

添加 Nb 对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金高温蒸汽氧化行为的影响

张佳楠¹, 姚美意¹, 查学鹏¹, 高长源², 瞿忱¹,
胡丽娟¹, 林晓冬¹, 谢耀平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 518000)

摘要: 熔炼了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 0.15, 0.50, 1.00, 质量分数, %)合金, 并制备成板状样品。采用 TG-DSC 研究了 4 种锆合金在模拟 LOCA 工况下 800~1200 °C 的高温蒸汽氧化行为和相变行为, 利用金相显微镜分析了氧化样品横截面的显微组织。结果表明, 4 种锆合金的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, 其氧化动力学大多遵循线性规律, 只有添加 0.5%Nb 的合金在 1000 °C 的氧化动力学发生了 2 次转折, 由线性规律转变为幂指数规律再转变为线性规律; 锆合金中基体的相转变温度随着 Nb 含量的增加而降低, 而其氧化物的相变行为并没有随 Nb 含量的变化呈单一变化趋势, 这说明 Nb 含量对锆合金氧化物相变行为的影响比对合金相变行为的影响复杂。氧化温度为 800、1000 和 1200 °C 时, 氧化样品截面组织分别为: ZrO₂、 α -Zr(O), ZrO₂、 α -Zr(O)、原 β -Zr 层和 ZrO₂、 α -Zr(O); 800 °C 氧化样品截面各层组织的厚度占比基本不随 Nb 含量发生变化; 1000 °C 氧化样品截面 α -Zr(O) 层的厚度占比随 Nb 含量的增加而增大, 原 β -Zr 层的厚度占比正好相反, 出现了指状侵入的 α -Zr(O)。1200 °C 氧化样品截面显微组织厚度占比随 Nb 含量的变化比较复杂。这说明 Nb 有促进 $\beta \rightarrow \alpha$ -Zr(O) 转变的作用。

关键词: 锆合金; Nb; 高温蒸汽氧化; 显微组织

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1837-08

锆合金作为水冷核反应堆的燃料包壳和其他堆芯结构材料, 是因为其具有小的热中子吸收截面、良好的耐高温高压水腐蚀性能和足够的高温强度等优点^[1]。为确保核电站的安全, 核反应堆的燃料包壳材料还要满足稀有事故和极限事故条件下的设计要求, 失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 便是此类型中非常严重的事故之一, 在福岛核事故之后引起了更大关注。在 LOCA 中, 锆合金包壳经历了高温 (800~1200 °C) 水蒸汽氧化, 注水极速降温冷却过程, 这一方面会使锆合金的有效厚度减薄, 另一方面由于吸氧发生氧脆^[2]。另外, 核燃料包壳材料在核反应堆中服役时, 其外壁受 (280~350 °C, 10~16 MPa) 高温高压水的腐蚀和冲刷, 耐水侧腐蚀性能是影响锆合金正常工况下使用寿命的主要因素之一。因此, 作为核燃料包壳材料的锆合金应同时满足常规工况下的服役性能和以高温蒸汽氧化为首的条件更为苛刻的 LOCA 工况下的性能要求。故开展锆合金在模拟 LOCA 工况下高

温蒸汽氧化行为的研究对于指导新锆合金的研发具有重要的意义。

锆合金在高温蒸汽中的氧化遵循一定的规律, 合金成分和温度都会对其氧化过程产生影响, 各国学者也对此展开了研究^[3]。刘彦章等^[4]研究了 N18 (Zr-1Sn-0.35Nb-0.3Fe-0.1Cr, 质量分数, %) 合金在高温蒸汽 (600~1200 °C) 中的氧化规律, 发现随着氧化温度的升高, 增重与时间的关系曲线由抛物线规律逐渐变为抛物线—线性规律, 直至立方指数规律。Arima 等^[5]研究了 Zr-xNb(x=1.0, 2.5, 4.0, 6.0, 10.0) 合金在空气和蒸汽混合气氛中的高温 (700~1000 °C) 氧化行为, 发现在 700 与 800 °C 氧化时, 随 Nb 含量增加, 合金的抗高温氧化性能下降; 在 900 与 1000 °C 氧化时, Zr-2.5Nb 合金具有最好的抗高温氧化性能, 锆合金在高温蒸汽中的抗氧化性能并没有随 Nb 含量的增加呈单一变化规律。Jeong 等^[6]对 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 和 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 合金在 700~1200 °C

收稿日期: 2021-07-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 张佳楠, 男, 1995 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: 244317935@qq.com

高温蒸汽中的氧化行为进行了研究,发现后者由于 Nb 元素的存在,在各温度下的抗氧化能力都明显优于 Zr-4 合金。可见,合金元素 Nb 对锆合金的抗高温蒸汽氧化性能有重要影响,并且抗高温蒸汽氧化规律会随温度而发生变化。

现已商用的锆合金主要有 Zr-Sn、Zr-Nb 和 Zr-Sn-Nb 三大系列,其中 Zr-Sn-Nb 系是在综合了 Zr-Sn 和 Zr-Nb 系优点而发展起来的,代表性合金有 ZIRLO (Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe)、E635 (Zr-1.2Sn-1Nb-0.4Fe)、N36 (Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.3Fe) 等,具有良好的耐腐蚀,抗吸氢,抗蠕变和抗疲劳性能^[8]。Nb 作为锆合金中重要的合金化元素,对锆合金常规腐蚀条件下的耐腐蚀性能有重要影响^[12]。本课题组系统开展了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金常规腐蚀行为的研究,发现其耐腐蚀性能也表现出受 Nb 含量变化的影响,但影响规律随腐蚀条件而不同:在 500 °C 过热蒸汽中腐蚀时,添加 0.15%~0.5% Nb 明显改善 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金的耐腐蚀性能,但随着 Nb 含量的进一步增加,耐腐蚀性能变差,改善作用减弱^[17];在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀时,添加 0.15%~1.0% Nb 明显改善 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金的耐腐蚀性能,但不同 Nb 含量之间的耐腐蚀性能差别不大^[18]。因此,为了全面认识添加 Nb 对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金综合服役行为的影响,本实验采用 Setsys evo TGA/STA 同步热分析仪开展了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金在模拟 LOCA 下的高温(800、1000 和 1200 °C)蒸汽氧化行为与 Nb 含量和氧化温度的关系研究,总结 Nb 对锆合金在不同温度下的高温蒸汽氧化行为影响规律,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

1.1 合金制备

实验材料为 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 0.15, 0.5, 1.0, 质量分数, %)合金,分别定义为 0Nb、0.15Nb、0.5Nb 和 1Nb 合金。合金的制备过程为:先委托西部新锆核材料科技有限公司进行 24 kg 级(每种合金)铸锭的熔炼、热锻、β 相均匀化处理、热轧、多道次冷轧和中间退火加工制备成 2.8 mm 厚的冷加工态板材;然后将工厂提供的 2.8 mm 厚板材切割成 20 mm×120 mm 的长条状样品,然后进行 580 °C×1 h 真空退火,通过 2 次冷轧和 580 °C×1 h 中间退火冷轧至 0.7 mm,每次冷轧压下量为 50%,最终进行 560 °C×3 h 退火。退火在真空(<3×10⁻³ Pa)管式炉中进行,每

次退火处理前样品都要在体积分数为 10%HF+45%HNO₃+45%H₂O (0Nb 合金)或 30%H₂O+30%HNO₃+30%H₂SO₄+10%HF (含 Nb 合金)的混合酸中酸洗,以获得干净的表面。通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对 4 种合金样品进行成分分析,分析得到的实际成分列在表 1 中,分析结果与设计成分基本吻合。

1.2 高温蒸汽氧化实验

采用线切割机将制备好的合金板材切割成 15 mm×10 mm×0.7 mm 尺寸的片状样品,用于高温蒸汽氧化实验。高温蒸汽氧化实验在 Setsys evo TGA/STA 同步热重-差示扫描量热仪上进行,利用的是仪器单独的 TG 功能。加热过程分为 2 步:首先,在 Ar 气保护下以 10 °C/min 的速率加热到 60 °C,保温 1800 s,再以 50 °C/min 的速率加热到设定温度。在升温的同时通入湿度为 70%的水蒸汽,到达指定温度后恒温一段时间,降温过程采用 Ar 气保护。本研究选用的等温高温蒸汽氧化温度为 800、1000 和 1200 °C,每个温度下的氧化时间分别为 7200、3600 和 3600 s。实验完成后,通过仪器自带软件对样品的氧化增重曲线进行分析。

着重研究合金样品在恒温阶段的高温蒸汽氧化动力学行为,故在绘制氧化动力学曲线时,将恒温阶段的氧化增重减去到温时的氧化增重并设为起点。

通过式(1)来归纳氧化增重和氧化时间之间的关系,即:

$$\Delta w = K_n t^n \tag{1}$$

为了方便研究氧化动力学规律,将式(1)写成对数形式,即:

$$\ln \Delta w = \ln K_n + n \ln t \tag{2}$$

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⁻¹;n 为氧化速率指数;t 为氧化时间,s。绘制 lnΔw-t 的关系曲线,应为直线,直线的斜率即为 n 值,截距即为 lnK_n 值。

1.3 相变点测试

相变点测试的 DSC 实验同样在 Setsys evo TGA/STA 上进行,将已清洗好的片状样品剪成质量在

表 1 实验用 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金的成分
Table 1 Composition of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb alloy for experiment (ω/%)

Alloy	Sn	Fe	Cr	Nb	Zr
0Nb	0.72	0.32	0.14	-	Bal.
0.15Nb	0.72	0.32	0.14	0.12	Bal.
0.5Nb	0.72	0.32	0.14	0.48	Bal.
1Nb	0.72	0.32	0.14	0.97	Bal.

1~10 mg 的小块, 用于 DSC 实验。加热过程分为两步: 首先, 在 Ar 气保护下以 10 °C/min 的速率加热到 60 °C, 保温 1800 s, 再以 15 °C/min 的速率加热到设定温度。在升温的同时通入湿度为 70% 的水蒸汽, 到达指定温度后恒温 15 min, 降温过程采用 Ar 气保护。

1.4 氧化样品截面显微组织

切取高温蒸汽氧化后的样品进行热镶, 用 400#~2000# 砂纸对氧化样品横截面进行磨抛, 再用化学腐蚀剂 (10vol%HF+30vol%HNO₃+30vol%H₂SO₄+30vol%H₂O) 对样品进行刻蚀约 3 s。然后用 KEYENCE-VHX-1000M 金相显微镜对锆合金高温蒸汽氧化后样品横截面显微组织进行观察分析。

2 实验结果

2.1 高温蒸汽氧化动力学

图 1 为 4 种合金在 800、1000 和 1200 °C 时的氧化动力学曲线。根据式 (2) 绘制的 $\ln \Delta w-t$ 关系曲线拟合得到的 n 和 $\ln K_n$ 值列在表 2 中。从图 1 和表 2 可以看出, 在 800 °C 高温蒸汽中氧化时, 4 种合金的氧化动力学曲线相似, 整体遵循线性规律 ($n=0.87\sim 0.95$), 未发生氧化转折; 抗高温蒸汽氧化性能从弱到强依次是 0.5Nb 合金 \approx 1Nb 合金 $<$ 0.15Nb 合金 \approx 0Nb 合金, 氧化 7200 s 增重分别为 115.31、110.40、94.41 和 86.75 mg/dm² (图 1a)。在 1000 °C 高温蒸汽中氧化时, 4 种合金的氧化动力学曲线整体也遵循线性规律 ($n=0.81\sim 0.95$), 其中 0.5Nb 合金在氧化到 1200 s 时氧化动力学曲线出现转折, 氧化加速 ($n=1.33$), 为幂指数规律, 在氧化到 1900 s 时氧化动力学曲线再次出现转折, 氧化速率指数与转折前相近, 为线性规律; 抗高温氧化性能从弱到强依次是 0.5Nb 合金 $<$ 0Nb 合金 $<$ 0.15Nb 合金 \approx 1Nb 合金, 氧化 3600 s 增重分别为 596.73、496.13、417.40 和 393.57 mg/dm² (图 1b)。

在 1200 °C 高温蒸汽中氧化时, 4 种合金在 1200 °C 高温蒸汽中的氧化动力学曲线仍相似, 整体遵循线性规律 ($n=0.94\sim 0.96$), 未发生氧化转折; 抗高温氧化性能从弱到强依次是 0.5Nb 合金 $<$ 0.15Nb 合金 $<$ 1Nb 合金 $<$ 0Nb 合金, 氧化 3600 s 增重分别为 2823.9、2655.1、2394.1 和 2194.1 mg/dm² (图 1c)。可见, 在 800~1200 °C 高温蒸汽中氧化时, 4 种合金的氧化增重均随着氧化温度的升高而显著增加, 并且在 800、1000 和 1200 °C 时的抗高温蒸汽氧化性能均没有随 Nb 含量的变化呈单一的变化规律, 说明 Nb 对锆合金高温蒸汽氧化行为的影响很复杂。

氧化速率常数 K_n 也是一个相对重要的参数, K_n 与温度呈指数关系, 即:

$$K_n = A \exp(-Q/RT) \tag{3}$$

式中, A 为常数, $\text{mg}^{1/n} \text{dm}^{-2/n} \text{s}^{-1}$; Q 是氧化反应的激活能, J/mol, 表征氧化时需越过的能垒高度, 即氧化过程进行的难易程度; R 是气体常数, 8.314 J/(mol K); T 是反应温度, K。

将表 2 中 4 种合金在不同温度下的氧化速率常数代入式 (3), 绘制 $\ln K_n-T^{-1}$ 曲线, 直线的斜率即为 Q 值。图 2 为 4 种合金在 800~1200 °C 下的 $\ln K_n-T^{-1}$ 关系曲线图。可以发现, 0.5Nb 和 1Nb 合金的 $\ln K_n-T^{-1}$ 关系曲线呈单一直线, 而 0Nb 和 0.15Nb 合金的 $\ln K_n-T^{-1}$ 关系曲线并不呈单一直线, 这说明存在不同的氧化机制。根据拟合后的 $\ln K_n-T^{-1}$ 曲线, 可得到 4 种锆合金在对应温度区间内的氧化反应激活能 Q , 如表 3 所示。

结合图 2 和表 3 可以看出, 0.5Nb 和 1Nb 合金在 800~1200 °C 温度下的 Q 值是唯一的, 分别为 139.34 和 143.65 kJ/mol, 而 0Nb 和 0.15Nb 合金在 800~1000 °C 和 1000~1200 °C 两段温度区间的 Q 值相差较大, 后者是前者的 2~4 倍, 说明这 2 种锆合金在高温区氧化时需要越过更高的能垒, 这意味着合金氧化难度增加。

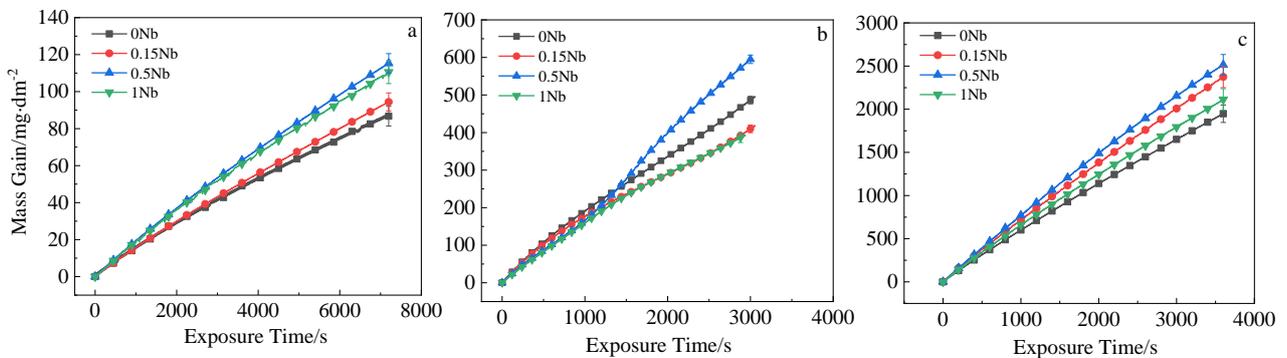


图 1 4 种合金在高温蒸汽中的恒温氧化增重-时间曲线

Fig.1 Isothermal oxidation mass gain vs time curves of the four alloys in high temperature steam: (a) 800 °C, 7200 s; (b) 1000 °C 3600 s; (c) 1200 °C, 3600 s

表 2 4 种合金在不同温度高温蒸汽中氧化动力学参数的拟合结果

Table 2 Fitting results of oxidation kinetic parameters of the four alloys in high-temperature steam at different temperatures

Temperature/°C	Alloy	$\Delta w = K_n t^n (\ln \Delta w = \ln K_n + n \ln t)$		
		Transition	$\ln(K_n / \text{mg}^{1/n} \text{ dm}^{-2/n} \text{ s}^{-1})$	n
800	0Nb		-3.21	0.87
	0.15Nb		-3.70	0.93
	0.5Nb		-3.50	0.95
	1Nb		-3.72	0.95
1000	0Nb		-0.80	0.87
	0.15Nb		-0.47	0.81
	0.5Nb	Before transition	-1.14	0.91
		First transition	-1.51	1.33
		Second transition	-1.27	0.95
1Nb		-1.31	0.92	
1200	0Nb		-0.08	0.94
	0.15Nb		0.03	0.95
	0.5Nb		0.01	0.96
	1Nb		-0.12	0.95

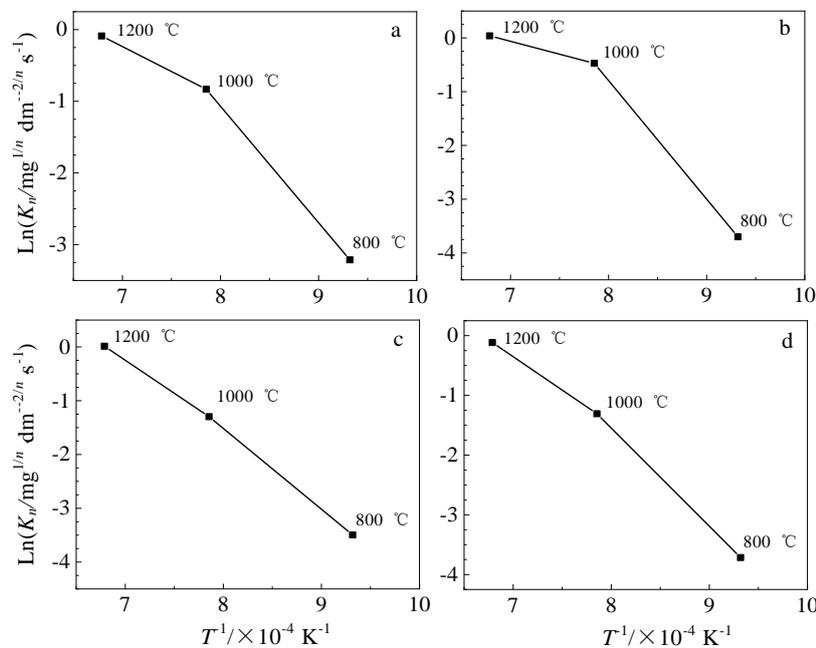


图 2 4 种合金在 800~1200 °C 下的 $\ln K_n - T^{-1}$ 关系曲线

Fig.2 $\ln K_n - T^{-1}$ curves of the four alloys at 800~1200 °C: (a) 0Nb, (b) 0.15Nb, (c) 0.5Nb, and (d) 1Nb

表 3 4 种合金在 800~1200 °C 高温蒸汽氧化时的 Q 值

Table 3 Q values of the four alloys oxidized in high temperature steam at 800~1200 °C (kJ/mol)

Alloy	800~1000 °C	1000~1200 °C
0Nb	69.72	162.67
0.15Nb	48.13	220.46
0.5Nb		139.34
1Nb		143.65

2.2 高温蒸汽氧化过程中的相变行为

图 3 是 4 种合金在高温蒸汽氧化过程中测得的 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 和 $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ 的相变温度。由图 3 可知，

随着 Nb 含量从 $x=0$ 增加到 $x=1.0\%$ ， $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相变温度呈单一下降的趋势，从 840 °C 到 758 °C，降低了约 80 °C；但 $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ 相变温度随 Nb 含量的增加并没有呈单一变化规律，而是先升高后降低，其中 0.15Nb 合金的氧化物相变温度最高，与最低的 1Nb 合金相差约 53 °C，这说明 Nb 含量对锆合金氧化物相变行为的影响比对合金相变行为的影响复杂。

2.3 氧化样品截面显微组织

图 4 是 4 种合金在 800~1200 °C 中高温蒸汽氧化样品的横截面金相组织。根据截面形貌从外到内一般可分为 ZrO_2 层、 $\alpha\text{-Zr}$ 或 O 稳定的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层和板条状的

原 β -Zr 层 (Prior- β), 具体分层情况与氧化温度和氧化时间有关。图 5 为氧化后样品各层组织在样品整体厚度中的占比。结合图 4 和图 5 可知, 在 800 °C 高温蒸汽中氧化 7200 s 后, 4 种合金氧化样品横截面均由 ZrO_2 层和 α -Zr(O) 层组成, ZrO_2/α -Zr(O) 界面平整, 没有出现原 β -Zr 层; ZrO_2 层和 α -Zr(O) 层的厚度占比基本不随 Nb 含量发生变化, 分别约为 10% 和 90% (图 5a)。在 1000 °C 高温蒸汽中氧化 3600 s 后, 4 种合金的横截面由 3 层结构组成, 各层的界面并不平整, 尤其是 α -Zr(O)/原 β -Zr 界面, 被氧稳定的 α -Zr(O) 层大多呈手指状, 并采取一种“入侵”的方式, 从 α -Zr(O) 和原 β -Zr 的界面处向内层的原 β 相中延伸; 随着 Nb 含量的增加, 中间被 O 稳定的 α -Zr(O) 层厚度明显增加, 原 β -Zr 层的厚度占比不断降低 (图 5b); 各层界面的不平整度加剧, α -Zr(O) 的“手指状”入侵也更加明显。在 1200 °C 高温蒸汽中氧化 3600 s 后, 4 种合金氧化样品横截面均由 ZrO_2 层和 α -Zr(O) 层组成, 其中 ZrO_2 的厚度占总厚度的 55%~77%, α -Zr(O) 层的厚度在 30%~45% 之间 (图 5c)。

3 分析与讨论

Nb 对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金在 800、1000 和 1200 °C 高温蒸汽中的氧化行为影响复杂, 其抗高温蒸汽氧化性能没有随 Nb 含量的变化呈单一的变化规律, 且随温度发生变化。在进行高温蒸汽氧化实验的整个过程中, 锆合金经历了升温, 恒温和冷却的 3 个阶段: 在升温阶段, 锆合金基体会随温度升高发生 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ 的相转变, 同时升温过程伴随氧化, 由于吸氧, 而 O 是稳定 α -Zr 的元素, 会导致 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 的转变温度升高, 形成固溶 O 的 α -Zr(O) 层, 同时其氧化物会随温度升高发生 m - $ZrO_2 \rightarrow t$ - ZrO_2 的转变; 在恒温阶段, 由于锆合金不断吸氧, 使 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 转变温度升高, 会再次发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变, 产生 α -Zr(O); 在冷却阶段, 合金基体会又随温度降低发生 $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha$ 的相转变, 其氧化物会随温度降低发生 t - $ZrO_2 \rightarrow m$ - ZrO_2 的转变。可见, 锆合金的高温蒸汽氧化过程伴随着复杂的相变行为过程, 这可能是其抗高温蒸汽氧化性能不随 Nb 含量变化呈单一变化规律的原因。

在 800 °C 高温蒸汽中氧化时, 4 种合金的抗高温蒸汽氧化性能从弱到强依次是 0.5Nb 合金 \approx 1Nb 合金 $<$ 0.15Nb 合金 \approx 0Nb 合金, 整体遵循线性规律 ($n=0.87\sim 0.95$), 未发生氧化转折 (图 1a 和表 2)。氧化样品横截面为 ZrO_2 和 α -Zr(O) 两层结构 (图 4a1~4d1), Nb 含量对 ZrO_2 层和 α -Zr(O) 层的占比影响并不大 (图 5a), 但对氧化增重却有一定程度的影响

(图 1a), 这说明 4 种合金氧化增重的差别主要来自于 O 在 α -Zr 中固溶含量的差别。Nb 的原子半径 (0.208 nm) 比 Zr (0.216 nm) 的小^[19], 当 Nb 取代部分 Zr 时, Nb 原子周围的间隙尺寸增大, 可以固溶更高含量的 O。另外, 随着 Nb 含量从 $x=0$ 增加到 $x=1.0$, $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 的相转变温度从 840 °C 降低到 758 °C (图 3), 但 4 种合金基体均显示是 α -Zr(O) 组织, 这意味着在高 Nb 合金中需要更高含量的 O 来稳定 α -Zr, 这似乎说明 Nb 有增大 O 在 α -Zr 基体中固溶含量的趋势。这合理解释了 0.5Nb 和 1.0Nb 合金在 800 °C 高温蒸汽中的抗氧化性能优于低 Nb 和不含 Nb 合金的原因。

进行 1000 °C 高温蒸汽氧化实验时, 在升温过程中锆合金基体会先发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 到 1000 °C 时主要以 β -Zr 形式存在, 但在升温过程中锆合金基体在发生氧化的同时, 由于吸氧会使一部分 α -Zr 被 O 稳定下来形成 α -Zr(O), 在截面显微组织中呈块状; 在恒温过程中, 由于锆合金基体不断吸氧, 降低了 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变温度, 会发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变, 生成 α -Zr(O), 在截面显微组织中呈粗大的板条状。Nb 含量对上述相转变行为有影响: 随着 Nb 含量的增加, $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相转变温度降低, 升温过程中生成更多的 β -Zr, 恒温过程中 β -Zr 转变为 α -Zr(O), 呈粗大的板条状, 所以 1000 °C 高温蒸汽氧化后在 0.5Nb 和 1Nb 合金中观察到 α -Zr(O) 层主要为粗大板条状, 而 0Nb 和 0.15Nb 合金中 α -Zr(O) 层为块状和板条状组成 (图 4)。Urbanic 等^[20]也报道了 Zr-4 合金 1000 °C 高温蒸汽氧化后的 α -Zr(O) 层呈粗大板条状, 对其形成原因进行了类似的解释。

在 4 种合金氧化样品截面的显微组织中均观察到了“指状入侵”的 α -Zr(O), 这是由氧在合金基体中的扩散不均匀, 沿晶界、相界等缺陷处扩散更快造成的。由此认为“指状入侵”的 α -Zr(O) 的产生与吸氧导致 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变有关。Nb 含量对 ZrO_2 层的占比影响并不大, 但是 α -Zr(O) 层的占比随 Nb 含量的增加而增大, 原 β -Zr 层的占比随之减小, 这说明 Nb 有促进 $\beta \rightarrow \alpha$ -Zr(O) 转变的作用。另外, Nb 在 α -Zr 中的最大固溶度约为 0.6% (质量分数) (620 °C)^[21], 但 α -Zr 中 O 的固溶含量会影响 Nb 在 α -Zr 中的固溶度, O 和 Nb 的交互作用对锆合金氧化过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ -Zr(O) 的相变行为产生影响, 使 α -Zr(O) 和 β -Zr 的含量以及固溶的 Nb 含量发生变化, 另外, α -Zr(O) 和 β -Zr 的氧化速率存在差别, 这可能就是 1000 °C 高温蒸汽氧化时, 4 种合金的耐腐蚀性能随 Nb 含量的变化没有呈单一变化规律的原因。从 $\ln K_n - T^{-1}$ 的关系曲线上也可以看出, 0Nb 和 0.15Nb 合金在 800~1200 °C 氧化时在 1000 °C 前后存

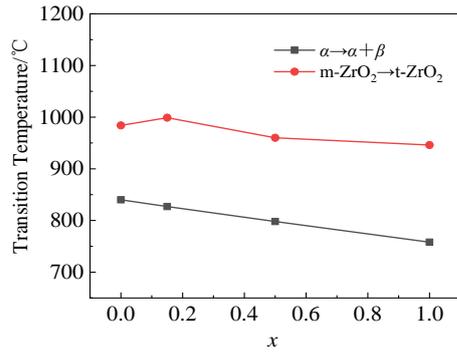


图 3 4 种合金在高温蒸汽氧化过程中升温阶段 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 和 $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ 的相变温度

Fig.3 Transformation temperature of $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ and $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ in the heating stage of the four alloys during high temperature steam oxidation

在氧化激活能 Q 值的差别, 而 0.5Nb 和 1Nb 合金在 800~1200 °C 氧化时的 Q 值为一定值, 这可能与前者涉及 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 和 $\beta\text{-Zr}$ 的氧化过程, 而后者主要涉及 $\beta\text{-Zr}$ 的氧化过程有关。

进行 1200 °C 高温蒸汽氧化实验时, 在升温过程中锆合金基体会先发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 到 1200 °C 时也主要以 $\beta\text{-Zr}$ 形式存在, 但在升温过程中锆合金基体在发生氧化的同时, 由于吸氧会使一部分 $\alpha\text{-Zr}$ 被 O 稳定下来形成 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 。在恒温阶段, 由于 1200 °C 比 1000 °C 温度更高, 氧在锆基体中的扩散作用更显著, $\beta\text{-Zr}$ 快速吸氧更容易转变为 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相, 由此推测在金相组织中观察到的块状 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 多为恒温阶段生成的。同时高温对于氧在锆基体中显著的扩散作用减弱了 Nb 对氧扩散的影响, 所以 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 的厚度不再随 Nb 含量的变化呈单一的线性变化规律, 这与文献中的结论相似^[22]。

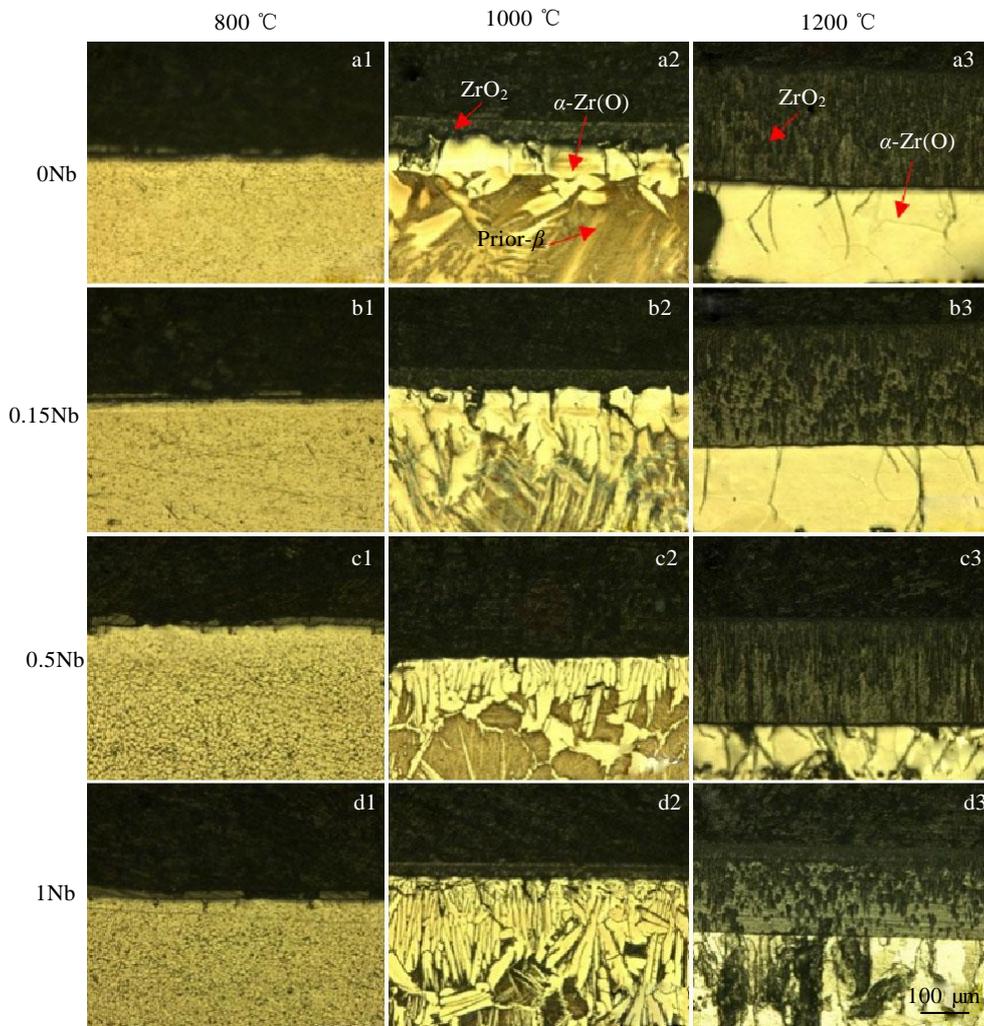


图 4 0Nb、0.15Nb、0.5Nb 和 1Nb 合金在 800~1200 °C 高温蒸汽中氧化样品横截面金相照片

Fig.4 Cross-sectional metallographs of the 0Nb (a1, a2, a3), 0.15Nb (b1, b2, b3), 0.5Nb (c1, c2, c3) and 1Nb (d1, d2, d3) alloys in high temperature steam at 800~1200 °C

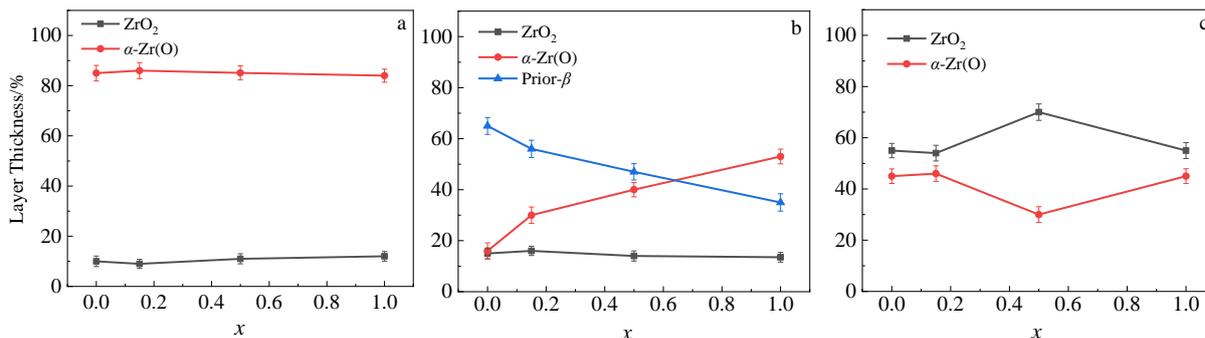


图5 4种合金在800~1200 °C高温蒸汽中氧化后截面各部分厚度占比

Fig.5 Thickness proportion of each part of the cross section of the four alloys after oxidation in high temperature steam at 800 °C (a), 1000 °C (b), 1200 °C (c)

4种合金在3个温度下的高温氧化大多都遵循线性规律,是因为合金样品在升温阶段已经氧化生成了稳定的氧化膜,对合金基体形成一定的保护作用,所以4种合金在恒温阶段时的氧化动力学曲线大多会遵循线性规律。据马树春等^[23]的研究,Zr合金在1000 °C的高温蒸汽中氧化时,会出现显著的“失稳氧化”现象,即在此反应温度下发生氧化的不稳定与急剧加速,氧化速率的快速上升,与较低温度时合金稳定而缓慢的氧化增重形成鲜明的对比,故用“失稳氧化”来定义这一现象。部分学者认为,失稳氧化的产生是由于ZrO₂的晶体结构转变导致的,而m-ZrO₂→t-ZrO₂恰巧发生在1000 °C左右^[20]。这里的测试结果也表明4种合金氧化过程中发生m-ZrO₂→t-ZrO₂的转变温度也是在1000 °C附近(图3)。锆合金m-ZrO₂向t-ZrO₂转变过程中伴随着体积收缩,导致原本致密的氧化层中产生应力,从而开裂变成疏松的氧化物。在锆合金的氧化过程中,氧是从外界通过O/M界面不断向金属内部扩散,疏松氧化膜中的孔隙和裂纹无疑为氧的扩散提供了快速通道,导致合金氧化增重的加剧,从而产生所谓的失稳氧化现象;0.5Nb合金在1000 °C高温蒸汽中发生了氧化动力学的转折,即出现“失稳氧化”现象。

4 结论

1) Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 0.15, 0.50, 1.00)合金在800、1000和1200 °C时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,说明Nb对锆合金高温蒸汽氧化行为的影响很复杂,这与氧化过程中发生的复杂相变行为有关;只有0.5Nb合金在1000 °C的氧化动力学发生了2次转折,其余的氧化动力学整体遵循线性规律。

2)随着Nb含量从x=0增加到x=1.0,合金的α→α+β转变温度降低了约80 °C,呈单一变化趋势;但

Nb含量对锆合金氧化膜的相变行为的影响并没有呈单一变化的趋势,随着Nb含量的增加,m-ZrO₂→t-ZrO₂的相变温度先升高后降低,这说明Nb含量对锆合金氧化物的相变行为的影响比对合金相变行为的影响复杂。

3)在800 °C高温蒸汽中氧化7200 s后4种合金的氧化截面显微组织由ZrO₂和α-Zr(O)组成,Nb含量对这两层的厚度占比影响不大。在1000 °C高温蒸汽中氧化3600 s后4种合金的氧化截面显微组织由从外到内依次为ZrO₂、α-Zr(O)和原β-Zr层组成,其中α-Zr(O)和原β-Zr层之间存在指状侵入的α-Zr(O),这与β-Zr吸氧转变为α-Zr(O)有关;随着Nb含量的增加,ZrO₂层的厚度占比变化不大,α-Zr(O)层的厚度占比增大,而原β-Zr层的厚度占比减小。1200 °C高温蒸汽中氧化3600 s后4种合金的氧化截面显微组织由ZrO₂和α-Zr(O)组成,由于氧化时间长,Nb含量对各层的厚度占比影响不大。以上结果说明Nb有促进β→α-Zr(O)转变的作用。

参考文献 References

- [1] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials Science, 2nd Ed*(反应堆材料科学第2版)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006: 260
- [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(S2): 501
- [3] Liu J Z. *Nuclear Structure Materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 41
- [4] 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): 85
- [5] Arima T, Miyata K, Idemitsu K et al. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2009, 51(2): 307

- [6] Baek J H, Park K B, Jeong Y H. *J Nucl Mater*[J], 2004, 335(3): 443
- [7] Huang Wei(黄 微). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2020
- [8] Zhao Wenjin(赵文金). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2004(5): 15
- [9] Li C, Zhou B X, Zhao W J *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2002, 304: 134
- [10] Peng Jihua(彭继华), Li Wenfang(李文芳), Jean-Luc Bechade *et al.* *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2007(2): 46
- [11] Xue Xiangyi(薛祥义), BaiXinde(白新德), Liu Jianzhang(刘建章) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 66
- [12] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 323: 72
- [13] Li Peizhi(李佩志), Kuang Yonggeng(邝用庚). *96 Symposia Proceedings of C-MRS, Biological and Environmental Materials III-2* (96 中国材料研讨会, 生物及环境材料, III-2) [C]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 179
- [14] Yueh H K, Kesterson R L, Comstock R J *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium* [C]. Stockholm: ASTM International, 2004: 330
- [15] Sabol G P, Comstock R J, Nayak U P. *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*[C]. Toronto: ASTM International, 2000: 525
- [16] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李 强), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(3): 249
- [17] Wang Boyang(王波阳), Zhou Bangxin(周邦新), Wang Zhen(王 桢). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(12): 1545
- [18] Huang Jiao(黄 娇). *Thesis for Doctorate*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018
- [19] Callister W D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*[M]. London: Wiley, 2000
- [20] Urbanic V F, Heidrick T R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1978, 75(2): 251
- [21] Li Menglong(李梦龙). *Chemical Data Manual*(化学数据速查手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 179
- [22] Kim Hyung Hoon, Kim Jun Ho, Moon Jin Young *et al.* *Mater Sci Technol*[J], 2010, 26(9): 827
- [23] Ma Shuchun(马树春), Sun Yuanzhen(孙源珍). *Atom Energ Sci Technol*(原子能科学技术)[J], 1992, 27(4): 376

Effect of Nb Addition on High Temperature Steam Oxidation Behavior of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr Alloy

Zhang Jianan¹, Yao Meiyi¹, Zha Xuepeng¹, Gao Changyuan², Qu Chen¹, Hu Lijuan¹, Lin Xiaodong¹, Xie Yaoping¹, Zhou Bangxin¹

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

(2. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb(x=0, 0.15, 0.50, 1.00, wt%) alloys were smelt and prepared into plate specimens. The high temperature steam oxidation behavior of the four zirconium alloys under simulated LOCA conditions of 800~1200 °C was studied, and the cross-sectional microstructure was analyzed by metallographic microscope. The results show that the mass gain change after oxidation of the four zirconium alloys is not consistent with the change of Nb content, and the oxidation kinetics is mostly linear. Only the oxidation kinetics of the alloy with 0.5% Nb at 1000 °C has two transitions, that is, from linear law to power exponential law and then to linear law. The transformation temperature of the matrix in zirconium alloy decreases with the increase of Nb content, while the phase transition behavior of its oxides is not in accordance with the change of Nb content, which indicates that the influence of Nb content on the phase transformation behavior of zirconium alloy oxide is more complicated than on that of the alloy. When the oxidation temperature is 800, 1000 and 1200 °C, the cross-sectional structure of the oxidized sample is: ZrO₂ and α -Zr(O), ZrO₂, α -Zr(O) and prior β -Zr layer, ZrO₂ and α -Zr(O). The thickness proportion of each layer of the cross section of the 800 °C oxidized sample seldom changes with the Nb content. The proportion of the thickness of the α -Zr(O) layer in the cross-section of the oxidized sample at 1000 °C increases with the increase of the Nb content. The proportion of the thickness of the prior β -Zr layer is just the opposite, and there is a finger-like intrusion of α -Zr(O). The thickness proportion of the microstructure of the cross-section of the oxidized sample at 1200 °C varies with the Nb content more complicatedly. It implies that Nb can promote the transformation of $\beta \rightarrow \alpha$ -Zr(O).

Key words: zirconium alloy; Nb; high temperature steam oxidation; microstructure