第 47 卷 第 9 期 金属学报 Vol.47 No.9
2011 年 9 月 第 1216—1220 页 ACTA METALLURGICA SINICA Sept. 2011 pp.1216–1220

3 种锆合金的高温氧化行为 *

邱 军 赵文金
(中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 成都 610041)
Thomas Guilbert Jean-Luc Béchade
(法国原子能委员会 Scalay 研究中心, Gif–sur–Yvette cedex 91191, 法国)

摘 要 对 Zr–A 和 Zr–B 锆合金在 700—1200 ℃的 O_2 中进行了等温氧化实验, 观察了合金的氧化动力学行为和基体微观结构演变, 并与低 Sn 的 Zr–4 合金作了对比. 结果表明, 700—1200 ℃氧化时, 3 种锆合金的动力学曲线基本服从抛物线规律, Zr–B 合金在 700 ℃氧化 1200 s 后速率出现转折; 800 ℃时 Zr–A 和 Zr–B 合金的氧化速率出现转折; 1000 ℃时 3 种合金动力学曲线由抛物线变为近似直线; 1100 ℃以上氧化时, 动力学曲线呈抛物线规律, 未出现转折. 在 1100 ℃以上氧化时, 合金成分对 3 种合金的高温氧化性能影响甚微. 依据氧化增重数据得到了 3 种合金在 700—1200 ℃氧化反应的抛物线速率常数 K_p 的表达式.

关键词 锆合金, 高温氧化, 氧化动力学
中图法分类号 TG172.5 **文献标识码** A **文章编号** 0412−1961(2011)09−1216−05

HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOURS OF THREE ZIRCONIUM ALLOYS

QIU Jun, ZHAO Wenjin
Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041
Thomas Guilbert, Jean–Luc Béchade
French Atomic Energy and Alternative Energies Commission, Gif–sur–Yvette cedex 91191, France
Correspondent: QIU Jun, associate professor, Tel: (028)85903862, E-mail: qjcd@163.com
Manuscript received 2011–04–06, in revised form 2011–06–16

ABSTRACT Isothermal oxidation behaviors of Zr–alloys Zr–A and Zr–B cladding tubes in flowing oxygen were measured and compared to Zr–4 cladding tube over a wide temperature range from 700 ℃ to 1200 ℃. The results show that the kinetics oxidation curves of all the alloys basically obey the parabolic rate law at the temperature range from 700 ℃ to 1200 ℃. In 700 ℃ oxidation of alloy Zr–B, a rate transition occurrs at about 1200 s. The rate transitions in 800 ℃ curves of alloys Zr–A and Zr–B occurr at about 600 s. The oxidation kinetics curves are changed for all the alloys at 1000 ℃, which is resulted from the crack in the oxide layer due to the ZrO_2 phase transformation from a monoclinic structure to a tetragonal structure. At the temperature above 1100 ℃, the oxidation kinetics curves of all the alloys obey the parabolic rate law, and no kinetics changes were observed. The results also show that the alloy composition has a negligible effect on the oxidation resistance at the temperature above 1100 ℃. The parabolic rate constant K_p of the oxidation reaction was get through calculating weight gain due to oxidation.
KEY WORDS zirconium alloy, high–temperature oxidation, oxidation kinetics

核燃料元件是核反应堆的核心部件, 主要由包壳和燃料芯体组成. 燃料元件的使用寿命和安全可靠性与包壳材料的性能密切相关. 在假想的失水事故 (LOCA) 中, 高温下锆合金包壳会与水蒸汽反应直到危冷系统注水而包壳淬火, 包壳会因此而脆化. 因此, 研究锆合金的高温氧化行为对 LOCA 安全分析非常重要. 从 20 世纪 60 年代起, 国际上就对 Zr–Sn(Zr–2 和 Zr–4) 合金在高温蒸汽中的氧化速率展开了研究, 获得了大量的锆合金包壳材料在高温下的氧化行为数据, 数据之间表现出较好的一致性 [1−4].

当今核燃料包壳材料研发的趋势是提高燃料燃耗、降低燃料循环成本, 一些核电发达国家相继开展了新型锆合金包壳材料的开发与研究, 如美国的 ZIRLO 合金、俄罗

* 收到初稿日期：2011–04–06, 收到修改稿日期：2011–06–16
作者简介： 邱 军, 男, 1970 年生, 副研究员
DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00211

斯的 E635 合金、法国的 M5 合金、日本的 NDA 合金、韩国的 HANA 系列合金和德国的 PCA 合金等 [5−8]. 对这些新型锆合金在 LOCA 中的行为也做了深入研究 [9−11]. Zr–A 和 Zr–B 是我国自主开发和研究的有希望能满足高燃耗、长寿期堆芯要求的 Zr–Sn–Nb 系锆合金. 堆外实验 [12−15] 表明, 这 2 种合金的抗腐蚀、抗吸氢、抗蠕变和抗疲劳性能都优于 Zr–4 合金. 但是, 要使新型锆合金达到工程应用, 还需要评估其在潜在事故条件下的行为. 研究锆合金在纯 O_2 中的高温氧化行为将为充分了解锆合金包壳材料在水蒸汽及空气中的高温氧化机制起重要作用. 本文运用 SETARAM SETSYS Evolution 24 热重分析仪, 对 Zr–A 和 Zr–B 锆合金在 O_2 中 700—1200 ℃的氧化行为进行了研究.

1　实验方法

实验所用的材料为国产再结晶状态的 Zr–A 和 Zr–B 锆合金管材, Zr–4 管材来自 Areva–NP, 3 种锆合金的名义成分见表 1.

为避免冲温分两步进行加热: 首先, 在 He 气保护下以 100 ℃/min 的速率加热到低于设定温度 100 ℃时, 再以 50 ℃/min 的速率加热到设定温度. 氧化气氛为 60%O_2+40%He 气 (体积分数) 的混合气体, 气体流量为 1 L/h. 样品在实验前后用天平进行称重.

为防止 Zr 与 Pt(样品挂钩) 在 1180 ℃发生共晶反应, 在 1000 ℃以上进行氧化前, 样品需预先在 600 ℃氧化 1 h.

2　实验结果与讨论

2.1　氧化动力学

图 1 给出了 3 种锆合金在 700, 800, 900 和 1000 ℃时的氧化动力学曲线. 可以看出, 氧化增重随氧化时间的延长而增加, 而且随着氧化温度的提高, 增重明显加大, 在相同的氧化时间内, 温度升高氧化增重迅速, 这说明温度是影响氧化速率的主要因素. 700 ℃时, Zr–A 和 Zr–4 合金的氧化动力学曲线相似, 表现为抛物线规律, 未发生转折, 而 Zr–B 合金在氧化 1200 s 后动力学曲线出现转折.

表 1　实验所用锆合金的名义成分

Table 1　Nominal compositions of three alloys tested

(mass fraction, %)

Alloy	Sn	Nb	Fe	Cr	O	S	C	Zr
Zr–4	1.30—1.50	–	0.18—0.24	0.09—0.12	0.09—0.14	–	–	Bal.
Zr–A	0.80—1.20	0.20—0.4	0.30—0.40	0.07—0.15	0.08—0.16	–	–	Bal.
Zr–B	0.90—1.10	0.90—1.10	0.10—0.4	–	0.08—0.16	–	–	Bal.

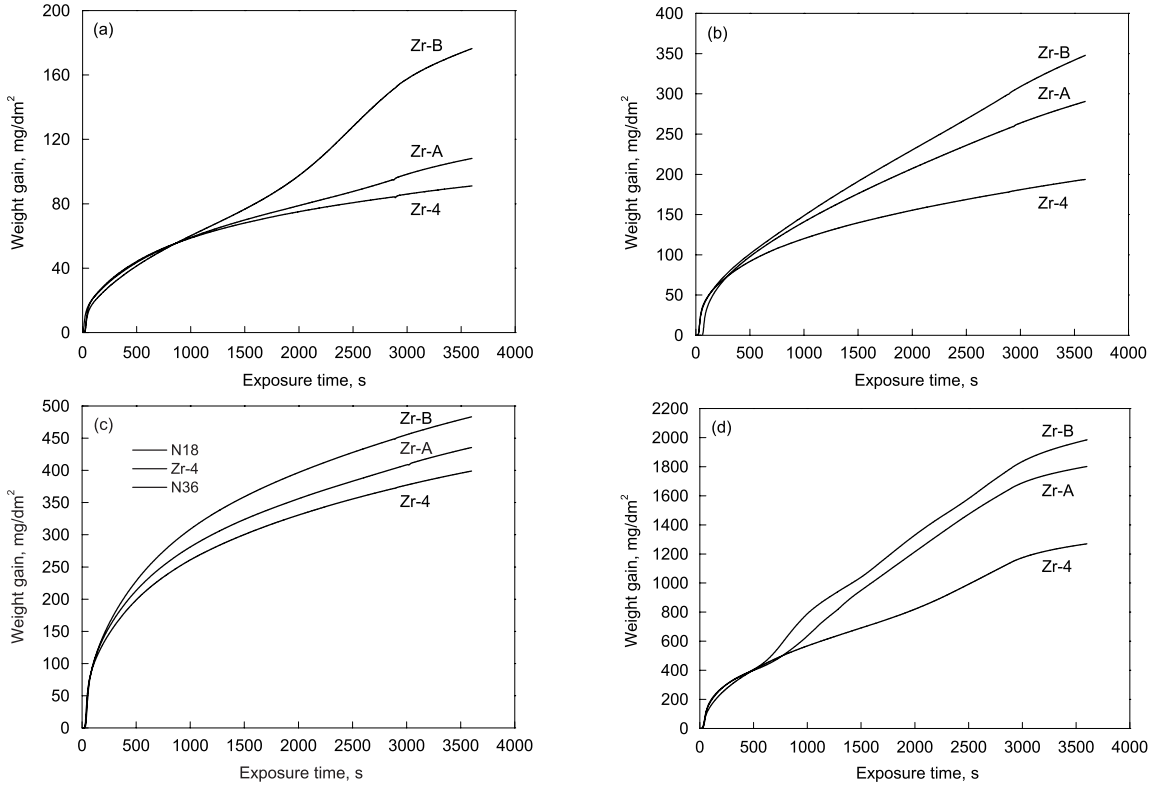

图 1　Zr–A, Zr–B 和 Zr–4 合金在 700—1000 ℃的氧化行为

Fig.1　Oxidation behaviors of alloys Zr–A, Zr–B and Zr–4 at 700 ℃ (a), 800 ℃ (b), 900 ℃ (c) and 1000 ℃ (d)

出现转折的原因为: Zr–B 锆合金相变开始温度为 697 ℃, 在 700 ℃氧化时, Zr–B 锆合金基体进入 ($\alpha+\beta$) 双相区, 相变使得金属基体的力学性能发生改变, 影响了氧化膜的应力释放, 从而导致氧化膜产生裂纹 (图 2a), 使得氧化加速, 1200 s 后动力学曲线出现转折. 800 ℃时 Zr–4 合金的动力学曲线没有出现转折, Zr–A 和 Zr–B 合金因金属基体进入 ($\alpha+\beta$) 双相区, 相变的影响更明显 (图 2b 和 c), 动力学曲线在 600 s 后即由抛物线转变为直线. 900 ℃时 3 种锆合金的的动力学曲线没有出现转折. 图 1d 是 3 种锆合金在 1000 ℃下的氧化动力学曲线. 可以看出, 3 种合金的氧化规律很快发生了转变. 从图 2d 可以看到, Zr–4 合金的氧化膜遍布裂纹, 非常疏松, O_2 可以穿过这些缺陷更快地与金属基体接触, 而出现所谓的 "短路扩散", 导致氧化加速, 从而引起氧化动力学的转变. 从 Zr–O 相图 [16] 可知, 约在 1000 ℃, ZrO_2 发生由单斜结构向四方结构的转变, ZrO_2 的结构变化使得在该温度下氧化膜的完整性被破坏, 氧化膜内产生裂纹.

图 3 给出了 3 种锆合金试样在 1100 和 1200 ℃的氧化动力学曲线. 可以看出, 在 1100 ℃以上, 3 种锆合金氧化时氧化动力学曲线未出现转折. 高温下 O_2 中 Zr–A 和 Zr–B 合金的氧化增重与 Zr–4 合金相近, 这说明合金成分对锆合金的抗高温 O_2 的氧化性能影响不大, 1100 ℃

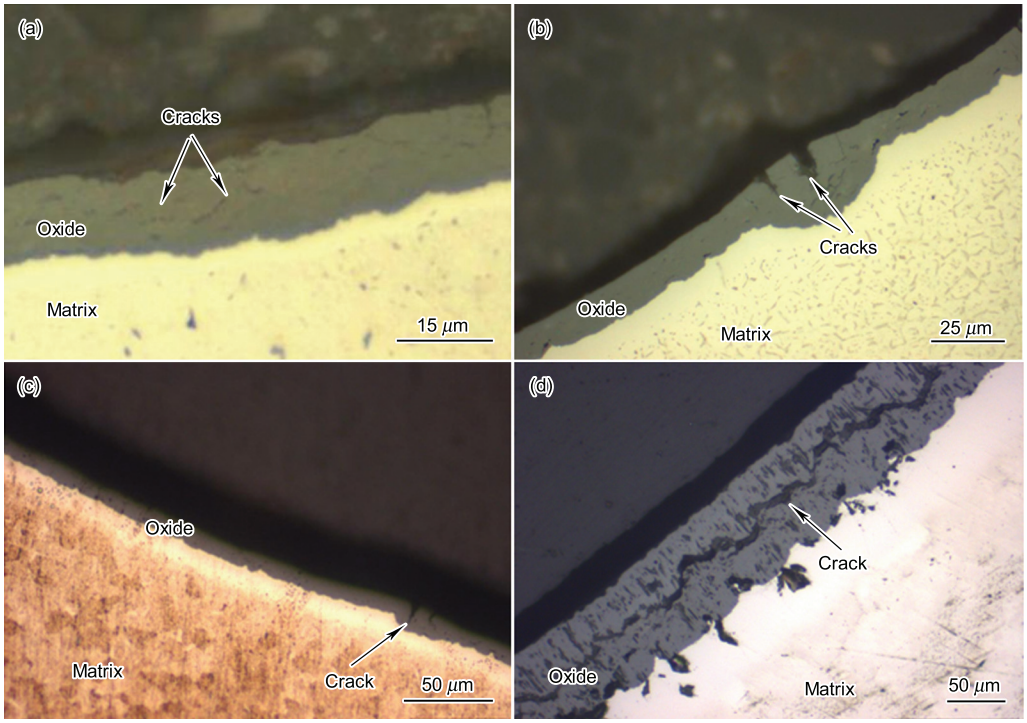

图 2 锆合金氧化 1 h 后的氧化膜形貌

Fig.2 Morphologies of oxide layers of zirconium alloys after oxdizing for 1 h

(a) Zr–B, 700 ℃, thin lateral cracks were observed within the oxide

(b) Zr–B, 800 ℃, vertical cracks were observed within the oxide

(c) Zr–A, 800 ℃, vertical cracks were observed within the oxide

(d) Zr–4, 1000 ℃, long lateral cracks were observed within the oxide

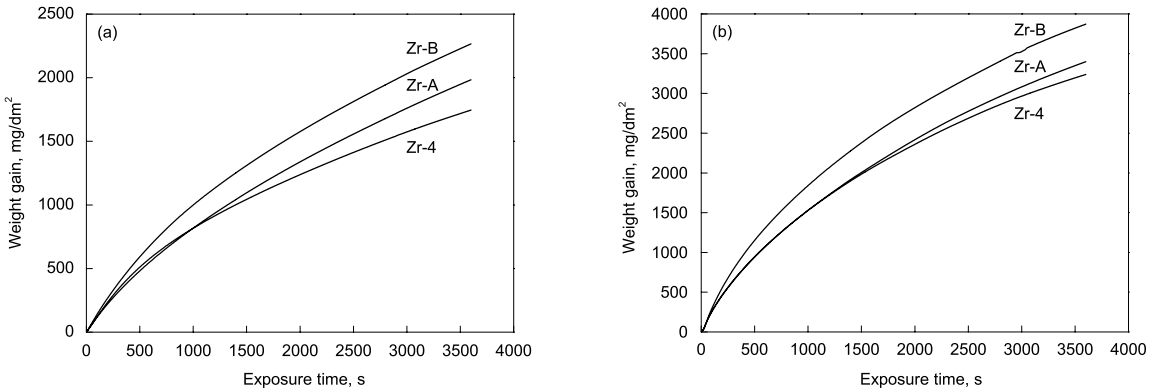

图 3 Zr–A, Zr–B 和 Zr–4 合金在 1100 和 1200 ℃的氧化行为

Fig.3 Oxidation behaviors of alloys Zr–A, Zr–B and Zr–4 at 1100 ℃ (a) and 1200 ℃ (b)

以上, 3 种锆合金的高温氧化性能相近.

2.2　氧化动力学参数计算

对高温氧化的大多数研究都假定氧化后氧化膜的厚度与氧化时间的平方根成正比, 即所谓的抛物线规律. 腐蚀增重 W 与氧化时间的关系可以表述为

$$W^2 = K_{\mathrm{p}}t \tag{1}$$

式中, K_{p} 为抛物线速率常数, $\mathrm{mg^2{\cdot}dm^4/s}$; t 为氧化时间, s.

3 种锆合金的高温氧化行为不完全遵循抛物线规律, 尤其是在较低温度氧化时, 因此, 使用氧化动力学曲线转折前得到的遵循抛物线规律阶段的氧化增重数据, 依据式 (1), 用最小二乘法计算不同温度下的氧化反应的 K_{p}, 见表 2. 可以看出, 在所有温度范围内, Zr–B 合金的 K_{p} 都要比 Zr–A 和 Zr–4 合金高.

氧化时的 K_{p} 与温度紧密相关, 其 Arhennius 型方程如下:

$$K_{\mathrm{p}} = A\exp(-Q/RT) \tag{2}$$

式中, A 是常数, $\mathrm{mg^2/(dm^4{\cdot}s)}$; Q 是氧化反应的激活能, J/mol, R 是气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 是反应温度, K.

将实验温度分为 700—900 ℃及 1050—1200 ℃ 2 段, 用表 2 中的 3 种锆合金在不同温度下的氧化 K_{p}, 根据式 (2) 计算出 3 种锆合金的反应激活能, 得到 K_{p} 的表达式分别为

$$K_{\mathrm{p}} = 1.86\times10^{8}\exp(-143906/RT)$$
$$(700-900\ ℃,\ \mathrm{Zr-A}) \tag{3}$$

表 2　3 种锆合金的抛物线速率常数 K_{P}

Table 2　Parabolic rate constants K_{P} of the three alloys

Temperature, K	K_{P}, $\mathrm{mg^2{\cdot}dm^4/s}$		
	Zr–4	Zr–A	Zr–B
973	2.93	3.27	5.17
1073	1.27×10^1	2.12×10^1	2.62×10^1
1173	5.74×10^1	6.69×10^1	8.13×10^1
1273	3.65×10^2	6.29×10^2	7.38×10^2
1323	3.87×10^2	4.89×10^2	5.78×10^2
1373	7.07×10^2	7.88×10^2	1.10×10^3
1423	1.57×10^3	1.44×10^3	1.91×10^3
1473	2.50×10^3	2.62×10^3	3.61×10^3

$$K_{\mathrm{p}} = 5.88\times10^{7}\exp(-131145/RT)$$
$$(700-900\ ℃,\ \mathrm{Zr-B}) \tag{4}$$

$$K_{\mathrm{p}} = 9.98\times10^{7}\exp(-140678/RT)$$
$$(700-900\ ℃,\ \mathrm{Zr-4}) \tag{5}$$

$$K_{\mathrm{p}} = 6.46\times10^{9}\exp(-180913/RT)$$
$$(1050-1200\ ℃,\ \mathrm{Zr-A}) \tag{6}$$

$$K_{\mathrm{p}} = 1.34\times10^{10}\exp(-186362/RT)$$
$$(1050-1200\ ℃,\ \mathrm{Zr-B}) \tag{7}$$

$$K_{\mathrm{p}} = 4.23\times10^{10}\exp(-203646/RT)$$
$$(1050-1200\ ℃,\ \mathrm{Zr-4}) \tag{8}$$

2.3　基体组织特征

图 4 给出了 3 种锆合金在 700—1200 ℃氧化处理

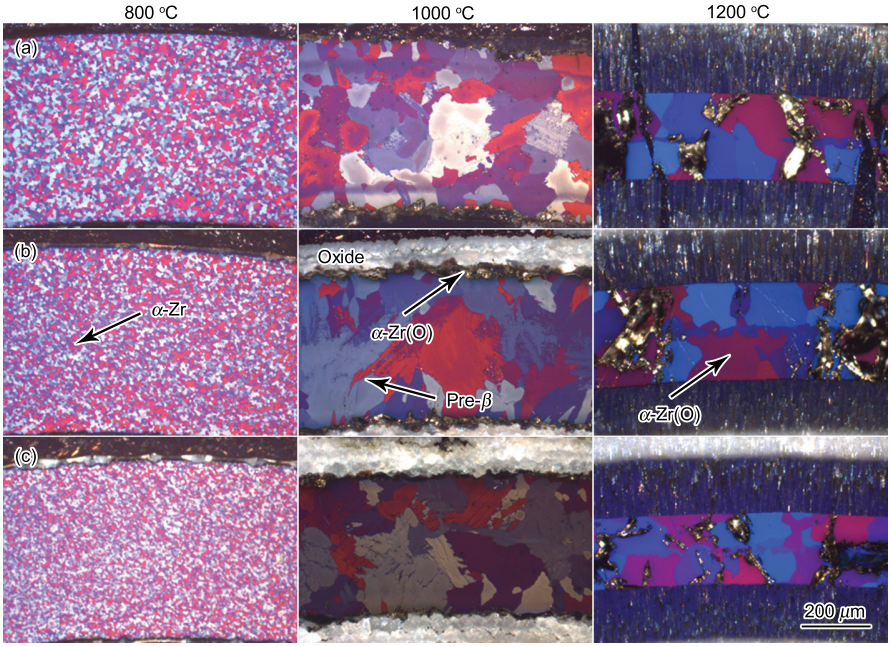

图 4　Zr–4, Zr–A 和 Zr–B 合金基体微观结构随温度的变化

Fig.4　Microstructural evolutions of alloys Zr–4 (a), Zr–A (b) and Zr–B (c) matrix with temperature

后试样基体微观结构的变化. 3 种合金表现出相似的微观结构变化. 800 ℃时, 基体由 α 相构成. 1000 ℃时, 靠近氧化膜的基体晶粒较小, 为氧稳定 α–Zr 相, 它的下方为"前 β" 相, 即呈板条状结构的 α–Zr 相; 随着温度升高, 临近氧化膜的氧稳定的 α–Zr 长大, 逐渐伸入到基体中心区, 而"前 β" 相逐渐缩小, 1200 ℃时"前 β" 相消失, 完全转变成为脆性的氧稳定 α–Zr.

3 结论

(1) 在 700—1200 ℃的 O_2 中氧化时, Zr–4, Zr–A 和 Zr–B 锆合金的动力学曲线基本上服从抛物线规律. 700 ℃时 Zr–B 合金氧化 1200 s 后速率出现转折; 800 ℃时 Zr–A 和 Zr–B 合金的氧化速率出现转折; 1000 ℃时 3 种合金动力学曲线由抛物线变为近似直线; 1100 ℃以上氧化时, 动力学曲线为抛物线律, 未出现转折.

(2) 在 O_2 中氧化, 温度高于 1100 ℃时, 合金成分对 3 种合金的高温氧化性能影响甚微.

(3) 得到了 Zr–4, Zr–A 和 Zr–B 锆合金在 700—1200 ℃的 O_2 中氧化时, 氧化反应的抛物线速率常数 K_p 表达式.

(4) 锆合金氧化处理后试样基体微观结构为: 800 ℃时显微组织为 α 相; 1000 ℃时, 从外到内依次为氧化膜、氧稳定 α–Zr 相和基体中间"前 β" 相; 1200 ℃时, "前 β" 相消失, 完全转变为脆性的氧稳定 α–Zr 基体.

参考文献

[1] Baker L, Just L C. *ANL–6548, AEC Research and Development Report*, Argonne National Laboratory, 1962

[2] Pawel K E, Cathcart J V, Mckee R A. *Electrochem Sci Techol*, 1979; 126: 1105

[3] Leistikow S, Schanze G. *Nucl Eng Des*, 1987; 103: 65

[4] Nagase F. Otomo T, Uetsuka H. *Nucl Sci Technol*, 2003; 40: 213

[5] Sabol G P, Comstock R J, Weiner R, Larouere A P, Stanutz R N. In: Bradly E R, Sabol G P eds., *Zirconium in the Nuclear Industry Tenth International Symposiu. ASTM STP 1245*, Philadelphia: ASTM International, 1994: 724

[6] Etoh Y, Shimada S, Yasuda T, Ikeda T, Adamson R B, Chen J F, Ishii Y, Takai K. In: Paul D B, Davidson R R eds., *Zirconium in the Nuclear Industry Nineth International Symposium, ASTM STP 1129*, West Conshohocken, PA: ASTM International, 1992,: 825

[7] Choo K N, Kim Y S. *J Nucl Mater*, 2001; 297: 5247

[8] Kim J M, Jeong Y H. *J Nucl Mater*, 1999; 275: 74

[9] Billone M, Yan C, Burtseva Y, Chung H M. In: Fuketa T ed., *Summary of Fuel Safety Research Meeting 2005*, Tokyo: Japan Atomic Energy Agency, 2006: 168

[10] Asmolov V, Yegorova L, Lioutov K, Konoveyev A, Smirnov V, Goryachev A, Chesanov V, Prokhorov V. In: Monteleone S, Nesmith S eds., *Proceeding of the 2002 Nuclear Safety Research Conference*, Washingdon D. C.: Nuclear Regulation Commission, 2003: 109

[11] Baek J H, Park K B, Jeong Y H. *J Nucl Mater*, 2004; 335: 443

[12] Zhao W J. *Rare Met Lett*, 2004; 23(5): 15
(赵文金. 稀有金属快报, 2004; 23(5): 15)

[13] Li C, Zhou B X, Zhao W J, Li P, Peng Q, Ying S H, Shen B L. *J Nucl Mater*, 2002; 304: 134

[14] Peng J H, Li W F, Bechade J L, Maury R. *Chin J Rare Met*, 2008; 32(1): 1
(彭继华, 李文芳, Bechade J L, Maury R. 稀有金属, 2008; 32(1): 1)

[15] Xue X Y, Bai X D, Tan Z Y, Zhou Q S, Liu J Z. *Rare Met Mater Eng*, 2004; 33(9): 902
(薛祥义, 白新德, 田振业, 周青山, 刘建章. 稀有金属材料与工程, 2004; 33(9): 902)

[16] American Society for Metals, *Metals Handbook Vol.8*. 8th Ed., Materials Park: ASM International, 1971: 327