

Zr-Sn-Nb 合金 1000~1250 °C 蒸汽氧化行为

张 锋¹, 张程煜¹, 赵琬倩², 张 瑶¹, 陈 乐², 李 玫¹, 宋鹏程²

(1. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

(2. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料国家重点实验室, 四川 成都 610041)

摘 要: 核反应堆包壳管在失水事故中会因剧烈的高温蒸汽氧化而破裂, 从而引起核燃料泄露的严重后果。为此, 本工作研究了核包壳 Zr-Sn-Nb 合金 1000~1250 °C 蒸汽氧化行为。采用增重法计算了蒸汽氧化试样单位面积的质量变化, 通过扫描电子显微镜观察了蒸汽氧化试样截面形貌并测量了氧稳定 α 相层(α -Zr(O))和氧化锆层(ZrO₂)厚度, 得到 Zr-Sn-Nb 合金氧化增重和 α -Zr(O)、ZrO₂ 层生长动力学曲线。结果表明: 1000 °C 蒸汽氧化时, α -Zr(O)层生长动力学曲线始终服从抛物线规律; 氧化 1500 s 后, 合金氧化增重和 ZrO₂ 层生长动力学曲线由抛物线转变为直线规律, ZrO₂ 层内产生大量裂纹。1100~1250 °C 蒸汽氧化时, 合金氧化增重和 α -Zr(O)、ZrO₂ 层生长动力学曲线均服从抛物线规律, ZrO₂ 层结构始终保持完整。Zr-Sn-Nb 合金的抗氧化性能优于 Zr-4 合金, 其 ZrO₂ 层和 α -Zr(O)层生长速度慢于 Zr-4 合金。

关键词: Zr-Sn-Nb 合金; 蒸汽氧化; α -Zr(O); ZrO₂

中图分类号: TG146.4⁺14; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3677-07

锆合金具有低的中子吸收截面, 良好的力学性能以及优异的耐腐蚀性能, 被广泛用作核反应堆燃料元件包壳材料。当反应堆发生失水事故(loss of coolant accident, LOCA)时, 堆芯因失去冷却水而使包壳管温度迅速上升, 锆合金包壳将与高温蒸汽发生剧烈的氧化反应^[1]。有关研究表明, 氧化温度大于锆合金 α/β 相变终了温度时, 锆合金包壳管会生成前 β -Zr 相(prior- β)、氧稳定 α 相层(α -Zr(O))层和氧化锆(ZrO₂)^[2]。作为脆性相, ZrO₂ 和 α -Zr(O)层厚度占包壳管原始厚度比例越大, 包壳管的脆性越大, 在包壳管内压力作用下, 包壳管极易发生破损。因此, 研究锆合金的高温蒸汽氧化行为对于核反应堆的安全服役具有重要的意义。

自 20 世纪 60 年代, 研究学者开始研究 Zr-2、Zr-4 等锆合金的高温蒸汽氧化动力学。其中, Baker^[3]和 Cathcart 等^[4]获得了锆合金的蒸汽氧化反应表达式, 认为锆合金高温蒸汽氧化反应服从抛物线规律。Leistikow 等^[5]研究了 Zr-4 合金的 600~1600 °C 蒸汽氧化行为, 研究表明: 800 和 1000 °C 氧化时发生的锆合金 α/β 相变和 ZrO₂ 的单斜/四方相变, 使得 Zr-4 合金氧化增重动力学曲线由立方或抛物线规律转变为直线规律。

近年来, 多个国家相继开发出新一代锆-铌系(M5 合金、Zr-2.5Nb)和锆-锡-铌系(Zirlo 合金、E625 合金、NDA 合金、HANA 合金)锆合金^[6]。与传统的锆-锡系合金(Zr-2

及 Zr-4 合金)相比^[7-10], 锆-铌系和锆-锡-铌系合金具有更好的耐腐蚀性能、抗辐照生长能力、抗吸氢性能、良好的焊接性能及更高的力学性能^[11-16], 有望成为新一代核动力高性能燃料元件包壳材料。已有研究表明: Zr-Sn-Nb 合金的高温蒸汽氧化动力学规律与 Zr-2 及 Zr-4 合金较为吻合^[17-23]。但锆-铌系和锆-锡-铌系合金的激活能明显高于锆-锡系合金, 说明降低 Sn 元素, 增加 Nb 元素可提高锆合金的抗高温蒸汽氧化性能^[24,25]。

