

# Zr-Nb-Cu 合金高温水蒸气氧化动力学研究

柏广海<sup>1,2</sup>, 王荣山<sup>1</sup>, 翁立奎<sup>1</sup>, 张晏玮<sup>1</sup>, 刘二伟<sup>1</sup>, 耿建桥<sup>1</sup>, 李金山<sup>2</sup>, 薛祥义<sup>2</sup>

(1. 苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 研究了 Zr-Nb-Cu 合金微观组织及其在 700~1000 °C 范围等温水蒸气氧化动力学, 并分析了氧化膜宏观形貌与微观组织演变规律。结果表明, Zr-Nb-Cu 合金水蒸气氧化增重曲线在 700~900 °C 范围内服从抛物线规律, 在 1000 °C 时曲线偏离抛物线规律; 根据氧化增重曲线, 计算了合金水蒸气氧化激活能  $Q$ 、抛物线速率常数  $K_p$  和氧化增重  $W$  的表达式。氧化膜组织分析结果显示, 氧化温度越高, 氧化膜开裂和鼓起也越明显。

**关键词:** Zr-Nb-Cu 合金; 水蒸气氧化; 动力学; 氧化膜; 微观组织

**中图分类号:** TG146.4+14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)10-2445-04

锆合金是制备轻水堆核燃料包壳的关键材料, 燃料组件的安全可靠性与锆合金包壳的性能密切相关<sup>[1,2]</sup>。在对核反应堆安全分析时, 必须对反应堆冷却系统失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 中材料性能变化进行评估<sup>[3,4]</sup>。在 LOCA 工况下, 堆芯温度迅速上升, 包壳将与高温水蒸气发生剧烈反应, 同时锆合金基体将发生  $\alpha \rightarrow \beta$  转变, 包壳性能将随之发生变化, 这在反应堆安全分析中非常重要<sup>[5]</sup>。

许多文献对 Zr-2 和 Zr-4 合金在水蒸气环境下等温过程中的氧化行为进行了研究<sup>[6-9]</sup>。结果表明, 当温度低于 1000 °C 时, 合金的氧化动力学曲线会逐渐偏离抛物线规律; 当温度高于 1000 °C 时, 氧化动力学曲线符合抛物线规律, 但氧化速率明显加快。随着含 Nb 锆合金如 Zr-Nb 和 Zr-Sn-Nb 合金的应用, 其在 LOCA 工况下氧化动力学的研究也逐步受到重视。Steinbrück 等<sup>[10]</sup>在研究了 E110 和 Zr-4 合金水蒸气氧化动力学后发现, 在 1100 °C 以上 E110 合金氧化动力学与 Zr-4 合金类似, 但氧化速率要低于 Zr-4 合金。Jong 等<sup>[11]</sup>研究了 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 合金水蒸气氧化动力学后认为, 在 800~1050 °C 范围内动力学曲线遵循抛物线规律, 不同温度下氧化动力学的变化主要受锆合金基体相转变和氧化产物的影响。

Zr-Nb-Cu 合金是在 Zr-Nb 合金的基础上添加少量 Cu 元素, 具有优异的耐腐蚀性能<sup>[12]</sup>, 是锆合金发展的重要方向之一。到目前为止, 此类合金在 LOCA

工况下的氧化行为鲜有文献报道。本实验系统研究水蒸气环境下 Zr-Nb-Cu 合金等温氧化动力学, 为评估 LOCA 工况下此类合金的失效行为提供指导。

## 1 实验

实验所用材料的名义化学成分如下 (质量分数, %): Nb, 1, Cu 0.01, S 25  $\mu\text{g/g}$ ; 余 Zr。采用真空自耗熔炼制备母合金铸锭, 经  $\beta$  相区淬火、热锻、热轧及冷轧后制备成 0.8 mm 厚板材并进行 560 °C, 4 h 最终退火处理, 为防止热处理过程中样品氧化, 每次热处理前将样品表面用砂纸打磨光亮并进行真空封管处理 (真空度约为  $1 \times 10^{-3}$  Pa)。在板材上截取 10 mm $\times$ 5 mm 试样进行水蒸气氧化实验。

水蒸气氧化实验在法国塞塔拉姆仪器公司生产的 SETSYS Evolution TGA 热重分析仪上进行, 该设备可进行原位氧化增重测试, 合金试样悬挂在陶瓷杆上。等温氧化实验温度为 700, 800, 900 和 1000 °C, 氧化时间为 3600 s。加热过程分为两步: 首先, 在 He 气保护下以 100 °C/min 的速率加热到 200 °C, 再以 50 °C/min 的速率加热到设定温度。随后通入湿度为 90% 的水蒸气, 降温过程采用 He 气保护。

利用透射电子显微镜分析合金的原始组织形貌, 采用双喷电解抛光制备透射电镜试样, 电解液为 10%  $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液。利用光学显微镜观察试样氧化物形貌。

**收稿日期:** 2014-09-20

**基金项目:** 中广核工程有限公司资助项目 (GNDBDC00426); 国家高科技研究发展计划资助项目 (2008AA031701); 苏州热工研究院有限公司 2012 年博士后基金资助项目

**作者简介:** 柏广海, 男, 1981 年生, 博士后, 苏州热工研究院有限公司寿命管理技术中心, 江苏 苏州 215004, 电话: 0512-68602413, E-mail: baiguanghai@foxmail.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zr-Nb-Cu 合金组织形貌

Zr-1Nb-0.01Cu 合金的透射电镜显微组织明场像和选区电子衍射像如图 1 所示。合金基体为等轴晶组织，晶粒尺寸为 3~5 μm (图 1a)。第二相弥散分布在基体中，选区电子衍射花样分析表明这些粒子为 β-Nb 颗粒 (图 1b)。第二相粒子 (second phase particles, SPPs) 的直径分布统计结果如图 1c 所示，主要集中在 50 nm 以内，平均直径为 52.7 nm。

### 2.2 氧化动力学

#### 2.2.1 氧化增重曲线

图 2 为 Zr-1Nb-0.01Cu 合金在 700, 800, 900 和 1000 °C 时的氧化增重曲线。可以看出，氧化增重随着时间的延长而增加，而且随着氧化温度的提高，增重明显增大，说明温度是影响氧化速率的主要因素。在 700~900 °C 范围，氧化增重曲线相似，表现出抛物线规律，未发生明显转折；当温度升高至 1000 °C 时，合金在氧化 650 s 后发生明显转折，偏离抛物线规律，氧化速率加快，氧化增重迅速增大。

#### 2.2.2 氧化动力学参数计算

研究认为<sup>[13,14]</sup>，高温氧化过程中氧化膜厚度与氧化时间的平方根呈正比，具有抛物线规律，也就是氧化速率主要依赖于温度和时间。在氧化早期阶段氧化增重可由氧原子通过氧化层的扩散速率决定，这种速率符合抛物线规律。氧化增重  $W$  与氧化时间  $t$  的关系<sup>[5]</sup>可以表述为：

image, (b) SPPs SAED pattern, and (c) SPPs size  $D$  statistics

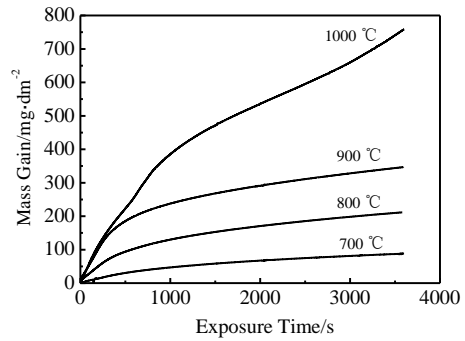


图 2 不同温度下 Zr-1Nb-0.01Cu 合金氧化增重曲线

Fig.2 Oxidation mass gain as a function of time of Zr-1Nb-0.01Cu alloy at different temperatures

$$W^2 = K_p t \tag{1}$$

式中， $K_p$  为与温度有关的抛物线速率常数， $\text{mg}^2 \text{dm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ； $t$  为氧化时间，s。

将图 2 中不同温度下 Zr-Nb-Cu 合金氧化增重数据代入等式 (1) 中，并将  $W^2$  对  $t$  做图，可求得斜率  $K_p$ ，计算结果如表 1 所示。可以看出，随着氧化温度的升高， $K_p$  值也在不断增大。在 700~900 °C 范围  $K_p$  增加幅度较小，当温度升高至 1000 °C 时， $K_p$  迅速增加，说明氧化速率明显加快。

在氧化过程中，抛物线速率常数  $K_p$  与温度紧密相关，两者关系可用 Arrhenius 公式进行描述：

$$K_p = A \exp(-Q/RT) \tag{2}$$

式中， $A$  为常数， $\text{mg}^2/(\text{dm}^4 \text{s})$ ； $Q$  为氧化反应激活能，J/mol； $R$  为气体常数，8.314J/(mol K)； $T$  为氧化反应温度，K。

对等式 (2) 两边取对数，可得：

$$\ln K_p = \ln A - (Q/R) (1/T) \tag{3}$$

将表 2 中氧化温度和相应的  $K_p$  带入式 (3)，将  $\ln K_p$  对  $1/T$  做图，结果如图 3 所示。

计算得 Zr-1Nb-0.01Cu 合金水蒸气氧化激活能  $Q$  值为 137.5 kJ/mol，常数  $A$  值为  $5.27 \times 10^7$ 。最终求出合金氧化的抛物线速率常数  $K_p$  和氧化增重  $W$  的表达式如下：

表 1 Zr-1Nb-0.01Cu 合金氧化抛物线速率常数  $K_p$

Table 1 Oxidation parabolic rate constants  $K_p$  of

Zr-1Nb-0.01Cu alloy

Oxidation temperature/ °C	$K_p/\text{mg}^2 \text{dm}^{-4} \text{s}^{-1}$
700	2.25

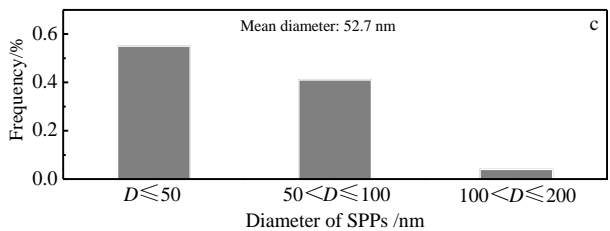
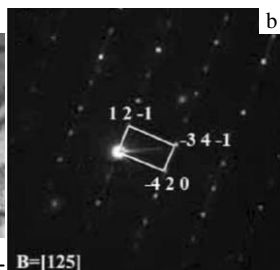
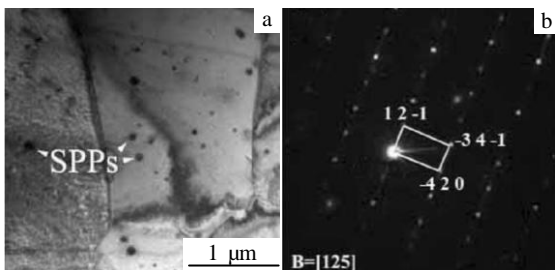


图 1 Zr-1Nb-0.01Cu 合金的透射电镜组织分析

Fig.1 TEM analysis of Zr-1Nb-0.01Cu alloy: (a) bright-field

800	12.24
900	30.41
1000	153.79

$$K_p = 5.27 \times 10^7 \exp(-16538.37/T) \quad (4)$$

$$W = \{ [5.27 \times 10^7 \exp(-16538.37/T)] t \}^{0.5} \quad (5)$$

### 2.3 氧化膜组织分析

#### 2.3.1 氧化膜表面形貌

图 4 为不同温度下 Zr-1Nb-0.01Cu 合金水蒸气氧化后宏观形貌。可以看出,在 700 °C 时合金氧化膜表面呈黑色且较为致密,没有出现鼓起现象;当温度到达 800 °C 时,表层氧化膜呈乳白色,大部分氧化膜与基体结合紧密,少量氧化膜鼓起;随着温度升高至 900 °C 时,氧化膜转变为白色,并且部分氧化膜鼓起现象明显,但没有发生脱落;当温度升高至 1000 °C 时,氧化膜鼓起现象严重,说明在该温度下合金与水蒸气反应剧烈。有研究指出<sup>[15]</sup>,当温度高于 700 °C 时,Zr-1Nb 合金基体 α 相会向 β 相转变,温度越高,相转变速率越快,导致锆合金基体力学性能发生改变,氧化膜的内应力以及氧化膜与基体的结合状况也将随之发生变化,最终致使氧化膜裂纹产生。这也是导致氧化温度越高,Zr-1Nb-0.01Cu 合金氧化膜鼓起现象越明显的重要因素。

图 5 为 Zr-1Nb-0.01Cu 合金氧化膜表面微观组织形貌。可以看出,在 700 °C 氧化时,合金氧化膜表面

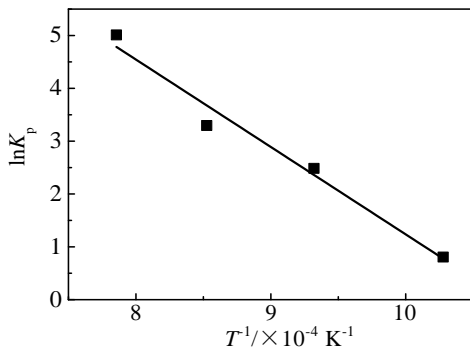


图 3 lnK<sub>p</sub> 与 1/T 的关系

Fig.3 Relationship between lnK<sub>p</sub> and 1/T

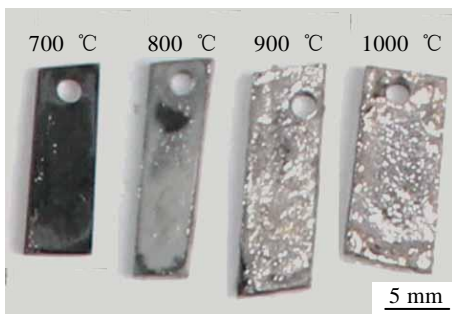


图 4 Zr-1Nb-0.01Cu 合金水蒸气氧化后表面形貌

Fig.4 Surface appearance of the steam oxidized Zr-1Nb-0.01Cu 致密,存在细小的凹坑,没有明显的裂纹与鼓包,致密的氧化膜可以阻碍氧原子扩散进入合金基体表面,使氧化速率保持在较低水平;当温度为 800 °C 时,氧化膜表面出现大量裂纹,把氧化膜分割成类似等轴晶形状,区域内部出现凹坑;当温度到达 900 °C 时,裂纹明显变大,同时在裂纹围成的区域内部出现大量空洞,直径为 30~50 μm;当温度到达 1000 °C 时,空洞尺寸明显变大,直径为 50~100 μm,氧化膜鼓起现象明显。当氧化膜出现裂纹和空洞时,会加速氧原子扩散进入锆合金基体表面,进一步提高了氧化速率,这也是 1000 °C 时合金氧化增重迅速上升的重要原因。

#### 2.3.2 氧化膜横截面形貌

图 6 为不同温度下合金氧化膜横截面微观组织形貌。在 700 和 800 °C 氧化时,氧化膜厚度约为 9 μm,

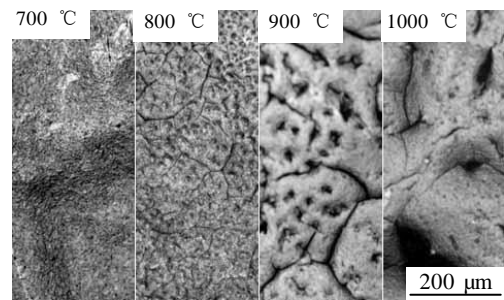


图 5 Zr-1Nb-0.01Cu 合金氧化膜表面显微组织

Fig.5 Oxide film surface microstructures of Zr-1Nb-0.01Cu alloy

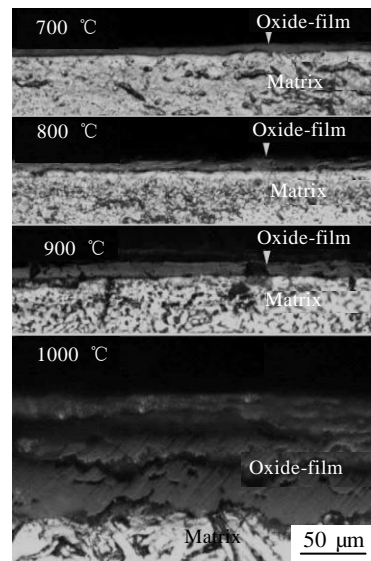


图 6 Zr-1Nb-0.01Cu 合金氧化膜横截面微观组织

Fig.6 Cross section morphologies of oxide film on Zr-1Nb-0.01Cu alloy

与基体结合紧密; 900 °C 时氧化膜厚度约为 20 μm; 当温度升高至 1000 °C 时, 氧化膜厚度迅速增加至 70 μm 左右, 并且氧化膜内部出现大量裂纹, 其与基体结合界面处也出现裂纹, 这些缺陷最终导致氧化膜发生大面积鼓起, 加速了合金的氧化。

### 3 结 论

1) Zr-1Nb-0.01Cu 合金经冷变形、560 °C 最终退火处理后的基体组织为等轴晶, 基体中弥散分布 β-Nb 第二相粒子, 平均直径为 52.7 nm。

2) Zr-1Nb-0.01Cu 合金在 700~900 °C 高温水蒸气中的氧化动力学曲线遵循抛物线规律; 当温度升高至 1000 °C 时, 曲线偏离抛物线规律, 氧化膜开裂严重, 氧化增重迅速上升。

3) Zr-1Nb-0.01Cu 合金在 700~1000 °C 高温水蒸气中的氧化激活能为 137.5 kJ/mol, 氧化的抛物线速率常数  $K_p$  和氧化增重  $W$  的表达式分别为  $K_p=5.27 \times 10^7 \exp(-16538.37/T)$ ,  $W=\{[5.27 \times 10^7 \exp(-16538.37/T)]t\}^{0.5}$ 。

#### 参考文献 References

- [1] Luan Baifeng(栾佰峰), Su Jing(苏 婧), Huang Tianlin(黄天林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 830
- [2] Li Qiang(李 强), Liang Xue(梁 雪), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 92
- [3] Corvalán-Moya C, Desgranges C, Toffolon-Masclet C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 400(3): 196
- [4] Nagase F, Otomo T, Uetsuka H. *Journal of Nuclear Science and Technology* [J], 2003, 40(4): 213
- [5] Baek J H, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 361(1): 30
- [6] Urbanic V F, Heidrick T R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1978, 75(2): 251
- [7] Ballinger R G, Dobson W G, Biederman R R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1976, 62(2-3): 213
- [8] Kawasaki S, Furuta T, Suzuki M. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1978, 15(8): 589
- [9] Masaki A, Fumihisa N. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1-3): 457
- [10] Steinbrück M, Birchley J, Boldyrev A V *et al.* *Progress in Nuclear Energy*[J], 2010, 52(1): 19
- [11] Jong H B, Ki B P, Yong H J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(3): 443
- [12] Jeong Y H, Park S Y, Lee M H *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2006, 43(9): 977
- [13] Uetsuka, Hofman P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1989, 168(1-2): 47
- [14] Pawel R E, Cathcart J V, Mckee R A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1979, 126 (7): 1105
- [15] Qiu Jun(邱 军), Zhao Wenjin(赵文金), Thomas G *et al.* *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2011, 47(9): 1216

## Oxidation Kinetics of Zr-Nb-Cu Alloy under High-temperature Water Vapor Environment

Bai Guanghai<sup>1,2</sup>, Wang Rongshan<sup>1</sup>, Weng Likui<sup>1</sup>, Zhang Yanwei<sup>1</sup>, Liu Erwei<sup>1</sup>, Geng Jianqiao<sup>1</sup>, Li Jinshan<sup>2</sup>,  
Xue Xiangyi<sup>2</sup>

(1. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The microstructure and isothermal oxidation kinetics of Zr-Nb-Cu alloy under water vapor environment in the temperature range from 700 to 1000 °C were studied, and the evolution laws of oxide film macro-morphologies and microstructures were also analyzed. The results show that the mass gain curves of water vapor oxidation of the alloy between 700 and 900 °C are in accordance with parabolic law, while the curve deviates from the parabolic law at 1000 °C. According to the oxidation mass gain curves, the oxidation activation energy  $Q$ , and the expressions of the parabolic rate constant  $K_p$  and the mass gain  $W$  were calculated. The oxide film structure analysis indicates that the higher the oxidation temperature, the more obvious the crack and bulge of oxide film.

**Key words:** Zr-Nb-Cu alloy; water vapor oxidation; kinetics; oxide film; microstructure

Corresponding author: Bai Guanghai, Postdoctor, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, P. R. China, Tel: 0086-512-68602413, E-mail: baiguanghai@foxmail.com