

Sn 和 Nb 对锆合金在低真空环境下 初期氧化行为的影响

姚美意, 黄 微, 侯可可, 张金龙, 谢耀平, 胡丽娟, 周邦新

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘 要: 锆合金是核反应堆中用作核燃料包壳的重要结构材料, 研究其在低真空环境下的初期氧化行为有助于认识锆合金的氧化机制。本工作将 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr、Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb 和 Zr-1.5Sn-0.35Fe-0.15Cr (质量分数, %, 下同) 3 种合金制成大晶粒样品, 再用电解双喷制成透射电子显微镜 (TEM) 薄样品, 并通过大晶粒 TEM 薄样品在真空度为 3 Pa 的真空管式炉中进行 280 和 290 °C 的氧化实验来研究 Sn 和 Nb 对锆合金初期氧化行为的影响。结果表明: 添加 Nb 或提高 Sn 含量均促进 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金在低真空条件下 280 和 290 °C 氧化初期 ZrO₂ 晶粒的形核和长大。低真空条件下 280 °C/30 min 氧化时, 添加 Nb 会促进 ZrO₂ 晶粒增大, 而提高 Sn 含量使 ZrO₂ 晶粒由球状变为短棒状。随着氧化温度升高 (290 °C/30 min), Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 和 Zr-1.5Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金表面 ZrO₂ 晶粒出现长大现象, 而 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb 合金表面 ZrO₂ 晶粒形核速率较快。

关键词: 锆合金; 大晶粒样品; 初期氧化行为

中图分类号: TL341; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2118-07

锆的热中子吸收截面小, 并在高温高压水中具有较好的耐腐蚀性能及足够的高温强度等特点, 是当前水冷核反应堆唯一采用的燃料元件包壳材料。正常工况下腐蚀, 氢脆、蠕变、疲劳及辐照损伤等是导致锆合金包壳发生失效的主要原因, 其中锆合金包壳的耐水侧腐蚀性能是影响燃料元件使用寿命最主要的因素^[1]。因此, 开展锆合金腐蚀机理的研究对于指导新锆合金的研制和生产具有重要的意义。

人们通常通过腐蚀增重曲线和氧化膜显微组织观察来研究锆合金的腐蚀行为及其机理, 并将注意力集中于氧化膜/金属 (O/M) 界面处的显微组织、缺陷和应力等的研究, 试图揭示氧化膜的生长和演化过程与锆合金耐腐蚀性能之间的关系。然而, 研究者们发现^[2,3], 氧化初期形成氧化锆的晶体结构、与金属基体之间的取向关系、晶体中的缺陷以及应力状态等都会直接影响氧化膜生长后期显微组织的演变, 从而影响锆合金的耐腐蚀性能。因此, 开展锆合金的初期氧化行为以及早期形成的氧化膜的晶体结构研究有助于认识锆合金的氧化机制。

Wadman 等^[4]发现 Zr-4 合金氧化时最早期形成氧化膜的主要结构为非晶和 5~10 nm 的微晶。李聪等^[5]

发现 Zr-4 合金多晶样品在 350 °C 空气中氧化时, 初期形成氧化膜 (厚度小于 100 nm) 的晶体结构也因金属晶体的取向不同而有差别。杜晨曦等^[6]研究了 Zr-4 大晶粒样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀 5 h 的氧化膜显微组织特征, 发现在取向不同的晶粒表面上生成的氧化膜不仅厚度不同, 氧化膜的晶体结构和晶粒取向分布特征也存在差异。王楨等^[7,8]设计了一种新的实验方法来研究 Zr-4 合金在不同腐蚀环境下氧化初期的行为, 这种方法将氧化初期发生在非常短暂和狭窄区间的过程扩展到可以用 TEM 进行研究分析的空间大小。这些研究结果都是以 Zr-4 为实验材料研究了锆合金的初期氧化行为以及早期形成的氧化膜的晶体结构等。然而, 合金化也可改善锆合金的耐腐蚀性能, 如适量的 Sn 能使锆中杂质 N 置换氧离子产生的附加空位, 迁移率降低, 抵消锆中 N 的有害影响, 降低腐蚀速率^[9]。周邦新等^[10]研究了 N18 合金在 500 °C 过热蒸汽中的耐蚀状腐蚀性能, 发现在 Zr-Sn 合金中添加 Nb 对耐蚀状腐蚀产生了“免疫性”。这说明在锆合金中添加适量的 Sn 和 Nb 都可改善其耐腐蚀性能。

