

新锆合金耐蚀性能研究

李中奎^{1,2}, 刘建章², 周廉², 李聪³, 赵文金³, 张建军²

(1. 西安交通大学, 陕西 西安 710049;
2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016;
3. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041)

摘要: 试验研究了中间退火制度对新锆合金板材耐蚀性能的影响。结果表明: 采用较低的中间退火温度有利于改善新锆合金的耐蚀性能, 所研究的两种新锆合金 NZ2 和 NZ8 的耐蚀性能明显优于 Zr-4 合金; 氧化膜中第二相 TEM 研究表明, 采用低温加工工艺制度, 获得晶内有细小、弥散、均匀分布第二相的完全再结晶组织, 对提高新合金的耐蚀性能是非常重要的。

关键词: 新锆合金; 中间退火; 耐蚀性能; 氧化膜

中图分类号: TL341; TG174. 21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2003)S0-0084-04

Research on Corrosion Resistance for Zirconium-based Alloys

LI Zhong-kui^{1,2}, LIU Jian-zhang², ZHOU Lian², LI Cong³,
ZHAO Wen-jin³, ZHANG Jian-jun²

(1. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;
3. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The corrosion resistance of zirconium-based alloys plates obtained by different intermediate annealing processing is investigated. Corrosion tests under different condition in static autoclave indicate that low temperature annealing combination is beneficial to improve corrosion resistance for both two alloys (NZ2, NZ8) investigated and the two alloys have superior corrosion resistance to zircaloy-4 in out of pile tests. Further study carried out by means of TEM shows the fine, dispersed, evenly distributed precipitates in recrystallized α -Zr can be obtained by low temperature processing, this is just the reason for the superior corrosion resistance of plates subjecting to low intermediate annealing combination processing.

Key words: zirconium-based alloy; intermediate annealing; corrosion resistance; oxide film

核动力堆追求的长寿期堆芯以及核电堆提 高燃料组件燃耗对反应堆包壳材料锆合金的抗

收稿日期: 2003-01-22; 修回日期: 2003-03-06

作者简介: 李中奎(1967—), 男, 河北宽城人, 高级工程师, 在职博士研究生, 金属材料及热处理专业

水侧腐蚀性能、蠕变性能、吸氢性能及堆内辐照条件下的性能提出了更高的要求。国外的研究表明:改进型 Zr-4 合金已不能适应这种高的要求,材料界对新型锆合金的研究与开发已十分深入,美国的 Zirlo 合金^[1]、俄罗斯的 E635 合金^[2]、法国的 M5 合金^[3]等新锆合金的堆内辐照考验表明,这几种合金的堆内综合性能大大优于 Zr-4 合金,它们能满足 50 GW·d/t 甚至更高燃耗(以金属铀计)的要求。现阶段,我国也在研制新型锆合金,并已取得实质性突破。本研究的目的是确定热处理对新锆合金耐蚀性能的影响,从而指导合金加工过程的热处理工艺参数。

1 材料与实验方法

1.1 合金成分

所研究的新锆合金的名义成分列于表 1。

1.2 材料制备

板材制备工艺流程如下:

熔炼→铸锭→β 淬火→α 热轧(<600 °C)→3 次中间退火及每次退火后 30%~50%冷加工→成品板材及最终再结晶退火(580 °C/2 h) 3 次退火采用不同的退火温度组合(表 2)。

1.3 性能检测

分别对不同工艺制得的板材取腐蚀挂片试样(25 mm×25 mm×1 mm),按相应的检测标准进行 360 °C/18.6 MPa 含 70 μg/g Li⁺ 的 LiOH 水腐蚀,400、500 °C/10.3 MPa 蒸汽腐蚀试验。

1.4 氧化膜中第二相观察

采用离子溅射减薄法制得薄区试样,在 JEOL-200CX TEM 上观察。

2 实验结果和讨论

2.1 LiOH 水中的耐蚀性能

腐蚀实验在高压釜内 360 °C/18.6 MPa 含 70 μg/g Li⁺ 的 LiOH 水中进行。NZ2 合金、NZ8 合金的腐蚀动力学曲线示于图 1。

图 2 示出了两种新锆合金板材、改进 Zr-4 合金、仿 Zirlo 合金高压釜内同等条件下的腐蚀增重对比。

图从 1 可见:无论是 NZ2 合金还是 NZ8 合金,采用低温中间退火温度组合有利于抗腐蚀性能提高。所不同的是,随中间退火温度的改变,NZ8 合金增重变化更加敏感。因此,对于新锆合金,采用低温加工工艺显著改善了其耐蚀性能。

