

Zr-xNb-yCr 合金在模拟失水事故下的高温蒸汽氧化行为

张 风¹, 胡丽娟¹, 林雨晨¹, 陈刘涛², 高长源², 徐诗彤¹, 谢耀平¹,
姚美意¹, 周邦新¹

(1. 上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518022)

摘 要: 锆合金在失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 下的高温蒸汽氧化行为是需要重点关注的问题之一。采用非自耗真空电弧炉熔炼了 Zr-xNb ($x=0.5, 1.0, 1.5$, 质量分数, %) 和 Zr-1.0Nb-yCr ($y=0.05, 0.2$, 质量分数, %) 合金并制备成板状样品。采用同步热分析仪研究了 5 种锆合金在模拟 LOCA 工况下 900~1200 °C 蒸汽中的氧化行为, 利用金相显微镜观察分析了氧化样品横截面的显微组织, 使用显微硬度仪测试氧化前后样品的显微硬度。结果显示: 在 900~1100 °C 蒸汽中氧化时, Zr-xNb 合金的抗高温蒸汽氧化性能不随 Nb 含量变化呈单一变化规律, 且随温度的升高发生变化, 添加 0.05% 和 0.2% (质量分数) 的 Cr 使 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能变差; 在 1200 °C 蒸汽中氧化时, 添加 Nb 和 Cr 对锆合金的抗高温蒸汽氧化性能影响不大; 5 种合金的氧化动力学规律随温度升高发生变化, 总体由抛物线→直线规律转变, 还会发生多次转折。从 O 在 Zr 基体中的固溶含量以及 Zr 基体 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 和氧化膜单斜(m)↔四方(t)相变的角度探讨了 Nb 和 Cr 影响锆合金高温蒸汽氧化行为的机制。

关键词: 锆合金; 失水事故; 高温蒸汽氧化; 显微组织; 相变

中图分类号: TG146.4⁺14; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1666-11

锆合金由于具有热中子吸收截面小、在高温高压水中耐腐蚀性能良好、力学性能适中以及与 UO₂ 相容性好等优点, 被广泛用作水冷核反应堆中核燃料元件的包壳材料。失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 是一回路管道出现破口引起的冷却剂丧失事故, 反应堆设计时将其作为基准事故考虑^[1-2]。发生 LOCA 时, 锆合金包壳受到高温蒸汽氧化并最终由于堆芯再注水而淬火, 一方面这会使包壳的有效厚度减薄, 另一方面锆与水蒸气反应过程中由于氧向内扩散生成的脆性氧化层和氧稳定的 α -Zr 会使包壳延展性降低^[3], 同时锆水反应产生的氢气可能会引起氢爆, 这些都会对核反应堆的安全构成威胁。作为确保裂变产物不泄露的第一道屏障, 研究锆合金包壳在高温蒸汽中的氧化行为对于保障 LOCA 工况下的核安全非常重要。

为了进行 LOCA 安全性分析, 各国学者对模拟 LOCA 条件下锆合金的高温蒸汽氧化行为开展了广泛研究。自 20 世纪 60 年代起, 国际上就对 Zr-2 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.05Ni, 质量分数, %, 下同)

和 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金在高温蒸汽中的氧化行为开展研究, 获得了大量的锆合金包壳材料在高温下的氧化行为数据, 且数据之间表现出较好的一致性^[4-7]。随着核电朝着提高燃耗、降低燃料循环成本的方向发展, 各国在不断开展新型锆合金包壳材料研发的同时也对新型锆合金在 LOCA 下的行为进行了研究。Baek 等^[8]研究了 ZIRLO (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe) 和 Zr-4 合金在高温蒸汽 (700~1200 °C) 中氧化 3600 s 的行为, 发现在 800~1050 °C 下由于基体和氧化物发生相变, 氧化动力学出现抛物线-线性 (800 °C) → 立方 (900~950 °C) → 立方/抛物线-线性 (1000~1050 °C) 规律的转变, 其他温度下的氧化动力学符合抛物线规律; 由于 Nb 的添加使 ZIRLO 合金在所有温度下的抗氧化性能优于 Zr-4 合金。Grosse 等^[9]研究发现在 1300 °C 以下的高温蒸汽中氧化时, M5 (Zr-1.0Nb-0.16O-0.002S) 比 Zr-4 合金具有更低的氧化速率, 且 M5 合金氧化时 ZrO₂ 的单斜 (m) → 四方 (t) 相转变温度比 Zr-4 合金高 50 °C。刘彦章等^[10]研究了 N18

收稿日期: 2023-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 张 风, 女, 1998 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: 2453988429@qq.com

(Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr) 锆合金在 600~1200 °C 高温蒸汽中的氧化规律, 发现随着温度的升高, 氧化动力学由抛物线规律转变为抛物线-线性规律, 直至立方指数规律; 与 Zr-4 合金对比, N18 锆合金抗高温蒸汽氧化性能更好, 其发生氧化转折所需时间也更长, 认为这与 N18 锆合金中添加的 Nb 有关, Nb 的添加稳定了立方指数规律, 且使 $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ 相转变的温度升高。张佳楠等^[11]在研究添加 Nb 对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金高温蒸汽氧化行为的影响时, 发现合金的抗高温蒸汽氧化性能并没有随 Nb 含量的变化呈单一的变化规律, Nb 含量对锆合金氧化物相变行为的影响比对合金基体的影响复杂。Arima 等^[12]对 Zr-xNb ($x=1\%\sim 10\%$) 合金在 700~1000 °C 干燥空气中的氧化行为进行研究, 发现其抗高温氧化性能也并不随 Nb 含量的变化呈单一变化规律, 在 700 和 800 °C 时, 合金的抗高温氧化性能随 Nb 含量增加而下降, 低 Nb 合金氧化膜中的 $t\text{-ZrO}_2$ 起到延缓氧化的作用, 而在 900 °C 和 1000 °C 时, Zr-2.5Nb 合金显示出最好的抗高温氧化性能, 认为氧化膜中的 $6\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 对高 Nb 锆合金的氧化有促进作用。可见, 合金成分和温度均会影响锆合金在高温蒸汽中的氧化行为, 这与氧化过程中锆基体及其氧化物发生相变有关, 也与氧化过程中显微组织的演化有关。

Zr-Nb 系合金是目前已商用的新型锆合金之一, 其代表有前苏联的 E110 合金 (Zr-1Nb)、法国的 M5 合金、加拿大的 Zr-2.5Nb 合金和韩国的 HANA-6 合金 (Zr-1.1Nb-0.05Cu), 具有良好的耐腐蚀, 抗吸氢和力学性能^[13]。Nb 是锆合金中非常重要的合金元素, 对锆合金的耐腐蚀性能和抗高温蒸汽氧化性能均有重要影响。如前所述, Zr-xNb 合金在干燥空气中的抗高温氧化性能没有随 Nb 含量的变化呈单一变化规律, 那么改变 Nb 含量对 Zr-xNb 合金在高温蒸汽中的氧化行为会有怎样的影响呢, 这是值得关注的问题。Cr 也是锆合金中重要的合金元素, 例如 Zr-4 和 N18 合金中均添加 Cr 作为其合金元素, 适量添加 Cr 对锆合金的强度、抗蠕变性能和耐腐蚀性能均有改善作用^[1]。Zhou 等^[14]在优化 N18 锆合金成分的研究中, 发现 Cr 的添加有利于提高其在常规腐蚀条件 (400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽、360 °C/18.6 MPa 去离子水或含 0.01 mol/L LiOH 水溶液) 下的耐腐蚀性能。目前在工程上应用的 Zr-Nb 系合金以 E110 合金 (Zr-1Nb) 为主, 对 Zr-1Nb 合金在高温蒸汽中的氧化行为也进行了研究^[15], 发现其氧化行为与温度密切相关, 那么在 Zr-1Nb 合金中添加 Cr 又会对它的高温蒸汽氧化行为产生怎样的影响, 这也是值得深入研究的问题。

