

## 新锆合金水侧腐蚀性能研究

王 辉<sup>1</sup>, 黄玉才<sup>1</sup>, 马树春<sup>1</sup>, 王瑞茂<sup>1</sup>, 胡石林<sup>1</sup>,  
张平柱<sup>1</sup>, 张伟国<sup>1</sup>, 赵文金<sup>2</sup>, 丁志凤<sup>2</sup>

(1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413,  
2. 中国核动力设计研究院, 四川 成都 610041)

**摘要:**通过对国产新锆合金 N18、N36 的堆外腐蚀性能考验, 获得了新锆合金的腐蚀和吸氢数据, 并与 Zr-4 合金的数据进行了比较。实验结果表明: 与 Zr-4 相比, N18、N36 的抗腐蚀性能得到了明显的提高。

**关键词:**新锆合金; 抗腐蚀性能; 氢化物; 吸氢性能

**中图分类号:** TG174. 21

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6931(2003)S0-0088-06

### Study on Water-side Corrosion of New Zirconium-based Alloys

WANG Hui<sup>1</sup>, HUANG Yu-cai<sup>1</sup>, MA Shu-chun<sup>1</sup>, WANG Rui-mao<sup>1</sup>, HU Shi-lin<sup>1</sup>,  
ZHANG Ping-zhu<sup>1</sup>, ZHANG Wei-guo<sup>1</sup>, ZHAO Wen-jin<sup>2</sup>, DING Zhi-feng<sup>2</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;  
2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** The out-of-pile corrosion tests were carried out for new zirconium-based alloys N18 and N36. The thickness of oxide film in the surface of specimen was measured by the methods of optical microscopy and eddy current. And the hydrogen absorptions and hydride were also got. The studies indicate that N18 and N36 have a super corrosion resistance than Zr-4.

**Key words:** new zirconium-based alloys; corrosion resistance; hydride; hydrogen absorptions

压水堆(PWR)核电站一直沿用的包壳材料 Zr-4 的水侧腐蚀性能已成为提高燃耗的主要限制因素之一。国内从上世纪 90 年代开始新锆合金的研制, 2000 年已试生产出 2 种 Zr-Sn-Nb 三元新锆合金管材。

PWR 对提高燃耗需求的增加, 将伴随新的热工水力条件和水化学条件。法国的实验研

究<sup>[1]</sup>表明, 热流对锆合金包壳的腐蚀性能影响很大, 尤其在水中 Li 浓度较高时的影响更甚。为了考验这 2 种新锆合金的腐蚀性能, 尤其是在热流条件下的腐蚀行为, 将研制电加热模拟元件, 进行冷却剂中含有较高浓度 Li(与我国现行核电站运行采用的 Li 浓度相比)及元件表面带有热负荷情况下的堆外动水腐蚀实验。同

收稿日期: 2003-01-22; 修回日期: 2003-04-28

作者简介: 王 辉(1968—), 女, 辽宁本溪人, 副研究员, 核材料专业

时还将进行新锆合金抗疔状腐蚀性能实验及在  $\rho(\text{Li})=70 \mu\text{g/g}$  水中的静水腐蚀实验。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

实验材料为标准 Zr-4、改进 Zr-4、新锆合金 N18 及 N36。4 种材料均为国产材料,改进 Zr-4、N18、N36 是中国核动力设计研究院及西北有色金属研究院最新研制的管材。4 种材料的主要合金元素含量、最后热处理状态及尺寸列于表 1。

### 1.2 腐蚀实验

#### 1) 疔状腐蚀实验

疔状腐蚀实验在高压釜中进行。实验温度为  $(500 \pm 3)^\circ\text{C}$ , 压力为  $(10.3 \pm 0.7) \text{MPa}$ , 时间为 24 h。

#### 2) 静水腐蚀实验

静水腐蚀实验在高压釜中进行。实验温度为  $(350 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 压力为  $(16.8 \pm 0.7) \text{MPa}$ , Li 浓度为  $70 \mu\text{g/g}$ , 时间为 317 d。实验中定期取样称量。

