

第 3 章

锆合金包壳材料

3.1 热堆燃料元件包壳材料选取原则

3.1.1 包壳的作用及包壳材料应具备的条件

1. 包壳的作用

燃料元件包壳是保证核反应堆安全的第二道屏障(UO_2 陶瓷核燃料芯块为第一道),其主要作用有:

- (1) 包容裂变产物,阻止裂变产物外泄;
- (2) 是燃料和冷却剂之间的隔离屏障,避免燃料与冷却剂发生反应;
- (3) 给芯块提供了强度和刚度,是燃料棒几何形状的保持者。

2. 包壳的工作环境

- (1) 工作于高温高压的环境中;
- (2) 暴露于中子辐射场下;
- (3) 在寿期内承受不断增加的应力:一方面来自于外部冷却剂的压力和热应力,另一方面来自内部的燃料肿胀、裂变气体释放造成的内应力和芯块与包壳相互作用产生的机械应力等。

3. 包壳材料应具备的条件

- (1) 具有小的中子吸收截面;
- (2) 具有良好的抗辐照损伤能力,并且在快中子辐照下不要产生强的长寿命核素;
- (3) 具有良好的抗腐蚀性能,与燃料及冷却剂相容性好;
- (4) 具有好的强度、韧性及抗蠕变性能;
- (5) 具有好的导热性能及低的线膨胀系数;
- (6) 易于加工,焊接性能好;
- (7) 材料容易获得,成本低。

4. 金属元素按热中子吸收截面的分类

表 3-1 列出一些金属元素的热中子吸收截面。按金属元素的热中子吸收截面的大小,可分为以下三类:

- (1) 低热中子吸收截面元素:截面在 1b 以下;
- (2) 中等热中子吸收截面元素:截面在 $1\sim 10\text{b}$ 之间;

表 3-1 一些金属元素的热中子吸收截面

 $1b=10^{-28}m^2$

低热中子截面		中等热中子截面	
金 属	σ_a/b	金 属	σ_a/b
铍(Be)	0.009	铌(Nb)	1.1
镁(Mg)	0.069	铁(Fe)	2.4
锆(Zr)	0.18	钼(Mo)	2.4
铝(Al)	0.22	铬(Cr)	2.9
		铜(Cu)	3.6
		镍(Ni)	4.5
		钒(V)	5.1
		钛(Ti)	5.6

(3) 高中子吸收截面元素：截面在 $10b$ 以上。从表 3-1 可以发现,低热中子吸收截面的元素只有四种。在热堆中,为了中子的经济性,必须采用中子吸收截面小的包壳材料。以实际规定的上限值约 $0.2b$ ($1b=10^{-28}m^2/\text{原子}$) 为准,按生产和使用的成熟程度排序,可选用的包壳材料仅限于铝、镁、锆和铍。但是,由于铍的辐照脆性显著、加工性能差,加之其有很大的毒性,所以一般不用作反应堆的包壳材料。

3.1.2 各种热堆包壳材料简介

1. 铝及铝合金

铝是首先被考虑用作反应堆包壳的,它有成熟的工业基础,易于加工生产,且具有一定的强度、好的导热性能和在 $373K$ 以下较好的抗腐蚀性能。铝合金常被用于 $373K$ 以下,以水作为冷却剂,功率较低的,用于研究、培训及试验的反应堆中作包壳材料,例如重水研究堆、微型中子源反应堆、CARR 堆等。但是铝的中子吸收截面并不是最小的,而且强度也不够高,特别是使用温度受限。

2. 镁及镁合金

镁的中子吸收截面很小,对于中子经济性非常理想,但是镁在高温下会与二氧化碳发生反应而被氧化。在冶金及生产方面,镁在防火、抗氧化、增加蠕变强度等问题上存在一定困难,因此使用受到一定限制。

以镁为基础的 Magnox 合金(含有 $0.8\%Al$ 、 $0.02\%\sim 0.05\%Be$)具有良好的抗腐蚀性、延展性和可焊性,在英国被用于以石墨作慢化剂、二氧化碳作冷却剂、金属铀为燃料的气冷动力堆中的燃料元件包壳。

3. 奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢的主要成分如铁、铬、镍的中子吸收截面较大,但是在 $300^\circ C$ 以上的强度和抗腐蚀性能很好,被用作快堆的包壳材料。

4. SiC 材料

SiC 材料具有一定的事故包容能力,有可能成为第四代核反应堆的包壳材料,是核燃料发展领域的新方向。一般分为纯 SiC 型和 SiC 金属复合型。

SiC 及 SiC 复合材料的优点有: ①由于熔点高(高纯 SiC 的熔点为 $2730^\circ C$),工作温度极限很高($2000^\circ C$),所以在冷却剂丧失事故发生时也不会发生危险; ②SiC 与水蒸气反应活性很低,发生失水事故时,即使温度升高,也不会产生大量氢气,并且可以避免反应放热,可避免灾难性核事故; ③SiC 的水侧腐蚀速率很低,可以大大延长换料周期; ④相比于锆合金,中子吸收截面更低,可以节约 25% 的燃料; ⑤高的机械强度降低磨损导致失效的概率; ⑥核燃料可以燃烧更充分,提高功率,减少废料的放射性,降低废料处理难度。