在核电站运行时, 锆合金包壳处在 280~350 °C/10~16 MPa 的高温高压水中工作。为了能够捕捉到锆

收稿日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141, 51471102)

作者简介: 姚美意, 女, 1973 年生, 博士, 研究员, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn

合金的初期氧化过程,认识锆合金初期氧化的一般规律,选择的腐蚀条件需能保证腐蚀速率不宜过快,如腐蚀温度不宜过高,腐蚀时间不宜过长,腐蚀介质要比较温和。基于此,本实验将 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr、Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb 和 Zr-1.5Sn-0.35Fe-0.15Cr 3 种大晶粒样品制成 TEM 薄样品后,并通过大晶粒 TEM 薄样品在真空度为 3 Pa 的真空管式炉中进行 280 和 290 °C 下的氧化实验,研究 Sn 和 Nb 元素对锆合金在低真空环境下初期氧化行为的影响,认识锆合金表面形成 ZrO₂ 晶粒的形核和长大过程。

1 实验

研究锆合金的初期氧化行为时,为了避免晶界的影响和干扰,以及可以在同一个晶粒内观察氧化的不同阶段以消除晶粒取向的影响,需要制备大晶粒样品。由于合金元素在 α -Zr 中的固溶度较低,形成了许多细小弥散分布的第二相,因而晶界迁移十分困难,通过一般的加热再结晶退火获得大晶粒样品并不容易。过去采用 β 相区加热淬火和 α 相区高温退火的方法制备了晶粒大于 0.5 mm 的粗晶样品^[1]。本研究采用同样的方法,选择 3 种成分不同的锆合金,统一称为 1# 合金 (Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr)、2# 合金 (Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb) 和 11# 合金 (Zr-1.5Sn-0.35Fe-0.15Cr),委托西部新锆核材料科技有限公司熔炼成约 24 kg 的铸锭,通过锻造、 β 相淬火、热轧、多道次冷轧和中间退火得到 3 种 1mm 厚冷轧态的锆合金板材。将 1 mm 厚的 3 种锆合金板材切割成 25 mm × 8 mm 大小的片状样品,经 10% HF + 45% HNO₃ + 45% H₂O (体积分数) 酸洗,去离子水清洗并干燥后真空封装在石英管中,再加热至 1020 °C 保温 20 min 进行 β 相水淬,即在将石英管快速淬入水中的同时,敲碎石英管。对淬火后的样品去除氧化膜、清洗后重新真空封装在石

英管中,在 750 °C 进行 150 h 真空退火处理,使淬火组织发生回复和再结晶以及降低合金元素在 α -Zr 中的过饱和固溶含量,同时得到晶粒尺寸为 0.2~0.8 mm 的大晶粒样品。

样品进行低真空环境下氧化之前,先通过双喷电解抛光方法获得穿孔的 TEM 薄样品,电解抛光液为 10% HClO₄ + 90% CH₃COOH (体积分数),直流电压 30 V,温度 -30 °C。获得大晶粒 TEM 薄样品后,将样品放入真空度为 3 Pa 左右的真空管式炉中进行加热氧化实验。经过多次尝试,最终确定将氧化条件定为 280 °C/30 min 和 290 °C/30 min,以研究锆合金初期氧化的一般规律以及温度对锆合金初期氧化行为的影响。采用带有 INCA 能谱仪 (EDS) 和选区电子衍射 (SAED) 系统的 JEM-2010F 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察分析 3 种合金在氧化后的显微组织,对获得的 HRTEM 像进行快速傅里叶转变 (FFT),分析氧化过程中的晶体结构变化。

2 结果与讨论

为了排除晶粒取向对合金初期氧化行为的影响,3 种合金在低真空条件下氧化的样品统一选择晶体取向为 [11 $\bar{2}$ 0] 的晶粒进行观察分析。

2.1 1#合金的初期氧化行为

图 1 是 1# 合金大晶粒 TEM 薄样品在真空度为 3 Pa 的管式炉中经过 280 °C/30 min 和 290 °C/30 min 氧化后,沿着 TEM 薄样品穿孔直径方向,在一个晶粒内从孔洞边沿到晶粒内部拍摄的形貌图。从图 1a 中可以看出,1# 合金大晶粒 TEM 薄样品在 280 °C 氧化时,由于热应力的作用,在样品穿孔周围的薄区,金属基体发生了周期性的波浪形翘曲。随着氧化温度升高 (290 °C/30 min),样品表面变得比较“粗糙”,这是因为表面上生成了氧化锆,由于锆生成 ZrO₂ 时体积发

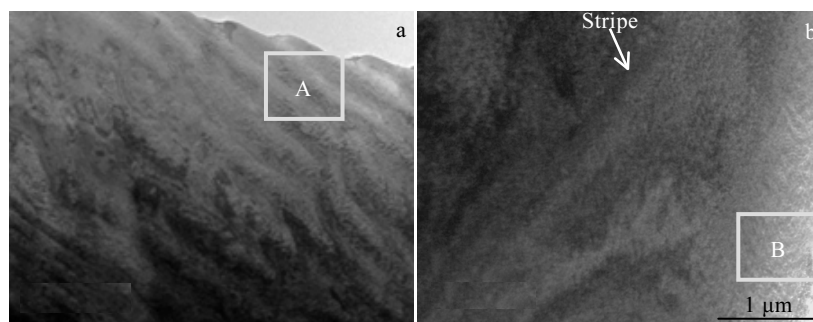


图 1 1#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空环境下氧化后从孔洞边沿往晶粒内部连续的形貌图

Fig.1 TEM morphologies of 1# coarse-grained samples from the edge of the hole to the inside of the grain continuously under low vacuum condition after oxidation of 280 °C/30 min (a) and 290 °C/30 min (b)

生膨胀，翘曲的样品又变得比较平直（图 1b）。然而在样品比较厚的区域，仍然可以观察到一些笔直的条纹（图 1b 中用箭头标出）。

图 2 是 1#合金大晶粒 TEM 薄样品经过 280 °C/30 min 氧化后在穿孔边沿处拍摄的 HRTEM 晶格像和 FFT 分析结果。根据 FFT 分析及其标定结果，可以确定这个区域分别为正交结构的 $ZrO_2(O-ZrO_2)$ 和密排六方结构的 $Zr_3O(hcp-Zr_3O)$ (标准卡片分别为 PDF#741202 和 #730958)，它们之间存在半共格的晶体学关系： $(011)_{O-ZrO_2} // (10\bar{1}7)_{hcp-Zr_3O}$, $[100]_{O-ZrO_2} // [01\bar{1}0]_{hcp-Zr_3O}$ ； ZrO_2 晶粒非常细小，约为 5 nm。尽管该区域内的 Zr/O 原子比仅为 8.5（表 1），但是已经可以观察到 ZrO_2 的形核与生长（图 2b）。

当 1#合金样品经过 290 °C/30 min 氧化后，在 TEM 薄样品穿孔边沿的 Zr/O 原子比达到 1.6 时（表 1），拍摄 SAED 图和 HRTEM 像并进行 FFT 分析，其结果如图 3 所示。此时 α -Zr 晶粒的表面十分粗糙，已经形成了氧化膜。图 3a 是图 1b 方框 B 中的 HRTEM 像。根据其中晶格条纹的形貌和分布特征，可分为 C 和 D 区域（图 3a 中方框），分别进行 FFT 分析和标定后，结

果显示都为单斜结构的 $ZrO_2(m-ZrO_2)$ （图 3b 和 3c），标准卡片为 PDF#652357； ZrO_2 晶粒尺寸约为 20 nm，晶界比较明显（图 3a 中 D 方框所示）。与 1#合金大晶粒 TEM 薄样品经过 280 °C/30 min 氧化后的结果对比，经过 290 °C/30 min 氧化后的样品表面形成的 ZrO_2 晶粒出现了长大的现象，并由 $O-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 转变。

2.2 2#合金的初期氧化行为

2#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下进行 280 °C/30 min 氧化时，由于表面形成 ZrO_2 时体积发生膨胀，翘曲的样品又变得比较平直，但表面比较“粗糙”（图 4a）。随着氧化温度升高（290 °C/30 min），2#合金大晶粒 TEM 薄样品表面变平滑；对比 1#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下 290 °C/30 min 的氧化结果（图 1b），2#合金表面粗糙度更低（图 4b）。同时，HRTEM 像显示，在 280 °C 加热时表面已经形成 ZrO_2 ，且 ZrO_2 晶界比较清晰，尺寸为 20 nm 左右（图 4c 和 4c₁）；随着氧化温度升高（290 °C/30 min），表面 ZrO_2 晶粒连成一片，晶界消失（图 4d 和 4d₁）。由此可知，在低真空条件下 2#合金氧化后形成 ZrO_2 晶粒的形核长大过程相较 1#合金更快。