为此, 本工作研究了 Zr-Sn-Nb 合金在 1000~1250 °C 温度范围内的蒸汽氧化行为, 通过分析合金氧化增重、 α -Zr(O)与 ZrO₂ 层厚度变化, 揭示其蒸汽氧化规律, 进一步观察蒸汽氧化试样微观形貌, 揭示 Zr-Sn-Nb 合金的蒸汽氧化机理。

1 实 验

选用退火态的 Zr-Sn-Nb 合金板材, 其名义成分见参考文献[21]。蒸汽氧化试样尺寸为 10 mm×10 mm×1.40 mm。将其放入充满蒸汽的管式炉(SK13- Φ 6×30-SHJD, 西安晟航机电设备有限公司)中, 氧化不同时间后空冷至室温。蒸汽由蒸汽发生器(HSG10-A/M, 苏州华翔世达环保科技有限公司)产生, 蒸汽温度和流量分别为 180 °C 和 5 g/min, 蒸汽压力为 1×10^5 Pa。氧化温度为 1000, 1100, 1150, 1200, 1250 °C。每组 3 个试样。图 1 为蒸

收稿日期: 2020-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(51572224, 11704360); 火工品安全性可靠性技术重点实验室基金项目(WDYX19614260201)

作者简介: 张 锋, 男, 1994 年生, 硕士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, E-mail: 2491495758@qq.com

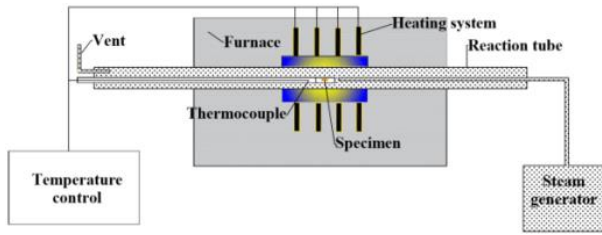


图 1 蒸汽氧化实验设备示意图

Fig.1 Schematic of the apparatus for the steam oxidation experiment

汽氧化实验设备示意图。

使用精度为 0.10 mg 的电子分析天平(FA3204B, 上海精科天美科学仪器有限公司)测量试样蒸汽氧化前后质量,使用式(1)计算试样单位面积氧化增重 ΔW :

$$\Delta W = (W_t - W_0) / A \quad (1)$$

式中, W_0 为试样初始质量(mg), W_t 是氧化时间为 t 时的试样质量(mg), A 为试样表面积(cm^2)。

把蒸汽氧化试样镶成金相试样,经打磨、抛光和蚀刻,使用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS SUPRA55, 德国 ZEISS 公司)观察其截面形貌。使用 Image Pro Plus 软件分析 SEM 图,测得 α -Zr(O)与 ZrO_2 层厚度。

2 实验结果

2.1 蒸汽氧化增重

图 2 为 Zr-Sn-Nb 合金蒸汽氧化增重动力学曲线。可以看出, Zr-Sn-Nb 合金 1000~1250 $^{\circ}\text{C}$ 的 ΔW 随蒸汽氧化时间延长而增加。1000 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化 1500 s 后,蒸汽氧化增重动力学曲线由抛物线规律转为直线规律。而 1100, 1150, 1200, 1250 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸汽氧化增重动力学曲线均服从抛物线规律。

2.2 蒸汽氧化层生长

图 3 给出了 Zr-Sn-Nb 合金 1100 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化不同

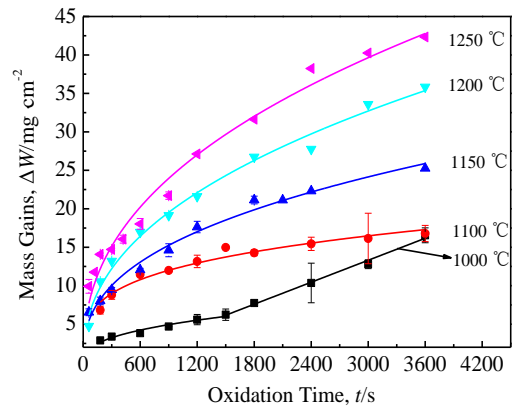


图 2 Zr-Sn-Nb 合金 1000~1250 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化 ΔW 随时间变化曲线
Fig.2 ΔW of Zr-Sn-Nb alloy as a function of oxidation time during 1000~1250 $^{\circ}\text{C}$ steam oxidation

时间的截面组织及 α -Zr 和 Prior- β 中的氧含量。观察可知, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化试样的截面组织由 ZrO_2 、 α -Zr(O)、Prior- β 组成。蒸汽氧化 300 s, ZrO_2 、 α -Zr(O) 层厚度较小, α -Zr(O)/Prior- β 界面平整, Prior- β 层为板条状的马氏体,如图 3a。蒸汽氧化 1800 s, ZrO_2 、 α -Zr(O) 层明显增厚, α -Zr(O) 生长界面粗糙, β -Zr 相内生成针状的侵入 α -Zr 相, β -Zr 相在冷却过程中转变为 Prior- β 相。侵入 α -Zr 相中的氧含量为 4.02%~7.25%, 明显高于 Prior- β 相中的氧含量 1.16%~1.85%,如图 3b, 3c。其它蒸汽氧化条件下,其截面组织变化呈类似规律。

测量不同蒸汽氧化试样的 ZrO_2 和 α -Zr(O) 层厚度,得到图 4 所示的 Zr-Sn-Nb 合金不同温度下的氧化层厚度随时间变化曲线。由图 4a 可知, ZrO_2 层厚度变化与氧化增重变化趋势一致。1000 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化大于 1500 s 时, ZrO_2 层厚度快速增加, ZrO_2 层生长由抛物线规律转为直线规律。而 1100, 1150, 1200, 1250 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化的 ZrO_2 层生长动力学曲线均服从抛物线规律。说明

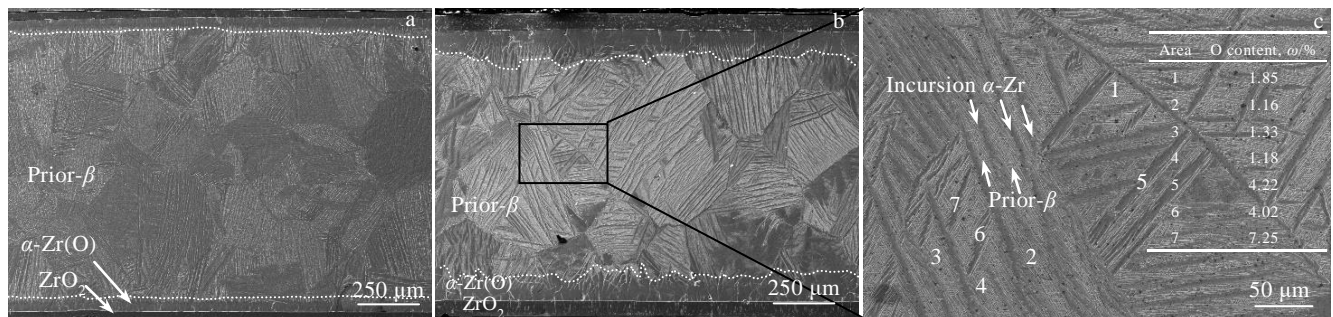


图 3 Zr-Sn-Nb 合金 1100 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化不同时间后的截面组织

Fig.3 Microstructures of cross sections of oxide layers of Zr-Sn-Nb alloy exposed to steam at 1100 $^{\circ}\text{C}$ for different time: (a) 300 s and (b, c) 1800 s

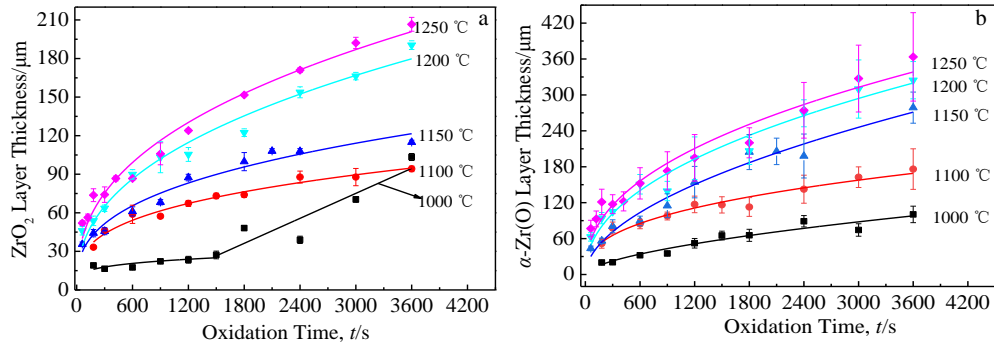


图 4 Zr-Sn-Nb 合金在不同温度下氧化层厚度随时间变化曲线

Fig.4 Oxide layer thickness of Zr-Sn-Nb alloy as a function of oxidation time during 1000~1250 °C steam oxidation: (a) ZrO₂ and (b) α-Zr(O)

Zr-Sn-Nb 合金的高温蒸汽氧化性能受 ZrO₂ 层的影响较大。

由图 4b 可知, 1000~1250 °C 温度下的 α-Zr(O) 层生长动力学曲线始终服从抛物线规律。由于 α-Zr(O) 的生长界面平整度受氧化温度和时间的影响显著, 因此较高氧化温度和较长氧化时间试样的 α-Zr(O) 厚度分散性较大。

2.3 ZrO₂ 层结构变化

为探究 ZrO₂ 层对 Zr-Sn-Nb 合金高温蒸汽氧化性能的影响机理, 观察了不同蒸汽氧化条件下 ZrO₂ 层的结构变化。图 5 为 Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽氧化不同时间氧化层的截面形貌。可以看出, Zr-Sn-Nb 合

金在 1000 °C 蒸汽氧化时间少于 1500 s 时, ZrO₂ 层的结构完整, 未出现裂纹, 如图 5a, 5b 所示。当蒸汽氧化 1800 s 以上时, ZrO₂ 层内出现横向裂纹, 随氧化时间的延长, 裂纹数量和宽度不断增加, 如图 5c, 5d。

图 6 为 Zr-Sn-Nb 合金在 1100~1250 °C 蒸汽氧化 3600 s 氧化层的截面形貌。与 1000 °C 蒸汽氧化层相比, 1100, 1150, 1200, 1250 °C 蒸汽氧化 3600 s 的 ZrO₂ 层结构依然完整, 未观察到明显裂纹。

2.4 氧化动力学参数

通过计算 Zr-Sn-Nb 合金高温蒸汽氧化增重、ZrO₂ 层和 α-Zr(O) 层生长动力学参数, 并与 Zr-4 合金进行比较, 可进一步分析合金元素对 Zr-Sn-Nb 合金高温蒸

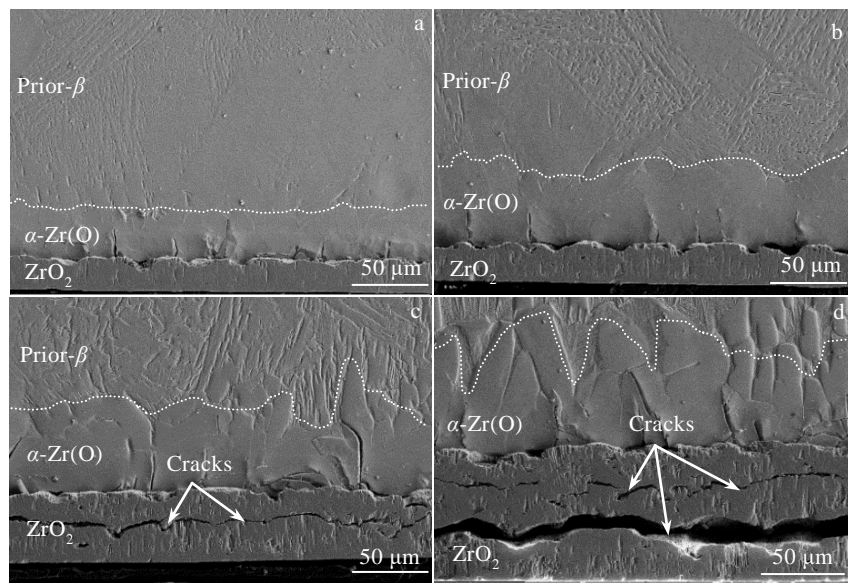


图 5 Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽氧化不同时间氧化层的截面形貌

Fig.5 Morphologies of cross sections of oxide layers of Zr-Sn-Nb alloy exposed to steam at 1000 °C for different time: (a) 900 s, (b) 1500 s, (c) 1800 s, and (d) 3600 s

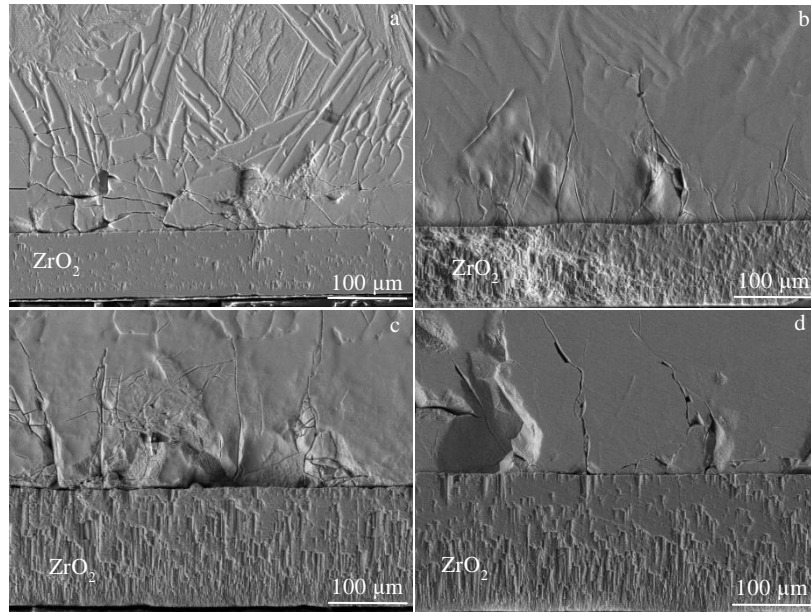


图 6 Zr-Sn-Nb 合金在 1100~1250 °C 蒸汽氧化 3600 s 氧化层的截面形貌

Fig.6 Morphologies of cross sections of oxide layers of Zr-Sn-Nb alloy exposed to steam at 1100 °C (a), 1150 °C (b), 1200 °C (c), and 1250 °C (d) for 3600 s

汽氧化性能的影响机理。

Zr-Sn-Nb 合金 α/β 相变终了温度为 930 °C^[26], 蒸汽氧化温度大于 α/β 相变终了温度时, 锆合金单位面积质量变化 $\Delta W(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 、 ZrO_2 层厚度 $\zeta_{\text{ZrO}_2}(\mu\text{m})$ 和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层厚度 $\zeta_{\alpha\text{-Zr(O)}}(\mu\text{m})$ 与氧化时间之间满足式(2)~(4)所示的关系^[2]:

$$\Delta W = k_p t^{0.5} \quad (2)$$

$$\zeta_{\text{ZrO}_2} = \delta_{\text{ZrO}_2} t^{0.5} \quad (3)$$

$$\zeta_{\alpha\text{-Zr(O)}} = \delta_{\alpha\text{-Zr(O)}} t^{0.5} \quad (4)$$

式中: k_p 为氧化速率常数 [$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$], δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 为生长速率常数 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$), t 为氧化时间(s)。

k_p 越大, 氧化反应越容易进行, 合金的抗氧化性能越差。 δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 越大, ZrO_2 层和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层生长越快。

表 1 为按式(2)~(4)拟合得到的不同蒸汽氧化温度下 Zr-Sn-Nb 合金的 k_p 、 δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 。可见, k_p 随蒸汽氧化温度升高而增大, 说明蒸汽氧化温度对 Zr-Sn-Nb 合金的抗氧化性能影响显著。另外, δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 随蒸汽氧化温度的增加也不断增大。说明蒸汽氧化温度越高, Zr-Sn-Nb 合金的 δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 越大, ZrO_2 层和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层生长越快。

蒸汽氧化温度对 k_p 、 δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 的影响可用式(5)~(7)所示的 Arrhenius 方程来描述^[2]:

$$k_p = A_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\delta_{\text{ZrO}_2} = A_2 \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}} = A_3 \exp\left(-\frac{Q_3}{RT}\right) \quad (7)$$

式中: Q_1 为氧化增重激活能(kJ/mol), Q_2 和 Q_3 为 ZrO_2 层和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层生长激活能(kJ/mol), R 为气体常数, T 为热力学温度, A_1 [$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$]、 A_2 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$) 和 A_3 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$) 为指前因子, 是一个由反应的本性决定而与氧化温度无关的常数。

根据表 1 中不同氧化温度下的 k_p 、 δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 以及式(5)~(7), 拟合得到 Zr-Sn-Nb 合金在 1000~1250 °C 蒸汽条件下, k_p 、 δ_{ZrO_2} 和 $\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}}$ 与氧化温度 T 之间的关系分别服从式(8)~(10):

$$k_p = 1294 \exp\left(-\frac{11315}{T}\right) \left[\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{0.5})\right] \quad (8)$$

$$\delta_{\text{ZrO}_2} = 4737 \exp\left(-\frac{10879}{T}\right) (\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}) \quad (9)$$

$$\delta_{\alpha\text{-Zr(O)}} = 5053 \exp\left(-\frac{11760}{T}\right) (\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}) \quad (10)$$

进而可知, Zr-Sn-Nb 合金在 1000~1250 °C 蒸汽氧化激活能 Q_1 为 94.07 kJ/mol, ZrO_2 层和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层生长激活能 Q_2 和 Q_3 分别为 90.44 和 97.77 kJ/mol。

表 2 列出了 Zr-Sn-Nb 合金和 Zr-4 合金的氧化增重激活能、 ZrO_2 层和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层生长激活能。可知, Zr-Sn-Nb 合金的 Q_1 、 Q_2 和 Q_3 高于 Zr-4 合金, Q_1 、 Q_2

表 1 不同氧化温度下的氧化速率常数和氧化层增厚速率常数

Table 1 k_p , δ_{ZrO_2} , $\delta_{\alpha-Zr(O)}$ and R^2 values from the linear fit of x vs $t^{0.5}$ plot at different oxide temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$k_p/[\text{mg}/(\text{cm}^2 \text{s}^{0.5})]$	R^2	$\delta_{ZrO_2}/\mu\text{m s}^{-0.5}$	R^2	$\delta_{\alpha-Zr(O)}/\mu\text{m s}^{-0.5}$	R^2
1000	0.163 91	0.99	0.749	0.95	1.552	0.98
1100	0.334 24	0.97	1.775	0.98	3.026	0.99
1150	0.467 37	0.99	2.252	0.98	4.259	0.99
1200	0.614 66	0.99	3.161	0.99	5.454	0.99
1250	0.752 52	0.97	3.593	0.99	5.897	0.99

表 2 Zr-Sn-Nb 合金与 Zr-4 合金的氧化增重激活能和氧化层生长激活能

Table 2 Activation energy values of Zr-Sn-Nb alloy and Zr-4 alloy

Alloy	Temperature/ $^\circ\text{C}$	$Q_1/\text{kJ mol}^{-1}$	$Q_2/\text{kJ mol}^{-1}$	$Q_3/\text{kJ mol}^{-1}$	Reference
Zr-Sn-Nb	1000~1250	94.07	90.44	97.77	This work
	1050~1580	69.92	56.50	82.43	[2]
Zr-4	1000~1760	95.1	-	-	[3]
	1000~1760	83.6	-	-	[4]
	600~1600	87.14	84.03	91.13	[5]

和 Q_3 越高, 反应能垒越高, 高温蒸汽氧化越难进行, ZrO_2 层和 $\alpha-Zr(O)$ 层生长越慢。因此, Zr-Sn-Nb 合金的抗高温蒸汽氧化性能优于 Zr-4 合金, Zr-Sn-Nb 合金 ZrO_2 层和 $\alpha-Zr(O)$ 层生长速度慢于 Zr-4 合金。

3 分析与讨论

ZrO_2 层的结构完整性以及合金元素对 Zr-Sn-Nb 合金的高温蒸汽氧化性能具有显著影响。

图 7 为锆-氧相图^[27], 可以看出, ZrO_2 的晶体结构在 1000 °C 时由 m- ZrO_2 转变为 t- ZrO_2 。m- ZrO_2 的密度为 5.31 g/cm³, 而 t- ZrO_2 的密度为 5.72 g/cm³。相变时伴随约 8% 的体积变化^[28], 这种体积变化必然引起 ZrO_2 层内应力的变化, 使得 ZrO_2 层中产生裂纹。Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽氧化 1500 s 后, ZrO_2 层内出现大量裂纹, 结构完整性被破坏, ZrO_2 层失去保护性, 因此氧化动力学曲线由抛物线迅速转变为近似直线规律。

氧化温度大于 1000 °C 时, 锆合金 ZrO_2 层的主要成分是 t- ZrO_2 , 由粗大的柱状晶组成, 随着氧化的进行, ZrO_2 层中的柱状晶不断长大, ZrO_2 层/金属界面均匀地生长, 同时高温下生成的 t- ZrO_2 塑性较好, 通过塑性形变释放应力较容易^[29], 因此 ZrO_2 层能够保持完整, 对氧的扩散起到阻滞作用, 氧化动力学曲线能够保持抛物线规律, 而不出现转折。

Zr-4 合金的名义成分 (质量分数) 为: 1.2%~1.7% Sn、0.18%~0.24% Fe、0.07%~0.13% Cr、

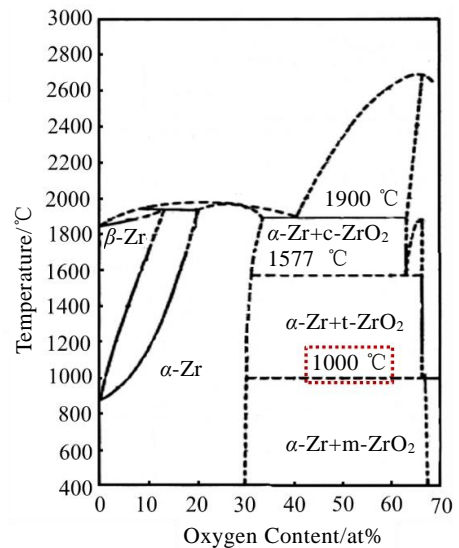


图 7 锆-氧相图

Fig.7 Zirconium-oxygen phase diagram^[27]

0.08%~0.16% O。与 Zr-4 合金相比, Zr-Sn-Nb 合金的含 Sn 量减少 0.5%, 并且含有 0.2%~0.4% 的 Nb 元素。Sn 能抵消氮对锆合金抗氧化性能的危害作用, 但过量的 Sn 含量会降低合金的抗氧化性能^[30]。 ZrO_2 为阳离子过剩型 (N 型) 氧化物^[31], 由 Hauffe 原子价规律可知, Nb^{5+} 离子进入 ZrO_2 氧化层后, 将减少氧化层内的氧离子空位, 抑制氧离子扩散, 降低氧化速率。因此, Zr-Sn-Nb 合金的抗氧化性能优于 Zr-4 合金, ZrO_2 氧化层生长速率低于 Zr-4 合金。

4 结 论

1) Zr-Sn-Nb 合金 1000 °C 蒸汽氧化 1500 s, 氧化增重和 ZrO₂ 层生长动力学曲线由抛物线规律转为直线规律; 1150~1250 °C 内则服从抛物线规律。 α -Zr(O) 层生长动力学曲线在 1000~1250 °C 温度下始终服从抛物线规律。

2) 蒸汽氧化试样由 ZrO₂、 α -Zr(O) 和 Prior- β 3 层组成。在 1000 °C 蒸汽氧化过程中, ZrO₂ 层发生 t-ZrO₂/m-ZrO₂ 转变, 使 ZrO₂ 层内部生成大量裂纹。1150~1250 °C 温度下的 ZrO₂ 层始终保持完整。

3) Zr-Sn-Nb 合金的抗氧化性能优于 Zr-4 合金, 其 ZrO₂ 和 α -Zr(O) 层生长速度慢于 Zr-4 合金。

参考文献 References

- [1] Zhou Mingsheng(周明胜), Tian Minbo(田民波), Dai Xingjian(戴兴建). *Nuclear Materials and Applications(核材料与应用)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2017: 105
- [2] Urbanic V F, Heidrick T R. *J Nucl Mater*[J], 1978, 75(2): 251
- [3] Baker L, Just L C. *Studies of Metal-Water Reactions at High Temperatures: III. Experimental and Theoretical Studies of the Zirconium-Water Reaction*, ANL-6548[R]. Argonne National Laboratory, 1962
- [4] Cathcart J V, Mcelroy D L, Pawel R E et al. *Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics: IV. Reaction Rate Studies*, ORNL/NUREG-17[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1977
- [5] Leistikow S, Schanz G. *Mater Corros*[J], 1985, 36(3): 105
- [6] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Ann Rev Mater Res*[J], 2015, 45: 311
- [7] Mardon J P, Charquet D, Senevat J. *Proceedings of International Conference on Light Water Reactor Fuel Performance*[C]. La Grange Park: ANS, 1994: 49
- [8] Mitchell D, Garde A, Davis D. *Proceedings of International Conference on Light Water Reactor Fuel Performance*[C]. La Grange Park: ANS, 2010: 14
- [9] Yoshino A, Ono S, Kido T et al. *Proceedings of International Conference on Light Water Reactor Fuel Performance*[C]. La Grange Park: ANS, 2014: 153
- [10] Pan G, Long C J, Garde A M et al. *Proceedings of International Conference on Light Water Reactor Fuel Performance*[C]. La Grange Park: ANS, 2010: 74
- [11] Li Qiang(李强), Huang Changjun(黄昌军), Liang Xue(梁雪) et al. *Corrosion & Protection(腐蚀与防护)*[J], 2013, 34(8): 4
- [12] Zhang Xin(张欣), Yao Meiyi(姚美意), Li Shilu(李士炉) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 16
- [13] Sun Chao(孙超), Tan Jun(谭军), Ying Shihao(应诗浩) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2010, 46(7): 39
- [14] Lian Shanshan(连姗姗), Tan Jun(谭军), Feng Keqin(冯可芹) et al. *Journal of Mechanical Strength(机械强度)*[J], 2010, 32(2): 228
- [15] Bao Chen(包陈), Cai Lixun(蔡力勋), Tan Jun(谭军) et al. *Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*[J], 2010, 43(2): 151
- [16] Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪), Zhou Bangxin(周邦新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(1): 92
- [17] Baek J H, Jeong Y H. *J Nucl Mater*[J], 2007, 361: 30
- [18] Yan Y, Garrison B E, Howell M et al. *J Nucl Mater*[J], 2018, 499: 595
- [19] Nagase F, Chuto T, Fuketa T. *J Nucl Sci Technol*[J], 2009, 46(7): 763
- [20] Suparna B, Tapan K S, Alur V D et al. *J Nucl Mater*[J], 2013, 439: 258
- [21] Qiu Jun(邱军), Zhao Wenjin(赵文金), Thomas G et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 1216
- [22] Liu Yanzhang(刘彦章), Qiu Jun(邱军), Liu Xin(刘欣) et al. *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2010, 31(2): 89
- [23] Yang Zhongbo(杨忠波). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(3): 794
- [24] Grosse M. *Nucl Technol*[J], 2010, 170(1): 272
- [25] Narukawa T, Amaya M. *J Nucl Sci Technol*[J], 2019, 56(7): 650
- [26] Wang Xiaomin(王晓敏). *Nuclear Fuel and Materials Research Progress: 1992~2012(核燃料及材料研究进展: 1992~2012)*[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2012: 56
- [27] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A et al. *J Nucl Mater*[J], 2015, 467: 820
- [28] Lin Zhenhan(林振汉), Lin Gang(林钢), Wu Liang(吴亮) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2003(1): 49
- [29] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion of Metal(金属高温氧化和热腐蚀)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 61
- [30] Chen Heming(陈鹤鸣), Ma Chunlai(马春来). *Nuclear Reactor Material Corrosion and Protection(核反应堆材料腐蚀及其防护)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1984: 188
- [31] Yao Meiyi(姚美意). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2007

Oxidation Behaviors of Zr-Sn-Nb Alloy in 1000~1250 °C Steam

Zhang Feng¹, Zhang Chengyu¹, Zhao Wanqian², Zhang Yao¹, Chen Le², Li Mei¹, Song Pengcheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: During loss of coolant accident, the oxidation can cause burst of the cladding tube in high temperature steam, which leads to the leakage of the nuclear fuel. In the present work, the oxidation behaviors of Zr-Sn-Nb alloy in 1000~1250 °C steam were investigated. The mass gains per area were calculated by the mass gain method. The microscopic morphology, thickness of oxide layer of the alloy were measured by a scanning electron microscope. The oxidation kinetics of the alloy was characterized by mass gain and the thickness increase of α -Zr(O) and ZrO₂ layers. The results show that the parabolic mass gain curves and ZrO₂ layer growth kinetics curves become to be linear in 1000 °C steam for about 1500 s, while α -Zr(O) growth kinetics always follow the parabolic law. Meanwhile, a large number of cracks form in the ZrO₂ layers. The mass gain kinetics curves and α -Zr(O) and ZrO₂ layers growth kinetics curves all follow the parabolic law in 1100~1250 °C steam, and the ZrO₂ layer is almost intact. The oxidation resistance of Zr-Sn-Nb alloy is higher than that of Zr-4 alloy. The growth rates of ZrO₂ layer and α -Zr(O) layer are slower than that of Zr-4 alloy.

Key words: Zr-Sn-Nb alloy; steam oxidation; α -Zr(O); ZrO₂

Corresponding author: Song Pengcheng, Associate Researcher, Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, P. R. China, Tel: 0086-28-85903462, E-mail: 15828622005@163.com