但是 SiC 材料与锆合金相比也存在劣势: ①价格昂贵; ②工艺不成熟,难以达到包壳要求; ③工程应用数据缺乏等。

3.1.3 轻水堆包壳材料非锆莫属

早期,即第二次世界大战以后,铝及铝合金又因其易于加工,成本低廉,成为研究试验堆和生产堆燃料

元件的首选包壳材料；接着在 20 世纪 40 年代末~50 年代初,英国开发了以镁为基的 Magnox 合金作为其气冷动力堆燃料元件的包壳材料,同时美国为潜艇和发电动力堆的应用研制了钎合金,这为日后水冷堆燃料的发展打下了良好的基础。

钎(Zr)属化学元素周期表中的第Ⅳ族第二过渡系。致密的钎金属为黑灰色且有金属光泽。常温下钎在空气中极为稳定；加热时强烈吸氧、氮,形成保护膜；800℃以上时形成氧化钎；但吸氢后变脆。钎的热中子吸收截面非常小,只有 $(0.18\pm0.02)\text{b}$,比铁,铜,镍,铪等小得多。

以钎(Zr)为基加入其他合金元素组成的合金,称为钎合金。常加的元素有 Sn 及 Nb 和 Fe,Cr,Ni 等。钎合金与不锈钢相比,熔点高 300~400℃,热膨胀系数小 2/3,热导率高 18%,热中子吸收截面小一个数量级,并对 300~400℃的高温高压水和蒸汽具有良好的耐蚀性,适中的机械性能,与 UO_2 相容性好且容易冷加工等。因此,作为轻水堆包壳材料,非钎莫属。

快中子堆则因不受中子吸收截面的制约而广泛选用镍铬不锈钢作为包壳材料。虽然钼的中子吸收截面最小,但其加工性能很差,辐照脆性显著,不宜作为燃料棒包壳材料。

3.2 金属钎的基本性质

3.2.1 钎的发展简史

钎是在分析锆英石时被发现,1789 年德国人克拉普罗特(M. H. Klaproth)在锆英石中发现一种新的氧化物,起名叫“Zirconia”,1824 年瑞典人贝采利乌斯(J. J. Berzelius)用钾还原 K_2ZrF_6 制得金属钎,由于杂质多,为脆性的黑色粉末。1914 年德国人莱利(D. Lely)等用高纯钠还原提纯的 ZrCl_4 制得韧性的金属钎。1925 年范阿克耳(A. E. Van Arkel)和德布尔(J. H. De Boer)两人,在电热丝上解离 ZrI_2 获得延性更好的金属钎。1944 年美国矿务局在克劳尔(W. J. Kroll)的指导下,成功研发规模较大的延性钎的生产方法,使得钎得到了工业应用。随着钎合金在核能工业上的应用,钎工业有了迅速发展。钎成为一种重要的战略材料,被誉为“原子时代的第一金属”。

3.2.2 钎的矿物资源

3.2.2.1 世界的钎资源及供需形势

钎在地壳中的含量约 220g/t,按丰度,超过镍、锌、铜、锡、铅和钴等,居第 20 位。含 ZrO_2 20%以上的矿物虽有十几种,但具有工业开采价值的矿物主要有两种：锆英石和斜锆石。锆英石(又名锆石)是正硅酸盐,化学式为 ZrSiO_4 ,是分布最广的钎矿石,其 ZrO_2 的含量为 64%~67%。斜锆石是不纯的氧化物,其 ZrO_2 的含量为 96.5%~98.5%。锆英石大部分以海滨砂矿的形式存在,也有少量残坡积砂矿和原生矿。与锆英石共生的砂石有钛铁矿、独居石、金红石、磷钇矿等。所有的锆英石中都含有氧化铪(HfO_2)和放射性物质,铪的含量在 1.5%~2.5%,放射强度一般在 $1\times10^{-4}\text{m Ci/kg}$ 的数量级($1\text{Ci/kg}=3.7\times10^{10}\text{Bq/kg}$)。

全世界锆英石的基本储量约 46300kt。澳大利亚是海滨砂矿的主要产地,锆英石的储量约 14000kt,可采量约 8000kt,其次是南非、美国、印度等国。世界各国锆英石资源储量见表 3-2。

表 3-2 世界各国钎矿储量 kt

国家	美国	加拿大	巴西	俄罗斯	马达加斯加	塞拉利昂	南非
储量	3628	—	226	2721	90	453	3083
基本储量	7356	907	1950	4535	181	1814	10974
国家	中国	印度	马来西亚	斯里兰卡	澳大利亚	世界总计	
储量	362	1632	90	907	7890	2102	
基本储量	907	2721	181	1360	13514	46400	

斜锆石的主要产地是南非的法拉波瓦矿,它所生产的斜锆石几乎不含硅,精矿品位为 97%~99% $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ 。

3.2.2.2 中国的锆资源及供需形势

中国锆矿储量约居世界第 9 位,主要砂矿分布在海南岛、广东湛江和汕头、广西的钦州地区和北部湾沿海一带、山东的石岛矿区。岩矿主要在内蒙古、四川和云南。

核级锆是核反应堆的重要材料,广泛使用于军用及民用反应堆。根据中国《能源发展战略行动计划(2014—2020 年)》及《能源“十二五”规划》,未来中国核能用核级海绵锆需求潜力大,对锆的需求将快速上升。当前生产 1t 核级海绵锆需要消耗 5t 锆英砂,核电厂反应堆首次装机 1 万 kW 需 0.3~0.35t 锆材,且每座反应堆每年需更换 1/3 左右锆材,海绵锆的成材率在 50%左右。

中国核级海绵锆的生产线已经建成,主要有国核宝钛铝业股份公司和东方锆业朝阳子公司,2013 年两家公司核级海绵锆产能分别为 100t 及 150t。国核宝钛 2009 年引进美国西屋电气公司年产 2000t 的核级海绵锆生产线。到 2025 年国核宝钛核级海绵锆产能可能扩展到 4000t;东方锆业计划分批次建设年产能 1000t 的生产线。

