

引用格式: 徐文征, 罗倩倩, 李小影, 等. 加工工艺对 Zr-4 合金管材腐蚀性能影响[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 760-764.

XU W Z, LUO Q Q, LI X Y, *et al.* Influence of Processing Technology on Corrosion Performance of Zr-4 Alloy Pipe[J]. Materials China, 2024, 43(8): 760-764.

## 加工工艺对 Zr-4 合金管材腐蚀性能影响

徐文征, 罗倩倩, 李小影, 高 博

(国核宝钛铝业股份公司, 陕西 宝鸡 721013)

**摘 要:** 采用 Zr-4 合金  $\Phi 63.5 \text{ mm} \times 10.92 \text{ mm}$  管坯, 在不同轧制工艺下, 即不同轧制  $Q$  值和累积退火参数下制备管材, 对比了管材耐点蚀腐蚀性能和长期耐均匀腐蚀性能, 结果表明: 累积退火参数在  $0.96 \times 10^{-18} \sim 1.17 \times 10^{-18} \text{ h}$  时, 第二相颗粒尺寸在  $70 \sim 90 \text{ nm}$  的范围内, 第二相颗粒尺寸随着累积退火参数降低而减小, 可在一定程度上改善 Zr-4 合金管材耐点蚀腐蚀性能; 轧制中间道次  $Q$  值从  $0.687$  提升至  $1.0$  以上时, 管材径向织构因子增大, 耐点蚀腐蚀性能显著提升; 在上述工艺参数范围内, 管材长期耐均匀腐蚀性能无明显变化。

**关键词:** Zr-4 合金; 腐蚀性能;  $Q$  值; 显微组织

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14; TL352 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)08-0760-05

## Influence of Processing Technology on Corrosion Performance of Zr-4 Alloy Pipe

XU Wenzheng, LUO Qianqian, LI Xiaoying, GAO Bo

(State Nuclear Bao Ti Zirconium Industry Co., Ltd., Baoji 721013, China)

**Abstract:** In this paper, three kinds of pipes were processed from the Zr-4 alloy tube with size of  $\Phi 63.5 \text{ mm} \times 10.92 \text{ mm}$  under different rolling process parameters, namely under different rolling  $Q$  values and cumulative annealing parameters, the nodular and long term uniform corrosion resistance were compared. The results show that, when cumulative annealing parameters are  $0.96 \times 10^{-18} \sim 1.17 \times 10^{-18} \text{ h}$ , the average sizes of the second phase particles of pipes are in the range of  $70 \sim 90 \text{ nm}$ , the size of the second phase particles becomes finer when cumulative annealing parameter decreases, the nodular corrosion resistance of Zr-4 alloy pipe is better. When the  $Q$  value of intermediate pass is increased from  $0.687$  to more than  $1.0$ , the radial texture of pipe is enhanced, and the nodular corrosion resistance is significantly improved. Within the above parameter range, the long term uniform corrosion performance has no obvious change.

**Key words:** Zr-4 alloy; corrosion performance;  $Q$  value; microstructure

### 1 前 言

锆合金由于其热中子吸收截面小, 在核反应堆内有良好的抗中子辐照性能, 同时, 锆合金具有合适的力学性能和良好的加工性能, 是核反应堆最重要的结构材料之一<sup>[1]</sup>。Zr-4 合金包壳元件在某工程用核反应堆中服役时, 表面会出现均匀腐蚀或不均匀的点蚀腐蚀, 可导致燃料包壳管的破损, 从而影响燃料元件寿命。研究发现,

影响锆合金腐蚀行为的因素众多, 如合金成分、水化学、热处理制度和表面预处理等<sup>[2]</sup>。

对于 Zr-4 合金, 在合金成分方面, Sn, Fe, Cr, C, Si 等元素的含量对合金腐蚀性能有明显影响, 当成分一定时, 其腐蚀性能主要与  $\beta$  相热处理时的冷却速率、后续热处理制度及产品表面质量等相关<sup>[3-5]</sup>。点蚀腐蚀和长期均匀腐蚀是 Zr-4 合金互相矛盾的两种性能, 如何兼顾两种腐蚀性能是工程用核反应堆 Zr-4 合金包壳材料应用的关键。针对 Zr-4 合金板材试样点蚀腐蚀, 有学者从点蚀腐蚀形成机理角度研究了 Zr-4 合金点蚀腐蚀与晶粒取向的关系, 认为点蚀腐蚀与晶粒取向存在一定关联, 但氧化膜中的裂纹才是点蚀腐蚀发生的主要因素<sup>[6]</sup>。也有学者认为, Fe 和 Cr 在  $\alpha$ -Zr 中的过饱和固溶含量一定

