

Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在模拟失水事故下的高温蒸汽氧化行为

马馨朝, 姚美意, 王金鑫, 胡丽娟, 徐诗彤, 谢耀平, 周邦新

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘要: 锆合金包壳在失水事故中会经历高温蒸汽氧化, 因吸氧使锆合金包壳脆化而发生破裂, 影响核反应堆的安全运行。通过配备蒸汽发生器的同步热分析仪研究了 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.2$ 和 $1.5, \text{wt}\%$) 5种锆合金在 800~1200 °C 的高温蒸汽氧化行为, 采用金相显微镜对高温蒸汽氧化后的样品横截面进行观察, 使用电子探针显微分析仪进行 O 含量测试。结果表明: 不同温度下, 锆合金的抗高温蒸汽氧化性能和氧化动力学与 Sn 含量呈现一定规律, 主要与锆合金的 $\alpha\text{-Zr}\leftrightarrow\beta\text{-Zr}$ 和 $m\text{-ZrO}_2\leftrightarrow t\text{-ZrO}_2$ 相转变行为作用机制有关。随着氧化温度的升高, 合金氧化样品横截面呈现 ZrO_2 、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 双层结构, 中间伴随着 $\beta\text{-Zr}+\alpha\text{-Zr(O)}$ 混合层结构的出现与消失, 这是 O 对 $\alpha\leftrightarrow\beta$ 相转变的影响造成的。从 Sn 含量增加影响 $\alpha\text{-Zr}\leftrightarrow\beta\text{-Zr}$ 相变和抑制了 O 从 $\alpha\text{-Zr}\rightarrow\beta\text{-Zr}$ 中扩散的角度, 探讨了 Sn 含量对锆合金不同温度下高温蒸汽氧化行为的影响机制。

关键词: 锆合金; 失水事故; Sn; 高温蒸汽氧化; 相变

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)04-1068-10

1 引言

随着核能的开发与利用, 锆合金凭借热中子吸收截面小 ($1.8\times 10^{-25} \text{cm}^2$)、堆内良好的耐腐蚀性能, 是目前压水堆燃料元件唯一使用的包壳材料^[1]。失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 是由于一回路管道系统出现破口所引起的冷却剂丧失事故^[2], LOCA 过程中锆合金包壳会经历高温蒸汽氧化、淬火脆性、热冲击等过程, 严重威胁核反应堆的安全^[3]。2011 年日本福岛核事故后, LOCA 行为引起了更广泛的关注^[4], 其中 LOCA 下锆合金的抗高温蒸汽氧化行为成为许多学者关注的重点之一。

在锆的基础上改变合金元素是改善合金耐腐蚀性能的重要手段。Zr-Sn 系中 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr, wt%, 下同) 合金作为压水堆第一代锆合金包壳材料, 无法满足更高燃耗下的使用要求。日本 PWR 元件燃耗由 39 GWd/tU 提高到 48 GWd/tU 时, 发展了低锡 Zr-4 (Zr-1.2Sn-0.2Fe-0.1Cr) 代替 Zr-4 合金^[5]。Zhou 等^[6] 在 N18 (Zr-1Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.1Cr) 合金成分优化研究中发现, 随着 Sn 含量降低 (1%→0.8%, wt%, 下同), 合金在常规堆外腐蚀条件下的耐腐蚀性能得到优化。然而, 在不同的服役环境下 Sn 对锆合金耐腐蚀性能的影响也不同。在压水堆中腐蚀时, 较低 Sn 含量的锆合金耐腐蚀性能更好, 而在沸水堆中腐蚀时, 较高 Sn 含量的锆合金耐腐蚀

性能更好^[7-8]。Yueh 等^[9] 研究了 Zr-xSn-0.19Fe-0.1Cr ($x=0.09\%\sim 1.41\%$) 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 结果表明, 随着 Sn 含量降低 (1.41%→0.65%), 合金的耐腐蚀性能显著提高, 而进一步降低 Sn 含量后的影响不大。胡旭坤等^[10] 的研究也表明, Sn 含量的减少 (1.5%→0.5%) 可以改善锆合金的耐腐蚀性能。总体而言, Sn 含量在 0.5%~1.5% 范围内, 合金的综合性能优良。

除了关注常规服役环境下锆合金腐蚀行为, 许多学者也关注元素含量的变化对锆合金抗高温蒸汽氧化性能的影响。刘彦章等^[11] 研究了 N18 锆合金在 600~1200 °C 蒸汽中的氧化动力学, 相比于一般 Zr-4 合金, 前者发生氧化速率转折更快, 这可能与 N18 合金中 Sn 含量的减少以及 Nb 的添加有关。张佳楠^[12] 等研究结果表明: 在 800~1200 °C 高温蒸汽条件下, Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金氧化动力学整体上符合线性规律, Nb 含量变化对合金性能影响复杂。马树春等^[13] 发现 Zr-2 和 Zr-4 合金在 1100 °C 蒸汽中的氧化增重相近, 在此基础上添加 Nb 可以改善合金的抗高温蒸汽氧化性能。林雨晨^[14] 研究了 Zr-xNb-yM ($M=\text{Fe}, \text{Cr}$) 合金在高温蒸汽中的氧化行为, 结果表明在 800~1100 °C 氧化时, 添加 Fe 和 Cr 会降低 Zr-1Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能。张凤等^[15] 结果表明: 随着 Nb 含量增加, Zr-xNb ($x=0.5\%\sim 1.5\%$) 合金在

收稿日期: 2025-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 马馨朝, 男, 1999 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: 1353081770@qq.com

900~1100 °C蒸汽中的抗高温蒸汽氧化性能得到提升;添加0.05%和0.2%的Cr使Zr-1.0Nb合金的抗高温蒸汽氧化性能变差。王金鑫等^[16]探究了Zr-1Nb-xFe(x=0%~0.4%)合金在800~1200 °C中的氧化行为,随着Fe含量增加,合金在800~1100 °C的耐腐蚀性能下降,但在1200 °C时,Fe含量变化对合金的耐腐蚀性能影响不大;不同温度下,合金的氧化动力学规律不尽相同,Fe含量变化对合金氧化动力学规律影响较小。Park等^[17]对Zr-xSn(x=0%、0.4%、1.5%、3.0%)合金高温蒸汽氧化行为的研究发现:在1000 °C以下蒸汽中氧化时,Zr-xSn合金氧化速率随Sn含量的增加而增大;在1000~1100 °C氧化时,Sn含量增加对合金氧化速率的影响较小;超过1100 °C蒸汽中氧化时,在合金氧化层中可以观察到一条明显的富Sn线,且随着Sn含量增加,富Sn线朝着靠近O/M界面移动,抑制O的扩散以及富Sn线的迁移,从而导致合金氧化速率减小。可见,锆合金抗高温蒸汽氧化性能与元素的选择和优化调整息息相关,目前关于Nb对抗高温蒸汽氧化性能方面的研究较多,关于Sn的相关研究较少。

元素Sn在锆合金服役中发挥着重要的作用,针对LOCA中高温蒸汽氧化环境,其对锆合金氧化腐蚀进程的影响值得进一步探究。本课题组结合添加0.5%~1.5%Sn可以提高锆合金综合性能这一规律,设计了Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr(x=0.5%~1.5%)系列新锆合金,探究合金在不同温度(800、1000、1100、1200 °C)下的氧化行为,不同Sn含量样品的结构演变以及O含量,探讨Sn含量对锆合金不同温度下高温蒸汽氧化行为的影响机制,为开发LOCA下具有更优异性能的核燃料包壳材料锆合金提供帮助和借鉴。

