

# 喷丸处理对锆合金微动磨损及抗腐蚀性能的影响

胡英俊<sup>1</sup>, 黄小波<sup>2</sup>, 高玉魁<sup>2,3</sup>

(1.中国人民解放军 32381 部队, 北京 100071; 2.同济大学, 上海 200092;  
3.上海市金属功能材料开发应用重点实验室, 上海 201804)

**摘要:** **目的** 探索喷丸处理工艺对锆合金包壳管的微动磨损及抗腐蚀性能的影响。**方法** 对锆合金包壳管进行喷丸处理, 对原始试样及喷丸处理试样进行微动磨损试验, 并测量磨损深度和磨损体积、表征微动磨损后的表面粗糙度和表面形貌。此外, 对原始试样及喷丸处理试样进行腐蚀试验, 测量喷丸前后锆合金的腐蚀增重。**结果** 喷丸处理使 ZIRLO 锆合金的磨损体积相对于未处理试样减少了 5.7%。喷丸处理能够提高 ZIRLO 锆合金包壳管的硬度, 但是高硬度区域较薄, 约为 4~8  $\mu\text{m}$ 。腐蚀介质为去离子水和 LiOH 溶液时, 喷丸试样的腐蚀增重分别经过 140 d 和 220 d 后低于原始试样。LiOH 溶液条件下, 未喷丸的 ZIRLO 合金管氧化膜的厚度约为 15  $\mu\text{m}$ , 喷丸后 ZIRLO 合金管氧化膜的厚度约为 1.21  $\mu\text{m}$ 。**结论** 喷丸处理在一定程度上可以提高 ZIRLO 锆合金抗微动磨损性能和抗腐蚀性能, 其中抗微动磨损性能有提高, 但幅度不大, 这与硬化层较薄有关。喷丸后试样经过腐蚀试验, 腐蚀增重减少, 氧化膜厚度减小, 说明抗腐蚀性能增强, 但喷丸试样的抗腐蚀性能在腐蚀进行到一定阶段时才开始体现。

**关键词:** 锆合金; 喷丸; 微动磨损; 腐蚀; 表面强化; 表面完整性

**中图分类号:** TG668 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0238-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.030

## Effect of Shot Peening on Fretting Wear and Corrosion Resistance of Zirconium Alloy

HU Ying-jun<sup>1</sup>, HUANG Xiao-bo<sup>2</sup>, GAO Yu-kui<sup>2,3</sup>

(1.Unit 32381, PLA, Beijing 100071, China; 2.Tongji University, Shanghai 200092, China;  
3.Shanghai Key Laboratory of R & D for Metallic Function Materials, Shanghai 201804, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the influence of shot peening on fretting wear and corrosion resistance of zirconium alloy cladding tube. Shot peening was carried out to zirconium alloy cladding tube. Fretting wear tests were performed on the untreated and shot peened specimens. The wear depth and wear volume were measured. Meanwhile, the surface roughness and surface topography were characterized. Then, corrosion tests were conducted to the untreated and shot peened specimens and the

收稿日期: 2019-12-19; 修订日期: 2020-03-30

Received: 2019-12-19; Revised: 2020-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11372226)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11372226)

作者简介: 胡英俊 (1976—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为航空发动机总体及项目管理。

Biography: HU Ying-jun (1976—), Male, Master, Senior engineer, research focus: project management of aero engine.

通讯作者: 高玉魁 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向表面改性与疲劳断裂研究等。邮箱: yukuigao@tongji.edu.cn

Corresponding author: GAO Yu-kui (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface layer modification, fracture and fatigue. E-mail: yukuigao@tongji.edu.cn

引文格式: 胡英俊, 黄小波, 高玉魁. 喷丸处理对锆合金微动磨损及抗腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 238-244.

HU Ying-jun, HUANG Xiao-bo, GAO Yu-kui. Effect of shot peening on fretting wear and corrosion resistance of zirconium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 238-244.

corrosion gain before and after shot peening was measured. The wear volume of shot peened zirconium alloy was reduced by 5.7% compared to untreated specimens. Shot peening could improve the hardness of the zirconium alloy cladding tube. However, the thickness of the high hardness area was thinner, which was only about 4~8  $\mu\text{m}$ . When the medium of corrosion tests was deionized water and LiOH solution, the corrosion gain curves of shot peened specimens were lower than that of untreated specimens after 140 and 220 days, respectively. The thickness of oxide film of ZIRLO alloy without and with shot peening was about 15  $\mu\text{m}$  and 1.21  $\mu\text{m}$  in LiOH solution. Shot peening can improve the resistance of fretting wear and corrosion damage of ZIRLO alloy to some extent. The increased range of fretting wear resistance is small because of the thin hardening layer. Moreover, the corrosion gain and oxide film of shot peened specimens decrease, showing improvement of corrosion resistance, but the corrosion resistance by shot peening is only reflected after a certain stage.

**KEY WORDS:** zirconium alloy; shot peening; fretting wear; corrosion; surface modification; surface integrity

锆具有优异的核性能, 通过在金属锆中加入锡、铁、铬等特定元素可制成锆合金, 因其具有较高的导热性能、良好的综合力学性能和加工性能, 而广泛用于堆芯结构材料, 包括燃料棒端塞、定位格架、导向管和元件盒等<sup>[1-4]</sup>。锆合金的服役环境十分恶劣, 受到高温高压水、电化学、中子辐照、机械应力以及核燃料的裂变气体等影响, 在服役过程中极易发生腐蚀损伤以及微动磨损损伤, 造成锆合金结构件失效。由于锆合金包壳管直接接触燃料和裂变产物, 是核安全的第一道重要防线, 一旦发生破裂, 其介质的放射性会骤然增加, 严重危及并影响反应堆各回路安全, 造成十分严重的后果<sup>[5-7]</sup>。因此, 提高锆合金包壳管的耐磨、抗腐蚀性能, 可有效提高核电站和军用设备的安全性和可靠性<sup>[8-13]</sup>。