#### 3) 动水腐蚀实验

在锆管内放置电加热棒制成模拟元件, 将模拟元件(模拟元件加热段长度为 316 mm)放入高温高压动水腐蚀实验回路中进行动水腐蚀

实验。动水回路的热工水力和水化学条件模拟高燃耗下 PWR 一回路的运行工况。在腐蚀实验过程中, 定期取样观察样品表面状况, 并采用涡流测厚仪测量氧化膜厚度。实验参数列于表 2。

### 1.3 腐蚀后样品的分析检验

#### 1) 腐蚀增重与腐蚀速率

实验中将样品定期取出, 用感量为  $0.1 \text{mg}$  的分析天平称取试样质量, 绘制试样增重曲线。

#### 2) 氧化膜厚度检测

采用涡流测厚仪测量样品氧化膜厚度, 测量精度为  $0.5 \mu\text{m}$ 。

制备成金相横截面样品, 用光学显微镜测量样品的氧化膜厚度, 测量精度为  $0.1 \mu\text{m}$ 。

#### 3) 表面宏观观察

目视观察腐蚀后样品的表面状况, 包括氧化膜颜色、光亮程度、有无局部腐蚀等。

#### 4) 氧化膜微观形貌观察

制备成金相横截面样品, 用光学显微镜观察氧化膜形貌。

将金相横截面样品喷金或喷碳后, 用扫描电镜(SEM)观察氧化膜形貌。

#### 5) 金属吸氢量测量

采用高频加热-热导法测量样品的氢含量。吸氢量测量相对误差为  $10\%$ 。

表 1 材料的主要合金元素含量

Table 1 Chemical composition and final heating treatment of studied cladding tubes

材料	合金元素的质量百分数 $w_B/\%$				最后热处理状态	尺寸
	Sn	Nb	Fe	Cr		
标准 Zr-4	1.2~1.7		0.18~0.24	0.07~0.13	消除应力退火	$\phi 10 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$
改进 Zr-4	1.20~1.45		0.21~0.24	0.11~0.12	消除应力退火	$\phi 9.5 \text{ mm} \times 0.57 \text{ mm}$
N18	0.8~1.2	0.3~0.4	0.3~0.4	0.07~0.15	完全再结晶退火	$\phi 9.5 \text{ mm} \times 0.57 \text{ mm}$
N36	0.8~1.2	0.9~1.1	0.1~0.4		完全再结晶退火	$\phi 9.5 \text{ mm} \times 0.57 \text{ mm}$

表 2 动水腐蚀实验参数

Table 2 Corrosion conditions in out-of-pile loop

实验回路 区段	入口 温度/ $^\circ\text{C}$	出口 温度/ $^\circ\text{C}$	冷却剂 压力/ $\text{MPa}$	冷却剂流速/ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	试样表面 温度/ $^\circ\text{C}$	试样表面线功 率/( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	试样表面热负 荷/( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
								Li	B
热流区段	298	300	15.5	3.4	338~340	298.3	100	3.5	600
非热流区段	300	300	15.5	3.4	300	0	0	3.5	600

### 6) 氢化物分布观测

制备成金相横截面样品,并进行抛光侵蚀,以显示合金基体中的氢化物,采用光学显微镜观察氢化物分布状况。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 500 °C/24 h 疝状腐蚀实验

#### 1) 宏观表面及腐蚀增重

疝状腐蚀实验后的2种新锆合金 N18、N36 表面均生成一层黑色光亮均匀的氧化膜,无疝状腐蚀斑点产生;改进 Zr-4 表面已产生疝状腐蚀斑点;标准 Zr-4 表面的氧化膜呈灰黄色,膜厚且疏松,部分氧化膜已剥落(图 1)。

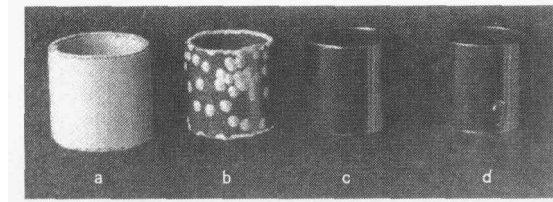


图 1 疝状腐蚀实验后样品的宏观表面

Fig. 1 Appearance of specimens after 500 °C/24 h exposure in autoclave  
a——标准 Zr-4; b——改进 Zr-4;  
c——N36; d——N18

疝状腐蚀实验后的样品增重及表面状况列于表 3。

表 3 500 °C/24 h 下的样品增重及宏观表面状况  
Table 3 Weight gains and appearance for specimens after 500 °C/24 h exposure in autoclave

合金种类	平均增重/ (mg · dm <sup>-2</sup> )	宏观表面情况
N18	52.72	黑色光亮氧化膜,无疝状腐蚀斑点产生
N36	58.51	黑色光亮氧化膜,无疝状腐蚀斑点产生
改进 Zr-4	135.28	明显疝状腐蚀斑点,氧化膜轻微剥落
标准 Zr-4	4 864.29	灰黄色疏松氧化膜,氧化膜已部分剥落

#### 2) 氧化膜的微观形貌

疝状腐蚀后氧化膜的金相横截面照片及扫描电镜照片显示,N18 和 N36 的氧化膜完整;改进 Zr-4 疝状斑横截面呈透镜状,厚度为 370

μm;标准 Zr-4 的氧化膜厚度为 375 μm,裂纹已贯穿氧化膜的整个厚度,达到金属/氧化膜界面,部分氧化膜与金属基体已分离(图 2、图 3)。对标准 Zr-4,还观察到多个疝状斑点连在一起的情况(图 3)。

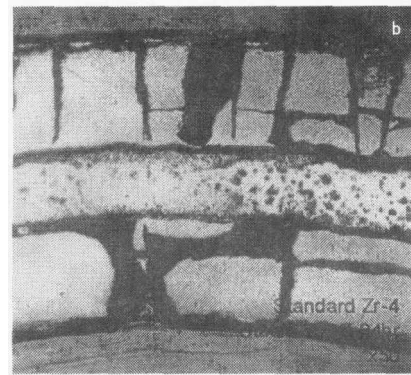


图 2 500 °C/24 h 疝状腐蚀氧化膜的金相横截面照片

Fig. 2 Metallographic examination of oxide for specimens after 500 °C/24 h exposure in autoclave  
a——N18; b——标准 Zr-4

### 2.2 350 °C/16.8 MPa/ρ(Li)=70 μg/g 静水腐蚀实验

#### 1) 腐蚀增重与腐蚀速率

经 350 °C/16.8 MPa/ρ(Li)=70 μg/g 静水腐蚀实验 317 d 后,N18 和 N36 的腐蚀增重约为标准 Zr-4 的 1/2(图 4)。3 种材料转折时的氧化膜厚度均约为 2 μm,但材料发生腐蚀速率由立方到线性的转折时间则不同,N18 的转折时间最长,为 110 d(表 4)。标准 Zr-4 在氧化膜厚度达到 5 μm 后出现了二次转折(相对腐蚀速率由立方到线性的经典转折而言)(图 4),这与其堆内

