

# 氢化锆合金粉常温氧化与烧结性能研究

李圆圆\* 朱常桂 代胜平 杨静 乔慧武

(中国核动力研究设计院反应堆燃料与材料重点实验室, 成都 610041)

**摘要:** 对自制的氢化锆合金粉进行常温氧化性能与烧结性能研究。粒径为 10~50 μm 的氢化锆合金粉接触空气 1 h 内增重达到 820 ppm, 24 h 增重达到 1 380 ppm, 增重曲线基本符合抛物线规律; 对氢化锆合金粉进行 XRD 分析发现, 粉料主要以 ε 相氢化锆存在; 对氢化锆合金粉作 XPS 分析发现, 粉料表面存在一层较复杂的氢氧化物与氧化物。用橡胶模等静压成形、真空烧结的方法制备了锆合金烧结体, 研究了成形压力、烧结温度对烧结体密度的影响, 成形压力与烧结温度越高, 烧结体致密度越高, 当烧结温度达到 1 000 ℃时, 烧结体已接近理论密度, 烧结体晶粒呈等轴状, 大小约为 50 μm。经化学分析, 烧结锆合金在成分上与氢化前原锆材料相比只有氧、氮、铁含量有所上升, 其它合金元素成分基本无变化。

**关键词:** 氢化锆; 烧结体; 氧化

## Study of oxidation and sintering behavior of zirconium hydride alloy powder

Li Yuanyuan, Zhu Changgui, Dai Shengping, Yang Jing, Qiao Huiwu

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

**Abstract:** Oxidation and sintering behavior of zirconium hydride alloy powder were studied in this paper. The range of zirconium hydride alloy particle size was 10~50 μm. When the powder was exposed to the air at ambient temperature, the weight gain increased to 820 ppm after 1 hour and 1 380 ppm after 24 hours, the weight gain curve was approximately parabolic type. Zirconium hydride alloy powder was analyzed by XRD and XPS and it shows that zirconium hydride alloy powder is mainly consist of ε-zirconium hydride; there is a layer of oxides and hydroxides on the surface of the powder. Zirconium hydride alloy powder was compacted by rubber isostatic pressing and the green bodies were sintered in vacuum furnace. The effects of forming pressure and sintered temperature on the density of sintered body were investigated. The density of sintered body increases with the increasing of forming pressure and sintered temperature; nearly fully dense sintered bodies are obtained by increasing the sintered temperature to above 1 000 ℃. The grains of zirconium alloy sintered body are isometric and have an average size of about 50 μm. The elementary composition of sintered body was tested by chemical analysis method. Comparing with the original zirconium alloy material, oxygen, nitrogen and iron contents of zirconium alloy sintered body are increased and other elementary composition is unchanged.

**Key words:** zirconium hydride; sintered body; oxidation

由于锆的热中子吸收截面小, 锆合金的力学性能、耐中子辐照性能、耐腐蚀性能均较好, 所以锆合金是热中子反应堆中重要的堆内结构材料<sup>[1,2]</sup>。用粉末冶金方法制备零件原料利用率高、零件后期的加工量少, 还可以制备一些特殊性能的合金, 如含一定

孔隙度或含其它弥散相的合金。锆合金价格较贵, 用粉末冶金法制备锆合金零件可大幅提高锆的利用率。目前用粉末冶金法制备锆合金的研究很少, 只有少量关于制备含 B<sub>4</sub>C 的锆合金方面的文献报道<sup>[3,4]</sup>。

锆粉和氢化锆粉在空气中均容易氧化。粒度相

\* 李圆圆(1983-), 男, 博士研究生。E-mail: liyuannp@163.com

收稿日期: 2011-11-28

同时,氢化锆粉的闪点比锆粉高,表面氧化情况比锆粉轻<sup>[5]</sup>,所以在进行锆合金的烧结时,锆以氢化物的形式引入。另外,纯锆的力学性能不好,需进行合金化处理,如果合金元素在粉末混料时加入,会给混料的均匀性带来一定难度,锆合金粉末冶金制品中的合金元素常以预合金的形式引入,锆合金经过氢化、制粉处理,元素分布比较均匀。以氢化锆合金粉为原料制备锆合金烧结体需要经过成形、脱氢、烧结 3 个步骤。本文以氢化锆合金粉为原料,对氢化锆合金粉的常温氧化性能、成形和烧结性能进行了研究。

## 1 试验

试验原料为自制的氢化锆合金粉,由锆-2 板在氢化炉中氢化,然后在真空手套箱中过 300 目筛制得<sup>[6]</sup>,粒径为 10~50 μm, 氢含量 1.94% (质量分数)。用分析天平(精度为 0.1 mg)测定其常温氧化性能,具体方法为:取新制的氢化锆合金粉 20 g 左右,在手套箱中用厚试样袋密封,手套箱中氧气含量为 30 ppm。在分析天平玻璃罩内放入 2 烧杯硅胶干燥剂,用于吸收玻璃罩内空气中的水分,由于氢化锆合金粉在空气中会吸收氧气与水分,所以在试验中尽可能使天平玻璃罩内保持干燥的环境,减小水分对氢化锆合金粉增重的影响。干燥剂装入玻璃罩 2 h 后,再把装有氢化锆合金粉的试样袋放到天平中称其质量。记下时间,打开试样袋,再放到天平托盘上,每隔 1 min 读一次数据,60 min 后,增加读数间隔,计算单位质量粉料的增重。

用 XPS 分析粉末的表面状态,用 XRD 分析其相成分。用橡胶模等静压成形方法在不同的压力下成形氢化锆合金坯体,用扫描电镜分析坯体的微观形貌。坯体在高真空烧结炉中进行脱氢烧结,具体过程为:在 800℃ 脱氢 0.5 h,再升温到预定的烧结温度保温 1.0 h,随炉冷却,在不同的烧结温度下制得不同致密度的锆合金。用排水法测定烧结体的密度和开口孔隙度。把不同温度下烧结的锆合金进行研磨、抛光处理,再用含 5% HF、45% HNO<sub>3</sub> 的溶液蚀刻 20 s,用金相显微镜分析烧结体的微观形貌。用化学分析法分析锆合金原材料和烧结体的氧、氮与其它合金元素的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉料的性能分析

图 1 为新制氢化锆合金粉在空气中的增重曲

线。可以看出,当粉料从手套箱中取出接触空气后,质量迅速增加,随着时间的延长,增重逐渐变慢。氢化锆合金粉在空气中的增重曲线大致符合抛物线规则,60 min 时,氢化锆合金粉增重达到 820 ppm,24 h 增重 1 380 ppm。从烧结体与原始锆材料的成分分析结果(见表 1)来看,从锆原材料到锆合金烧结体,氧含量从 1 000 ppm 增加到 3 000 ppm。锆合金烧结体的氧增量大部分是由于氢化锆合金粉料在空气中混料、成形时吸收氧引起的。氢化锆的氧化反应放热很大,在试验中也发现氢化锆合金粉开袋后有明显的发热现象,说明氢化锆合金粉在接触空气初期吸氧速度很快。

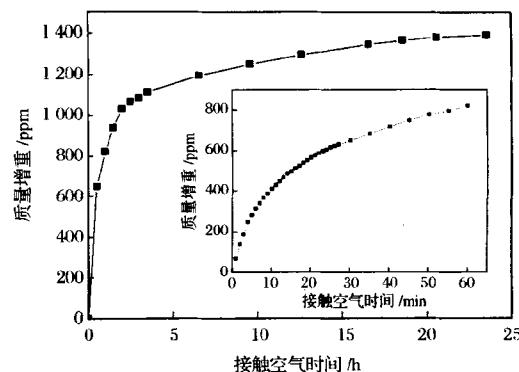


图 1 氢化锆合金粉增重曲线

Fig. 1 Weight gain of zirconium hydride alloy powder as a function of the exposure time

表 1 锆合金原材料与烧结体的成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of zirconium alloy raw material and sintered body (mass) %

元素	Sn	O	N	Fe	Cr	Ni	Zr
原材料	1.410	0.100	0.004	0.070	0.065	0.051	余量
烧结体	1.410	0.300	0.013	0.110	0.065	0.051	余量

图 2 为氢化锆合金粉表面的 XPS 分析结果。粉料的表面存在一层较复杂的氧化物,一般在锆和锆合金的表面分析中只存在 2 个明显的峰 181.99 eV 和 184.28 eV,即 ZrO<sub>2</sub> 的 3d<sup>5/2</sup> 和 3d<sup>3/2</sup> 的峰<sup>[7,8]</sup>,但本试验在氢化锆合金粉料的分析中,难于用 181.99 eV 和 184.28 eV 这 2 个峰来拟合,除了 2 个 ZrO<sub>2</sub> 的主峰外,还存在其它的峰。而在对氧的窄谱分析时发现有 530.08 eV 和 531.94 eV 这 2 个峰,即 OH<sup>-</sup> 和 ZrO<sub>2</sub> 的峰。据此分析,锆除了与氧结合生成 ZrO<sub>2</sub> 外,还可能与 OH<sup>-</sup> 结合生成氢氧化物。

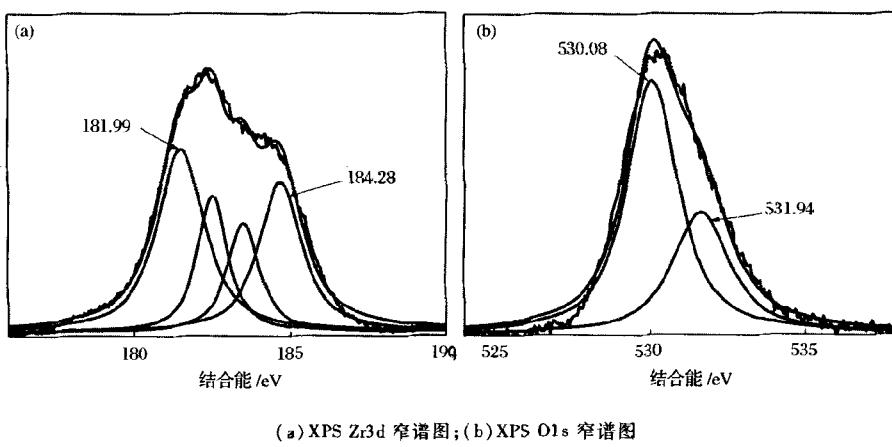


图2 氢化锆合金粉表面分析

Fig. 2 Surface analyses of zirconium hydride alloy powder

图3为氢化锆合金粉料的XRD分析结果。可以看出,原料粉由 $\delta$ 相和 $\epsilon$ 相2相组成,其中多数为 $\epsilon$ 相。在所有锆的氢化物中, $\delta$ 相具有最高的屈服强度和最高的杨氏模量,而 $\epsilon$ 相的屈服强度和杨氏模量均较低。当 $ZrH_x$ 中氢的含量x从1.6上升到1.8时, $\delta$ 相从多数相变成少数相, $ZrH_x$ 的杨氏模量、屈服强度迅速下降,杨氏模量从98GPa下降到38GPa,压缩屈服强度从600MPa下降到200MPa<sup>[9]</sup>,此时氢化锆容易破碎制粉,且在较高的压力下成形时, $\epsilon$ 相含量高的粉料易屈服,容易获得致密度较高的坯体。从图3中没有发现 $ZrO_2$ 的峰,结合XRD和XPS分析,可知锆的氧化物只存在于氢化锆合金粉的表面,而且总含量较低,不能用XRD分辨出来。

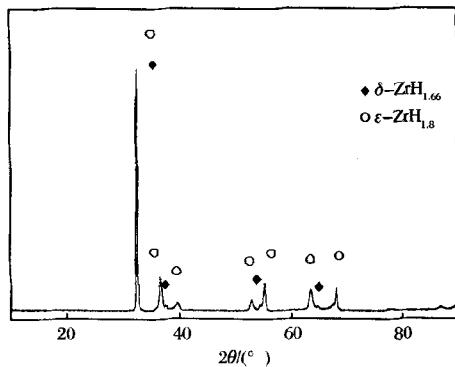


图3 氢化锆合金粉的相成分分析

Fig. 3 Phase analyses of zirconium hydride alloy powder

## 2.2 烧结体密度的影响因素分析

图4为烧结锆合金的密度和开孔孔隙度随成形压力的变化规律。坯体采用橡胶模在250~550MPa

压力下等静压成形,经脱氢后,再在1100℃保温1.0h。可以看出,随成形压力的增加,烧结体的密度增加、开孔孔隙度下降,这是由于在较高的压力下,坯体的致密度高,烧结过程中传质路径比较短所致。

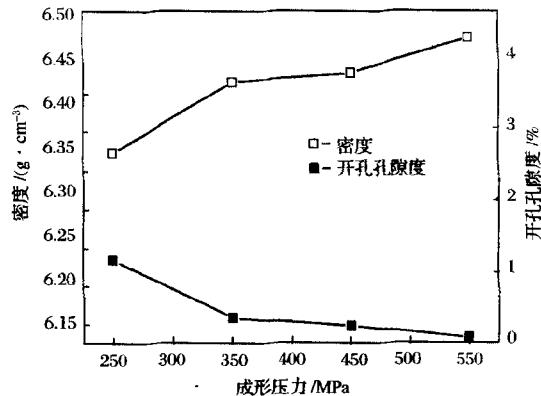


图4 成形压力对烧结体密度与开孔孔隙度的影响

Fig. 4 Density and open porosity of the sintered body as a function of forming pressure

图5为烧结温度对烧结锆合金密度的影响分析,试样用橡胶模在550MPa压力下等静压成形。可以看出,锆合金的密度与烧结温度的关系符合烧结的一般规律。在800℃时烧结体只完成了脱氢过程,其致密度与坯体的致密度基本相同,约为86%。800~1000℃,烧结体的密度随烧结温度的升高而快速上升,1000℃时达到6.43g/cm<sup>3</sup>,锆合金的理论密度按6.55g/cm<sup>3</sup>计算,此时烧结体的致密度达到98%,开孔孔隙度随烧结温度的升高而迅速下降到0.1%以下。1000到1100℃,样品的致密度增

长不大,说明试样中存在一定量的闭孔难以消除。

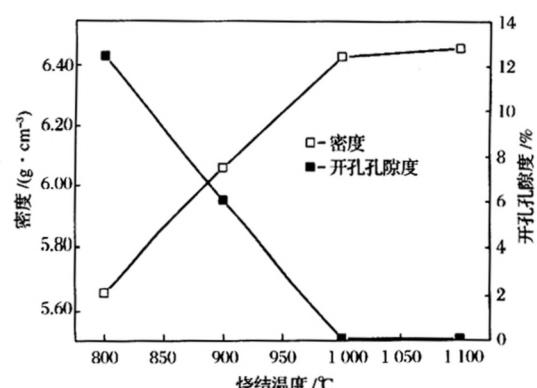


图 5 烧结温度对烧结体密度与开孔孔隙度的影响

Fig. 5 Density and open porosity of the sintered body as a function of sintering temperature

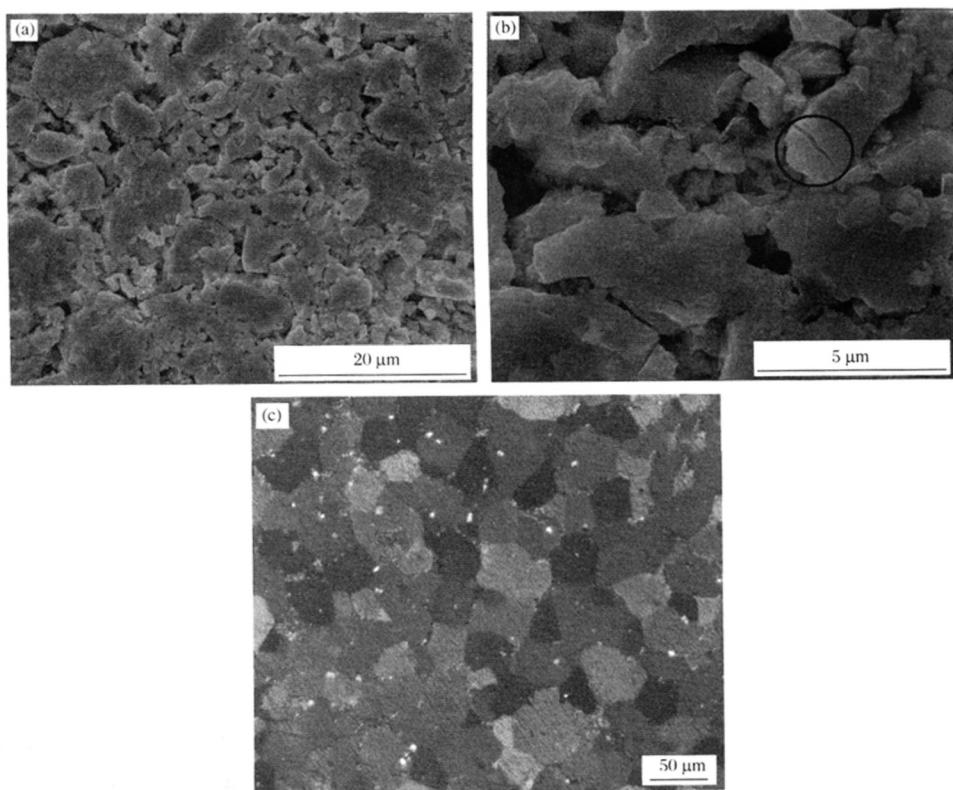
生坯的密度和烧结温度对锆合金烧结体的密度影响较大,而生坯的密度主要由成形压力和成形方式来决定。本试验中的生坯采用橡胶模等静压成形,

讨论了成形压力和真空烧结温度对烧结密度的影响。开孔孔隙度是烧结锆合金的一项重要性能参数,和燃料芯块一样,如果烧结体的开孔孔隙度较大,则烧结锆合金在空气中会吸水,进入反应堆后这些水会与锆发生反应生成氢化锆,产生氢脆现象,从而影响锆合金的力学性能,所以在锆合金烧结体的制备过程中要尽量降低烧结体的开孔孔隙度。

### 2.3 氢化锆合金生坯与烧结锆合金的微观结构分析

图 6(a)、(b) 为氢化锆合金粉用橡胶模在 550 MPa 压力下等静压成形后的扫描电镜照片。可以看出,氢化锆合金粉用橡胶模等静压成形的坯体比较致密。由于  $\epsilon$  相氢化锆比较脆、强度较低,从照片中可以看到被压碎的氢化锆合金颗粒。

图 6(c) 为在 1100 ℃ 下烧结样品的偏光图。可以看出,经 1100 ℃ 烧结后样品很致密,晶粒大小均匀,约为 50 μm, 呈等轴状, 小于用熔炼法制得锆锭的晶粒, 大于轧制后的锆板和锆管的晶粒。



(a,b) 氢化锆合金生坯的微观形貌;(c) 氢化锆合金烧结体的微观形貌

图 6 氢化锆生坯与烧结体的微观形貌

Fig. 6 Microstructure of green and sintered body

## 2.4 烧结锆合金的化学成分分析

表1为锆合金原材料和在1 100℃烧结的锆合金烧结体的化学成分分析。可以看到,烧结锆合金与原锆合金板材相比,氧、氮元素含量增加了3倍左右,氧增加到3 000 ppm,氮增加到130 ppm。这是由于氢化锆合金坯体的成形、转移需要在空气中进行,且氢化锆合金在破碎制粉过程中新增了大量表面,新表面不稳定,对氧、氮的吸收很难避免。经化学分析,锡含量基本无损失,维持在1.410%,铁的含量增加了400 ppm,可能是在氢化锆的破碎制粉过程中,由破碎机的磨损引入的,其它合金元素(如镍、铬)含量无变化。

## 3 结论

1)粒径为10~50 μm的氢化锆合金原料粉从手套箱中取出接触空气1 h内增重达到820 ppm,24 h增重达到1 380 ppm,增重曲线大致符合抛物线规律。

2)以氢化锆合金粉为原料,用橡胶模等静压成形,在真空烧结炉中脱氢,1 000℃以上烧结1.0 h,获得致密锆合金烧结体,致密度达到98%,开孔孔隙度<0.1%。

3)800~1 000℃,氢化锆合金坯体快速致密化,到1 000℃时致密度达到98%,1 000~1 100℃,致

密度增长不大;烧结体的晶粒呈等轴状,大小约为50 μm;在同一烧结制度下,烧结体的致密度随橡胶模等静压成形压力的增加而增加。

4)经化学成分分析,烧结锆合金与原锆合金相比,只有氧、氮、铁的含量有所上升,其它合金元素含量基本无变化。

## 参考文献

- [1] 杨文斗. 反应堆材料学. 北京: 原子能出版社, 2006: 259
- [2] 李中奎, 刘建章. 新锆合金氧化膜微观组织结构的研究. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(4): 261~265
- [3] 熊继初. B<sub>4</sub>C-Zr-2可燃毒物的辐照性能及其评价. 核动力工程, 1990, 11(2): 84~88
- [4] Kubota T, Takahashi S. Hot swage fabrication of zircaloy-2 rod containing B<sub>4</sub>C. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1973, 14(6): 504~510
- [5] 熊炳昆. 锆粉的制备与应用. 稀有金属快报, 2005, 24(10): 45~47
- [6] 徐海生. 锆-铌合金的氢化. 核动力工程, 2008, 29(1): 73~75
- [7] 赵平. 氢化锆表面CO<sub>2</sub>反应层XPS分析. 核动力工程, 2006, 27(6): 62~65
- [8] Morant C, Sanz J M, Galan L. An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium. Surface Science, 1989, 218(2): 331~345
- [9] Puls M P, Shi S Q, Rabier J. Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides. Journal of Nuclear Materials, 2005, 336(1): 73~80

## 新的镍合金管 ASTM 标准

新的ASTM国际标准——ASTM B983,是沉淀硬化或冷加工无缝镍合金管的技术规范,包括石油与动力工业用新镍基合金管的开发。新标准规定了所用合金的强度与耐蚀性,概述了其化学组成与热处理参数,列出了最低力学性能。新标准的用户包括石油钻探与供应公司、高压锅炉制造者、石油天然气公司与动力企业。

(亓家钟摘译自:<http://www.metal-powder.net/view/26745/2012-7-3>)