

文章编号:1000-582X(2006)02-0064-04

# 热处理对 Zr-4 合金耐疔状腐蚀性能的影响\*

李远睿,胡传凯,陈琳

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

**摘要:**研究了不同热处理制度对 Zr-4 合金的耐疔状腐蚀性能的影响规律. 实验结果表明:在高于该合金的  $\alpha$  相区温度或  $\alpha + \beta$  双相区温度条件下,保温时间和冷却速度不变,提高加热温度, Zr-4 合金的耐疔状腐蚀性能增强;加热温度和冷却速度不变,延长热处理保温时间, Zr-4 合金的耐疔状腐蚀性能降低,疔斑增多;加热温度和保温时间不变,随着冷却速度的加快, Zr-4 合金的耐疔状腐蚀性能增强,但冷却速度继续加快,该项性能增强并不明显,使冷却速度和耐疔状腐蚀性能的关系曲线上出现一个转折点.

**关键词:** Zr-4 合金;热处理;疔状腐蚀

**中图分类号:** TG148

**文献标识码:** A

锆合金具有优良的核性能<sup>[1]</sup>. 在沸水堆(BWRS)中,锆合金表面会产生氧化膜从而出现不均匀的疔状腐蚀<sup>[2]</sup>. 疔状腐蚀一旦发生,将造成有效壁厚减薄,影响材料强度;氧化锆粉末剥落后富集在冷却剂中,导致二氧化锆在回路零件上沉积,引起反应堆回路零件的磨蚀损伤及其它影响<sup>[3]</sup>.

疔状腐蚀形成的机理可归纳为2种:一种集中在沉淀相对疔状腐蚀的影响上;另一种集中在溶质元素对疔状腐蚀的影响上.

国内外许多学者都研究了热处理工艺对 Zr-4 合金的耐疔状腐蚀性能的影响,主要认为中间或最终  $\beta$  淬火可以改善 Zr-4 合金的抗疔状腐蚀性能;800 °C 左右的温度区域的加工对 Zr-4 合金的抗疔状腐蚀性能有影响<sup>[2,4]</sup>,但还未得到统一的结论;热处理制度可以改变 Zr-4 合金的耐疔状腐蚀性能,主要是因为热处理制度引起  $\alpha$ -Zr 基体中 Fe 和 Cr 合金元素的过饱和及固溶含量的差别<sup>[5-6]</sup>.

笔者基于上述研究结果,着重试验了在 800 °C 左右,通过改变热处理的温度、保温时间和冷却速度,对样品进行热处理和处理后的腐蚀实验,比较了 Zr-4 合金的腐蚀增重情况,研究了热处理制度对 Zr-4 合金耐疔状腐蚀性能的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

试验材料用  $\delta = 2$  mm 厚的 Zr-4 合金板材制作试样,化学成分如表 1 所示(表中化学成分为重量百分数 wt%).

表 1 Zr-4 合金的主要化学成分 %

合金	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Zr
Zr-4	1.5	0.2	0.09	<0.005	—	余量

### 1.2 材料组织

图 1 是试验用的 Zr-4 合金材料在明场及偏光下的金相组织照片((a)为明场,(b)为暗场),可以看出其晶粒是很细小的,经测定平均直径为 10  $\mu$ m.

### 1.3 实验过程

将试验材料加工成 20 mm  $\times$  30 mm 的片状试样,用 400 ~ 800# 的水砂纸将其四周边缘磨平并不出现倒角.

为保证腐蚀增重试验的可靠性和核反应堆的安全,每个数据点均准备 5 片试样,且在腐蚀实验以后取增重相对较大的 3 片试样的平均值,试样数量按此要求准备.

在每个样品表面顶端处穿一  $\phi 1$  mm 的圆孔. 在

\* 收稿日期:2005-10-17

作者简介:李远睿(1946-),男,重庆人,重庆大学教授,主要从事材料科学与工程研究.

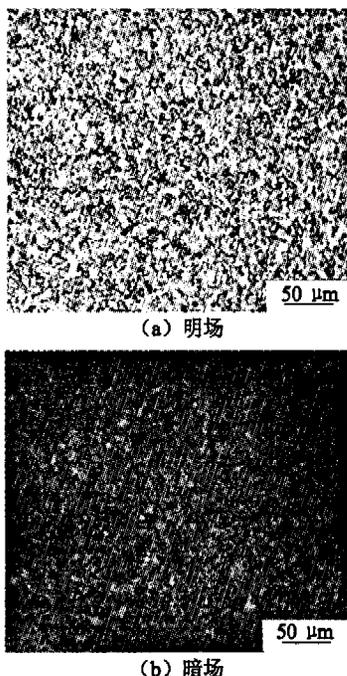


图1 试验用 Zr-4 合金原材料的组织

32 ~ 43 °C 的 HF10% + HNO<sub>3</sub>45% + H<sub>2</sub>O45% 的混合溶液中酸洗数秒,直至表面光亮,并迅速转移至流动的自来水中冲洗 10 min 左右,在温热的去离子中性水中清洗数遍,最后在 85 °C 以上的去离子中性水中煮约 15 min. 取出样品,用电吹风吹干,再以滤纸包裹备用. 在酸洗过程中应注意氟污染问题.

热处理时,石英管清洗干净并将预备热处理的样品用镊子夹入石英管中,抽真空加热. 在石英管内放一热电偶,一端与数字表相连以测量样品的实际温度,同时并联一记录仪,通过设定走纸速度和精度来计算样品的实际冷却速率. 当石英管内真空度达到  $6 \times 10^{-3}$  Pa 时,迅速将退火炉移动到使石英管内样品正好位于炉内中心区的位置(退火炉安放到可移动的机架上),待温度达到平衡温度时开始计时. 当达到预定保温时间后,立即将炉子移去,使石英管暴露于空气中,冷却直至室温取出.

高压釜腐蚀试验时,将高压釜用去离子中性水清洗干净,并装入去离子中性水,样品悬挂于专用炉架上入釜,封盖. 研究 Zr-4 合金的抗疝状腐蚀性能是在 500 °C, 10.3 MPa 的过热蒸气中. 将高压釜温度设定到所需温度 500 °C, 升温,达到设定温度和所需压力后开始计时. 高压釜控温精度为  $\pm 2$  °C, 腐蚀时间预定为 8 h. 8 h 后将样品取出,用去离子中性水冲洗后吹干称重,计算样品的疝状腐蚀增重  $\Delta W$  (mg/dm<sup>2</sup>). 将部分样品腐蚀 16 h, 研究高压釜腐蚀时间对疝状腐蚀性能的影响.

## 2 实验结果

### 2.1 热处理温度对疝状腐蚀的影响

图 2 为研究热处理加热温度对疝状腐蚀影响的结果. 热处理保温时间均为 60 min, 从图中可以看出在 760 ~ 820 °C 范围内,随着热处理温度的升高,腐蚀增重逐渐增加,当热处理温度高于 820 °C,即达到  $\alpha + \beta$  双相区(或高  $\alpha$  相区)后,腐蚀增重随温度的升高而降低,耐疝状腐蚀性能增强. 表面宏观特点为:疝状腐蚀增重低的样品表面呈黑亮色,有零星疝斑;疝状腐蚀增重高的样品呈灰白色,疝斑覆盖面积很大,有些疝斑连成串状,甚至成片分布,脱落.

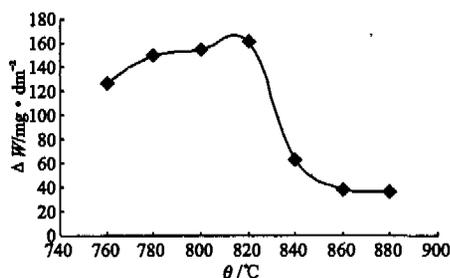


图2 退火温度与腐蚀增重的关系

### 2.2 保温时间对疝状腐蚀的影响

图 3 是研究保温时间对疝状腐蚀影响的结果. 结果表明,在同一温度和同一冷却速度下,随着热处理保温时间的延长,Zr-4 合金的疝状腐蚀增重增加. 但当保温时间超过 90 min 后,Zr-4 合金的疝状腐蚀增重降低. 其原因是在同一温度保温时固溶体中的合金元素析出量到一定时间后不再增加而恒定,固溶体成分更加均匀和第二相粒子(SPP)的聚集而使其数量及密度降低所致<sup>[7]</sup>.

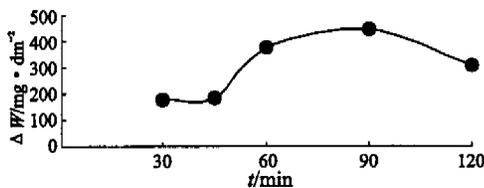


图3 保温时间与腐蚀增重的关系

### 2.3 冷却速度对疝状腐蚀的影响

图 4 为研究冷却速度  $v$  对疝状腐蚀影响的结果. 图中的 0.05 °C/s 是样品随炉冷却的冷速, 5 °C/s 是样品在室温下真空中的冷速(空冷), 7 °C/s 是风冷(风扇吹风)冷速, 10 °C/s 是水淋石英管样品的冷速. 从图中可以看出随着冷却速率的增加,样品的疝状腐

蚀增重降低. 但根据此图可以看出随着冷却速度的加快, 疖状腐蚀增重曲线的斜率降低, 表明当冷速增长到一定程度时冷速的变化对疖状腐蚀增重变化不明显, 因而在冷却速率和腐蚀增重之间存在着一个转折点.

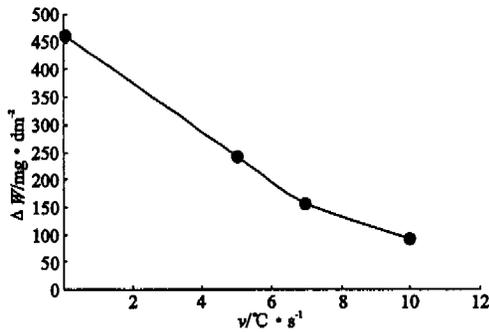


图4 冷却速度与腐蚀增重的关系

以上几批热处理试样的腐蚀实验都是在高压釜中腐蚀 8 h, 8 h (或 6 h) 是高压釜中检验合金是否会产生疖斑的一个腐蚀时间标准<sup>[8-9]</sup>. 将部分样品腐蚀 16 h, 研究高压釜内腐蚀时间对疖状斑的影响, 结果示于图 5.

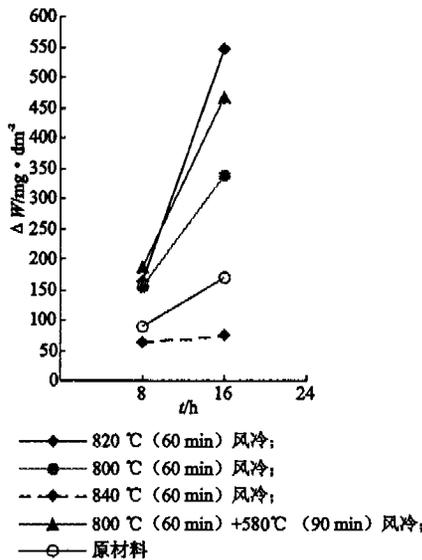


图5 腐蚀时间与腐蚀增重的关系

根据腐蚀增重结果并宏观观察样品表面疖状斑发现, 随着腐蚀时间的延长, 样品表面并没有新的疖状斑生成, 只是疖状斑尺寸的长大, 随之产生腐蚀增重的增加.

### 2.4 热处理对金相组织的影响

图 6 为 840 °C 加热并保温 60 min 风冷并腐蚀后样品的金相组织((a)为明场, (b)为暗场), 与图 1 相比, 均为等轴晶粒, 只是晶粒度比未腐蚀前略大一些, 故其耐蚀性较好.

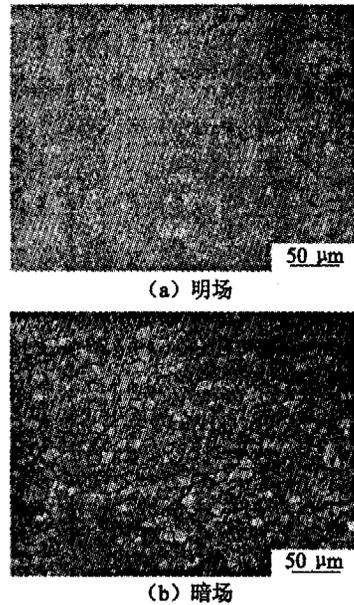


图6 风冷腐蚀后样品的组织

## 3 结果分析

将热处理后的 Zr-4 合金进行 500 °C, 10.3 MPa 的水蒸气条件下的高压釜腐蚀试验. 结果表明, 800 °C 温度范围的热处理对 Zr-4 合金的耐疖状腐蚀性能有一定的影响. 研究加热温度对疖状腐蚀的影响时, 在 820 °C 以上温度热处理, Zr-4 合金的耐疖状腐蚀性能增强, 这可能与合金组织进入双相区有关<sup>[10]</sup>. Zr-4 合金的理论相变温度为 810 °C 左右, 820 °C 以上 Zr-4 合金进入  $\alpha + \beta$  双相区或高温  $\alpha$  相区, 利于抗疖状腐蚀<sup>[11]</sup> (见图 1 及图 6). 延长保温时间, Zr-4 合金的耐疖状腐蚀性能降低, 这与 Sn、Fe、Cr 合金元素的扩散有关<sup>[12]</sup>. Sn、Fe、Cr 合金元素在 Zr 基体中有一定的溶解度, 高温下它们的溶解度较大, 温度降低溶解度下降, 合金元素析出, 以第二相粒子存在<sup>[13]</sup>. 热处理时温度降低, 合金元素析出, 但当冷速较快时, 温度迅速降低合金元素未来得及析出, 仍保留在  $\alpha$ -Zr 基体中, 使第二相粒子 SPP 较少, 合金的耐疖状腐蚀性能较强.

## 4 结论

- 1) 当热处理温度达到  $\alpha + \beta$  双相区 (或高温  $\alpha$  相区) 后, Zr-4 合金疖状腐蚀增重随温度的升高而降低, 耐疖状腐蚀性能增强.
- 2) 同温度和冷却速度下, 随着热处理保温时间的延长, Zr-4 合金的疖状腐蚀增重增加, 耐疖状腐蚀性能降低.
- 3) 随着冷却速率的增加, 样品的疖状腐蚀增重降低. 但当冷速增长到一定程度时, 冷速的变化对疖状腐

蚀增重变化不明显,即认为在冷却速率和腐蚀增重之间存在着一个转折点.

4) 样品在高压釜中腐蚀时间延长,其表面无新的疔斑生成,只是原有疔斑尺寸的长大,腐蚀增重增加.

#### 参考文献:

- [1] 李佩志. 我国锆合金的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(4): 17-19.
- [2] KOUTSUY J. Radiation Damage of Structural Materials[J]. Materials Science Monographs, 1994, 79: 315.
- [3] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京: 原子能出版社, 2000.
- [4] CHENG B, ADAMSON R B. Mechanistic Studies of Zircaloy Nodular Corrosion, Zirconium in the Nuclear Industry [A]. Seventh International Symposium [C]. Philadelphia: ASYM-STP, 1987. 387-416.
- [5] GARZARDLI F, STEHLE H, STEINKER E, et al. Progress in the Knowledge of Nodular Corrosion, Zirconium in the Nodular Corrosion. Zirconium in the Nuclear Industry [A]. Seventh International Symposium [C]. Philadelphia: ASYM-STP, 1987. 417-430.
- [6] 周邦新, 赵文金. 改善锆-4合金耐腐蚀性能的研究[J]. 核科学与工程, 1995, 15(3): 242-249.
- [7] RUDLING P, VANNESJO K L, MASSIH A R. Influence of Second-phase Particle on Zircaloy Corrosion in BWR Environment [A]. Seventh International Symposium [C]. Philadelphia: ASTM-STP, 1987. 292.
- [8] JECNY Y H, RHEERN K S, CHUNG H M. Characteristic of Autoclave and In-reactor Nodular Corrosion of Zircaloy [J]. ASYM-STP, 1991, 32: 683-717.
- [9] 陈琳. 热处理对 Zr-4 合金包壳材料疔状腐蚀性能影响的研究 [D]. 重庆: 重庆大学材料科学与工程学院, 2004. 26-27.
- [10] ANDERSSON T, THORVALDSSON T. Nodular Corrosion Resistance of Zircaloy, Zirconium in the Nuclear Industry [A]. Seventh International Symposium [C]. Philadelphia: ASYM-STP, 1987. 321.
- [11] WEIDINGER H G, GARZAROLLI F, EUCKEN C M, et al. Effect of Chemistry on Elevated Temperature Nodular Corrosion, Zirconium in the Nuclear Industry [A]. Seventh International Symposium [C]. Philadelphia: ASTM-STP, 1987. 364-386.
- [12] 侯增寿, 卢光照. 金属学原理 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1989. 279-299.
- [13] KRASEREC V. Transmission Electron Microscopy Study of Second Phase Particles in Zircaloy [J]. J Nucl Mater, 1981, 98: 235-237.

## Effect of Heat Treatment on Nodular Corrosion of Zircaloy-4 Alloys

LI Yuan-rui, HU Chuan-kai, CHEN Lin

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** The authors investigate the effect of heat treatment on nodular corrosion of Zircaloy-4 alloys through different heat treatment. The results show that in high than  $\alpha$  phase or  $\alpha + \beta$  phase temperature, while raising the temperature, nodular corrosion resistance is improved. Nodular corrosion resistance is decreased by prolonging the time, and it is improved when the cooling rate is faster, but there is a returning point between cooling rate and nodular corrosion resistance.

**Key words:** Zircaloy-4 alloys; heat treatment; nodular corrosion

(编辑 李胜春)