 h,这一结果与其在空气和乙醇溶液中的差不多。因而也可以认为 N18 合金在应变速率为 $4.7\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$ 条件下,在含 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 碘的乙醇溶液中未出现拉伸断裂加速现象,也就是说在该应力水平下,乙醇溶液中含 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 的碘不足以引起碘致应力腐蚀断裂。

从图 1 中还可看出,N18 合金板材横向试样在

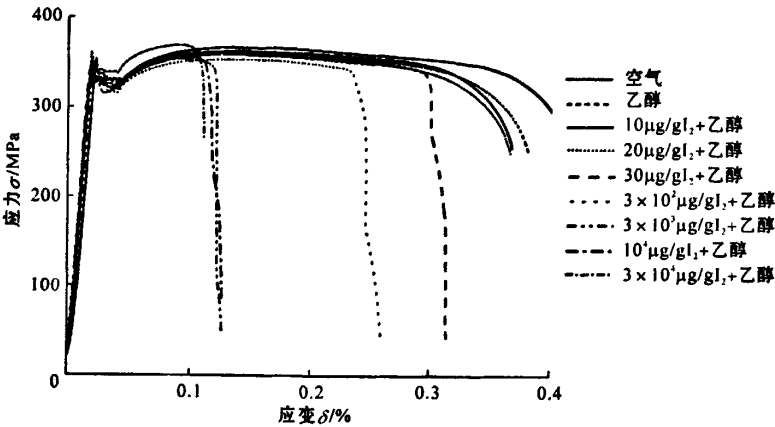


图 1 N18 合金横向试样在不同介质中的应力-应变曲线

Fig. 1 Stress versus strain for N18 transverse specimen at different media

含碘 $30\text{ }\mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液中的应力-应变曲线特征与其在空气、乙醇及碘浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液中的曲线相比有很大差别,曲线的后半部分不是逐渐过渡的弧线,而是几乎垂直向下的直线,即在极小的应变范围内,应力急剧下降,这是由于裂纹快速扩展导致的应力大幅下降。试样断裂后的平均延伸率及断面收缩率分别为 32.01%和 34.71%,断裂时间

为 18.92 h,比在碘含量为 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 条件下的实验数值低,尤其是断面收缩率下降了约 43%,表明试样在该条件下的断裂行为发生了根本变化。因此,可以认为 N18 合金板材横向试样在含碘 $30\text{ }\mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液中,拉伸应变速率为 $4.7\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$ 时发生了应力腐蚀开裂,而发生应力腐蚀断裂的临界碘含量可能稍高于 $20\text{ }\mu\text{g/g}$,而低于 $30\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

表 2 锆合金样品断裂后的实验结果
Table 2 Test results after zirconium alloys specimen fracture

材料	实验介质	延伸率 $\delta/\%$	断面收缩率 $\Psi/\%$	断裂时间 /h	裂纹扩展速度 CPR/(mm·s ⁻¹)
Zr-4 横向	空气	39.18	61.15	22.84	—
N18 横向	空气	38.12	63.82	22.53	—
N18 横向	乙醇	38.03	60.31	22.48	—
N18 横向	10 μg/g I ₂	37.52	60.64	22.17	—
N18 横向	20 μg/g I ₂	35.24	53.80	20.83	—
N18 横向	30 μg/g I ₂	32.01	34.71	18.92	6.62×10 ⁻⁵
N18 轧向	30 μg/g I ₂	41.08	38.74	26.06	—
Zr-4 横向	30 μg/g I ₂	35.04	34.71	19.43	5.74×10 ⁻⁵
N18 横向	60 μg/g I ₂	31.57	36.08	18.66	6.55×10 ⁻⁵
N18 横向	3×10 ³ μg/g I ₂	24.24	25.24	14.33	1.05×10 ⁻⁴
N18 横向	3×10 ³ μg/g I ₂	16.15	19.92	9.54	1.96×10 ⁻⁴
N18 横向	1×10 ⁴ μg/g I ₂	13.05	16.73	7.71	2.93×10 ⁻⁴
N18 横向	3×10 ⁴ μg/g I ₂	12.19	15.96	7.20	2.70×10 ⁻⁴

从表 2 中还可以进一步发现:试样断裂后的延伸率、断面收缩率及断裂时间都随着碘含量的增加而降低.与在空气和乙醇中相比,碘含量大于 30 μg/g 时,试样的延伸率、断面收缩率及断裂时间都发生了很大的变化.由于延伸率是反映试样均匀形变的指标,它与金属材料基体相的状态相关,对组织不是很敏感,断裂时间与试样延伸率的变化趋势是一致的,而断面收缩率是衡量金属局部集中形变的指标,同时也反映金属基体相的极限塑性,对组织很敏感.基于这些考虑,以断面收缩率作为评价金属材料是否发生应力腐蚀的判据,特别是对本研究获得的实验数据来说是比较合理的.发生应力腐蚀的临界断面收缩率 Ψ_c 的定义为:

$$\Psi_c = \frac{2}{3} \Psi_{\max}$$

(1)

式(1)中 $\Psi_{\max}$ 是试样在乙醇中断裂后的断面收缩率.将数值带入式(1)可得 $\Psi_c \approx 40.21\%$.由表 2 可见,当碘含量超过 30 μg/g 时,也就是认为发生了碘致应力腐蚀的试样的断面收缩率都低于 40.21%.

图 2 是 N18 合金板材横向试样的平均延伸率及断面收缩率与碘含量的关系,曲线中的第一个数据点是在乙醇中的实验数值.结合表 2 中的数据,可以发现乙醇中碘含量的增加使得 N18 合金横向试样的平均延伸率及断面收缩率都大幅下降,在相同的条件下,断面收缩率的下降速率更快.

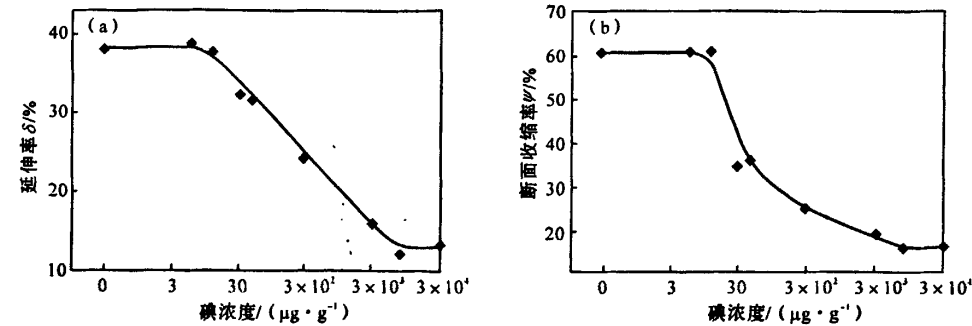


图 2 N18 板材横向试样平均延伸率(a)及断面收缩率(b)与碘浓度的关系
Fig. 2 Elongation(a) and area reduction(b) of N18 TD specimens versus iodine concentration

G. S. Duffó 等人^[9]给出了碘在醇溶液中的络合物扩散系数与初始浓度之间的关系:

$$D_{i-s} = \frac{IAR\rho_M L}{2C_0 A_M} \quad (2)$$

式(2)中: D_{i-s} 为络合物的扩散系数, IAR 为沿晶裂纹的扩展速率, C_0 为络合物浓度, ρ_M 和 A_M 分别为金属 M 的密度和原子量, L 为扩散距离。

G. S. Duffó 等人^[9]对 Zr-4 合金在碘的醇溶液中的 I-SCC 行为进行了系统的研究, 研究指出碘与醇是以 1:1 的形式形成络合物的, 碘在乙醇中的反应平衡系数约为 0.96, 且碘是以碘和醇的络合物的形式与锆相互作用的。通过计算可知, 即使达到最高浓度的 $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$, 与乙醇结合而成为络合物的碘仍占 90% 以上, 说明乙醇中的碘绝大多数是以络合物的形式存在的。对于乙醇来说, 碘含量增加, IAR 和 C_0 都增加, 但有研究表明, IAR 随碘含量的增加速率较低, C_0 的增加速率更高, 几乎是呈指数增加^[9], 因此, 当碘含量增加到一定量后若再继续增加, 则碘含量的增加对 D_{i-s} 的影响可能趋于饱和。

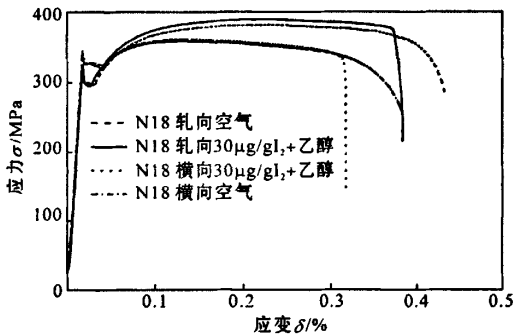


图3 N18 合金样品的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress versus strain curve for N18 specimens

图3为N18横向和轧向试样在应变速率为 $4.7 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 的条件下, 在含 $30 \mu\text{g/g}$ 碘的乙醇溶液中的拉伸应力-应变曲线, 由图3可见, 两者的差异很大, 这种差别可从其织构取向的不同来解释。由于锆合金的各向异性特征, 横向的(0002)极轴取向的密度较轧向的大, 使其横向试样的屈服强度比轧向的高, 而轧向试样的抗拉强度比横向的高。另一方面, 横向试样的织构因子较轧向的大, 有较多的基面即(0002)面沿垂直于外加应力方向排列, 一般认为, 具有这种取向的材料, 其 I-SCC 敏感性更大^[10]。横向试样在含 $30 \mu\text{g/g}$ 碘的乙醇溶液中断裂后的平均延

伸率及断面收缩率分别为 38.12% 和 32.01%, 断裂时间为 18.92 h, 均比轧向的小, 说明 N18 横向试样的应力腐蚀敏感性更大。

2.2 与 Zr-4 合金 I-SCC 行为的比较

图4是N18及Zr-4合金横向试样的典型应力-应变曲线, 由图4可见, 无论是在空气还是在含碘乙醇溶液中, N18和Zr-4合金横向试样拉伸的应力-应变曲线都几乎重合, 两种试样在含碘乙醇溶液中的应力-应变曲线后半部分(即达到抗拉强度之后的部分)都有应力突然降低的现象。另外, Zr-4合金板材横向试样在含碘乙醇溶液中拉伸断裂后的平均延伸率和断面收缩率分别为 35.04% 和 34.71%, 试样断裂所需时间为 19.43 h, 与 N18 合金板材横向试样的实验结果比较接近, 说明这两种合金的横向试样在相同条件下的 I-SCC 敏感性相似, 可以认为 N18 和 Zr-4 合金成分的差异对其抗 I-SCC 性能的影响不大。

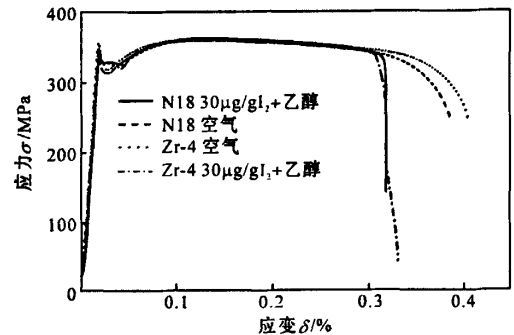


图4 N18 和 Zr-4 合金横向试样的拉伸应力-应变曲线

Fig. 4 Stress versus strain for N18 and Zr-4 TD specimens

2.3 断口特征

图5是N18合金板材横向试样在空气及乙醇中拉伸断裂后的断口形貌, 由图5可见, 断口形貌主要呈塑性断裂特征, 说明并未发生 SCC。图6和图7是N18合金板材横向试样在不同含碘量的乙醇溶液中的断口形貌。由图6和图7可见, 碘含量不同, 其断口形貌有较大的差异。当碘含量为 $10 \mu\text{g/g}$ 时, 断口为典型的塑性断口(图6(a)), 与在乙醇中的断口相似, 说明在含 $10 \mu\text{g/g}$ 碘的乙醇溶液中, N18 合金未发生 SCC。

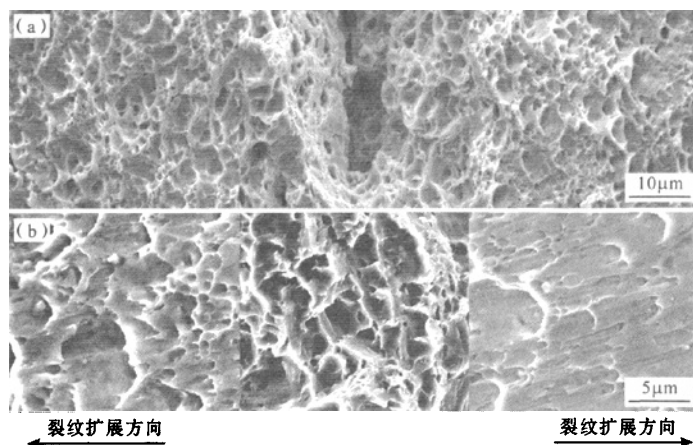


图5 N18合金横向试样的拉伸断口特征

(a)空气,2000 $\times$; (b)乙醇,12000 $\times$

Fig.5 Fracture surface of N18 TD specimens

碘含量为 $20 \mu\text{g/g}$ 时,裂纹以沿晶方式萌生(图 6b~e),在裂纹萌生处有较大的塑性变形,还有因应力集中而产生的二次裂纹(图 6(b)),随碘含量的增加,断口腐蚀加剧,腐蚀产物增多(图 6e).当裂纹扩展至约 $100 \mu\text{m}$ 时,裂纹过渡到以穿晶准解理的形式扩展,且沿晶断口与穿晶准解理断口之间的界线十分明显(图 7),在界线附近的晶粒发生了塑性变形,还能观察到裂缝和小孔洞(图 7(b)),这可能是局部应力作用的结果.尽管在含 $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ 碘的乙醇溶液中的拉伸断口过渡区的腐蚀很严重,但仍然可观察到沿晶断面和穿晶断面的界线(图 7(d)).裂纹最终会以韧性撕裂的方式扩展,此时裂纹扩展的速率非常快,介质中的碘来不及向晶界或解理面

扩展,断口可见塑性撕裂特征,有较长的韧窝.

图 8 是利用 EDS 分别对在乙醇(图 8(a))和含碘 $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ 的乙醇溶液(图 8(b))中的试样断口上的裂纹萌生处的分析结果.由图 8 可见,在含碘乙醇溶液中的断口上有碘,断口上的氧含量高达 60% 以上,而在乙醇中断口上的氧含量只有约 19% (均为原子百分比).说明除碘之外,氧也会对 I-SCC 起一定的作用.虽然在乙醇中溶解的氧较少,但 P. Jacques 等人的研究表明:试样在碘的甲醇溶液中,在慢拉伸形成的微裂纹附近出现了大量的锆氧化物,溶解在甲醇中的氧取代了碘化锆中的碘^[6],所以溶解在乙醇中的氧也可能会取代碘化锆中的碘,形成氧化锆,即碘的存在会促进锆的氧化.

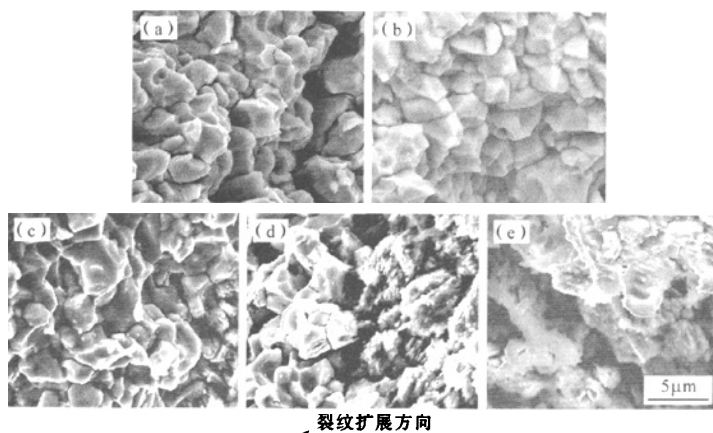
图6 裂纹萌生处断口的微观特征,12000 $\times$ (a)含碘 $20 \mu\text{g/g}$; (b)含碘 $30 \mu\text{g/g}$; (c)含碘 $3 \times 10^2 \mu\text{g/g}$; (d)含碘 $3 \times 10^3 \mu\text{g/g}$; (e)含碘 $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$

Fig.6 Micro-characteristics of fracture surface at crack initiation

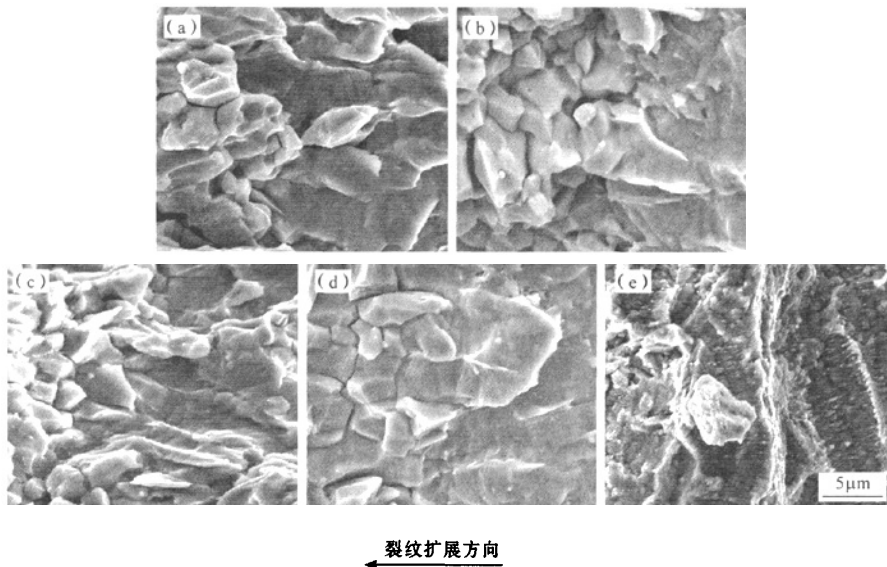


图7 断口沿晶-穿晶混合区形貌特征, 12000×

(a)含碘 20 µg/g; (b)含碘 30 µg/g; (c)含碘 3×10^2 µg/g; (d)含碘 3×10^3 µg/g; (e)含碘 3×10^4 µg/g

Fig.7 Micro-characteristics of fracture surface at IG-TG area

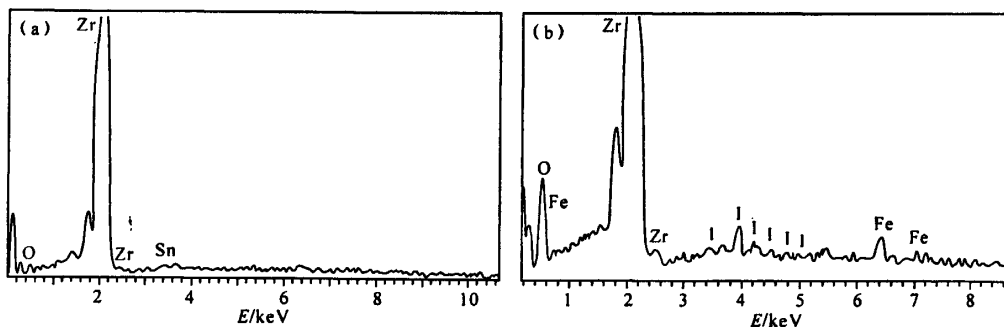


图8 裂纹萌生处的能谱图

(a)乙醇; (b)含 3×10^4 µg/g 碘的乙醇溶液

Fig. 8 EDS analysis of cracking invitation area

4 结论

(1)室温恒应变速率条件下乙醇不会对 N18 板材试样的拉伸力学行为产生太大的影响。

(2)N18 合金横向试样在应变速率为 $4.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 下发生应力腐蚀的临界碘浓度介于 20 µg/g 和 30 µg/g 之间, 随介质中碘含量的增加, N18 合金的应力腐蚀敏感性增强, 但会逐渐趋于饱和。

(3)N18 合金拉伸裂纹的扩展分为两个阶段: 沿

晶开裂和穿晶扩展, 且随着乙醇中碘含量的增加, 断口的腐蚀加剧, 脆性特征更加明显。

(4)在一定的成分范围内, 织构较合金成分对锆合金的 I-SCC 行为的影响更大。

参考文献:

- [1] 陈鹤鸣, 马春来, 白新德. 核反应堆材料腐蚀及防护 [M]. 北京: 原子能出版社, 1982: 188-236.
- [2] 扎伊莫夫斯基 A C, 妮古琳娜 A B, 列晓尼可夫 H F. 核动力用锆合金 [M]. 姚敏智, 译. 北京: 原子能出版

- 社,1988.
- [3] 赵文金. 轻水堆燃料棒的失效行为[C]//’96 中国材料研讨会论文集(生物及环境材料). 北京:化学工业出版社,1997:97-102.
- [4] SCHUSTER I, LEMAIGNAN C. Characterization of zircaloy corrosion fatigue phenomena in an iodine environment: Part I: Crack growth[J]. J Nucl Mater, 1989, 166: 348-356.
- [5] COX B. Transient species participating in the SCC of zirconium alloys [J]. Corrosion, 1977, 33: 79-84.
- [6] PATRICK J, FLORENCE L, LEMAIGNAN C. Deformation-corrosion interactions for Zr alloys during I-SCC crack initiation Part I: Chemical contributions[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 264: 239-248.
- [7] PATRICK J, FLORENCE L, LEMAIGNAN C. Deformation-corrosion interactions for Zr alloys during I-SCC crack initiation Part II: Localized stress and strain contributions[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 264: 249-256.
- [8] FARINA S B, DUFFO G S. Intergranular to transgranular transition in the stress corrosion cracking of zircaloy-4[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 2255-2264.
- [9] DUFFÓG S, FARINA S B. Diffusional control in the intergranular corrosion of some hcp metals in iodine alcoholic solutions [J]. Corrosion Science, 2005, 47: 1459-1470.
- [10] SCHUSTER I, LEMAIGNAN C. Influence of texture on iodine-induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4 cladding tubes [J]. Journal of nuclear materials, 1992, 189: 157-166.

Effect of mediums on SCC behavior of N18 zirconium alloy

DAI Xun, ZHAO Wen-Jin

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

Abstract: In order to study the I-SCC behavior of zirconium alloys, SCC behavior of N18 alloy, belong to Zr-Sn-Nb zirconium alloys, was investigated at the constant strain rate ($4.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) in air, ethanol and ethanol-iodine solution with the concentration of $10 \mu\text{g/g}$ to $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$. The test environment would have different influence on plastic properties (elongation and area reduction) of N18 alloy specimens at constant strain rate, which especially decreased with iodine concentration in ethanol-iodine solution, but not changed too much in ethanol. It is the iodine not ethanol that could make SCC for N18 alloy. SCC could occur when the iodine content is higher than the certain value. The threshold value was between $20 - 30 \mu\text{g/g}$ for N18 transverse direction (TD) specimens in tensile tests with a constant strain rate of $4.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Typical brittle fracture characteristic and corrosion could be observed on rupture surface when iodine concentration was over $20 \mu\text{g/g}$. The I-SCC resistance was greatly influenced by texture, but not greatly affected by alloy compositions within the certain specification for zirconium alloys.

Key words: zirconium alloys; I_2 -ethonal solution; iodine-induced stress corrosion cracking