

核材料会议文集·1989·

动力堆燃料材料的 辐照和腐蚀

DONGLIDUI
RANLIAO
CAILIAO
DE FUZHAO
HE FUSHI

原子能出版社

目 录

1. Zr-4 合金在高温水蒸气中的腐蚀	潘淑芳、苗志等(1)
2. 蒸汽发生器管束裂纹的金相和断口分析	赵文金、潘英等(6)
3. 秦山核电站 3×3 格架棒束结构动水磨蚀试验	康日新、钱顺发等(13)
4. Zr-4 合金冷轧棒“疏松”问题的研究	杨延生、陈德生等(19)
5. 核容器内壁超低碳不锈钢堆焊层~530℃晶间腐蚀敏感性	施干人、 <u>赵福根</u> 等(25)
6. Zr-4 合金氧化膜的结构研究	周邦新、钱天林(31)
7. 改善 Zr-4 合金耐腐蚀性能的研究	周邦新、赵文金等(35)
8. 应变时效对 Zr-4 合金腐蚀性能的影响	李佩志、田振业等(40)
9. 辐照石墨的高温氧化研究*	陈鹤鸣、马春来等(45)
10. HR-1 不锈钢与液态金属锂的静态相容性	钱家溥、湛继明(48)
11. 秦山核电站压水堆控制棒不锈钢包壳管的研制	黄静娴、陈佩菊等(52)
12. S271 钢的中子辐照实验	高维森、杨明金等(58)
13. HFETR 压力壳辐照监督试验	高维森、崔永海(62)
14. 902 钢辐照脆性研究	爱新筠嘉、韩瑞平(67)
15. 国产压力壳钢辐照效应的分析和计算	杨文斗(72)
16. 硼硅玻璃可燃毒物的辐照试验	冯明全、廖祖民等(79)
17. 仪表化动力堆元件容器辐照试验及套管式 W/Re 热电偶组件的研制	钱顺发、贾国珍等(82)
18. B ₄ C 中子吸收体在快堆中的行为	李世坤(86)
19. 快碳离子辐照 HT-9 铁素体钢的 CEMS 研究	金运范、肖国青等(90)
20. 54MeV 碳离子辐照 316L 不锈钢的穆斯堡尔谱研究	陈晓曦、李长林等(92)
21. 质子辐照钨退火行为的正电子寿命谱学研究	陈克勤、朱智勇等(96)
22. 用正电子湮没寿命方法研究高能碳离子辐照纯镍的损伤分布	徐荣辉、马峰等(100)
23. 几种奥氏体不锈钢的电子辐照损伤	孔继光、赵卓雍等(105)
24. 不锈钢中离子注入氮的分布及其效应	李玉璞、王佩璇等(109)
25. 辐照条件下合金成分变化和相稳定性——以辐照诱起偏析为中心——	胡木芙(118)
26. 电子能量沉积辐照损伤的 Monte Carlo 法研究	李文治、吴卫等(125)
27. 秦山核电站压水堆考验组件辐照后检验	王树人、韩传斌(130)
28. 728 考验组件辐照后检验	韩传斌、张生周(133)
29. 728 考验组件元件棒抽拉力测量	冉木子、李秀茗等(137)
30. 728 考验组件格架弹簧夹紧力测量	韩传斌、陈裕达等(142)
31. 728 考验组件元件棒尺寸测量	周长春、韩传斌等(145)
32. 728 考验组件燃料棒的 γ 扫描	韩传斌、浦俭振等(150)
33. 元件棒外观检验	韩传斌、张生周等(158)
34. 728 考验组件燃料棒涡流检验	李秀茗、冉木子等(161)

35.728 考验元件单棒检漏	韩传斌、浦俭振等(168)
36.728 考验元件的 X 射线照相检查	罗金汉、周长春(170)
37.728 考验元件棒表面放射性水垢 X 射线衍射分析	黄清良、张之毅(175)
38.728 考验元件棒裂变气体测量	梁启东、周国红等(180)
39.728 元件棒的切割取样	田克昌、徐林炳等(189)
40. 用真空吸铸树脂法制备辐照后 UO_2 金相试样的技术	郑继师、潘旦光等(192)
41.728 考验元件 Zr-4 包壳氢化物分布及取向因子的辐照后测量	龙纯育、潘旦光等(194)
42.728 考验元件辐照后 Zr-4 包壳管氧化膜的测量分析	潘旦光、龙纯育等(197)
43.728 考验元件辐照后 UO_2 燃料芯块宏观微观组织的观察测量和分析	潘旦光、龙纯育等(203)
44.728 考验组件元件包壳氢含量的测定	孙源珍、马树春等(211)
45.728 考验组件的包壳管和导向管的拉伸实验	杨忠科、何荣华(215)
46.728 考验元件燃耗测定的样品溶解	张琴芬、罗隆俊等(223)
附录 A 核材料学会历次学术交流会简目	(226)
附录 B 历届核材料学术会议文集目录	(227)

Zr-4 合金在高温水蒸气中的腐蚀

潘淑芳 苗 志 李文才

张淑玉 黎学兰 于晓卫 张胜魁

(西南反应堆工程研究设计院, 四川)

摘 要

报道了国产 Zr-4 合金在 400℃ 水蒸气中的腐蚀行为及热处理对 Zr-4 合金腐蚀性能的影响, 并报道了三种热处理合金的吸氢特性。

1 腐蚀试验

1.1 试样

腐蚀试样是由宝鸡 902 厂生产的 Zr-4 合金板制备的板状试样, 其尺寸为 $40 \times 25 \times 2$ mm。

试样分为两大类共四种, 见表 1。

表 1 试样的种类

类 别	种 数	试 样 状 态
Zr-4 合金	1	未 处 理
	2	轧 制
热处理的 Zr-4 合金	3	将“未处理”的试样在真空中分别 进行 600℃, 700℃, 750℃, 800℃, 830℃, 850℃, 900℃ 保温 1h, 空冷
	4	先进行 β 处理 15min, 空冷, 然后再分别进行上述条件处理

1.2 试验方法

腐蚀试验是在 4L 不锈钢高压釜中进行的。试样悬挂在不锈钢试架上放入高压釜中。试样表面的酸洗处理及高压釜试验方法均是按 ASTM^[1] 规定进行的。试验条件是 $400 \pm 3^\circ\text{C}$, $10.3 \pm 0.7\text{MPa}$, 去离子水的比电阻 $> 1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, $\text{pH} = 6 \sim 8$ 。高压釜经去氧处理后使水中溶解的氧含量低于 $0.3\text{cm}^3/\text{kg}$ 。试样尺寸用千分尺测量, 精确到 $\pm 0.025\text{mm}$, 用分析天平称重, 准确到 0.2mg, 定期取样, 更换水质。试验进行了 240d。