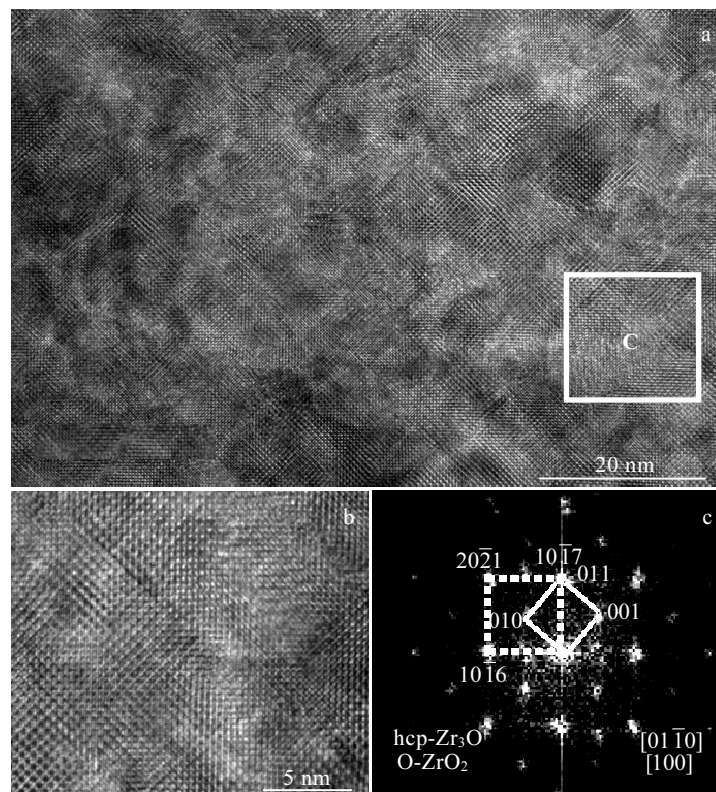


图 2 1#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下经过 280 °C/30 min 氧化后在穿孔边沿处（图 1a 方框 A 中）的 HRTEM 晶格条纹像及图 2a 中 C 处的放大像和 FFT 分析结果

Fig.2 HRTEM lattice fringe images at the edge of hole (the square area A of Fig.1a) (a) of 1# coarse-grained samples under low vacuum condition after oxidation of 280 °C/30 min; magnified image (b) and FFT analysis results (c) of area C in Fig.2a

表 1 图 1a 和 1b 中白色方框处的 Zr 和 O 含量以及 Zr/O 原子比

Table 1 Zr and O content, as well as Zr/O atomic ratio at the white squares A and B in Fig.1a and 1b

Square	A	B
Zr content/at%	88.42	60.98
O content/at%	10.36	38.21
Zr/O atomic ratio	8.5	1.6

2.3 11#合金的初期氧化行为

11#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下 280 °C/30 min 氧化后, 表面比较“粗糙”, 比 1#合金大晶粒样品在相同条件下氧化后的表面翘曲程度低, 但与 1#合金大晶粒 TEM 薄样品在 290 °C 氧化后的表面翘曲程度相当 (图 5a)。随着氧化温度升高 (290 °C/30 min), 样品表面变得平滑, 这是 1#和 2#合金样品氧化表面未观察到的现象 (图 5b)。同时, HRTEM 像显示, 11#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下 280 °C/30 min 氧化后, 表面已有 ZrO_2 生成, 且 ZrO_2 晶界比较清晰, 呈现短棒状, 宽度方向约为 5 nm, 长度方向约为 15 nm (图 5c 和 5c₁); 随着氧化温度升高 (290 °C/30 min), ZrO_2 晶粒出现长大的现象, 晶粒尺寸达到

50 nm 左右, 且晶格条纹变得清晰, 晶界逐渐模糊 (图 5d 和 5d₁)。综上可知, 大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下加热氧化的过程中, 经历薄区表面受热翘曲、 ZrO_2 形核、翘曲消失、 ZrO_2 长大和表面变平滑等过程。

2.4 分析讨论

大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下 280 °C/30 min 氧化时, 由于热应力的作用, 在样品穿孔周围的薄区, 金属基体发生了周期性的波浪形翘曲。随着氧化温度升高 (290 °C/30 min), 表面变平直和比较“粗糙”, 这是因为表面由锆生成 ZrO_2 时体积发生膨胀, 翘曲消失。随着氧含量的增加, α -Zr 基体未观察到基体晶格结构演变的现象, 仅拍摄到表面形成的 ZrO_2 经历形核与长大的过程。由于在氧化过程中, 一方面 O 原子与 Zr 原子反应生成 ZrO_x , 另一方面 O 原子不断向 Zr 基体内扩散, O 与 Zr 先结合生成 ZrO, 再由 ZrO 转化成 ZrO_2 ^[9,12]。然而, O_2 分子的尺寸远远大于 O^{2-} 或 OH⁻ 离子, 很难进入到基体中, 因而只会先吸附在锆合金表面然后解离再发生氧化, 而不会出现基体晶格随着氧含量演变的现象^[7]。

与 1#合金相比, 2#合金大晶粒 TEM 薄样品在低

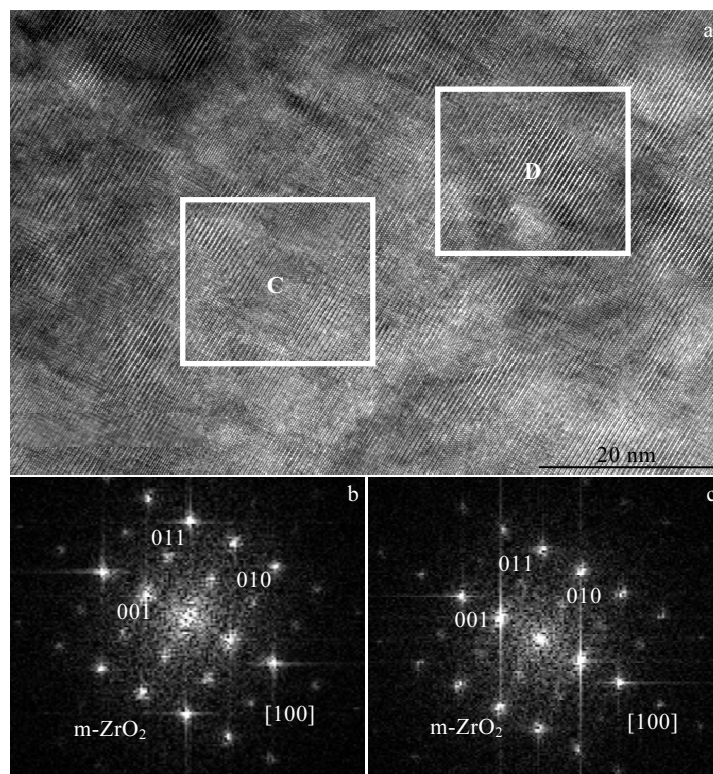


图 3 1#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下经过 290 °C/30 min 氧化后在穿孔边沿处 (图 1b 方框 B 中) 的 HRTEM 晶格条纹像; 及图 3a 中方框 C 和 D 处的 FFT 分析结果

Fig.3 HRTEM lattice fringe images at the edge of hole (the square area B of Fig 1b) (a) of 1# coarse-grained samples under low vacuum condition after oxidation of 290 °C/30 min; the result of the FFT analysis of areas C (b) and D (c) in Fig 3a

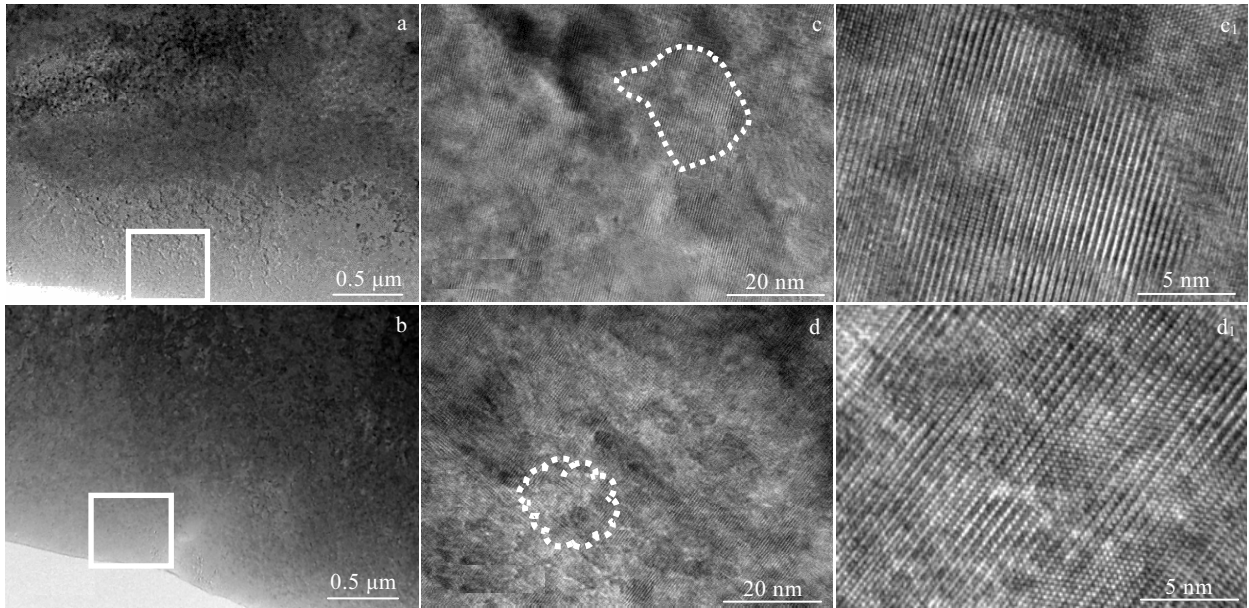


图 4 2#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下不同温度氧化后沿穿孔边缘的 TEM 像，图 4a 和 4b 中方框处的放大像；图 4c 和 4d 中虚线框处的 HRTEM 晶格条纹像

Fig.4 TEM images of 2# coarse-grained samples along the edge of hole under low vacuum conditions after oxidation of 280 °C/30 min (a) and 290 °C/30 min (b), magnified images of the square area in Figs.4a (c) and 4b (d), HRTEM lattice fringe images of the dotted line area in Fig.4c (c₁) and 4d (d₁)

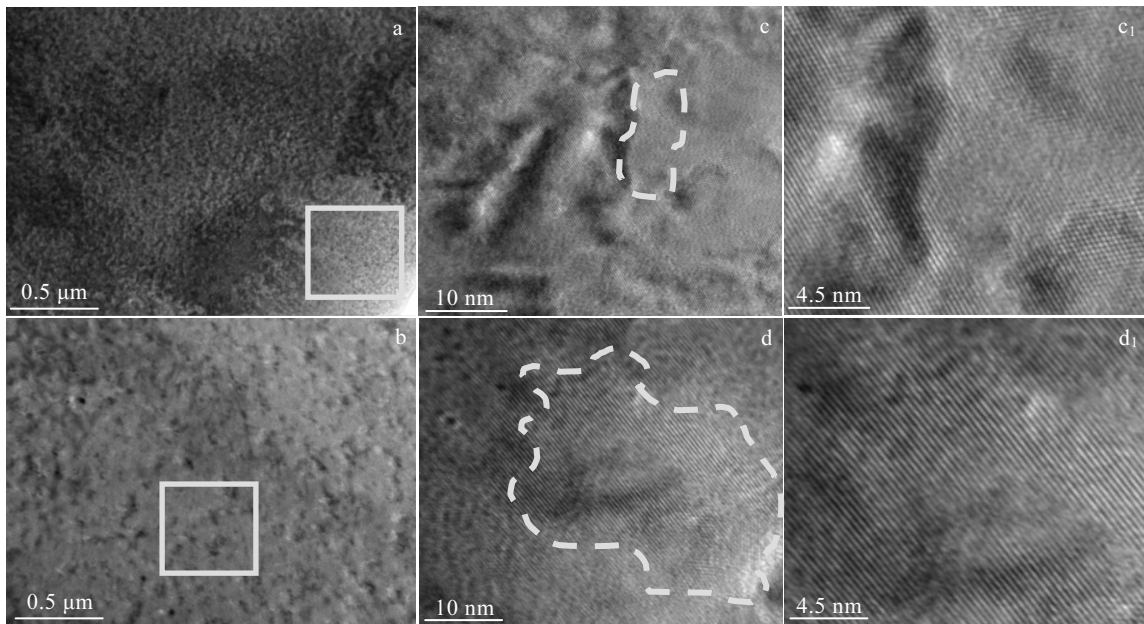


图 5 11#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下不同温度氧化后沿穿孔边缘的 TEM 像，图 5a 和 5b 中方框处的放大像；图 5c 和 5d 中虚线圈处的 HRTEM 晶格条纹像

Fig.5 TEM images of 11# coarse-grained samples along the edge of hole under low vacuum conditions after oxidation of 280 °C/30 min (a) and 290 °C/30 min (b), magnified images of the square area in Figs.5a (c) and 5b (d), HRTEM lattice fringe images of the dotted line area in Figs.5c (c₁) and 5d (d₁)

真空条件下表面形成 ZrO_2 的形核和长大过程更快。在相同的腐蚀环境和晶粒取向的条件下, 2#合金与 1#合金的区别是含有 0.15% 的 Nb, 这说明 Nb 元素对低真空条件下锆合金氧化膜中 ZrO_2 晶粒的形核和长大过程有影响。关于 Nb 元素对锆合金初期氧化的影响, 王桢^[7]在研究锆合金第二相初期氧化行为时发现: 添加 Nb 能使锆合金细化晶粒并减小第二相尺寸, 且第二相的腐蚀行为也与 Nb 元素密切相关, 即不含 Nb 的第二相易引起周边基体发生电化学腐蚀而脱落, 而含 Nb 的第二相只有当 Nb/Zr 原子比大于 0.5 时才易被腐蚀, 并形成非晶氧化物。Cox 等^[13]已经通过实验证实, 含 Nb 锆合金的腐蚀对溶解氧十分敏感。从 Ni^[14,15]的研究结果可知, Nb 在 α -Zr 中的固溶度比 Fe 和 Cr 更高, 当 Nb 元素进入到 α -Zr 晶格中时, 一般以置换的方式固溶, 也会产生一定的畸变, 这种畸变在与晶格调制过程相互作用时, 会形成较多的空位, 这些空位为 Zr 表面需要先吸附 O_2 与 Zr 发生化学反应提供通道; 同时, 随着 Nb 含量的增加, 固溶在 α -Zr 中的 Fe 含量会减少, 而 Cr 含量会缓慢增加, 因此固溶在 α -Zr 中的 (Fe + Cr) 含量随 Nb 含量增加而减少^[16]。尽管合金元素 Nb 能够抑制点蚀状腐蚀的发生, 但氧含量较高时对含 Nb 锆合金的腐蚀加速作用比不含 Nb 的锆合金更显著^[17]。本研究结果也表明含 Nb 的 2#合金比不含 Nb 的 1#合金在低真空条件下 ZrO_2 的形核和长大更快。

与 1#合金相比, 11#合金大晶粒 TEM 薄样品在低真空条件下出现表面 ZrO_2 的形核和长大过程更快。在 280 °C/30 min 氧化时, 形成了短棒状 ZrO_2 , 这与王桢等^[7]观察到的一致。这是由于氧化环境中 ZrO_2 倾向于与 α -Zr 保持择优生长的缘故。在相同的腐蚀环境和晶粒取向的条件下, 11#合金与 1#合金的区别主要在于 Sn 含量的差别, 11#合金中的 Sn 含量高于 1#合金, 这说明降低 Sn 含量有助于延缓锆合金的初期氧化过程。Sn 的添加量与海绵锆中的 N 含量有关^[18], 研究表明, 适量 Sn 能抵消杂质 N 对耐腐蚀性能有害影响, 但过量 Sn 本身也明显加快锆的腐蚀, 尤其高温时更明显。在研究锆合金在高温高压水或过热蒸汽中的长期均匀腐蚀行为时, Takeda 等^[19]发现随着 Sn 含量从 1.41% 降到 0.65%, Zr-xSn-0.2Fe-0.1Cr 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能不断提高; Zhou 等^[20]也发现将 N18 锆合金中的 Sn 含量从 1% 降低到 0.8% 时, 合金在 400 °C 过热蒸汽、360 °C 去离子水以及 360 °C LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能都得到了改善。在 Zr-2、Zr-4、ZIRLO、N18 和 N36 合金的成分优化研究中, 均发现降低 Sn 含量可进一步改善锆合金

的耐腐蚀性能^[20,21]。可见, Sn 含量对锆合金在低真空条件下的初期氧化过程的影响规律与文献中报道的 Sn 含量对锆合金在高温高压水或过热蒸汽中的长期腐蚀行为影响规律是一致的。

3 结 论

1) 低真空条件下 280 °C/30 min 氧化时, 随着 Nb 的添加, ZrO_2 晶粒尺寸由 5 nm 增大到 20 nm, 而随着 Sn 含量的增加, ZrO_2 晶粒由球状变为短棒状。随着氧化温度升高 (290 °C/30 min), 1#和 11#合金表面 ZrO_2 晶粒均出现长大的现象, 而 2#合金表面 ZrO_2 晶粒已连成一片。

2) 添加 Nb 或提高 Sn 含量均促进了 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金在低真空条件下 280 和 290 °C 氧化初期 ZrO_2 晶粒的形核和长大过程。

3) 锆合金在低真空条件下加热氧化时先形成中间态的氧化物 hcp-Zr₃O 和 O-ZrO₂, 再向 m-ZrO₂ 转变。

参考文献 References

- [1] IAEA-TECDOC-996. *Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants*, ISSN 1011-4289[R]. Vienna: IAEA, 1998: 1011
- [2] Gong W J, Zhang H L, Qiao Y et al. *Corrosion Science*[J], 2013, 74(6): 323
- [3] Pétigny N, Barberis P, Lemaignan C et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 280(3): 318
- [4] Wadman B, Andren H O. *9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM, 1991: 461
- [5] Li Cong(李 聪), Zhou Bangxin(周邦新). *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 1994(2): 152
- [6] Du Chenxi(杜晨曦), Peng Jianchao(彭剑超), Li Hui(李 慧) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(7): 887
- [7] Wang Zhen(王 桢). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016: 11
- [8] Wang Z, Zhou B X, Chen B et al. *Corrosion Science*[J], 2017, 122: 26
- [9] Arborelius J, Dahlbäck M, Hallstadius L et al. *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM, 2005: 526
- [10] Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意), Li Qiang(李 强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(8): 1317
- [11] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y et al. *16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C].

- Philadelphia: ASTM, 2011: 620
- [12] Garde A M. *9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM, 1991: 745
- [13] Cox B, Garzarolli F, Rudling P. *Zirat-9 Special Topics Report* [C]. Surahammar: Advanced Nuclear Technology International, 2004: 33
- [14] Ni N, Lozano-Perez S, Sykes J *et al. Ultramicroscopy*[J], 2011, 111(2): 123
- [15] Ni N, Hudson D, Wei J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60: 7132
- [16] Yao Meiyi(姚美意), Li Shilu(李士炉), Zhang Xin(张欣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(2): 163
- [17] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2003, 323: 72
- [18] Chen Heming(陈鹤鸣), Ma Chunlai(马春来), Bai Xinde(白新德). *The Corrosion and Protection of Nuclear Material*(核反应堆材料腐蚀及其防护)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1984: 188
- [19] Takeda K, Anada H. *12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM, 2000: 592
- [20] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(7): 606
- [21] Harada M, Kimpara M, Abe K. *9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Philadelphia: ASTM, 1991: 36

Effect of Sn and Nb Elements on Initial Oxidation Behavior of Zirconium Alloys in Low Vacuum Environment

Yao Meiyi, Huang Wei, Hou Keke, Zhang Jinlong, Xie Yaoping, Hu Lijuan, Zhou Bangxin
(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Zirconium alloys are important structural materials used as nuclear fuel cladding in nuclear reactors. Investigation on the initial oxidation behavior of zirconium alloys in low vacuum environment is helpful to understand the oxidation mechanism of zirconium alloys. Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr, Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb and Zr-1.5Sn-0.35Fe-0.15Cr (wt%) alloys were made into large-grained samples, and then TEM thin samples were prepared by electrolytic double-spraying. By studying the oxidation of TEM large-grained samples in a vacuum tube furnace with a vacuum of 3 Pa at 280 °C and 290°C, the effect of Sn and Nb on the initial oxidation behavior of zirconium alloys were investigated, and the nucleation and growth of ZrO₂ grains on the surface of the alloys was also observed. The results show that the addition of Nb or the increase of Sn content promotes the nucleation and growth of ZrO₂ grains formed on Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr alloy oxidized at 280 °C and 290 °C in low vacuum environment. When oxidizing at 280 °C/30 min under low vacuum conditions, the addition of Nb promotes the increase of ZrO₂ grain size, while the increase of Sn content makes the ZrO₂ grain change from spherical to short rod. With the increase of oxidation temperature (290 °C/30 min), the ZrO₂ grains on the surface of the Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr and Zr-1.5Sn-0.35Fe-0.15Cr alloy grow up, while the ZrO₂ grains on the Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-0.15Nb alloy has a faster nucleation rate.

Key words: zirconium alloy; large-grained samples; initial oxidation behavior

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn