

核级锆合金管材真空退火均匀性研究

Study on the Vacuum Annealing Uniformity of Nuclear-grade Zirconium Alloy Tubes

供稿|孙涛涛, 张伟, 马天洋, 袁波, 刘琼, 丁郁航 / SUN Taotao, ZHANG Wei, MA Tianyang, YUAN Bo, LIU Qiong, DING Yuhang

内容导读

锆合金被称为核电站的“金属盔甲”，广泛用于核燃料包壳等关键部件。它的性能直接影响核反应堆的安全与寿命。在锆合金管材的制备过程中，退火能够调整其内部结构，从而提升耐腐蚀性和力学性能。然而，在大型真空退火炉中进行批量处理时，炉内温度是否均匀，一直是影响产品质量一致性的重要难题。本研究针对外径 38 mm 的 Zr-4 合金管材，在工业级真空退火炉中模拟实际生产条件，通过在不同区域布置温度传感器，实时监测退火过程中的温度变化。实验后，对管材的气体元素、微观组织、耐腐蚀性能和硬度进行了系统检测。结果显示，即使炉内不同区域在升温 and 降温阶段存在一定温差（不超过 37℃），在退火温度（580±8）℃、保温时间 180 min 下，管材的各项性能仍能保持高度一致，完全符合核级技术标准。

锆合金因具有优异的耐腐蚀性能、适中的力学性能及良好的加工性能，被广泛应用于核动力水冷反应堆的核燃料包壳管和结构材料，涵盖压力管、容器管、孔道管、导向管、定位格架、端塞及其他结构件等，已成为核电站的重要应用材料^[1-2]。影响锆合金管材显微组织、耐腐蚀性能、力学性能的因素众多，退火作为冶金和加工过程中的内在因素，其影响尤为关键^[3-8]。在锆合金管材的每一道轧制工序后，均需通过退火处理恢复金属塑性、实现材料软化，以获得持续加工能力；同时，成品管材在投

入使用前，均需经过成品退火处理，以获得最终的显微组织、力学性能和耐腐蚀性能，从而保障核电站的安全性与可靠性^[9]。此外，锆合金管材对气体元素含量有着严格的控制要求，因此其退火过程须在真空环境下进行。

在使用真空退火炉对管材进行退火时，一方面不同型号退火炉的温度控制精度存在差异，另一方面锆合金管材退火过程中传热缓慢，这两个因素导致工业化生产中难以保证所有管材同步达到目标温度^[10-11]。因此，对不同类型的锆合金管材进行批量

化成品退火前，需选用特定型号的退火炉开展退火实验，以确保退火后最终产品的各项性能满足核用技术要求且质量稳定。鉴于此，本文以外径 38 mm 的 Zr-4 合金管材为研究对象，开展真空退火实验，在退火炉膛不同区域布置控温热电偶（以下简称控温偶），实时记录退火过程中各区域的温度变化；退火完成后，对管材试样进行气体元素检测，并进行金相组织、力学性能、耐腐蚀性能检测与对比分析，以确定所选设备、工艺及过程控制的可靠性，

为同类型锆合金管材的退火设备选型、工艺制定及过程控制提供参考依据。

实验材料

实验所用 Zr-4 合金管材规格为外径 $\phi 38 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm} \times 4000 \text{ mm}$ ，该管材由海绵锆及添加原料经真空自耗电弧熔炼、锻造、 β 相均匀淬火、热挤压、中间道次冷轧与退火、成品轧制、内外表面处理等工艺制成，具体化学成分见表 1。

表 1 Zr-4 合金化学成分（质量分数）

Sn	Fe	Cr	Fe+Cr	O	N	H	Zr
1.2~1.5	0.18~0.24	0.07~0.13	0.28~0.37	0.09~0.16	≤ 0.0080	≤ 0.0025	余量

实验方法及过程

实验方法

本实验在型号为 ZRT-300-9W4 的工业级内热卧式真空退火炉内进行，该退火炉由兰州真空设备有限责任公司生产，包括炉体、真空系统、强冷系统、加热电源系统、电气控制系统、冷却水系统、工件台架等。炉膛尺寸（长 $\times$ 宽 $\times$ 高）为 5000 mm $\times$ 500 mm $\times$ 500 mm，总功率约为 420 kW，工作温度为 500~850 $^{\circ}\text{C}$ ，空炉冷态极限真空度 $\leq 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，空炉热态工作真空度为 $\leq 2.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。炉体内置加热带沿炉膛 360 $^{\circ}$ 全覆盖，且左、右炉门增设补偿加热体，确保各区域加热功率均衡，进而保证炉温的均匀性。退火炉内设置 3 层式料架及 K 型 I 级精度控温偶，控温偶布置于炉腔顶部，沿炉体长度方向均匀分布于 4 个区域，见图 1。为确保实验结果能真实反映批量化退火过程，本次实验采用插样法，将 3 支成品退火实验管材分别布置于退火料架的上、中、下 3 层，并选用同牌号、同规格残料配重，确保每层装载量达到约 200 kg，总装载量约为 600 kg；

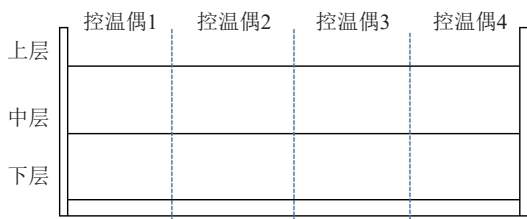


图 1 退火炉料架结构及控温偶分布示意

所有退火管材均与 4 支控温偶对应区域居中对齐，退火过程严格执行拟定退火制度（退火温度（580 $\pm$ 8） $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 180 min），并以每次 0.5 h 的频次实时记录各控温偶的温度数据。

实验过程

实验流程如下：待退火料和配重料全部装载完毕后开始抽真空，炉膛真空度达到 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 进行升温操作；当最后一支控温偶达到 578 $^{\circ}\text{C}$ 后，进入保温阶段并保持 180 min；保温结束后启动降温程序，当所有控温偶监测温度 $\leq 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，通入氩气进行冷却；待所有控温偶监测温度 $\leq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，放气并出炉。整个退火过程不同区域的实时温度变化情况见表 2，其中 T_0 为起始时间。

结果表明，在整个退火过程中，不同区域的 4 个控温偶时间-温度曲线整体趋势一致；仅在加热初期及降温过程中存在较明显的温度差异，其余时间段各区域温度基本一致。其中，加热初期即低温加热阶段，位于最左端靠近左炉门的 1 号控温偶监测温度明显低于其他 3 支（最大温差 11 $^{\circ}\text{C}$ ），这与炉门附近加热体相对较少、热传递较慢有关；加热 1 h 后，炉膛各区域温度趋于均匀。降温初期的降温速率最快（约 3.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），这样可以有效控制管材的微观结构与性能。随着时间的延长，降温速率逐渐减缓，且位于左右炉门处的 1 号和 4 号控温偶监测温度下降速度明显快于中间区域的 2 号和 3 号控温偶（最大温差 37 $^{\circ}\text{C}$ ），即边部散热速率快于芯部，

表2 退火过程温度变化情况

时间/h	温度/℃				备注
	控温偶1	控温偶2	控温偶3	控温偶4	
T_0	56	62	67	67	开始升温
$T_0+0.5$	110	113	115	117	
$T_0+1.0$	170	174	175	174	
$T_0+1.5$	236	236	237	237	
$T_0+2.0$	293	298	296	298	
$T_0+2.5$	373	374	374	373	
$T_0+3.0$	448	449	448	448	
$T_0+3.5$	524	526	524	525	
$T_0+4.0$	578	579	580	578	结束升温开始保温
$T_0+4.5$	580	580	580	580	
$T_0+5.0$	580	580	580	580	
$T_0+5.5$	580	580	580	580	
$T_0+6.0$	580	580	580	580	
$T_0+6.5$	580	580	580	580	
$T_0+7.0$	580	580	580	580	结束保温开始降温
$T_0+7.5$	473	501	496	464	
$T_0+8.0$	386	411	406	376	
$T_0+8.5$	328	351	347	319	
$T_0+9.0$	288	309	304	278	
$T_0+9.5$	256	276	271	247	
$T_0+10.0$	230	224	226	221	充氦冷却
$T_0+10.5$	99	93	98	97	放气出炉

这与锆合金管材退火过程中管材间传热缓慢有关。

取样方案与检测方法

本次退火实验完成后,选取典型位置取样,并进行气体元素、金相组织、耐腐蚀性能及力学性能检测,取样方案与检测方法见表3。样品编号如下:上层左端 S-1,上层中间 S-2,上层右端 S-3,中层左端 Z-1,中层中间 Z-2,中层右端 Z-3,下层左端 X-1,下层中间 X-2,下层右端 X-3。

表3 取样方案与检测方法

检测项目	取样方案	检测方法
气体元素	3支实验管材头、中、尾处各取1个块状样品,每个样品长2~3 mm,共计9个样品	根据GB/T 13747.22—2017 ^[12] ,使用氧氮分析仪检测管材样品中的O、N元素;依据GB/T 13747.21—2017 ^[13] ,使用氢分析仪检测管材样品中的H元素
金相组织	3支实验管材头、中、尾处各取1个纵截面样品,每个样品长15~18 mm,共计9个样品	根据GB/T 6394—2017 ^[14] ,使用光学金相显微镜观察管材金相样品的纵截面金相,并对晶粒度进行评级
耐腐蚀性能	3支实验管材头、中、尾处各取1个管状样品,每个样品长3~8 mm,共计9个样品	根据YS/T 1308—2019 ^[15] ,使用静态腐蚀高压釜在(400±3)℃、(10±1) MPa的水蒸气中进行管材样品3、14、42、72、105、130 d耐均匀腐蚀实验
力学性能	3支实验管材头、中、尾处各取1个管状样品,每个样品长18~20 mm,共计9个样品	根据GB/T 230.1—2018 ^[16] ,使用洛氏硬度计在管材样品横截面的壁厚中心位置测量洛氏硬度

结果分析与讨论

气体元素分析

气体元素 O、N、H 的检测结果显示见表4。O 元素的质量分数控制在 0.142%~0.149%,满足核用技术要求(O 质量分数为 0.09%~0.16%),且不同位置的 O 元素检测数据高度统一,极差值(最大值与最小值之差)仅为 0.007%,说明 O 元素分布均匀性良好。O 作为间隙固溶元素,其扩散速率直接受退火温度影响,可见不同位置的退火温度一致性符合 O 元素的控制要求。在不同位置处,杂质元素 N 的质量分数<0.0020%,杂质元素 H 的质量分数≤0.0006%,均完全满足核用技术要求(N 质量分数≤0.0080%,H 质量分数≤0.0025%),可见所选退火炉真空度环境可靠,具备生产气体元素指标完全满足核用技术要求的锆合金管材的能力。

金相组织分析

管材纵截面金相组织见图2,晶粒度检测结果见表5。所有试样均呈现再结晶组织,且晶粒细小、弥散分布,晶粒度等级为11级,满足核用技术要求(≥7级),同时表现出优异的性能一致性。可见不同退火位置管材低温加热阶段温差控制在11℃以内、开始降温阶段以约3℃/min的速率快速降温、低温降温阶段温差控制在37℃以内,对组织结构无明显影响。进一步分析可知,出现上述现象的原因如下:低温加热及低温降温阶段的温度远低于再结晶温度,难以影响组织;开始降温阶段的快速降温,避免了管材在再结晶温度区间长时间停留,从而有效控制了管材的微观结构。

耐腐蚀性能分析

管材均匀腐蚀实验结果显示,所有试样腐蚀后

表 4 气体元素检测结果 (质量分数)

编号	O	N	H
S-1	0.149	<0.0020	0.0006
S-2	0.146	<0.0020	0.0005
S-3	0.148	<0.0020	<0.0005
Z-1	0.142	<0.0020	0.0005
Z-2	0.143	<0.0020	<0.0005
Z-3	0.144	<0.0020	<0.0005
X-1	0.145	<0.0020	0.0005
X-2	0.147	<0.0020	<0.0005
X-3	0.146	<0.0020	<0.0005
极差值	0.007	—	—