收稿日期: 2022-12-15 修回日期: 2024-04-24

第一作者: 徐文征, 男, 1972 年生, 高级工程师

通讯作者: 李小影, 女, 1984 年生, 高级工程师,

Email: xiaoying3305@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202212015

时, 疖状腐蚀与晶粒取向有密切关系<sup>[7]</sup>。Thorvaldsson 等在研究 Zr-4 合金时, 将  $\beta$  相淬火后在  $\alpha$  相区重新加热的温度和时间归一为累积退火参数  $A$ <sup>[1]</sup>:

$$A = \sum t_i \exp(-Q/RT_i) \quad (1)$$

式中:  $t_i$  和  $T_i$  是  $\beta$  相淬火后各次热处理的时间(h)和温度(K);  $Q$  为金属间化合物析出的激活能(kJ/mol);  $R$  为摩尔气体常数, 为 8.314 J/(mol·K)。并提出  $A$  大于一定值可以明显改善 Zr-4 合金的耐均匀腐蚀性能。实质是通过退火, 调整第二相粒子的大小并使粒子在基体中弥散分布, Zr-4 合金一般取  $Q/R=40\ 000\ \text{K}$ 。

基于此, 以 Zr-4 合金  $\Phi 63.5\ \text{mm} \times 10.92\ \text{mm}$  管坯为原料, 研究了轧制  $Q$  值(减壁量与减径量之比)及管材微观组织等对核反应堆用 Zr-4 合金包壳管疖状腐蚀和长期均匀腐蚀性能的影响, 初步讨论其影响规律。

## 2 实 验

### 2.1 实验材料

Zr-4 合金铸锭采用 3 次真空自耗熔炼工艺进行熔炼, 对铸锭进行 3 火次自由锻造、 $\beta$  淬火、低温挤压、开坯轧

制、再结晶退火获得  $\Phi 63.5\ \text{mm} \times 10.92\ \text{mm}$  管坯, 其化学成分见表 1。

表 1 Zr-4 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of Zr-4 alloy (w / %)				
Sn	Fe	Cr	O	Zr
1.30	0.21	0.11	0.13	Bal.

### 2.2 管材加工工艺

本试验管材采用 Pilger 两辊冷轧方式进行轧制, 工艺 A 和工艺 B 采用 5 道次冷轧, 工艺 C 采用 4 道次冷轧, 每种工艺管材轧制  $Q$  值见表 2。管材成品道次退火采用 540 °C/3.5 h, 其余每道次轧制后退火采用 630~650 °C/3.5 h。

### 2.3 组织性能表征方法

沿管材轴向取长度 30 mm 的腐蚀试样, 每种工艺分别取 10 个平行样, 参照 ASTM G2/G2M 标准, 分别在 RCSH 型 3.5 L 静态高压釜中开展 500 °C、10.3 MPa 下的疖状腐蚀试验和 400 °C、10.3 MPa/300 d 长期均匀腐蚀试验, 系统比较疖状腐蚀样品的外表面疖状斑数量及尺寸、腐蚀增重和长期均匀腐蚀氧化膜厚度。

表 2 管材加工工艺参数

Table 2 Working process parameters of Zr-4 pipe

Pass	Process A			Process B			Process C		
	$Q$ value	Deformation	$A/h$	$Q$ value	Deformation	$A/h$	$Q$ value	Deformation	$A/h$
Pass 1	1.046	51.41%	$1.17 \times 10^{-18}$	0.936	50.14%	$1.17 \times 10^{-18}$	0.987	74.86%	$0.96 \times 10^{-18}$
Pass 2	1.215	51.43%		1.043	49.57%				
Pass 3	1.776	76.71%		1.284	71.80%		1.284	71.80%	
Pass 4	0.687	63.29%		1.105	69.41%		1.105	69.41%	
Pass 5	1.952	73.70%		1.971	73.55%		1.971	73.55%	

借助 S-3400N 型 SEM 搭载的 EBSD 部件分析管材的组织取向。取长度为 13 mm 的管材样品, 经刻号、磨样、腐蚀, 然后在 SEM 中获取菊池花样, 进行晶体取向组织分析。

使用 S-3400N 型 SEM 和 200CX 型 TEM 观察第二相粒子分布、数量和尺寸。取长度为 13 mm 的管材样品, 经磨样、抛光、冲直径为 3 mm 的孔后, 在 TEM 下观察管材微观组织。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同工艺管材疖状腐蚀性能

选用工艺 A、B 和 C 制备的 3 种管材样品(其轧制道次及变形量见表 2), 在 400 °C、10.3 MPa/72 h 预膜处理后, 开展 500 °C、10.3 MPa 下疖状腐蚀试验, 腐蚀时

间分别为 8, 16, 32 h。结果如表 3 所示, 工艺 C 制备的管材外表面疖状斑数量最少。随着腐蚀时间延长, 各工艺管材样品外表面疖状斑数量在腐蚀 8 h 后无显著变化。疖状腐蚀增重曲线和外表面疖状斑尺寸增长曲线如图 1 所示, 3 种管材疖状斑尺寸增长速率基本一致, 腐蚀增重呈

表 3 3 种管材外表面疖状斑数量

Table 3 Number of nodular corrosion spots on the outer surface of three kinds of pipes

Corrosion time	Process A	Process B	Process C
8 h	6~23	2~8	0~2
16 h	6~24	2~10	0~2
32 h	6~24	2~10	0~2

上升趋势,其中工艺 A 管材腐蚀增重平均值从 8 h 的  $37.80 \text{ mg/dm}^2$  迅速增加到 32 h 的  $332.69 \text{ mg/dm}^2$ ,3 种工艺中工艺 A 管材耐疖状腐蚀性能最差。

### 3.2 不同工艺管材长期均匀腐蚀性能

图 2 是不同工艺管材样品在  $400^\circ\text{C}$ 、 $10.3 \text{ MPa}$  条件下 300 d 腐蚀过程的增重曲线,其中工艺 A 样品腐蚀至 300 d 时增重为  $114.76 \text{ mg/dm}^2$ ,工艺 B 和 C 对应增重分别为  $117.36$  和  $121.94 \text{ mg/dm}^2$ ,3 种工艺的样品 300 d 内长期腐蚀增重量基本相当。长期腐蚀 100 d 以内,3 种样品腐蚀增重曲线基本重合,100 d 后工艺 C 对应样品增重速率先

较慢后较快。腐蚀 300 d 后管材外表面氧化膜厚度如图 3 所示,工艺 C 氧化膜厚度平均值为  $11.55 \mu\text{m}$ ,工艺 A 和工艺 B 氧化膜厚度平均值分别为  $10.03$  和  $9.61 \mu\text{m}$ 。通过对比腐蚀增重、腐蚀增重速率和氧化膜厚度结果,证明 3 种不同工艺管材长期耐均匀腐蚀性能基本相当。

### 3.3 第二相与腐蚀性能关系

$\beta$  淬火可使 Zr-4 合金中 Fe、Cr 等合金元素充分固溶于基体中,经过后续热加工和热处理析出细小弥散分布的第二相粒子,从而有效保证 Zr-4 合金耐疖状腐蚀和均匀腐蚀性能。随着累积退火参数  $A$  值增大,第二相尺寸

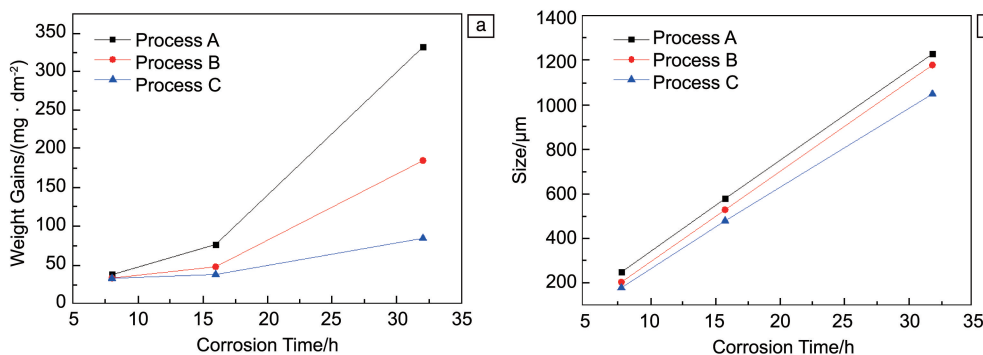


图 1 疖状腐蚀增重曲线(a)和疖状斑尺寸变化曲线(b)

Fig. 1 Curves of weight gain and nodular spots size change of the pipes after nodular corrosion

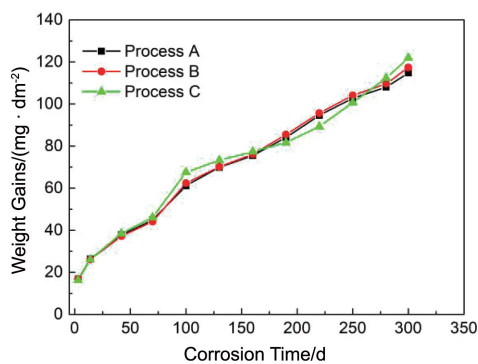


图 2 长期均匀腐蚀增重曲线

Fig. 2 Curves of weight gain tested in steam at  $400^\circ\text{C}$  for 300 days

变大,材料具备较好的耐均匀腐蚀性能,反之,其耐疖状腐蚀性能较好<sup>[8,9]</sup>。本文为获得腐蚀性能满足技术要求的工业化生产工艺,对比分析了 3 种不同轧制工艺制备的管材的腐蚀性能。工艺 A 与工艺 B 的  $A$  值相同,但工艺 A 第 4 道次  $Q$  值较小。工艺 B 与工艺 C 后 3 道次  $Q$  值相同,均在 1.0 以上,但工艺 C 采用了 4 道次轧制工艺,其  $A$  值较工艺 B 降低了约 18%。从表 4 和图 4 的第二相表征结果来看,3 种工艺管材第二相粒子晶体结构均为 C14 型  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ ,Fe 和 Cr 原子比均为 1.7 左右。研究表明<sup>[10]</sup>,在多元合金中,Fe 相对于其他元素延迟腐蚀,第二相腐蚀过程中,可扩散产生富 Fe 区,析出的 Fe 原子聚集成  $\alpha\text{-Fe}$ ,与  $\text{t-ZrO}_2$  存在共格关系,从而使  $\text{t-ZrO}_2$

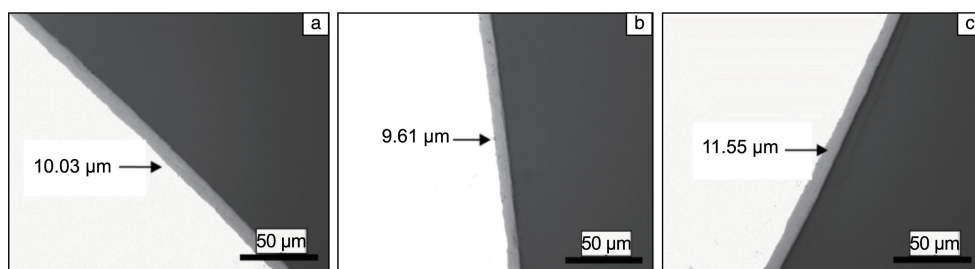


图 3 3 种管材腐蚀 300 d 后氧化膜金相照片:(a)工艺 A,(b)工艺 B,(c)工艺 C

Fig. 3 Metallographs of oxide film on the pipes outer surface after uniform corrosion at  $400^\circ\text{C}$  for 300 days: (a) process A, (b) process B, (c) process C

更加稳定,提高锆合金耐腐蚀性能,这也是 Zr-4 合金中添加 Fe 的重要原因。工艺 A、B 第二相粒子尺寸相当(90 nm 左右),工艺 C 第二相粒子尺寸较小,平均为 73.7 nm。说明在  $Q$  值相同、 $A$  保持在  $10^{-18}$  h 水平的情况下,当  $A$  发生微小的变化时,虽然第二相粒子成分和结构不会发生显著变化,但第二相粒子尺寸随着  $A$  降低而减小。结合表 3 和图 1 可知,工艺 C 耐疳状腐蚀性能最佳,可知第二相粒子尺寸的降低可以提升管材耐疳状腐

表 4 管材第二相颗粒尺寸统计

Table 4 Statistical comparison of the second phase particles size of the pipes

Process	Number	Average size/nm	Fe/Cr
Process A	3747	96.2	1.77
Process B	3433	92.2	1.76
Process C	3591	73.7	1.67

蚀性能。图 2 长期均匀腐蚀增重曲线显示,3 种工艺管材均具有较优异的长期耐均匀腐蚀性能。

### 3.4 $Q$ 值与腐蚀性能关系讨论

管材轧制经历空减径段和减壁段。在减径段,应变平面由切向(压应变方向)和轴向(拉应变方向)构成,结果是基面取平行于拉应变而垂直于压应变方向,即取径向;在减壁过程中,基面取切向<sup>[1]</sup>。即基面取向受到壁厚变化率和直径变化率(它们的比值即  $Q$  值)的影响。研究发现,管材织构与其轧制过程后 3 个道次轧制  $Q$  值相关<sup>[11]</sup>, $Q$  值越大,基极取向为  $c$  轴、平行于管材径向的晶粒数量越多,径向织构因子越大。本文中工艺 A 第 4 道次轧制  $Q$  值为 0.687,即该道次减壁量小于减径量,不利于切向基面形成。工艺优化后,增加变形量的同时,使  $Q$  值提升至 1.0 以上,从而保证了基极  $c$  轴径向取向的晶粒数量。图 5 为 3 种工艺的管材{0002}面极图,工艺 B 和 C 的管材径向织构因子分别为 0.589 和 0.603,

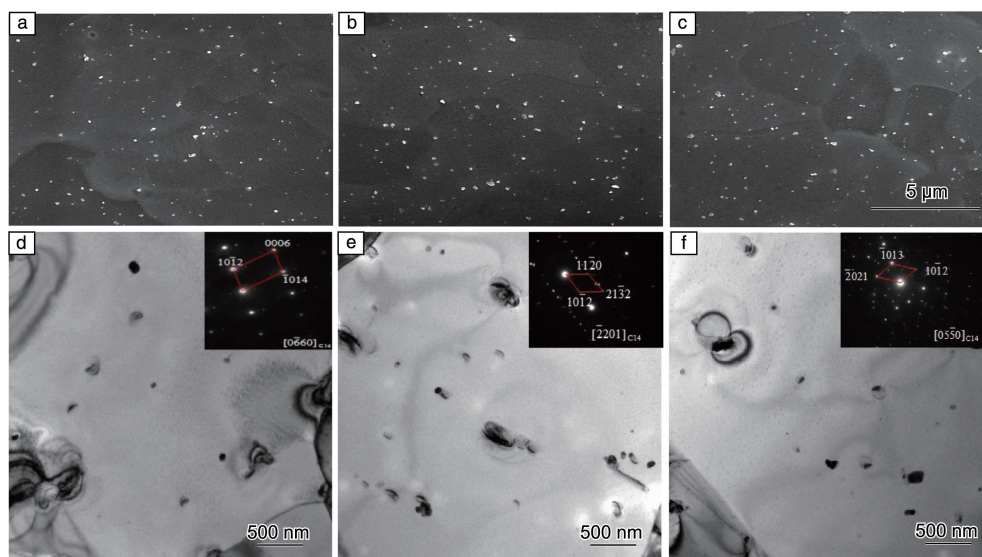


图 4 管材第二相颗粒 SEM 照片及 TEM 照片和选区电子衍射花样:(a, d)工艺 A, (b, e)工艺 B, (c, f)工艺 C

Fig. 4 SEM images and TEM images and SAED patterns of the second phase particles: (a, d) process A, (b, e) process B, (c, f) process C

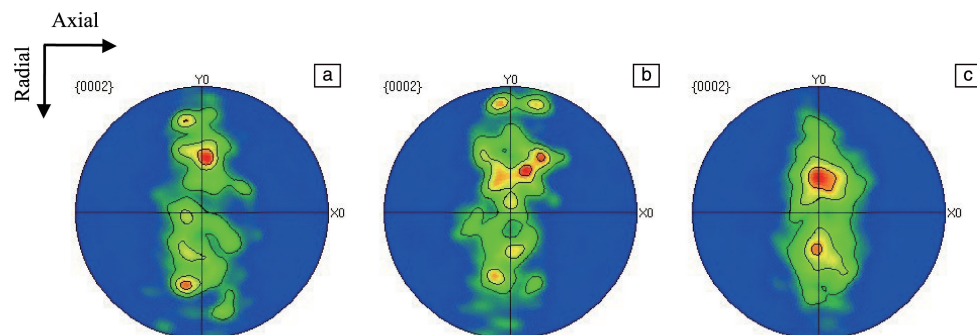


图 5 管材织构极图:(a)工艺 A, (b)工艺 B, (c)工艺 C

Fig. 5 Pole figures of pipes texture: (a) process A, (b) process B, (c) process C



均高于工艺 A 管材径向织构因子(0.532), 即提升  $Q$  值后基极径向取向的晶粒数量占比明显增多。而(0001)面耐腐蚀性能较好, ( $11\bar{2}0$ )和( $10\bar{1}0$ )面耐腐蚀性能较差<sup>[7]</sup>。Zr-4 合金在 500 ℃、10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀时, 腐蚀增重随着样品径向织构因子的增大而减少, 在 400 ℃、10.3 MPa 蒸汽中腐蚀时没有明显的各向异性<sup>[12, 13]</sup>。如图 1 腐蚀增重曲线所示, 工艺 A 管材疖状腐蚀增重随着腐蚀时间的延长快速增长, 且样品外表面疖状斑数量显著多于其他两种工艺, 与前述类似研究的结果一致。但是从图 2 来看, 提升  $Q$  值未能引起长期耐均匀腐蚀性能显著变化。

## 4 结 论

(1) 累积退火参数在  $10^{-18}$  h 水平时, 可通过  $Q$  值优化获得长期耐均匀腐蚀和耐疖状腐蚀性能优良的 Zr-4 合金管材。

(2) 累积退火参数在  $0.96 \times 10^{-18} \sim 1.17 \times 10^{-18}$  h 时, 第二相粒子尺寸在 70~90 nm 的范围内, 第二相颗粒尺寸随着累积退火参数降低而减小, 可在一定程度上改善 Zr-4 合金管材耐疖状腐蚀性能, 长期耐均匀腐蚀性能相差不大。

(3) 轧制中间道次  $Q$  值从 0.687 提升至 1.0 以上时, 管材径向织构因子增大, 耐疖状腐蚀性能显著提升, 长期耐均匀腐蚀性能无明显变化。

## 参考文献 References

- [1] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
LIU J Z. Nuclear Structural Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 张晓晖, 刘辉. 铸造技术[J], 2017, 38(8): 1880-1883.  
ZHANG X H, LIU H. Foundry Technology[J], 2017, 38(8): 1880-1883.
- [3] 王志武, 宋涛. 中南大学学报(自然科学版)[J], 2013, 44(2): 515-519.

- WANG Z W, SONG T. Journal of Central South University (Science and Technology)[J], 2013, 44(2): 515-519.
- [4] 张建, 王国平, 左小涛. 精密成形工程[J], 2011, 3(5): 35-38.  
ZHANG J, WANG G P, ZUO X T. Journal of Netshape Forming Engineering[J], 2011, 3(5): 35-38.
- [5] 左小涛, 王国平, 张建. 金属功能材料[J], 2012, 19(2): 42-46.  
ZUO X T, WANG G P, ZHANG J. Metallic Functional Materials[J], 2012, 19(2): 42-46.
- [6] 朱广伟, 赵乙丞, 赵帆, 等. 工程科学学报[J], 2020, 42(9): 1174-1181.  
ZHU G W, ZHAO Y C, ZHAO F, *et al.* Chinese Journal of Engineering[J], 2020, 42(9): 1174-1181.
- [7] 韩靓, 李周, 王胜玉, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2016, 21(6): 931-938.  
HAN L, LI Z, WANG S Y, *et al.* Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy[J], 2016, 21(6): 931-938.
- [8] 杨忠波, 赵文金. 材料导报[J], 2010, 24(9): 120-125.  
YANG Z B, ZHAO W J. Materials Reports[J], 2010, 24(9): 120-125.
- [9] 虞文海, 杨尚磊, 张冬梅. 稀有金属[J], 2016, 40(1): 26-31.  
TUO W H, YANG S L, ZHANG D M. Chinese Journal of Rare Metals [J], 2016, 40(1): 26-31.
- [10] 王德鹏, 李毅丰, 梁雪, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(2): 753-762.  
WANG D P, LI Y F, LIANG X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2003, 52(2): 753-762.
- [11] COOK C S, SABOL G P, SEKERA K R, *et al.* 9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry [C]. Philadelphia: ASTM Committee, 1991.
- [12] CHARQUET D, TRICOT R, WADIER J F. 8<sup>th</sup> International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry [C]. Philadelphia: ASTM Committee, 1989.
- [13] 孙国成. 铝合金腐蚀各向异性的研究[D]. 上海: 上海大学, 2012.  
SUN G C. Study on Anisotropic Oxidation for Zirconium Alloy [D]. Shanghai: Shanghai University, 2012.

(编辑 惠 琼)