

# 锆-4合金包壳长期均匀腐蚀性能研究

彭德全, 王辉, 胡勇

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

**摘要:** 在模拟压水堆一回路水条件下, 用静态高压釜对锆-4合金进行了8 000 h的均匀腐蚀实验, 并对氧化膜的厚度进行了测量和计算, 对腐蚀增重和均匀腐蚀速率进行了定量评估。结果表明: 锆-4合金包壳内外管在模拟压水堆一回路环境下的氧化增重曲线, 初始阶段符合立方规律, 2 500 h后为线性规律。内管在腐蚀时间0~2 500 h的氧化增重拟合曲线为 $y = 2.47347x^{1/3}$ ; 超过2 500 h后的拟合曲线为 $y = 9.03343 + 0.01322x$ ; 外管在腐蚀时间0~2 500 h的氧化增重拟合曲线为 $y = 2.47347x^{1/3}$ , 超过2 500 h后的拟合曲线为 $y = 9.49849 + 0.01311x$ 。4.5 a内管氧化膜增厚32.4  $\mu\text{m}$ , 相当于金属层减薄厚度为20.8  $\mu\text{m}$ , 远小于锆-4合金内管壁厚的10%。4.5 a外管氧化膜增厚31.5  $\mu\text{m}$ , 相当于金属层减薄厚度为20.2  $\mu\text{m}$ , 远小于锆-4合金外管壁厚的10%。考虑到辐照加速腐蚀效应和实际工况, 经过4.5 a的模拟反应堆一回路高温高压环境运行, 锆-4合金内外包壳管的均匀腐蚀深度均小于包壳名义厚度的10%。

**关键词:** 锆-4合金包壳; 环形燃料元件; 压水堆一回路; 氧化膜厚度; 均匀腐蚀速率

中图分类号: TG146.4+14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)04-023-06

## Research on Long-term General Corrosion Property of Zircaloy-4 Alloy Cladding

Peng Dequan, Wang Hui, Hu Yong

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The general corrosion behavior of zircaloy-4 alloy in simulated pressurized water reactor (PWR) primary loop was studied using still autoclave, the corrosion test lasted for 8 000 hours. The thickness of oxide film was measured and calculated, the mass gain and general corrosion rate were quantitatively evaluated. The results show that the corrosion curves of inside and outside pipes of zircaloy-4 alloy are cubic law at the initial stage, and they are linear after 2 500 h. As for inside pipe, the fitting curve is  $y = 2.47347x^{1/3}$  from 0 h to 2 500 h; when the time is over 2 500 h, the fitting curve is  $y = 9.03343 + 0.01322x$ . As for outside pipe, the fitting curve is  $y = 2.47347x^{1/3}$  from 0 h to 2 500 h; when the time is over 2 500 h, the fitting curve is  $y = 9.49849 + 0.01311x$ . The thickness of inside pipe oxide film is 32.4  $\mu\text{m}$  after 4.5 years, equivalent to 20.8  $\mu\text{m}$  of metal substrate, which is much less than ten percent of inside pipe wall thickness. The thickness of outside pipe oxide film is 31.5  $\mu\text{m}$  after 4.5 years, equivalent to 20.2  $\mu\text{m}$ , which is much less than ten percent outside pipe wall thickness. After 4.5 years corrosion test simulated pressurized water reactor primary loop considering the influence of flow velocity and irradiation, the corrosion depth of inside and outside pipe is much less than ten percent of the wall thickness of zircaloy-4 alloy cladding.

**Key words:** zircaloy-4 alloy cladding; annular fuel element; pressurized water reactor primary loop; thickness of oxide film; general corrosion rate

环形燃料元件(图1a)由内、外锆合金包壳和圆环状的 $\text{UO}_2$ 芯块组成, 冷却剂可同时从内、外两个

流道对燃料元件进行冷却<sup>[1]</sup>。与传统实心棒状燃料元件(图1b)相比, 这种双面冷却环形燃料元件具有两个优势: 一是减少了芯块径向热传导路径的厚度, 显著降低了芯块内最高温度; 二是增加了冷却剂浸润周长, 冷却能力得到显著提高<sup>[2-4]</sup>。麻省理工学

收稿日期: 2020-05-15

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2019ZX06004009)

通信作者: 彭德全(1971—), 男, 博士, 研究员。

院的研究结果表明,采用环形燃料元件可以在保持或增进现有反应堆安全性能的前提下,提升堆芯功率密度 20%~50%,显著提高核电厂的安全性和经济性<sup>[5]</sup>。美国将环形燃料元件作为新一代压水堆燃料及核电厂长寿命燃料元件进行研发,韩国也计划使用环形燃料元件对运行的 OPR-1000 反应堆进行技术改造。此外,国外也有一些将环形燃料元件应用于快堆和沸水堆的研究工作<sup>[6,7]</sup>,这说明环形燃料元

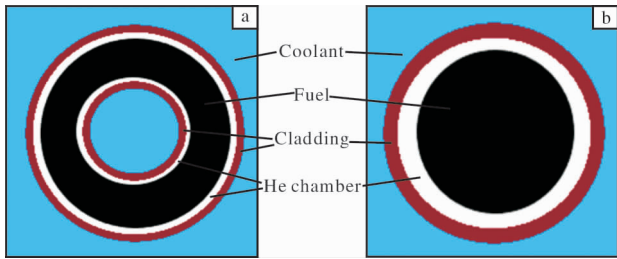


图1 环形燃料元件与实心棒状燃料元件截面示意图

Fig. 1 Cross section diagrams of annular fuel element(a) and solid rod fuel element(b)

件是一种非常有发展前景的新型燃料元件。

目前关于环形燃料元件的研究多集中在环形燃料元件热工水力性能、热工水力性能分析程序开发、几何尺寸优化等方面<sup>[8-10]</sup>。环形燃料元件包壳是核安全的第一道屏障,而关于环形燃料元件包壳在模拟反应堆工况条件下氧化膜增厚情况的研究较少。本研究在模拟压水堆一回路工况条件下,探究环形燃料元件包壳长达 8 000 h 的腐蚀规律,并推算出环形燃料元件包壳服役 4.5 a 后的氧化膜厚度,以判断环形燃料元件包壳是否满足长期服役对氧化膜厚的限值要求。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验所用锆-4 合金包壳管由国内生产,内管壁厚为 0.57 mm,外管壁厚为 0.72 mm。表 1 为锆-4 合金包壳管化学成分。

表 1 锆-4 合金包壳管化学成分(w%)

Table 1 Chemical composition of zircaloy-4 alloy cladding tube

Cd	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Nb	Ta	Ti	V	Al	U	Cl
<0.000 04	<0.001	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.000 1	<0.002
B	Hf	W	Si	Mg	C	N	O	H	Sn	Fe	Cr	Fe + Cr + Ni	Zr
<0.000 05	<0.01	<0.003	<0.002	<0.001	0.006 8	0.002 7	0.116 2	0.002 1	1.60	0.21	0.09	0.30	Bal.

从锆-4 合金包壳内管和外管分别截取长度 25 mm 的样品,在无水乙醇中超声波清洗,干燥后用电子天平(测量精度为 0.01 mg)称重。为了减少实验的偶然误差,采用了较多的平行试样进行腐蚀试验。最初将内管、外管各 28 支平行试样放入高压釜内。腐蚀实验分 100、300、498、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000、3 500、4 000、4 500、5 000、5 500、5 986、6 500、7 000、7 500、8 000 h 等 18 个周期进行,每个周期后称重,并取出 1 支样品进行分析。模拟压水堆一回路水化学环境的腐蚀实验介质为硼锂水溶液,该溶液由 2 200 mg/kg 硼酸 + 3.5 mg/kg 的氢氧化锂混合,用超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)配置而成。

### 1.2 实验装置及运行参数

高温高压水腐蚀装置为 5 L 的静态高压釜,釜体材料为 316 不锈钢。高压釜中加入的硼锂水溶液体积为 2.5 L,在腐蚀过程中每隔 500 h 更换一次。

静态高压釜工作温度为 360 ℃,饱和蒸汽压为 19.6 MPa。压水堆一回路冷却剂中的溶解氧含量过高时,在高温条件下会加速材料腐蚀,因此加入联氨化学除氧,保证氧含量低于 10 μg/kg。

### 1.3 样品分析

锆-4 合金包壳样品经过不同时间高温高压水腐蚀后,分别取样称重。

采用线切割法从高温高压水腐蚀不同时间后的锆-4 合金包壳上切割截面样品,然后用树脂固定,抛磨得到金相样品。采用光学显微镜观察样品侧面并测量氧化膜厚度。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化增重、增厚及增厚速率曲线

图 2 为锆-4 合金内管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重曲线。对该曲线进行两段拟合:腐蚀时间 0~2 500 h 时符合立方规律,拟合曲线为

$y = 2.47347x^{1/3}$ ，拟合系数  $R^2$  为 0.76779；腐蚀时间超过 2500 h 后为线性规律，拟合曲线为  $y = 9.03343 + 0.01322x$ ， $R^2$  为 0.98364。图 2 中实线为实际曲线，虚线为拟合曲线。

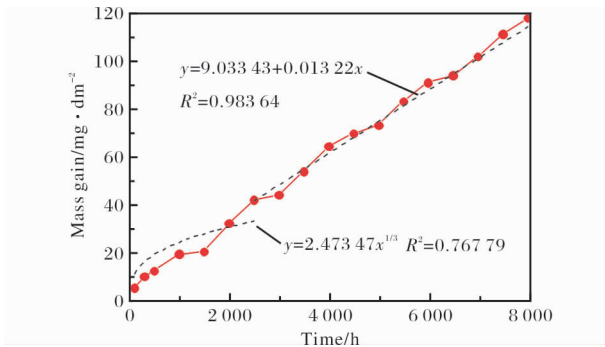


图 2 内管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重曲线  
Fig. 2 Mass gain-time curve of inside pipe in simulated pressurized water reactor primary loop environment

图 3 为锆-4 合金内管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化膜增厚曲线。由图 3 可知，锆-4 合金内管在高温高压一回路工况下腐蚀 8000 h 后，氧化膜的厚度为 7.9  $\mu\text{m}$ 。

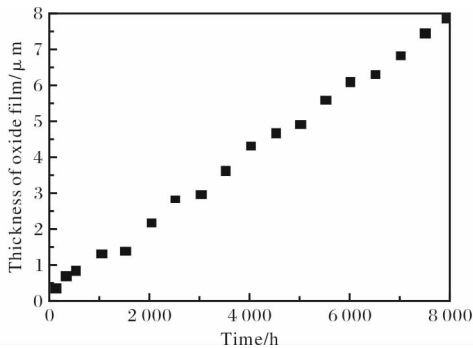


图 3 内管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化膜增厚曲线  
Fig. 3 Thickness gain of oxide film-time curve of inside pipe in simulated pressurized water reactor primary loop environment

图 4 为锆-4 合金包壳内管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重速率曲线。从图 4 可以看出，腐蚀初始阶段氧化增重速率较快，这是由于刚开始锆-4 合金内管表面为新鲜的金属表面，所以氧化增重速率较快。随着腐蚀时间的增加，氧化增重速率急剧下降，并且在 2500 h 后氧化增重速率基本稳定在 0.01529  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 。

锆-4 合金内管经过 8000 h 腐蚀后，氧化增重速率为 0.01498  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ ，相当于氧化增厚约

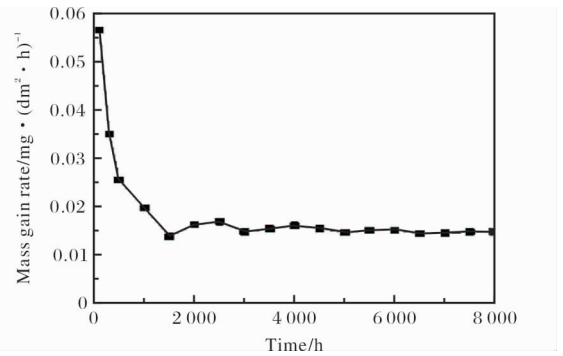


图 4 内管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重速率曲线

Fig. 4 Mass gain rate-time curve of inside pipe in simulated pressurized water reactor primary loop environment

7.2  $\mu\text{m}/\text{a}$ ，4.5 a 氧化膜增厚 32.4  $\mu\text{m}$ 。金属锆氧化成氧化锆时，体积会膨胀，氧化锆层厚度折算为金属锆厚度的系数为 0.641<sup>[11]</sup>。据此，相当于金属层减薄厚度为 32.4  $\mu\text{m} \times 0.641 = 20.8 \mu\text{m}$ ，远小于锆-4 合金内管壁厚的 10% (约 57  $\mu\text{m}$ )。根据文献 [12, 13]，冷却剂的流速在 0 ~ 10 m/s 范围内，其对锆-4 合金的腐蚀没有影响。中子辐照对锆-4 合金的腐蚀有加速作用，加速作用的大小与中子注量率和冷却剂中氧含量有关。运行经验表明，在压水堆环境中，辐照下的腐蚀速率不会超过堆外速率的 2 倍。考虑到实心棒燃料锆-4 合金包壳实际工况为 347  $^{\circ}\text{C}$  左右，氧化增重速度会降低很多，其次锆-4 合金包壳表面的实际服役温度大大低于实心棒燃料包壳，这样导致锆-4 合金包壳的实际氧化增重会大大低于 360  $^{\circ}\text{C}$  实验值。假设辐照加速腐蚀为堆外的 2 倍，则 360  $^{\circ}\text{C}$  苛刻条件下内管壁厚减薄为 41.6  $\mu\text{m}$ ，因此实际工况下锆-4 合金包壳服役 4.5 a 的金属壁厚减薄远小于内管壁厚的 10%。

图 5 为锆-4 合金外管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重曲线。对该曲线进行两段拟合：腐蚀时间 0 ~ 2500 h 符合立方规律，拟合曲线为  $y = 2.47347x^{1/3}$ ， $R^2$  为 0.76779；腐蚀时间超过 2500 h 后为线性规律，拟合曲线为  $y = 9.49849 + 0.01311x$ ， $R^2$  为 0.98364。图 5 中实线为实际曲线，虚线为拟合曲线。

图 6 为锆-4 合金外管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化膜增厚曲线。由图 6 可知，锆-4 合金外管在高温高压一回路工况下腐蚀 8000 h 后，氧化膜的厚度为 7.7  $\mu\text{m}$ 。

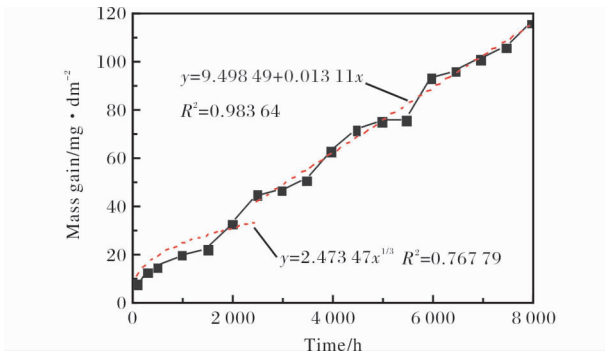


图5 外管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重曲线

Fig. 5 Mass gain-time curve of outside pipe in simulated pressurized water reactor primary loop environment

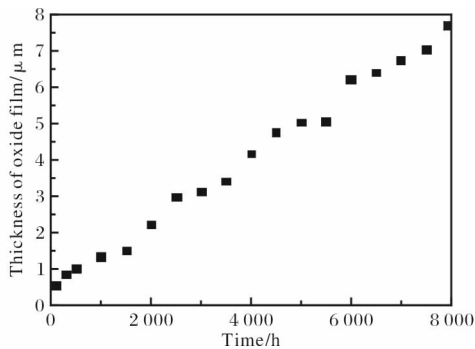


图6 外管在模拟压水堆一回路工况条件下氧膜增厚曲线  
Fig. 6 Thickness gain of oxide film-time curve of outside pipe in simulated pressurized water reactor primary loop environment

图7为锆-4合金包壳外管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重速率曲线。由图7可知,腐蚀初始阶段氧化增重速率较快,这是由于刚开始锆-4合金表面为新鲜的金属表面,所以增重速率较快。随着腐蚀时间的增加,氧化增重速率急剧下降,并且在2500 h后氧化增重速率基本稳定在0.015 18

$\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 。锆-4合金内管和外管在模拟压水堆一回路工况条件下表现出的氧化增重规律一致。

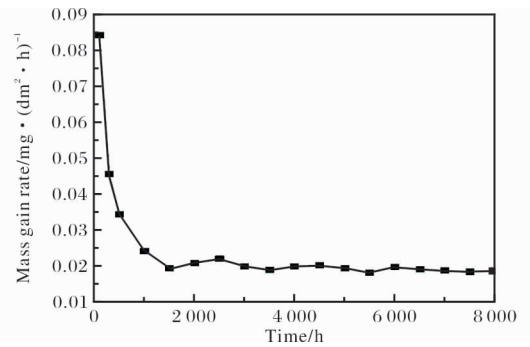


图7 外管在模拟压水堆一回路工况条件下的氧化增重速率曲线

Fig. 7 Mass gain rate-time curve of outside pipe in simulated pressurized water reactor primary loop environment

锆-4合金外管在模拟压水堆一回路工况条件下腐蚀8000 h后,氧化增重速率为 $0.014 57 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ ,相当于合金氧化增厚约 $7.0 \mu\text{m}/\text{a}$ ,4.5 a氧化膜增厚 $31.5 \mu\text{m}$ 。相当于金属层减薄厚度为 $31.5 \mu\text{m} \times 0.641 = 20.2 \mu\text{m}$ 。假设辐照促进燃料元件包壳腐蚀速率为堆外的2倍,则在 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 苛刻条件下外管壁厚减薄为 $40.4 \mu\text{m}$ ,也远小于锆-4合金外管壁厚的10%(约 $72 \mu\text{m}$ )。

## 2.2 氧化膜厚度

采用光学显微镜观察锆-4合金内管与外管均匀腐蚀不同时间后的横截面形貌,分别如图8、图9所示。由于氧化膜与金属基体颜色差异较大,因此不用化学刻蚀也能观察到氧化膜。由图8、图9可知,当腐蚀时间为100 h时,氧化膜很薄,不足 $1 \mu\text{m}$ 。腐蚀时间达到3000 h时,氧化膜明显增厚,外管外侧和内管内侧的氧化膜厚度均达到 $4.0 \mu\text{m}$ ,且腐蚀时间越长,氧化膜越厚。对比外管外侧和内管内侧



图8 锆-4合金内管均匀腐蚀不同时间后横截面的金相照片

Fig. 8 Cross-section morphologies of inside zirconium-4 alloy pipe after general corrosion for different time: (a) 100 h; (b) 3000 h; (c) 5986 h



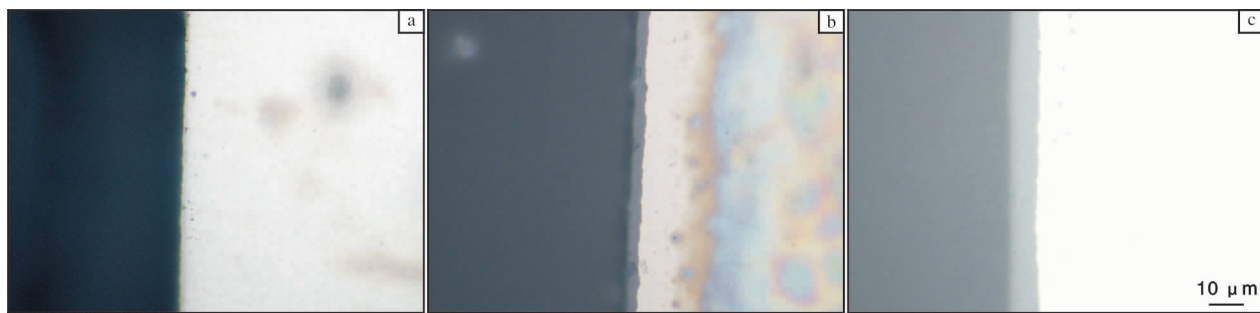


图9 锆-4合金外管均匀腐蚀不同时间后横截面的金相照片

Fig. 9 Cross-section morphologies of outside zirconium-4 alloy pipe after general corrosion for different time: (a)100 h; (b)3 000 h; (c)5 986 h

的氧化膜，可以看出外管外侧氧化膜厚度的一致性要好于内管内侧。这是由于在制备锆-4合金包壳时，外管外侧经过了抛光处理，而内管内侧未进行抛光处理，因而外管外侧的表面粗糙度要远小于内管内侧的表面粗糙度，进而均匀腐蚀后，外管外侧氧化膜厚度的一致性要好于内管内侧。

表2为锆-4合金内外管氧化膜厚度的金相测量

表2 锆-4合金内外管氧化膜厚度金相测量值与氧化增重计算值

Table 2 Oxide film thickness of inside and outside pipes of zircaloy-4 alloy determined by optical microscopy measure and mass gain calculation

Oxide film thickness	Oxide time/h									
	200	300	498	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000	5 000	5 986
Measured thickness of outer pipe/ $\mu\text{m}$	1.2	1.3	1.6	2.0	2.9	3.2	4.0	5.2	6.0	7.0
Measured thickness of inner pipe/ $\mu\text{m}$	1.0	1.2	1.5	1.9	3.0	3.2	4.0	5.1	6.0	7.0
Calculated thickness of outer pipe/ $\mu\text{m}$	—	0.857	1.03	1.35	1.52	2.23	3.13	4.18	5.04	6.21
Calculated thickness of inner pipe/ $\mu\text{m}$	—	0.705	0.852	1.32	1.39	2.19	2.98	4.32	4.92	6.10

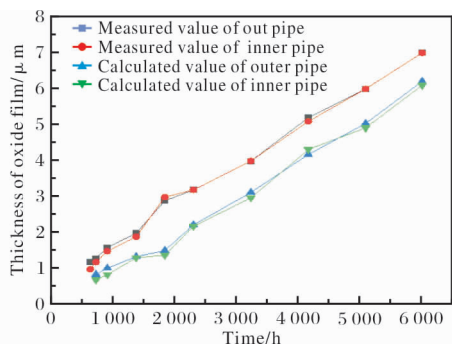


图10 内外管氧化膜厚度随氧化时间的变化曲线

Fig. 10 Variation curves of oxide film thickness of inner and outer pipes with oxidation time

### 3 结论

(1) 锆-4合金包壳在模拟压水堆一回路环境下

值与氧化增重计算值。图10为锆-4合金内外管氧化膜厚度与氧化时间之间的关系曲线。由表2和图10可知，金相测量氧化膜厚度值与氧化增重计算膜厚值很接近，但总体比计算膜厚值稍大。外管金相测量氧化膜厚比氧化增重计算膜厚平均大 $0.85\ \mu\text{m}$ ，内管金相测量氧化膜厚比氧化增重计算膜厚平均大 $0.90\ \mu\text{m}$ 。这是由于测量误差所导致。

的氧化增重曲线初始阶段为立方规律，随后变为线性规律。锆-4合金内管在腐蚀时间 $0\sim 2\ 500\ \text{h}$ 的拟合曲线为 $y = 2.473\ 47x^{1/3}$ ，腐蚀时间超过 $2\ 500\ \text{h}$ 后的拟合曲线为 $y = 9.033\ 43 + 0.013\ 22x$ 。锆-4合金外管在腐蚀时间 $0\sim 2\ 500\ \text{h}$ 的拟合曲线为 $y = 2.473\ 47x^{1/3}$ ，腐蚀时间超过 $2\ 500\ \text{h}$ 后的拟合曲线为 $y = 9.498\ 49 + 0.013\ 11x$ 。锆-4合金内管和外管表现出的氧化增重规律一致。

(2) 经过4.5 a均匀腐蚀后，锆-4合金内管金属层减薄厚度为 $20.8\ \mu\text{m}$ ，远小于锆-4合金内管壁厚的10%；锆-4合金外管金属层减薄厚度为 $20.2\ \mu\text{m}$ ，也远小于外管壁厚的10%。考虑到中子辐照加速腐蚀效应和实际工况，经过4.5 a的模拟反应堆一回路高温高压环境运行，锆-4合金内外包壳管的均

匀腐蚀厚度均小于包壳名义厚度的 10%。

### 参考文献

- [1] 刁均辉, 季松涛, 张应超. 环形燃料热工水力性能分析程序开发及验证[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(6): 1051 - 1056.
- [2] Blinkov V N, Boltenko E A, Elkin I V, et al. Prospects for using annular fuel elements in nuclear power engineering[J]. Thermal Engineering, 2010, 57(3): 213 - 218.
- [3] Feng B. On the use of high performance annular fuel in PWRs[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2008.
- [4] Shin C N, Chun T H, OH D S, et al. Thermal hydraulic performance assessment of dual-cooled annular nuclear fuel for OPR-1000[J]. Nuclear Engineering and Design, 2012, 243: 291 - 300.
- [5] Kazimi M S, Hejzlar P. High performance fuel design for next generation PWRs; MIT-NFC-PR-082[R]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [6] Memmott M, Buongiorno J, Hejzlar P. An evaluation of the annular fuel and bottle shaped fuel concepts for sodium fast reactors[J]. Nuclear Technology, 2011, 173(2): 162 - 175.
- [7] Morra P. Design of annular fuel for high power density BWRs[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [8] 季松涛, 何晓军, 张爱民, 等. 压水堆核电站采用环形燃料元件可行性研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(10): 1232 - 1236.
- [9] 刁均辉, 季松涛, 韩智杰. 压水堆环形燃料结构热工水力分析方法研究[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(8): 1374 - 1379.
- [10] 邓阳斌, 巫英伟, 张伟旭, 等. 双面冷却环形燃料元件的几何尺寸优化[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(7): 1208 - 1214.
- [11] Chung H M, Thomas G R. High-temperature oxidation of zircaloy in hydrogen-steam mixtures[C]//Franklin D, Adamson R. Zirconium in the Nuclear Industry, Sixth International Symposium. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1984: 793 - 809.
- [12] 陈鹤鸣, 马春来, 白新德. 核反应堆材料腐蚀及其防护[M]. 北京: 原子能出版社, 1984: 213.
- [13] 韩延德. 核反应堆水化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2015: 66.

### 行业动态

## 俄罗斯 VSMPO-AVISMA 公司顺利通过 国际医疗器械认证线上审核

据俄罗斯生意新闻网 7 月 17 日报道, VSMPO-AVISMA 公司以线上方式, 通过了德国莱茵 TUV 公司的审核, 其国际医疗器械认证证书(2012 年获得)有效期将继续延长。

VSMPO-AVISMA 公司在世界范围内医用钛材市场占有率达到 40% 以上, 其棒材、薄板、中厚板材等钛产品被用于制造外科用医疗器械。  
何蕾编译自俄罗斯生意新闻网

## 2019 年 7—12 月日本钛产品进出口数据统计

日期	出口量/t			进口量/t		
	未锻轧钛	粉末及废旧料	其他钛制品	未锻轧钛及粉末	废旧料	其他钛制品
2019 年 7 月	3 252	837	701	20	155	315
2019 年 8 月	2 530	441	878	39	98	231
2019 年 9 月	3 464	736	1 260	2	139	238
2019 年 10 月	3 226	610	936	3	119	140
2019 年 11 月	2 159	818	761	14	127	388
2019 年 12 月	3 265	628	965	34	158	235
合计	17 896	4 070	5 501	112	796	1 547