中国锆英砂资源稀缺,锆英砂生产规模小,国产锆英砂远远不能满足国内锆英砂需求,锆砂进口的主要来源是澳大利亚和南非,进口集中度较高。未来中国锆英砂开发空间有限,难有较大的突破,大量进口锆英砂来维持中国锆产业发展的局面难以改变。

3.2.3 锆的基本性质

锆属于过渡金属元素,位于元素周期表的第 IVB 族钛和铪之间。致密的金属锆呈黑灰色,有金属光泽。原子序数为 40,相对原子质量为 91.224。锆的外层电子排列为 $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$,化合价为 +2、+3、+4 价,常见为 +4 价。

锆(Zr)的原子半径为 1.59Å,共价半径为 1.452Å,原子体积为 13.97Å³。锆在一定条件下发生同素异构转变,通常具有两种晶体结构,在 862℃以下为密排六方结构(α -Zr),在 862℃以上至熔点以下为体心立方结构(β -Zr)。锆的晶格常数^①:

$$\alpha\text{-Zr}: a=3.230\pm 0.002\text{\AA}, \quad c=5.133\pm 0.003\text{\AA}, \quad c/a=1.589;$$

$$\beta\text{-Zr}: a=3.62\text{\AA}.$$

锆的熔点随纯度而变化,文献报道为 1845~1855℃;其沸点为 3577~3580℃。密度为 $(6.490\pm 0.001)\text{g/cm}^3$ (α -Zr)和 6.40g/cm^3 (β -Zr),比铁轻,但比钛重。

锆是一种耐高温的金属,在高温时仍然能够保持良好的机械性能。锆的耐蚀性相当好,接近于钽和铌而优于钛、钼、钨。锆粉末呈灰黑色,极为活泼,室温下即可氧化和自燃。锆金属及其粉末在加热时能强烈吸收氧、氢、氮等气体,是一种理想的吸气剂。锆在室温下较稳定,加热至 400~500℃时,其表面会生成氧化物薄膜,温度继续升高,金属则迅速氧化。锆的热中子俘获截面小,只有 0.18b ($1\text{b}=10^{-28}\text{m}^2$),且即使置于反应堆中照射后,也只有较低的感生放射性。

锆(Zr)属化学元素周期表中的第 IV 族第二过渡系。致密的锆金属为黑灰色且有金属光泽。虽然通常被归为稀有金属,但实际上其在地壳中的含量比较高(约占 0.0025%),超过了工业和生活上普遍使用的锌、铜、铅、钴、锡、镍等金属。因为锆化学性质活泼,能与多种元素形成坚固的化合物,因而使其冶炼和提纯非常困难。因此,虽然 1824 年就发现并制备出了锆,但是在很长一段时间内未得到广泛应用。直至 1925 年,随着碘化法制备高纯锆工艺的建立,锆的应用得以快速地发展,自此人们才获得了能够进行冷加工且具有室温良好延展性的金属锆。

常温下致密金属锆在空气中极为稳定,与空气中的氧、氮元素完全不发生反应,但在加热时会强烈地吸收氧、氮而形成稳定的化合物,并在表面生成氧化物保护膜。不过,在较高的温度下,该层氧化膜会失去保护作用。当温度高于 800℃,则迅速生成氧化锆。锆和氧的亲合力很大,氧在锆中的溶解度可达约 60%(摩

① 由不同机构给出的锆的点阵常数有些差异(见 3.5.3 节、3.5.4 节),其中 c 的数值差异更大些。估计主要是由于锆的纯度不同所致。

尔分数)；但相对而言,锆在一定温度下具有良好的抗氧化性能。金属锆极易吸收氢,溶解氢后锆变脆,温度高于 300℃时便与之大量发生反应,生成氢固溶物和氢化物。锆与二氧化碳、一氧化碳和水蒸气在高温下发生反应,生成氧化锆和碳化锆。锆与卤族元素氟、氯、溴、碘等在 200~400℃时易发生反应,生成相应的卤化物。金属锆在酸碱溶液中具有非常强的稳定性,只有磷酸、氢氟酸和浓硫酸能破坏它。

锆金属非常突出的特点是具有优异的核性能,其热中子吸收截面非常小,只有 $(0.18\pm0.02)\text{b}$,比铁、铜、镍、铪小得多。即使将其置于反应堆中照射后,也只有较低的放射性。

虽然锆属于高熔点金属,但其力学性能却与熔点较低的金属相似,其弹性系数小、强度极限随温度升高而下降。20℃时锆的主要力学性能见表 3-3。虽然纯锆的强度低,但稍加处理就可使其明显增加,如经过冷变形处理后,锆的抗拉强度极限提高至 867MPa,伸长率为 35%,表现为良好的拉伸塑性,若进一步采用中子辐照处理,则伸长率进一步提高至 42%。

表 3-3 金属锆的一些力学性能

基 本 特 性	数 值	基 本 特 性	数 值
硬度 HB	64~67	杨氏模量/MPa	9.39×10^4
抗拉强度/MPa	$(2.3\sim2.5)\times10^2$	泊松比	0.34
屈服强度/MPa	2.1×10^2	剪切模量/MPa	3.48×10^4

工业应用中,关注的是锆的优异性质,而在科学研究中,锆宽的 sp 能带中出现窄的 d 能带,这一Ⅳ族过渡金属特有的现象最能引起研究人员的兴趣。它对晶格的电子性质和晶格结构的稳定性产生决定影响,在压强作用下电子由 sp 能带向 d 带的转移在这类材料的相稳定性方面起着关键作用。

3.2.4 锆的晶体结构

常温常压下锆具有密排六方晶体结构,空间群号 194,符号 P63/mmc,一个晶胞中含有两个原子,经常表示为 hcp-Zr、alpha-Zr 或 α -Zr。当温度升高到 865℃时,hcp-Zr 转变为体心立方结构,空间群号为 229,符号 Im3m,每个晶胞中含有两个原子,常以 bcc-Zr、beta-Zr 或 β -Zr 表示。如果在室温下加压,hcp-Zr 首先转变为六方结构的中间 ω -相(omega-Zr 或 ω -Zr),空间群号 191,符号 P6/mmm,每个原胞中含有三个原子,分别位于 $(0,0,0)$ 、 $(2/3,1/3,1/2)$ 和 $(1/3,2/3,1/2)$ 位置。继续增加压力,omega-Zr 再转化为 bcc 结构。锆的三种不同晶体结构以及锆的相图(示意图)分别如图 3-1、图 3-2 所示。

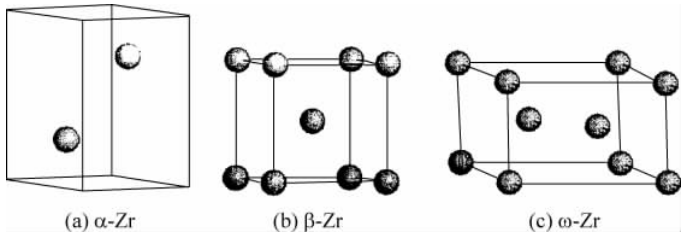


图 3-1 锆的三种不同晶体结构

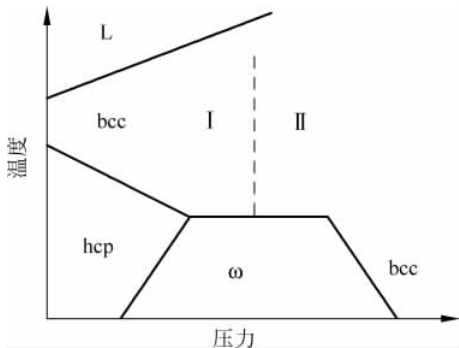


图 3-2 锆的相图(示意图)

低温时,bcc 相在Ⅰ区力学不稳定,而在Ⅱ区力学稳定

3.2.5 锆的塑性变形特点

材料的塑性变形能力与其滑移系的多少密切相关。面心立方和体心立方金属因为滑移系多(12 个或 24 个),因此塑性变形能力很强。锆有两种晶体结构,其体心结构的 β 相因为滑移系多,塑性很好;但是,其密排六方结构的 α 相因为滑移系较少,尤其是在常温下能够启动的滑移系较少,所以变形能力较差。表 3-4 给出了密排六方结构锆金属的所有滑移系统和孪生系统。

表 3-4 密排六方结构锆金属的滑移系统和孪生系统

类 型	晶 面	晶 向	滑移系统或孪生系统	激活温度和应力水平
滑移(slip)	柱面(prism)	a	$\{10\bar{1}0\}\langle\bar{1}210\rangle$	所有温度,低应力水平
滑移(slip)	基面(basal)	a	$\{0001\}\langle\bar{1}210\rangle$	高温
滑移(slip)	锥面(pyramidal)	$c+a$	$\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}210\rangle$	中等温度,高应力水平
滑移(slip)	锥面(pyramidal)	$c+a$	$\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}1\bar{2}3\rangle$	高温,高应力水平
孪生(twin)	锥面(pyramidal)	$c+a$	$\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$	中温, c 轴拉伸
孪生(twin)	锥面(pyramidal)	$c+a$	$\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$	低温, c 轴拉伸
孪生(twin)	锥面(pyramidal)	$c+a$	$\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$	低-中温度, c 轴压缩
孪生(twin)	锥面(pyramidal)	$c+a$	$\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}012\rangle$	中-高温, c 轴压缩

相对于理想六方密堆积结构的 $c/a=1.633$,纯锆的 c/a 为 1.589。 c/a 值的减小使柱面的面间距增大。六方结构锆金属的柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 面的面间距为 $2.798\text{\AA}$,而其基面 $\{0002\}$ 面的面间距仅为 $2.573\text{\AA}$ 。柱面面间距的增大使其原子面密度超过了基面,因此在密排六方结构锆金属中的最易滑移系并非基面,而是柱面滑移系。

对于密排六方结构金属,基面和柱面各自有三个滑移系(图 3-3)。然而,每 3 个滑移系中只有两个是独立的,锆金属的独立滑移系只有 4 个。虽然锆中也存在锥面滑移系,但是因为锥面滑移可以分解为基面滑移和柱面滑移,所以并不增加独立滑移系的个数。而根据 Von-Mises 标准,金属材料的塑性变形至少需要 5 个独立滑移系。因此,多晶体锆金属是很难塑性变形的。其在室温下的塑性主要是通过二次滑移系和孪生机制来实现的。

多晶体中晶粒取向趋近于某一种取向的现象称为织构。板织构材料的晶体学特征是各晶粒的某一个或几个晶体学面平行于试样的某一特定面(如轧面),一个或几个晶体学方向平行于试样的某一特定方向(如轧向)。立方晶系中 $\{100\}\langle 001\rangle$ 理想板织构表示试样中全部 $\{100\}$ 面平行于轧面,全部 $\langle 001\rangle$ 方向平行于轧向。因此,从晶体学的角度看,具有理想板织构的多晶材料与单晶体相似。板织构一般存在于各种轧板中,例如冷轧锆板即具有 $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 理想板织构等。