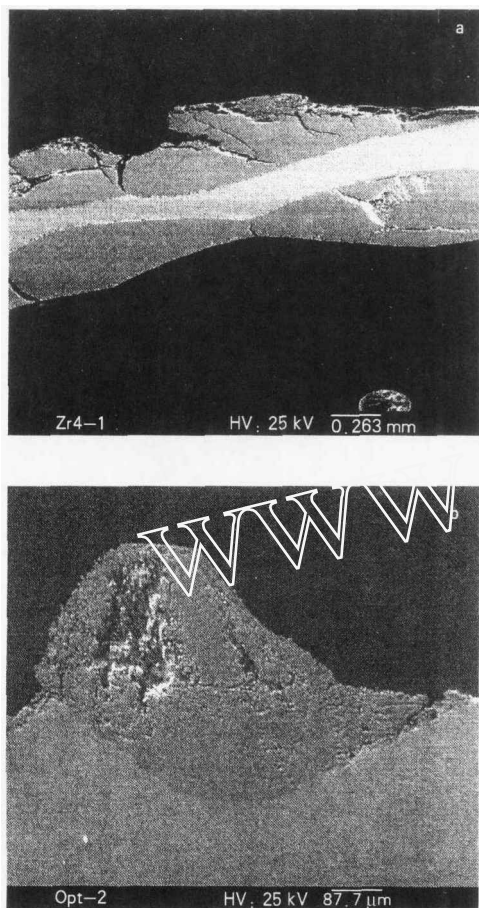


图3 500 °C/24 h 疝状腐蚀氧化膜的 SEM 照片  
 Fig. 3 SEM examination of oxide for specimens after 500 °C/24 h exposure in autoclave  
 a—标准 Zr-4; b—改进 Zr-4

行为相似<sup>[2]</sup>。标准 Zr-4 二次转折时间约为 220 d,二次转折时的氧化膜厚度约为 5 μm。N18 和 N36 未出现二次转折。220 d 后,N18 和 N36 的腐蚀速率约为标准 Zr-4 的 1/5。

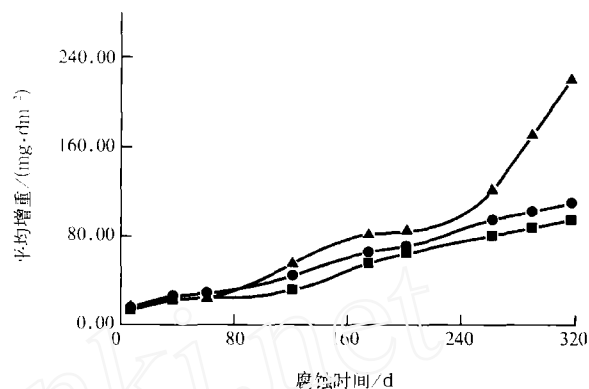


图4 350 °C/16.8 MPa/ρ(Li)=70 μg/g 条件下腐蚀实验时间与样品增重的关系曲线  
 Fig. 4 Weight gains versus time for specimens exposed at 350 °C/16.8 MPa/ρ(Li)=70 μg/g  
 ▲—标准 Zr-4; ●—N36; ■—N18

2) 金属吸氢量与氢化物分布

由氢化物金相照片可以看出:与标准 Zr-4 相比,N18 和 N36 的氢化物较细小,3 种材料的氢化物均成混乱取向(图 5)。

静水腐蚀 317 d 后,N18 和 N36 的吸氢量分别为 100、120 μg/g,约为标准 Zr-4(440 μg/g)的 1/4。

2.3 堆外动水腐蚀实验

1) 宏观表面

经 252 d 动水腐蚀后,N18、N36、改进 Zr-4 样品表面氧化膜依然黑色光亮(图 6)。

2) 氧化膜厚度

对于热流区段,动水腐蚀 252 d 后,N18 和 N36 处在转折点附近,改进 Zr-4 已处于转折后阶段(Zr-4 合金转折时的氧化膜厚度为 2~

表 4 350 °C/16.8 MPa/ρ(Li)=70 μg/g 静水腐蚀实验不同材料腐蚀情况比较

Table 4 Corrosion rates and transition oxide thickness for specimens exposed at 350 °C/16.8 MPa/ρ(Li)=70 μg/g

材料	转折时间/d	转折时氧化膜厚度/μm	二次转折时间/d	二次转折时氧化膜厚度/μm	220 d 后腐蚀速率/(mg·dm <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	归一化腐蚀速率
N18	110	2			0.313	17.4
N36	80	2			0.337	18.8
标准 Zr-4	60	2	220	5	1.794	100

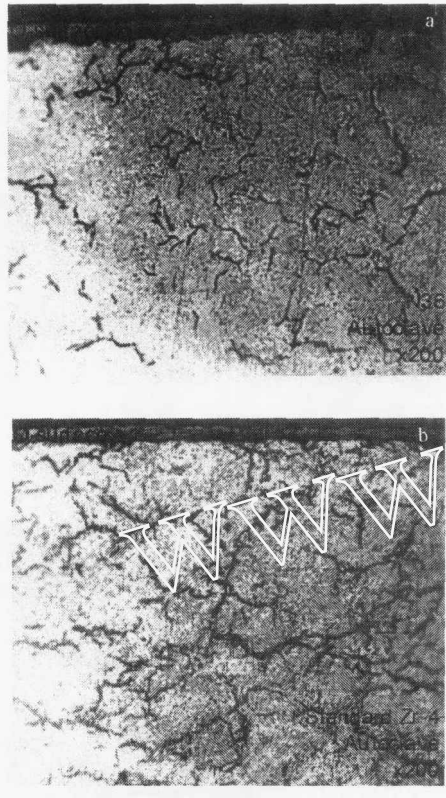


图5 350 °C/16.8 MPa/ $\rho(\text{Li})=70 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ /317 d  
实验样品的氢化物照片  
Fig. 5 Metallographic examination of hydride  
for specimens after 317 d exposure  
at 350 °C/16.8 MPa/ $\rho(\text{Li})=70 \mu\text{g}/\text{g}$   
a——N36; b——标准 Zr-4

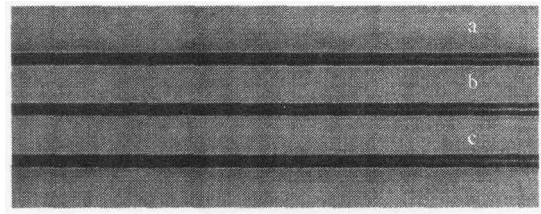


图6 252 d 动水腐蚀后氧化膜的宏观形貌  
Fig. 6 Oxide appearance of the specimens  
after 252 d exposure in out-of-pile loop  
a——N36; b——Ni8; c——改进 Zr-4

3  $\mu\text{m}^{31}$ )。对非热流区段,材料间的氧化膜厚度区别不大。这是因为非热流区段元件的表面温度较低,腐蚀尚处于转折前阶段。用金相横截面法与涡流法获得的氧化膜厚度基本一致(表5)。

### 3) 氧化膜微观形貌

氧化膜金相横截面照片显示:动水腐蚀后,N18、N36、改进 Zr-4 3 种材料的氧化膜均没有缺陷,新锆合金的氧化膜更加均匀(图7)。

### 4) 金属吸氢量与氢化物分布情况

252 d 动水腐蚀实验后的氢化物金相照片(图8)表明:与改进 Zr-4 相比,新锆合金的氢化物较细小。

样品的金属吸氢量列于表6。由表6可以看出:N18的吸氢量最少;与热流区段相比,在非热流区段的样品的吸氢量较少。

表5 252 d 动水腐蚀后样品的氧化膜厚度

Table 5 Oxide thickness for specimens after 252 d exposure in out-of-pile loop

测试方法	氧化膜厚度/ $\mu\text{m}$					
	热流区段			非热流区段		
	N18	N36	改进 Zr-4	N18	N36	改进 Zr-4
金相法	2.14	2.45	3.98	1.38	1.38	1.35
涡流法	2.2	2.5	4.1	1.5	1.5	1.6

表6 252 d 动水腐蚀后样品的吸氢量

Table 6 Hydrogen absorptions for specimens after 252 d exposure in out-of-pile loop

测试区段	吸氢量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	N18	N36	改进 Zr-4
热流区段	16	21	30
非热流区段	9	11	15

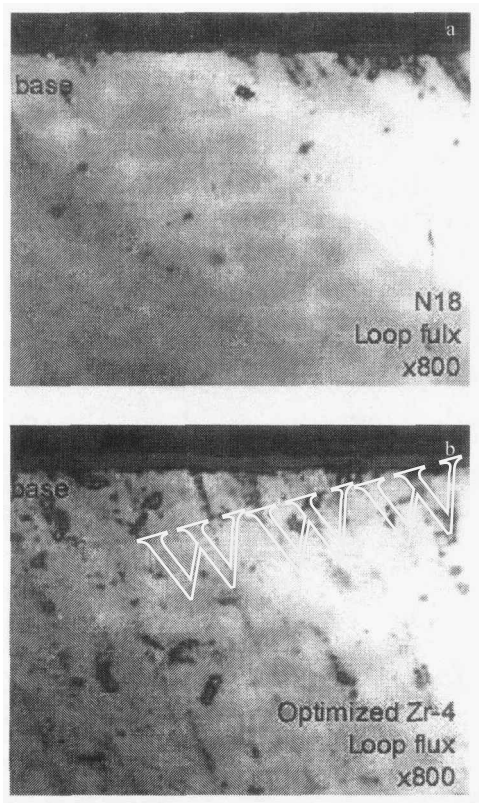


图7 252 d 动水腐蚀后的氧化膜形貌  
Fig.7 Metallographic examination of oxide for specimens after 252 d exposure in out-of-pile loop  
a——N18;b——改进 Zr-4

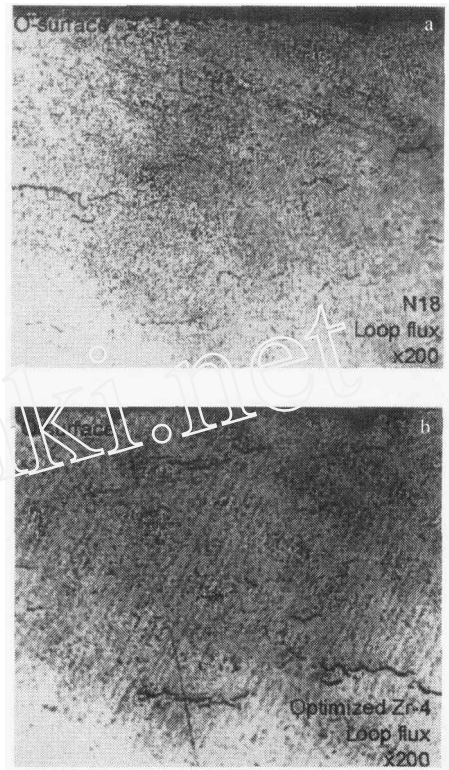


图8 252 d 动水腐蚀后的样品氢化物  
Fig.8 Metallographic examination of hydride for specimens after 252 d exposure in out-of-pile loop  
a——N18;b——改进 Zr-4

### 3 结论

- 1) 新锆合金的抗疔状腐蚀性能、均匀腐蚀和吸氢性能明显优于改进 Zr-4 和标准 Zr-4。
- 2) N18 的抗疔状腐蚀性能、均匀腐蚀和吸氢性能优于 N36。
- 3) 改进 Zr-4 的抗疔状腐蚀性能比标准 Zr-4 有明显提高。

#### 参考文献:

[1] Billot PH, Giordano A. Comparison of Zircaloy Corrosion Models From the Evaluation of In-reactor and Out-of-pile Loop Performance[A]. Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132[C].

Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1991. 539~565.

[2] Garzarolli F, Bodner RP, Stehle H, et al. Progress in Understanding PWR Fuel Rod Waterside Corrosion [A]. Proceedings of ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Vol I[C]. Orlando: ANS, 1985. 3~55.

[3] Garzarolli F, Stehle H, Steinberg E. Behavior and Properties of Zircalloys in Power Reactor; A Short Review of Pertinent Aspects in LWR Fuel [A]. Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295 [C]. Garmisch-Partenkirchen, Germany: American Society for Testing and Materials, 1996. 12~32.