2 试验结果

2.1 Zr-4 合金 3d 及 14d 腐蚀试验的结果

现将我们的试验结果与规定的 ASTM 标准进行比较, 见表 2。

表2 Zr-4合金3d及14d腐蚀试验的结果

试样种类	试验条件	腐蚀后试样 表面状态	腐蚀增重(mg/dm ²)	
			3d	14d
ASTM	400±3℃ 10.3±0.7MPa 水蒸气	黑 亮	≤22	≤38
Zr-4合金(未处理)		黑 亮	14.71	23.22
Zr-4(轧制)		黑 亮	14.60	23.17

由表2可见,国产Zr-4合金的腐蚀增重远小于ASTM标准中规定的指标,显示出有足够的耐水蒸气腐蚀性能。

2.2 腐蚀动力学

钎合金与高温水及水蒸气反应的动力学方程式可表达如下^[3]:

$$\Delta m = kt^n \quad (1)$$

式中 Δm ——单位面积的增重(mg/dm²)

k, n ——在给定温度下的常数

t ——腐蚀时间(d)

试验结果表明,Zr-4合金的腐蚀过程可分为两个性质不同的腐蚀阶段。第一个阶段为“转折前腐蚀阶段”,在这个阶段内,试样表面上形成干涉色或黑色光亮致密的氧化膜,对Zr-4合金基体有良好的保护作用,腐蚀速率是随时间的延长而降低的。使用方程(1)的对数形式更为方便:

$$\log \Delta m = \log k + n \log t \quad (2)$$

在这种情况下 $\Delta m-t$ 对数关系曲线为直线。B. Cox 总结了很多文献,认为指数 n 在0.25~0.6之间,我们得出的指数 n 在0.30~0.34之间。随后进入所谓的“转折点”,此时腐蚀速率增加很快,与此同时氧化膜开始由黑亮转变为黑色。继而开始第二腐蚀阶段,即“转折后腐蚀阶段”。此阶段氧化膜逐渐变成黑灰色,甚至最终变成白色疏松的氧化膜,对基体失去保护作用,腐蚀速率与时间成线性关系,方程如下:

$$\Delta m - \Delta m_0 = k_1(t - t_0) \quad (3)$$

式中 Δm_0 ——转折点的增重(mg/dm²)

t_0 ——转折时间(d)

k_1 ——腐蚀速率常数[mg/(dm²·d)]

得出的Zr-4合金及热处理Zr-4合金的动力学曲线分别见图1及图2。腐蚀速率常数见表3。我们所得的结果与宝鸡西北有色金属研究院^[4](简称“宝鸡”)的结果相近,比较见表4。

2.3 热处理对Zr-4合金耐腐蚀性能的影响

(1) 热处理温度对Zr-4合金腐蚀性能的影响

从图2可见,与未处理的Zr-4合金相比,经过 β 热处理的Zr-4合金有较好的耐腐蚀性能,腐蚀速率比较低,600℃~800℃(高 α 区)的热处理对Zr-4合金耐蚀性能的影响不明显;而经900℃热处理的Zr-4合金的耐腐蚀性能最差,转折时间比较早,氧化膜变白也早,转折后的腐蚀速率明显地高。

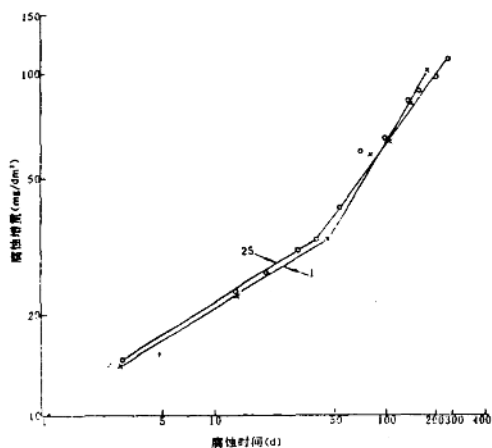


图1 Zr-4合金腐蚀增重与时间的关系

1—未处理;25—轧制

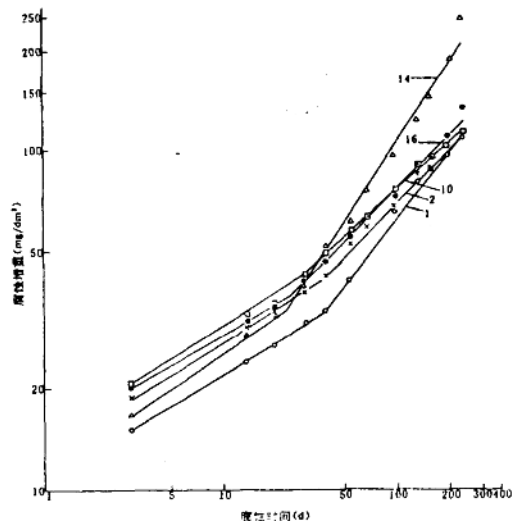


图2 热处理温度对Zr-4合金耐蚀性的影响

1—未处理的;2—600°C/1h,空冷;10—830°C/1h,空冷;14—900°C/1h,空冷;16—β热处理1050°C/15min,空冷

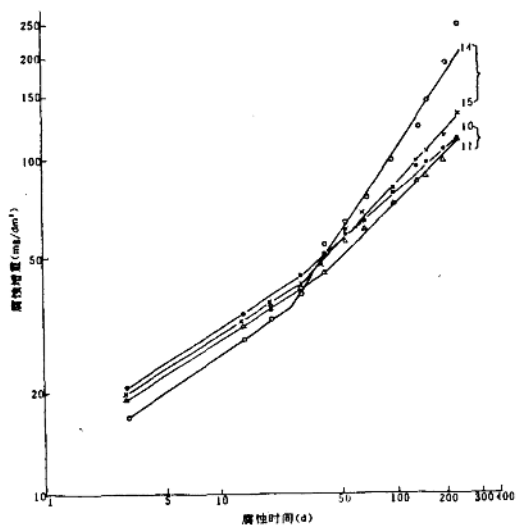


图3 热处理制度对Zr-4合金耐蚀性的影响

10—830°C/1h,空冷; 11—先β处理,再830°C/1h,空冷;
14—900°C/1h,空冷; 15—先β处理再900°C/1h,空冷

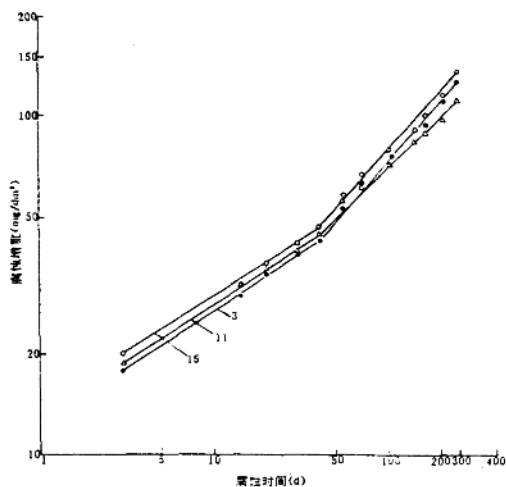


图4 热处理温度对β热处理Zr-4合金耐蚀性的影响

3—先经β处理,再600°C/1h,空冷;
11—先经β处理,再800°C/1h,空冷;
15—先经β处理,再900°C/1h,空冷

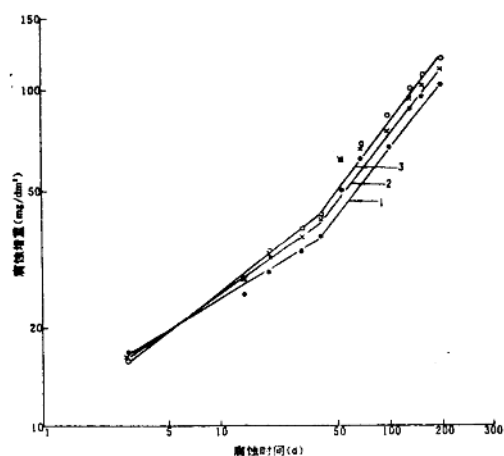


图5 热处理 Zr-4 合金腐蚀增重与时间的关系

1—600℃/1h, 空冷; 2—800℃/1h, 空冷;
3—1050℃/15min, 空冷

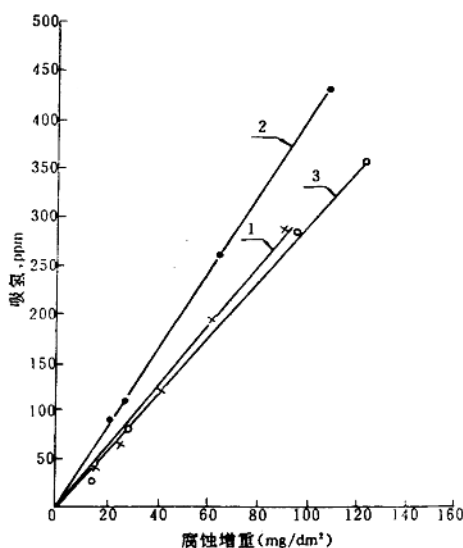


图6 热处理 Zr-4 合金的吸氢与腐蚀增重的关系^[2]

1—600℃/1h, 空冷; 2—800℃/1h, 空冷;
3—1050℃/15min, 空冷

表3 Zr-4合金及热处理 Zr-4合金在400℃水蒸气中的腐蚀速率常数

序号	试样种类	转折前 $\Delta m = kt^2$		转折后 $\Delta m - \Delta m_0 = k_1(t-t_0)$		
		k (mg/dm ² ·d)	n	k_1 (mg/dm ² ·d)	Δm_0 (mg/dm ²)	t_0 (d)
1	未处理 Zr-4 合金	10.5	0.31	0.43	33.28	40
2	600℃/1h, 空冷	12.5	0.33	0.39	42.87	40
3	先 β 处理, 再 600℃/1h, 空冷	12.2	0.34	0.43	43.00	40
4	700℃/1h, 空冷	12.2	0.32	0.40	40.21	40
5	先 β 处理, 再 700℃/1h, 空冷	14.0	0.31	0.37	44.26	40
6	750℃/1h, 空冷	12.2	0.31	0.42	34.26	30
7	先 β 处理, 再 750℃/1h, 空冷	12.0	0.34	0.39	41.82	40
8	800℃/1h, 空冷	11.4	0.32	0.41	34.12	30
9	先 β 处理, 再 800℃/1h, 空冷	13.9	0.31	0.35	44.13	40
10	830℃/1h, 空冷	14.0	0.33	0.35	43.63	30
11	先 β 处理, 再 830℃/1h, 空冷	13.6	0.32	0.34	40.16	30
12	850℃/1h, 空冷	14.0	0.30	0.43	38.86	30
13	先 β 处理, 再 850℃/1h, 空冷	12.9	0.33	0.36	42.31	40
14	900℃/1h, 空冷	11.5	0.34	1.02	34.00	25
15	先 β 处理, 再 900℃/1h, 空冷	13.9	0.32	0.45	41.44	30
16	1050℃/15min, 空冷	14.7	0.31	0.39	41.03	30
25	轧制 Zr-4 合金	10.4	0.30	0.50	32.87	46

表4 试验结果的比较

数据来源	试样种类	转 折 前	转 折 后
宝鸡 ^[4]	退火板材	$\log \Delta m = 0.94 + 0.38 \log t$	$\Delta m - 32 = 0.38(t - 32)$
	未处理板	$\log \Delta m = 1.02 + 0.31 \log t$ (t 达 40d)	$\Delta m - 34 = 0.43(t - 40)$ ($t > 40d$)
	轧制板	$\log \Delta m = 1.02 + 0.30 \log t$ (t 达 40d)	$\Delta m - 33 = 0.33(t - 46)$ ($t > 46d$)
	热处理板 (两种)	$\log \Delta m = (1.02 \sim 1.17) + (0.30 \sim 0.34) \log t$ (t 达 25~40d)	$\Delta m - (34 \sim 35) = (0.34 \sim 1.02)$ [[$t - (25 \sim 40)$][$t > (25 \sim 40)d$]]

表5 热处理的 Zr-4 合金在 400℃ 水蒸气中的腐蚀与吸氢

试样种类	腐蚀时间 (d)	腐蚀增重 (mg/dm ²)	吸 氢		
			(ppm)	(mg/dm ²)	(%)
600℃/1h 空 冷	3	16.71	44.9	0.54	23.03
	14	24.95	64.5	0.69	22.81
	40	41.40	121.1	1.54	30.85
	100	62.47	195.0	1.83	25.52
	200	99.38	292.8	4.76	40.25
800℃/1h 空 冷	3	20.63	94.7	1.27	52.49
	14	29.15	115.1	1.90	56.18
	100	72.97	261.5	4.26	49.61
	200	110.31	434.4	6.12	47.09
1050℃/15min 空 冷	3	24.95	28.5	0.38	21.11
	14	28.49	80.1	1.15	33.60
	100	96.77	280.3	1.37	41.78
	200	123.27	357.4	4.12	27.65

(2) 热处理制度对 Zr-4 合金腐蚀性能的影响

由图3及表3可见,在同一热处理温度下,先经β热处理的 Zr-4 合金的耐腐蚀性能较好,转折时间比较晚(或相等),转折后的腐蚀速率也较低(或相等)。

(3) 热处理温度对β热处理的 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响

由图4及表3可见,先经β处理再分别进行不同温度处理的 Zr-4 合金耐腐蚀性能之间的差别不明显,但仍以900℃热处理的 Zr-4 合金的耐腐蚀性能最差。

2.4 腐蚀吸氢

用三种热处理的 Zr-4 合金,在400℃水蒸气中进行了200d 试验(动力学曲线见图5)。用“脉冲定氢仪”分析出重量吸氢(ppm),换算出面积吸氢(mg/dm²)及氢吸收率(%)^[6],见表5及图6,由此可见,热处理 Zr-4 合金的吸氢量是与其腐蚀增重成线性关系的。不同温度热处理的 Zr-4 合金的吸氢量不同。三种合金中以β热处理的 Zr-4 合金的吸氢量为最低。

3 结 论

(1) 国产的 Zr-4 合金有足够的耐腐蚀性。

(2) Zr-4 合金及热处理 Zr-4 合金在 400℃ 水蒸气中的腐蚀为均匀腐蚀, 腐蚀动力学曲线被转折点分成两个性质不同的腐蚀阶段——转折前腐蚀阶段和转折后腐蚀阶段。热处理合金的反应方程式与西北有色研究所(宝鸡)的结果相近。

(3) 热处理对 Zr-4 合金腐蚀性能的影响

(A) 经 β 热处理的 Zr-4 合金较未处理的 Zr-4 合金的耐腐蚀性能好, 600~830℃ 热处理的 Zr-4 合金的耐蚀性差别不大, 900℃ 热处理的 Zr-4 合金耐蚀性能最差(见表 3 及图 2)。

(B) Zr-4 合金先经 β 热处理然后再分别进行各温度热处理较直接在同温度下热处理的耐蚀性能好(见图 3)。

(C) 先经 β 处理再经不同温度处理的各种 Zr-4 合金耐蚀性能之间的差别不大(见图 4)。

(4) 热处理 Zr-4 合金的吸氢量(ppm)与腐蚀程度(mg/dm^2)成线性关系。不同温度热处理的 Zr-4 合金的吸氢量不同。

“热处理对 Zr-4 合金腐蚀性能的影响”这一课题是由周邦新同志提出来的, 他还指导和参与了此项试验工作。赵文金、蒋有荣、朱兴权等同志提供了不同热处理的试验样品, 并参加了部分腐蚀方面的工作, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] ASTM G2-81.
- [2] [美]沃伦, 依·贝里著, 丛一译, 核工程中的腐蚀, 原子能出版社。
- [3] B·勒斯特曼和 F·凯尔兹著, 铪(下册), 中国工业出版社, 1965。
- [4] 杨芳林, 核材料会议文集, 1982。
- [5] WAPD-MRP-107.
- [6] 永井信行, 防蚀技术, 第 18 卷第 11/12 号, 昭和 44 年 12 月。

蒸汽发生器管束裂纹的金相和断口分析

赵文金 潘 英 卢怀昌 郑斯奎

(西南反应堆工程研究设计院, 四川)

摘 要

本文应用金相、TEM、SEM 和 EDAX 对蒸汽发生器 18/8 不锈钢支撑管和新 2 号传热管的裂纹及断口进行了分析。两种管束开裂的性质属应力腐蚀, 断口表面的腐蚀膜为 M_2O_3 型尖

晶石化合物。并指出,Fe-Ni 基合金管表面原有的微裂纹有少量扩展。

引言

蒸汽发生器是压水堆核动力装置的关键设备之一,是连接一、二回路的纽带。实践证明,传热管的破损时有发生,且各种形式的腐蚀是管子失效的最主要原因。然而要找出管束破裂的原因,重要的是要确定破裂的性质,而性质的确定又以裂纹及断口形貌为主。本工作应用金相、SEM、EDAX 对一直流蒸发器管材模拟体经一万多小时运行后,六种被考验的管材中出现破裂的18/8不锈钢支撑管和新2号传热管的裂纹,以及将裂纹人工拉开后的断口进行分析,确定了管束开裂的性质。对 Fe-Ni 合金管表面的微裂纹也设法拉开成断口进行了分析,确定了该裂纹的扩展方式。采用萃取复型技术将断口表面的腐蚀产物膜揭下,然后应用 TEM 和 SAD 以及 EDAX 进行了分析,确定了腐蚀产物膜的晶体结构,并根据分析结果进一步作了讨论。

1 管束裂纹的金相特征

18/8不锈钢支撑管上的裂纹最为突出,新2号是传热管中唯一出现开裂的管。两种管束上的裂纹都是由管壁沿轴向发展。将有裂纹的管段沿横向切开,经研磨、机械抛光后可观察到横截面上的裂纹扩展形态(见图1)。从图中可看出,两者的裂纹均起源于管外壁,沿径向朝内壁扩展。不同的是18/8不锈钢(图1a)的裂纹根部有较大的腐蚀坑,形似萝卜。而新2号(图1b)的裂纹边沿较齐整。两者的裂纹在扩展中呈树枝分叉状,多数呈宏观分叉,少数呈显微分叉。样品蚀刻后可观察到18/8不锈钢管的裂纹呈穿晶扩展,新2号管的裂纹以穿晶为主并伴有沿晶扩展。

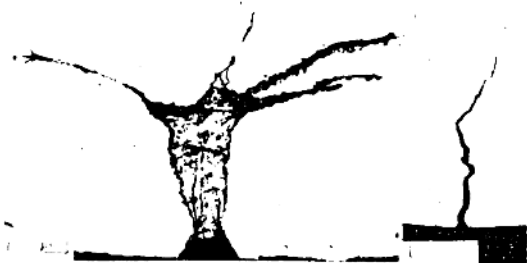


图1 横截面上裂纹的形态

a——18/8不锈钢支撑管

b——新2号合金传热管

2 裂纹断口的宏观及显微特征

2.1 断口的宏观特征

选取18/8、新2号管上未穿透管壁的裂纹人工拉开成断口。断口清洗采用:(1) 5%高锰酸钾+10%氢氧化钠水溶液,煮沸煮20min,用水冲净;(2) 10%柠檬酸钠+2%柠檬酸+0.2%EDTA(二钠盐),煮沸20min,用水冲洗吹干。图2是清洗前后断口宏观形貌。图中深色的为清洗前的断口,浅色的为清洗后的断口。未经清洗的断口都呈棕黑色,被腐蚀产物所覆盖,表明已被腐蚀。而内壁边沿较亮的区域是拉开时形成的新鲜断口,与裂纹断口差异明显,极易区别,虽然断口上被腐蚀产物覆盖,但仍可看出极不平整。清洗后可观察到18/8不锈钢(图2a)的裂纹断口呈起伏不平的山丘状,较粗糙,还可观察到较大的沟槽和二次裂纹。新2号(图2b)的裂纹断口也呈起伏不平的山丘状,但不如18/8粗糙。由于断口被严重腐蚀,两者的

断口边沿上已观察不到裂纹萌生处的特征。

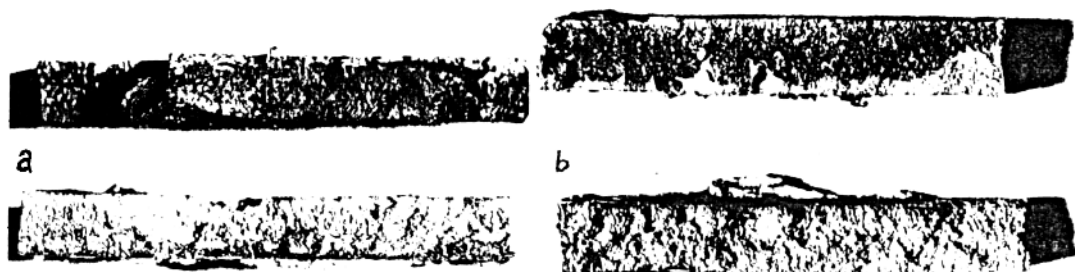


图2 断口清洗前后形貌

a——18/8, b——新2号

2.2 断口的显微特征

未经清洗的断口上被颗粒状、条状、块状、云雾状等腐蚀产物所覆盖(如图3所示),经X射线能谱分析,部分腐蚀产物中含有Mg、Si、Al、Ca、Cl、S等元素。图4是断口上腐蚀产物的X射线能谱曲线。

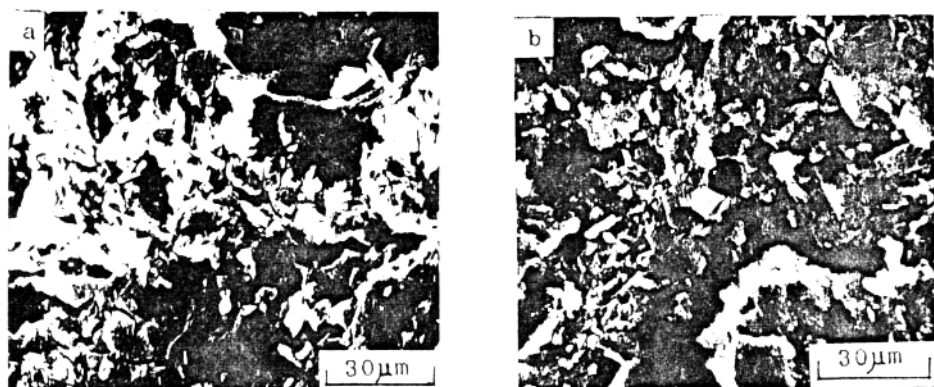


图3 断口上覆盖的腐蚀产物形貌

a——18/8, b——新2号

断口经清洗后的显微特征为(1) 18/8不锈钢支撑管:电镜观察已找不到明显的裂纹源,这是因为裂纹源出现后,不断地腐蚀使周围区域脱落,从而由裂纹源头变成了较大的腐蚀区。靠外壁的裂纹扩展区中几乎全是沟槽特征(图5a),表明不锈钢在应力腐蚀开裂时出现的阳极溶解现象。尽管由于严重腐蚀,一些断裂台阶棱线已变圆滑,仍然可观察到断口上具有的解理和准解理断裂特征(图5b、c)。(2) 新2号传热管,与18/8不同的是裂纹扩展的前期区域微观上较为平坦,且存在大量的二次裂纹网络(图6a),扩展区除可观察到解理断裂特征(图6b),还可见到有沿晶断裂特征。观察结果表明,两者的断口特征与典型的应力腐蚀特征相似,从图4中可看出断口上腐蚀产物中含有氯离子,且裂纹后断口腐蚀产物中氯含量达

50wt%，表明两种管子发生了氯离子应力腐蚀开裂。

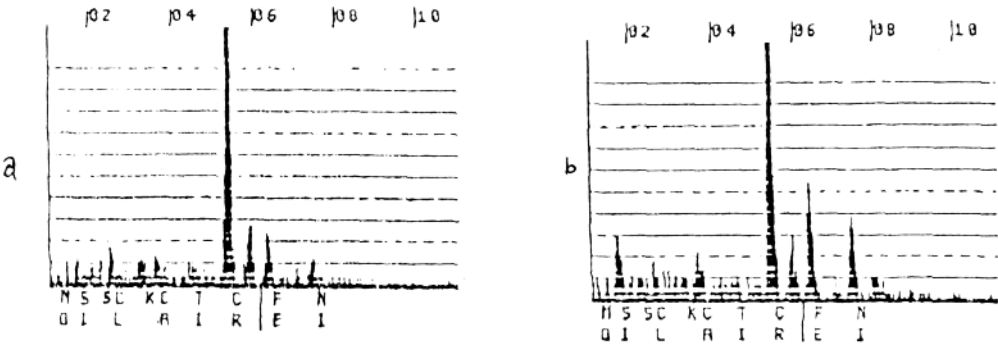


图4 腐蚀产物的 X 射线能谱曲线
a——18/8, b——新2号

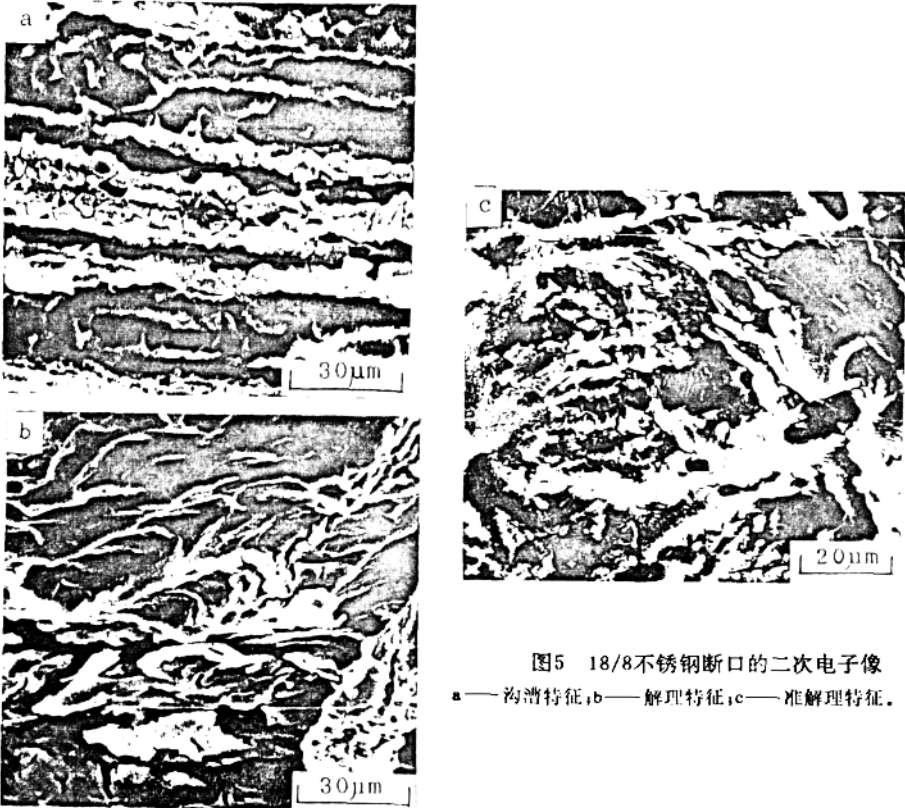


图5 18/8不锈钢断口的二次电子像
a——沟槽特征, b——解理特征, c——准解理特征。

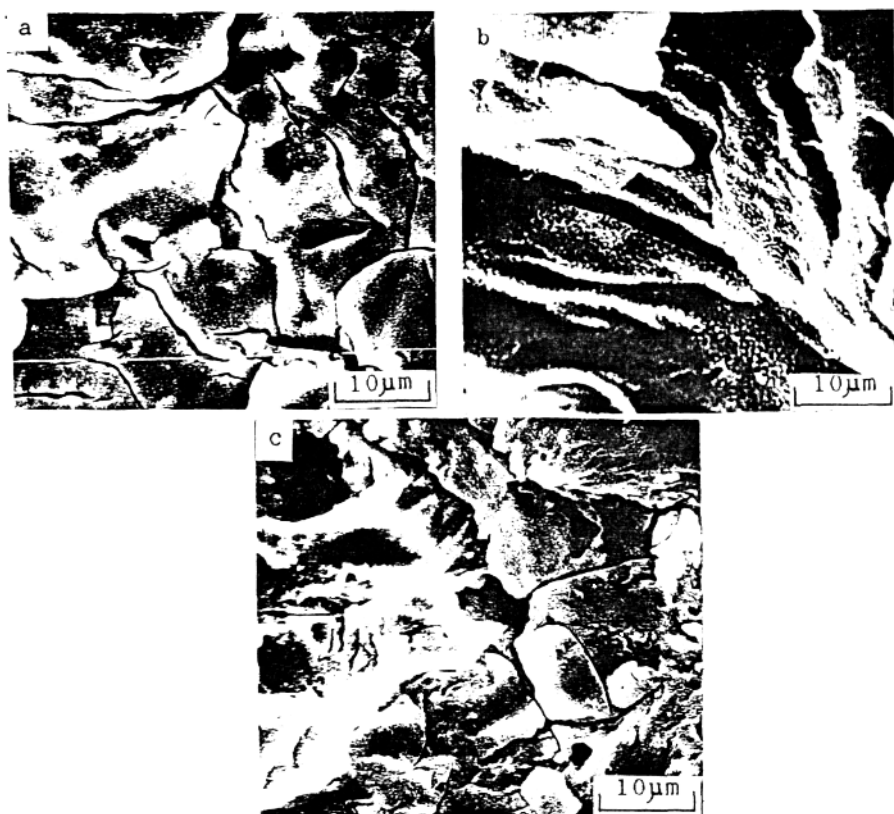


图6 新2号断口的二次电子像

a——二次裂纹;b——解理特征;c——伴有沿晶断裂特征。

3 断口表面的腐蚀产物

采用萃取复型从18/8不锈钢和新2号合金管裂纹断口上揭下的腐蚀产物形貌分别如图7a、图8a所示。图7b和图8b分别为18/8和新2号的腐蚀产物的X射线能谱曲线,从图中可看出,18/8断口上的腐蚀产物中主要含Fe、Cr,而新2号的主要含Fe、Ni。图7c是18/8断口上腐蚀产物多晶体的电子衍射花样,图7d是腐蚀产物单晶体的 $[1\bar{1}2]$ 晶带轴的电子衍射图。图8c是新2号断口上腐蚀产物多晶体的电子衍射花样,图8d是腐蚀产物单晶体 $[110]$ 晶带轴的电子衍射图。分析计算表明,两者断口的腐蚀产物主要是尖晶石结构的 M_3O_4 型氧化物。18/8不锈钢支撑管裂纹断口上的腐蚀产物主要是 $FeCr_2O_4$,面心立方结构,点阵常数 $a = 0.833nm$ 。新2号传热管裂纹断口上的腐蚀产物主要是 $(Fe, Ni)Fe_2O_4$,面心立方结构,点阵常数 $a = 0.839nm$ 。

4 Fe-Ni 合金传热管表面的微裂纹

前面谈到被考验的几种管材除18/8不锈钢支撑管和新2号合金传热管出现破裂外,其余Fe-Ni基合金管材都未发现宏观裂纹。但是,Fe-Ni基合金管表面有微裂纹,且发现原始管材也存在微裂纹,这种微小裂纹($<0.1mm$)在运行中是否会扩展,弄清这一问题可为设计和

生产提供依据。

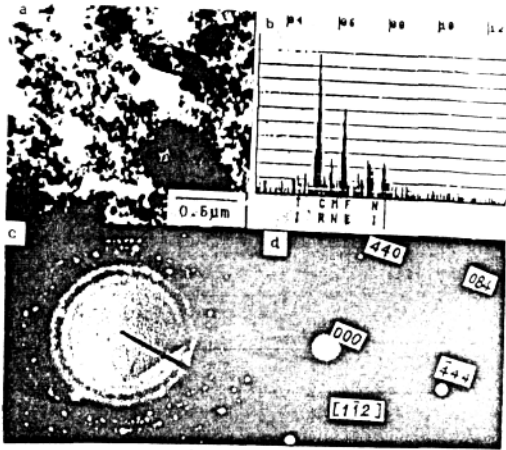


图7 18/8断口上腐蚀产物的形貌

a——X光能谱曲线;b——腐蚀产物多晶体;
c和d——单晶体[112]的电子衍射图。

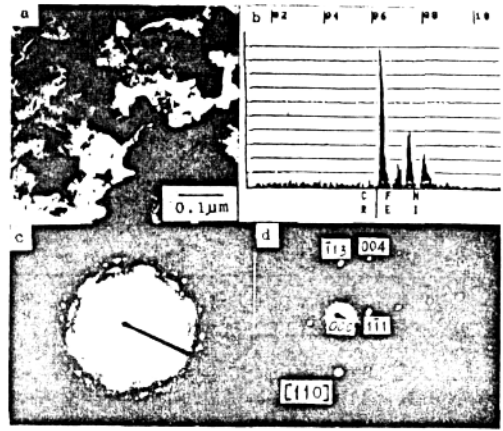


图8 新2号断口上腐蚀产物的形貌

a——X光能谱曲线;b——腐蚀产物多晶体;
c和d——单晶[110]的电子衍射图。



图9 Fe-Ni 基合金传热管表面的微裂纹

图9是管横截面上微裂纹的形态。从图中可看出裂纹由管壁向内延伸,有的裂纹在进入管壁表层后出现拐弯,仍呈树桩状,没有分叉现象。设法将微裂纹拉开展成断口,断口清洗后可观察到靠近管壁表层约60μm宽全为晶间腐蚀特征(图10a),也可观察到晶间腐蚀深处的二次裂纹(图10b),而二次裂纹两侧的区域较平滑,表明晶间腐蚀是裂纹的萌生之处,平滑区为裂纹扩展区,表明裂纹是反复张合、摩擦而变得细腻。在裂纹扩展区局部地区可观察到条纹特征(图10c)。经反复观察辨别,该条纹为疲劳条纹,条纹间相互平行,且垂直于裂纹扩展方向。结果表明,裂纹及断口特征与腐蚀疲劳裂纹及断口相似。这是由于管壁层的晶间腐蚀缺陷导致了该管的疲劳强度降低,晶间开裂便是疲劳裂纹源萌生的有利位置,加之腐蚀的作用,在有交变应力的情况下便会形成疲劳裂纹。

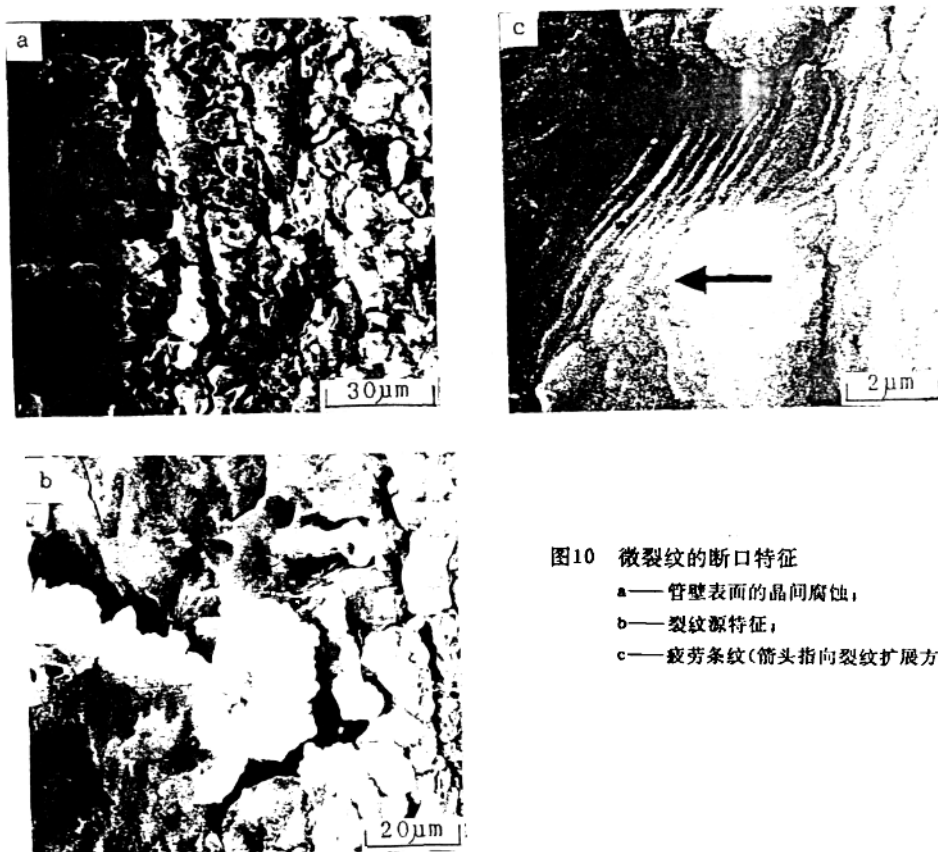


图10 微裂纹的断口特征

- a——管壁表面的晶间腐蚀;
- b——裂纹源特征;
- c——疲劳条纹(箭头指向裂纹扩展方向)

5 讨 论

综合观察结果,18/8不锈钢支撑管的裂纹及断口特征与本文作者之一^[1]曾分析的另一蒸发器18/8不锈钢传热管的裂纹及断口特征有显著的不同。前者的裂纹及断口特征几乎完全与18/8奥氏体不锈钢在含氯离子水溶液中的应力腐蚀开裂的典型特征相一致,而后者并非如此。这是因为前者在模拟体中为支撑管,不传热,几乎没有交变应力的来源。因而管束只受静态应力的影响,即裂纹及断口呈静态应力腐蚀开裂特征。新2号合金传热管的裂纹及断口虽具有应力腐蚀开裂特征,但不像18/8不锈钢支撑管的典型,这可能是由于新2号管承担了传热,受到压力、水温、流速等变化的影响,即有可能存在交变应力的干扰。但从断口特征来看还主要是应力腐蚀的贡献。此外,新2号合金与其他 Fe-Ni 基合金的主要成分基本相同,但唯有它破裂,其原因有待进一步研究。

关于断口上的腐蚀产物,由于 X 射线能谱分析限于 Na 以上的元素,无法分析腐蚀产物中的氧含量,则不能根据定量结果来确定是否属于某种化合物。然而晶体结构相同且点阵常数接近的不同的化合物其得到的电子衍射图谱是一样的,如 Fe_3O_4 , FeCrO_4 , $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 及 NiFe_2O_4 同属立方结构,单从衍射图也无法鉴别。因此,两者的结合才可能得到正确的结果。E. Schuster 等^[2]对 PWRS 蒸发器回路侧管壁氧化层的分析结果表明,对于 AISI 奥氏体不

锈钢及 Incaloy800管壁上的氧化层主要是 FeCr_2O_4 。Rummery 等^[3]对腐蚀产物的分析仅确定为 NiFe_2O_4 等,未对 Cr 的存在作出评定。Y. L. Sandler^[4]对 PWRs 蒸发器不锈钢及 Incaloy600管表面上的腐蚀产物分析确定为 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.45 < x < 0.75$)尖晶石型结构。从各作者的分析结果来看,无论是锈钢还是 Incaloy 合金管表面的腐蚀产物主要是 Fe、Cr、Ni 尖晶石结构的氧化物。虽然断口不同于光滑的管表面,但氧和基体元素的作用机制是一样的。

关于 Fe-Ni 基合金管表面的微裂纹,从微裂纹的断口上观察不到应力腐蚀的特征,一方面可认为该合金管经受住了工作应力的考验;另一方面从裂纹扩展区的形态及深度来看,裂纹的扩展是平稳、缓慢的。虽然腐蚀疲劳裂纹的形成使其原来应力较大的区域应力升高,但还未超过应力腐蚀的临界应力值 (K_{ISCC}),即裂纹还不能以应力腐蚀开裂方式扩展。因为应力腐蚀的扩展速率 (da/dt) 是受裂纹尖端应力场 K_I 所控制,所以也只有当裂纹达到一定深度后,即 $K_I \geq K_{ISCC}$ 时,扩展机制才会转化为应力腐蚀^[1]。断口的微观特征证明在运行中确有交变应力的存在,如温差、起动与停车、振动及腐蚀产物的碰撞等。尽管有某种交变应力的来源,且管表层已出现晶间开裂的恶劣条件,腐蚀疲劳深度也只有管壁厚的1/15。因此,可以推论,若管壁没有晶间开裂以及可能在制造管材过程中出现的微裂纹和其他缺陷,则不会降低该管材的疲劳强度,在该工况运行条件下也会经受住来自交变应力的考验。

6 结 论

(1) 蒸发器18/8不锈钢支撑管和新2号合金传热管的裂纹及断口特征与典型的应力腐蚀开裂特征相似,开裂性质属应力腐蚀。

(2) 断口上腐蚀产物膜为 Fe、Cr、Ni 尖晶石型化合物。18/8不锈钢断口上的为 FeCr_2O_4 , 面心立方结构,点阵常数 $a = 0.833\text{nm}$ 。新2号断口上的为 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$, 面心立方结构,点阵常数 $a = 0.839\text{nm}$ 。

(3) Fe-Ni 基合金传热管表面原有的微裂纹有少量扩展。

参 考 文 献

- [1] 赵文金,高棣华,蒸发器传热管裂纹扩展性质的确定,核动力与工程,待发表。
- [2] E. Schuster et al., J. Nucl. Mater., 152(1988)1~8.
- [3] T. E. Rummery et al. J., Nucl. Mater., 5(1975)23.
- [4] Y. L. Sandler, Corrosion, 35(1979)205.

秦山核电站3×3格架棒束结构动水磨蚀试验

康日新 钱顺发 汤国良 陈立霞 刘 燕

(中国原子能科学研究院,北京)

摘 要

秦山核电站燃料元件3×3格架棒束结构(1:1长度)在堆外高温高压试验回路台架上进

行了5105h冲刷试验。主要试验参数为:试验回路温度为320℃;系统压力为15.2MPa;流速为4m/s。水质主要控制参数:B=800~1500ppm, Li=0.5~2.0ppm, O₂<0.1ppm, Cl<0.1ppm。试验结束后对组件进行了详细检验。检验结果为:定位格架与元件棒表面接触处最大平均磨蚀深度为23μm;燃料元件包壳的最大吸氢量为70ppm;元件棒表面、定位格架焊缝处及定位格架与控制棒导向管点焊处均无异常变化。燃料棒轴向没有串动,棒束结构稳定。

1 试验目的及意义

燃料组件在堆内工作条件下,由于冷却剂流动的冲击引起元件棒振动,而元件棒靠定位格架支撑,因此元件棒的振动对元件棒的磨蚀有直接关系。回路中的固体杂质腐蚀产物的沉积、氯离子浓集、弹簧夹紧力等都影响定位格架与元件棒接触点的磨蚀。燃料棒设计准则规定,元件棒包壳最大磨蚀深度为包壳壁厚的1/10(寿期末)。本试验的主要目的是模拟秦山核电站冷却剂热工、水力条件,定位格架夹紧力考虑了夹紧弹簧堆内辐照松弛效应,主要研究元件棒在不同夹紧力条件下的格架支撑点、元件棒振动磨蚀深度以及元件棒表面、格架焊缝处、格架与控制棒导向管点焊处等位置的腐蚀性能。试验数据为在燃料组件设计中,定位格架对元件棒的初始夹紧力的确定和燃料棒组件结构的安全分析提供参考依据。

2 试验组件结构及试验台架

秦山核电站燃料组件采用方型弹簧定位格架无盒束棒结构,棒束按15×15-21排成正方形栅格,沿棒束长度方向用八层定位格架保持元件棒间距,元件棒总长3214mm(活性区高度2900mm),元件包壳直径为φ10mm、壁厚为0.7mm的Zr-4合金管。动水冲刷试验组件采用3×3格架棒束结构(以下简称冲刷组件)由元件棒、定位格架、控制棒导向管、上下栅格板、方形盒及上下连接头组成。组件结构参数如下:

组件结构形式	3×3-2
元件棒(根)	7
控制棒导向管(根)	2
定位格架(GH169A)(层)	8
元件棒总长(mm)	3214
组件流通面积(m ²)	9.6624×10 ⁻⁴
总长(mm)	3478.5
最大外形直径(mm)	φ62

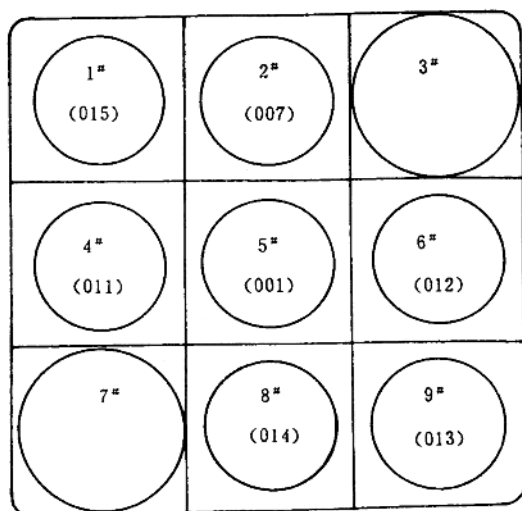


图1 定位格架栅元编号及元件棒布置图

1#~9# —— 格架栅元编号

() —— 元件棒编号

格架栅元编号及元件棒布置见图1。八层定位格架各个栅元初始夹紧力见表1。从表1可以看出,1#、2#栅元每层格架对元件棒的夹紧力按初始夹紧力值设计加工;4#、5#、6#栅元