https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20250407

# Zr-2.5Nb合金不同工艺预生膜的显微组织和摩擦磨损性能

罗钦文[1,2]，张 鹏[1,2]，俞 强[2]，赵冠楠[3]，胡丽娟[1,2]，徐诗彤[1,2]，姚美意[1,2]，周邦新[1,2]

（1. 上海大学 核电关键材料全国重点实验室，上海 200444）

（2. 上海大学 材料科学与工程学院 材料研究所，上海 200072）

（3. 上海核工程研究设计院股份有限公司，上海 200233）

**摘 要**：微动磨损是限制重水堆用压力管寿命的主要原因之一。为提高重水堆用Zr-2.5Nb压力管的服役可靠性，采用3种预氧化处理工艺在Zr-2.5Nb合金表面制备了约1 μm厚的预生氧化膜，并研究了其力学性能与显微组织的关系。3种预氧化处理工艺分别为在400 ℃/10.3 MPa除氧过热蒸汽、300 μg/kg溶解氧过热蒸汽以及400 ℃/2 MPa低压蒸汽中氧化24 h。结果表明，Zr-2.5Nb合金由$\alpha$-Zr和$\beta$-Zr双相组成，$\alpha$-Zr和$\beta$-Zr的形貌均呈长条状，$\beta$-Zr连续分布在$\alpha$-Zr晶界处。不同预氧化条件下生成的膜显微结构存在差异：除氧条件下的预生膜中的微裂纹相对较多，其柱状晶尺寸较为短小并且排列杂乱；溶解氧条件下的预生膜最致密，缺陷最少；低压条件下的预生膜厚度最大，孔隙和裂纹相对更多。与原始合金相比，预生膜使合金纳米硬度提高了50%~180%，硬度与弹性模量之比（$H/E$）提高了56%~81%，磨损率降低了31%~44%，预生膜显著提高了合金表面的硬度和耐磨损性能，使磨损机制由严重的磨粒磨损转变为轻微黏着磨损。其中，溶解氧条件下制得的预生膜最为致密，硬度提升效果最突出，这是因为预生膜的强化作用与其显微形貌密切相关。致密完好的氧化膜不仅硬度更高，且与金属基体结合更牢固，不易在局部受力时剥落或开裂。

**关键词**：Zr-2.5Nb合金；预生膜；力学性能；显微组织

**中图法分类号**：TG174.451；TG146.4$^{+}$14 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2026)11-2835-09

## 1 引 言

重水堆具有中子经济性好、可采用天然铀作为核燃料以及能够不停堆换料等优势，具有良好的应用前景[1–2]。Zr-2.5Nb合金因其优异的尺寸稳定性能、较低的吸氢量、理想的抗蠕变性能以及力学性能，常将其用作重水堆压力管材料[3–4]。在水冷核反应堆运行过程中，燃料组件会受到微动磨损的影响。随着核反应堆长时间的运行，其可能引起锆合金管壁减薄甚至失效，是造成核反应堆中燃料组件失效的主要原因之一[5–6]。这一现象不仅发生在燃料组件之间，压力管作为重水堆堆芯的承压边界，在核反应堆运行过程中燃料组件的流致振动同样会导致其与压力管之间发生摩擦，从而使压力管的壁厚减薄，进而危害反应堆安全运行[7]。因此，增强Zr-2.5Nb合金的耐摩擦磨损性能，对于保障核反应堆的安全高效运行至关重要。

预氧化处理（简称预膜处理）是锆合金表面处理方法之一，具有成本低、不受试样形状限制等优点[8]。预氧化处理获得的理想预生膜结构致密，与基体结合良好，具有较高的硬度和耐磨性[9]。许多学者的研究也充分证明预生膜能有效改善锆合金的耐腐蚀性能和耐磨损性能[10]。Qu等[11]研究了预膜处理对模拟反应堆环境下锆合金包壳-格架组合微动磨损行为的影响，结果表明：与未预膜处理的包壳-格架相比，当包壳预膜后，其体积磨损率降低了77%；当包壳-格架均预膜后，包壳的体积磨损率降低了90%，磨痕也较为光滑。Qu等[12]研究也发现预膜处理后锆合金的耐磨损性能大幅提高，其磨损率比合金基体降低了50~200倍，磨损深度仅为合金基体的1/15。Chen等[13]研究了Zr-2.5Nb合金和不同厚度的预生膜的摩擦磨损性能，结果表明预生膜明显提高了合金的耐磨损性能，预生膜结构的致密性越好，其耐磨损性能越好。

在Zr-2.5Nb合金压力管加工过程中通常需要通过400 ℃/10.3 MPa过热蒸汽进行预生氧化膜处理，一方面是提高Zr-2.5Nb合金压力管的耐腐蚀性能、抗吸氢性能和耐磨损性能等；另一方面是实现对冷加工态Zr-2.5Nb合金压力管的去应力退火。为了对锆合金提供更好的保

**收稿日期**：2025-11-01

**基金项目**：上海市浦江人才计划（23PJ1421300）；国家重点研发计划（2022YFB1902402）

**作者简介**：罗钦文，男，2000年生，硕士生，上海大学材料科学与工程学院 材料研究所，上海 200072，E-mail：2971337531@shu.edu.cn

护作用，重点在于选择合适的预氧化处理工艺，在合金表面制备得到结构致密、性能优良的预生膜。预氧化的本质就是腐蚀，预生膜的结构和性能取决于氧化工艺，可以从各因素（如氧化介质、氧化温度、氧化时间和压力等）影响腐蚀的角度寻求预氧化工艺的优化途径。有研究发现溶解氧（氧化介质）（dissolved oxygen, DO）对锆合金的初期腐蚀有一定的改善作用，DO 条件下腐蚀前期氧化膜的结构也较为致密[14–17]。韦天国等[15]对 Zr-4（Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr）、N18（Zr-1Sn-0.3Nb-0.35Fe-0.1Cr）和 N36（Zr-1Sn-1Nb-0.3Fe）合金在不同 DO 含量（100 和 1000 μg/kg）的 400 ℃过热蒸汽中的耐腐蚀性能展开了研究，结果也表明 3 种合金在腐蚀初期，DO 含量较高的条件下形成的氧化膜反而较薄。这表明在一定浓度的 DO 环境中形成的氧化膜具有更好的保护作用。因此，可以采用在一定浓度溶解氧环境下制备预生膜。另外，其他研究还发现蒸汽压力对锆合金氧化的影响程度又与合金成分和氧化温度密切相关[18–19]。Park 等[20]研究了蒸汽压力（0~10 MPa）对 Zr-4、低锡 Zr-4（1.35wt% Sn）和 ZIRLO（Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe）合金在 700~900 ℃时氧化行为的影响，3 种合金的氧化速率均随着蒸汽压力增加呈指数增加，分析认为压力增大促进了氧化膜中四方二氧化锆（t-$ZrO_2$）向单斜结构的 $ZrO_2$（m-$ZrO_2$）的转变，使得氧化膜中裂纹增多，加快了锆合金的氧化。Vrtilkova 等[21]研究发现 750 ℃时 Zr-4 合金的氧化速率与蒸汽压力呈线性关系，而蒸汽压力对 E110 合金的影响明显小于 Zr-4，但氧化温度在 850 ℃时与 Park 的研究结果相反，蒸汽压力对 Zr-4 合金影响较小。可见，不同蒸汽压力对锆合金的高温氧化行为存在较为复杂的影响，而压力的影响又受到了合金成分和氧化温度的作用。因此，为了探索蒸汽压力对锆合金高温氧化行为的影响，可以在不同蒸汽压力但相同温度的氧化工艺下制备预生膜。综上所述，对于改善压力管的力学性能，预膜处理能够有效增强合金的耐磨损性能，从而提高其在堆内服役安全可靠性。预生膜的性能会受到氧化工艺参数的影响，选择合适的氧化工艺在其表面制备得到结构致密和性能优良的预生膜至关重要。

为了更全面地了解不同氧化工艺对压力管性能的影响，本研究采用高压釜预氧化处理技术，通过 3 种不同氧化工艺在 Zr-2.5Nb 合金表面预氧化原位生成一层均匀、连续、致密且具有保护性的 $ZrO_2$ 膜，通过研究 Zr-2.5Nb 合金及其预生氧化膜的显微组织、努氏硬度、以及耐磨损性能等来探究预生氧化膜对 Zr-2.5Nb 合金力学性能的影响，为进一步优化预氧化处理工艺提供理论依据，为实现 Zr-2.5Nb 合金压力管国产化制造提供技术支撑。

## 2　实　验

选用 CANDU 反应堆用 Zr-2.5Nb 合金管材（经热挤压+冷轧成型）作为试验材料。由于涉及西安西部新锆核材料科技有限公司的保密技术，具体工艺参数未给出。为满足预膜处理和后续表征对样品的要求，对 Zr-2.5Nb 合金管材进行切割、打磨和酸洗等处理，制备得到所需样品，具体的制备流程是通过电火花线切割将 Zr-2.5Nb 合金管材切割成 20 mm×15 mm×2 mm 的长方形片状样品，随后采用 400#、800#、1200#和 2000#的砂纸依次打磨，将打磨平整后的样品在 30%$H_2O$+30%$HNO_3$+30%$H_2SO_4$+10%HF（体积分数）的混合酸中酸洗和自来水冲洗，再将样品在去离子水中煮沸 3 次以去除样品表面上可能残余的氟离子，最后将样品在烘箱中烘干备用。

预生氧化膜通过高压釜水热氧化法制备：分别在 3 种工艺下进行 24 h 预氧化处理：（1）400 ℃/10.3 MPa 去除溶解氧的过热蒸汽（除氧条件，溶解氧< 45 μg/kg）；（2）400 ℃/10.3 MPa 含 300 μg/kg 溶解氧的过热蒸汽（溶解氧条件）；（3）400 ℃/2 MPa 低压除氧水蒸汽（低压条件），后续分别将这 3 种预膜工艺简称为 Deoxygenation、Dissolved Oxygen 和 Low-Pressure，具体如表 1 所示。预氧化完成后随炉冷却至室温，取出试样可见表面形成一层灰黑色氧化膜。

采用 JSM-7500F 型高分辨扫描电子显微镜（HRSEM）观察 Zr-2.5Nb 合金的显微组织，通过二次电子（SE）和电子通道衬度（ECC）模式对其形貌和尺寸进行表征。SEM 试样制备方法是将片状样品切割为 5 mm×5 mm 的尺寸，依次使用 400#、800#、1200#和 2000#的砂纸对样品进行打磨，随后将样品在混合酸（30%$H_2O$+30%$HNO_3$+30%$H_2SO_4$+10%HF，体积分数）中进行酸洗，然后使用丙酮和乙醇清洗，去除样品表面残留的酸液，清洗后样品烘干备用即可。采用 JSM-7500F 型 HRSEM 的 SE 模式观察不同预膜工艺制备的预生膜表面形貌和断口形貌，同时测量预生膜厚度[22]。采用 F200 型冷场发射透射电子显微镜（TEM）进行选区电子衍射（SAED）来确定物相晶体结构。通过电解双喷的方法制备 TEM 试样，具体过程如下：使用 400#~3000#砂纸将试样减薄至 60~70 μm，通过冲孔机将减薄试样冲成 $\Phi$3 mm 的圆片；采用电解双喷减薄仪将圆片减薄制备薄区，电解液为 92%$C_2H_6O$+8%$HClO_4$（体积分数），电解双喷过程中电流控制在 15~20 mA，通过加入液氮将电解液温度控制在约 –40 ℃。采用 Renishaw inVia Qontor 型共焦显微拉曼光谱仪分析预生氧化膜的相组成。通过 NGSLabspe 和

表 1　3 种预氧化工艺参数

**Table 1　Three types of pre-oxidation process parameters**

| Process | Temperature/℃ | Pressure/MPa | Dissolved oxygen/μg·kg$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Deoxygenation | 400 | 10.3 | <45 |
| Dissolved oxygen | 400 | 10.3 | 300±10 |
| Low-pressure | 400 | 2.0 | <45 |

origin 软件对测试得到的物相 Raman 谱峰进行扣除背底和分峰拟合处理，以准确获得 Raman 峰的位置和强度信息。

划痕测试是对薄膜和基体结合强度进行半定量测定的常用方法。通过划痕测试仪评价氧化膜与基体的结合力，以临界载荷表示膜的附着强度[23]。随后在 20 gf 载荷下通过努氏压头进行显微硬度测试，得到表面显微硬度 HK，每个样品取多点平均值，努氏硬度计算公式如式（1）所示[24]：

$$\mathrm{HK} = 0.102\frac{F}{S} = 0.102\frac{F}{cd^2} \approx 1.451\frac{F}{d^2} \quad (1)$$