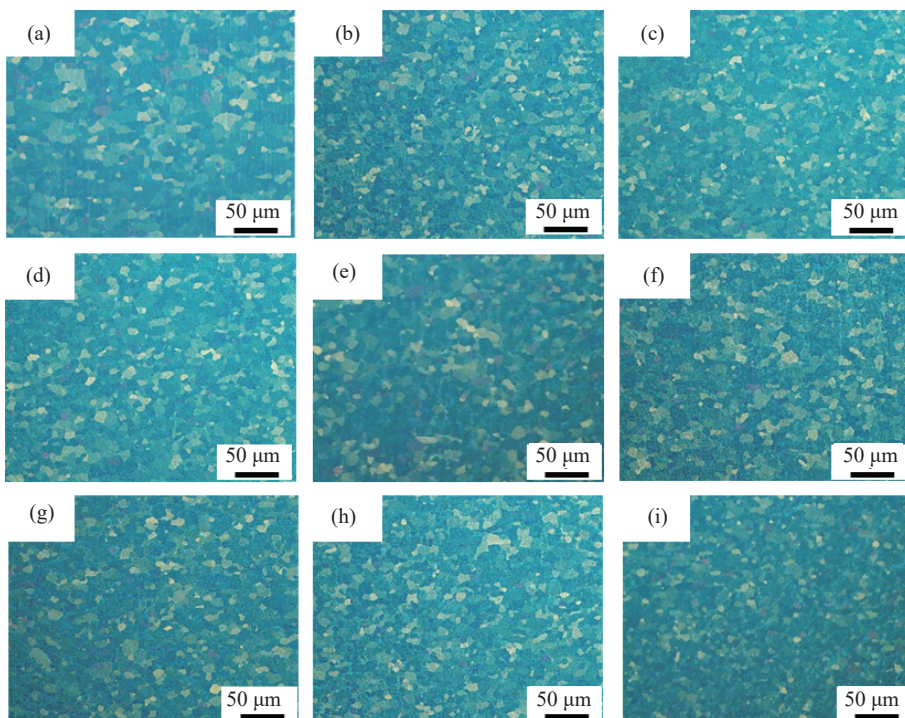


图 2 退火后管材不同试样典型金相图: (a) S-1; (b) S-2; (c) S-3; (d) Z-1; (e) Z-2; (f) Z-3; (g) X-1; (h) X-2; (i) X-3

表 5 晶粒度检测结果

编号	晶粒度等级
S-1	11
S-2	11
S-3	11
Z-1	11
Z-2	11
Z-3	11
X-1	11
X-2	11
X-3	11

的外观均呈黑光亮状态 (典型位置样品 130 d 腐蚀后的外观照片见图 3), 满足核用锆合金管材“黑光亮”的外观要求。所有试样的腐蚀增重曲线趋势一致 (见图 4), 均呈现两个不同的腐蚀阶段, 即转折前腐蚀与转折后腐蚀。在转折前腐蚀阶段, 管材表面存在起保护作用的致密氧化膜, 此时腐蚀增重曲线遵循抛物线规律, 腐蚀增重速率较低; 随后, Zr 向 ZrO_2 转变, 该过程中 ZrO_2 以亚稳态四方氧化锆和立方氧化锆的形式存在, 导致体积膨胀, 进而使氧化膜内应力增加; 应力的集聚和累积最终引发氧化膜

破裂,当裂纹产生时,腐蚀过程出现转折;在转折后腐蚀阶段,腐蚀增重曲线几乎遵循线性规律,腐蚀增重速率相对较大,氧化膜结构疏松,亚稳态氧化锆向单斜氧化锆转变^[1],这与绝大多数锆合金的腐蚀规律一致。9个试样在不同腐蚀周期的腐蚀增重值及增重极差值见表6。其中,常规3和14 d的质量增加分别为13.63~14.49、23.57~24.73 mg/dm²,均满足核用技术要求(3 d质量增加 ≤ 22 mg/dm²,14 d质量增加 ≤ 38 mg/dm²)。随着腐蚀时间延长,所有试样的腐蚀增重极差值具有逐渐增大的趋势,在腐

蚀“转折点”(72 d)时,由于管材内部结构处于波动、非稳态状态,不同试样的瞬时腐蚀增重差异显著,质量增加极差值达到最大值2.39 mg/dm²;之后随着腐蚀时间继续延长,管材内部结构趋于稳态,腐蚀增重差异逐渐缩小,增重极差值随之减小。可见不同退火位置的管材在短期与长期耐腐蚀性能上均具有良好的—致性,即不同退火位置在低温加热阶段与低温降温阶段的温差以及开始降温阶段的快速降温速率,对管材耐腐蚀性能无明显影响,这进一步证明不同退火位置管材的显微组织具有较好的一致性。

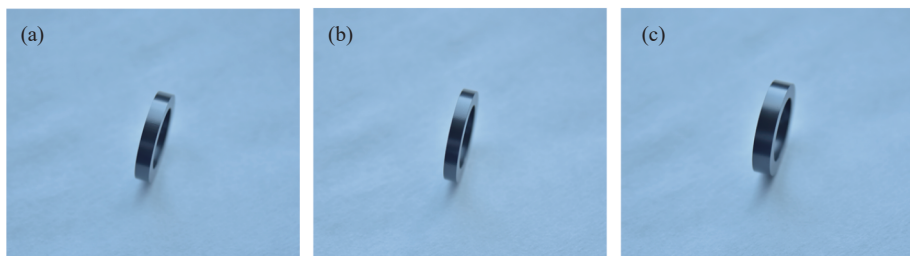


图3 130 d均匀腐蚀后试样外观形貌: (a) S-1; (b) Z-2; (c) X-3

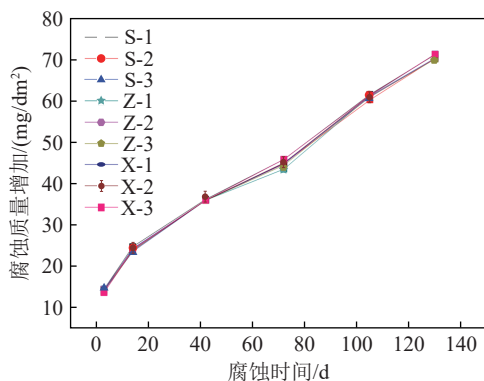


图4 不同试样均匀腐蚀增重曲线

管材横截面壁厚中心位置的洛氏硬度检测结果见图5。所有样品的洛氏硬度最大值控制在HRBW 84.6~86.0,平均值控制在HRBW 84.07~85.90,均满足核用技术要求(平均值 $\leq$ HRBW 90,最大值 $\leq$ HRBW 91),其中编号为S-1、S-3和X-1的3个样品检测结果相对偏小。深入分析后发现,这3个样品在退火过程中分别位于上料架靠近左炉门处、上料架靠近右炉门处、下料架靠近左炉门处;退火低温加热阶段,左炉门处1号控温偶监测温度偏低;低温降温阶段,左右炉门处1号、4号控温偶监测温度下降速度较快。可见退火过程中低温加热阶段慢

表6 均匀腐蚀实验结果

mg/dm²

编号	腐蚀质量增加					
	3 d	14 d	42 d	72 d	105 d	130 d
S-1	14.48	24.73	36.19	45.84	61.52	71.17
S-2	14.17	24.20	36.01	44.87	60.22	70.25
S-3	14.26	24.30	35.91	44.97	60.92	70.28
Z-1	14.49	24.15	35.96	43.47	61.18	70.31
Z-2	14.44	24.07	35.94	44.75	61.09	70.29
Z-3	14.24	23.93	35.89	44.44	60.96	70.08
X-1	14.14	23.57	35.94	44.78	61.28	71.29
X-2	13.70	23.81	35.95	44.99	61.31	71.27
X-3	13.63	24.17	35.95	45.86	61.36	71.27
极差值	0.85	1.16	0.30	2.39	1.30	1.21

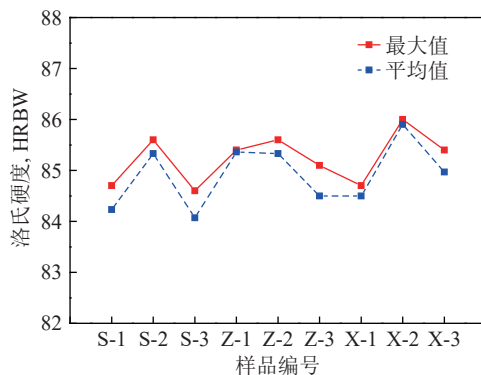


图5 硬度检测结果

速升温、低温降温阶段快速降温,有利于获取硬度性能优良的锆合金管材,即不同退火位置在低温加热阶段与低温降温阶段的温差对管材硬度性能无不利影响。此外,由于硬度值由起始塑性变形抗力和继续塑性变形抗力共同决定,因此通过检测不同退火位置管材的硬度值可得知,该批管材具有良好且均匀的强度及塑性变形抗力水平。

结束语

(1) 选用型号为 ZRT-300-9W4 的工业级内热卧式真空退火炉,按照退火温度 (580 ± 8) $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 180 min 的成品退火制度,可批量化生产出满足核用技术要求且性能一致性良好的外径 38 mm 的 Zr-4 管材。

(2) 真空退火过程中,不同退火位置的管材低温加热阶段温差控制在 11°C 以内、开始降温阶段以约 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度快速降温、低温降温阶段温差控制在 37°C 以内,对批量化锆合金管材组织结构、耐腐蚀性能、力学性能的一致性影响较小。

(3) 本次研究表明,在工业化生产过程中,锆合金管材产品退火设备可选用型号为 ZRT-300-9W4 的工业级内热卧式真空退火炉,其炉膛内上、中、下,头、中、尾不同位置管材经退火后,性能一致性良好,可为同类型产品大规模退火生产提供参考依据。

致谢:衷心感谢所有作者的共同努力,感谢西安西部新锆科技股份有限公司分析检测中心各位检测员在试样检测方面的无私付出。

参考文献

- [1] 庄文华,魏超,袁新璐,等. 锆合金耐腐蚀性优化研究进展. 机械, 2025, 52(4): 1
- [2] 贾豫婕,林希衡,邹小伟,等. 锆合金的研发历史、现状及发展趋势. 中国材料进展, 2022, 41(5): 354
- [3] 贾玉振,邱军,程竹青,等. 最终退火温度对 N36 合金管材微观结构和性能的影响. 核动力工程, 2023, 44(S1): 163
- [4] 于军辉,袁改焕,王增民,等. 退火温度对 Zr-4 合金异径管材力学性能影响研究. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(3): 46
- [5] Baek J H, Jeong Y H, Kim I S. Effects of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics of a Zr-0.5Nb-1.0Sn-0.5Fe-0.25Cr alloy. *J Nucl Mater*, 2000, 280(2): 235
- [6] Kim H G, Choi B K, Park J Y, et al. Influence of the manufacturing processes on the corrosion of Zr-1.1Nb-0.05Cu alloy. *Corros Sci*, 2009, 51(10): 2400
- [7] Liu W Q, Li Q, Zhou B X, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of a Zr-Sn-Nb-Fe-Cr alloy. *J Nucl Mater*, 2005, 341(2/3): 97
- [8] 成亚辉. 退火对 SZA-4 新锆合金包壳管性能的影响 [学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019
- [9] 刘建章. 核结构材料. 北京: 化学工业出版社, 2007
- [10] 张乃禄,张嘉,尹中荣,等. 大型管材真空退火炉计算机监控系统研制. 真空, 2009, 46(3): 11
- [11] 徐谨鹏. 真空退火炉控温精度及炉温均匀性问题的分析与探讨. 冶金自动化, 2009, 33(S1): 163
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 13747.22—2017 锆及锆合金化学分析方法 第 22 部分: 氧量和氮量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 13747.21—2017 锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分: 氢量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [14] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 6394—2017 金属平均晶粒度测定方法. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [15] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 1308—2019 锆、钎及其合金蒸气(水)腐蚀试验方法. 北京: 冶金工业出版社, 2019
- [16] 全国钢标准技术委员会. GB/T 230.1—2018 金属材料 洛氏硬度试验 第 1 部分: 试验方法. 北京: 中国标准出版社, 2018

基金项目:陕西省技术创新引导计划资助项目 (2022CGKC-03)。

作者简介:孙涛涛(1986—),女,陕西省延安人,核级锆合金材工艺技术员职业。2013年毕业于北京科技大学材料科学与工程专业,主要研究方向:核级锆材工艺技术研究。通信地址:陕西省西安市经开区泾渭新城泾高北路东段 19 号; E-mail: 469711175@qq.com。