

文章编号: 1673-9981(2009)01-0049-06

N18 锆合金在 500 °C 空气中的氧化行为

刘欣, 赵文金

(中国核动力研究设计院核燃料及材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要:对我国自主开发的 N18 锆合金在 500 °C 空气中的氧化行为进行了研究. 结果表明, N18 锆合金在 500 °C 空气中氧化时, 在大约 100 h 时合金试样的氧化行为发生从抛物线到线性的规律转变, 转折前的氧化膜为黑色致密的氧化膜, 氧化速率常数 $K_c = 1.0 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$, 激活能 $Q = 125.866 \text{ kJ/mol}$; 转折后的氧化膜中出现类似分层现象, 氧化速率常数 $K_L = 2.0 \times 10^{-5} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$, 激活能 $Q = 123.117 \text{ kJ/mol}$. N18 锆合金在 500 °C 空气中的氧化动力学规律与 Zr-4 合金的相似, 但 Zr-4 合金发生转折的时间约为 50 h. 实验证明, N18 锆合金在 500 °C 空气中的抗氧化性能优于 Zr-4 合金.

关键词: 锆合金; 空气氧化; 氧化动力学

中图分类号: TL341

文献标识码: A

锆合金具有热中子吸收截面小及优良的抗腐蚀性和力学性能, 是水冷核动力反应堆芯燃料的包壳材料及结构材料的首选材料. 燃料包壳主要起防止放射性物质泄漏及将燃料产生的热传导给冷却剂的作用. 所以, 核动力反应堆的先进性、安全可靠性及经济性与所用堆芯包壳材料锆合金的性能密切相关. 在过去的 40 多年中, 燃料元件包壳 Zr-4 合金在堆内使用效果是令人满意的, 但随着核动力反应堆技术朝着提高燃料燃耗、降低燃料循环成本、提高反应堆热效率及安全可靠性的方向发展, 对关键核心部件的燃料包壳材料的性能提出了更高的要求, 尤其是耐腐蚀性能. 由于 Zr-4 合金已不能满足这种高要求, 因此世界核电发达的国家都在研发性能更优良的锆合金. N18 锆合金是我国自主开发的、能满足高燃耗要求的新型锆合金, 其在 350 °C 水及 400~500 °C 蒸汽中都具有优良的抗腐蚀性能, 但在空气中的氧化行为在国内还未见到有关报道^[1]. 国外学者一直都在研究锆合金在不同介质中的氧化行为, 以了解空气进入堆芯及燃料棒与空气接触等严重事故发生时锆合金的氧化特性^[2-3]. 本文对 N18 锆合金在 500 °C 空气中的氧化行为进行了研究, 目的是评价 N18 锆合金作为燃料包壳材料在

各种氧化条件下的完整性, 为分析反应堆的安全性提供科学数据.

1 实验部分

1.1 试样

将实验采用的 N18 和 Zr-4 合金板材切成大小为 30 mm × 20 mm × 2.0 mm 的试样, 其化学成分列于表 1. 试样经编号、打孔后用 800 号 SiC 砂纸打磨加工面, 然后用 $\varphi(\text{HF}) : \varphi(\text{HNO}_3) : \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 10 : 45 : 45$ 溶液酸洗, 经酸洗后的试样用流动水冲洗后用去离子水漂洗, 再用去离子水煮洗几分钟后取出吹干, 最后测量试样尺寸, 计算出其表面积后待用.

表 1 锆合金的名义化学成分

Table 1 Chemical composition of zirconium alloys

| 合金 | 成分 w/% | | | | | |
|------|--------|------|-------|------|------|----|
| | Nb | Fe | Cr | Sn | O | Zr |
| Zr-4 | — | 0.18 | 0.09 | 1.52 | 0.10 | 余量 |
| N18 | 0.36 | 0.30 | 0.097 | 1.06 | 0.13 | 余量 |

收稿日期: 2008-11-25

作者简介: 刘欣(1983--), 女, 四川乐山人, 硕士研究生.

1.2 氧化实验

用支撑架将样品悬挂于电阻炉膛中间的均温区内,在空气自然循环的环境下进行实验.实验采用循环加热方式,同一氧化时间取三个平行试样.首先将温度升至 500℃后放入样品,同时开始保温计时,达到预定时间后立即将样品从炉中取出空冷,待冷到室温后进行称重.采用精度为 10 μg 的电子天平测量实验前后样品的质量,计算出单位面积的氧化增重,并绘制动力学曲线;根据氧化动力学转折前后的氧化速率常数和激活能之间的数学关系式,计算出氧化速率常数及激活能.

1.3 氧化膜观察

将氧化后的试样沿横向及轧向各切一个样品,再将样品用透明镶嵌料镶样,镶嵌后的样品分别用 80 号和 1200 号砂纸研磨及抛光后再用金刚石粉末机械抛光,然后用 $\varphi(\text{SiO}_2 \text{ 悬浮液}) : \varphi(\text{H}_2\text{O}_2) : \varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 96 : 2 : 2$ 溶液进行化学抛光.用金相显微镜(OM)观察试样氧化膜的截面形貌并测量不同截面的氧化膜厚度.

2 结果及讨论

2.1 氧化动力学

2.1.1 氧化动力学曲线

锆合金在 500℃空气中氧化后的增重及氧化膜厚度的平均值列于表 2,表中的氧化增重数值为一

组试样的平均值,氧化膜厚度是同一试样不同区域测得的平均值.由表 2 可知,N18 锆合金和 Zr-4 合金在 500℃空气中的氧化增重及氧化膜厚度随氧化时间的延长而增加.

表 2 在 500℃空气中锆合金氧化实验的结果

Table 2 Results of the oxidation of Zirconiums in air at 500℃

| 试样 | 氧化时间 | 氧化增重 ΔW | 氧化膜厚度 |
|---------|------|-----------------------|-------|
| | t/h | /(g·m ⁻²) | /μm |
| 52-N18 | 3 | 151.3 | 1.05 |
| 53-N18 | 8 | 209.1 | 1.52 |
| 51-N18 | 16 | 300.3 | 1.86 |
| 55-N18 | 50 | 469.0 | 3.02 |
| 56-N18 | 100 | 613.6 | 3.55 |
| 59-N18 | 400 | 2084.7 | 19.26 |
| 511-N18 | 660 | 3703.2 | 30.36 |
| 57-N18 | 710 | 3865.6 | 34.02 |
| 58-N18 | 880 | 4805.2 | 37.31 |
| 51-Zr-4 | 50 | 587.4 | 6.14 |
| 52-Zr-4 | 108 | 1164.9 | 11.33 |

图 1 是根据表 2 中的数据分别绘制的 N18 锆合金试样在 500℃空气中氧化增重及氧化膜厚度与时间的关系曲线.由图 1 可知,无论是氧化增重还是氧化膜厚度与时间的关系均表现出一样的规律,即 N18 锆合金试样在 100 h 左右发生氧化转折,氧化转折前的动力学曲线近似于抛物线规律,而氧化转折后则近似于线性规律.

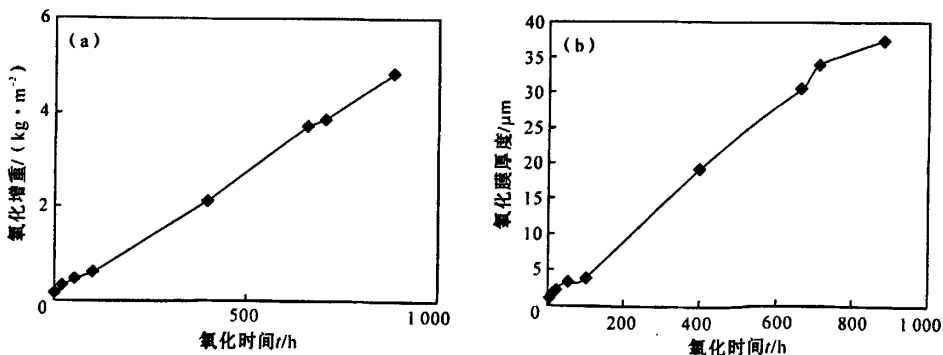


图 1 N18 锆合金氧化增重及氧化膜厚度与时间的关系

(a)氧化增重;(b)氧化膜厚度

Fig. 1 Weight gain and film's thickness data plotted as a function of time for N18 zirconium alloys

2.1.2 氧化动力学参数

锆合金与高温水及蒸汽接触发生氧化还原反应,在锆一侧生成氧化膜,同时释放氢。氧化膜的生长是通过氧离子从膜的外表面向内扩散, O^{2-} 和 Zr^{4+} 在氧化膜/金属界面向氧化膜表面扩散的速度,决定了氧化膜的生长速率。因此,锆合金的腐蚀过程主要是氧化膜的生长过程。在腐蚀转折前阶段,合金表面所形成的是一层均匀致密、黑色光亮、具有保护性的氧化膜,此时的氧化膜成分为四方结构相的非化学配比的 ZrO_{2-n} [4]。许多研究者发现,高温氧化转折前的氧化膜生长速率呈近似于一个抛物线或立方的规律,其关系式如下:

$$\Delta W^n = K_C \cdot t, \tag{1}$$

$$K_C = A \exp[-Q/(RT)]. \tag{2}$$

式(1~2)中: K_C 为速率常数, n 为速率指数, A 为常数, Q 为激活能。

当氧化进入转折阶段时,氧化膜变得疏松,其成分为单斜结构相的正化学比的 ZrO_2 ,氧化膜则由黑色转变为灰色和白色,生长速率的增大呈近似于线性规律,关系式如下:

$$\Delta W = K_L \cdot t. \tag{3}$$

式(3)中: K_L 是直线速率常数。

为了获得速率常数及速率指数,先将转折前的曲线方程两边通过取对数化曲为直,然后用最小二乘法计算,得到如下方程:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X; \tag{4}$$

$$a_0 = (\sum Y_i)/m - a_1 (\sum X_i)/m; \tag{5}$$

$$a_1 = [\sum X_i Y_i - (\sum X_i \sum Y_i)/m] / [\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2/m]. \tag{6}$$

将式(1)两边取对数,即得:

$$\ln \Delta W = (\ln K_C)/n + (\ln t)/n. \tag{7}$$

比较式(4)和式(7),令 $Y = \ln \Delta W, a_0 = \ln K_C/n, a_1 = 1/n, X = \ln t$ 。将 N18 锆合金在 500℃ 空气中的氧化数据 t 和 ΔW 取对数后代入,得到 X_i 值和 Y_i 值。再将 X_i 值和 Y_i 值带入式(5)和式(6)中,得到 $a_1 = 0.41, a_0 = -10.29$,故速率指数 $n = 1/a_1 = 2.46, \ln K_C = n \cdot a_0 = -25.32$ 。将式(2)两边取对数化曲为直,得 $\ln K_C = \ln A - Q/(RT)$ 。

通过上述公式,计算出 N18 锆合金在 500 ℃ 空气中氧化后的动力学参数。氧化转折前的速率指数 $n = 2.46$,氧化速率常数 $K_C \approx 1.0 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$,激活能 $Q = 125.866 \text{ kJ/mol}$;氧化转折后的速率指数 $n = 0.91$,速率常数 $K_L \approx 2.0 \times 10^{-8} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$,激活能 $Q = 123.117 \text{ kJ/mol}$ 。

结合 N18 合金在 600 ℃ 空气中的氧化数据,可得到在 773~873 K 范围内的速率常数表达式:氧化转折前 $K_C = 3.2 \times 10^{-3} \exp(-15139/TK)$;氧化转折后 $K_L = 4.2 \exp(-14808/TK)$ 。

用最小二乘法求得在氧化转折前氧化膜生长的速率指数 $n = 2.43$,氧化转折后氧化膜生长的速率指数 $n = 1.03$ 。

2.2 氧化膜形貌

2.2.1 氧化膜宏观形貌

图 2 为 N18 锆合金及 Zr-4 合金在 500℃ 空气中氧化后的表面宏观形貌照片。图 2(a) 按从左到右、从上到下的顺序对应的试样依次为 52-N18, 53-N18, 51-N18, 55-N18, 56-N18, 59-N18, 511-N18, 57-N18, 58-N18;图 3(b) 从左到右对应的试样依次为 51-Zr-4, 52-Zr-4。

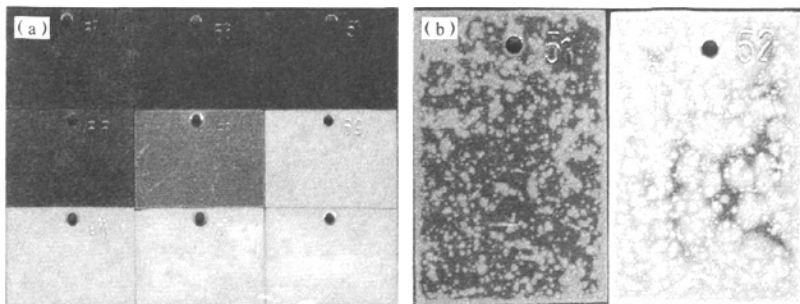


图 2 锆合金在 500℃ 空气中氧化后的表面宏观形貌

(a) N18 锆合金; (b) Zr-4 合金

Fig. 2 The morphology of oxidation film on Zirconium alloys in air at 500℃

(a) N18 zirconium alloy; (b) Zr-4 alloy

由图2可见,氧化转折后氧化膜变为土黄色或白色;随着氧化时间延长,氧化膜变疏松且易脱落。由图2(a)可见,N18合金试样在500℃经3h,8h,16h和50h氧化后表面黑色光亮;100h时试样表面为暗灰色;随着氧化时间继续延长,试样表面完全转变为土黄色;880h时试样表面的氧化膜已经有轻微的裂纹。由图2(b)可见,Zr-4合金试样在氧化50h后表面有许多白色疣状斑,有些已经连成片,而在氧化108h后试样表面90%以上被白色氧化物覆盖。比较发现,N18钽合金在500℃空气中经880h氧化,也未出现像Zr-4合金经50h氧化后氧化膜严重发白的现象。

2.2.2 氧化膜截面的形貌

图3为N18钽合金试样氧化膜截面的形貌照片,图3(a)为氧化转折前、图3(b)为转折时、图3(c)为转折后、图3(d)是对应图3(c)在偏光下的形貌。由图3可见,转折前试样的氧化膜为黑色致密膜,转折后的氧化膜出现类似分层的现象并存在裂纹;随

着氧化时间的延长,氧化膜类似分层的特征明显且局部已疏松并脱落。Motta等人^[5]在研究钽合金氧化膜的显微结构及生长机制时发现,钽合金在360℃水中氧化784d后,通过透射光金相显微镜(TLOM)可观察到,氧化膜有明显的分层现象且这个分层现象与氧化转折有关,本文的现象与Motta等人的研究发现有相似之处。这是由于氧化膜的四方氧化钽相和单斜氧化钽相有不同的折射指数,本文中的类似分层现象也都是在氧化转折后的氧化膜中出现的。图4为Zr-4合金试样氧化膜截面的形貌。由图4可知,Zr-4合金在500℃空气中腐蚀50h时,氧化膜就已经出现类似分层的现象。由表2可知,经50h腐蚀的Zr-4合金氧化膜的厚度是N18钽合金氧化转折后的2倍。由于循环加热对两种合金试样的氧化都有加速作用,表现为增重快、氧化膜厚。这主要是循环过程中产生了应力,从而形成微观的缺陷,有利于试样的氧化。

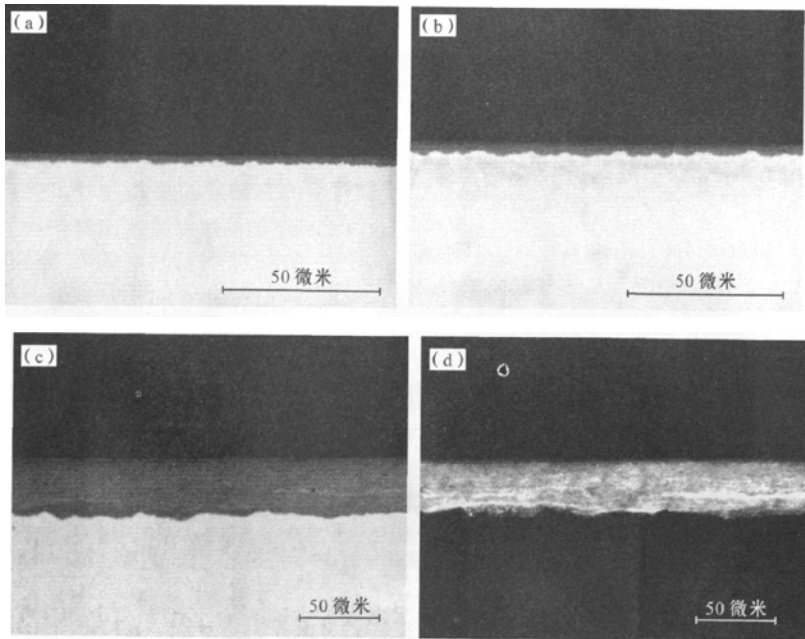


图3 N18钽合金在500℃空气中氧化后试样截面氧化膜的形貌

(a) 55-N18 试样;(b) 56-N18 试样;(c) 58-N18 试样;(d)58-N18 试样在 OM 偏光下的形貌

Fig. 3 The morphology of oxidation film on N18 Zirconium alloy in air at 500℃

(a) 55-N18 alloy;(b) 56-N18 alloy;(c) 58-N18 alloy;(d)morphology of 58-N18 alloy under polarized light of OM

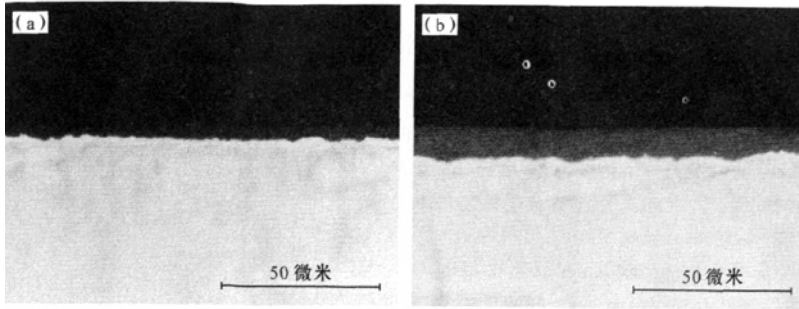


图4 Zr-4 合金在 500℃空气中氧化后试样截面上的氧化膜形貌
(a) 51-Zr-4 试样;(b) 52-Zr-4 试样

Fig.4 The morphology of oxidation film on Zr-4 alloy in air at 500℃
(a) 51-Zr-4 alloy;(b) 52-Zr-4 alloy

2.3 与蒸汽中的氧化动力学比较

N18 锆合金在 500 ℃蒸汽中的腐蚀结果列于表

3. 将表 3 中氧化数据代入式(5)及式(6)中得到:转

折前 $a_1=0.46, a_0=-10.97$; 转折后 $a_1=0.89, a_0=-16.42$. 故可得,N18 合金在 500 ℃蒸汽中氧化转折前及转折后的速率指数和速率常数(表 4).

表3 N18 锆合金在 500 ℃蒸汽中氧化后的增量结果
Table 5 The weight gains of zirconium in steam at 500 ℃

| 氧化时间/h | 8 | 24 | 50 | 100 | 200 | 300 | 500 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 增重平均值/(g·m ⁻²) | 192.5 | 318.4 | 450.1 | 635.5 | 1285.0 | 1905.3 | 2570.3 |

表4 N18 锆合金在 500 ℃蒸汽中氧化后的动力学参数

Table 6 Datas of the oxidation kinetics of zirconiums in steam at 500℃

| 氧化动力学参数 | 转折前 | 转折后 |
|---|-----------------------|----------------------|
| 速率指数 n | 2.17 | 1.12 |
| 速率常数 $K_c/(kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1})$ | 4.5×10^{-11} | 1.0×10^{-8} |

将表 3 与表 2 比较发现,N18 锆合金试样在 500 ℃空气中的氧化规律与水蒸汽中的相似,并且发生氧化转折的时间相近.由表 4 可知,N18 锆合金在空气中氧化转折前的氧化速率指数比蒸汽中的大.表明,锆合金在空气中的氧化速率高.这是因为空气中的氮及杂质成分会加速锆合金氧化,与 Durieze 等人^[6]的研究结果相一致.由表 4 还可知,氧化转折后的氧化速率指数变小,与在 500 ℃空气中的氧化规律相似.这可能是因为试样在 500 ℃空气中氧化较长时间后,氧化膜有剥落的现象,从而造成称重不准;也可能是因为在长时间氧化过程中,炉内空气量不充足而导致氧化减慢;也可能是两种因素兼有.

3 结 论

(1)N18 锆合金试样在 500 ℃空气中的氧化规律为:氧化转折前氧化增重及膜厚呈抛物线规律,氧化速率指数 $n=2.46$;转折后为线性规律,氧化速率指数 $n=0.91$.氧化膜转折前为致密的黑色膜,转折后随着氧化时间的延长,其颜色由黑色变为灰褐色,局部区域逐渐变为灰白色;随着氧化膜厚度的增加,出现类似分层的特征,转折后的氧化膜为单斜结构的正化学比的 ZrO_2 .

(2)N18 合金在 500 ℃空气中发生氧化转折的时间约为 100 h,此时的氧化膜生长厚度约为 3.55 μm . Zr-4 合金氧化动力学规律与 N18 合金的相似,但氧化转折时间仅为 N18 合金的一半,约为 50 h,转折后氧化膜生长加速,108 h 时的氧化膜厚度约为 11.33 μm ,为 N18 合金的 3 倍.由此可知,N18 合金的抗氧化性能比 Zr-4 合金的好.

(3)N18 锆合金试样在 500 ℃空气和水蒸气中

的氧化规律相似,发生氧化转折的时间相近,但在500℃空气中氧化转折前的氧化速率指数比蒸汽中的大,合金在空气中氧化加速。

参考文献:

- [1] 赵文金,周邦新,彭倩,等.我国高性能锆合金的发展[J].原子能科学技术,2005,39:2-9.
- [2] JONG H B, YONG H J. Steam oxidation of Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr and Zircaloy-4 at 900~1200℃[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 361:30-40.
- [3] BOEHMERT J. Embrittlement of Zr-1% Nb at room temperature after high-temperature oxidation in steam

atomosphere[J]. Kerntechnik, 1992,57:55-58.

- [4] 刘建章,赵文金,薛祥义,等.核结构材料[M].北京:化学工业出版社,2007:41-43.
- [5] ARTHUR T M, AYLIN Y, ROBERT J C, et al. Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation[C]// ASTM STP 1467. West Conshohocken: ASTM International, 2005:205.
- [6] DURIEZ C, DUPONT T, SCHMETS B, et al. Zircaloy-4 and M5 oxidation by air between 600℃ and 1200℃[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 380:30-45.

The oxidation behavior of N18 zirconium alloy in air at 500℃

LIU Xin, ZHAO Wen-jin

(National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The oxidation behaviors of N18 zirconium alloy in air at 500℃ were investigated. The results showed that the oxidation kinetics of N18 alloy in air at 500℃ obeyed the transition, which occurred around 100 hours, from a parabolic law to a linear law. It is black and compact for the cross-section morphology of oxide before the transition with the oxidation rate constant $K_c = 1.0 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$, and the activation energy $Q = 125.866 \text{ kJ/mol}$. The microstructure of the oxide after the transition was consisted of layers. And the post-breakaway oxidation rate constant K_L equal to $2.0 \times 10^{-8} \text{ kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$, while the activation energy Q is 123.117 kJ/mol . The oxidation kinetics of N18 alloy is similar to that of zircaloy-4 at 500℃, but the transition of zircaloy-4 occurred earlier than that of N18. And the oxide film of zircaloy-4 transformed to be white quickly and turned to break-away. Therefore, the test showed that the oxidation resistance is better for N18 alloy than zircaloy-4 in air at 500℃.

Key words: zirconium alloys; air oxidation; oxidation kinetics