式中，HK 为努氏硬度，$F$ 为施加载荷（N），$S$ 为压痕投影面积（$mm^2$），$d$ 为压痕长对角线长度（mm），$c$ 为压头常数。

为了确保努氏硬度测试结果的准确性和可靠性，沿样品的内表面中间轴线方向等距离分析 5 个位置，分别为 Point 1、Point 2、Point 3、Point 4、Point 5。再使用 Berkovich 三棱锥压头进行纳米压痕测试，设定最大压入深度为 100 nm，不超过预生膜厚度的 1/10，以避免基体的影响。为了减小误差，每个试样选取多个点进行测试，测试结果取其平均值。根据得到的微区纳米硬度（$H$）和对应弹性模量（$E$），以计算（$H/E$）比值表征膜层抵抗弹性变形能力的提升程度[25]。最后采用布鲁克 UMT-3 摩擦磨损试验机进行往复滑动磨损测试，摩擦副为 $\Phi$6 mm 的 $Si_3N_4$ 陶瓷球，在室温空气中施加 0.5 N 载荷、往复行程 6 mm、频率 2 Hz，持续磨擦 10 min。试验前后用高精度电子天平称量试样质量（取 5 次平均）以计算质量磨损率，计算公式如式（2）所示，并通过 3D 光学轮廓仪测量磨痕深度以估算体积磨损率[26]。

$$w_{\mathrm{m}} = \frac{\Delta w}{FS} \quad (2)$$

式中，$w_{\mathrm{m}}$ 为质量磨损率（$mg\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$），$\Delta w$ 为质量减少量（mg），$F$ 为施加载荷（N），$S$ 为行程长度（m）。

磨痕形貌及元素分布通过 SEM/EDS 观察分析，以判断磨损机制。

## 3　结果与讨论

### 3.1　合金显微组织

图 1 为 Zr-2.5Nb 合金显微组织的 SEM 照片。从图 1 可以看出，Zr-2.5Nb 合金中存在灰白相间的长条状双相组织。结合 TEM 分析（图 2）可知，SEM 像中灰色相为密排六方结构（hcp）$\alpha$-Zr，白色相为体心立方结构（bcc）$\beta$-Zr。$\beta$-Zr 以凸起“山脊”状形貌连续分布于 $\alpha$-Zr 晶界处，约 90% 的 $\alpha$ 相与约 10% 的 $\beta$ 相。Zr-2.5Nb 合金管材经热挤压和冷轧加工后，$\alpha$-Zr 和 $\beta$-Zr 晶粒沿着管材轴向拉长，因此呈长条状形貌。SEM 测试样品经过刻蚀处理，$\alpha$-Zr 和 $\beta$-Zr 两相对刻蚀液的腐蚀速率不同，$\alpha$-Zr 更容易被刻蚀，因此 $\beta$-Zr 凸起形成“山脊状”形貌。

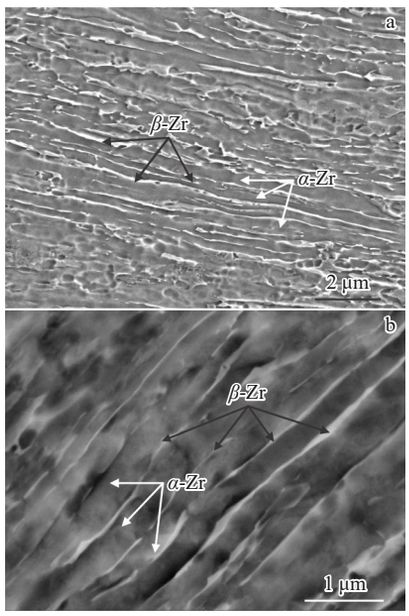



图 1　Zr-2.5Nb 合金显微组织 SEM 照片

Fig.1　SEM images of Zr-2.5Nb alloy obtained in SE (a) and ECC (b) modes

### 3.2　预生氧化膜显微组织

经过 24 h 预氧化处理后，Zr-2.5Nb 合金表面均形成均匀的暗灰色氧化膜（图 3）。不同条件下制备的预生氧化膜外表面在 SEM 下均表现为连续致密的氧化物覆盖，未见明显宏观孔隙或裂纹，仅表面有轻微起伏不平，这与基体 $\alpha/\beta$ 相氧化速率差异及氧化过程中应力作用有关[27]。从氧化膜断口形貌可以看出（图 4），预生氧化膜从外至内可分为两层：靠近表层为 0.2~0.3 μm 厚的等轴晶粒区（表 2），结构相对疏松并含有少量孔隙；靠近基体一侧为柱状晶粒区，厚度 0.6~0.8 μm 且组织致密。除氧预生膜中的微裂纹相对较多，其柱状晶尺寸较为短小并且排列杂乱；溶解氧预生膜整体结构较为致密，孔隙和微裂纹等缺陷较少，柱状晶排列整齐；低压预生膜中柱状晶排列也较为整齐，但在柱状晶中存在少量微裂纹。3 种条件下氧化膜平均厚度分别为：除氧≈1.01 μm、溶解氧≈0.92 μm、低压≈1.03 μm。低压蒸汽由于水分解更剧烈，提供的氧更充足，促使氧化膜生长略快于高压条件；反之高压溶解氧条件初期形成较薄致密膜后阻碍了后续氧的扩散，氧化速率稍有减缓[28]。溶解氧预生膜的厚度最小，在蒸汽中加入 300 μg/kg 的溶解氧，增大了预生膜表面到 O/M 界面的氧浓度梯度，有更多的氧可以与 Zr 发生反应形成致密的 $ZrO_2$ 层，相比与除氧和低压条件能够更快地形成氧化膜，进一步阻碍后续氧的扩散，因此在氧化初期阶段，蒸汽中加入氧能够减小锆合金的氧化速率，这与韦天国、裴文等[15,17]的研究结果一致。因此最终膜厚度排序为低压>除氧>溶解氧。