表 1 新锆合金名义化学成分
Table 1 Nominal composition of investigated alloys

合金	组分元素含量/%					
	Sn	Nb	Fe	Cr	O	Zr
NZ2	1.0	0.3	0.3	0.1	0.08~0.16	余量
NZ8	1.0	1.0	0.3		0.08~0.16	余量
IMPZr-4	1.2~1.5		0.18~0.24	0.07~0.13	0.08~0.16	余量
仿 Zirlo	1.0	1.0	0.1		0.08~0.16	余量
M5		1.0			0.125	余量

注: M5、仿 Zirlo 为仿制国外合金,用来做参比试验

表 2 中间退火工艺参数
Table 2 Parameters of intermediate annealing

工艺名称	中间退火参数		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次
工艺 1	700 °C/2 h	650 °C/2 h	590 °C/3 h
工艺 2	650 °C/2 h	590 °C/3 h	590 °C/3 h
工艺 3	590 °C/3 h	590 °C/3 h	590 °C/3 h

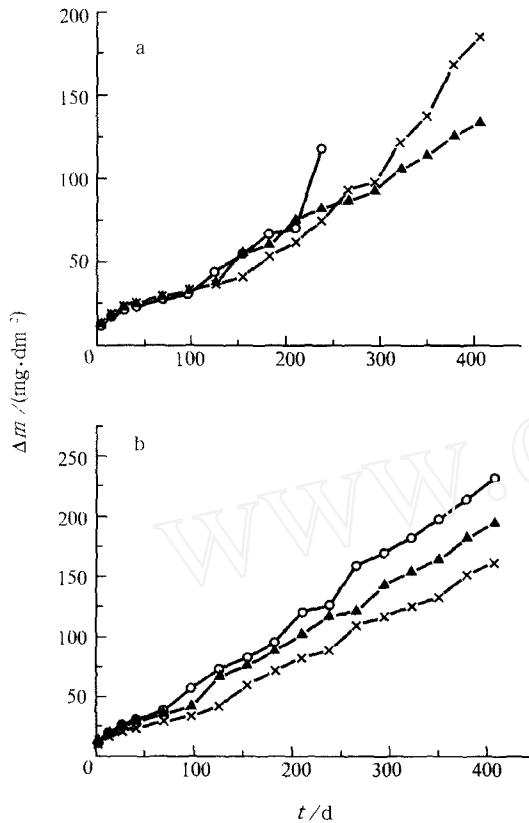


图1 合金板材在含锂水中的腐蚀动力学

Fig. 1 Corrosion kinetics

of alloys plates in lithiated water

a——NZ2 合金; b——NZ8 合金

热处理条件: ○——700/650/590 °C;

×——590/590/590 °C; ▲——650/590/590 °C

腐蚀条件: 360 °C; p=18.6 MPa; w(Li⁺)=70 μg/g

从图2可见:采用低温退火组合(工艺3),两种新锆合金的增重明显优于改进 Zr-4 合金, NZ2 约为 Zr-4 的 30%, NZ8 约为 65%, 它们也均优于仿制的 Zirlo 合金。

2.2 蒸汽中的耐蚀性能

低温中间退火组合的两种新锆合金与其它参比合金在高压釜内 500 °C/10.3 MPa 蒸汽中的腐蚀增重曲线示于图3。

从实验结果看,所有新锆合金在检验周期(500 h)内未出现泡疔,而改进 Zr-4 在 16 h, 常规 Zr-4 在 4 h 时即出现泡疔。对几种新合金, 腐蚀增重由小到大的次序为 M5、NZ2、仿 Zirlo、NZ8。

不同热处理的新锆合金板材在高压釜内

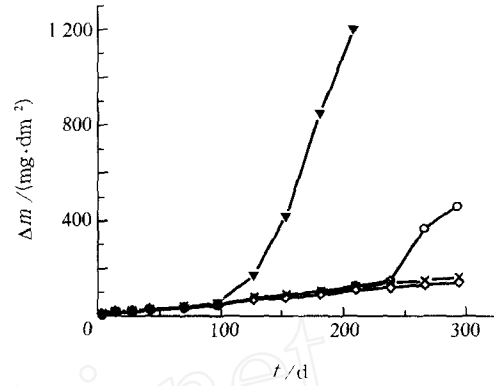


图2 新锆合金板材

在 360 °C 含锂水中的腐蚀动力学

Fig. 2 Corrosion kinetics of alloys plates by low annealing temperature combination in lithiated water

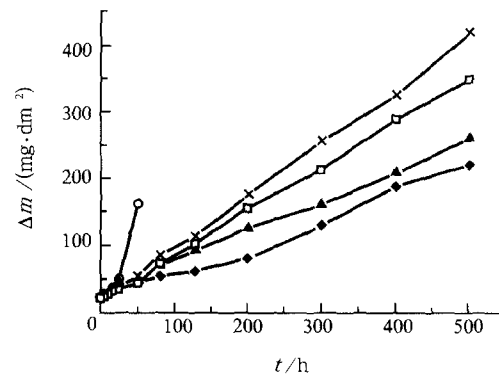


图3 新锆合金管材

在 500 °C/10.3 MPa 蒸汽中的腐蚀动力学

Fig. 3 Corrosion kinetics of alloys tubes by low annealing temperature combination in 500 °C/10.3 MPa steam

○——常规 Zr-4; +——改进 Zr-4; ▲——NZ2;
×——NZ8; ◆——M5; □——仿 Zirlo

400 °C/10.3 MPa 蒸汽中的腐蚀也呈现中间退火组合温度越低、腐蚀性能越好的规律。图4示出了低温退火组合条件下两种新锆合金与改进 Zr-4 合金的腐蚀增重曲线。由图4可见, NZ2 合金增重低于改进 Zr-4, NZ8 合金增重高于改进 Zr-4。

2.3 氧化膜中第二相

经 700/650/590 °C 中间退火处理(工艺1)的 NZ2、NZ8 合金氧化膜内有嵌入的第二相(图5a、b、c), 经鉴定, 此为六方的 ZrFe₂ 型第二相, 即为 Zr(Fe, Cr)₂ 或 Zr(Fe, Nb)₂; 选区衍射

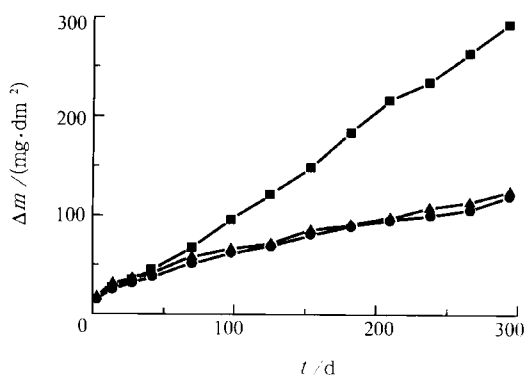


图4 新合金板材在 400 °C / 10.3 MPa 蒸汽中的腐蚀动力学

Fig. 4 Corrosion kinetics of alloys plates by low annealing temperature combination in 400 °C / 10.3 MPa steam

■ NZ8; ● NZ2; ▲ 改进 Zr-4

花样同时表明,第二相周围的氧化锆以单斜结构为主;氧化膜中很难观察到残留的 β -Nb,这与基体中很难发现 β -Nb 相对应。但经工艺 2 和工艺 3 的 NZ8 合金氧化膜中则能观察到 β -Nb(图 5d、e、f)。

作者曾在文献[4]中详细描述了新锆合金的组织特征。采用低温退火组合易于得到细小、弥散分布的第二相粒子,避免了第二相的聚集长大。氧化膜残留第二相极大地影响着腐蚀性能,其继续氧化势必造成氧化膜产生局部张应力,这是氧化膜周围以单斜 ZrO_2 为主的原因,对提高耐蚀性能极为不利。因而,工业生产时,进一步细化沉淀相尺寸极为重要。热处理对氧化膜的作用即体现于此, ΣA (累积退火参数)越高,第二相越大,越易嵌入氧化膜中,因而,采用低温加工工艺是适宜的。

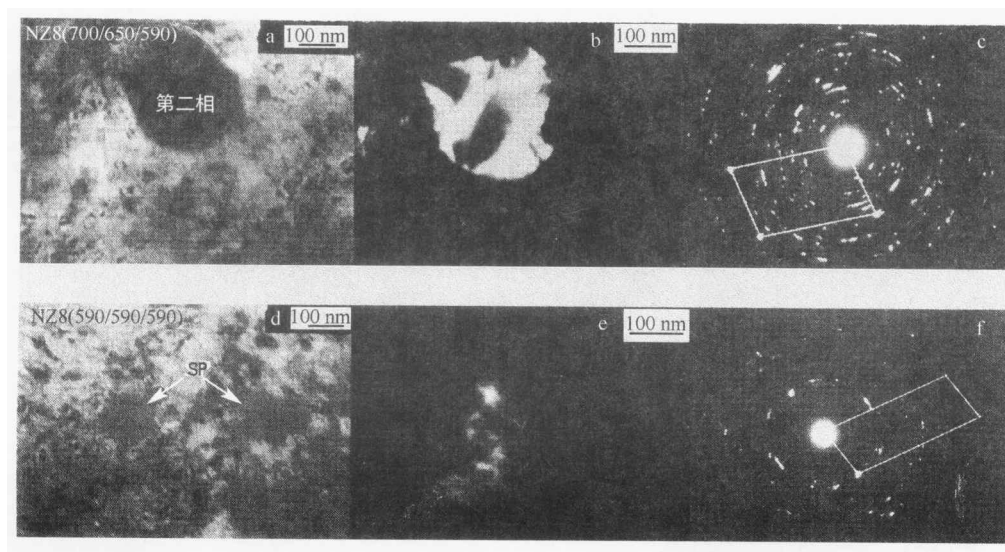


图5 NZ8 合金氧化膜中的第二相及衍射花样(b,d 为暗场像)

Fig. 5 Precipitates in the oxide film and their diffraction patterns of alloy NZ8 (b,d—dark field images)

基体中细小、弥散分布的第二相粒子是两种新锆合金低温退火工艺下于 LiOH 水中具有最低腐蚀速率的原因;在 400 °C 蒸汽中, NZ2 合金性能最好,这应与 Nb 于 α -Zr 中的固溶及 $Zr(Fe,Cr)_2$ 中的 Fe/Cr 比有关;所有实验合金在 500 °C 腐蚀时不出现泡蚀应主要是合金中 Nb 的作用。

目前,对机理方面的认识还显不足。

3 结论

1) 两种新锆合金具有比 Zr-4 合金更优异的耐蚀性能,在 360 °C 含锂水中增重为 Zr-4 的 30%~65%,在 500 °C 蒸汽中腐蚀至 500 h 不出现泡蚀, NZ2 合金在 400 °C 蒸汽中具有比 Zr-4 更优异的耐蚀性能。

2) 采用低温加工工艺有利于新锆合金耐蚀性能的改善。

(下转第 110 页,Continued on p. 110)

- 635.
- [8] Skolov YA, Atovskij IV, Borisov AA, et al. Russian DEMO Plant Study[J]. Fusion Engineering and Design, 1998,39-40B;525~531.
- [9] Smith DL, Billonne MC. Materials Integration Issues for High-performance Fusion Power System[A]. Proceedings of IEA Workshop on V-alloy Development [C]. Sendai, Japan; IEA, 1997. 17~33.
- [10] Klueh RL. Summary of Workshop/working Group Meeting on Ferritic/Martensitic Steel for Fusion [A]. Proceedings of IEA Workshop/working Group Meeting on Ferritic/Martensitic Steel[C]. Oak Ridge, Tennessee, USA; IEA, 1998,109~194.
- [11] Tavassoli A-AF. Present Limits and Improvement of Structural Materials for Fusion Reactors [J]. J Nucl Mater, 2000, 283-287;73~78.
- [12] Taylor NP, Forty CB, Petti DA, et al. The Impact of Materials Selection on Long-term Activation[J]. J Nucl Mater, 2000,135-142;20~28.
- [13] Mattas RF. ALPS——Advanced Limiter-divertor Plasma-facing System[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51-52;127~134.
- [14] Cahn RW, Haasen P, Yrammer EJ. Materials Science and Technology[M]. Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. 245~339.
- [15] 许增裕, 刘翔, 湛继明, 等. 863 聚变工艺与材料研究 15 年成果简介: CNIC-01622[R]. 北京: 中国核工业音像出版社, 2002.

(上接第 87 页, From p. 87)

3) 新锆合金的耐蚀性能与微观组织, 尤其是第二相的分布、尺寸、结构密切相关, 欲获得理想的性能, 基体中第二相粒子细小、弥散、均匀是非常重要的。

参考文献:

- [1] Sabol GP, Kilp GR, Balfour MG, et al. Zirconium in the Nuclear Industry[A]. 8th Int Symp; ASTM STP1023 [C]. Philadelphia: ASTM, 1989. 227~224.
- [2] Nikulina AV, Bibilashvili YK, Markelov PP, et al. Zirconium in the Nuclear Industry[A]. 11th Int Symp; ASTM STP1295 [C]. Philadelphia: ASTM, 1996. 785~804.
- [3] Mardon P, Charquet D, Senevat J, et al. Update on the Development of Advanced Zirconium Alloys for PWR Fuel Rod Claddings[M]. Portland; ANS, 1991. 405~412.
- [4] Li Zhongkui, Zhou Lian, Li Cong, et al. Microstructure Characteristic of Zr-Sn-Nb Alloy[A]. Proc Int Conf Eng Technol Sci 2000, Session 3, Adv Mater, Vol 1 [C]. Beijing: New World Press, 2000. 395~398.