

Zr-Sn-Nb 合金在 1000~1250 °C 蒸汽中氧化后的 微观组织

张 瑶¹, 应雯清¹, 程赞粼¹, 张 锋¹, 王彦峰², 王少鹏², 张程煜¹

(1. 西北工业大学 材料学院 NPU-SAS 联合研究中心, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院 陕西 西安 710016)

摘 要: 锆合金包壳管在核反应堆失水事故时发生高温蒸汽氧化而脆化破裂, 该过程与锆合金的微观组织变化密切相关, 因此, 本研究开展了 Zr-Sn-Nb 包壳管在 1000~1250 °C 蒸汽中的氧化实验, 使用光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等分析蒸汽氧化后的微观组织, 并使用氧氮氢分析仪研究了氢含量的变化规律。结果表明: Zr-Sn-Nb 合金在蒸汽氧化后的截面形貌分为 ZrO₂、 α -Zr(O) 和 Prior- β 层。随蒸汽氧化时间增加, ZrO₂ 和 α -Zr(O) 层厚度增加, 同时 α -Zr(O) 层中的裂纹逐渐增多, Prior- β 层中残留的 β -Zr 逐渐转变为片状 α -Zr, 且 α -Zr 晶粒宽度不断增加。在 1000 °C 蒸汽氧化后, 形成疏松的 ZrO₂ 层, 存在大量横向贯穿裂纹, 1150~1250 °C 蒸汽氧化后, ZrO₂ 层较为致密。蒸汽氧化后, Zr-Sn-Nb 合金基体的吸氢量随蒸汽氧化时间增加而增加, 在 1000 °C 蒸汽氧化后, Zr-Sn-Nb 合金的吸氢量远高于其它温度, α -Zr 基体与氢化物取向关系为 $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}0\bar{2})_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$, $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[011]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$; 1200 °C 时, 二者的取向关系为 $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}20)_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$, $[01\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[111]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ 。

关键词: Zr-Sn-Nb 合金; 蒸汽氧化; 氧化锆; 氢化物

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4173-07

锆合金具有低的热中子吸收截面, 良好的耐腐蚀和力学性能等, 被广泛应用于水冷核反应堆核燃料包壳材料^[1]。当发生失水事故时, 反应堆芯因失去冷却水而使包壳温度迅速上升, 锆合金包壳管与水蒸气剧烈反应发生高温蒸汽氧化, 生成 ZrO₂ 层和氧稳定 α -Zr 层(α -Zr(O))。此外, 锆合金基体中的 α -Zr 在高温转变为 β -Zr, 温度降低时, β -Zr 发生马氏体相变得到板条状 α -Zr, 被称为“前 β -Zr 相”(Prior- β 层)。蒸汽氧化过程中, 锆合金与水蒸气反应还会释放氢原子, 部分以氢分子逸出, 另一部分被合金吸收形成氢化物。这些过程导致锆合金因高温蒸汽氧化而脆化, 造成核泄漏事故^[2,3]。

锆合金脆化与其蒸汽氧化后的显微组织变化密切相关, 尤其是氧化物和氢化物的形成。Billone 总结了 Zr-2、Zr-4、ZIRLO 和 M5 这 4 种锆合金的抗蒸汽氧化性能^[4], 表明锆合金的力学性能与氧溶解度极限和氢含量有关, 氧溶解度和氢含量的增加均导致材料变脆。Stern^[5]和 Nikulin^[6]等人研究了 Zr-4、M5 和 E110 合金在 1200 °C 蒸汽氧化过程中的氧含量、微观结构和力学性能的关系, 说明 Prior- β 层的氧含量越高, 合金脆性越大。蒸汽氧化过程中, 锆合金吸收的氢含量大于其最

大固溶度时会形成氢化锆。Long、Sung、Anton 和 索娜娜等人通过 EBSD 和 TEM 分析了 Zr-4 合金中氢化物^[7-10], 认为析出的 δ -ZrH_{1.66} 氢化物首先在晶界处形核长大, 再逐渐向晶粒内部生长。学者研究了锆合金的吸氢量对其拉伸性能的影响, 表明析出的氢化物促进了裂纹形成和扩展, 从而导致断后延伸率降低^[11-13]。

近年来, 为提高锆合金的抗氧化性能和力学性能, 研发出的 Zr-Sn-Nb 系合金耐腐蚀性能高于 Zr-Sn 系和 Zr-Nb 系合金^[14]。为促进 Zr-Sn-Nb 合金包壳管的应用, 需要对 Zr-Sn-Nb 合金在高温蒸汽中的氧化行为开展研究。为此, 本工作研究 Zr-Sn-Nb 合金包壳管在 1000~1250 °C 蒸汽氧化后的微观组织变化, 重点研究不同蒸汽氧化条件下的氧化物和氢化物的形貌和分布, 探讨 Zr-Sn-Nb 合金在高温蒸汽氧化过程中氧化物和氢化物的形成机理。