除氧、溶解氧和低压条件预生膜的 Raman 光谱如图 5

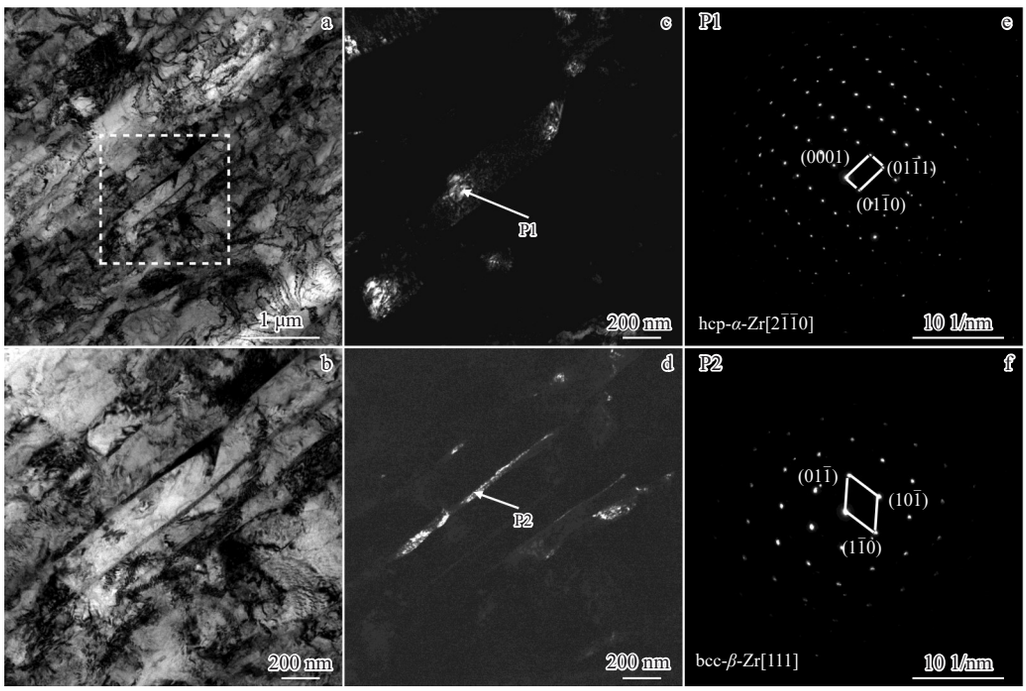



图2 Zr-2.5Nb合金的TEM明场像，图2b中$\alpha$-Zr和$\beta$-Zr的TEM暗场像和对应的SAED花样

Fig.2 TEM bright-field images of Zr-2.5Nb alloy (a–b); TEM dark-field images (c–d) and the corresponding SAED patterns (e–f) of $\alpha$-Zr and $\beta$-Zr phases in Fig.2b

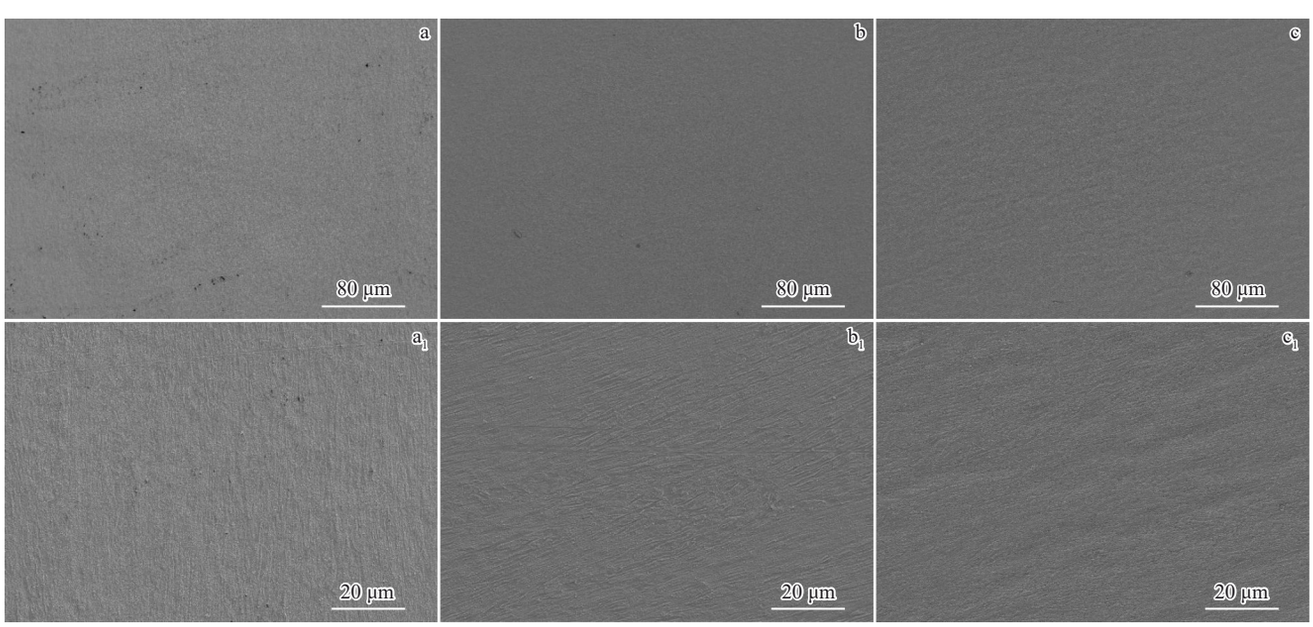



图3 Zr-2.5Nb合金除氧、溶解氧和低压预生膜外表面SEM照片

Fig.3 SEM images of the outer surface of the pre-formed film on Zr-2.5Nb alloys prepared under deoxidation (a, $a_1$), dissolved oxygen (b, $b_1$), and low pressure (c, $c_1$) conditions

所示。根据文献[29]报道，m-$ZrO_2$的Raman峰位在178和192 $cm^{-1}$附近，t-$ZrO_2$的Raman峰位在280 $cm^{-1}$附近。据此可知，不同条件的预生膜中均存在明显的m-$ZrO_2$和t-$ZrO_2$的峰强，且峰位的偏移量较小，将m-$ZrO_2$和t-$ZrO_2$相占比列在表3中。结合图5和表3可知，除氧预生膜中的t-$ZrO_2$相占比最低，约为5.9%，溶解氧预生膜中的t-$ZrO_2$相占比最高，约为13.4%，低压预生膜中t-$ZrO_2$相占比为8.3%。这表明不同条件预生膜中的t-$ZrO_2$占比存在差异，其可能与预生膜显微组织有关。溶解氧条件下的氧化膜最为致密，其中的残余应力未得到释放，这可以稳定氧化膜中t-$ZrO_2$，故溶解氧条件下的氧化膜中t-$ZrO_2$含量最高；反之，除氧条件下的氧化膜最为疏松，其中的残余

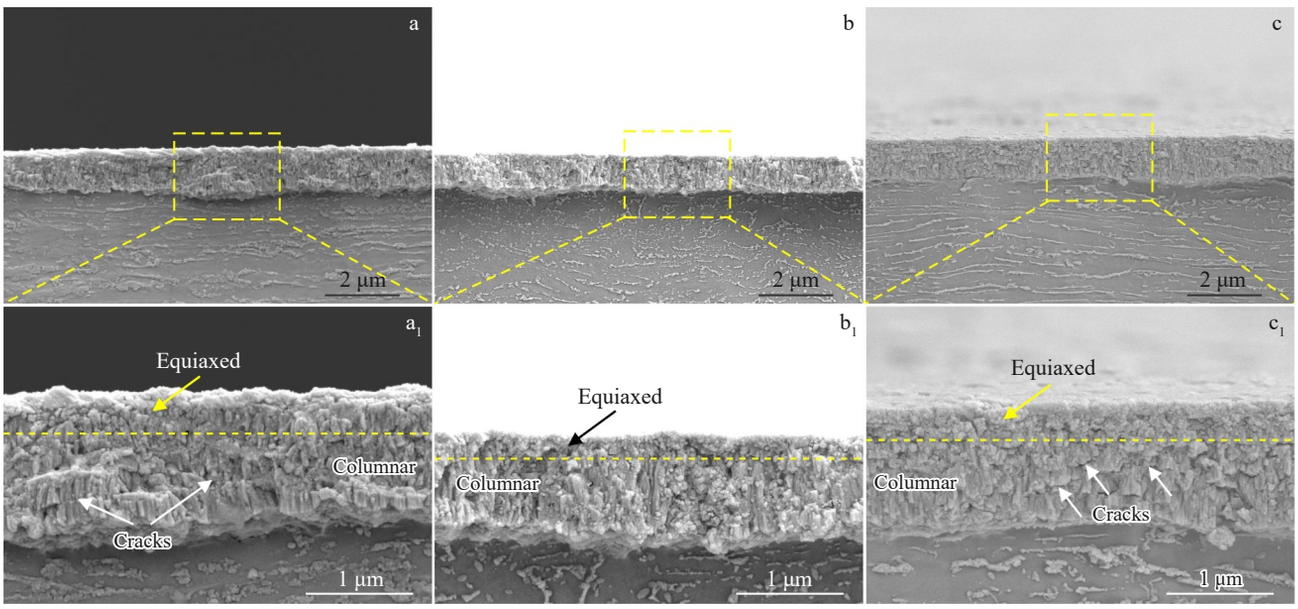



图4 Zr-2.5Nb 合金除氧、溶解氧和低压条件预生膜的断口 SEM 形貌

Fig.4 Fracture SEM morphologies of pre-formed films on Zr-2.5Nb alloys prepared under deoxygenation (a, $a_1$), dissolved oxygen (b, $b_1$), and low-pressure (c, $c_1$) conditions

**表2 Zr-2.5Nb 合金除氧、溶解氧和低压条件预生膜的厚度和等轴晶厚度统计**

**Table 2 Thickness of the pre-formed film and equiaxed crystal zone of Zr-2.5Nb alloys prepared under the deoxygenation, dissolved oxygen and low-pressure conditions**

| Process | Thickness range/μm | Average thickness/μm | Thickness of equiaxed crystal zone/μm |
|---|---|---|---|
| Deoxygenation | 0.89–1.09 | 1.01 | 0.30 |
| Dissolved oxygen | 0.83–0.97 | 0.92 | 0.22 |
| Low-pressure | 0.96–1.10 | 1.03 | 0.32 |

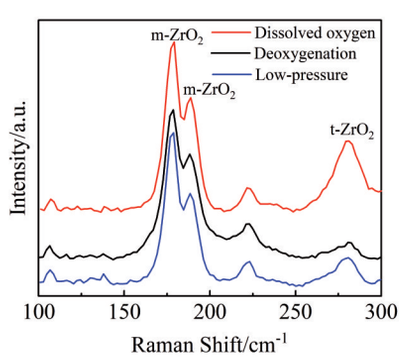



图5 Zr-2.5Nb 合金除氧、溶解氧和低压预生膜的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of pre-formed films on Zr-2.5Nb alloys prepared under deoxygenation, dissolved oxygen, and low-pressure conditions

**表3 除氧、溶解氧和低压条件预生膜中 $m\text{-}ZrO_2$ 和 $t\text{-}ZrO_2$ 相占比**

**Table 3 Phase proportion of $m\text{-}ZrO_2$ and $t\text{-}ZrO_2$ in the pre-formed films prepared under deoxygenation, dissolved oxygen, and low-pressure conditions**

| Process | Phase proportion/vol% | |
|---|---|---|
| | $m\text{-}ZrO_2$ | $t\text{-}ZrO_2$ |
| Deoxygenation | 94.1 | 5.9 |
| Dissolved oxygen | 86.6 | 13.4 |
| Low-pressure | 91.7 | 8.3 |

应力得到释放，稳定氧化膜中 $t\text{-}ZrO_2$ 的作用减弱，故除氧条件下的氧化膜中 $t\text{-}ZrO_2$ 占比最低[30]。

### 3.3 耐摩擦磨损性能

图6为不同条件预生膜微米划痕测试过程中摩擦力和声发射信号的变化以及预生膜的划痕形貌。从图6a可以看出，在划痕测试的初期阶段，施加载荷较小时划痕宽度较窄，当施加的载荷逐渐增大时，划痕宽度也随之增加，划痕两侧边缘开始出现细小裂纹；在施加载荷为1.47 N时，除氧预生膜样品的摩擦力发生突变，在此时也产生了声发射信号。结合摩擦力变化、声发射信号和预生膜划痕形貌可知，除氧预生膜在1.47 N时发生了失效，预生膜开始出现剥落，能够观察到下方的Zr-2.5Nb合金基体，因此分析认为除氧预生膜与基体的结合力为1.47 N。同理，从图6b和图6c中可以看出，溶解氧和低压预生膜划痕测试的摩擦力变化、声发射信号的产生和划痕形貌特征相吻合，可以判断出溶解氧预生膜和低压预生膜与

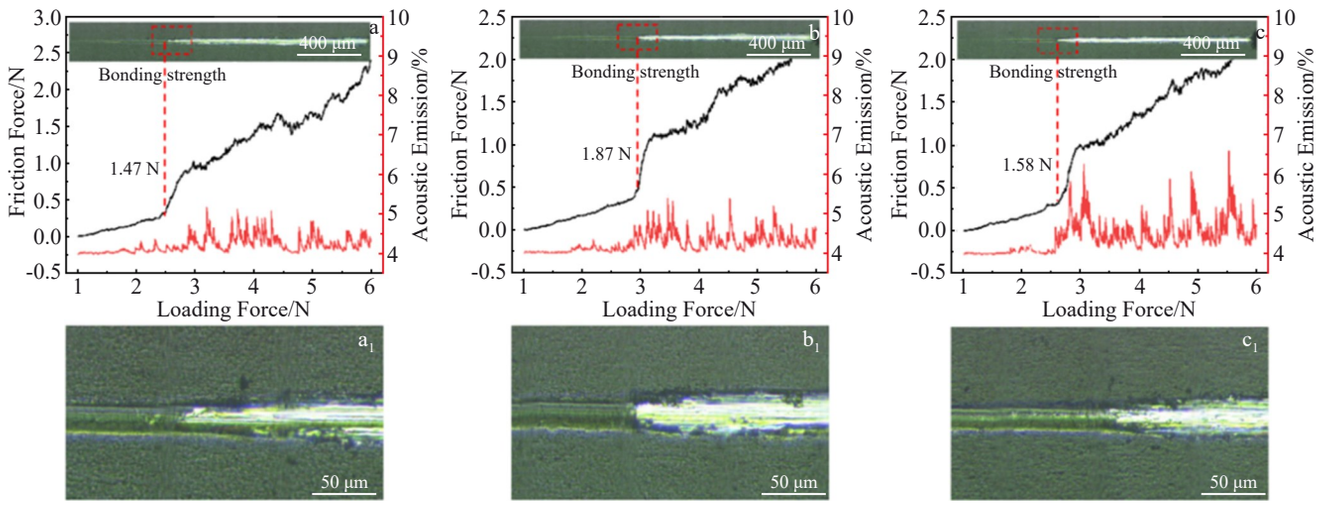



图6 除氧预生膜、溶解氧预生膜和低压预生膜与Zr-2.5Nb合金的结合力及其失效处放大形貌

Fig.6 Bonding strength (a–c) and magnified morphologies of failure sites ($a_1$–$c_1$) between Zr-2.5Nb alloys and pre-formed films prepared under deoxygenation (a, $a_1$), dissolved oxygen (b, $b_1$), and low-pressure (c, $c_1$) conditions

基体的结合力分别为1.87和1.58 N。因此3种条件的预生膜与Zr-2.5Nb合金基体的结合力从大到小依次为：溶解氧条件＞低压条件＞除氧条件，其中溶解氧预生膜与基体之间的结合强度最佳。Zr-2.5Nb合金及其预生膜的努氏硬度值如表4所示。由表4可知，Zr-2.5Nb合金的努氏硬度$HK_{0.02}$值为184.1，在其表面采用不同条件制备预生膜后，表面显微硬度有不同程度的增加。除氧、溶解氧和低压预生膜试样的努氏硬度相比基体分别提高了约60%、70%和80%。图7为Zr-2.5Nb合金及其预生膜的纳米压痕载荷-位移曲线以及硬度和弹性模量值。从图7a可知，在相同压入深度下，预膜后样品的最大载荷（$P_{max}$代表材料抵抗外力变形的能力）远大于Zr-2.5Nb合金，这表明预生膜的强度明显高于合金基体。从图7b和表5可知，Zr-2.5Nb合金的纳米硬度为3.57 GPa，在合金表面预膜后，样品的纳米硬度显著增大，除氧、溶解氧和低压预生膜的纳米硬度分别为5.51、10.04和6.30 GPa，相比基体提高了50%~180%，弹性模量变化相对较小，使得硬度/模量比$H/E$均有明显上升（提高了56%~81%）。

图8为Zr-2.5Nb合金及其预生膜在摩擦磨损测试后磨痕的表面轮廓及深度曲线。从图8可知，Zr-2.5Nb合

**表4 Zr-2.5Nb合金及其预生膜不同测试点的努氏硬度（$HK_{0.02}$）及其平均值**

**Table 4 Knoop hardness ($HK_{0.02}$) of Zr-2.5Nb alloy and different pre-formed films at different test points and their average values**

| Sample | Point 1 | Point 2 | Point 3 | Point 4 | Point 5 | Average value |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr-2.5Nb alloy | 180.3 | 180.3 | 182.2 | 188.0 | 184.1 | 182.9±3.2 |
| Deoxygenation film | 294.1 | 296.4 | 293.6 | 294.3 | 295.7 | 294.8±1.2 |
| Dissolved oxygen film | 302.5 | 298.5 | 302.5 | 306.5 | 306.6 | 303.3±3.4 |
| Low-pressure film | 342.6 | 337.8 | 347.6 | 333.0 | 337.8 | 339.8±5.5 |

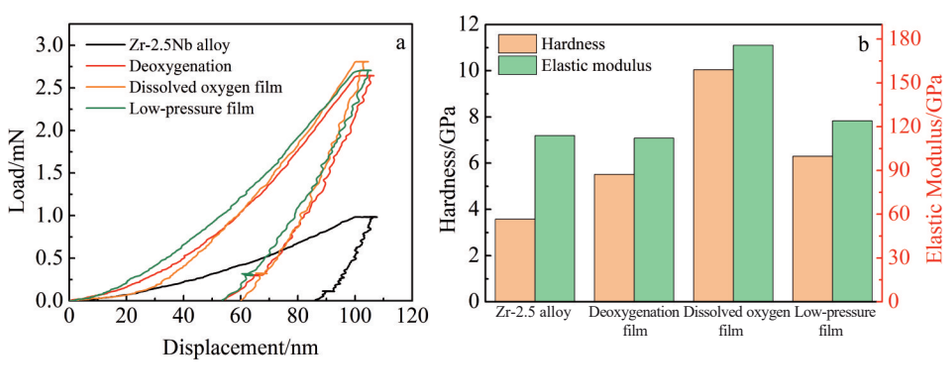



图7 Zr-2.5Nb合金及其预生膜的纳米压痕载荷-位移曲线以及硬度和弹性模量值

Fig.7 Nanoindentation load-displacement curves (a) and hardness and elastic modulus values (b) of Zr-2.5Nb alloy and its pre-formed film

表5 Zr-2.5Nb 合金及其预生膜的硬度(*H*)、弹性模量(*E*)以及硬度与弹性模量比值(*H*/*E*)

**Table 5 Hardness (*H*), elastic modulus (*E*), and hardness-to-elastic modulus ratio (*H*/*E*) of Zr-2.5Nb alloy and its pre-formed film**

| Mechanical property | Zr-2.5Nb alloy | Deoxygenation film | Dissolved oxygen film | Low-pressure film |
|---|---|---|---|---|
| *H*/GPa | 3.57 | 5.51 | 10.04 | 6.30 |
| *E*/GPa | 113.80 | 112.16 | 175.86 | 123.98 |
| *H*/*E* | 0.0314 | 0.0491 | 0.0571 | 0.0508 |

金磨损较为严重，磨痕的宽度约为500 μm，深度约为4 μm，而预生膜的耐磨损性能良好，可以看出预生膜表面的磨损较轻，磨痕也并不连续。预生膜具有一定的粗糙度，表面形成了较多的硬质微凸体，而摩擦磨损测试仅将部分微凸体磨去，因此预生膜的磨痕较浅，难以根据磨痕的深度和宽度对不同条件预生膜的耐磨损性能进行比较。为了对Zr-2.5Nb合金及其预生膜的耐磨损性能进行评价，采用质量磨损率进行对比分析。Zr-2.5Nb合金及其预生膜的质量磨损量和质量磨损率如表6所示。相比于未预

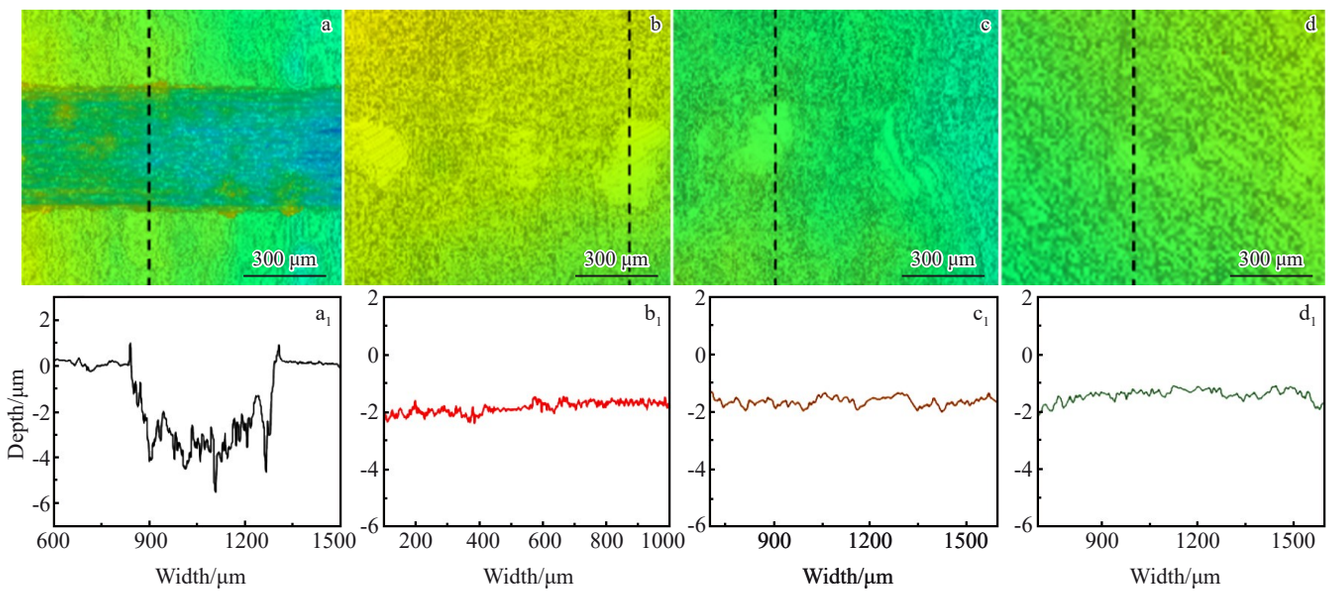



图8 Zr-2.5Nb合金、除氧预生膜、溶解氧预生膜和低压预生膜摩擦磨损测试磨痕的表面轮廓和深度

Fig.8 Surface contours (a–d) and depths ($a_1$–$d_1$) of friction-wear-test marks on Zr-2.5Nb alloy (a, $a_1$), deoxygenation film (b, $b_1$), dissolved oxygen film (c, $c_1$), and low-pressure film (d, $d_1$)

氧化合金样品，除氧、溶解氧和低压预生膜样品的磨损率分别降低了约31%、44%和39%。

从以上结果来看，由于$ZrO_2$陶瓷相本身的高硬度特性，预生氧化膜的存在使Zr-2.5Nb合金表面硬度和耐磨损性能大幅提升。划痕测试的结果表明，溶解氧预生膜与Zr-2.5Nb合金基体的结合力最大(图6)，这是因为溶解氧预生膜中孔隙和微裂纹等缺陷最少，结构最为致密，硬度较高，抵抗变形的能力增强。可见，预生氧化膜的强化作用与其自身显微形貌密切相关，致密完好的氧化膜不仅硬度更高，且与金属基体结合更牢固，不易在局部受力时剥落或开裂。从努氏硬度和纳米硬度的测试结果(表4和表5)可知，在Zr-2.5Nb合金表面预膜后，样品的硬度大幅提高，这是因为氧化形成的$ZrO_2$属于陶瓷相，其硬度较高；对比不同条件预生膜的硬度值，发现也有一定的差别，这与预生膜的显微结构密切相关，除氧预生膜中微裂纹的数量相对较多以及尺寸相对较大，结构中缺陷较多(图4)，因此相比于溶解氧和低压预生膜，其努氏硬度和纳米硬度均最小。然而，溶解氧预生膜的努氏硬度要小于低压预生膜，分析后发现预生膜相对较薄，溶解氧预生膜的厚度(0.92 μm)总体上小于除氧(1.01 μm)和低压(1.03 μm)预生膜，根据实验测试结果和计算公式(1)可知，溶解氧预生膜的努氏硬度测试的压入深度约为1 μm，由此推断溶解氧预生膜已被压穿，因此，测量结果在宏观的努氏硬度测试下会受到合金基体硬度的影响，不能准确反映预生膜本身的硬度，故采用纳米压痕测试得到的氧化膜显微硬度进行分析。磨损实验结果进一步证明预生氧化膜能够有效改善Zr-2.5Nb合金的耐磨性能(图8)。在室温往复滑动条件下，裸态合金试样磨痕宽而深，表面可见明显犁沟和磨粒堆积，主要磨损机制为磨粒磨损；而经过预氧化处理后，试样磨损显著减轻，磨痕浅且光滑，磨损机制会转变为轻微黏着磨损[31]。通过称重法计算的质量磨损率(表6)表明预生膜能够明显改善合金的耐磨损性能。其中溶解氧条件的预生膜抗磨效果最佳，磨损率最低，这归因于该膜具有最高的*H*/*E*比和最致密均匀的微观组织，可在摩擦过程中承担更大的应力而不致破裂。Archard定律[32]指出，材料的耐磨损性能与

表6 Zr-2.5Nb合金及其预生膜摩擦磨损实验后质量磨损量和质量磨损率

**Table 6 Mass wear amount and mass wear rate of Zr-2.5Nb alloy and its pre-formed films after friction-wear testing**

| Sample | Mass wear amount/mg | Mass wear rate/ $\times10^{-3}$ mg·(N·m)$^{-1}$ |
|---|---|---|
| Zr-2.5Nb alloy | 0.037 | 5.13 |
| Deoxygenation film | 0.026 | 3.55 |
| Dissolved oxygen film | 0.021 | 2.88 |
| Low-pressure film | 0.023 | 3.15 |

其硬度成正比，不同条件制备的预生膜中溶解氧预生膜的耐磨性最好，这与Archard定律一致。由此可以看出，提高氧化膜的硬度以及降低氧化膜内部的孔隙和裂纹，对于进一步提升其抗摩擦磨损性能十分关键。

## 4 结 论

1）Zr-2.5Nb合金由约90% $\alpha$-Zr和10% $\beta$-Zr双相组成，沿着管材轴向拉长呈长条状，$\beta$-Zr连续分布在$\alpha$-Zr晶界处。

2）不同条件制备的预生膜厚度从大到小依次为：低压条件＞除氧条件＞溶解氧条件；不同条件预生膜总体致密程度从大到小依次为：溶解氧条件＞低压条件＞除氧条件；不同条件预生膜中的t-$ZrO_2$含量从高到低依次为：溶解氧条件＞低压条件＞除氧条件。

3）不同条件制备的预生膜与Zr-2.5Nb合金的结合性能良好，显微硬度均显著增大，其中溶解氧条件预生膜与合金基体的结合力和表面硬度最大。与合金基体相比，纳米硬度提高了50%~180%，$H/E$提高了56%~81%，其中溶解氧预生膜的$H/E$值最大。

（4）预膜后的合金磨损机制从磨粒磨损转变为轻微黏着磨损。与Zr-2.5Nb合金相比，除氧、溶解氧和低压预生膜的质量磨损率分别降低了31%、44%和39%；不同条件制备的预生膜中，溶解氧预生膜表现出最佳的耐磨损性能，这与其致密的结构和高的硬度以及$H/E$值有关。

**参考文献　　References**


[1] Han Y X, Zhong X P. *Nuclear Power Reactor Designs: From History to Advances*[M]. Amsterdam: Academic Press, 2024: 351

[2] Zhang Zhenhua(张振华), Chen Mingjun(陈明军). *China Nuclear Power*(中国核电)[J], 2010, 3(2): 124

[3] Nouduru S K, Kumat M K, Kain V *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 170: 197

[4] Shukla S, Singh R N, Kashyap Y S *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 580: 154414

[5] Blau P J. *Wear*[J], 2014, 313(1–2): 89

[6] Jiang Haixia(江海霞), Duan Zewen(段泽文), Ma Pengxiang(马鹏翔) *et al*. *Journal of Tribology*(摩擦学学报)[J], 2021, 41(3): 423

[7] Shao Changlei(邵长磊), Zhao Guannan(赵冠楠), Yu Guangting(郁光廷) *et al*. *Shanghai Metal*(上海金属)[J], 2022, 44(1): 1

[8] Zeng Qifeng(曾奇锋), Chen Fuliang(陈芙梁), Chen Lei(陈 磊) *et al*. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2020, 41(9): 27

[9] Wang Haoran(王浩然), Qiu Changjun(邱长军). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2016(9): 46

[10] Lee C M, Han Y S, Mok Y K *et al*. *Corrosion Science*[J], 2019, 158: 108

[11] Qu J, Sladjan L, Lu R Y *et al*. *Wear*[J], 2018, 412–413: 30

[12] Qu J, Cooley K M, Shaw A H *et al*. *Wear*[J], 2016, 356-357: 17

[13] Chen Y, Nie X, Northwood D O. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(6): 1774

[14] Kumar K M, Aggarwal S, Beniwal D *et al*. *Materials and Corrosion*[J], 2013, 65(3): 244

[15] Wei Tianguo(韦天国), Lin Jiankang(林建康), Long Chongsheng(龙冲生) *et al*. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(2): 209

[16] Kumar M K, Aggarwal S, Kain V *et al*. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2010, 240(5): 985

[17] Pei Wen(裴 文), Xu Shitong(徐诗彤), Huang Jiansong(黄建松) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2250

[18] Dali Y, Tupin M, Bossis P *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 426(1–3): 148

[19] Pawel R E, Cathcart J V, Campbell J J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 82(1): 129

[20] Park K, Yang S, Ho K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 420(1–3): 3

[21] Vrtilkova V, Valach M, Molin M. *Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior*[C]. Vienna: IAEA, 1993: 227

[22] Yao M Y, Zhou B X, Li Q *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 374(1–2): 197

[23] Huang Hu(黄 虎), Zhao Hongwei(赵宏伟). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2016, 52(2): 6

[24] Ji Jing(吉 静), Xu Lingyun(徐凌云), Wu Yiwen(吴益文) *et al*. *Journal of Inspection and Quarantine*(检验检疫学刊)[J], 2012, 22(4): 14

[25] Wang Zhaoxin(王赵鑫), Zhao Hongwei(赵宏伟). *Acta Aeronautic et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2021, 42(10): 524815

[26] Li Z Y, Guo X W, Zheng M Y *et al*. *Wear*[J] , 2023, 532−533: 205078

[27] Zhang Xunliang(章勋亮), Zhang Conghui(张聪惠), Zhu Wenguang(朱文光) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(9): 2571

[28] Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Reactor Materials*(核反应材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2022

[29] Liao J J, Xu F, Peng Q *et al*. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 528: 151846

[30] Liu J, Li K, Sayers J *et al*. *Acta Materialia*[J], 2020, 200: 581
[31] Mo Jinwei(莫锦伟), Zhang Tingyu(张廷瑜), Wu Shanqiang(吴善强) *et al. Heat Treatment Technology and Equipment*(热处理技术与装备)[J], 2024, 45(5): 44
[32] Hou Wenying(侯文英). *Friction, Wear and Lubrication*(摩擦磨损与润滑)[M]. Beijing: China Machine Press, 2012

# Microstructure and Friction and Wear Properties of Pre-formed Films on Zr-2.5Nb Alloy Prepared by Different Processes

Luo Qinwen[1,2], Zhang Peng[1,2], Yu Qiang[2], Zhao Guannan[3], Hu Lijuan[1,2], Xu Shitong[1,2], Yao Meiyi[1,2], Zhou Bangxin[1,2]
(1. State key Laboratory of Materials for Advanced Nuclear Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, China)
(2. Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)
(3. Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute Co., Ltd, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** Micro-motion wear is one of the primary factors limiting the service life of pressure tubes used in heavy-water reactors. To enhance the operational reliability of Zr-2.5Nb pressure tubes for heavy-water reactors. A pre-formed film with thickness of approximately 1 μm on the surface of Zr-2.5Nb alloy by three pre-oxidation treatment processes was prepared, and the relationship between its mechanical properties and microstructure was investigated. The three pre-oxidation treatment processes were conducted at 400 °C for 24 h: (1) in deoxidized superheated steam at 10.3 MPa; (2) in superheated steam with dissolved oxygen of 300 μg/kg; (3) in low-pressure steam at 2 MPa. The results indicate that the Zr-2.5Nb alloy consists of $\alpha$-Zr and $\beta$-Zr phases, with both $\alpha$-Zr and $\beta$-Zr phases exhibiting elongated morphologies. And $\beta$-Zr phase continuously distributes at the $\alpha$-Zr grain boundaries. Microstructures of the films formed under different pre-oxidation conditions exhibit differences. Among them, the pre-formed film prepared under deoxidized conditions contains relatively more microcracks, with shorter and more randomly arranged columnar grains; the pre-formed film prepared under dissolved oxygen conditions is the densest with the fewest defects, while the pre-formed film prepared under low-pressure conditions has the greatest thickness with relatively more pores and cracks. Compared with the original alloy, the pre-formed film increases the nano-hardness of the alloy by 50%–180%, improves the hardness-to-modulus ratio ($H/E$) by approximately 56%–81%, and reduces the wear rate by 31%–44%. The pre-formed film significantly enhances the surface hardness and wear resistance of the alloy, transforming the wear mechanism from severe abrasive wear to mild adhesive wear. Among three pre-formed films, the pre-formed film prepared under dissolved oxygen conditions is the densest and exhibits the most pronounced hardness enhancement. This is because the strengthening effect of the pre-formed film is closely related to its microstructure. A dense and intact oxide film not only has higher hardness, but also adheres more firmly to the metal substrate, making it less prone to peeling or cracking under localized stress.

**Key words:** Zr-2.5Nb alloy; pre-formed film; mechanical property; microstructure

---

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn