

钨夹杂对 Zr-Nb 合金堵孔焊焊缝腐蚀影响研究

杨明馨, 胡 勇, 郑凯鸣, 王 辉, 曹林园

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 焊缝作为锆合金包壳上的薄弱区域, 更易发生腐蚀, 导致包壳破损。为保障反应堆长寿期安全稳定运行, 需探寻焊缝腐蚀性能的影响因素, 从而提高包壳焊缝的耐蚀性能。在高温高压釜中对 Zr-Nb 合金包壳端塞堵孔焊缝进行了水侧腐蚀实验, 研究了钨夹杂对焊缝腐蚀行为的影响。结果表明: 钨元素在焊缝组织基体中以 W_2Zr 形式存在, 会影响氧化膜的致密性, 从而加快焊缝腐蚀进程; 腐蚀后钨元素在样品表面广泛分布, 且富集于腐蚀坑处, 在氧化膜破损处可以观察到球状颗粒, 推测成分为 $CaWO_4$; 钨含量对样品腐蚀速率有较大影响, 表现为钨含量越高, 腐蚀速率越快。

关键词: Zr-Nb 合金; 包壳; 焊缝; 钨夹杂; 腐蚀

中图分类号: TG457.19; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)05-035-05

Study on Effect of Tungsten Inclusions on Corrosion of Zr-Nb Alloy Plug Welds

Yang Mingxin, Hu Yong, Zheng Kaiming, Wang Hui, Cao Linyuan

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

Abstract: As an unstable factor on the zirconium alloy cladding, the weld is more prone to corrosion, resulting in damage to the cladding. In order to ensure the safe and stable operation of the reactor for a long life, it is necessary to explore the influencing factors of weld corrosion, so as to improve the corrosion resistance of the cladding weld. In the experiment, the water side corrosion experiment of Zr-Nb alloy cladding end plug welded joint was carried out in high temperature and high pressure kettle to study the effect of tungsten inclusion on the corrosion behavior of weld. The results show that the tungsten element exists in the form of W_2Zr in the weld matrix and W_2Zr affects the compactness of the oxide film during the corrosion process, thereby accelerating the corrosion process of the weld; after corrosion, tungsten is widely distributed on the surface of the sample, and is enriched in the corrosion pit, spherical particles are observed at the damage of the oxide film and we can speculate that the composition is $CaWO_4$; the tungsten content has a great influence on the corrosion rate of the sample, the higher the tungsten content, the faster the corrosion rate.

Keywords: Zr-Nb alloy; cladding; weld; tungsten inclusion; corrosion

锆合金不仅具有优异的耐腐蚀性能, 而且有非常低的热中子吸收截面, 故在核反应堆中作为包壳材料得到了广泛的应用^[1-4]。包壳在堆内服役过程中, 腐蚀、蠕变、辐照损伤以及氢脆等都会对其寿命造成影响^[5-7]。焊缝作为锆合金包壳上的薄弱区域, 更易发生腐蚀, 导致包壳破损, 因此包壳焊接质量的优劣直接影响到燃料元件的使用寿命与反应堆的安全运行。锆在焊接过程中易与氮、氢、氧以及其他金属和非金属

元素发生反应, 形成脆性化合物, 导致焊接接头处强度提高, 塑性和韧性下降, 高温下的抗腐蚀性降低^[8-11]。钨极氩弧焊 (TIG) 是一种常见的焊接方式, 在对锆合金端塞进行堵孔焊接的过程中, 钨极中的钨可能会熔化、蒸发^[12-18], 从而在端塞焊缝中形成钨夹杂。

反应堆运行过程中, 包壳破损的主要原因包括焊缝腐蚀和异物磨蚀^[19-20]。虽然在包壳出厂时均对其堵孔焊缝的钨含量进行了荧光检测, 但在国产燃料元件热室检验中依然多次发现堵孔焊缝位置出现包壳失

收稿日期: 2023-08-04

通信作者: 杨明馨 (1992—), 女, 助理研究员。

效现象。因此,有待对钨含量控制标准的合理性及钨夹杂是否会对堵孔焊焊缝腐蚀产生影响进行系统研究。

Zr-Nb 合金 (Zr-1.0Nb-0.12O) 包壳端塞焊接接头因使用钨极氩弧焊方式进行焊接,焊缝位置存在不同程度的钨夹杂。为保障反应堆长寿期安全稳定运行,需探寻焊缝腐蚀性能的影响因素,从而提高包壳焊缝的耐蚀性能。本研究模拟压水堆一回路运行工况,对 Zr-Nb 合金焊接接头样品进行高温高压腐蚀实验,针对焊缝位置的腐蚀行为开展研究,探究钨含量对包壳焊缝腐蚀行为的影响,以期为提高 Zr-Nb 合金包壳的堆内腐蚀性能提供实验依据。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为 Zr-Nb 合金包壳端塞焊接接头样品,焊接方式为 TIG 焊。采用荧光检测法测量不同样品焊缝位置的钨夹杂含量,结果如表 1 所示。其中,7#样品为钨夹杂含量极低的合格样品。

表 1 堵孔焊接头样品钨含量 (w%)

Table 1 Tungsten content of plug welding joints

No.	Content	No.	Content
1#	0.46	5#	9.49
2#	2.40	6#	13.41
3#	5.51	7#	<<0.1
4#	8.10		

腐蚀试验采用高压釜模拟压水堆一回路高温高压水环境,试验条件为 360 °C/18.6 MPa,腐蚀介质为含有硼酸和氢氧化锂的去离子水溶液,其中硼浓度为 650 mg/kg,锂浓度为 3.5 mg/kg, pH=7.4。图 1 为不

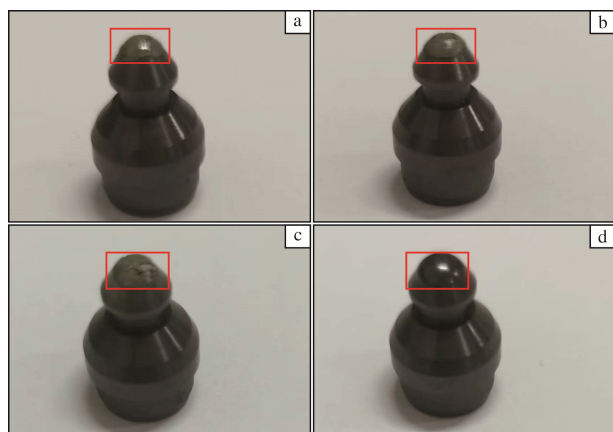


图 1 不同钨含量样品的宏观形貌

Fig.1 Macrographs of samples with different tungsten contents: (a) 1# sample; (b) 3# sample; (c) 6# sample; (d) 7# sample

同钨含量样品的宏观形貌,其中红色方框标注位置为焊缝取样位置。

1.2 分析方法

Zr-Nb 合金包壳端样品在高温高压釜内分别腐蚀 42、73、120 d 后取出。采用拉曼光谱仪 (RS) 分析样品物相,采用扫描电子显微镜 (SEM) 和体视显微镜 (SM) 观察样品表面形貌,采用电子背散射衍射分析仪 (EBSD) 分析样品剖面析出物的物相,采用 X 射线能谱仪 (EDS) 分析样品表面元素分布,采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品表面元素的化学价态。

2 结果与讨论

2.1 堵孔焊接头样品表面形貌

经过 120 d 的腐蚀试验,不同钨含量样品在体视显微镜下的表面形貌如图 2 所示。在体视显微镜下,钨含量为 0.46% 的 1#样品表面出现细小裂纹及孔洞(图 2a);钨含量较高的 3#、6#样品表面出现明显的孔洞,氧化膜大面积剥落(图 2b、2c),且钨含量越高,样品表面因腐蚀产生的孔洞越多。钨含量极低的 7#样品经过 120 d 腐蚀后,表面形貌无明显变化(图 2d)。

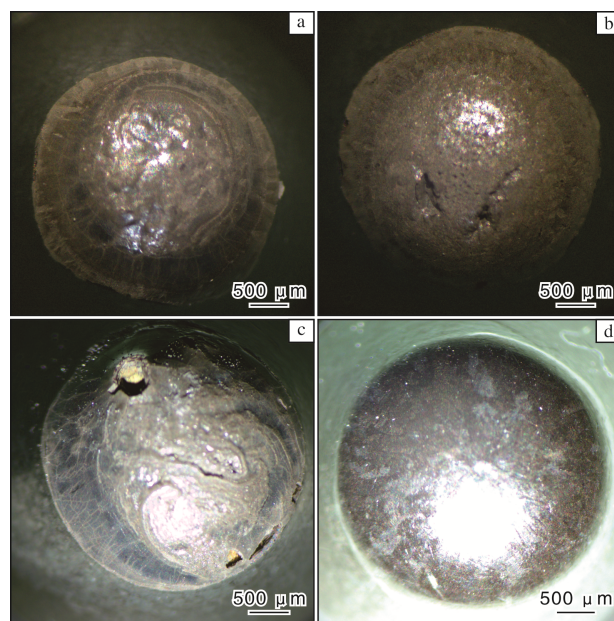


图 2 不同钨含量样品腐蚀 120 d 后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of samples with different tungsten contents after 120 days of corrosion: (a) 1# sample; (b) 3# sample; (c) 6# sample; (d) 7# sample

图 3 为不同钨含量样品在高温高压水环境下分别腐蚀 42、73、120 d 后的 SEM 照片。从图 3 可以明显看出,在高温高压水环境下钨含量极低的合格样品表面基本没有发生腐蚀(图 3j~l),而钨含量超标样品表

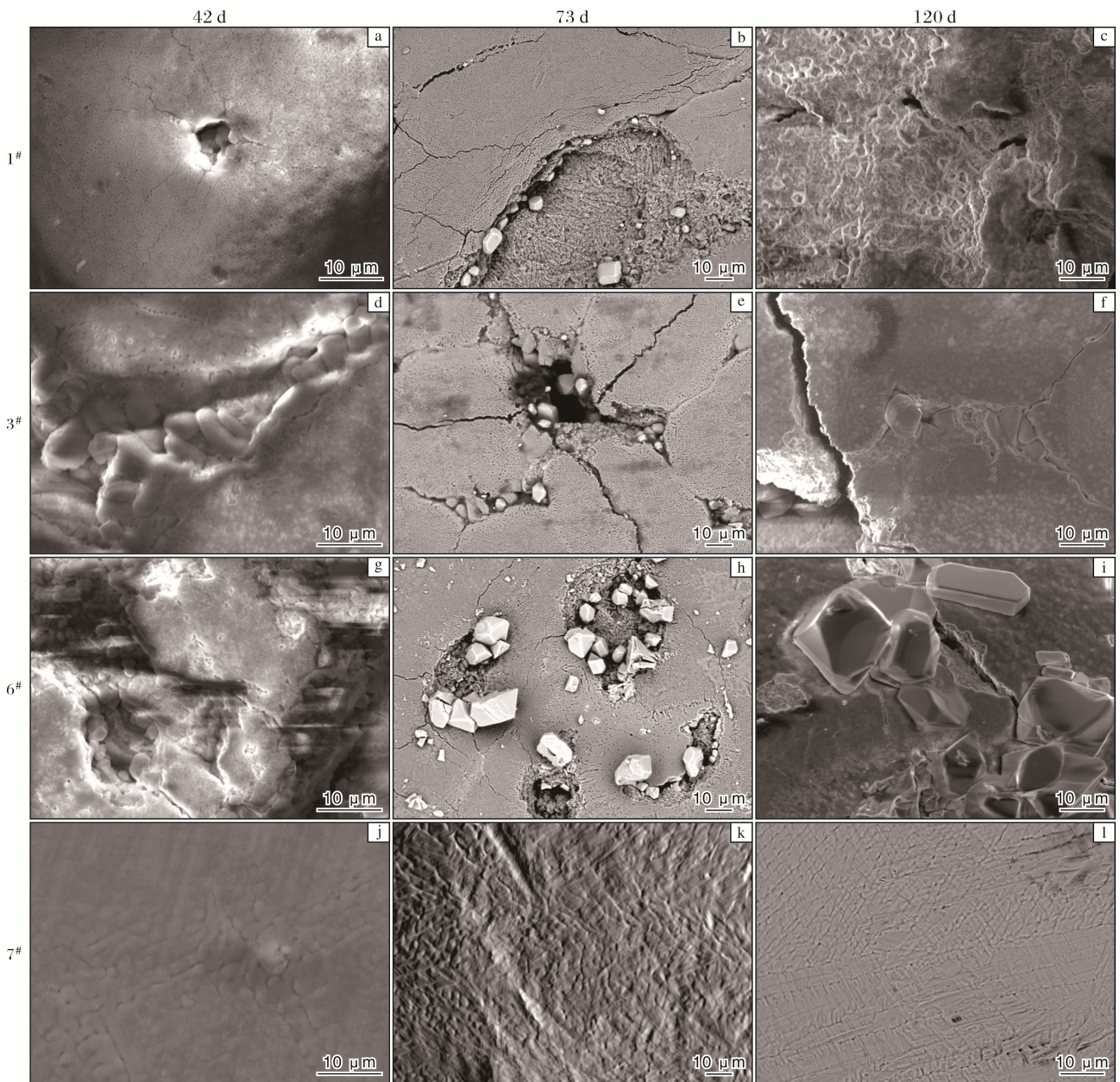


图3 不同钨含量样品分别腐蚀 42、73、120 d 后表面的 SEM 照片

Fig.3 SEM morphologies of samples surface after corrosion with different days: (a) 1# sample, 42 d; (b) 1# sample, 73 d; (c) 1# sample, 120 d; (d) 3# sample, 42 d; (e) 3# sample, 73 d; (f) 3# sample, 120 d; (g) 6# sample, 42 d; (h) 6# sample, 73 d; (i) 6# sample, 120 d; (j) 7# sample, 42 d; (k) 7# sample, 73 d; (l) 7# sample, 120 d

面均发生了腐蚀（图 3a~i），且腐蚀程度随着钨含量的增大而增加。此外，在样品的部分腐蚀坑处还发现存在多面体颗粒（图 3h、3i）。同时观察到含钨样品表面腐蚀后出现大量直径数十纳米的孔洞，并且有裂纹沿孔洞扩展（图 3e）。

钨含量极低的合格样品经过腐蚀后，氧化膜表面平整光洁，无明显腐蚀坑、裂纹等；而钨含量较高的样品腐蚀后表面腐蚀现象明显，且随着腐蚀时间的延长，样品表面出现大量腐蚀坑、裂纹等，部分位置氧

化膜大面积剥落，腐蚀 120 d 后，样品表面氧化膜裂纹和剥落严重。以上结果表明，钨夹杂会严重影响钼合金焊缝腐蚀性能。

2.2 堵孔焊接头样品表面和剖面元素分布及物相

不同钨含量堵孔焊接头样品腐蚀 42 d 后，其表面钨元素的 XPS 特征峰如图 4 所示。从图 4 可以看出，各样品表面钨的特征峰位置基本一致，大致位于 35.4 eV 及 37.4 eV 处，对应钨酸盐的 4f_{5/2} 及 4f_{7/2} 谱线，说明样品表面的钨元素是以钨酸盐形式存在的。

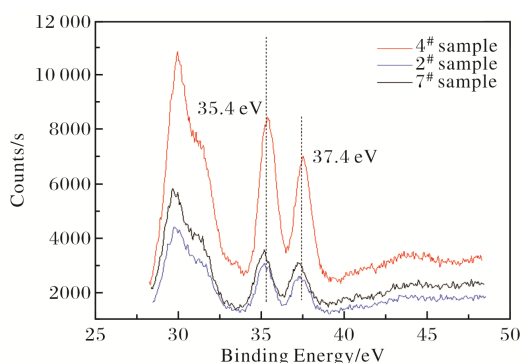


图4 不同钨含量样品腐蚀 42 d 后表面钨元素 XPS 特征峰
Fig.4 XPS characteristic peaks of tungsten on surface of samples with different tungsten contents after 42 days of corrosion

钨含量为 2.40% 的 2[#] 样品腐蚀 42 d 后, 其表面腐蚀形貌如图 5 所示。对图 5 中钨元素富集处进行 EDS 分析, 结果见表 2。根据 EDS 分析结果, 并对照标准 CaWO_4 晶体的外观形貌, 判断样品表面的多面体颗粒应为 CaWO_4 。其中, 钙元素可能来源于高压釜釜壁上的杂质。这说明钨元素可能与环境中其他杂质作用, 对腐蚀过程产生影响。

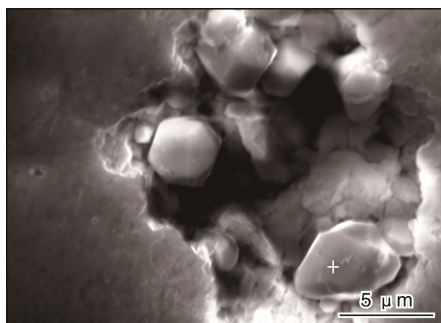


图 5 2[#] 样品腐蚀 42 d 后的表面形貌
Fig.5 Surface morphology of 2[#] sample after 42 days of corrosion

表 2 2[#] 样品表面钨元素富集处 EDS 分析结果
Table 2 EDS analysis results of tungsten enrichment on the surface of 2[#] sample

Element	w/%	x/%	Error/%
O	23.27	66.19	15.10
W	60.03	14.86	5.10
Ca	16.69	18.95	1.69

将腐蚀 42 d 后的钨含量为 9.49% 的 5[#] 样品沿纵向剖开, 纵剖面经机械磨抛及氩离子抛光后, 可观察到白色的析出物, 如图 6a 所示。使用 EBSD 对析出物进

行分析, 得到菊池花样, 标定结果如图 6b 所示。根据菊池花样标定结果, 可以确认析出相为 W_2Zr 。 W_2Zr 析出物的存在会使焊缝在腐蚀过程中无法形成致密的氧化膜, 从而导致钨夹杂样品焊缝处腐蚀进程加快, 影响焊缝处的腐蚀行为。

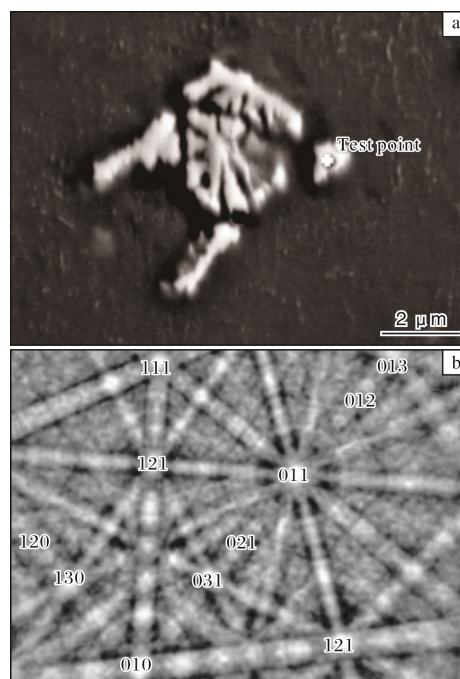


图 6 5[#] 样品腐蚀 42 d 后纵剖面析出物的形貌及菊池花样
Fig.6 Morphology (a) and Kikuchi patterns (b) of precipitates in longitudinal section of 5[#] sample after 42 days of corrosion

3 结 论

(1) Zr-Nb 合金包壳端塞堵孔焊焊缝处存在钨元素, 经过高温高压腐蚀后, 表面氧化膜出现大量细小孔洞, 裂纹沿孔洞扩展, 氧化膜存在不同程度的脱落。钨元素在焊缝基体中以 W_2Zr 形式存在。 W_2Zr 会影响腐蚀过程中氧化膜的致密性, 从而加快焊缝腐蚀进程。

(2) 钨元素在腐蚀后的堵孔焊接头样品表面广泛分布, 且在腐蚀坑处富集。在氧化膜破损处观察到球状颗粒, 推测成分为 CaWO_4 。

(3) 钨含量对堵孔焊接头样品腐蚀速率有较大影响, 钨含量越高, 腐蚀速率越快。

参考文献 References

- [1] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京: 原子能出版社, 2006.
- [2] 郑勇, 魏连峰, 王晶, 等. SPD 技术对铝及铝合金力学行为影响研究现状[J]. 钛工业进展, 2021, 38(1): 45-48.
- [3] 梁新宇, 王立平, 何敏. 核级 Zr-1Nb 铸锭中 Nb 元素均匀性控制[J]. 钛工业进展, 2010, 27(2): 41-43.

- [4] Qi B Y, Liu C Z, Yang Q H, et al. Stress corrosion cracking behavior of commercial Zr702 in boiling nitric acid solutions for spent nuclear fuel reprocessing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(12): 4483-4487.
- [5] Cox B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 336(2/3): 331-368.
- [6] Hong H S, Moon J S, Kim S J. et al. Investigation on the oxidation characteristics of copper-added modified Zircaloy-4 alloys in pressurized water at 360 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 297(2): 113-119.
- [7] Zhang J L, Hu Y, Huang J, et al. The corrosion resistance of Zr-0.7Sn-1Nb-0.2Fe-xCu-xGe alloys in 360 °C lithiated water[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 132-138.
- [8] 左小涛, 王国平, 张建, 等. 锆合金的腐蚀性能研究[J]. 金属功能材料, 2012, 19(2): 42-46.
- [9] 王言眸, 张聪惠, 朱文光, 等. 锆合金疖状腐蚀研究进展[J]. 钛工业进展, 2022, 39(2): 42-48.
- [10] Huang J, Yao M Y, Gao C Y, et al. The influence of second phase particles on the crack formation in oxide films formed on zirconium alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 172-177.
- [11] Xue X Y, Bai X D, Liu J Z, et al. Influence of welding and subsequent vacuum annealing on corrosion resistance of Zr-1Nb alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(1): 64-68.
- [12] 顾曾迪. 有色金属焊接[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995.
- [13] 于腾, 刘宁, 李凤艳, 等. 含钨高温合金钨夹杂成因的研究[J]. 金属功能材料, 2014, 21(6): 48-51.
- [14] 张文洪, 虞文海, 杨尚磊, 等. 化工设备用锆合金焊缝组织与性能研究[J]. 现代焊接, 2016(12): 28-30.
- [15] 郭景锋, 王亦东, 陈正领. 钨粉还原炉 Cr30Ni20 合金高温炉管焊缝失效研究[J]. 材料导报, 2022, 36(S2): 394-397.
- [16] 蒋帆. 新型锆合金管棒材焊接性能研究[J]. 焊接技术, 2019, 48(11): 40-43.
- [17] 李宁, 张敏, 牛靖, 等. Zr-702 锆板 TIG 焊接接头硫酸环境耐蚀性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(12): 4618-4623.
- [18] 王宏权, 负鹏飞, 刘华, 等. 真空自耗电弧炉熔炼钛合金铸锭钨夹杂来源分析及对策[J]. 特钢技术, 2017, 23(1): 43-47.
- [19] 凌堃, 王正东. TIG 焊对工业纯锆 R60702 接头腐蚀性能的影响[J]. 核动力工程, 2013, 34(3): 37-41.
- [20] 李惠, 王峰, 何炜, 等. TIG 焊 Al3Zr/A356 复合材料的显微组织特征和耐腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(5): 1616-1623.

专利信息

一种高温高强钛合金箔材卷带制备方法

申请号: CN202310713464.6

申请日: 2023-06-16

公开(公告)日: 2023-08-25

公开(公告)号: CN116637949A

申请(专利权)人: 西北工业大学重庆科创中心 重庆三航新材料技术研究院有限公司

摘要: 本发明提供了一种高温高强钛合金箔材卷带制备方法, 其制备过程如下: ① 对高温高强钛合金板坯进行热轧, 轧制成 5.0 mm 厚板材, 热轧过程可在线补温; ② 切取 5.0 mm × (400~600) mm × (400~800) mm 板材进行固溶处理; ③ 将 5.0 mm 厚板材制成叠轧包, 然后经换向热轧制备 0.5 mm 厚板材, 轧制过程需在线补温; ④ 对 0.5 mm 厚板材进行热处理、校形处理及表面砂光处理; ⑤ 切取 0.5 mm × (100~400) mm × (2000~5000) mm 板材进行张力轧制, 安装在线辅热系统实现高温高强钛合金箔材控温大变形带张力轧制, 最终制备出 0.1~0.3 mm 厚轧制态箔材卷带; ⑥ 对轧制态箔材卷带进行真空退火热处理, 获得厚度为 0.1~0.3 mm 的成品箔材。本发明提出了通过控制温度和轧制过程实现高温高强钛合金箔材短流程、高精度、长尺寸制备的方法, 适用于不同成分和不同厚度的高温高强钛合金箔材工业化制备。

一种梯度钛基复合材料及其制备方法

申请号: CN202210502356.X

申请日: 2022-05-10

公开(公告)日: 2023-09-12

公开(公告)号: CN114888289B

申请(专利权)人: 哈尔滨工业大学

摘要: 本发明提供了一种梯度钛基复合材料及其制备方法, 涉及复合材料制备领域。沿梯度钛基复合材料的厚度方向, 表层、中间层、芯层、中间层和表层依次排列。表层为钛合金层, 中间层和芯层为具有增强相的钛基复合层。其中, 钛基复合层由钛合金粉和陶瓷粉制得。中间层中增强相的体积分数为 3%~10%, 低于芯层中增强相的体积分数 (9%~20%)。本发明提供的梯度钛基复合材料具有优异的强度和塑性, 无明显界面过渡层, 且制备方法简单、稳定, 适用于制备大尺寸梯度层状钛基复合材料。