为了改变材料的形状并获得最终产品,需要对材料进行塑性变形。但除了变形的直观效果之外,借由形变热处理还可以改变材料的组织,如晶粒被压扁、延长,晶界、气孔变长等;改变材料的结构,如产生织构等。塑性变形所引发的材料组织和结构的变化往往会造成材料的各向异性。

材料的织构既有好处也有坏处。前者的实例有电机、变压器用硅钢片,就是通过形变热处理产生 $\{110\}\langle 001\rangle$ 织构,以使磁力线沿硅钢板面的 $\langle 001\rangle$ 易磁化轴方向;后者的实例有作为燃料包壳的锆管,冷拉减径变形产生的织构易令氢化物沿径向分布(参照图 3-12),易造成锆管开裂。

图 3-4 以 HCP 结构的 Mg 为例,简要说明塑性变形引发织构的原因。图(a)给出 Mg 主要的滑移变形机制和室温的临界分切应力(CRSS)。可以看出,室温下 Mg 的主要滑移系统是 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$,即沿基面的 a 方

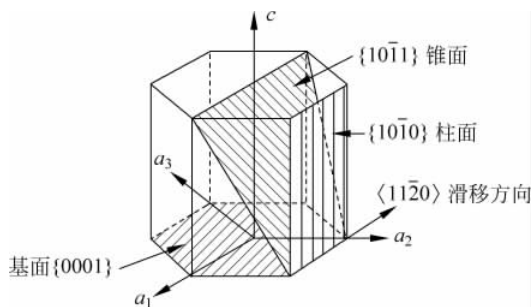


图 3-3 密排六方结构晶体的滑移系统

向,其 CRSS 很低,仅为 3MPa,很容易发生;另一方面,沿 c 轴方向的变形由锥面的滑移系统 $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ 来实现,其 CRSS 很大,为 40MPa,因此室温下很难发生。



图 3-4 Mg 的室温滑移系统及临界分切应力 (CRSS) (a) 和轧制变形组织的形成机制 (b)

上述滑移变形的特点是导致轧制 Mg 板产生变形各向异性的直接原因。随着轧制的进行,其基面(法向)都逐渐转向轧面,多晶体产生定向排列,从而导致图 3-4(b)所示的晶体学各向异性。

随着晶粒的不断转动,基面逐渐趋于平行于轧面。由于外力投影于滑移面上沿滑移方向的分切应力越来越小,从而逐渐变为不利于滑移的位向。在此情况下,二次滑移系统和孪生系统有可能启动。尽管这些系统对塑性变形的直接贡献不是很大,但由于改变晶体学位向,从而使一次滑移系统重新启动,导致织构越发明显。

3.3 锆的合金化

以锆为基加入其他合金元素组成的合金,称为锆合金。常加的元素有 Sn 及 Nb 和 Fe、Cr、Ni 等。锆合金比不锈钢的熔点高 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$,热膨胀系数小 $2/3$,热导率高 18%,热中子吸收截面小一个量级,并对 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的高温高压水和蒸汽具有良好的耐蚀性,适中的机械性能,与 UO_2 相容性好且容易冷加工等。因此,20 世纪 60 年代末锆合金取代了 AISI304 不锈钢,被广泛用作水冷动力堆的元件包壳及堆芯结构材料并使燃料利用率得到明显提高。例如元件包壳、燃料组件盒、通量管、控制棒导向管、定位格架和支撑板改用锆合金后,中子损失显著减少,使 ^{235}U 富集度比用不锈钢包壳下降了 1%;或富集度不变,能使燃耗提高 $10000\text{MW}\cdot\text{d/t(U)}$,即明显提高了中子经济性。

但锆合金的腐蚀、织构、吸氢和应力腐蚀以及芯块与包壳的相互作用 (PCI) 等对机械性能危害较大,它们是限制锆合金使用寿命的重要影响因素。

3.3.1 锆合金的合金化原理

锆合金化的目的是为了抵消锆中杂质,尤其是氮的有害影响,以使锆合金保持纯锆的优良耐蚀性能和提高它的强度。试验表明,锆中加 Sn 并配合少量 Fe、Cr、Ni 能达到上述目的,Nb 也有此功能。其根据来自 Wagner 的氧化理论和 Hauffe 的原子价规律。

Wagner 认为,氧化膜的成长理论是氧离子沿着膜中阴离子空位扩散,穿过氧化膜到达金属表面,而电子从金属表面向外运动,使氧化膜在金属和氧化膜界面处生长。二者平衡速度或氧离子与氧化物中空位的置换速度是腐蚀速度的控制因素。因此,任何外来的间隙阳离子都会减少阴离子空位数目,降低氧离子的扩散,但低于 4 价锆的置换阳离子和高于 2 价氧的阴离子都会使阴离子空位数目增多,加速腐蚀。锆位于周期表第 IV 族,根据 Hauffe 的原子价规律,如果加入同族或第 VB、VIB、VIIIB 族元素,当它们进入氧化膜时,将增加膜内的电子浓度,减少膜中阴离子空位,从而能抑制氧离子扩散,降低腐蚀速率。例如锆中含少量 Fe、Cr、Ni 的有利影响可能与此有关;含氮危害较大的原因是 N^{3-} 能置换氧化物晶格中的氧离子,产生附加的空位,因此增加了锆的腐蚀速度。但加入锡后,因 N^{3-} 及氧离子空位力图停留在 Sn^{3+} 离子附近,三者组合后,可动性差,故使空位迁移率降低,所以锡能抵消氮的危害,降低腐蚀速度。

根据上述规律,以锆的同族元素进行合金化对提高耐蚀性最有利。周期表第Ⅳ族元素有 Ti、Hf、Si、Pb、Ge、C。其中 Ti 对 Zr 的耐蚀性有害,Hf 的热中子吸收截面很大;Pb 熔点低;Ge 和 C 的晶胞均为金刚石立方结构,不易溶于密排六方结构的 α -Zr 中,这与 Hauffe 原子价规律的前提条件不符,所以只有 Sn 是第Ⅳ族元素中唯一能够作为 Zr 的合金化元素。

在周期表第Ⅴ族元素中有 V、Nb、Ta、N、As、Sb、Bi、P 等。其中 N 和 V 对锆的抗蚀性有害,As、Sb、Bi 熔点低;Ta 很昂贵,中子且吸收截面大;P 属于菱方晶系,所以在第Ⅴ族中也只有 Nb 可作为 Zr 的合金化元素。

同理,在第ⅥB族元素中有 Cr、Mo,第Ⅷ族元素中有 Fe、Ni 可作为 Zr 的合金化元素。实验表明,当 Cr 与 Fe、Ni 同时加入锆中能改善锆合金的耐蚀性,但 Ni 有促进锆合金吸氢的倾向。

由上不难看出,锆为何只能加 Nb 或加 Sn 并配合 Fe、Cr、Ni 而形成锆-铌和锆-锡合金的原因所在。这两类合金的成功使用,也说明由上述合金化原则选定的成分匹配是合理的,而所加元素的各自含量是由改善耐蚀效果的最佳含量确定的。

3.3.2 锆锡合金的发展

虽然高纯锡具有良好的耐蚀性,而工业纯锆在高温水和蒸汽中因受 N、C、Ti、Al、Si、V、O 等杂质的有害影响,使锆的耐蚀性变差或不稳定。这些杂质是在冶炼和加工过程中渗入锆中的,难以避免。但经研究表明,对含氮 60×10^{-6} 的海绵锆加 0.5% Sn 后,腐蚀速率最小,而低于或高于 0.5% Sn,耐蚀性都变坏,而且此最佳锡含量随锆中氮含量增加而增加。这表明适量锡能抵消杂质氮对腐蚀的有害影响。相反,过量锡本身也明显增加锆的腐蚀,尤其高温更明显。若对锆锡合金再添加总含量为 0.2%~0.3% 的 Fe、Cr、Ni,不仅能抑制过量锡的有害影响,提高锆的高温耐蚀性,而且还能改善锆合金的力学性能。另外,部分 Fe、Ni 可置换氧化膜中的 Zr,形成体心四方 $Zr_2(Fe, Ni)$ 金属间化合物,它能提高锆合金在堆内和堆外的耐蚀性。

3.3.3 锆合金包壳材料的成分及其作用

作为水冷堆燃料的包壳材料,纯锆存在许多不足:第一,锆在 862°C 发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 固态相变, β 相晶体呈体心立方结构, α 相则为密排六方结构。因此, α -Zr 呈现显著的织构,即当型材在拉拔过程中形成了晶面的择优取向,它引起了严重的各向异性。第二,纯锆在 300°C 下与水发生化学反应,生成氧化锆薄膜并释放氢,初始氧化膜为黑色 ZrO_{2-x} ,其腐蚀增重遵从的关系介于抛物线与立方定律之间;但在继续暴露后,因薄膜破裂和腐蚀速率增大而遵从线性关系,氧化膜为 ZrO_2 ,呈白色斑点,这个转折现象称为剥裂腐蚀。而合金中存在杂质氮会使剥裂腐蚀提前并加速。第三,由于锆对氢有很强的亲和力,氢在 300°C 锆中的溶解度极限仅为 $70 \mu\text{g/g}$,高于此含量的氢就以片状氢化物形式随织构定向析出。因为氢化物相呈脆性,影响材料的强度和延性。第四,退火态纯 Zr 在高温(如 400°C)下的拉伸强度尽为 131MPa ,比例极限只有 55MPa 。针对以上种种不足,只有通过合金化来克服和补强。

表 3-5 列出了目前已经在核电厂得到使用的锆合金包壳材料的名称及其化学成分。关于 Zr-2.5Nb 合金压力管材料的化学成分和使用性能将在堆芯结构材料部分阐述。

表 3-5 使用锆合金包壳材料的成分

%(质量分数)

合金名称	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	O
Zircaloy-2	1.2~1.7	0.07~0.2	0.05~0.15	0.03~0.08	—	0.08~0.15
Zircaloy-4	1.2~1.7	0.18~0.24	0.07~0.13	—	—	0.08~0.15
Zr-1%Nb	—	0.006~0.012	—	—	1.00 ± 0.15	0.05~0.07
ZIRLO	0.8~1.2	0.09~0.13	$(79 \sim 83) \times 10^{-4}$	—	0.8~1.2	0.09~0.12
E635	1.2~1.3	0.34~0.40	—	—	0.8~1.2	0.09~0.12
M-5	—	—	—	—	0.8~1.2	0.09~0.15

注: 锆合金中控制 $N \leq 80 \mu\text{g/g}$, $Si \leq 120 \mu\text{g/g}$, $Hf \leq 100 \mu\text{g/g}$, B, Cd 均 $\leq 0.5 \mu\text{g/g}$, $Co \leq 20 \mu\text{g/g}$ 。

在电弧熔炼的纯锆中,存在 C、O、N 和 H 等气体杂质。对高温水的耐蚀性,氮的影响最为严重。Lustman 对此曾进行了系统的研究,他的结果表明,含氮量大于 $40\mu\text{g/g}$ 的纯锆在 315°C 水中,较短(30 天)时间内就会出现转折,转折时间随氮含量的增多而缩短。其原因可从晶格缺陷得到解释:氮以 N^{3-} 离子进入氧化膜晶格的氧位置,为了满足电中性条件必须产生氧离子空位,因此增加了氧离子的迁移率,促进了腐蚀。锡在锆中有足够溶解度,在锆中添加合金元素 Sn,它以 Sn^{3+} 进入晶格,使含有 N^{3-} 的局部晶格电中性化,从而不形成氧空位,起到了抵消氮有害影响的作用。Sn 的添加量随杂质氮的多少而定。过多的 Sn 将生成金属间化合物 Zr_3Sn 。图 3-5(a)示出不同 Sn 添加量对含氧 $60\mu\text{g/g}$ Zr-2 合金耐水腐蚀的影响,对该杂质氮的含量,曲线上存在一个最佳的 Sn 添加量。早期因生产工艺水平较低,成品中杂质含量较高,Sn 添加量曾高达 2.5%(质量分数);随着工艺参数控制的进步,氮含量降低,故 Sn 的添加量也随之降低。作为对比,图 3-5(b)示出不同 Fe+Cr+Ni 添加量的影响。

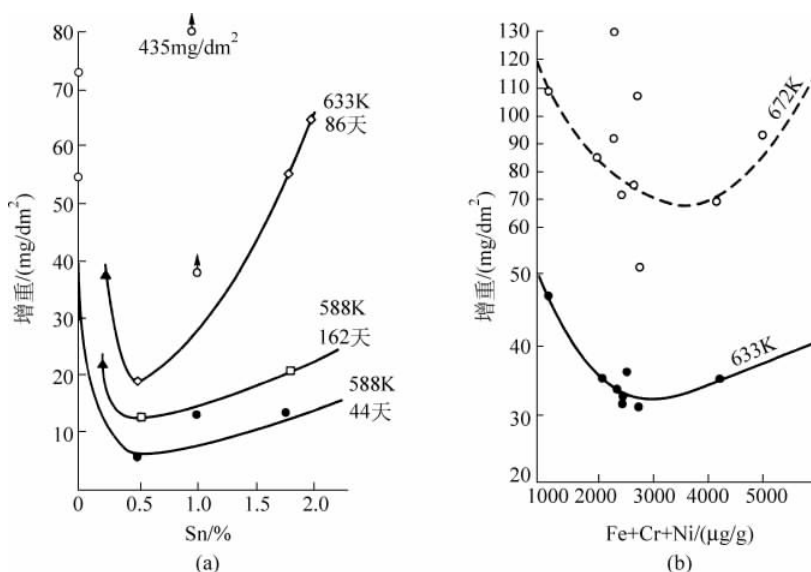


图 3-5 Zr-2 合金中添加 Sn(a)和 Fe+Cr+Ni(b)对耐水腐蚀的影响

Fe、Cr 和 Ni 被视为“ β 共析体”。从 Zr-Fe 二元系相平衡图(图 3-6)可见,在所需的浓度下,它们在 β 相可完全溶解,而在 α -Zr 中的溶解度很低,对 Zr-Cr、Zr-Ni 二元系分别生成稳定的第二相 Zr_2Ni 和 ZrCr_2 ,所以在 Zircaloy 合金中的第二相一般是 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ 和 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$,它们分别呈体心四方结构和 fcc(或 hcp)结构。这些析出相的大小对合金的抗蚀性能非常重要。例如, Zr-4 合金有较大的析出相,可以抗 PWR 堆冷却剂的均匀腐蚀; Zr-2 合金中均匀分布的细小沉淀相也可耐冷却剂的局部腐蚀。要获得所需的析出相大小和分布,可以借 β 淬火后的热处理工艺来达到。Fe+Cr+Ni 的添加量要控制在低于 0.5%(质量分数)。以后发现, Ni 是氢分子发生离解反应的催化剂, Zr-2 中添加了 Ni 会加速吸氢作用,所以在 Zr-4 合金中放弃了 Ni,而靠增添 Fe 来补偿 Ni 的合金化作用。

另一个合金元素铌是 β 相的稳定剂。因为 Nb 在 β -Zr 中的固溶度很高,所以当从 β 相或 $\alpha+\beta$ 上限区淬火时,富 Nb 的 β -Zr 晶粒通过马氏体转变分解出 α' 过饱和相,然后通过热处理导致在 α' 相的孪晶界上析出 β' -Nb。此外,通过 β 相淬火-时效硬化处理获得亚稳 ω 相。借此提高 Zr-Nb 合金的力学强度,它们的吸氢量仅为 Zr-4 合金的一半。而且在高温水和水蒸气中具有几乎与 Zr-4 合金相当

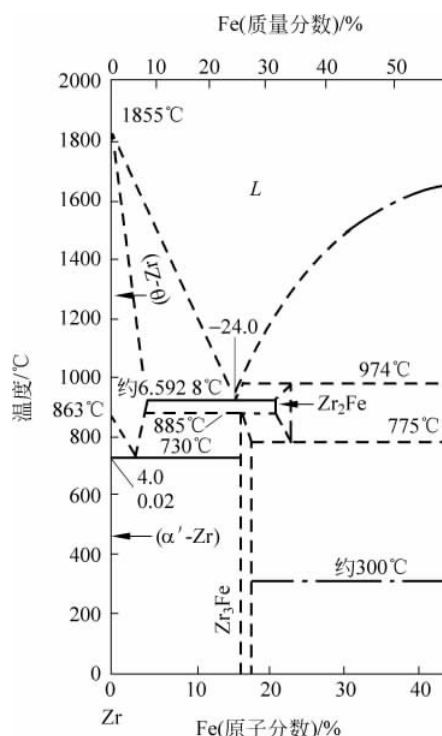


图 3-6 Zr-Fe 二元系相平衡图的一部分

或更优越的耐蚀性。

早期,氧是作为锆合金的一种有害气体杂质,以后 Armand 等发现在锆合金中添加 $1000\mu\text{g/g}$ 的氧可以大幅度提高其室温屈服强度,那是因为氧通过间隙固溶使合金强化,而且使 α 相稳定到液相温度。但在研发新型锆合金时才真正认识到氧是一种合金元素。氧的加入是在配制合金时靠添加所需氧含量的 ZrO_2 粉末来完成的。

3.4 锆合金在反应堆中的应用

3.4.1 锆合金用于反应堆的发展历程

正当英国为发展石墨气冷动力堆而大力研制 Magnox 合金的时候,美国则为潜艇动力和发电用高温水冷堆而寻找新的包壳和堆芯结构材料。显然,因铝合金和镁合金不能承受高温($300\sim 400^\circ\text{C}$)水的腐蚀,唯一可作为候选材料的只有锆。由于锆不仅有较低的热中子吸收截面(0.18b)、高熔点(1852°C),而且有较高的室温强度(276MPa)和对低温水的耐蚀性。但在 300°C 以上,工业纯锆在高温水中腐蚀和吸氢,强度和延性仍不能满足动力堆工况要求。由于锆合金在开发和应用过程中面临的锆铅分离生产和锆合金配制两大技术难题一时无法解决,所以在最早的压水堆里不得不采用不锈钢作为燃料元件的包壳和结构件。

接着在美国海军研究所,对锆合金的研究开发连续成功地突破了上述难关,研制出了以 Zr-Sn 二元系为基的 Zircaloy 系列合金,其中不乏带有几分戏剧性的成果。例如在 Zr-2.5%Sn(称为 Zircaloy-1,简写 Zr-1)合金的熔炼中,因不慎掺入不锈钢而给合金带来了意想不到的优异耐蚀性。于是在合金中有意添加了少量的不锈钢主要组成元素 Fe、Cr 和 Ni,形成了 Zircaloy-2(Zr-2)合金。后来又发现:添加的 Ni 会促进合金的吸氢,把 Ni 含量控制在 0.007% 以下;过多的 Sn 会影响其加工成型性能,逐渐降低了 Sn 含量,这就是 Zircaloy-3(Zr-3)。最后,把因减少 Ni 含量而受损的耐蚀性靠提高 Fe 含量得到补偿;降低 Sn 含量的效果不大,故又恢复了如 Zircaloy-2 中的 Sn 含量,该合金取名为 Zircaloy-4(Zr-4)。如今得到广泛使用的只有 Zr-2 和 Zr-4,它们分别用于沸水堆和压水堆、CANDU 堆作为包壳材料。

与此同时,苏联为拓宽石墨水冷堆的应用,成功地研发了 Zr-Nb 合金,该合金在高温(低于 400°C)下具有良好的耐水腐蚀性和强度。成分为 Zr-1%Nb 的二元合金用做 RMBR 堆燃料包壳;Zr-2.5%Nb 合金则用做该堆型和 CANDU 堆的压力管。

为了进一步降低核电成本,提高核燃料的利用率,就需要加深轻水堆燃料元件的燃耗,如对压水堆燃料元件从 $33000\text{MW}\cdot\text{d/t(U)}$ 加深到 $42000\text{MW}\cdot\text{d/t(U)}$,甚至更高。这种工况使锆合金包壳的水侧腐蚀和吸氢性能又成为突出的问题。因此,美国又通过减 Sn 和添 Nb,发展了新型的 ZIRLO 合金,俄罗斯却在 Zr-1%Nb 的基础上又新添了 Sn,称为 E635 合金。这两种新锆合金实际上代表了原有的 Zr-4 和 Zr-1%Nb 合金的综合。法国则独自开发了另一种称为 M-5 的 Zr-1%Nb 合金。值得指出的是,这三种高性能锆合金都含有约 $1000\mu\text{g/g}$ 的氧。目前,这些合金已得到应用,从而使压水堆燃料的燃耗不断向更高目标[$55000\sim 60000\text{MW}\cdot\text{d/t(U)}$]攀升。

3.4.2 作为燃料包壳材料的锆合金

对核能工业中的经济效益的考虑,促使了锆合金的研究与开发。锆合金优良的核性能(热中子吸收截面为 $0.20\sim 0.24\text{b}$ 、与铀的良好的相容性)、抗腐蚀、抗中子辐照性、适中的力学性能和良好的加工性能,使得锆合金被普遍用作核反应动力水冷反应堆的燃料包壳管和结构材料。自从锆合金在核反应堆中成功应用以来,人们对新型锆合金的研究从未间断过,Zr-Sn、Zr-Nb、Zr-Mo、Zr-Fe、Zr-Cr、Zr-V 等系列合金均已被研究过。目前,改进型 Zr-4 和一些新开发的锆合金如 ZIRLO、M5、E635 已经进入商用阶段。表 3-6 列出了目前正在使用的核工业用锆合金。