1 实 验

实验材料为 Zr-Sn-Nb 合金管材, 其名义成分见参考文献[15], 包壳管外径为 10.00 mm, 壁厚为 0.57 mm, 将该包壳管切成长度为 10.00 mm 的试样, 两端用相同

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51572224); 高等学校学科创新引智计划(BP0820014); 国防基础科研计划(WDYX19614260201)

作者简介: 张 瑶, 女, 1996 年生, 硕士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, E-mail: 947798124@qq.com

材料制成的端塞封闭, 使用电子束焊接将合金管与端塞焊接在一起, 加工成蒸汽氧化试样。将水蒸气通入管式炉中(SK13- Φ 6 \times 30-SHJD, 西安晟航机电设备有限公司)进行单侧蒸汽氧化实验。蒸汽氧化温度为 1000, 1150, 1200, 1250 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 300~5400 s, 冷却方式为空冷。水蒸气由蒸汽发生器(HSG10-A/M, 苏州华翔世达环保科技有限公司)产生, 其温度和流量分别为 180 $^{\circ}\text{C}$ 和 5 g/min, 蒸汽压力为一个大气压。

切取 0.1 g 蒸汽氧化试样, 打磨掉表面氧化层, 使用氧氮氢分析仪(OXH836, 美国力可公司)分析 Zr-Sn-Nb 合金基体(α -Zr(O)层和 Prior- β 层)中的 H 含量。使用场发射扫描电镜(SEM, ZEISS Gemini 500, 德国蔡司公司)观察蒸汽氧化后的显微组织。采用光学显微镜(OM, LWD300LCS, 西安测维光电有限公司)观察合金基体内的 α -Zr 晶粒, 并测量其宽度。使用离子减薄仪(Gatan 691, 美国 Gatan 公司)制成 TEM 试样, 采用场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai F30G2, 荷兰 FEI 公司)进一步分析微观结构。

2 结果与分析

2.1 蒸汽氧化后的微观形貌

图 1 为 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽中氧化不同时间的截面形貌, 可见 Zr-Sn-Nb 合金截面由表及里分为 ZrO_2 、 α -Zr(O)和 Prior- β 层。蒸汽中氧化 300 s 后, 形成的 ZrO_2 层和 α -Zr(O)层的厚度分别是(52.9 \pm 1.3)和(58.3 \pm 14.9) mm, 如图 1a 所示。氧化时间增加到 1800 s 时, 二者厚度分别增加到(62.8 \pm 0.6)和(79.0 \pm 19.1) mm

(图 1b)。当氧化时间增加到 2400 和 3000 s 时, 二者厚度分别为(89.3 \pm 0.3)和(119.6 \pm 9.5) mm、(89.5 \pm 13.2)和(123.0 \pm 6.9) mm, 如图 1c 和 1d 所示。这说明该合金在高温蒸汽中氧化形成的 ZrO_2 层和 α -Zr(O)层厚度首先随蒸汽氧化时间增加而增加, 氧化到一定程度时, 二者厚度不再继续增加。此外, ZrO_2/α -Zr(O)界面处开始形成裂纹, 逐渐向 α -Zr(O)层扩展。随氧化时间增加, α -Zr(O)层中生成的裂纹增多。从图 1d 中看出, 氧化 3000 s 时, α -Zr(O)层中形成了大量的裂纹, 这些裂纹将 α -Zr(O)层分割成碎块, 会在抛光过程中剥落。同时, 这些裂纹还成为氧原子和氢原子的扩散通道, 使 Prior- β 层中的氧和氢含量增加, 从而影响 Prior- β 层的微观形貌。

从图 1 还可看出 Prior- β 层呈“网篮组织”特点, 已有结果表明 Prior- β 层由针状 α -Zr 相和残留在板条 α -Zr 处的 β -Zr 相组成, 其中针状 α -Zr 相分为 α -Zr(O)层侵入的 α -Zr 相(Incursion α -Zr)和由 β -Zr 转变的 α -Zr 相^[6]。随蒸汽氧化时间增加, 针状 α -Zr 相增加, 残留的 β -Zr 相减少, 这是由于从高温冷却至室温时, β -Zr 相会向 α -Zr 相转变。当氧化时间达 3000 s 时, Prior- β 层主要由片状 α -Zr 相组成, 如图 1d 所示。同时, 随氧化时间增加, Prior- β 层内生成的片状 α -Zr 相不断长大, 其宽度增加。图 2 统计了 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽中氧化后 α -Zr 相的宽度。可以看出, 氧化时间从 300 s 增加到 3000 s 时, Prior- β 层内的 α 相宽度由 9.71 μm 增加至 18.10 μm 。 α -Zr 相的形成与 Prior- β 层内氧含量有关^[6], 蒸汽氧化时间越长, 更多氧原子可通过 ZrO_2 层和 α -

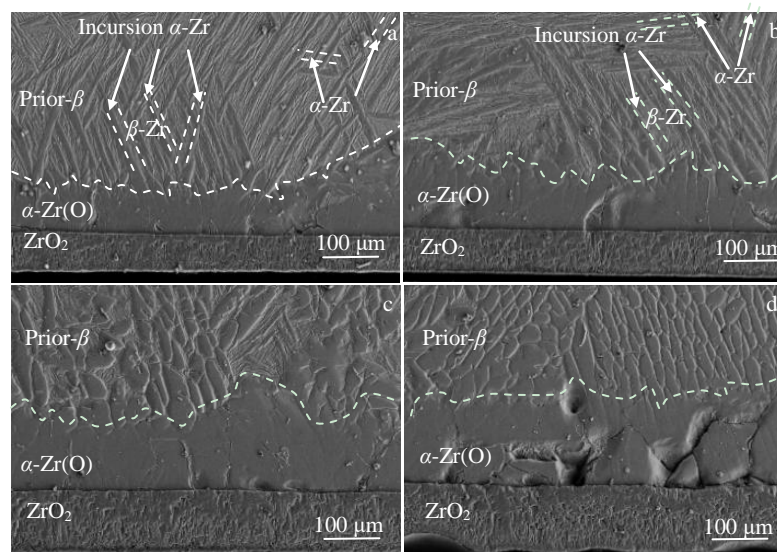


图 1 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽中氧化不同时间的微观形貌

Fig.1 Cross-section morphologies of the Zr-Sn-Nb alloy exposed to 1200 $^{\circ}\text{C}$ steam for different periods: (a) 300 s, (b) 1800 s, (c) 2400 s, and (d) 3000 s

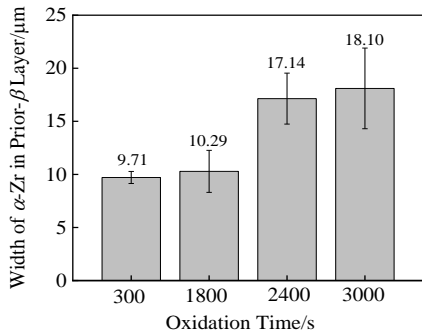


图 2 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 °C 蒸汽中氧化不同时间后 Prior- β 层内 α -Zr 相宽度

Fig.2 Widths of α -Zr in Prior- β layer of Zr-Sn-Nb alloy after steam oxidation at 1200 °C for different time

Zr(O)层扩散到 Prior- β 层。O 作为 α -Zr 相的稳定元素, 可促进由高温 β -Zr 转变的 α -Zr 相形核和长大^[17], 因此, 蒸汽中氧化的时间越长, 更多残留在板条 α -Zr 处的 β -Zr 相会转变为 α -Zr 相, 同时伴随着 α -Zr 相的长大, 其片层宽度增加。

此外, 从图 1 还可观察到 ZrO_2 , α -Zr(O)和 Prior- β 层之间的界面呈现不同形貌, 其中 ZrO_2/α -Zr(O)界面平直, 而 α -Zr(O)/Prior- β 界面呈不规则曲线。由于 ZrO_2 氧化层的生长比较均匀且致密, 所以 ZrO_2/α -Zr(O)界面较为平整。Zr-Sn-Nb 合金在蒸汽中氧化时, O 会沿 ZrO_2 层向内扩散, 且 O 又是 α 相的稳定元素, 冷却时 β/α 相变会在 ZrO_2 层内侧形成 α -Zr(O)层, 该层逐渐向 Prior- β 层生长, 形成侵入的 α -Zr 相, 因此 α -Zr(O)/Prior- β 界面不规则。

与 1200 °C 蒸汽氧化后的微观组织类似, 其它温度蒸汽氧化后的截面形貌也分为 3 层, 其中 ZrO_2 层呈现不同的特征。图 3 显示了 Zr-Sn-Nb 合金在不同温度下的截面形貌, 氧化时间均为 2400 s。1000 °C 蒸汽氧化后生成的 ZrO_2 层结构疏松, 且存在大量的横向裂纹, 如图 3a 所示。1150 和 1250 °C 蒸汽氧化后的 ZrO_2 层结

构致密, 且为柱状结构, 如图 3b、3c 所示。1000 °C 蒸汽氧化生成的疏松 ZrO_2 层与其相变有关。根据锆-氧相图^[18], ZrO_2 从 1000 °C 冷却到室温的过程中会发生四方相向单斜相的转变, 体积增加约 8%^[19], 产生的内应力使 ZrO_2 层中生成大量的横向裂纹, 如图 3a 所示。其它蒸汽氧化温度下, ZrO_2 层和 α -Zr(O)层呈现与图 1 类似的规律, 其厚度随蒸汽氧化温度增加而增加, α -Zr(O)层中形成更多裂纹。此外, 对比图 3a~3c 可见, 在相同氧化时间下, 随蒸汽氧化温度增加, α -Zr(O)层厚度增加, 更多裂纹会沿 ZrO_2/α -Zr(O)界面向 α -Zr(O)层扩展。对于 Prior- β 层, 在相同蒸汽氧化时间下, 不同氧化温度形成的 Prior- β 层呈现相似的规律, 说明在本研究蒸汽氧化条件下, Prior- β 层的微观组织主要与蒸汽氧化时间有关。

2.2 Zr-Sn-Nb 合金基体中的氢含量

在蒸汽氧化过程中, 水蒸气电离产生的氧离子形成 ZrO_2 层。同时, 水蒸气中的氢(H)一部分相互结合以气体形式逸出, 另一部分会被锆合金吸收。H 又作为 β -Zr 相的稳定元素, 在锆合金基体中的固溶度很高^[20], 因此主要研究 Zr-Sn-Nb 合金基体中的 H 含量。图 4 为 Zr-Sn-Nb 合金在蒸汽中氧化后基体 H 含量的变化规律, 为了对比, 图中也列出了文献报道的 M5^[21]和 Zr-4^[7] 2 种锆合金的 H 含量变化规律。可以看出, 在不同蒸汽氧化条件下, 几种锆合金中的 H 含量均随氧化时间增加而增加。蒸汽氧化温度为 1000 °C 时, Zr-Sn-Nb 合金基体中的 H 含量远远高于其它温度。如蒸汽氧化时间均为 2400 s, 氧化温度为 1000 °C 时, Zr-Sn-Nb 合金基体中的 H 含量为 0.21% (质量分数), 当氧化温度分别为 1150, 1200, 1250 °C 时, 基体中的 H 含量分别为 0.00534%, 0.00656%, 0.02189%。这表明 Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽中氧化后的吸氢量大幅增加。图 4a 也显示了 M5 合金在 1000 °C 蒸汽中氧化不同时间后的 H 含量^[21], 可见 M5 合金在 1000 °C 蒸汽中氧化时, 基体中的 H 含量高达 1.39%。Zr-Sn-Nb 和 M5 合金在

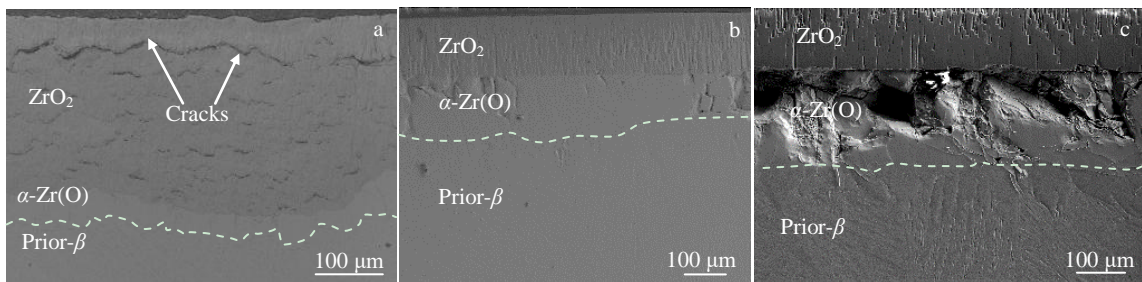


图 3 Zr-Sn-Nb 合金不同温度下蒸汽氧化 2400 s 后的截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of Zr-Sn-Nb alloy at different oxidation temperatures for 2400 s: (a) 1000 °C, (b) 1150 °C, and (c) 1250 °C

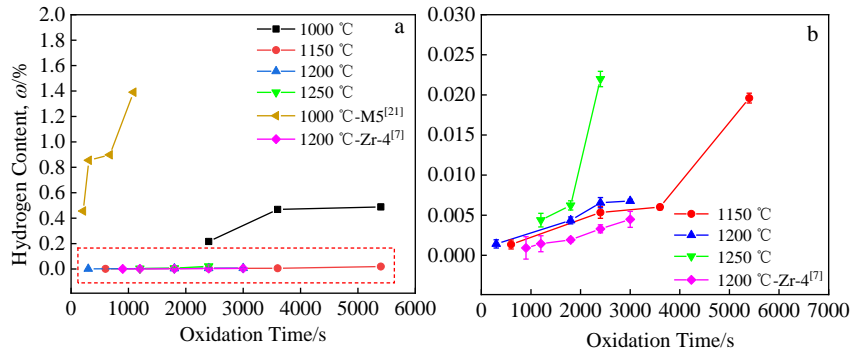


图 4 Zr-Sn-Nb、M5 和 Zr-4 合金在不同蒸汽氧化条件下基体中的 H 含量

Fig.4 Hydrogen pickup fraction in matrix of Zr-Sn-Nb, M5^[21] and Zr-4^[7] alloys under various steam oxidation conditions (Fig.4b is a magnified image of the marked area in Fig.4a)

1000 °C 蒸汽中氧化时异常高的 H 含量说明该温度下的吸氢机制区别于其它温度，这将在后面讨论。

对比图 4b 中 Zr-Sn-Nb 合金与 Zr-4 合金^[7]基体中的 H 含量，可见 Zr-Sn-Nb 合金的吸氢量略高于 Zr-4 合金。锆合金吸氢量的大小与其合金元素有关，合金元素对吸氢量的影响在后面作分析。

2.3 氢化物微观结构

Zr-Sn-Nb 合金在蒸汽氧化过程中，当吸氢量大于其最大固溶度时，在基体中会形成氢化锆。为进一步观察 Zr-Sn-Nb 合金典型蒸汽氧化条件下的微观组织，图 5 为 Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽中氧化 2400 s 后的 TEM 照片。从图 5a 中可观察到 Zr-Sn-Nb 合金中存在大量细针状物质，红色箭头所示，其长度 500~800 nm。为确定物相，分别对基体和细针状物质进行选区电子衍射 (SAED)，如图 5b 所示。根据衍射斑点可知，基体为 α -Zr，对应的晶带轴为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ，细针状物相为 δ -ZrH_{1.66}，其晶带轴为 $[011]$ 。根据 α -Zr 基体与 δ -ZrH_{1.66} 衍射斑相互重合，可知 δ -ZrH_{1.66} 氢化物与 α -Zr 基体的取向关系为 $(0002)_{\alpha\text{-Zr}} // (\bar{2}0\bar{2})_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ ， $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}} // [011]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ 。

Long 等人^[7]发现 Zr-4 合金在 425 °C 渗氢后，析出

氢化物与 α -Zr 的取向关系与 Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽氧化后 δ -ZrH_{1.66} 和 α -Zr 基体的取向关系基本一致，这表明氢化物与基体的取向关系不受合金元素以及处理方式的影响。

图 6 显示了 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 °C 蒸汽中氧化 2400 s 后的 TEM 照片和相应区域的 SAED 花样。从图

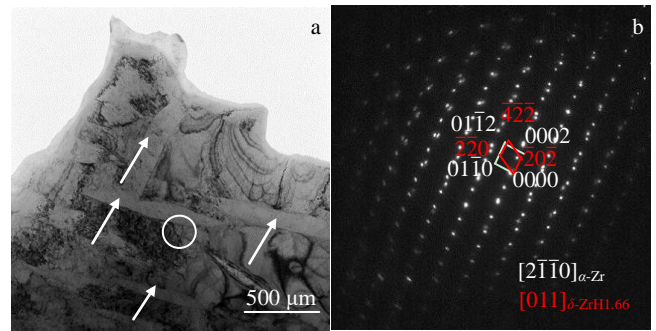


图 5 Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽中氧化 2400 s 的 TEM 照片和 SAED 花样

Fig.5 TEM bright field image (a) and SAED pattern at the interface between hydride and α -Zr matrix (b) of Zr-Sn-Nb alloy after steam oxidation at 1000 °C for 2400 s

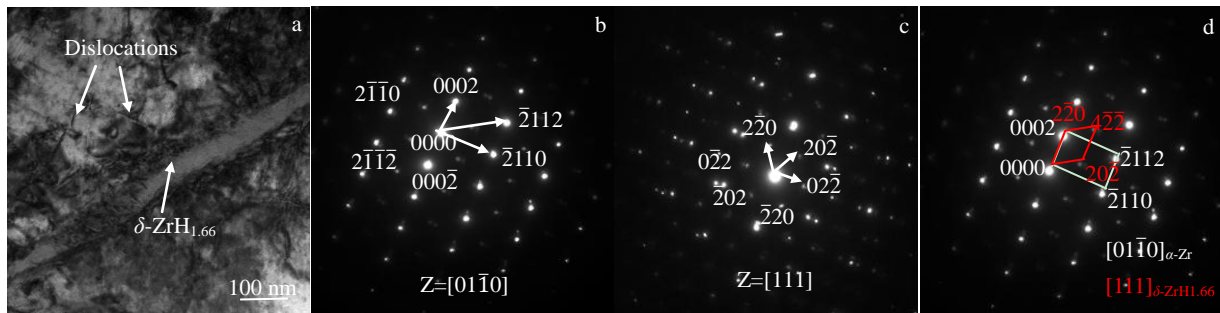


图 6 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 °C 蒸汽中氧化 2400 s 后的 TEM 照片和 SAED 花样

Fig.6 TEM bright field image (a), SAED patterns of α -Zr matrix (b), δ -ZrH_{1.66} (c), and interface between hydrides and α -Zr matrix (d) of Zr-Sn-Nb alloy after steam oxidation at 1200 °C for 2400 s

6a 可以观察到 Zr-Sn-Nb 合金基体中也存在细针状物质, 其长度约为 800 nm。对基体和细针状物质分别进行选区电子衍射, 如图 6b 和 6c 所示, 可见, 基体为具有密排六方结构的 α -Zr, 其晶带轴为 $[01\bar{1}0]$, α -Zr 基体上析出的细针状物质为具有面心立方结构的 δ -ZrH_{1.66}, 其晶带轴为 $[111]$ 。图 6d 为氢化物与 α -Zr 基体界面处的衍射花样, 可知二者的取向关系为 $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}\bar{2}0)_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$, $[01\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[111]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ 。

在 δ -ZrH_{1.66} 附近观察到位错, 这是氢化物引起周围基体晶格畸变而形成的^[22, 23]。析出的氢化物破坏了 α -Zr 晶粒的完整性, δ -ZrH_{1.66} 体积比 α -Zr 大 17%, 这导致氢化物与 α -Zr 基体界面处产生应力集中, 成为裂纹源, 使得材料塑性降低^[24-26]。前期结果发现 1000 °C 蒸汽氧化后吸氢量异常高, 同时在 1000 °C 蒸汽氧化 2400 s 后在 Zr-Sn-Nb 合金基体中观察到大量短的氢化锆析出, 因此与 1200 °C 相比, 1000 °C 蒸汽氧化后氢化锆的大量析出会引起材料变脆。

3 讨 论

前面结果表明, Zr-Sn-Nb 合金在蒸汽中氧化后的微观组织由 ZrO₂、 α -Zr(O) 和 Prior- β 层组成, 各层厚度和微观组织变化都与蒸汽氧化条件密切相关, 如图 1 和图 3 所示。随氧化时间和温度增加, ZrO₂ 层厚度增加。当达到一定程度后, 由于 ZrO₂ 层的生长速率与氧化时间的关系服从抛物线规律^[15, 27], O 扩散速率逐渐减缓, 氧化反应速率降低, ZrO₂ 层厚度增加速率降低, 导致其厚度基本不变。当氧原子扩散穿过 ZrO₂ 层, 氧含量不足以生成 ZrO₂, O 会与 Zr 结合形成 α -Zr(O) 层。随氧化时间和温度增加, 更多的氧原子扩散进入 α -Zr(O) 层, α -Zr(O) 层厚度增加, 同时在 ZrO₂/ α -Zr(O) 界面形成裂纹, 并向 α -Zr(O) 层扩展。这些裂纹一方面与 Zr-Sn-Nb 合金氧化生成 ZrO₂ 时产生的应力以及冷却过程中的应力有关^[28]; 另一方面和 O 在 ZrO₂ 层和 α -Zr(O) 层的扩散速率不同有关^[29]。O 在 ZrO₂ 层的扩散机理为空位扩散, 在 α -Zr(O) 层的扩散由间隙扩散主导。间隙扩散所需能量远小于空位扩散, 所以 O 在 α -Zr(O) 层的扩散速率很快, 靠近 ZrO₂ 层的 α -Zr(O) 相的含氧量很高。富氧的 α -Zr(O) 为脆性相, 更易开裂, 因此裂纹会首先在 ZrO₂/ α -Zr(O) 界面开始形成, 并逐渐向 α -Zr(O) 层扩展。

从 ZrO₂ 层到 Prior- β 层, 氧含量逐渐降低, 但不同氧化时间到达 Prior- β 层的氧含量不同, 因此 Prior- β 层在不同氧化时间的微观形貌有显著差异。随着氧化时间增加, O 不断向内扩散, α -Zr 板条首先沿 Prior- β 层晶界处生长。这是因为 O 首先在缺陷较多的 β 相晶界富

集, 随氧化时间增加, β/α 相变形成的 α -Zr 在冷却过程中有足够的时间长大, α -Zr 相晶粒宽度增加, 最终, Prior- β 层全部转变为板条状的 α -Zr 相。

Zr-Sn-Nb 合金在蒸汽氧化过程中, 除了发生上述氧化反应, H 也会进入材料内部, 且蒸汽氧化条件会显著影响其吸氢量。图 4 表明, Zr-Sn-Nb 合金在 1000 °C 蒸汽氧化后, 基体的吸氢量远远高于其它温度。一方面, 根据 Zr-H 相图^[9], 1000 °C 蒸汽氧化后 H 在 β -Zr 中的固溶度高达 1.5% (质量分数), 其他温度下 H 在 β -Zr 的固溶度均低于 1000 °C; 另一方面, 根据离子反应-离子扩散吸氢机理^[30], 在蒸汽/ZrO₂ 界面形成的 H 会穿过 ZrO₂ 层向 Prior- β 层扩散, 因此 H 通过 ZrO₂ 层的难易程度成为影响合金吸氢量的主要因素。从图 3a 可知, 1000 °C 蒸汽氧化后 ZrO₂ 层存在许多贯穿的横向裂纹, 这些裂纹为 H 提供扩散通道, 使 H 更快地扩散到金属内部的基体中, 引起吸氢量增加。而在其它温度下, 致密的 ZrO₂ 层具有一定的保护作用, 能够减少 H 原子的扩散。

根据图 4 还可看出, Zr-Sn-Nb 合金的吸氢量低于 M5, 略高于 Zr-4 合金, 这说明合金元素影响合金吸氢量。与 M5 合金相比, Zr-Sn-Nb 合金添加了 Sn 元素, 提高了合金的耐蚀性和抑制腐蚀时的吸氢。所以, 相同氧化程度下, Zr-Sn-Nb 合金在高温蒸汽氧化过程中吸收的氢较少^[31], 因此 Zr-Sn-Nb 合金的吸氢量低于 M5 合金。与 Zr-4 相比, 虽然 Zr-Sn-Nb 合金将 Sn 含量减少至 0.8%~1.2%, 并增加了 0.2%~0.4%Nb, 但一定条件下, Zr-4 合金的耐蚀性略优于 Zr-Sn-Nb 合金, 使得 Zr-Sn-Nb 合金在 1200 °C 蒸汽氧化后生成的氧化层较厚, 生成 ZrO₂ 时放出的氢越多^[32], 因此 Zr-Sn-Nb 合金的吸氢量略高于 Zr-4 合金。

4 结 论

1) Zr-Sn-Nb 合金在 1000~1250 °C 蒸汽氧化微观组织分为 ZrO₂、 α -Zr(O) 和 Prior- β 层。随着蒸汽氧化时间增加, ZrO₂ 和 α -Zr(O) 层不断增厚, α -Zr(O) 层裂纹增多。氧化至一定程度后, 二者厚度不再增加。当氧化时间继续增加, Prior- β 层内 α -Zr 相长大, 由针状结构转变为片状 α -Zr 相。

2) Zr-Sn-Nb 合金 1000 °C 氧化后的 ZrO₂ 层比较疏松且存在大量贯穿的横向裂纹, 1150~1250 °C 蒸汽氧化后的 ZrO₂ 层结构致密。随蒸汽氧化温度增加, ZrO₂ 和 α -Zr(O) 层不断增厚, α -Zr(O) 层裂纹增多, 而 Prior- β 层微观结构在不同温度下无明显差异。

3) 1000~1250 °C 蒸汽氧化后 Zr-Sn-Nb 合金基体中的 H 含量随氧化时间增加而增加, 1000 °C 蒸汽氧化后

的吸氢量大幅增加。Zr-Sn-Nb 合金蒸汽氧化后氢化物为 δ -ZrH_{1.66} 相。1000 °C 蒸汽氧化 2400 s 后 Zr 基体中 α -Zr 与 δ -ZrH_{1.66} 的取向关系为 $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}0\bar{2})_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$, $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[011]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ 。1200 °C 蒸汽氧化 2400 s 后, 二者的取向关系为 $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}\bar{2}0)_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$, $[01\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[111]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ 。

参考文献 References

- [1] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448: 374
- [2] Xing Yaru(邢亚茹). *Microstructure and Corrosion Behavior of Microarc Oxidation Coatings on Zircaloy-4 (Zr4 合金微弧氧化涂层的组织结构与腐蚀学研究)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [3] Kearns J J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1967, 22: 292
- [4] Billone M C. *LOCA Embrittlement Correlation*[D]. Du Page County, Illinois: Argonne National Laboratory, 2005
- [5] Stern A, Brachet J, Maillot V A *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2008, 4: 71
- [6] Nikulin S A, Rozhnov A B, Belov V A *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2008, 8: 1
- [7] Long F, Kerr D, Domizzi G *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 129: 450
- [8] Kim S, Kim J, Yoon J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 2007
- [9] Pshenichnikov A, Stuckert J, Walter M *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2016, 301: 366
- [10] Dou Nana(窦娜娜), Song Xiping(宋西平), Yang Yun(杨云) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2016, 45(1): 97
- [11] Oh S J, Jang C, Kim J H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 3771
- [12] Nagase F, Fuketa T. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2004, 12: 1211
- [13] Billone M C, Burtseva T A, Einziger R E *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 433: 431
- [14] Narukawa T, Amaya M. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2019, 7: 650
- [15] 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
- [16] Brachet J C, Vandenberghe-Maillot V, Portier L *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2008, 5: 1
- [17] Furuta T, Kawasaki S, Hashimoto M *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2012, 15: 152
- [18] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [19] Lin Zhenhan, Lin Gang, Wu Liang *et al.* *Rare Materials*[J], 2005, 27(1): 49
- [20] Thieurmel R, Besson J, Pouillier E *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 527: 1
- [21] Saux Le M, Brachet J H, Vandenberghe V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 518: 386
- [22] Billone M, Yan Y, Burtseva T. *Cladding Embrittlement During Postulated Loss-of-Coolant Accidents, NUREG/CR-6967*[C]. Rockville: Hydrogen, 2008
- [23] Long F, Badr N N, Yao Z *et al.* *Materialia*[J], 2019, 8: 100
- [24] Root J H, Small W M, Khatamian D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 2041
- [25] Small W M, Root J H, Khatamian D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 256: 102
- [26] 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): 805
- [27] Banerjee S, Tapan K, Alur V D *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 439: 258
- [28] Zino R, Chosson R, Ollivier M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 1
- [29] Cai Chuang(蔡创). *Research on Pulse Laser Spot Welding Characteristics of Zirconium Alloys Intersection Point and Growth Mechanism of Oxide Film Formed on Weld Bead(钎合金交叉结构脉冲激光点焊特性及焊点氧化膜生长机制)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [30] Chen Heming(陈鹤鸣), Ma Chunlai(马春来), Bai Xinde(白新德). *Corrosion and Protection of Nuclear Reactor Materials(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), Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2004, 33(6): 641
- [32] Qiu Jun(邱军). *High Temperature Oxidation Behavior of N18 Zirconium Alloy(N18 钎合金高温氧化行为研究)*[D]. Chengdu: Nuclear Power Institute of China, 2012

Microstructure of Zr-Sn-Nb Alloy After 1000~1250 °C Steam Oxidation

Zhang Yao¹, Ying Wenqing¹, Cheng Zantian¹, Zhang Feng¹, Wang Yanfeng², Wang Shaopeng², Zhang Chengyu¹

(1. NPU-SAS Joint Research Center, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: During the loss-of-water accident in the nuclear reactor, the high-temperature steam can react with the Zr alloy cladding tube and lead to oxidation of the Zr alloys, which leads to the embrittlement and fracture of the cladding tube. The process is closely related to the microstructural evolution of the Zr alloys. In order to reveal the embrittlement mechanisms of the Zr-Sn-Nb cladding tube, the steam oxidation experiments of Zr-Sn-Nb alloy at 1000~1250 °C were performed. The microstructure was investigated by optical microscope, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The hydrogen content was identified by oxygen, nitrogen and hydrogen analyzer. The results show that the Zr-Sn-Nb alloy can be oxidized into three layers, including ZrO₂, α -Zr(O) and Prior- β . The thicknesses of ZrO₂ layer and α -Zr(O) layer increase with increasing oxidation time, meanwhile, the number of cracks increases in α -Zr(O) layer. The lath β -Zr phase of the Prior- β layer is transformed into sheet-like α -Zr phase and grain width of α -Zr phase becomes larger when the alloy is exposed to longer steam oxidation time. Loose ZrO₂ layer with a large number of transverse cracks can be formed in 1000 °C steam, while dense ZrO₂ layer can be observed at higher temperatures. H content of the Zr-Sn-Nb alloy matrix increases with the oxidation time. The hydrogen pickup of the Zr-Sn-Nb alloy matrix is much higher at 1000 °C steam than those at other temperatures. The orientation relationship between the α -Zr matrix and the hydride is $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}0\bar{2})_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ and $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[011]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ in 1000 °C steam, and $(0002)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}\bar{2}0)_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ and $[01\bar{1}0]_{\alpha\text{-Zr}}//[111]_{\delta\text{-ZrH}_{1.66}}$ in 1200 °C steam.

Key words: Zr-Sn-Nb alloy; steam oxidation; zirconia; hydrides

Corresponding author: Zhang Chengyu, Professor, NPU-SAS Joint Research Center, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88492084, E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn