

# Zr-Sn-Nb 系合金包壳管激光打标性能研究

杨 锋, 王旭峰, 张 伟, 张海芹, 刘 跃, 王盈辉, 李宇力

(西安西部新锆科技股份有限公司, 陕西 西安 710299)

**摘 要:** 以  $\phi 9.5$  mm 的 Zr-Sn-Nb 系合金成品管材为研究对象, 使用专用激光打标机开展了不同打标速度、频率和功率的 3 组打标实验, 打标试样在高压釜内进行 400 °C 均匀蒸汽腐蚀试验, 使用超声设备进行超声探伤。结果表明: 当打标功率设置为 9 W, 打标频率设置为 28 kHz, 打标速度设置为 280 mm/s 时, 打标试样腐蚀前后标识清晰且腐蚀增重最小。打标工艺参数对锆合金包壳管表面质量和腐蚀性能具有显著影响, 其中打标功率是控制包壳管标识部位表面质量和耐蚀性能的关键。不同激光打标参数条件下, 激光标识均未引入新的缺陷, 满足核燃料包壳管激光打标部位超声探伤要求。

**关键词:** 锆合金; 包壳管; 激光打标; 腐蚀性能

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)03-039-04

DOI:10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.03.003

## Study on Laser Marking Performance of Zr-Sn-Nb Alloy Cladding Tube

Yang Feng, Wang Xufeng, Zhang Wei, Zhang Haiqin, Liu Yue, Wang Yinghui, Li Yuli

(Xi'an Western Energy Material Technologies Co., Ltd., Xi'an 710299, China)

**Abstract:** The Zr-Sn-Nb alloy production tube with specification of  $\phi 9.5$  mm was taken as the research object, and three groups of experiments were carried out by using a special laser making machine to adjust different marking speeds, frequencies and power. The laser marking samples were tested by using an autoclave for 400 °C uniform corrosion testing in steam, and the samples were tested by ultrasonic equipment for ultrasonic inspection. The results show that when the marking power is set to 9 W, the marking frequency is set to 28 kHz, the marking speed is set to 280 mm/s, the marking sample before and after corrosion is clearly marked and the corrosion mass gain is the lowest. The marking process parameters have significant influence on the surface quality and corrosion resistance performance of zirconium alloy cladding tube, and the marking power is the key to control the surface quality and corrosion resistance performance of cladding tube marking location. Under different laser marking parameters, no new defects are introduced in laser marking, which meets the requirements of ultrasonic flaw detection at the laser marking location of nuclear fuel cladding tube.

**Key words:** zirconium alloy; cladding tube; laser marking; corrosion property

锆合金具有热中子吸收截面 ( $0.18 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ) 低、抗腐蚀性能好、加工性能适中、抗中子辐照性能优异等特点, 已被普遍用作核动力水冷反应堆的燃料包壳管和结构材料<sup>[1-2]</sup>。目前, 世界上运行的 400 余座压水堆和沸水堆核电站均以锆合金作为包壳材料。我国现已开发了 N18(NZ2) 和 N36(NZ8) 锆

合金包壳材料<sup>[3-4]</sup>。为便于反应堆一旦出现破损等情况时, 能够快速定位并准确追溯, 需要对自主化包壳管进行激光打标(激光标识), 这对包壳管的堆内跟踪具有十分重要的意义。然而, 激光打标会对包壳管表面标记区域产生一定的影响。

近年来, 国内学者对打标工艺与填充文字的清晰度、深度进行了研究<sup>[5]</sup>, 但鲜有关于打标工艺对锆合金管材表面质量和耐蚀性能影响的研究。为了满足某型燃料元件包壳材料打标标识的使用要求,

收稿日期: 2023-03-07

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2020ZDLGY12-01)

通信作者: 杨锋(1982—), 男, 工程师。

研究了打标速度、打标频率、打标功率对锆合金包壳管耐蚀性能及无损检测性能的影响,以期获得满足反应堆使用要求的激光打标工艺。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及设备

实验材料为直径 9.5 mm、直线度 $\leq 0.5$  mm/m 的抛光态 Zr-Sn-Nb 系合金包壳管,打标设备为包壳管专用 JYL5000 型激光打标机。为确保实验结果稳定可靠,实验选取的包壳管均符合超声检测和表面质量要求。成品管材按照不同激光打标参数标识后逐支进行超声探伤,分别研究激光打标速度、打标频率以及打标功率对锆合金包壳管耐蚀性能和无损检测性能的影响。

### 1.2 打标方法

#### 1.2.1 打标速度

设置 120、160、200、240、280 mm/s 5 种不同打标速度,对采用相同工艺制备的锆合金成品管材进行激光打标(条形码+数字码)。打标频率设置为 28 kHz,打标功率设置为 9 W。

#### 1.2.2 打标频率

设置 23、25、27、29、31 kHz 5 种不同打标频率,对采用相同工艺制备的锆合金成品管材进行激光打标。打标速度设置为 240 mm/s,打标功率设置为 9 W。

#### 1.2.3 打标功率

设置 7、9、11、13、15 W 5 种不同打标功率,对采用相同工艺制备的锆合金成品管材进行激光打标。打标速度设置为 240 mm/s,打标频率设置为 28 kHz。

以上各组样品打标完成后,使用激光打标设备自带读码器进行条形码读码,条形码可读后按照 ASTM G2/G2M—2011 规定对成品管材进行耐蚀性能测试。腐蚀试验在高压釜内进行,腐蚀试样长度 $\geq 75$  mm,温度为 400 °C,压力为 10.3 MPa,腐蚀介质为水蒸气,腐蚀时间为 3 d。每组打标参数取 3 个试样,腐蚀增重结果取平均值。使用包壳管专用超声设备进行超声波探伤。

## 2 结果与讨论

### 2.1 打标速度对耐蚀性能的影响

打标速度是指激光光束在单位时间移动的距离,

其作为锆合金管材激光打标中的一个重要参数,直接影响打标管材的表面质量,从而影响管材的耐蚀性能。图 1 为不同打标速度下锆合金管材的腐蚀增重。从图 1 可以看出,当打标频率和打标功率不变时,随着打标速度的增大,腐蚀增重逐渐减小。打标频率和打标功率分别设置为 28 kHz、9 W,打标速度设置为 120 mm/s 时,腐蚀增重为 18.92 mg/dm<sup>2</sup>;当打标速度逐渐增大至 280 mm/s,腐蚀增重降至 16.77 mg/dm<sup>2</sup>。在锆合金包壳管批量生产中,成品管材需逐支进行激光标识,同时对激光标识部位进行耐蚀性能检测。由于经相同参数打标后腐蚀增重存在一定程度的波动,为保证管材腐蚀增重满足技术要求,锆合金包壳管的腐蚀增重应控制在 20 mg/dm<sup>2</sup> 以内,小于技术要求的腐蚀增重( $\leq 22$  mg/dm<sup>2</sup>)。在满足激光读码器可读的前提下,优先选取腐蚀增重较小的打标工艺参数,以确保包壳管带标部位具有优异的耐蚀性能。

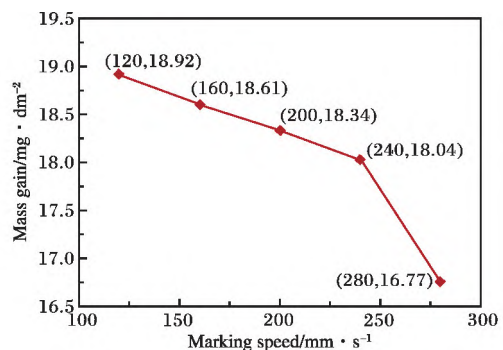


图 1 打标速度对锆合金管材腐蚀增重的影响

Fig. 1 Effect of marking speed on corrosion mass gain of zirconium alloy tube

图 2 为经不同速度打标及腐蚀后管材试样的照片。由图 2a 可以看出,随着打标速度的增大,激光标识颜色变浅,120~280 mm/s 打标速度下数字码均清晰可读,满足人工识别要求。打标过程中,激光光束作为局部热源诱导锆金属发生氧化反应,使其表面生成一层透明或半透明的氧化层<sup>[5]</sup>。打标速度越小,激光光束停留时间越长,从而导致氧化层的厚度越厚,标识越明显;打标速度越大时,激光光束停留时间越短,激光标识越浅。从图 2b 可以看出,随着打标速度的增大,激光标识经腐蚀后颜色越浅,这是由于锆合金的耐蚀性能与氧化膜厚度密切相关<sup>[6]</sup>。打标产生的氧化层具有明显的触感,且打标速度越小触感越明显,而触感越明显说明管材

表面越粗糙。粗糙表面会使腐蚀加速,导致管材外表面出现白色的氧化膜斑<sup>[7]</sup>。打标速度越大,管材表面氧化层越薄,越不容易出现白色氧化膜斑,因此腐蚀增重越小。用户给出的技术标准要求锆合金包壳管均匀腐蚀3 d后无白色腐蚀产物,故确定打标参数时还应考虑其对包壳管表面耐蚀性能的影响。当打标速度设置为120 mm/s时,腐蚀试样表面出现明显的白色腐蚀产物,严重不满足技术标准要求;当打标速度在160~280 mm/s之间时,试样表面均未出现白色腐蚀产物,数字码清晰可见,满足人工识别要求。当打标功率设置为9 W,打标频率设置为28 kHz,打标速度设置为280 mm/s时,打标试样腐蚀前后标识清晰且腐蚀增重最小。

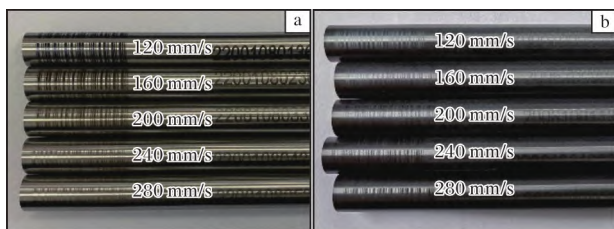


图2 打标速度实验试样照片

Fig. 2 Photos of marking samples for marking speed experiment:  
(a) making samples; (b) corrosion samples

## 2.2 打标频率对耐蚀性能的影响

图3为不同打标频率下锆合金管材的腐蚀增重。从图3可以看出,打标速度和打标功率不变时,随着打标频率的增大,腐蚀增重逐渐增大。打标速度和打标功率分别设置为240 mm/s、9 W,当打标频率为23 kHz时,腐蚀增重为17.25 mg/dm<sup>2</sup>;当打标频率逐渐增大至31 kHz时,腐蚀增重增大至18.79 mg/dm<sup>2</sup>。

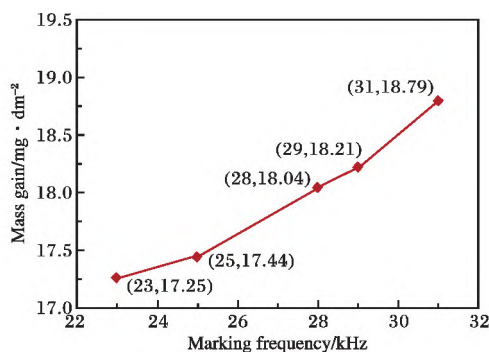


图3 打标频率对锆合金管材腐蚀增重的影响

Fig. 3 Effect of marking frequency on corrosion mass gain of zirconium alloy tube

图4为经不同频率打标及腐蚀后管材试样的照片。由图4a可以看出,随着打标频率的增大,激光标识颜色变深,23~31 kHz打标频率下数字码均清晰可读,满足人工识别要求。打标过程中,打标频率越大,材料单位面积上激光光束越密集,管材表面吸收的激光能量越多,因而锆合金表面的氧化程度越高,标识越清晰。从图4b可以看出,随着打标频率的增大,激光标识腐蚀后颜色变得越深。当打标频率设置为23 kHz时,腐蚀试样表面的激光标识非常浅,数字码不易人工识别;当打标频率在25~31 kHz之间时,试样表面的数字码清晰可读,且未出现白色腐蚀产物,满足技术标准要求。

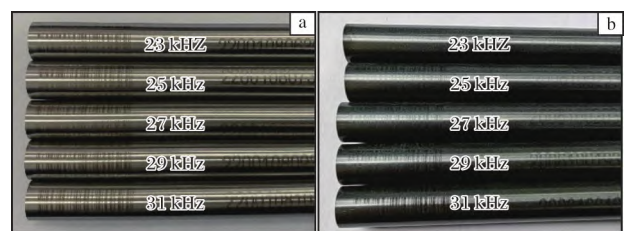


图4 打标频率实验试样照片

Fig. 4 Photos of marking samples for marking frequency experiment:  
(a) making samples; (b) corrosion samples

## 2.3 打标功率对耐蚀性能的影响

图5为不同打标功率下锆合金管材的腐蚀增重。从图5可以看出,打标速度和打标频率不变时,随着打标功率的增大,腐蚀增重逐渐增大。打标速度、打标频率分别设置为240 mm/s、28 kHz,当打标功率为7 W时,腐蚀增重为17.18 mg/dm<sup>2</sup>;当打标功率逐渐增大至15 W,腐蚀增重增大至20.31 mg/dm<sup>2</sup>。由腐蚀增重数据可以看出,打标功率会显著影响试样的腐蚀增重。

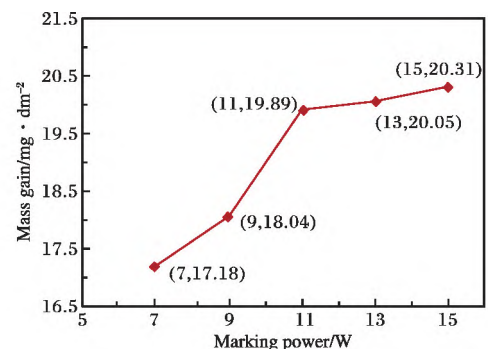


图5 打标功率对锆合金管材腐蚀增重的影响

Fig. 5 Effect of marking power on corrosion mass gain of zirconium alloy tube



图6为经不同功率打标及腐蚀后管材试样的照片。由图6a可以看出,随着打标功率的增大,激光标识颜色变深,7~15 W打标功率下数字码均清晰可读,满足人工识别要求。打标功率会影响打标深度,从而影响管材打标区域标识的深浅程度。打标过程中,打标功率越大,管材表面吸收的激光能量越多,氧化程度越高,标识区域的颜色就越深。

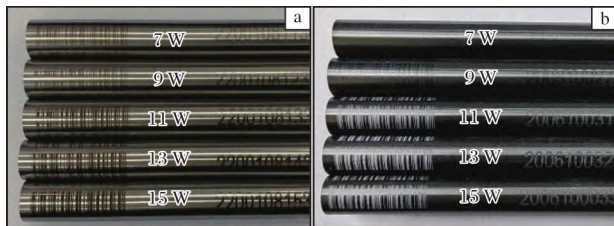


图6 打标功率实验试样照片

Fig. 6 Photos of marking samples for marking power experiment:

(a) making samples; (b) corrosion samples

从图6b可以看出,打标功率越大,打标试样经过3 d腐蚀后表面颜色越深,直至出现白色腐蚀产物。当打标功率为7 W时,数字码不易人工识别;打标功率增大至9 W时,腐蚀表面满足技术要求;当打标功率从11 W增大至15 W时,试样表面均出现非常明显的白色腐蚀产物,严重不满足技术标准要求。由腐蚀试样表面质量可以看出,打标功率的变化会显著影响试样表面质量。因此,为了满足包壳管的技术标准要求,在批量化生产过程中对打标功率的控制尤为重要。

#### 2.4 打标工艺参数对管材无损检测的影响

锆合金包壳管的加工过程中,可能会引入裂纹、划伤、分层、夹杂、压坑等缺陷,其中裂纹等线性缺陷的危害最大,必须进行超声探伤检测<sup>[8]</sup>。激光打标属于包壳管的最终表面加工(局部氧化),很可能会引入新的缺陷,因此有必要对打标管材进行超声探伤检测。

图7为锆合金管材打标部位的超声探伤结果。从图7可以看出,L1通道(纵伤通道1)最大纵伤为8.7% FSH(满屏高),L2通道(纵伤通道2)最大纵伤为12.6% FSH,T1通道(横伤通道1)最大横伤为10.9% FSH,T2通道(横伤通道2)最大横伤为11.5% FSH,远低于30% FSH合格线。不同激光打标参数条件下的超声探伤图谱均无明显异常,说明激光打标实验未引入新的缺陷,完全满足锆合金包壳管激光打标部位的超声探伤要求。

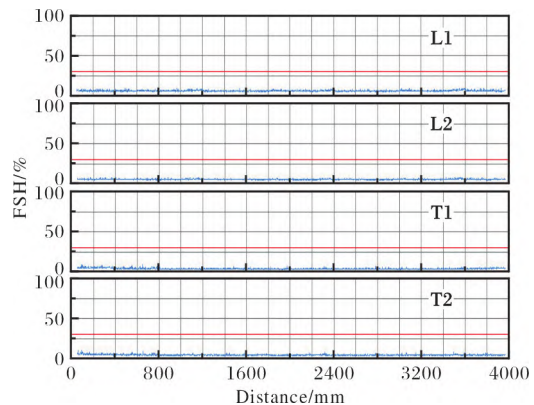


图7 锆合金管材打标部位的超声探伤结果

Fig. 7 Ultrasonic testing results of zirconium alloy tube marking location

### 3 结论

(1) 当打标功率设置为9 W,打标频率设置为28 kHz,打标速度设置为280 mm/s时,打标试样腐蚀前后标识清晰且腐蚀增重最小。

(2) 打标工艺参数对锆合金包壳管表面质量和腐蚀性能具有显著影响,其中打标功率是控制包壳管标识部位表面质量和耐蚀性能的关键。

(3) 不同激光打标参数条件下,激光标识均未引入新的缺陷,满足锆合金包壳管激光打标部位的超声探伤要求。

#### 参考文献 References

- [1] 张向宇,白新德. 锆合金表面改性研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6): 841-844.
- [2] 王德鹏,李毅丰,梁雪,等. 压水堆燃料包壳锆合金中第二相的腐蚀行为研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(2): 753-762.
- [3] 赵文金,周邦新,苗志,等. 我国高性能锆合金的发展[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(S1): 2-9.
- [4] 苗一非,焦拥军,张坤,等. N36 锆合金包壳辐照生长经验模型研究[J]. 原子能科学技术, 2019, 53(2): 277-281.
- [5] 刘忠民,张庆茂,郭亮,等. 激光工艺参数对打标彩色效果的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0403011.
- [6] 陈鑫,李中奎,周军,等. 热处理制度对锆合金耐腐蚀性能的影响概述[J]. 热加工工艺, 2015, 44(4): 5-11.
- [7] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] 夏建文,韩承. 核燃料锆合金包壳管的超声波探伤[J]. 核动力工程, 2016, 37(3): 33-37.