为了全面认识添加 Nb 和 Cr 对锆合金综合服役行为的影响, 本研究设计了几种不同成分的 Zr-xNb-yCr 合金, 采用同步热分析仪对其在 900~1200 °C 高温蒸汽中的氧化行为进行研究, 总结 Nb 和 Cr 含量对锆合金在不同温度下高温蒸汽氧化行为的影响规律, 探究其影响机制, 为新锆合金开发时合金元素的选择和成分的优化提供依据和指导。

1 实 验

实验材料为 Zr-xNb-yCr 合金, 当 $y=0$ 时, x 取 0.5、1.0、1.5, 定义为 0.5Nb、1.0Nb、1.5Nb 合金; 当 $x=1.0$ 时, y 取 0.05、0.2, 定义为 0.05Cr、0.2Cr 合金。合金板的制备过程为: 使用非自耗真空电弧炉熔炼约 60 g 的铸锭, 熔炼全程通高纯 Ar 气保护, 并翻转 6 次以保证成分的均匀性; 铸锭先在真空 ($<3\times 10^{-3}$ Pa) 管式炉中进行均匀化处理 (1030 °C/40 min), 然后在 700 °C 热压, 制成条块状的坯料, 再经过打磨酸洗、 β 相固溶处理 (1030 °C/40 min)、热轧 (700 °C/60%)、冷轧 (50%) 等加工工艺后, 得到厚度约 0.7 mm 的合金板; 最后在真空 ($<3\times 10^{-3}$ Pa) 管式炉中进行 630 °C/5 h 退火。每次热处理前样品均要在体积分数为 30% H_2O +30% HNO_3 +30% H_2SO_4 +10% HF 的混合酸溶液中酸洗, 以获得干净的表面。

使用线切割机将制备好的合金板切割成 15 mm×5 mm×0.7 mm 的试样, 在 Setsys evo TGA/STA 同步热分析仪上进行模拟 LOCA 下的高温蒸汽氧化试验。试验温度选用 900、1000、1100 和 1200 °C, 每个温度下设置 2 个平行试样, 氧化时长均为 3600 s, 氧化气氛为 70% 蒸汽和 30% 氩气的混合气, 具体试验过程见文献[16]。

锆合金高温蒸汽氧化实验经历升温、恒温 and 降温 3 个阶段, 而实际的 LOCA 过程中, 锆合金包壳在发生高温蒸汽氧化前也已经被氧化, 故本实验不考虑升温阶段对样品氧化的影响, 重点研究锆合金在恒温阶段的高温蒸汽氧化行为。因此, 采用将恒温阶段的氧化增重减去刚到温时氧化增重的方法进行氧化动力学曲线的绘制。

锆合金在模拟 LOCA 条件下氧化增重和时间的关系可归纳为:

$$\Delta w = K_n t^n \quad (1)$$

为了方便研究氧化动力学规律, 将式(1)写成对数形式, 即:

$$\ln \Delta w = \ln K_n + n \ln t \quad (2)$$

式中, Δw 为氧化增重, mg/dm^2 ; K_n 为氧化速率常数, $\text{mg}^{1/n} \cdot (\text{dm}^{2/n}/\text{s})^{-1}$; n 为氧化速率指数; t 为氧化时间, s。

绘制 $\ln \Delta w - \ln t$ 的关系曲线并拟合为直线或分段直线, 可获得 n 值和 $\ln K_n$ 值。由于在数据处理时会存在一定程度的偏差, n 值不一定刚好符合金属氧化通常遵循的立方 ($n=0.33$)、抛物线 ($n=0.5$)、线性 ($n=1.0$) 等规律, 为了方便对比不同合金的氧化动力学规律, 对不同 n 值所遵循的氧化动力学规律进行规范, 如表 1 所示。

采用 Keyence-VHX-100 型光学显微镜 (OM) 对氧化样品横截面的显微组织进行观察分析。金相样品的制备过程为: 切取高温蒸汽氧化后的样品进行镶嵌, 并用 800#~2000# 砂纸依次研磨横截面, 再用上述混合酸对样品进行 3~5 s 刻蚀。采用 XD-1000TMC/LCD 型显微硬度仪对氧化前后的样品进行显微硬度测试, 加载载荷为 1.96 N, 加载时

长为 10 s, 为了减少实验误差, 每种氧化样品沿与 OM 界面距离相近的组织层中测量 10 个位置的硬度值, 并求取平均值。

2 实验结果

2.1 高温蒸汽氧化动力学

图 1 和表 2 分别给出了 0.5Nb、1.0Nb 和 1.5Nb 合金在 900~1200 °C 蒸汽中氧化 3600 s 的氧化动力学曲线和参数。由图 1 和表 2 可知: 在 900~1000 °C 蒸汽中氧化时, 3 种合金的氧化动力学未发生转折, 呈抛物线规律 ($n=0.47\sim0.52$); 在 1100 °C 蒸汽中氧化时, 3 种合金的氧化动力学也未发生转折, 0.5Nb 和 1.5Nb 合金的氧化动力学遵循抛物线-直线规律 ($n=0.67\sim0.70$), 1.0Nb 合金的氧化动力学遵循直线规律 ($n=0.88$); 在 1200 °C 蒸汽中氧化时, 3 种合金的氧化动力学均发生 1 次转折, 氧化动力学由直线规律 ($n=0.88\sim0.99$) 转变为抛物线-直线规律 ($n=0.61\sim0.63$)。可见, Nb 含量对 Zr-xNb 合金氧化动力学规律的影响较复杂, 且随温度发生变化。

图 2 和表 3 分别给出了 1.0Nb、0.05Cr 和 0.2Cr 合金在 900~1200 °C 蒸汽中氧化 3600 s 的氧化动力学曲线和参数。由图 2 和表 3 可知, 在 900 °C 蒸汽中氧化时, 0.05Cr 合金的氧化动力学呈现抛物线 ($n=0.59$)

表 1 氧化速率指数 (n) 在不同区间时遵循的氧化动力学规律
Table 1 Oxidation kinetics laws followed by oxidation rate index n values in different ranges

n	Oxidation kinetics law
$0.2 \leq n \leq 0.4$	Cubic
$0.4 < n \leq 0.6$	Parabolic
$0.6 < n \leq 0.85$	Parabolic-Linear
$0.85 < n \leq 1.2$	Linear