2 实验

样品材料为Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr(x=0.5、0.75、1.0、1.2、1.5, wt%)合金,分别命名为0.5Sn、0.75Sn、1.0Sn、1.2Sn和1.5Sn合金。采用真空自耗电弧熔炼技术熔炼4.5 kg级(每种合金)铸锭并加工制备成1.1 mm厚冷轧态的板材,再将板材进行中间退火(580 °C/1 h, AC)、冷轧(0.7 mm)和最终退火(580 °C/2 h, AC)得到实验用再结晶态的0.7 mm厚样品。其中1.1 mm厚的板材在西安西部新锆核材料科技有限公司完成制备,0.7 mm厚的样品在实验室完成制备。合金样品ICP分析如表1所示。

将板材样品切割成尺寸为15 mm×5 mm×0.7 mm的矩形样品,经过打磨、酸洗、去离子煮沸和烘干,对样品称重并测量其尺寸。采用Setsys evo TGA/STA型同步热分析仪的热重分析功能模拟LOCA下的高温蒸汽氧化环境,进行高温蒸汽氧化试验^[18]。

在锆合金模拟LOCA试验中,合金样品会经历升温过程,此时样品所在的真空样品室内已充满蒸汽发生器

表1 实验用Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金的成分分析结果
Table 1 Composition analysis results of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys used in the experiment (wt%)

Alloy	Sn	Fe	Cr	Zr
0.5Sn	0.51	0.37	0.16	Bal.
0.75Sn	0.75	0.33	0.17	Bal.
1.0Sn	1.05	0.37	0.16	Bal.
1.2Sn	1.19	0.37	0.14	Bal.
1.5Sn	1.57	0.38	0.16	Bal.

产生的蒸汽,锆合金样品会发生一定程度的氧化。为排除升温过程中氧化对结果带来的影响,将进入恒温阶段时的时间下的氧化增重作为 M_0 。

氧化程度采用单位面积的氧化增重进行表示,并用式(1)进行量化^[18]:

$$w_t = 10^4 \times \frac{M_t - M_0}{A} \quad (1)$$

式中, w_t 表示氧化时间为 t 时的单位面积增重,mg/dm²; M_t 表示氧化时间为 t 后的质量,mg; M_0 表示样品氧化前的质量,mg; A 表示样品的表面积,mm²。

通常将氧化增重与氧化时间之间的关系用式(2)进行氧化动力学规律的描述,具体为^[19]:

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

式中, Δw 为氧化增重,mg/dm²; K_n 为氧化速率常数,mg^{1/n}/dm^{2/n}/s; n 为氧化速率指数; t 为氧化时间,s。

为了方便对氧化动力学规律进行分析,将公式(2)绘制成ln Δw -ln t 双对数曲线并拟合得到 n 和ln K_n 值,新的动力学绘图由一段段直线组成,不同的斜率代表着氧化动力学的转折。由于拟合得到的 n 值会存在一定偏差,设定金属氧化动力学规律对应的 n 值为:立方($n=0.3\pm 0.1$)、抛物线($n=0.5\pm 0.1$)、抛物线-直线($n=0.6\sim 0.85$)、直线($n=0.85\sim 1.2$)和幂指数($n>1.2$)。

由于LOCA下的服役温度远高于合金样品最终退火温度,合金的原始显微组织对LOCA行为的影响不大,所以本研究主要关注高温蒸汽氧化后的显微组织。使用OLYMPUS-GX53型金相显微镜对高温蒸汽氧化后的样品横截面进行观察。其金相样品制备方法如下:使用热镶机和热镶粉进行镶样,打磨抛光,获得光滑平整的表面,用脱脂棉蘸取体积分数为45% HNO₃+45% H₂O+10% HF的酸洗液对样品表面进行刻蚀(约10 s),之后立即自来水冲洗,并用吹风机吹干。

采用日本岛津公司生产的电子探针显微分析仪(EPMA)对Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金进行O含量测试。样品制备方法如下:将氧化后样品进行热镶嵌,再依次用800#~3000#砂纸对样品横截面进行打磨,获得光滑平整的表面,用抛光液进行抛光45~60 min后放入乙醇溶液中清洗,再用吹风机吹干密封保存,以避免空气中的O对测试结果造成影响。

3 实验结果

3.1 Zr 合金的高温蒸汽氧化行为

图 1 和图 2 分别为 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金的高温蒸汽氧化增重曲线和恒温一定时间后的氧化增重随 Sn 含量的变化曲线

含量的变化曲线,表 2 为 5 种合金的氧化动力学参数。由图 1、图 2 和表 2 可知,在 800 °C 蒸汽中恒温 3 h 后,0.5Sn 合金的氧化增重为 190.25 mg/dm²,其余 4 种合金的氧化增重在 118.65~126.60 mg/dm² 范围内;相比于 0.5Sn 合金,其它

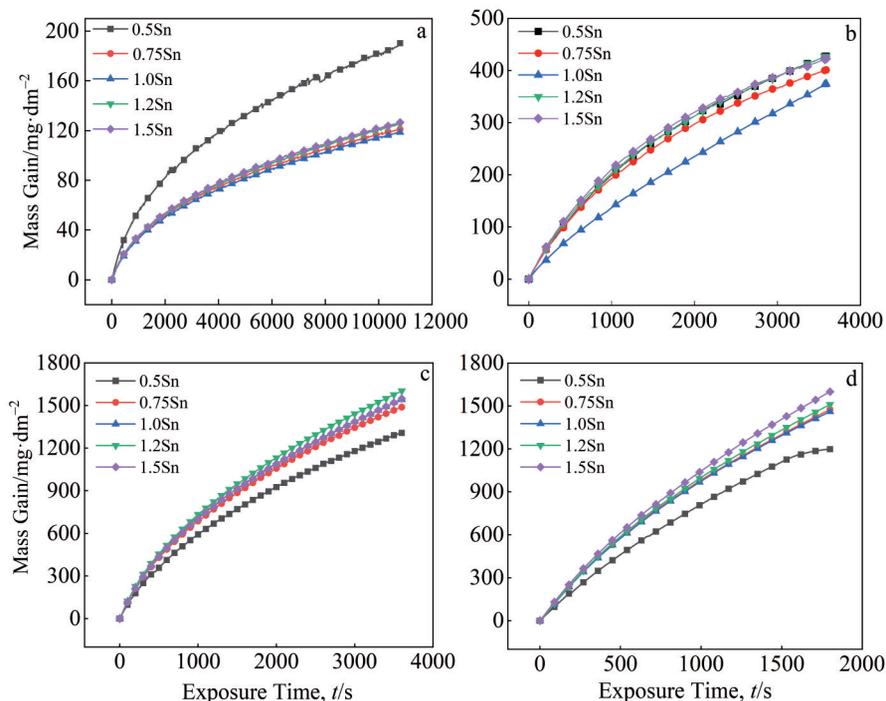


图 1 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 800~1200 °C 的蒸汽条件下氧化 0.5~3 h 增重曲线

Fig.1 Mass gain curves of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 800 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), and 1200 °C (d) for different durations: (a) 3 h, (b-c) 1 h, and (d) 0.5 h

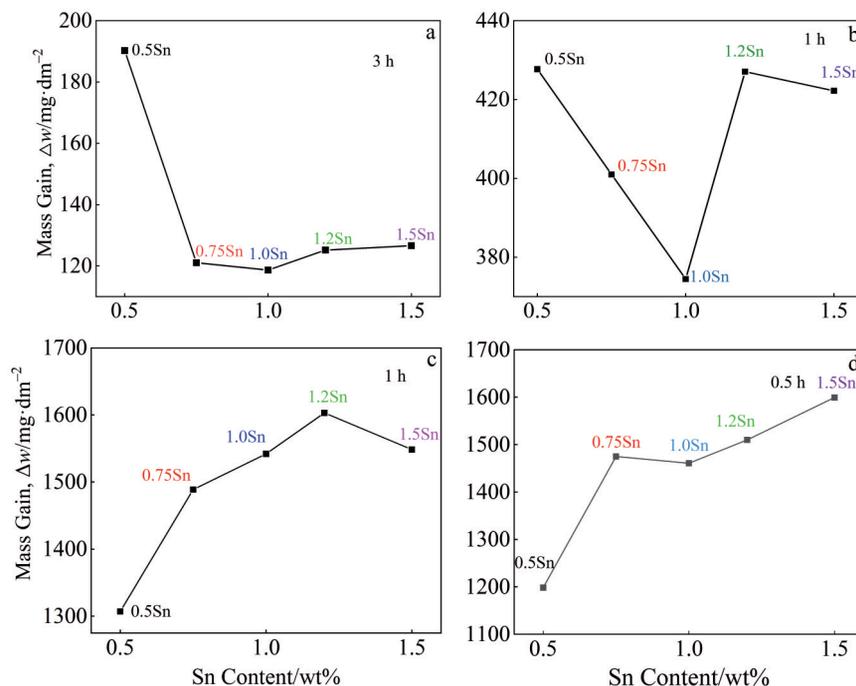


图 2 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 800~1200 °C 蒸汽中恒温一定时间后的氧化增重随 Sn 含量的变化曲线

Fig.2 Mass gain vs. Sn content curves of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 800 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), and 1200 °C (d) for different durations

表2 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在800~1200 °C蒸汽中的氧化动力学拟合参数
Table 2 Oxidation kinetic fitting parameters of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 800–1200 °C

Condition	Alloy	Transition stage	Transition point/s	n	$\ln K_n / [\ln (\text{mg}^{1/n} / \text{dm}^{2/n} / \text{s})]$	
800 °C/3 h	0.5Sn	Before the transition	4430	1.07	-2.81	
		First transition		0.72	-0.94	
		Second transition		0.51	0.57	
	0.75Sn	Before the transition	4836	0.87	-2.24	
		First transition		0.68	-1.14	
		Second transition		0.50	0.14	
	1.0Sn	Before the transition	4690	0.95	-2.72	
		First transition		0.70	-1.31	
		Second transition		0.50	0.05	
	1.2Sn	Before the transition	4784	0.87	-2.24	
		First transition		0.68	-1.19	
		Second transition		0.50	0.13	
	1.5Sn	Before the transition	4498	0.87	-2.24	
		First transition		0.71	-1.34	
		Second transition		0.51	0.10	
1000 °C/1 h	0.5Sn	Before the transition	2425	0.95	-1.02	
		First transition		0.78	-0.19	
		Second transition		0.57	1.41	
	0.75Sn	Before the transition	2425	0.95	-1.08	
		First transition		0.79	-0.18	
		Second transition		0.56	1.40	
	1.0Sn	Before the transition	2411	0.93	-1.34	
		After the transition		0.79	-0.55	
		Before the transition		2258	0.97	-1.10
	First transition	0.81	-0.26			
	Second transition	0.58	1.32			
	1.2Sn	Before the transition	2333	0.95	-0.95	
		First transition		0.76	0.09	
		Second transition		0.51	1.34	
	1100 °C/1 h	0.5Sn	Before the transition	416	0.80	0.75
After the transition			0.59		1.89	
0.75Sn		Before the transition	557	0.75	1.13	
		After the transition		0.56	2.22	
1.0Sn		Before the transition	662	0.73	1.30	
		After the transition		0.55	2.32	
1.2Sn		Before the transition	480	0.78	1.06	
		After the transition		0.59	2.18	
1.5Sn		Before the transition	541	0.79	0.97	
		After the transition		0.57	2.23	
1200 °C/0.5 h		0.5Sn	Before the transition	184	0.98	0.14
			After the transition		0.82	0.98
		0.75Sn	Before the transition	241	1.00	0.26
			After the transition		0.75	1.68
		1.0Sn	Before the transition	259	1.00	0.27
	After the transition		0.75		1.67	
	1.2Sn	Before the transition	381	0.97	0.40	
		After the transition		0.74	1.78	
	1.5Sn	Before the transition	217	1.00	0.36	
		After the transition		0.78	1.58	

合金的氧化增重降低了33.5%~36.4%。0.5Sn合金的抗高温蒸汽氧化性能最差,提高Sn含量到0.75%可以明显改善合金的抗高温蒸汽氧化性能,但进一步增加Sn含量,合金的抗高温蒸汽氧化性能略有上升,改善作用不明显。根据氧化速率指数随氧化时间的改变,5种合金进行了2次自直线→抛物线-直线→抛物线的氧化转折,可见Sn含量变化

不会影响Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金的氧化动力学规律。

在1000 °C蒸汽中恒温1 h后,5种合金的氧化增重从高到低依次是:0.5Sn合金≈1.2Sn合金≈1.5Sn合金>0.75Sn合金>1.0Sn合金,分别为:427.7、427.1、422.2、401.5、374.5 mg/dm²;相比于0.5Sn合金,其余4种合金的氧化增重分别减小了6.1%、12.4%、0.1%和1.3%,从数值

大小来看,差距较小。Sn 含量变化对于合金高温蒸汽氧化行为并未表现为简单的线性规律,Sn 含量对合金在 1000 °C 蒸汽中恒温 1 h 的氧化增重影响并不大。1.0Sn 合金的氧化动力学发生了 1 次从直线→抛物线-直线规律的转折,其余 4 种合金进行了 2 次自直线→抛物线-直线→抛物线的氧化转折,可见 Sn 含量变化对锆合金的氧化动力学规律产生一定影响。

在 1100 °C 蒸汽中氧化 1 h 后,5 种合金的氧化增重从高到低依次为:1.2Sn 合金>1.5Sn 合金≈1.0Sn 合金>0.75Sn 合金>0.5Sn 合金,氧化增重在 1307.1~1603.1 mg/dm² 范围内;相比于 0.5Sn 合金,其余 4 种合金的氧化增重分别增加了 13.9%、18.0%、22.6% 和 18.5%。可以看出,0.5Sn 合金的抗高温蒸汽氧化性能最好,随 Sn 含量增加,合金的抗高温蒸汽氧化性能整体呈现下降趋势。5 种合金在 1100 °C 蒸汽中进行了 1 次由抛物线-直线→直线规律的氧化转折,可见 Sn 含量对 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金氧化动力学规律的影响并不明显。

在 1200 °C 蒸汽中氧化 0.5 h 后,0.5Sn 合金的氧化增重为 1198.5 mg/dm²,其余 4 种合金的氧化增重在 1460.8~1599.48 mg/dm² 范围内;相比于 0.5Sn 合金,其余 4 种合金的氧化增重分别增加了 23.1%、21.9%、26.0% 和 33.5%。在 1200 °C 蒸汽中氧化时,0.5Sn 合金的抗高温蒸汽氧化性能最好,将 Sn 含量从 0.5% 增加至 1.5% 时,合金的抗高温蒸汽氧化性能总体呈下降规律。5 种合金的氧化动力学均发生了 1 次由直线→抛物线-直线规律的转折,可见 Sn 含量变化对合金氧化动力学规律作用并不明显。

3.2 氧化样品横截面显微组织

在 LOCA 过程中,结合 Zr-O 相图^[20]可知,蒸汽氧化的 Zr-4 样品横截面的组织结构一般由 3 部分组成。在接近 1000 °C 下加热时,合金进入 α+β 两相区,外表面形成 ZrO₂ 氧化物,氧化物下形成一层薄的氧稳定的 α-Zr(O) 层,这部分 α-Zr(O) 的形成与 α-Zr 或 β-Zr 在蒸

汽存在下与氧反应形成 α-Zr(O) 有关,样品内部为 β-Zr 相。然而,由于高温快速冷却,β-Zr 转变为具有平行针状形态的 α-Zr 结构,也被称为原 β-Zr 层 (Prior-β)^[21]。对于蒸汽温度较高,氧化时间较长的锆合金样品,在横截面显微组织靠近中间位置中可观察到大量形似指状的 α-Zr(O),称为“指状侵入”的 α-Zr(O),这与 O 在基体中的饱和存在和不均匀扩散有关。图 3~图 6 为在金相显微镜下 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金不同温度下恒温一定时间的结构图像。图 7 为在不同温度下 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金样品横截面结构比例统计。从图 3 和图 7a 可以看到,在 800 °C 蒸汽中氧化 3 h 后,从表面向内依次观察到横截面由 2 层组成,分别为 ZrO₂ 层和 α-Zr 层,ZrO₂/α-Zr 界面都很平整。5 种合金的单侧 ZrO₂ 层厚度在 10~11 μm 范围内,总 ZrO₂ 层在整体横截面比例为 4%~6%,Sn 含量变化对锆合金在高温蒸汽中结构组织类型和占比影响不大。

由图 4 可知,1000 °C 蒸汽中氧化 1 h 后,从表面向内依次观察到横截面由 3 层组成,分别为 ZrO₂ 层、块状连续的 α-Zr(O) 层和原 β-Zr+α-Zr(O) 混合层,合金的 ZrO₂ 层/α-Zr(O) 层界面出现垂直裂纹,有些甚至会穿过 ZrO₂ 层;从图 4 中可以看到,在横截面氧化物下方是连续的 α-Zr(O) 层,连续 α-Zr(O) 层内部是混乱的,先前 β-Zr 相内氧稳定的 α-Zr(O) 相呈指状侵入,α-Zr(O) 相与原 β-Zr 相交错排布存在,难以分别进行占比统计,所以将混合区域统计为一层(如图 7b 所示)。由于氧化过程中基体不断吸 O,1000 °C 氧化后样品横截面存在块状连续的 α-Zr(O) 层,而“指状侵入”的 α-Zr(O) 的形成与 O 对 β→α 相转变的影响密切相关。由图 7b 可知:5 种合金的单侧 ZrO₂ 层厚度在 22.6~30.8 μm 之间,比 800 °C 氧化 3 h 后的单侧 ZrO₂ 层厚度增加;5 种合金的两侧 ZrO₂ 层厚度占样品横截面总厚度的比重在 7.2%~9.8% 之间;块状连续的 α-Zr(O) 层厚度在 44.3~71.6 μm 范围内,占样品总厚度范围的 14.1%~

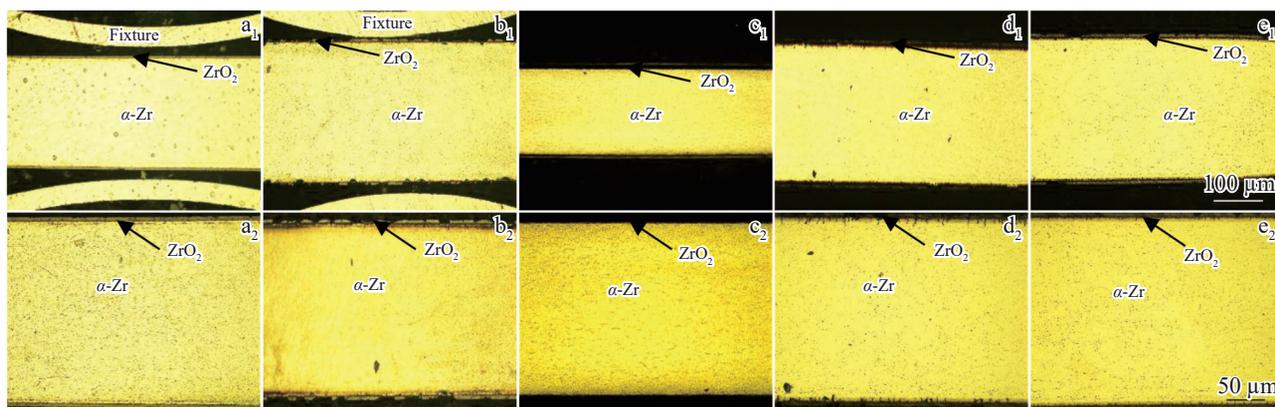


图 3 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 800 °C 蒸汽中恒温 3 h 后横截面的 OM 形貌

Fig.3 OM cross-sectional morphologies of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 800 °C for 3 h: (a₁, a₂) 0.5Sn, (b₁, b₂) 0.75Sn, (c₁, c₂) 1.0Sn, (d₁, d₂) 1.2Sn, and (e₁, e₂) 1.5Sn

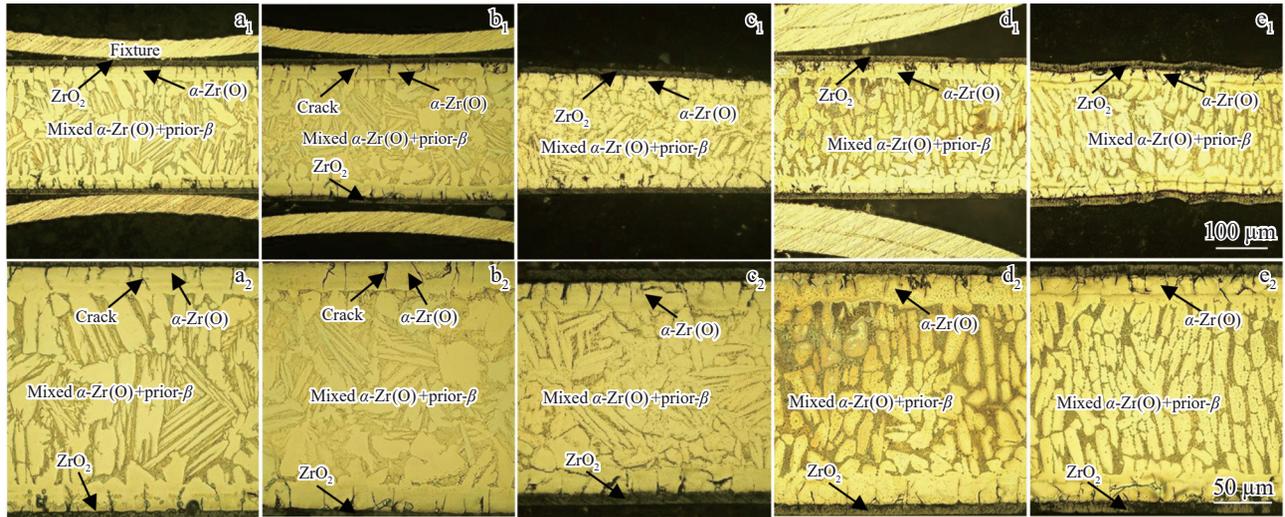


图4 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在1000 °C蒸汽中恒温1 h后横截面的OM形貌

Fig.4 OM cross-sectional morphologies of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 1000 °C for 1 h: (a₁, a₂) 0.5Sn, (b₁, b₂) 0.75Sn, (c₁, c₂) 1.0Sn, (d₁, d₂) 1.2Sn, and (e₁, e₂) 1.5Sn

22.8%，原β-Zr+α-Zr(O)混合层厚度占样品总体厚度在67.5%~76.1%之间。可见，5种合金在1000 °C蒸汽中氧化后横截面各组织层占比随Sn含量的变化几乎不发生改变，这与在800 °C蒸汽中氧化3 h后的结果相类似。

由图5可知，1100 °C蒸汽中氧化1 h后，0.5Sn和0.75Sn合金氧化后的横截面均由3层组织构成：ZrO₂层、块状连续的α-Zr(O)层和原β-Zr+α-Zr(O)混合层，1.0Sn~1.5Sn合金氧化后的横截面呈现ZrO₂层和α-Zr(O)层双层结构。5种合金的α-Zr(O)层中出现连续纵向裂纹，有的甚至贯穿整个横截面（如1.2Sn合金），相比于1000 °C下高温蒸汽氧化样品，合金样品整体稳定性变差。结合Zr-O相图^[22]和ZrO₂相变温度^[23]可知，大于1000 °C时，ZrO₂发生m-ZrO₂→t-ZrO₂相转变，导致氧化加速，更多的O沿着ZrO₂→α-Zr(O)→原β-Zr层的路径扩散，从而产生更多裂纹；另外，ZrO₂层内部也会因为相转变而形成应力差，

同时ZrO₂层和α-Zr(O)层的厚度增大使α-Zr(O)层与ZrO₂层之间的应力状态发生改变，当应力差积累到一定程度时，O/M界面处就会形成裂纹。1100 °C下的ZrO₂层以及α-Zr(O)层厚度均大于1000 °C，故在1100 °C下O/M界面处观察到的裂纹的尺寸和数量比1000 °C下的要多（图3、图4）。从图7c可以看出，0.5Sn和0.75Sn合金的两侧氧化膜厚度分别占样品横截面总厚度的19.3%和17.5%，块状连续的α-Zr(O)层厚度占样品横截面总厚度的24.5%和25.6%，原β-Zr+α-Zr(O)混合层厚度约占样品横截面总厚度的56.2%和56.9%；1.0Sn~1.5Sn合金的两侧氧化膜厚度占样品横截面总厚度的51.9%~60.6%，α-Zr(O)层厚度占样品横截面总厚度的39.6%~48.1%。

由图6可以看出，与800~1100 °C氧化相比，1200 °C的氧化程度最大，5种合金样品横截面由ZrO₂层和α-Zr(O)层双层结构构成。原本在1200 °C钎合金处于β

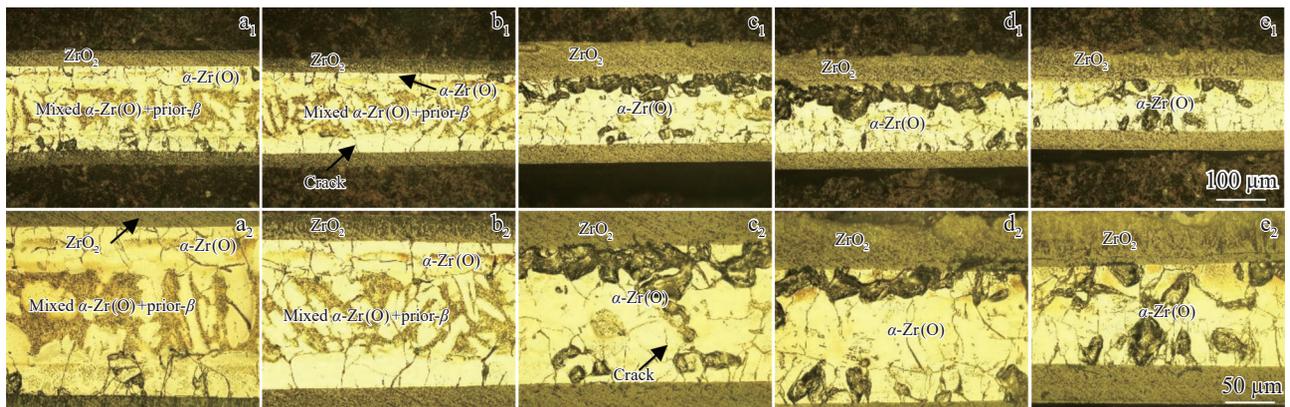


图5 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在1100 °C蒸汽中恒温1 h后横截面的OM形貌

Fig.5 OM cross-sectional morphologies of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 1100 °C for 1 h: (a₁, a₂) 0.5Sn, (b₁, b₂) 0.75Sn, (c₁, c₂) 1.0Sn; (d₁, d₂) 1.2Sn, and (e₁, e₂) 1.5Sn

相区,冷却后的组织应主要为原 β 相,但随着温度的升高, β 相在蒸汽存在下与O反应形成 α -Zr(O),出现相的转变,氧化0.5 h后已经完成,这合理地解释了高温蒸汽氧化后合金横截面上主要观察到ZrO₂层和 α -Zr(O)层的现象。由图7d可知,在1200 °C蒸汽中氧化0.5 h后,5种合金氧化膜厚度基本一致,在104.5~115.4 μ m之间,占整个横截面比例在28%~34%; α -Zr(O)层厚度占整个横截面的比例相差不大,在65%~72%范围内,这说明Sn对锆合金高温下的抗蒸汽氧化作用减弱。

3.3 锆合金样品横截面中的O含量

O在锆合金 α -Zr和 β -Zr基体中的扩散能力与锆合金

的相变行为和抗高温蒸汽氧化性能密切相关。选择0.5Sn和1.5Sn合金在1000 °C蒸汽中氧化后样品横截面不同区域的O含量进行分析,以探究Sn对O扩散行为的影响。分析位置标识图及测试结果分别如图8和表3所示。由图8和表3可以看出,2种合金样品的氧化物层的Zr:O比约为1:2,为ZrO₂层;0.5Sn合金在1000 °C蒸汽中氧化后 α -Zr(O)层的O含量分别为18.3at%、9.9at%和6.8at%,1.5Sn合金氧化后 α -Zr(O)层中的O含量分别为21.3at%、16.3at%和9.2at%,1.5Sn合金中 α -Zr(O)区域不同位置处的O含量均高于0.5Sn合金;0.5Sn合金在1000 °C蒸汽中氧化后的原 β -Zr层的O含量为3.9at%,而

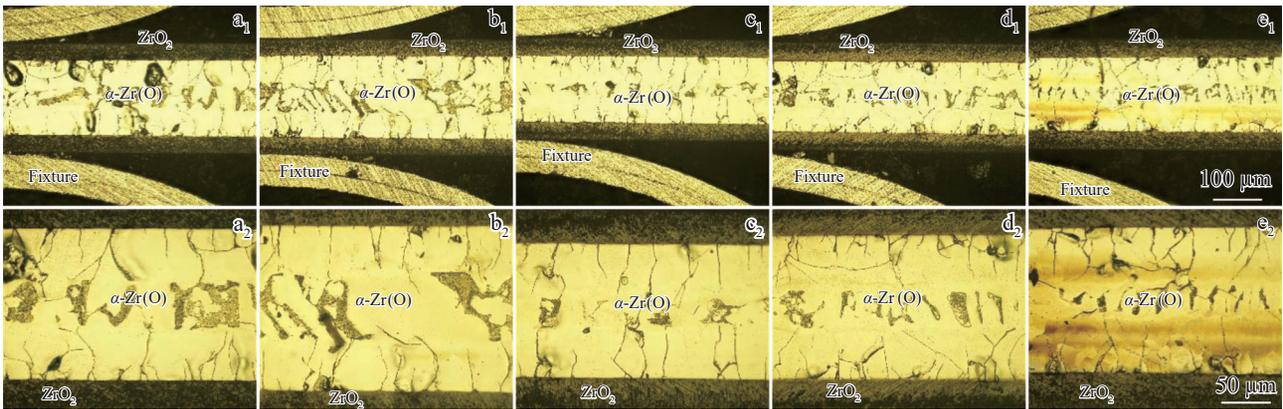


图6 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在1200 °C蒸汽中恒温0.5 h后横截面的OM形貌

Fig.6 OM cross-sectional morphologies of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam at 1200 °C for 0.5 h: (a₁, a₂) 0.5Sn, (b₁, b₂) 0.75Sn, (c₁, c₂) 1.0Sn, (d₁, d₂) 1.2Sn, and (e₁, e₂) 1.5Sn

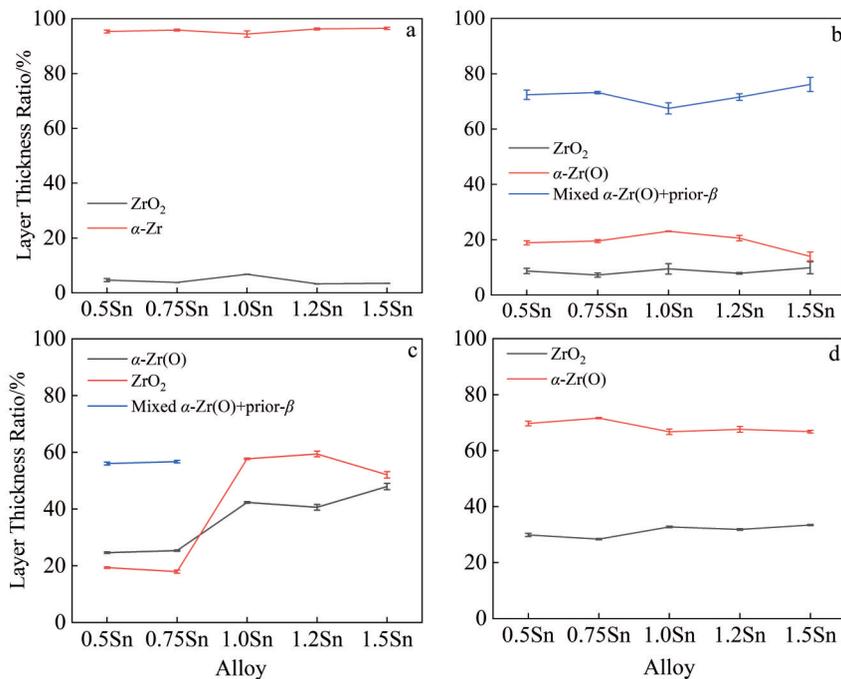


图7 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在800~1200 °C下横截面结构层厚度比例统计

Fig.7 Layer thickness ratios of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloys oxidized in steam under condition of 800 °C/3 h (a), 1000 °C/1 h (b), 1100 °C/1 h (c), and 1200 °C/0.5 h (d)

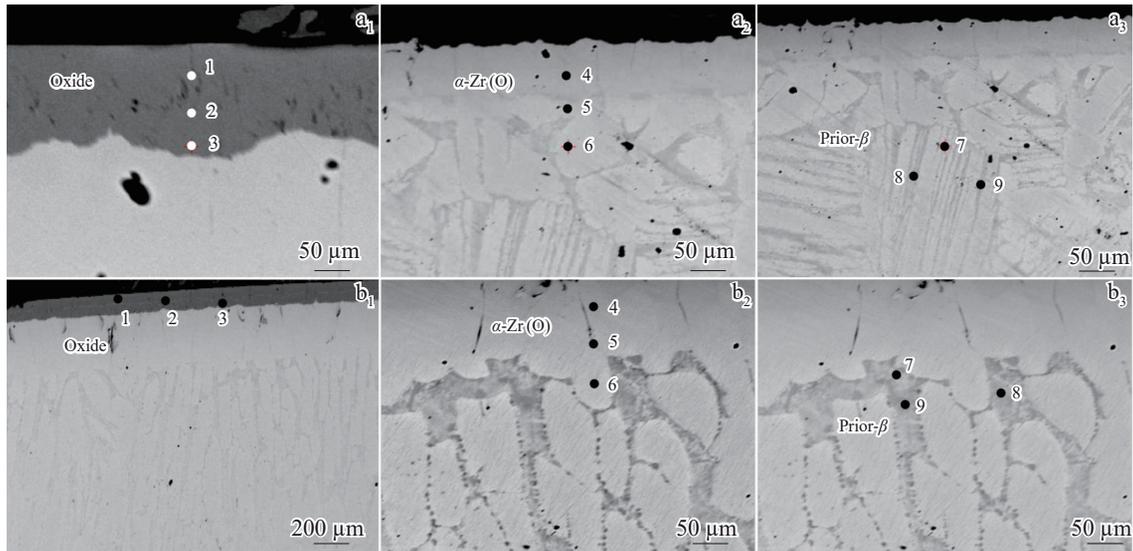


图8 1000 °C氧化后样品横截面O含量点分析标识图

Fig.8 O content point analysis diagrams of cross-section of different samples after oxidation at 1000 °C: (a₁-a₃) 0.5Sn and (b₁-b₃) 1.5Sn

表3 图8中0.5Sn和1.5Sn合金在1000 °C蒸汽中氧化后样品横截面不同区域的O含量分析

Table 3 O contents analysis results of marked regions of the 0.5Sn and 1.5Sn alloys oxidized in steam at 1000 °C for 1 h in Fig.8

Location	O content/at%	
	0.5Sn	1.5Sn
Oxide-1	62.9	63.4
Oxide-2	62.7	63.3
Oxide-3	62.6	62.9
Average	62.7	63.2
α -Zr(O)-4	18.3	21.3
α -Zr(O)-5	9.9	16.3
α -Zr(O)-6	6.8	9.2
Average	11.7	15.6
Prior- β -7	8.0	0.3
Prior- β -8	2.3	0.0
Prior- β -9	1.4	0.0
Average	3.9	0.1

1.5Sn合金中几乎没有检测到O。可见,0.5Sn合金原 β -Zr层中的O含量高于1.5Sn合金中的O含量,说明Sn会抑制O从 α -Zr \rightarrow β -Zr中的扩散。

4 分析与讨论

Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr合金在800~1200 °C蒸汽中氧化后样品的横截面显微组织不同,与本课题组王金鑫等^[16]对Zr-1Nb-xFe (x=0, 0.05, 0.2, 0.4)合金在800~1200 °C高温蒸汽氧化行为研究中得到的结果类似,其原因在文中有详细分析,这里简述如下:Zr-xSn-0.35Fe-

0.15Cr合金在800 °C蒸汽恒温3 h下由外到内主要由2层组织构成,分别为ZrO₂和 α -Zr层(图3),这与合金在800 °C时处于 α 相区有关。合金在1000 °C蒸汽恒温1 h下从外到内主要由ZrO₂层、 α -Zr(O)层和原 β -Zr+ α -Zr(O)混合层3层组织构成, α -Zr(O)晶粒主要以块状和“指状侵入”2种形式存在(图4),其中块状 α -Zr(O)晶粒是由氧化膜/金属(O/M)界面吸O稳定 α -Zr形成的,而“指状侵入” α -Zr(O)的形成一方面是与氧化初始阶段 β -Zr晶界或相界面不断吸O发生相变有关;另一方面O穿透基面的能垒比棱柱面高,它从基面逃逸的能垒也比从棱柱面逃逸的能垒低,与O在Zr中棱柱面比基面的氧化得更快^[24-25]有关。在1100 °C蒸汽恒温1 h下5种合金样品从外到内主要由ZrO₂和 α -Zr(O)层2层组织构成(图5),这是由于Sn是 α 相稳定元素,随着Sn含量升高,生成 α 相比比例增大,并且O在基体不断扩散生成 α -Zr(O)相。合金在1200 °C蒸汽恒温0.5 h下由外到内主要由2层组织构成,分别为ZrO₂和 α -Zr(O)层(图6),根据Zr-O相图,一般在1000 °C及以上时, β -Zr相是稳定相, β 相在蒸汽存在下与O反应形成 α -Zr(O),出现相的转变。

锆合金的氧化动力学是实际应用的物理化学性质,对预测锆合金高温氧化行为很有必要^[26-27]。5种合金经历800~1000 °C恒温后观察到了大致上是2次由直线 \rightarrow 抛物线-直线 \rightarrow 抛物线规律的氧化转折;在1100 °C恒温1 h后观察到1次由抛物线-直线 \rightarrow 直线规律的氧化转折,在1200 °C恒温0.5 h后观察到1次由直线 \rightarrow 抛物线-直线规律的氧化转折(表2)。一般在氧化膜形成过程中^[28],受锆合金P-B比为1.56(体积比)和t-ZrO₂ \rightarrow m-ZrO₂转变的影响,体积发生膨胀,使原本致密锆合金氧化膜出现应力松弛,从而有利于裂纹的产生,导致在高温蒸汽氧化中Zr-xSn-

0.35Fe-0.15Cr 合金被观察到多次氧化动力学转折。

锆合金在高温蒸汽中的氧化不仅是外表面 ZrO_2 氧化膜,还包括 α -Zr(O)层和 β -Zr 中 O 的固溶与扩散。从增重曲线上看,随 Sn 含量增加,合金的氧化增重发生变化。本文的研究结果表明:5 种合金低于 1000 °C 氧化时,0.5Sn 合金的抗高温蒸汽氧化性能最差;而高于 1000 °C 氧化时,0.5Sn 合金的抗高温蒸汽氧化性能最好。选择 1000 °C 氧化后样品进行厚度测量,其结果列于表 4 中。由表 4 可知,5 种合金氧化后的厚度从大到小依次为 0.5Sn 合金 > 1.0Sn 合金 > 1.5Sn 合金 > 1.2Sn 合金 > 0.75Sn 合金,说明 Sn 对 Zr 的氧化行为产生的影响比较复杂;而 0.5Sn 合金 ZrO_2 膜厚度最大,此时氧化增重主要来自于 Zr 氧化为 ZrO_2 的那部分质量。这可能是导致 0.5Sn 合金在 1000 °C 以下蒸汽中氧化时表现出最差抗高温蒸汽氧化性能的原因。然而,随着温度的升高, α -Zr 基体不断吸 O 转变为 α -Zr(O)以及 Sn 含量对 O 从 α -Zr $\rightarrow\beta$ -Zr 中的扩散速率影响也会影响整体动力学曲线的氧化增重。

由文献[29-30]可知,Sn 离子(0.07 nm)与 Zr 离子(0.08 nm)半径相差不大,根据 Wagner 理论,Sn 离子在锆合金中以置换阳离子的形式存在,为保持电中性,阴离子空位数目增多,一般认为 O 沿着阴离子空位进行扩散,因此 O 更容易在锆合金中固溶存在。O 是 α 相稳定元素, α -Zr 具有 hcp 晶体结构, β -Zr 具有 bcc 晶体结构^[18],O 占据 α -Zr 的八面体间隙,在 α -Zr 中的固溶度更大,相比于 α -Zr,O 更容易在 β -Zr 中扩散^[31]。Sn 是 α 相稳定元素,在 α 相与 β 相中形成置换固溶体,随着温度的提升,锆合金中会存在更多的 α -Zr 相结构,同时 Sn 在 α -Zr 中的固溶度随着温度的升高而增大,导致 O 的扩散速率变慢。随着温度的提升和 Sn 含量的增大,Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金氧化膜下更容易形成 α -Zr(O)相(图 5),这可能是 0.5Sn 合金在 1000 °C 以上蒸汽中氧化时反而氧化增重最小的原因。赵晨曦^[32]通过第一性原理研究 Sn 对锆合金中 O 扩散行为的影响发现,Sn 有抑制 O 在锆合金中扩散的作用。1000 °C 蒸汽中氧化后 Zr 基体中的 O 含量测试结果(表 3)表明,1.5Sn 合金中 α -Zr(O)相中的 O 含量高于 0.5Sn 合金,而原 β -Zr 相中的 O 含量却低于 0.5Sn 合金,进一步说明 Sn 含量增加抑

表 4 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 1000 °C 蒸汽中恒温 1 h 后单侧 ZrO_2 层厚度

Table 4 Thickness of ZrO_2 layer on one side of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr alloy after oxidized in steam at 1000 °C for 1 h (μm)

Alloy	ZrO_2 layer thickness/ μm
0.5Sn	26.9
0.75Sn	20.1
1.0Sn	26.1
1.2Sn	24.5
1.5Sn	25.7

制了 O 从 α -Zr $\rightarrow\beta$ -Zr 中的扩散。进一步解释了在 1000 °C 以上高温蒸汽中氧化中,0.5Sn 合金抗高温蒸汽氧化性能最佳,随着 Sn 含量升高大体呈下降趋势。

5 结论

1) Sn 含量会影响 Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr 锆合金的抗高温蒸汽氧化性能,且与温度密切相关。在较低温度下低 Sn 合金表现出较差的抗高温蒸汽氧化性能,在较高温度下低 Sn 合金表现出较好的抗高温蒸汽氧化性能。

2) 不同温度氧化时,5 种合金氧化动力学主要遵循抛物线规律、抛物线-直线规律和直线规律,且随成分和温度的变化会发转变。在 800 °C 氧化时,5 种合金的氧化动力学发生 2 次转折;在 1100 和 1200 °C 氧化时,5 种合金氧化动力学发生 1 次氧化转折;而在 1000 °C 氧化时,1.0Sn 合金发生 1 次氧化转折,其余 4 种合金氧化动力学发生 2 次氧化转折。这与锆合金的 α -Zr $\leftrightarrow\beta$ -Zr 和 m - ZrO_2 \leftrightarrow t - ZrO_2 相转变行为作用机制有关。

3) 5 种合金在 800 °C 氧化后,样品横截面均由 ZrO_2 和 α -Zr 层组成;在 1000 °C 氧化后,样品横截面均由 ZrO_2 、 α -Zr(O)和原 β -Zr+ α -Zr(O)混合层组成;在 1100 °C 氧化后,0.5Sn 和 0.75Sn 合金样品横截面由 ZrO_2 、 α -Zr(O)和原 β -Zr+ α -Zr(O)混合层组成,1.0Sn~1.5Sn 合金样品横截面由 ZrO_2 和 α -Zr(O)层双层结构组成;在 1200 °C 氧化后,样品横截面均由 ZrO_2 和 α -Zr(O)层组成。

4) 1.5Sn 合金中 α -Zr(O)相中的 O 含量高于 0.5Sn 合金,而原 β -Zr 相的 O 含量却低于 0.5Sn 合金,说明 Sn 含量增加抑制了 O 从 α -Zr $\rightarrow\beta$ -Zr 中的扩散。

参考文献 References

- [1] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 192
- [2] Sun Rongrong(孙蓉蓉). *Study on the Corrosion Behaviors of Fe22Cr5Al3Mo-xM Alloys in High Temperature Steam* (Fe22Cr5Al3Mo-xM 合金在高温蒸汽中的腐蚀行为研究)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2022
- [3] Nagase F. *Comprehensive Nuclear Materials*[J], 2012, 2: 595
- [4] Ye Qizhen(叶奇臻). *Low Carbon World*(低碳世界)[J], 2012(1): 16
- [5] Wang Xufeng(王旭峰), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Jun(周军) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(2): 71
- [6] Zhou Bangxin, Yao Meiyi, Li Zhongkui et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(7): 606
- [7] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. *Zirconium in the Nuclear Industry-11th International Symposium*[C]. Garmisch-Partenkirchen: ASTM International, 1996: 850
- [8] 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
- [9] Yueh H, Kesterson R, Comstock R et al. *Zirconium in the Nuclear Industry-14th International Symposium*[C]. Stockholm: ASTM International, 2005: 330

- [10] Hu Xukun(胡旭坤). *Effect of Processing Technology on Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Alloy Strip*(加工工艺对锆合金带材微观组织和力学性能的影响)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019
- [11] Liu Yanzhang(刘彦章), Qiu Jun(邱军), Liu Xin(刘欣). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2010, 31(2): 85
- [12] Zhang Jianan(张佳楠), Yao Meiyi(姚美意), Zha Xuepeng(查学鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1837
- [13] Ma Shuchun(马树春), Sun Yuanzhen(孙源珍). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 1993, 27(4): 376
- [14] Lin Yucheng(林雨晨). *Conventional Corrosion Behavior of Zr-xNb-yM (M=Fe, Cr) Alloys and High-Temperature Steam Oxidation Behavior Under Simulated(LOCA(Zr-xNb-yM(M=Fe, Cr)合金的常规腐蚀行为及模拟LOCA下的高温蒸汽氧化行为研究)*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2020
- [15] Zhang Feng(张风), Hu Lijuan(胡丽娟), Lin Yucheng(林雨晨) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(6): 1666
- [16] Wang Jinxin(王金鑫), Yao Meiyi(姚美意), Lin Yucheng(林雨晨) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2024, 60(5): 670
- [17] Park K P, Baek J H, Jeong Y H. *Korean Journal of Metal and Materials*[J], 2004, 42(12): 1014
- [18] Yao Meiyi(姚美意), Luan Baifeng(栾佰峰). *Nuclear Reactor Materials*(核反应堆材料中册)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2021: 508
- [19] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metals*(金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 36
- [20] Sawarn K T, Banerjee S, Samanta A et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [21] Wang Dong, Zhang Yapei, Wu Shihao et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 561(1): 153564
- [22] ASM International. *ASM Metals Handbook: Welding and Brazing*[M]. Cleveland: Materials Park, 1971: 327
- [23] Baek J H, Park K B, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(3): 443
- [24] Chiang T W, Chernatynskiy A, Noordhoek M J et al. *Computational Materials Science*[J], 2015, 98: 112
- [25] Noordhoek M J, Liang Tao, Chiang Tsu-Wu et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 452(1-3): 285
- [26] Hou X M, Chou K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(5): 2395
- [27] Yan Y, Garrison B E, Smith T S et al. *MRS Advances*[J], 2017, 2(21-22): 1203
- [28] Godlewski J, Gros J P, Lambertin M et al. *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium*[C]. Kobe: ASTM International, 1991: 416
- [29] Ma Mingxin(马明星), Zhu Dachuan(朱达川), Wang Zhixin(王志新) et al. *Engineering Science and Technology*(工程科学与技术)[J], 2021, 53(6): 204
- [30] He Qiuxiang(何秋湘), Li Jingwei(李京伟), Bai Xiaolong(白泉龙) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2016, 30(18): 20
- [31] Uetsuka H, Furuta T, Kawasaki S. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1982, 19: 158
- [32] Zhao Chengxi(赵晨曦). *Study on the Effect of Sn on the Diffusion Behavior of Oxygen in Zirconium*(Sn对氧在锆中扩散行为影响的研究)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2019

High-Temperature Steam Oxidation Behavior of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr Alloys Under Simulated Loss of Coolant Accident Conditions

Ma Qingchao, Yao Meiyi, Wang Jinxin, Hu Lijuan, Xu Shitong, Xie Yaoping, Zhou Bangxin
(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Zirconium alloy cladding will undergo high-temperature steam oxidation in a loss of coolant accident to make it be brittle, thereby leading to rupture due to absorbing oxygen, which will affect the safe operation of nuclear reactors. The high-temperature steam oxidation behavior of Zr-xSn-0.35Fe-0.15Cr ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.2$ and $1.5, \text{wt}\%$) alloys at $800-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ was studied by a synchronous thermal analyzer equipped with a steam generator. The cross-sectional microstructures of the samples after high-temperature steam oxidation were observed by OM, and the O content was tested by EPMA. Results show that the high-temperature steam oxidation resistance and oxidation kinetics of zirconium alloys show a certain regularity with Sn content at different temperatures, which is mainly related to the action mechanism of $\alpha\text{-Zr}\leftrightarrow\beta\text{-Zr}$ and $m\text{-ZrO}_2\leftrightarrow t\text{-ZrO}_2$ phase transformation behavior of zirconium alloys. As the oxidation temperature increases, the oxidized alloy samples present a double-layer structure of ZrO_2 and $\alpha\text{-Zr(O)}$, accompanied by the appearance and disappearance of the mixed layer structure of $\beta\text{-Zr}+\alpha\text{-Zr(O)}$, which is caused by the effect of O on the $\alpha\leftrightarrow\beta$ phase transformation. The increase in Sn content inhibits the diffusion of O from $\alpha\text{-Zr}$ to $\beta\text{-Zr}$. From the perspective that the increase in Sn content affects the $\alpha\text{-Zr}\leftrightarrow\beta\text{-Zr}$ phase transformation and inhibits the diffusion of O from $\alpha\text{-Zr}$ to $\beta\text{-Zr}$, the mechanism of the effect of Sn content on the high-temperature steam oxidation behavior of zirconium alloys at different temperatures was discussed.

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