

LiOH水溶液提高 Zr-4 合金腐蚀速率的机理*

周邦新 刘文庆 李强 姚美意

(上海大学)

摘要 在不同水化学条件下的高压釜中研究了 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。结果表明,不同的腐蚀介质对氧化膜内的压应力和 $t\text{-ZrO}_2$ 的含量的影响有很大不同; Zr-4 合金在 LiOH 或 KOH 水溶液中腐蚀时, Li^+ 比 K^+ 进入氧化膜深而且浓度高; 在 LiOH 水溶液中腐蚀时, 氧化膜中 OH^- 的浓度比在 KOH 水溶液中高。锆合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时, 氧化膜的生长主要是通过 OH^- 从合金的表面向内扩散, 与锆反应生成氧化锆和原子氢。 Li^+ 半径较小, 容易进入氧化膜, 因此较多的 OH^- 进入氧化膜的深处, 并与 $t\text{-ZrO}_2$ 中的氧空位反应, 使 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变。这导致氧化膜出现裂纹, 使氧化膜中的压应力松弛, 降低氧化膜的保护能力, 提高了锆合金的腐蚀速率。

关键词 材料失效与保护, Zr-4 合金, 耐腐蚀性能, 二次离子质谱, X 射线衍射, 应力

分类号 TL341, TB304

文章编号 1005-3093(2004)03-0225-07

Mechanism of LiOH aqueous solution accelerating corrosion rate of zircaloy-4

ZHOU Bangxin LIU Wenqing** LI Qiang YAO Meiyi

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.50171039 and No.50301009. Manuscript received August 11, 2003; in revised form December 1, 2003.

**To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)56335353,

E-mail: zhoubx@cae.cn

ABSTRACT Autoclave experiments in different water chemistry were conducted to clarify the degradation behavior of zircaloy-4 corroded in LiOH aqueous solution. It was found that the compressive stress and the tetragonal zirconia ($t\text{-ZrO}_2$) contents in oxide films formed in different media were different; when specimens were exposed in LiOH and KOH solutions with same concentration, the penetration depth is shallower and the intensity of K^+ is weaker than those of Li^+ , and the penetration depth of OH^- corroded in KOH solution is also shallower than that corroded in LiOH solution. Based on the results, it is suggested that the growth of oxide films is a process of OH^- diffusing from outside of oxide into metal/oxide interface and reacting with zirconium to form ZrO_2 and hydrogen. It is easy for Li^+ to diffuse into oxide film because of small radius when specimen was exposed in LiOH aqueous solution, so more OH^- would diffuse into oxide film deeply. The reaction between adequate OH^- and oxygen vacancies in the $t\text{-ZrO}_2$ would promote the transformation from $t\text{-ZrO}_2$ to monoclinic zirconia ($m\text{-ZrO}_2$). The transformation would bring some cracks in the oxide, which relaxed the compressive stress in the oxide, degraded the protective ability of oxide films and caused an enhancement of corrosion rate of zircaloy-4 alloy.

* 国家自然科学基金 50171039 和 50301009 资助项目。2003 年 8 月 11 日收到初稿; 2003 年 12 月 1 日收到修改稿。
本文联系人: 周邦新, 院士, 上海市 200072, 上海大学材料研究所

KEY WORDS materials failure and protection, zircaloy-4, corrosion resistance, SIMS, XRD, stress

加深核燃料的燃耗是降低核电成本的一个重要途径, 而提高水堆燃耗的主要不利因素是燃料包壳锆合金的水侧腐蚀和吸氢. 在一回路水中添加 LiOH 对 Zr-4 合金的耐蚀性有不利的影 响^[1~4]. LiNO₃、Li₂SO₄ 和 Li₂CO₃ 等锂盐水溶液对 Zr-4 合金耐腐蚀性能影响很小^[1], KOH、NaOH 和 NH₄OH 水溶液以及熔融的 LiOH 并不会明显加快 Zr-4 合金的腐蚀^[2]. 对此主要有以下几种解释: (1) Li⁺ 替代了氧化锆晶格中的锆, 导致氧化膜中阴离子空位增加, 加速了空位扩散速率^[1]. 但这不能解释为什么 LiNO₃、Li₂SO₄ 和 Li₂CO₃ 等锂盐水溶液对 Zr-4 合金的耐腐蚀性能影响很小; (2) 在高浓度 LiOH 水溶液中, 四方氧化锆 (*t*-ZrO₂) 优先溶解, 在氧化膜中生成孔洞^[2], 但是因为 *t*-ZrO₂ 的溶解度极低, 这种解释十分牵强; (3) LiOH 与氧化膜表面阴离子空位反应形成的 OLi 团, 阻碍晶粒生长, 使晶粒细化, 增加了阴离子短路扩散通道^[3]. 这种解释缺乏实验证据. 也有人认为锆合金氧化膜的生长主要受氧化膜/金属界面附近 *t*-ZrO₂ 向 *m*-ZrO₂ 转变的控制, 而 LiOH 水溶液会加速 *t*-ZrO₂ 向 *m*-ZrO₂ 的转变^[4~6]. 为了研究 LiOH 水溶液加速 *t*-ZrO₂ 向 *m*-ZrO₂ 转变的机理, 揭示 LiOH 水溶液提高锆合金腐蚀速率的原因, 本文研究了水化学对氧化膜中应力和氧化膜晶体结构的影响, 以及 Li⁺ 和 OH⁻ 在氧化膜中的分布及其作用.

1 实验方法

1.1 锆合金在不同介质中腐蚀后界面处氧化膜的压应力的测量

将退火态 Zr-4 合金管用标准方法酸洗和清洗后分成三组. 将其中的两组分别放在 0.01 mol/L 和 0.04 mol/L 的 LiOH 水溶液中腐蚀, 温度为 350 °C, 压力 16.8 MPa. 为表述方便, 分别记作 1#、2# 样品. 将另一组放在 400 °C, 10.3 MPa 的过热水蒸汽中腐蚀, 记作 3# 样品. 根据腐蚀后的质量增加可以计算出氧化膜的厚度, 15 mg/dm² 相当于 1 μm. 在腐蚀不同时间后, 用机械方法去除管内壁的氧化膜, 再用 HNO₃+HF 的水溶液将金属基体溶解掉.

锆氧化形成 ZrO₂ 后会发生体积膨胀, 金属基体的约束使氧化膜不能自由膨胀而产生压应力. 氧化过程在氧化膜与金属界面上发生, 在氧化膜增厚过程中, 外层的压应力会逐步松弛, 使得沿氧化膜厚度方向存在应力梯度. 在锆管的外壁形成氧化膜时, 由于圆周方向曲率的关系, 氧化膜的体积膨胀受到的约束小, 应力容易松弛掉; 在轴向受到的约束大使轴向压应力比圆周方向大^[7]. 基体被溶解掉以后, 在厚度方向应力梯度的作用下, 氧化膜会沿轴向向上卷曲. 根据文献 [7] 中的方法可算出氧化膜在氧化膜/金属界面处的压应力.

1.2 测定锆合金在不同介质中腐蚀后氧化膜的相结构

将粒度为 0.2~0.3 mm 的粉状 Zr-4 合金样品分别放在 3 种条件下进行腐蚀: (1) 500 °C 空气, (2) 500 °C, 10.3 MPa 过热蒸汽, (3) 350 °C, 16.8 MPa, 0.1 mol/L LiOH 水溶液. 为了能在氧化膜厚度基本相同的条件下分析氧化膜相结构的区别, 在 3 种介质中同时放入片状样品. 片状锆合金样品腐蚀后, 表面形成一层厚度为 1~2 μm 的氧化膜. 由片状样品的腐蚀增重来判断粉末样品氧化膜的厚度. 片状样品在三种介质中分别腐蚀 10 h, 70 min, 8 d 后的腐蚀质量增加分别是 18.1, 18.3, 17.9 mg/dm², 因此氧化膜厚度约为 1.2 μm.

1.3 测定氧化膜剖面上几种离子的强度分布

将完全退火的 Zr-4 合金片状样品分成两组, 分别放在 350 °C 的 0.1 mol/L LiOH 和 KOH 水溶液中腐蚀. 在 LiOH 水溶液中腐蚀 8 d 后的质量增加为 17.9 mg/dm², 在 KOH 水溶液中腐蚀 14 d 后的质量增加为 18.3 mg/dm², 氧化膜厚度约 1.2 μm. 用 IMS CAMECA 型 SIMS 测量 Li⁺、OH⁻ 和 K⁺ 在两组样品氧化膜剖面上的浓度分布. 选用电压为 12.5 kV 的氧离子 (O²⁺) 束, 初始电流 250 nA, 初始离子束直径 100 μm, 剥层面积 250 μm×250 μm. 逐层剥离逐层分析, 直至金属基体.

2 结果与讨论

2.1 锆合金在不同介质中腐蚀后界面处氧化膜的压应力

Zr-4 合金在 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 14 d, 溶去金属基体后得到卷曲的氧化膜 (图 1). 随着氧化膜厚度的增加, 3 种样品氧化膜界面处的压应力均单调递减 (图 2a). 在 LiOH 水溶液中腐蚀的 2 种样品 (1#, 2#) 下降趋势更快一些, 并且 LiOH 水溶液的浓度对应力大小也有影响; 在过热蒸汽中腐蚀的样品 (3#) 氧化膜界面处的压应力比 1# 样品低. 对于 3# 样品, 当氧化膜厚小于 1.3 μm 时, 氧化膜界面处的压应力比 1# 样品低, 这是因为 3# 样品的腐蚀温度比 1# 样品高. 氧化膜中的缺陷在温度和应力作用下发生扩散湮灭, 使其中的应力松弛, 提高腐蚀温度必然会使这种过程加快. 由于 3# 样品氧化膜界面处的压应力随着氧化膜厚度增加而下降的速度较缓慢, 当氧化膜厚度超过 1.3 μm, 界面处的压应力反而高于 1# 样品. 这种变化规律说明水溶液中的 LiOH 对氧化膜组织结构的变化产生了影响, 这可能正是锆合金样品在 LiOH 水溶液中腐蚀时耐腐蚀性能下降的原因.

Godlewski 等^[8] 用拉曼光谱测量 Zr-4 合金样品在去离子水和 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀后氧化膜中的应力分布, 绘出氧化膜/基体界面处压应力与氧化膜厚的关系曲线 (图 2b). 在去离子水中腐蚀的样品, 随着氧化膜厚度增长至 6.5 μm, 界面处的压应力在 1.2 GPa 到 0.9 GPa 之间呈缓慢下降趋势, 这与腐蚀发生转折以后, 氧化膜始终有一层约 1 μm 厚富含 t-ZrO₂ 的致密层^[4] 是一致的. 在 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀的样品, 当氧化膜较薄时, 界面处压应力较高, 但随着氧化膜增厚呈单调下降趋势. 当氧化膜厚度超过 3 μm, 界面处的压应力小于在去离子水中腐蚀的样品, 根据腐蚀引起的质量增加曲线, 此时腐蚀发生转折不久, 腐蚀速度开始加快. Pecher^[4] 的结果表明, 转折后富含 t-ZrO₂ 的致密层厚度逐渐减小, 直至小于 0.2 μm.

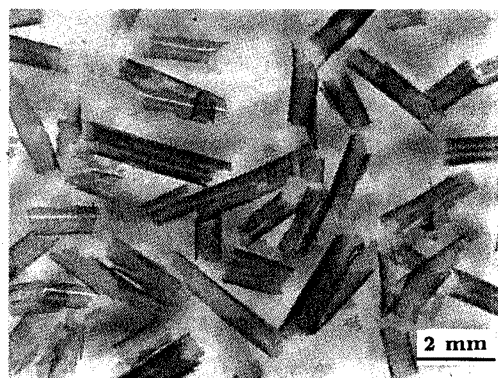


图 1 在 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 14 d 的 Zr-4 合金, 溶去金属基体后得到的卷曲氧化膜

Fig.1 Curly oxide film of Zr-4 alloy after dissolving metal matrix corroded for 14 d in LiOH solution

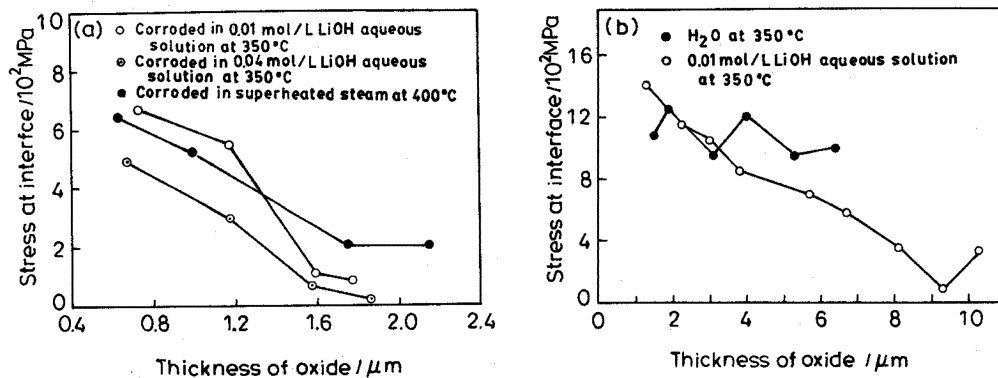


图2 在不同介质中腐蚀的 Zr-4 合金氧化膜/金属界面处的压应力与氧化膜厚的关系

Fig.2 Relationship between compressive stress at interface and oxide thickness of zircaloy-4 exposed in different aqueous media (a) experimental data (b) data from reference^[8]

2.2 锆合金在不同介质中腐蚀后氧化膜的相结构

由图 3 可见, $t\text{-ZrO}_2$ 谱线中的 (111) 衍射峰最强, 而且不与 $m\text{-ZrO}_2$ 的衍射峰重叠. 在空气中腐蚀样品的 XRD 谱中有明显的 $t\text{-ZrO}_2$ (111) 峰, 在过热蒸汽中腐蚀样品的 $t\text{-ZrO}_2$ (111) 峰比在空气中腐蚀样品的弱, 说明 Zr-4 合金样品在过热蒸汽中腐蚀时, 氧化膜中的 $t\text{-ZrO}_2$ 比在空气中的少; 在 0.1 mol/L LiOH 水溶液腐蚀的样品没有 $t\text{-ZrO}_2$ (111) 峰, 此时氧化膜中几乎没有 $t\text{-ZrO}_2$. 这说明与氧气相比, 水分子对 $t\text{-ZrO}_2$ 的转变有很大的促进作用, LiOH 水溶液的促进作用更明显. 根据腐蚀速率, 腐蚀质量增加达到 $18 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 左右时, 在 500 °C 空气中需要 10 h, 在 500 °C 过热蒸汽中只要 70 min. 可见, 在温度相同的条件下, 水分子对腐蚀速度有更大的影响. Kim^[9] 发现 Zr-4 合金在 400 °C 蒸汽中腐蚀速率远远高于在 400 °C 纯氧中腐蚀速率, 并证实 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在 250 °C 不同浓度 LiOH 水溶液中时效, 生成 $m\text{-ZrO}_2$ 的含量随着 LiOH 水溶液浓度提高而增加. 由 Y_2O_3 稳定的 $t\text{-ZrO}_2$ 在 300 °C 左右的潮湿空气、水、水蒸汽中很容易转变为 $m\text{-ZrO}_2$, 而且在水中的转变速率比在空气中大得多^[10,11].

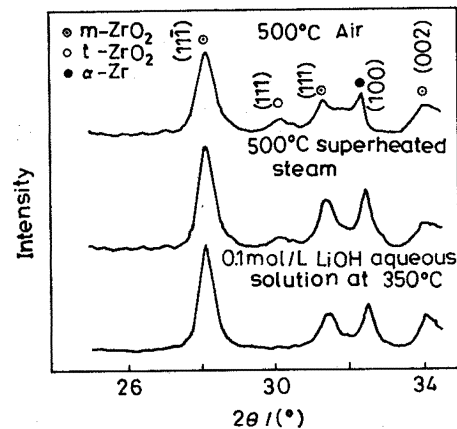


图3 粉状 Zr-4 样品在三种介质中腐蚀后的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectra of zircaloy-4 powder exposed in three kind media: (a) 500 °C air; (b) 500 °C superheated steam; (c) 0.1 mol/L LiOH aqueous solution at 350 °C

以上结果表明,去离子水和 LiOH 高温水溶液对氧化膜中 $t\text{-ZrO}_2$ 转变为 $m\text{-ZrO}_2$ 以及氧化膜中压应力的变化都有影响,而 LiOH 高温水溶液的影响更大,这两种腐蚀介质中都含有 OH^- ,只是浓度不同。 $t\text{-ZrO}_2$ 是一种缺氧的氧化物,在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 生成的 $t\text{-ZrO}_2$ 的分子式为 $\text{ZrO}_{1.94}$ ^[1],存在大量的氧空位,氧空位的存在可以稳定 $t\text{-ZrO}_2$ 。 $m\text{-ZrO}_2$ 则是正化学比的氧化物。 OH^- 与氧化锆中的氧空位发生反应,氧空位的减少促使 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变。与去离子水相比, LiOH 水溶液中存在更多的 OH^- ,并随着 LiOH 浓度的提高而增加。与其它碱性水溶液相比, Li^+ 的半径小,容易进入氧化膜,与其相伴的 OH^- 也容易进入氧化膜,这会促使 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变。 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变导致 6.7% 的体积膨胀,改变氧化膜中的应力状态。使氧化膜中的应力由平面压应力变成受三向应力,并可能在垂直于表面的方向产生张应力;在 $t\text{-ZrO}_2$ 转变为 $m\text{-ZrO}_2$ 的位置出现微裂纹,微裂纹在平行于表面的压应力作用下很容易聚集长大,使氧化膜中的压应力松弛。因此 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 的转变是界面处压应力变小的直接原因,也严重恶化了锆合金的耐腐蚀性能。这表明,氧化膜中的 OH^- 是引起锆合金耐腐蚀性能恶化的重要原因。当锆合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时,水溶液中存在大量 OH^- , OH^- 和 O^{2-} 的半径相当,但带电量比 O^{2-} 少,更容易在氧化膜中扩散^[11]。因此,通过氧化膜扩散到氧化膜/基体界面与锆发生氧化反应的主要是 OH^- ,而不是 O^{2-} 。在锆合金表面形成氧化膜后,氧化膜成为既能电子导电又能离子导电的半导体,金属/氧化膜界面作为阳极,在电场力的作用下, OH^- 通过氧化膜中的氧空位向阳极表面迁移,金属锆和 OH^- 相遇反应,生成氧化锆和原子氢。生成的原子 H 很容易固溶在金属锆中,达到一定浓度后可生成氢化锆析出。生成多种形式的氢化锆。氧化膜/LiOH 水溶液界面作为阴极,电子通过氧化膜向阴极方向迁移,在阴极表面,水分子接受电子还原为 OH^- 和 H_2 。在整个反应过程中,虽然参加反应的是 OH^- ,但消耗的是水分子,反应产物有氧化锆、氢化锆和氢气分子, Li^+ 和 OH^- 只起到促进氧化的作用。于是,当锆合金在过热水蒸汽、高温去离子水或 LiOH 水溶液中腐蚀时,氢在靠近氧化膜/金属界面处的金属基体中浓度很高,有时还有氢化物存在^[1,12,13];在 LiOH 水溶液中腐蚀时,锆合金在腐蚀增重相同的情况下,吸氢量也会显著增加^[14]。

2.3 几种离子在氧化膜剖面上的强度分布

Zr-4 合金样品分别在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 mol/L 的 LiOH 和 KOH 水溶液中腐蚀,虽然两种水溶液的摩尔浓度相等,两种样品氧化膜厚度接近,但 Li^+ 和 K^+ 在两种样品氧化膜剖面上的分布有明显差别(图 4a)。在 LiOH 水溶液中腐蚀的样品, Li^+ 一直进入到接近氧化膜/金属界面处,而在 KOH 水溶液中腐蚀的样品, K^+ 进入氧化膜的深度只有 $0.5\text{ }\mu\text{m}$,这与文献[15]的结果一致。虽然两种腐蚀介质中 OH^- 的浓度相同,但在 LiOH 水溶液中腐蚀的样品,氧化膜剖面上的 OH^- 计数强度高, OH^- 进入氧化膜较深,两种腐蚀样品氧化膜剖面上 OH^- 的分布趋势与其对应的 Li^+ 和 K^+ 一致(图 4b)。

样品在 KOH 或 LiOH 水溶液中腐蚀后, K^+ 进入氧化膜之所以比 Li^+ 少而浅,是因为 K^+ 的离子半径 (0.15 nm) 远比 Zr^{4+} 大,很难替代氧化膜中 Zr^{4+} 的位置^[15]。在 KOH 水溶液中腐蚀的样品,由于 K^+ 的离子半径远比 Li^+ 大,难以进入氧化膜,也阻碍了与之相伴的 OH^- 进入氧化膜。如果有过量的 OH^- 进入氧化膜,在氧化膜外表面将积累相应量的 K^+ ,对 OH^- 产生向外的静电作用力。其结果是,在 KOH 水溶液中腐蚀的样品,进入氧化膜的 OH^- 比在 LiOH 水溶液中腐蚀的样品少,也比较浅。

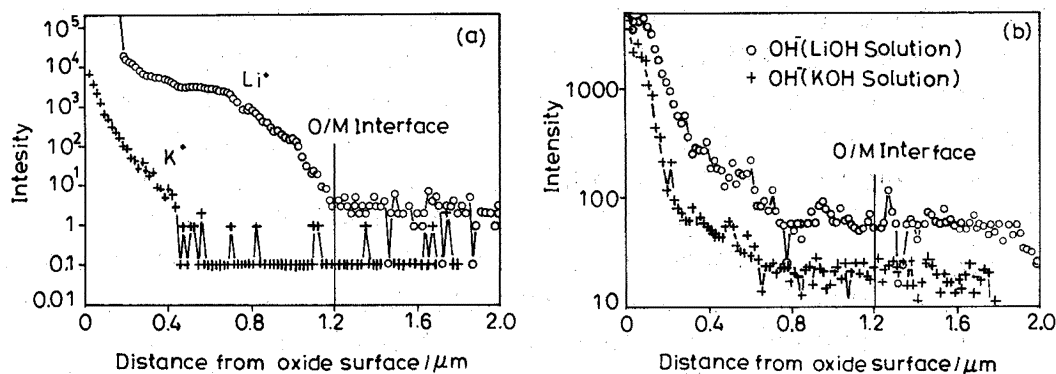


图4 在两种碱溶液中腐蚀样品氧化膜剖面上 Li^+ 、 K^+ 和 OH^- 的 SIMS 强度分布

Fig.4 SIMS depth profile of Li^+ , K^+ (a) and OH^- (b) in the oxide layers formed in different alkali hydroxide solution

3 结 论

锆合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时, OH^- 从合金的表面向内扩散生成氧化膜, 并与锆反应生成氧化锆和原子氢. OH^- 进入氧化膜能提高 $t\text{-ZrO}_2$ 转变为 $m\text{-ZrO}_2$ 的速度, 并导致氧化膜中压应力的松弛, 破坏氧化膜的完整性, 提高了锆合金的腐蚀速度. K^+ 半径比 Li^+ 的大, 较难进入氧化膜, OH^- 也较难进入氧化膜. 在锆合金腐蚀过程中, 参加反应的是 OH^- , 消耗的是水分子.

参 考 文 献

- 1 E.Hillner, J.N.Chirigos, *The Effect of Lithium Hydroxide and Related Solution on the Corrosion Rate of Zircaloy in 680°F Water*, in Report WAPD-TM-307, Bettis Atomic Power Laboratory (West Mifflin, PA, 1962)
- 2 Brian Cox and Chengguang Wu, *Journal of Nuclear Materials*, **199**, 272(1993)
- 3 N.Ramasubramanian, P.V.Balakrishnan, *Aqueous Chemistry of Lithium Hydroxide and Boric Acid and Corrosion of Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb Alloy*, in *Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium*, ASTM STP 1245, edited by A. M. Grade and E. R. Bradley (Philadelphia, America Society for Testing and Materials, 1994) p.378
- 4 D.Pecheur, J.Godlewski, J.Peybernes, L.Fayette, M.Noë, A.Frichet, O.Kerrec, *Contribution to the Understanding of the Effect of the Water Chemistry on the Oxidation Kinetics of Zircaloy-4 Cladding*, in *Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium*, ASTM STP 1354, edited by G. P. Sabol and G. D. Moan (West Conshohochen, America Society for Testing and Materials, 2000) p.793
- 5 ZHOU Bangxin, LI Qiang, HUANG Qiang, *Nuclear Power and Engineering*, **21**(5), 439(2000)
(周邦新, 李 强, 黄 强, *核动力工程*, **21**(5), 439(2000))
- 6 H.J.Beie, A.Mitwalsky, F.Garzarolli, H.Ruhmann, H.J.Sell, *Examinations of the Corrosion Mechanism of Zirconium Alloys*, in *Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium*, ASTM STP 1245, edited by A. M. Grade and E. R. Bradley (Philadelphia, America Society for Testing and Materials, 1994) p.615
- 7 Bangxin Zhou, *Electron Microscopy Study of Oxide Films Formed on Zircaloy-2 in Superheated Steam*, in *Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth International Symposium*, ASTM STP 1023, edited by L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken (Philadelphia, America Society for Testing and Materials, 1989) p.360

- 8 J.Godlewski, P.Bouvier and L.Fayette, Stress Distribution Measured by Raman Spectroscopy in Zirconia Films Formed by Oxidation of Zr-Based Alloys, in *Zirconium in the Nuclear Industry*, Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, edited by G. P. Sabol and G. D. Moan (West Conshohochen, America Society for Testing and Materials, 2000) p.877
- 9 Young Suk Kim, Sang Chul Kwon, Journal of Nuclear Materials, **270**, 165(1999)
- 10 T.Sato, M.Shimada, Journal of Materials Science, **20**, 3988(1985)
- 11 Masahiro Yoshimura, Tatsuo Noma, Katsuichi Kawabata, Shigeyuki Somiya, Journal of Materials Science Letter, **6**, 465(1987)
- 12 LI Zhongkui, ZHOU Lian, LIU Jianzhang, ZHANG Jianjun, Rare Metal Materials and Engineer, **30**(Suppl.1), 68(2001)
(李中奎, 周 廉, 刘建章, 张建军, 稀有金属材料与工程, **30**(增刊 1), 68(2001))
- 13 XUE Xiangyi, LIU Jianzhang, SONG Qizhong, Rare Metal Materials and Engineer, **25**, 33(1996)
(薛祥义, 刘建章, 宋启忠, 稀有金属材料与工程, **25**, 33(1996))
- 14 YANG Fanglin, ZHANG Jianjun, SONG Qizhong, Chinese Journal of Rare Metals, **23**, 236(1999)
(杨芳林, 张建军, 宋启忠, 稀有金属, **23**, 236(1999))
- 15 Yong Hwan Jeong, Kyeong Ho Kim and Jong Hyuk Baek, Journal of Nuclear Materials, **275**, 221(1999)