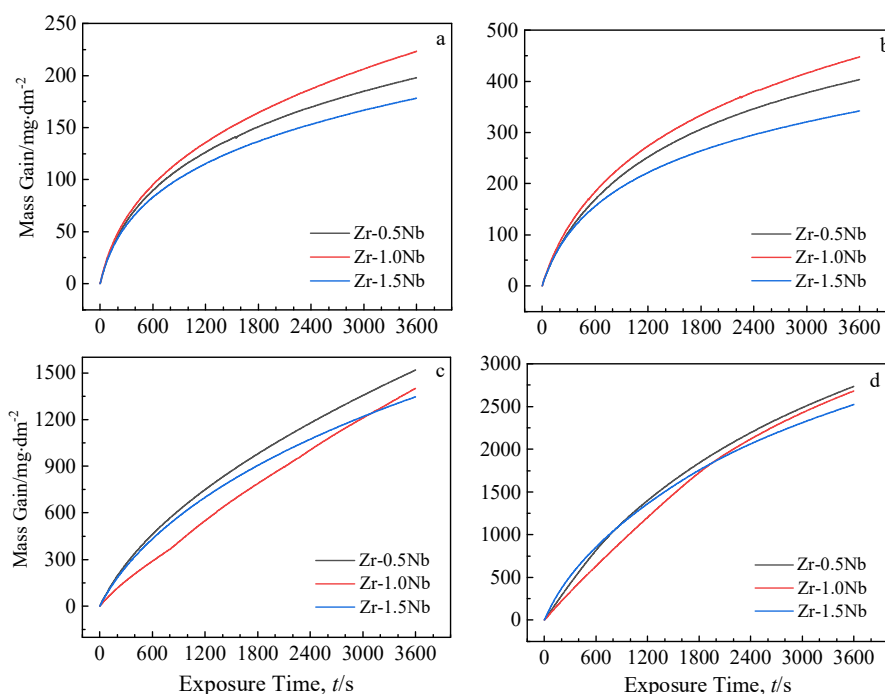


图 1 Zr-xNb 合金在高温 900 °C~1200 °C 蒸汽中恒温 3600 s 的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curves of Zr-xNb alloys oxidized in high temperature steam for 3600 s: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1200 °C

表 2 Zr-xNb 合金在 900~1200 °C 蒸汽中恒温 3600 s 的氧化动力学参数

Table 2 Oxidation kinetic parameters of Zr-xNb alloys oxidized in 900~1200 °C steam for 3600 s

Temperature/ °C	Alloy	Transition point/s	$\ln K_n / \ln [\text{mg}^{1/n} \cdot (\text{dm}^{2/n} \cdot \text{s})^{-1}]$	n
900	0.5Nb	-	1.44	0.47
	1.0Nb	-	1.33	0.50
	1.5Nb	-	1.43	0.47
1000	0.5Nb	-	2.01	0.51
	1.0Nb	-	1.88	0.52
	1.5Nb	-	2.03	0.47
1100	0.5Nb	-	1.66	0.70
	1.0Nb	-	0.09	0.88
	1.5Nb	-	1.75	0.67
1200	0.5Nb	778	0.41	0.99
			2.75	0.63
	1.0Nb	1738	0.29	0.96
			2.78	0.63
	1.5Nb	429	1.23	0.88
			2.88	0.61

→直线 ($n=1.01$)→抛物线 ($n=0.53$) 规律的转变, 1.0Nb 和 0.2Cr 合金的氧化动力学均遵循抛物线规律 ($n=0.5$ 和 0.59); 在 1000 °C 蒸汽中氧化时, 1.0Nb 合金的氧化动力学未发生转折, 为抛物线规律 ($n=0.52$), 0.05Cr 和 0.2Cr 合金的氧化动力学均发生抛物线-直线 ($n=0.70\sim0.80$)→直线 ($n=1.01\sim1.10$)→抛物线 ($n=0.48\sim0.53$) 规律的转变;

变; 在 1100 °C 蒸汽中氧化时, 3 种合金的氧化动力学均遵循直线规律 ($n=0.88\sim1.02$); 在 1200 °C 蒸汽中氧化时, 3 种合金的氧化动力学均由直线规律 ($n=0.96\sim0.98$) 转变为抛物线-直线 ($n=0.62\sim0.68$) 规律。可见, 添加少量 Cr 使 Zr-1.0Nb 合金在 900~1000 °C 蒸汽中氧化的动力学规律变得复杂。

为了分析合金成分在不同温度下对 1.0Nb 合金抗高温蒸汽氧化性能的影响, 表 4 给出了 0.5Nb、1.5Nb、0.05Cr 和 0.2Cr 合金相对于 1.0Nb 合金氧化 3600 s 后的增重变化百分数 F_x ($x=0.5\text{Nb}$ 、1.5Nb、0.05Cr 和 0.2Cr), 计算公式如下:

$$F_x = \frac{\Delta w_x - \Delta w_{1.0\text{Nb}}}{\Delta w_{1.0\text{Nb}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $\Delta w_{1.0\text{Nb}}$ 为 1.0Nb 合金氧化 3600 s 后的增重 (mg/dm^2); Δw_x 为 0.5Nb、1.5Nb、0.05Cr 和 0.2Cr 合金氧化 3600 s 后的增重 (mg/dm^2)。

从表 4 可以看出, 在 900~1000 °C 蒸汽中氧化时, Zr-xNb 合金的抗高温蒸汽氧化性能不随 Nb 含量变化呈单一变化规律, 且随温度升高发生变化; Zr-1.0Nb 合金相比, 增加 Nb 含量至 1.5% 可以改善合金的抗高温蒸汽氧化性能, 减少 Nb 含量至 0.5% 在 900~1000 °C 下可以改善合金的抗高温蒸汽氧化性能, 但在 1100~1200 °C 却会降低合金的抗高温蒸汽氧化性能; 添加 0.05% 和 0.2% (质量分数) 的 Cr 均会使 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能变差;

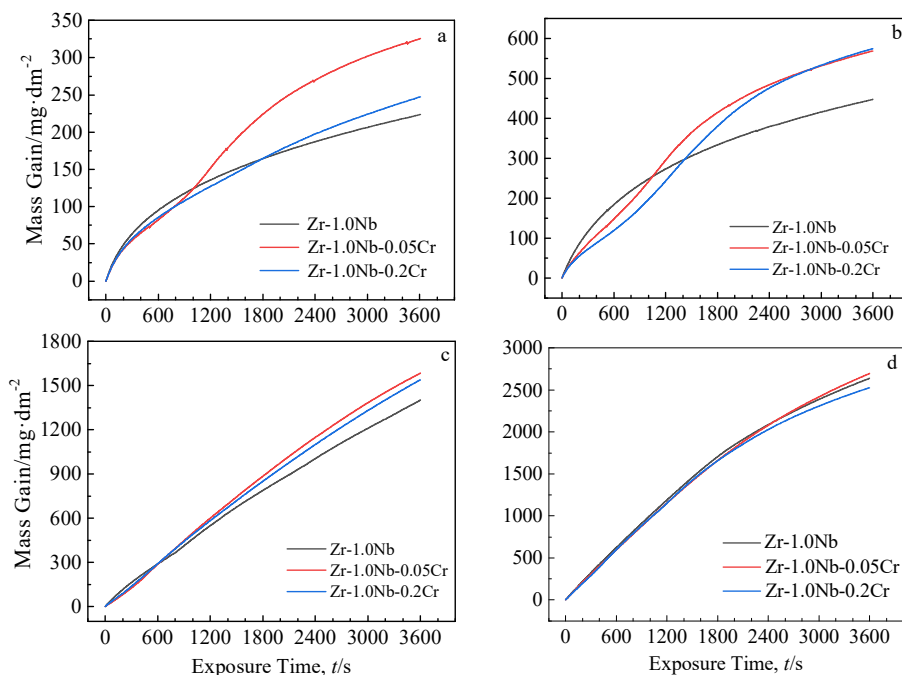


图 2 Zr-1.0Nb-yCr 合金在高温 900~1200 °C 蒸汽中恒温 3600 s 的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics curves of Zr-1.0Nb-yCr alloys oxidized in high temperature steam for 3600 s: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1200 °C