喷丸强化、激光冲击强化、滚压强化等表面改性处理, 是工业生产中引入残余压应力并提高材料表面完整性的重要手段, 对于延长材料的使用寿命有重要意义<sup>[14-18]</sup>。目前, 尽管国内外已经开展了一些对锆合金抗磨损及抗腐蚀的表面改性工艺研究, 但主要集中在渗氮等工艺<sup>[19-20]</sup>, 对于锆合金喷丸强化的抗腐蚀机理研究较少, 更是缺乏喷丸强化处理锆合金抗微动磨损的研究<sup>[21-23]</sup>。

为了研究喷丸强化对包壳管材料 ZIRLO 锆合金的抗腐蚀和抗微动磨损性能的影响, 本文对未作处理和表面喷丸处理的 ZIRLO 锆合金试样进行腐蚀和微动磨损试验, 总结喷丸处理对 ZIRLO 锆合金的抗磨损和抗腐蚀性能的强化作用和影响规律。该研究有助于深入探索表面处理对锆合金材料性能的增强作用, 进一步丰富核材料表面改性领域的研究。

## 1 实验材料及方法

实验材料为 ZIRLO 合金, 合金成分(质量分数)为: 1.0%Sn, 1.0%Nb, 0.1%Fe, 其余为 Zr。试样长度为 30 mm, 外径为 9.5 mm, 厚度为 0.5 mm。本文的喷丸强化工艺采用文献[24]得到的最优工艺, 即 AWS14 不锈钢丸喷丸, 喷丸强度为 0.15 mmA, 覆盖

率为 200%, 再进行 AGB35 玻璃丸二次喷丸, 喷丸强度为 0.15 mmN, 覆盖率为 200%。

将试样分为原始试样及喷丸强化处理试样两组, 为减小误差, 每组平行试样选取 4 个试样进行微动磨损试验。为了模拟核反应堆运行工况下锆合金微动磨损行为, 控制高压釜模拟回路的温度和水化学条件, 以及微动磨损的正压力和滑动距离等参数, 具体测试条件为: 温度 300  $^{\circ}\text{C}$ , 压力 15.5 MPa, 开动循环水并加氢除氧, 加入 1200 mg/L B 和 2.2 mg/L Li, 摩擦振幅 80  $\mu\text{m}$ , 载荷 6 N, 频率 5 Hz, 试验时间 24 h。根据计算可知, 其循环次数为 432 000 次。对微动磨损试验后的试样进行扫描, 建立试样的 3D 模型, 得到平均磨损深度和磨损体积, 利用 MarSurfS1 检测仪测量表面粗糙度, 利用纳米压痕和维氏硬度计测量显微硬度, 并利用 SEM 扫描电镜观察磨损形貌。

此外, 对另外两组原始试样及喷丸强化试样进行腐蚀试验, 同样每组平行试样选取 4 个, 试验环境分为两种: ①试验温度 360  $^{\circ}\text{C}$ , 水压 18.6 MPa, 腐蚀介质为去离子水; ②试验温度 360  $^{\circ}\text{C}$ , 水压 18.6 MPa, 腐蚀介质为 0.01 mol/L LiOH 溶液。腐蚀试验后称得腐蚀增重并取其平均值, 并对氧化膜厚度进行测量。腐蚀后利用 X'Pert-Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行 XRD 物相分析, 工作电压为 40 kV, 电流为 100 mA, Cu 靶, K 量级辐射。

## 2 结果与分析

### 2.1 喷丸强化对锆合金硬度及织构的影响

喷丸前后 ZIRLO 锆合金的显微硬度经测试得到由基体的 202.42HV 上升到 230.30HV, 仅提高了 13.9%。然而, 纳米压痕的测试结果有所不同。锆合金喷丸试样截面的纳米硬度梯度分布结果如图 1 所示, 当纳米压痕位置距离试样表面 2  $\mu\text{m}$  时, 硬度值最高, 为 5.412 GPa, 当距试样表面 4~8  $\mu\text{m}$  位置时, 喷丸试样硬度分布较为均匀, 保持在 4 GPa 以上。随着距离的增加, 纳米硬度逐渐降低, 当距离表面 25  $\mu\text{m}$

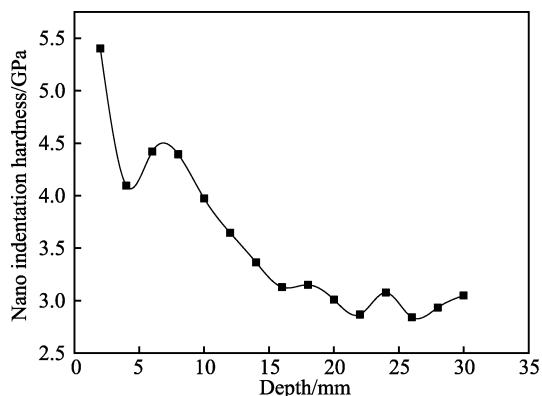


图1 喷丸强化后 ZIRLO 锆合金纳米硬度沿深度分布结果  
Fig.1 Nanoindentation distribution along depth of shot peened ZIRLO alloy

时达到稳定的 3.016 GPa, 最大的纳米压痕硬度跟基体相比提高了 79.4%。由于材料某处的塑性变形程度可以通过对比其硬度和基体的硬度来说明, 塑性变形程度越大, 硬度提高的越高, 因此喷丸导致的塑性变形层厚度大约为 25  $\mu\text{m}$ 。之所以会产生这两种不同的结果, 是因为显微硬度和纳米压痕硬度的测量原理不同, 显微硬度是通过加载使材料表面发生变形, 通过计算凹坑对角线长度得出硬度值, 所以显微硬度计算的是一定表层内硬度的平均值, 而纳米压痕的测量在纳米级别, 更能表现具体某一处对应的硬度值。由此可见, 喷丸处理能够提高锆合金包壳管的硬度, 最大的硬度在距离表面 2  $\mu\text{m}$  处, 提高了 79.4%, 但是这种高硬度区域较薄, 约为 4~8  $\mu\text{m}$ , 其他区域和基体相差不大, 这就是显微硬度仅提高 13.9% 的原因。

喷丸强化对锆合金性能的影响还体现在微观组织及织构的改变上。为了研究喷丸处理对 ZIRLO 锆合金织构的影响, 对喷丸处理前后锆合金表面进行 XRD 试验, 衍射峰如图 2 所示。通过标定可知, ZIRLO 锆合金仅存在一种密排六方相结构。然而, 根据衍射峰强可知, 喷丸前后 XRD 谱存在显著的差异: 喷丸处理前, 原始试样有明显的  $\{002\}$  晶面择优取向, 且衍射峰较为尖锐; 经过喷丸处理后,  $\{002\}$  晶面择优

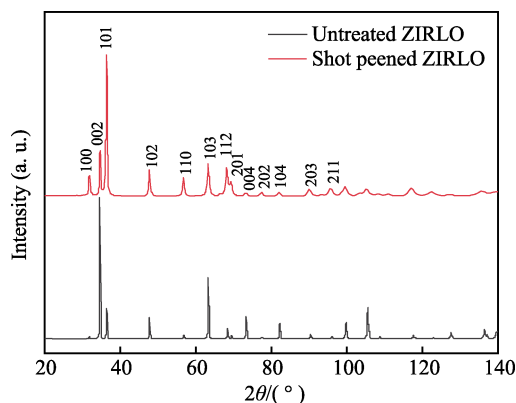


图2 ZIRLO 锆合金喷丸前后试样表面的 XRD 分析图  
Fig.2 XRD pattern of untreated and shot peened ZIRLO alloy

取向消失, 存在  $\{101\}$  晶面择优取向, 同时锆合金经过喷丸处理后衍射峰明显宽化, 且 XRD 衍射峰主峰两侧出现了边带, 说明喷丸处理后表面存在位错, 预示着纳米晶的出现。根据谢乐公式<sup>[25]</sup>可知, 晶粒尺寸与衍射峰半高宽呈反比, 半高宽越大, 晶粒尺寸越低。图 2 中喷丸前后衍射峰半高宽的增大也能说明喷丸后晶粒尺寸明显降低。

## 2.2 喷丸强化对锆合金微动磨损的影响

微动磨损前后各组材料的外观比较如图 3 所示。喷丸强化后, 锆合金材料表面会形成由丸粒撞击得到的微小凹坑, 金属光泽减小。由于磨损环境模拟的是压水堆工作环境, 试样在微动的过程中会发生氧化, 可以看出氧化前均有金属光泽, 氧化后表面产生了一层灰黑色的氧化膜。

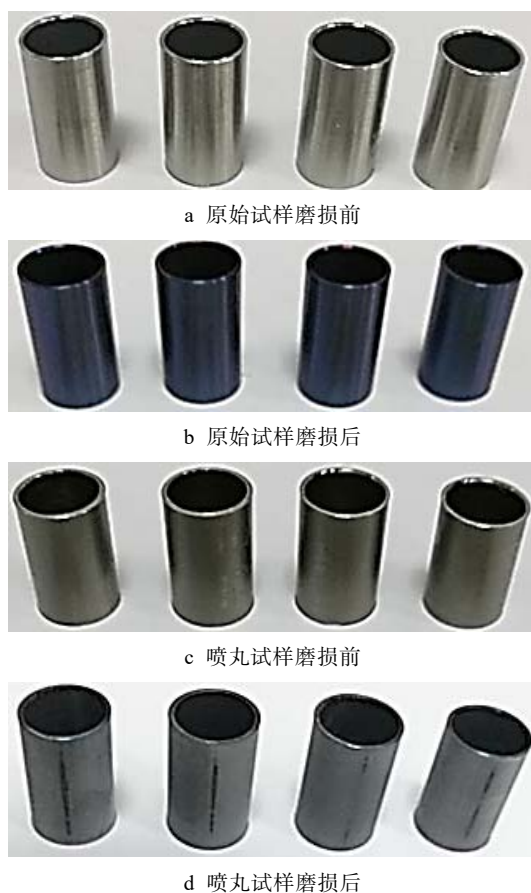


图3 微动磨损前后 ZIRLO 锆合金的外观比较

Fig.3 Comparison of the material appearance of ZIRLO alloy before and after fretting wear: a) untreated specimens before fretting wear; b) untreated specimens after fretting wear; c) shot peened specimens before fretting wear; d) shot peened specimens after fretting wear

微动磨损后试样的扫描 3D 体积成像如图 4 所示, 图 4a 和图 4b 分别为喷丸处理前后 ZIRLO 合金经过 24 d 的磨损结果。3D 检测获得的照片中不同的颜色代表该点的高度不同, 蓝色、绿色、红色所代表的高度是递增的。从图 4 可知, 锆合金管的表面起初

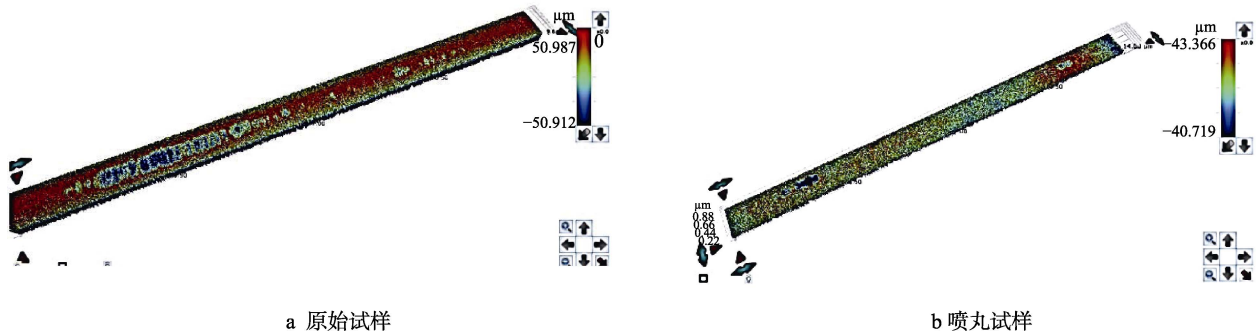


图 4 ZIRLO 合金磨损试验后表面 3D 体积成像图

Fig.4 3D volumetric image of ZIRLO alloy after fretting wear:  
a) untreated specimens; b) shot peened specimens

存在一定的粗糙度,这是锆合金管材加工制备过程中形成的。在本研究中,为了得到准确的磨损体积,每个试样选取未磨损区域的平均高度作为基准面,从而获得材料最终的磨损体积。

图 5 为计算得到的原始试样和喷丸试样微动磨损深度及磨损体积。从图 5a 中可以看出,原始试样的最大磨损深度为  $10.72\ \mu\text{m}$ ,喷丸处理试样的最大磨损深度上升到  $11.09\ \mu\text{m}$ ,这是由于试样经过喷丸后,试样表面的粗糙度由最初的  $0.227\ \mu\text{m}$  上升到  $0.700\ \mu\text{m}$ ,这会导致测量的最大磨损深度和真实最大磨损深度之间存在较大的误差,因此采用磨损体积更能体现材料的抗磨损性能。喷丸前后材料的磨损体积分别为  $9\ 306\ 359\ \mu\text{m}^3$  和  $8\ 773\ 103\ \mu\text{m}^3$ ,磨损体积减少了 5.7%,喷丸处理使 ZIRLO 锆合金材料的抗磨损性提高。

材料的抗磨损性能与材料表面的硬度有直接的关系,锆合金经过喷丸处理后,硬度会有所提高,这种现象主要由加工硬化效应和晶粒细化共同作用。根据 Archard 提出的粘着磨损理论<sup>[26]</sup>,磨损体积和材料硬度有如下的关系式:

$$\frac{dV}{dS} = K \frac{P}{H} \quad (1)$$

式中:  $V$  为磨损体积;  $S$  为滑动距离;  $K$  为磨损

系数;  $H$  为材料的硬度;  $P$  为总体载荷,可根据每个接触点所承载荷的累加计算得到,如式(2)所示。

$$P = \sigma_s \pi a^2 n \quad (2)$$

式中:  $\sigma_s$  为材料的屈服强度;  $a$  为接触面的半径;  $n$  为接触面的微凸体总数。将 2.1 节显微硬度数值带入公式(1),可以得出,喷丸处理后显微硬度由基体的 202.42HV 上升到 230.30HV,理论上磨损体积可以减少 12.2%,但是实验的磨损体积仅减少了 5.7%,不到理论值的一半。结合 2.1 节测试的纳米压痕硬度梯度得出,喷丸的强化层较薄,尽管表面硬度有显著的提高,但是随着微动磨损时间的增加,表面较硬的强化层被磨掉形成了磨屑,次表层的基体开始发生磨损行为,而次表层硬度的提高并不明显,这就造成了实验值和理论值之间的偏差。综上所述,喷丸处理后,锆合金的抗磨损性能有所提高,但程度不大,这是由于硬化层较薄所致。

观察图 6 可以发现,对于喷丸试样和原始试样,其表面均存在微动造成的磨损坑。微动磨损的同时也会伴随着微动疲劳,会造成材料表面形成裂纹,这些裂纹会导致材料表面脱落,从而加速在材料表面形成磨损坑,而喷丸处理所引入的塑性变形层和残余压应力场,均可以提高金属材料的疲劳性能<sup>[16]</sup>。

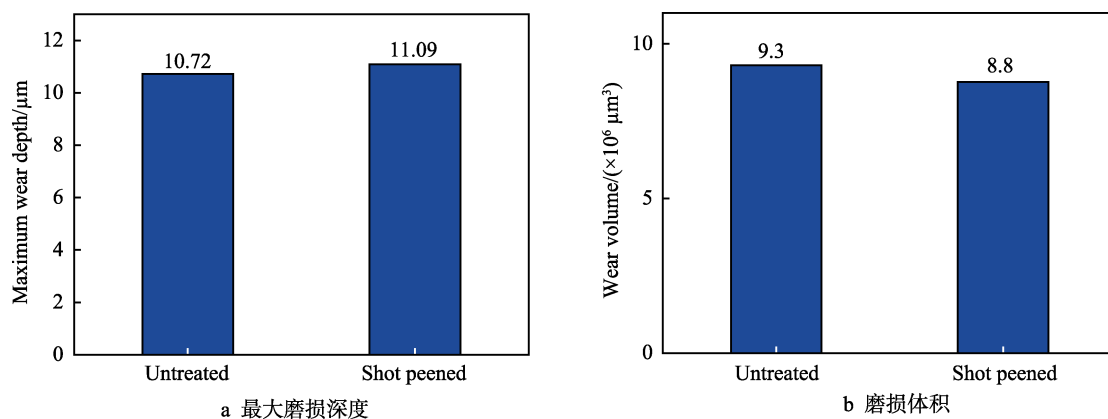
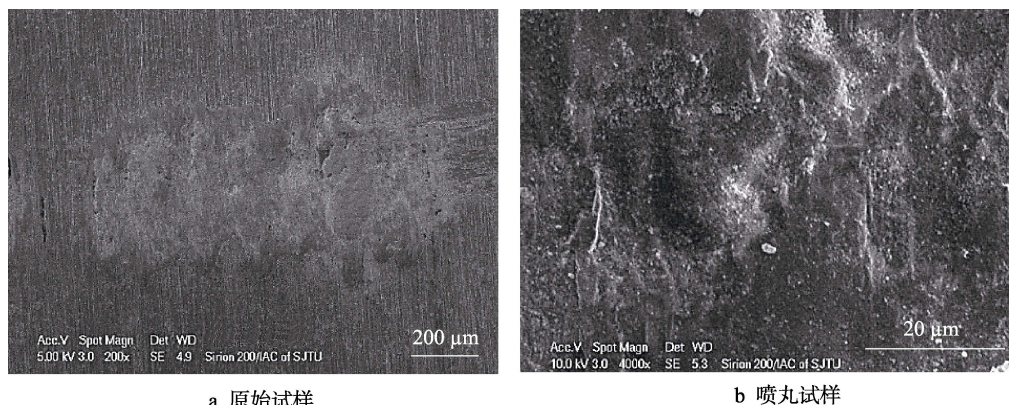


图 5 喷丸前后 ZIRLO 合金的磨损试验结果

Fig.5 Fretting wear test results of ZIRLO alloy before and after shot peening:  
a) maximum wear depth; b) wear volume





a 原始试样

b 喷丸试样

图 6 ZIRLO 合金磨损试验后表面组织结构表征

Fig.6 Microstructure characterization of ZIRLO alloy after fretting wear:

a) untreated specimens; b) shot peened specimens

### 2.3 喷丸强化对锆合金抗腐蚀性能的影响

喷丸强化前后锆合金在去离子水中的腐蚀增重曲线如图 7 所示。当试验温度为 360 ℃、水压为 18.6 MPa、腐蚀介质为去离子水时, ZIRLO 合金在腐蚀过程中没有出现明显的转折, 整个腐蚀过程比较均匀, 当腐蚀天数为 10 d 时, ZIRLO 合金未喷丸试样的增重为 15.56 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后试样的增重为 20.94 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后的腐蚀增重比原始试样高 5.38 mg/dm<sup>2</sup>; 当腐蚀天数到达 40 d 时, ZIRLO 合金未喷丸试样的增重为 28.85 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后试样的增重为 34.25 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后的腐蚀增重比原始试样高 5.4 mg/dm<sup>2</sup>, 此时的差值达到最大, 之后随着腐蚀天数的增加, 喷丸试样的腐蚀增重逐渐接近于原始试样的腐蚀增重, 大约在 140 d 时, 原始试样的腐蚀增重等于喷丸试样的腐蚀增重; 在 140 d 以后, 喷丸试样的腐蚀增重低于未喷丸试样的腐蚀增重; 当腐蚀天数为 220 d 时, ZIRLO 合金未喷丸试样的增重为 79.91 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后试样的增重为 77.54 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后的腐蚀增重比原始试样低

2.37 mg/dm<sup>2</sup>。

图 8 为原始试样和喷丸试样在试验温度为 360 ℃、水压为 18.6 MPa、腐蚀介质为 0.01 mol/L LiOH 溶液条件下的腐蚀增重曲线。当腐蚀天数为 10 d 时, ZIRLO 合金未喷丸试样的增重为 17.41 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后试样的增重为 22.56 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后的腐蚀增重比原始试样高 5.15 mg/dm<sup>2</sup>; 随着腐蚀的进行, 喷丸试样的腐蚀增重与未喷丸处理试样的腐蚀增重的差距越来越大, 直到第 130 d 时, 未喷丸试样的增重为 67.29 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后试样的增重为 81.80 mg/dm<sup>2</sup>, 此时的差值达到最大, 为 12.89 mg/dm<sup>2</sup>; 140 d 之后, 这种差距逐渐变小, 大约在 200 d 时, 原始试样的腐蚀增重等于喷丸试样的腐蚀增重; 当腐蚀天数为 220 d 时, ZIRLO 合金未喷丸试样的增重为 119.31 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸后试样的增重为 116.84 mg/dm<sup>2</sup>, 喷丸处理后的腐蚀增重比原始试样低 116.84 mg/dm<sup>2</sup>。由此可见, ZIRLO 合金在 0.01 mol/L LiOH 溶液中的腐蚀初期, 未喷丸试样的抗腐蚀性优于喷丸试样的抗腐蚀性能, 当腐蚀天数超过 200 d 时, 喷丸试样的抗腐蚀性能优于未喷丸原始试样。

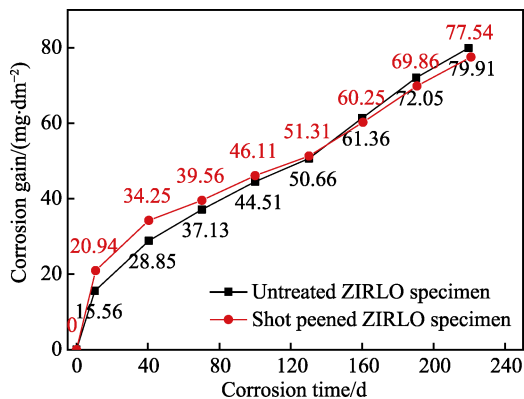


图 7 ZIRLO 合金样品在 360 ℃/18.6 MPa/去离子水条件下的腐蚀增重曲线

Fig.7 Corrosion gain curve of ZIRLO specimen in 360 °C/18.6 MPa/deionized water

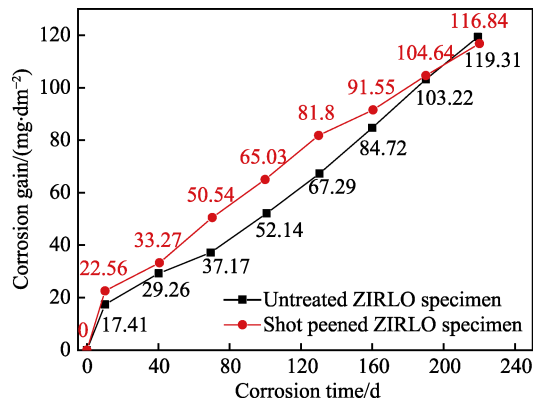
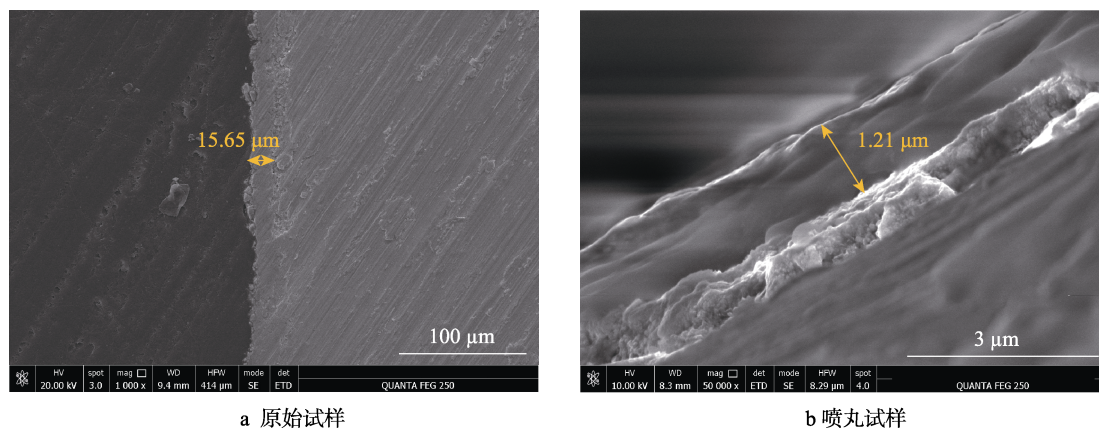


图 8 ZIRLO 合金样品在 360 ℃/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 溶液条件下的腐蚀增重曲线

Fig.8 Corrosion gain curve of ZIRLO specimen in 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH solution

此外, 对 LiOH 溶液条件下腐蚀后原始及喷丸试样的氧化膜厚度进行 SEM 观察和测量, 结果如图 9 所示, 未喷丸的 ZIRLO 合金管氧化膜厚度约为 15  $\mu\text{m}$ ,

喷丸后 ZIRLO 合金管氧化膜厚度约为 1.21  $\mu\text{m}$ 。喷丸后, 试样经过腐蚀试验, 腐蚀增重减少, 氧化膜厚度减小, 进一步证明试样的抗腐蚀性能增强。



a 原始试样

b 喷丸试样

图 9 ZIRLO 锆合金 LiOH 腐蚀试验后氧化膜的厚度

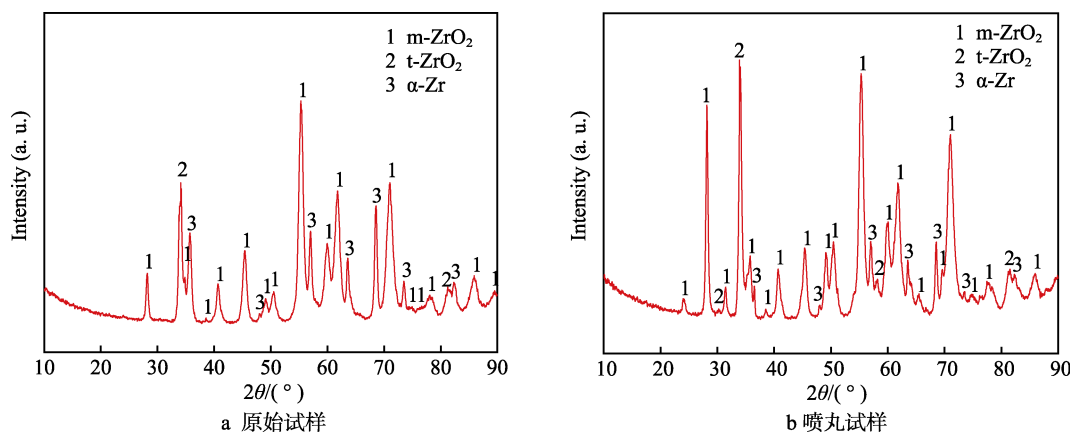
Fig.9 Measurement of the oxidation film thickness of ZIRLO alloy after corrosion tests with LiOH solution: a) untreated specimens; b) shot peened specimens

由以上腐蚀试验结果可以看出, 在去离子水和 0.01 mol/L LiOH 溶液中, 喷丸强化处理后 ZIRLO 锆合金的腐蚀增重曲线和原始试样的腐蚀增重曲线的变化趋势大致相同。在腐蚀初期, 未喷丸处理原始试样的抗腐蚀性能优于喷丸处理试样的抗腐蚀性能, 喷丸的强化效果没有体现; 当腐蚀进行到一定阶段时, 喷丸强化的效果逐渐显现出来, 喷丸处理试样的抗腐蚀性能优于原始试样的抗腐蚀性能。

喷丸强化对锆合金抗腐蚀性能的提高主要来源于晶粒细化和残余压应力的引入。首先, 由 2.1 节的分析可知, 喷丸强化会导致加工试样表面晶粒细化, 细晶组织的氧化膜晶粒尺寸较大, 所以其晶界面积较小, 缺少了氧化反应时  $\text{O}^{2-}$  的短路扩散通道, 因而细晶粒组织的抗腐蚀性能优于原始组织。此外, 对 LiOH 溶液条件下腐蚀 220 d 后的原始及喷丸试样的氧化膜进行 XRD 分析, 喷丸强化试样呈现出更明显的稳定

四方相氧化锆 ( $\text{t-ZrO}_2$ ) 衍射, 如图 10 所示。在锆合金抗腐蚀性能的研究中, 一个重要的因素是  $\text{t-ZrO}_2$  向单斜相氧化锆 ( $\text{m-ZrO}_2$ ) 转变<sup>[8]</sup>。单斜相氧化锆  $\text{m-ZrO}_2$  疏松多孔, 抗腐蚀性比  $\text{t-ZrO}_2$  相比很差, 大量的  $\text{t-ZrO}_2$  有利于提高锆合金的抗腐蚀性能。氧化膜内局部较大的压应力有利于稳定四方相氧化锆<sup>[27]</sup>, 而喷丸强化能够引入更大的残余压应力, 使氧化膜中的压应力更高, 减缓四方相  $\text{t-ZrO}_2$  向单斜相  $\text{m-ZrO}_2$  转变, 从而保留更多具有保护性的四方相  $\text{t-ZrO}_2$ , 最终达到提高其抗腐蚀性能的目的。

然而, 喷丸强化对锆合金抗腐蚀性能的提高效果是在腐蚀一定天数后显现的。初期抗腐蚀性能降低的原因在于喷丸强化的弊端, 即锆合金表面粗糙度提高, 使接触面积增加, 为  $\text{O}^{2-}$  提供扩散通道, 有利于氧与金属基体接触。此外, 根据喷丸强化残余应力场的分布规律<sup>[15]</sup>, 残余压应力的最大值往往出现在次表



a 原始试样

b 喷丸试样

图 10 LiOH 腐蚀试验后 ZIRLO 锆合金试样表面的 XRD 分析图

Fig.10 XRD patterns of untreated and shot peened ZIRLO alloy after corrosion tests in LiOH solution: a) untreated specimens; b) shot peened specimens

层(即硬化层)的一定深度内,表层较小的残余压应力无法抵消粗糙度对抗腐蚀性能的负面影响,因此在腐蚀初期,喷丸处理弊大于利,喷丸强化带来的抗腐蚀性能的提高效果在腐蚀一定天数后才能展现出来。

### 3 结论

1) 喷丸处理使 ZIRLO 锆合金的磨损体积相对于未处理试样减少了 5.7%,抗微动磨损性有所提高。

2) 喷丸处理能够提高 ZIRLO 锆合金包壳管的硬度,但是高硬度区域较薄,大约为 4~8  $\mu\text{m}$ ,其他区域和基体相差不大。较薄的硬化层也是喷丸处理后 ZIRLO 锆合金抗微动磨损性能提高程度不大的原因。

3) 在腐蚀初期,原始试样的抗腐蚀性能优于喷丸处理试样的抗腐蚀性能;当腐蚀进行到一定阶段时,喷丸强化的效果开始体现,喷丸处理试样的抗腐蚀性能优于原始试样的抗腐蚀性能。

#### 参考文献:

- [1] 袁改焕,卫新民. 锆合金研究进展及我国核电站用锆材国产化的思考[J]. 钛工业进展, 2011, 28(6): 18-22.  
YUAN Gai-huan, WEI Xin-min. Progress in zirconium alloys and thinking about localization of zirconium material for domestic nuclear power plants[J]. Titanium industry progress, 2011, 28(6): 18-22.
- [2] 王旭峰,李中奎,周军,等. 锆合金在核工业中的应用及研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 71-74.  
WANG Xu-feng, LI Zhong-kui, ZHOU Jun, et al. Application and research progress of zirconium alloy in nuclear industry[J]. Material & heat treatment, 2012, 41(2): 71-74.
- [3] 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.  
ZHANG Xiang-yu, BAI Xin-de. Research development of surface modification of zircaloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2005, 34(6): 841-844.
- [4] MURTY K L, CHARIT I. Texture development and anisotropic deformation of zircaloys[J]. Progress in nuclear energy, 2006, 48(4): 325-359.
- [5] 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): 4-9.  
ZHAO Wen-jin, ZHOU Bang-xin, MIAO Zhi, et al. Development of Chinese advanced zirconium alloys[J]. Atomic energy science and technology, 2005, 39(S1): 4-9.
- [6] DUAN Z G, YANG H L, SATOH Y, et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors[J]. Nuclear engineering and design, 2017, 316: 131-150.
- [7] JEON M K, PARK C J, LEE C H, et al. Simulation of radio activation and chlorination reaction behavior for zircaloy-4 and zirlo cladding hull wastes[J]. Journal of radio analytical and nuclear chemistry, 2012, 292(3): 1221-1228.
- [8] MORDYUK B N, KARASEVSKAYA O P, PROKO-PENKO G I. Structurally induced enhancement in corrosion resistance of Zr-2.5%Nb alloy in saline solution by applying ultrasonic impact peening [J]. Materials science and engineering: A, 2013, 559(1): 453-461.
- [9] PENG D Q, BAI X D, CHEN B S. Corrosion behavior of carbon-implanted zircaloy-4 in 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [J]. Journal of materials science, 2005, 234(3): 235-242.
- [10] 刘文庆,李强,周邦新,等. 显微组织对 ZIRLO 锆合金耐腐蚀性的影响[J]. 核动力工程, 2003, 24(1): 33-36.  
LIU Wen-qing, LI Qiang, ZHOU Bang-xin, et al. Effect of the microstructure on the corrosion resistance of ZIRLO alloy[J]. Nuclear power engineering, 2003, 24(1): 33-36.
- [11] 刘庆冬,张浩,曾奇峰,等. SZA-4 和 ZIRLO 锆合金在 360  $^{\circ}\text{C}$  含氧水环境中的腐蚀行为[J]. 机械工程学报, 2019, 55(8): 88-96.  
LIU Qing-dong, ZHANG Hao, ZENG Qi-feng, et al. Pre-transition corrosion behavior of SZA-4 and ZIRLO alloys in dissolved oxygen aqueous condition at 360  $^{\circ}\text{C}$  [J]. Journal of mechanical engineering, 2019, 55(8): 88-96.
- [12] 黄小波,宋俊凯,高玉魁. 核电锆管的表面改性技术[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 57-64.  
HUANG Xiao-bo, SONG Jun-kai, GAO Yu-kui. Surface modification technique of nuclear power zirconium tube [J]. Surface technology, 2016, 45(4): 57-64.
- [13] KING S J, YOUNG M Y, GUÉROUT F M, et al. Fre-tting-wear behavior of zircaloy-4, OPTIN<sup>TM</sup>, and ZIR-LO<sup>TM</sup> fuel rods and grid support under various autoclave and hydraulic loop endurance test conditions[J]. Journal of ASTM international, 2005, 1(8): 24-27.
- [14] 李世平,刘道新,李瑞鸿,等. 喷丸强化与表面完整性对 TC21 钛合金疲劳性能的影响[J]. 机械科学与技术, 2012, 31(12): 1418-1423.  
LI Shi-ping, LIU Dao-xin, LI Rui-hong, et al. Influence of shot peening and surface integrity on fatigue properties of TC21 titanium alloy[J]. Mechanical science and technology for aerospace engineering, 2012, 31(12): 1418-1423.
- [15] 高玉魁. 残余应力基础理论及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019.  
GAO Yu-kui. Theory and application of residual stresses [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2019.
- [16] GAO Y K. Improvement of fatigue property in 7050-T7451 aluminum alloy by laser peening and shot peening[J]. Materials science & engineering A, 2011, 528(10): 3823-3828.
- [17] 王旭,沈培良,高玉魁,等. 喷丸成形及强化对 2024HDT-T351 板材疲劳特性的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 165-169.  
WANG Xu, SHEN Pei-liang, GAO Yu-kui, et al. Influence of shot blasting forming and strengthening on fatigue property of 2024HDT-T351 plate[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 165-169.

(下转第 254 页)

- 2863.
- [25] ANGELES-CH C, MORA-MENDOZA J L, GARCIA-ESQUIVEL R, et al. Microbiologically influenced corrosion by *Citrobacter* in sour gas pipelines[J]. Materials performance, 2002, 41(8): 50-55.
- [26] BONTHRONE K M, QUARMBY J, HEWITT C J, et al. The effect of the growth medium on the composition and metal binding behaviour of the extracellular polymeric material of a metal-accumulating *Citrobacter* sp.[J]. Environmental technology, 2000, 21(2): 123-134.
- [27] ALLAN V J M, MACASKIE L E, CALLOW M E. Development of a pH gradient within a biofilm is dependent upon the limiting nutrient[J]. Biotechnology letters, 1999, 21(5): 407-413.
- [28] JUNG G Y, KIM J R, PARK J Y, et al. Hydrogen production by a new chemoheterotrophic bacterium *Citrobacter* sp. Y19[J]. International journal of hydrogen energy, 2002, 27(6): 601-610.
- [29] BEALE D J, MORRISON P D, KEY C, et al. Metabolic profiling of biofilm bacteria known to cause microbial influenced corrosion[J]. Water science and technology, 2013, 69(1): 1-8.
- [30] LI B, LUO X, ZHANG H, et al. Different effects of three soil microfloras on the corrosion of copper[J]. RSC advances, 2016, 6(44): 37544-37554.
- [31] HAGENAUER A, HILPERT R, HACK T. Microbiological investigations of corrosion damages in aircraft[J]. Materials and corrosion, 1994, 45(6): 355-360.
- [32] CHEN S, DONG B, DAI X, et al. Effects of thermal hydrolysis on the metabolism of amino acids in sewage sludge in anaerobic digestion[J]. Waste management, 2019, 88: 309-318.
- [33] ZHANG X, TU B, DAI L, et al. *Petroclostridium xylanilyticum* gen. nov., sp. nov., a xylan-degrading bacterium isolated from an oilfield, and reclassification of clostridial cluster III members into four novel genera in a new *hungerfordiellaceae* fam. nov[J]. International journal of systematic and evolutionary microbiology, 2018, 68(10): 3197-3211.
- [34] KIM E, LEE J, HAN G, et al. Comprehensive analysis of microbial communities in full-scale mesophilic and thermophilic anaerobic digesters treating food waste-recycling wastewater[J]. Bioresource technology, 2018, 259: 442-450.
- [35] AL-JAROUDI S S, UL-HAMID A, AL-GAHTANI M M. Failure of crude oil pipeline due to microbiologically induced corrosion[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2011, 46(4): 568-579.
- [36] ABDOLAH A, HAMZAH E, IBRAHIM Z, et al. Localised corrosion of mild steel in presence of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2015, 50(7): 538-546.
- [37] 覃明. 9Ni 钢在海水中的腐蚀行为及防护方法研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- QIN M. Corrosion behavior and protection methods of 9Ni steel in seawater[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

(上接第 244 页)

- [18] 何嘉武, 马世宁, 巴德玛. 表面滚压强化技术研究与应用进展[J]. 装甲兵工程学院学报, 2013, 27(3): 75-81.
- HE Jia-wu, MA Shi-ning, BA De-ma. Research and application progress of surface rolling strengthening technology[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2013, 27(3): 75-81.
- [19] 周军, 樊湘芳, 丰振东, 等. 渗氮处理对 Zr4 合金表面 TiAlSiN 涂层性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(1): 142-146.
- ZHOU Jun, FAN Xiang-fang, FENG Zhen-dong, et al. Influence of nitriding on performance of TiAlSiN coating on Zr4 alloy surface[J]. Heat treatment of metals, 2018, 43(1): 142-146.
- [20] 石鸿瑞, 王伟. 锆合金轧制用芯棒的表面渗氮处理[J]. 金属世界, 2018, 196(2): 47-49.
- SHI Hong-rui, WANG Wei. Surface nitriding treatment of rolling rod for Zr alloy[J]. Metal world, 2018, 196(2): 47-49.
- [21] 张强, 张喜燕, 李聪, 等. Zr-4 合金的表面晶粒细化研究[J]. 核动力工程, 2009, 30(1): 66-69.
- ZHANG Qiang, ZHANG Xi-yan, LI Cong, et al. Study on surface grain refinement of Zircaloy-4[J]. Nuclear power engineering, 2009, 30(1): 66-69.
- [22] 石明华, 张喜燕, 李中奎, 等. 喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜组织和氧化动力学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1288-1291.
- SHI Ming-hua, ZHANG Xi-yan, LI Zhong-kui, et al. Study on organization and oxidation kinetics of Zr-4 alloy oxide film treated by shot peening[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(7): 1288-1291.
- [23] GEBERT A, CONCUSTELL A, GREER A L, et al. Effect of shot-peening on the corrosion resistance of a Zr-based bulk metallic glass[J]. Scripta materialia, 2010, 62(9): 635-638.
- [24] 黄小波, 柳鸿飞, 高玉魁, 等. 喷丸处理的锆合金残余应力场分布规律[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 16-20.
- HUANG Xiao-bo, LIU Hong-fei, GAO Yu-kui, et al. Distribution rule of residual stress field of zirconium alloy induced by shot peening[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 16-20.
- [25] ARRHENIUS G. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials[J]. Journal of chemical education, 1955, 32(4): 228.
- [26] ACHARD J F. Wear theory and mechanism[M]. New York: ASME United Engineering Center, 1980.
- [27] BEIE H J, MITWALSKY A, GARZAROLLI F, et al. Examinations of the corrosion mechanism of zirconium alloys[C]//10th international symposium on zirconium in the nuclear industry. Baltimore: ASTM, 1994: 21-24.