表 3 Zr-1.0Nb-yCr 合金在 900~1200 ℃蒸汽中恒温 3600 s 的氧化动力学参数

Table 3 Oxidation kinetic parameters of Zr-1.0Nb-yCr alloys oxidized in 900-1200 ℃ steam for 3600 s				
Temperature/℃	Alloy	Transition point/s	$\ln K_p / \ln [\text{mg}^{1/n} / (\text{dm}^{2/n} / \text{s})^{-1}]$	n
900	1.0Nb	-	1.33	0.50
			0.53	0.59
			-2.16	1.01
	0.05Cr	723 1764	1.46	0.53
			0.62	0.59
			-	-
1000	1.0Nb	-	1.88	0.52
			-0.08	0.80
			-1.40	1.01
	0.05Cr	502 1564	2.47	0.48
			0.32	0.70
			-2.31	1.10
1100	1.0Nb	-	2.00	0.53
			-	-
			-	-
	0.05Cr	-	0.09	0.88
			-0.96	1.02
			-0.61	0.98
1200	1.0Nb	1738	0.29	0.96
			2.78	0.63
			0.21	0.96
	0.05Cr	1828	2.27	0.68
			0.09	0.98
			2.77	0.62

随着氧化温度的升高，合金成分对锆合金抗高温蒸汽氧化性能的影响总体减弱，在 1200 ℃下氧化时，合金成分的影响并不明显。

表 4 与 1.0Nb 合金相比，0.5Nb，1.5Nb，0.05Cr 和 0.2Cr 合金在 900~1200 ℃蒸汽中恒温 3600 s 的氧化增重变化百分数

Table 4 Percentage of mass gain change for 0.5Nb, 1.5Nb, 0.05Cr and 0.2Cr alloys oxidized in 900-1200 ℃ steam for 3600 s based on the data of 1.0Nb alloy (%)				
$T/^\circ\text{C}$	$F_{0.5\text{Nb}}$	$F_{1.5\text{Nb}}$	$F_{0.05\text{Cr}}$	$F_{0.2\text{Cr}}$
900	-11.34	-20.16	45.63	10.66
1000	-9.91	-23.57	27.14	26.67
1100	8.35	-3.92	13.06	9.87
1200	2.01	-5.92	2.17	4.22

2.2 氧化样品横截面的显微组织

高温蒸汽氧化后，样品横截面从外到内一般可分为最外侧的 ZrO_2 层，然后是被 O 稳定的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层，中心是由高温 $\beta\text{-Zr}$ 冷却后形成的针状 $\alpha\text{-Zr}$ 层（以下称原 $\beta\text{-Zr}$ 层，Prior- β ），具体的分层情况与氧化温度以及时间密切相关^[17]。图 3~图 6 分别为 Zr-xNb 合金和 Zr-1.0Nb-yCr 合金在 900 ℃和 1000~1200 ℃蒸汽中氧化 3600 s 后样品横截面的金相组织。在 900 ℃蒸汽中氧化后，5 种合金样品的横截面上由外到内均呈现 ZrO_2 层、块状连续的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ +原 $\beta\text{-Zr}$ 混合层 3 层结构（图 3a1~3c1 和图 5a1~5c1）；随着 Nb 和 Cr 含量的增加，混合层中原 $\beta\text{-Zr}$ 组织的占比增大（图 3a2~3c2 和图 5a2~5c2）。在 1000 ℃蒸汽中氧化后，5 种合金样品的横截面仍为上述的 3 层结构（图

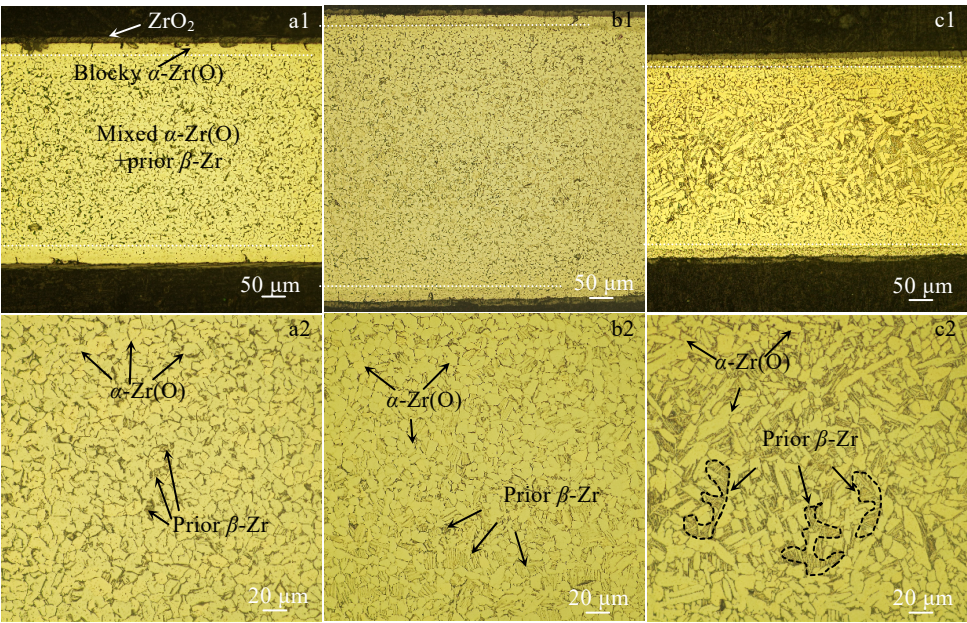


图 3 0.5Nb、1.0Nb 和 1.5Nb 合金在 900 ℃蒸汽中恒温 3600 s 后横截面的金相组织

Fig.3 Cross-sectional OM images of 0.5Nb (a1, a2), 1.0Nb (b1, b2), and 1.5Nb (c1, c2) alloys oxidized in 900 ℃ steam for 3600 s (Fig.3a2~3c2 are the enlarged images of middle area in Fig.3a1~3c1, respectively)

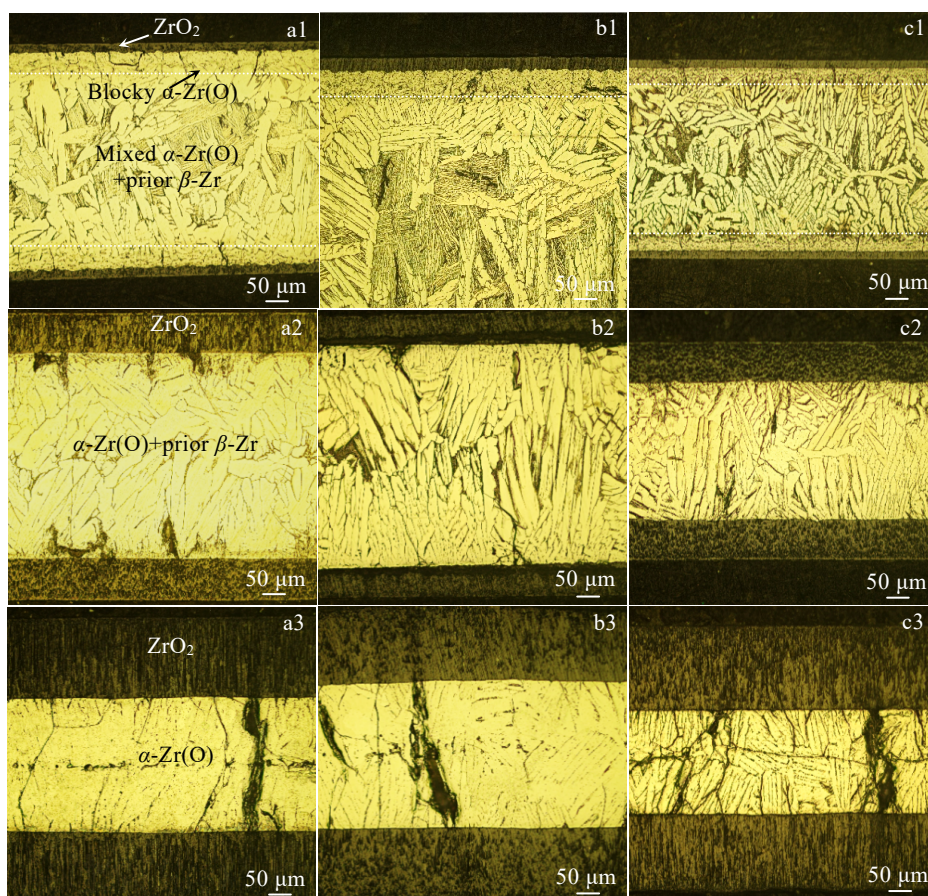


图 4 Zr-xNb 合金在 1000、1100 和 1200 °C 蒸汽中恒温 3600 s 后横截面的金相组织

Fig.4 Cross-sectional OM images of Zr-xNb alloys oxidized in steam for 3600 s at 1000 °C (a1-c1), 1100 °C (a2-c2), and 1200 °C (a3-c3): (a1, a2, a3) 0.5Nb, (b1, b2, b3) 1.0Nb, and (c1, c2, c3) 1.5Nb

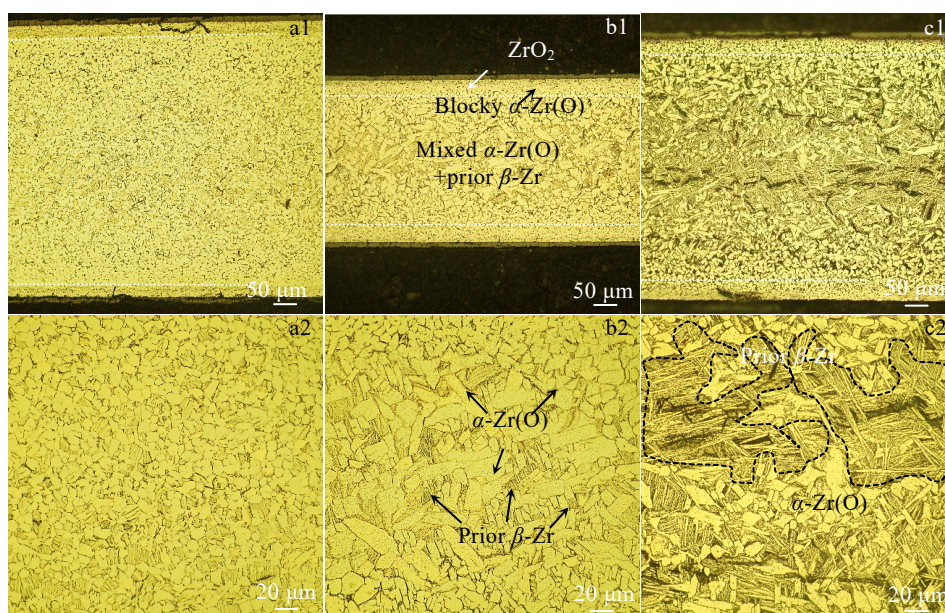


图 5 1.0Nb、0.05Cr、和 0.2Cr 合金在 900 °C 蒸汽中恒温 3600 s 后横截面的金相组织

Fig.5 Cross-sectional OM images of 1.0Nb (a1, a2), 0.05Cr (b1, b2) and 0.2Cr (c1, c2) alloys oxidized in 900 °C steam for 3600 s (Fig.5a2-5c2 are the enlarged images of middle area of Fig.5a1-5c1, respectively)

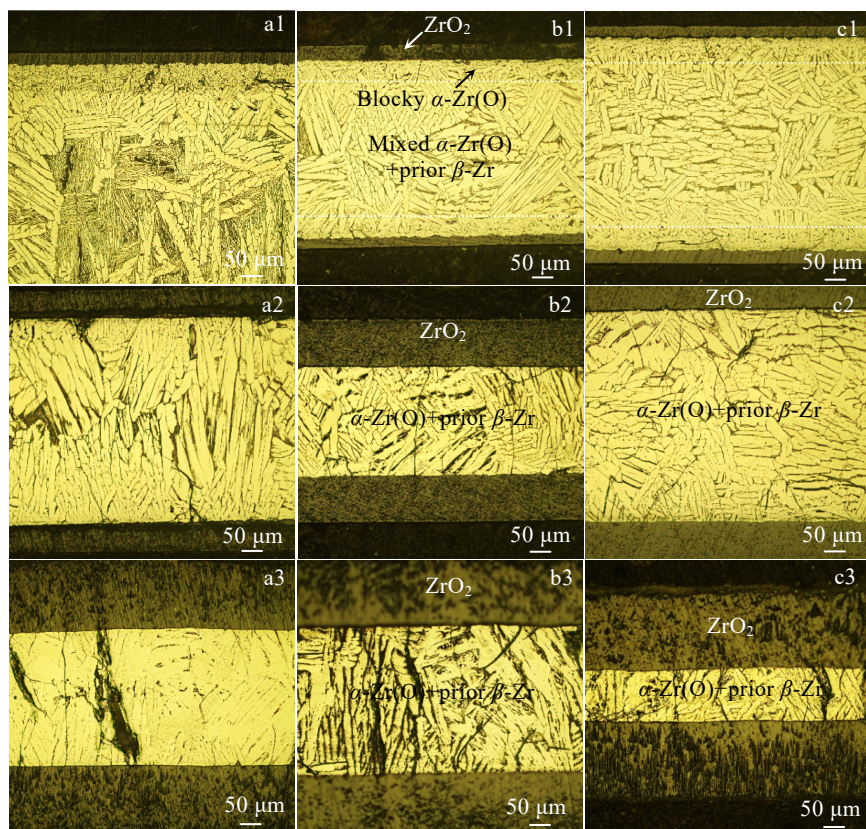


图 6 Zr-1.0Nb-yCr 合金在 1000、1100、1200 °C 蒸汽中恒温 3600 s 后横截面的金相组织

Fig.6 Cross-sectional OM images of Zr-1.0Nb-yCr alloys oxidized in steam for 3600 s at 1000 °C (a1-c1), 1100 °C (a2-c2), and 1200 °C (a3-c3): (a1, a2, a3) 1.0Nb, (b1, b2, b3) 0.05Cr and (c1, c2, c3) 0.2Cr

4a1~4c1 和图 6a1~6c1), 但合金的 α -Zr(O)/原 β -Zr 组织界面不平整, 因为部分 α -Zr(O) 以“指状侵入”方式向内层的原 β -Zr 层中延伸。在 1100 °C 蒸汽中氧化后, 5 种合金样品的横截面均由 ZrO_2 层和 α -Zr(O)+原 β -Zr 层组成(图 4a2~4c2 和图 6a2~6c2), 块状连续的 α -Zr(O) 层不再出现, α -Zr(O) “指状侵入”的程度更深, 导致很难将 α -Zr(O) 和原 β -Zr 层进行区分。在 1200 °C 蒸汽中氧化后, 5 种合金样品的横截面均由 ZrO_2 和块状或板条状 α -Zr(O) 层组成(图 4a3~4c3 和图 6a3~6c3)。

通过测量 5 种合金氧化后 ZrO_2 和块状连续 α -Zr(O) 层厚度的差别, 可以分析所添加的合金元素对 O 扩散的影响。由于在 1000 °C 及以上蒸汽中氧化后的样品表面出现起皮剥落等现象, 其典型形貌如图 7 所示, 且随着温度升高这种现象更严重, 给测量 ZrO_2 层厚度带来误差。因此, 表 5 仅给出了 5 种合金在 900 °C 蒸汽中氧化后横截面单侧 ZrO_2 和块状连续 α -Zr(O) 层的厚度。由表 5 可知, Zr-xNb 合金氧化样品横截面单侧 ZrO_2 和块状连续 α -Zr(O) 层的厚度从大到小依次为 1.0Nb 合

金 > 0.5Nb 合金 > 1.5Nb 合金, 与表 4 中得到的抗高温蒸汽氧化性能的结果吻合。说明 Nb 对 O 在锆基体中的扩散的影响比较复杂; 而对于 Zr-1.0Nb-yCr 合金来说, 0.05Cr 和 0.2Cr 合金的 ZrO_2 层比 1.0Nb 合金的薄一些, 但其 α -Zr(O) 层厚度却比 1.0Nb 合金大得多, 说明 Cr 会促进 O 在锆基体中的扩散。



图 7 Zr-xNb-yCr 合金氧化样品的典型外观形貌

Fig.7 Typical appearance morphology of oxidized Zr-xNb-yCr alloys

表5 Zr-xNb-yCr 合金在 900 °C 蒸汽中氧化 3600 s 后横截面单侧 ZrO₂ 和块状连续 α -Zr(O) 层的厚度

Table 5 Thickness of unilateral ZrO₂ and blocky continuous α -Zr(O) in the cross section of Zr-xNb-yCr alloys oxidized in 900 °C steam for 3600 s

Alloy	ZrO ₂ /μm	Blocky α -Zr(O)/μm
0.5Nb	13.21	21.23
1.0Nb	14.15	22.64
1.5Nb	12.74	18.87
0.05Cr	10.85	42.09
0.2Cr	11.79	43.57

2.3 氧化前后样品的显微硬度

合金元素和氧化过程中的吸 O 都会导致合金显微硬度的变化,为了排除 Nb 和 Cr 的添加对合金显微硬度的影响,对 5 种合金的原始态样品截面进行了显微硬度的测量,0.5Nb、1.0Nb、1.5Nb、0.05Cr 和 0.2Cr 合金原始样品的显微硬度 (HV) 分别为 1283.8、1440.6、1460.2、1332.8 和 1538.6 MPa,说明 Nb 和 Cr 的添加对再结晶退火态合金的硬度总体影响不大。高温蒸汽氧化后,由于吸 O 会导致合金的显微硬度增加,且合金的显微硬度与 O 含量成正比^[18],因此,对 α -Zr(O) 层的显微硬度进行归一化处理,即测量的 α -Zr(O) 层显微硬度减去基体合金的显微硬度的差值 ($\Delta HV_{\alpha\text{-Zr(O)-matrix}}$) 可以定性反映 α -Zr(O) 层吸 O 量的多少。表 6 给出了 5 种合金在 900 °C 蒸汽中氧化 3600 s 后横截面中块状连续 α -Zr(O) 层的显微硬度及 $\Delta HV_{\alpha\text{-Zr(O)-matrix}}$ 值。从表 6 可以看出, $\Delta HV_{\alpha\text{-Zr(O)-matrix}}$ 从大到小依次为 0.2Cr 合金 > 0.05Cr 合金 > 1.0Nb 合金 > 0.5Nb 合金 > 1.5Nb 合金。这进一步说明 Cr 会促进锆基体的吸 O,但 Nb 对锆基体的吸 O 影响比较复杂。

3 分析与讨论

合金元素和氧化温度会影响锆合金高温蒸汽氧化后的显微组织。在 900 °C 氧化后,5 种合金氧化样品横截面主要呈现 3 层结构:最外侧 ZrO₂ 层、块状连续 α -Zr(O) 层和中间区域的 Zr(O)+原 β -Zr 混合层,且随 Nb 和 Cr 含量的增加原 β -Zr 组织占比增大。这是因为虽然 900 °C 时 5 种合金已进入 β 相区,但靠近氧化物/金属界面处的合金基体吸 O, O 作为 Zr 的 α 相稳定元素,会使吸 O 区域的锆合金基体保持 α -Zr(O) 相,而不是转变为 β -Zr,所以在紧挨着 ZrO₂ 层处观察到块状连续的 α -Zr(O) 层;同时,在恒温过程中 β -Zr 吸 O 导致部分发生 $\beta \rightarrow \alpha$ -Zr(O) 相转变,因此在中间区域观察到 Zr(O) + 原 β -Zr 混合组织;Nb 和 Cr 均是 Zr 的 β 相稳定元素^[19],

表6 5 种合金在 900~1200 °C 蒸汽中恒温 3600 s 后的显微硬度 (HV_{0.2})

Table 6 Microhardness (HV_{0.2}) of five alloys after oxidized in 900-1200 °C steam for 3600 s

Alloy	HV _{α-Zr(O)} /×9.8 MPa	$\Delta HV_{\alpha\text{-Zr(O)-matrix}}$ /×9.8 MPa
0.5Nb	166	35
1.0Nb	223	76
1.5Nb	177	28
0.05Cr	310	174
0.2Cr	368	211

随着 Nb 和 Cr 含量的增加, $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变温度降低,故保留了更多原 β -Zr 的组织。在 1000 °C 氧化后,5 种合金氧化样品横截面也主要呈 3 层结构,但混合层中 α -Zr(O) 的晶粒主要以“指状侵入”形式存在(图 4a1~4c1 和图 6a1~6c1),这与锆合金中基体的相变过程和氧的扩散行为密切相关。“指状侵入” α -Zr(O) 相形成的主要原因在本课题组前期的工作^[20]中进行了解释,即一方面与合金基体 β -Zr 不断吸 O,而晶界、相界等又为 O 的扩散提供“快速通道”有关,另一方面与 O 原子在锆基体中的扩散各向异性有关^[21-22]。在 1100 °C 氧化后,5 种合金氧化样品横截面上基本观察不到块状连续的 α -Zr(O) 层,主要由外侧 ZrO₂ 和中间 α -Zr(O)+原 β -Zr 层组成,且原 β -Zr 组织占比很小,因为此时温度更高, O 的扩散更快,大部分 β -Zr 在恒温过程中就吸氧转变为 α -Zr(O)。在 1200 °C 氧化后,0.5Nb 和 1.0Nb 合金氧化样品横截面主要由 ZrO₂ 和块状 α -Zr(O) 层组成,1.5Nb、0.05Cr 和 0.2Cr 合金氧化样品横截面主要由 ZrO₂ 和板条状 α -Zr(O) 组成。这是因为此温度下吸氧速率很大, β -Zr 中的 O 含量不断增加,发生 $\beta \rightarrow \alpha$ (O) 相转变,氧化 3600 s 后已基本转变为 α -Zr(O) 相。 α -Zr(O) 呈块状和板条状 2 种不同形貌的原因是:高温蒸汽氧化过程中 α -Zr(O) 的形成原因复杂,在恒温过程中, β -Zr 大量吸氧会转变为 α -Zr(O),呈块状,在降温过程中,由于 O 在 β -Zr 中的固溶度降低,吸了 O 而未在恒温过程中转变为 α -Zr(O) 的 β -Zr 会在降温时不断转变为 α -Zr(O),呈板条状。随着 Nb 和 Cr 含量增加,在恒温过程中可以保留更多的原 β -Zr,降温时原 β -Zr \rightarrow α -Zr(O) 的转变温度也会降低,因此氧化样品横截面中的 α -Zr(O) 呈现更细小的板条。这与 Zr-Nb 合金在真空淬火后板条的变化规律一致^[19]。

合金元素和氧化温度也会影响锆合金的高温蒸汽氧化动力学规律^[6,8,10,12,23-24]。在 900 °C 蒸汽中氧化时,除 0.05Cr 合金外,其余 4 种合金氧化动力学

均未发生转折, 呈抛物线规律, 0.05Cr 合金在氧化到约 723 s 时发生第 1 次转折, 氧化速率迅速增加, n 值上升到 1 左右, 氧化到约 1764 s 时发生第 2 次转折, 氧化动力学回归抛物线规律。在 1000 °C 蒸汽中氧化时, 0.5Nb、1.0Nb 和 1.5Nb 合金的氧化动力学整体呈抛物线规律, 0.05Cr 和 0.2Cr 合金的氧化动力学均发生抛物线-直线→直线→抛物线规律的变化。在 1100~1200 °C 蒸汽中氧化时, 5 种合金的氧化动力学整体呈直线规律或由直线规律转变为抛物规律。由 Zr-O 相图^[25]可知: ZrO_2 在 1000 °C 左右发生 m (单斜) → t (四方) 相的转变, 由文献[1]可知 m - ZrO_2 的密度为 5.68 g/cm^3 , 线膨胀系数为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, t - ZrO_2 的密度为 6.10 g/cm^3 , 线膨胀系数为 $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 在 1000 °C 蒸汽中氧化时, 降温过程 ZrO_2 发生 $t \rightarrow m$ 相转变, 伴随着体积增大约 7%, 在氧化膜中形成内应力, 容易促进裂纹的形成, 疏松的氧化膜为氧的扩散提供了快速通道, 导致合金氧化加速。这可能是 0.05Cr 和 0.2Cr 合金在 1000 °C 发生氧化动力学转折的原因, 也与马树春等^[26]的研究结果相似。此外, 添加的合金元素及其含量变化会影响 ZrO_2 的相转变温度^[9,11], 合金元素在 ZrO_2 氧化膜中的掺杂也会改变氧化膜的特性^[27], 这些也可能是导致 Zr-xNb-yCr 合金氧化动力学规律变化的原因。可见, 锆合金的高温蒸汽氧化行为与氧化温度、Zr 基体的 $\alpha \rightarrow \beta$ 和 ZrO_2 的 $m \rightarrow t$ 相转变行为、掺杂合金元素后氧化膜的特性密切相关, 需要综合考虑。

Zr-xNb-yCr 合金抗高温蒸汽氧化性能不随 Nb 和 Cr 含量变化呈单一变化规律, 且随温度升高发生变化。增加 Nb 含量至 1.5% 可以改善 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能, 减少 Nb 含量至 0.5% 在 900~1000 °C 下可以改善 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能, 在 1100~1200 °C 却会降低 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能; 添加 0.05% 和 0.2% 的 Cr 均会使 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能变差; 随着氧化温度升高, 合金成分对锆合金抗高温蒸汽氧化性能的影响总体减弱, 在 1200 °C 下氧化时, 合金成分的影响并不明显。

锆合金氧化增重主要来源于氧化为 ZrO_2 的 O 和固溶在 α -Zr 中的 O。在 900 °C 蒸汽中氧化后, 5 种合金氧化增重、外侧 ZrO_2 + 块状 α -Zr(O) 层厚度和 $\Delta H_{V, \alpha\text{-Zr(O)-matrix}}$ 的结果表明, Cr 会促进 O 在 Zr 基体中的扩散, 而 Nb 对 Zr 基体吸 O 的影响较复杂。由文献[28]可知, Nb (0.208 nm) 和 Cr (0.185 nm) 的原子半径均比 Zr (0.216 nm) 小, 当 Nb 和 Cr 取代部分 Zr

时, 合金晶体中的四面体和八面体间隙尺寸增大, O 的扩散更容易进行; 由文献[29]可知, Nb 含量增加却会抑制 O 的扩散, 因为 Nb 含量增加一方面会降低 Zr 空位浓度, 另一方面 Nb 与 O 会结合阻碍 O 的扩散。这 2 种因素共同作用导致了 Nb 含量对 O 在锆基体中的扩散的影响比较复杂。此外, 合金中添加的 Cr 会氧化成易挥发性的 CrO_3 ^[30], CrO_3 挥发会导致氧化膜破裂 (图 7), 进而加剧氧化, 这也是 Cr 会促进 O 在 Zr 基体中扩散的一个原因。随着氧化温度的升高, 氧化膜的开裂使得界面反应成为影响氧化速率的主要因素, 此时, 温度对 O 在锆基体中的扩散作用产生更大的影响, 从而削弱了 Nb 和 Cr 对 O 扩散的影响。

4 结 论

1) Zr-xNb-yCr 合金抗高温蒸汽氧化性能不随 Nb 和 Cr 含量变化呈单一变化规律。与 Zr-1.0Nb 合金相比, 增加 Nb 含量至 1.5% 可以改善合金的抗高温蒸汽氧化性能, 减少 Nb 含量至 0.5% 在 900~1000 °C 下可以改善合金的抗高温蒸汽氧化性能, 但在 1100~1200 °C 却会降低合金的抗高温蒸汽氧化性能; 添加 0.05% 和 0.2% 的 Cr 会使 Zr-1.0Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能变差; 随着氧化温度升高, 合金成分对锆合金抗高温蒸汽氧化性能的影响总体减弱, 在 1200 °C 下氧化时, 合金成分的影响并不明显。

2) Zr-xNb 合金在 900~1000 °C 蒸汽中的氧化动力学以抛物线规律为主, 在 1100~1200 °C 蒸汽中氧化时动力学通常发生直线规律→抛物线规律的变化; 对于 Zr-1.0Nb-yCr 合金来说, 0.05Cr 和 0.2Cr 合金在 900 °C 和 1000 °C 下先后发生了失稳氧化, 在 1100 °C 蒸汽中氧化时动力学均呈直线规律, 在 1200 °C 蒸汽中氧化时动力学均发生直线规律→抛物线规律的变化。

3) 高温蒸汽氧化后 Zr-xNb-yCr 合金横截面中显微组织的演化与温度的关系为: ZrO_2 层、块状连续的 α -Zr(O) 层和 α -Zr(O) + 原 β -Zr 混合层 (900 °C) → ZrO_2 和 α -Zr(O) + 原 β -Zr 层 (1000 和 1100 °C) → ZrO_2 和 α -Zr(O) 层 (1200 °C)。

4) Cr 会促进 O 在 Zr 基体中的扩散, 但 Nb 含量对 Zr 基体吸 O 的影响复杂。

参考文献 References

- [1] Liu Jianzhang (刘建章) et al. *Nuclear Structural Materials* (核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 192
- [2] Wang Rongshan (王荣山), Geng Jianqiao (耿建桥), Weng

- Likui(翁立奎) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2011, 125(18): 501
- [3] Hee M C. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2005, 37: 327
- [4] Pawel K E, Cathcart J V, Mckee R A. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1979, 82(1): 129
- [5] Leistikow S, Schanze G. *Nuclear Engineering and Design*[J], 1987, 103: 65
- [6] Nagase F, Uetsuka H, Otomo T et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2003, 40(4): 213
- [7] Tapan K, Suparna B, Akanksha S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [8] Baek J H, Park K B, Yong H J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(3): 443
- [9] Grosse M, Roessger C, Grosse M et al. *Physics Procedia*[J], 2015, 69: 436
- [10] Liu Yanzhang(刘彦章), Qiu Jun(邱 军), Liu Xin(刘 欣) et al. *Nuclear Power Engineering*(核电工程)[J], 2010, 31(2): 86
- [11] Zhang Jianan(张佳楠), Yao Meiyi(姚美意). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1837
- [12] Arima T, Miyata K, Idemitsu K et al. *Progress in Nuclear Energy(New Series)*[J], 2009, 51(2): 307
- [13] Jia Yujie(贾豫婕), Lin Xiheng(林希衡), Zou Xiaowei(邹小伟) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2022, 41(5): 355
- [14] Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意). *Journal of Materials Science & Technology*(材料科学与技术)[J], 2012, 28(7): 606
- [15] Steinbrück M, Birchley J et al. *Progress in Nuclear Energy(New Series)*[J], 2010, 52(1): 19
- [16] Zha Xuepeng(查学鹏), Zhao Chenxi(赵晨曦), Xie Yaoping(谢耀平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1062
- [17] Wang D, Zhang Y P, Wu S H et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 561(1): 153564
- [18] Négyesi M, Burda J, Bláhová O et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(3): 288
- [19] Luan Baifeng(栾佰峰). *Nuclear Reactor Materials*(核反应堆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2021: 524
- [20] Wang Jinxin(王金鑫), Yao Meiyi(姚美意), Lin Yuchen(林雨晨) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2023, 60(5): 670
- [21] Chiang T W, Chernatynskiy A, Noordhoek M J et al. *Computational Materials Science*[J], 2015, 98: 112
- [22] Noordhoek M J, Liang T, Chiang T W et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 452(1-3): 285
- [23] Hou X M, Chou K C, Zhong X C et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(5): 2395
- [24] Yan Y, Garrison B E et al. *MRS Advances*[J], 2017, 2(21-22): 1203
- [25] Ackermann R J, Garg S P, Rauh E G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1977, 60(7-8): 341
- [26] Ma Shuchun(马树春), Sun Yuanzhen(孙源珍), Chen Wangchun(陈望春) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 1993, 27(4): 376
- [27] Yuan R, Xie Y P, Li T et al. *Acta Materialia*[J], 2021, 209: 116804
- [28] Li Menglong(李梦龙). *Concise Handbook of Chemical Data*(化学数据简明手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 179
- [29] Zha Xuepeng(查学鹏). *Oxidation Behavior and Mechanical Properties of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb Alloy under Simulated Loss of Coolant Accident Conditions* (Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在模拟失水事故下的氧化行为与力学性能)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2022
- [30] Sun Rongrong(孙蓉蓉), Yao Meiyi(姚美意), Wang Haoyu(王皓瑜) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2023, 59(7): 915

High Temperature Steam Oxidation Behavior of Zr-xNb-yCr Alloys

Zhang Feng¹, Hu Lijuan¹, Lin Yuchen¹, Chen Liutao², Gao Changyuan², Xu Shitong¹,
Xie Yaoping¹, Yao Meiyi¹, Zhou Bangxin¹

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518022, China)

Abstract: The high temperature steam oxidation behavior of zirconium alloys under loss of coolant accident (LOCA) is one of the issues that needs to be focused on. Zr-xNb ($x=0.5, 1.0, 1.5$, wt%) alloys and Zr-1.0Nb-yCr ($y=0.05, 0.2$) alloys were smelted by non-consumable vacuum arc furnace and then they were prepared into plate samples. The oxidation behavior of the five zirconium alloys in steam at 900-1200 °C under simulated LOCA conditions was investigated by a simultaneous thermal analyzer. And the microstructure and microhardness of the samples before and after oxidation were studied by a metallographic microscope and a microhardness tester, respectively. The results show that the oxidation resistance to high-temperature steam of Zr-xNb alloys does not vary monotonically with the change of Nb content at 900-1100 °C, and changes with temperature; the addition of 0.05wt% and 0.2wt% Cr makes the oxidation resistance to high-temperature steam of Zr-1.0Nb alloys worse. When the alloy is oxidized in steam at 1200 °C, the addition of Nb and Cr has little effect on the oxidation resistance to high temperature steam of the alloys. With the increase in temperature, the oxidation kinetic of the five alloys undergoes a parabolic→linear transition with multiple transitions. Finally, the mechanism that Nb and Cr affect the high temperature steam oxidation behavior of zirconium alloys is derived from the following perspectives: the solid solution content of O in the Zr matrix, the $\alpha\leftrightarrow\beta$ phase transition of the Zr matrix and the monoclinic (m) \leftrightarrow tetragonal (t) phase transition of the oxide film.

Key words: zirconium alloy; loss of coolant accident; high-temperature steam oxidation; microstructure; phase transition

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn