Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb合金在高温空气/蒸汽混合气氛中的氧化行为

俞 强 徐诗彤 张佳楠 姚美意 胡丽娟 谢耀平 周邦新

(上海大学 材料研究所 上海 200072)

摘 要 在发生失水事故(LOCA)过程中，锆合金包壳可能会暴露于空气和蒸汽的混合气氛中发生高温氧化，进而失去其结构完整性，威胁到核反应堆的安全，因此锆合金在高温空气/蒸汽混合气氛中的氧化行为是一个值得深入研究的问题。本工作熔炼并制备了Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb (*x* = 0、0.15、0.30、0.50、1.0，质量分数，%)合金板状样品。采用同步热分析仪研究了5种锆合金在模拟LOCA工况下800~1200 ℃的20%空气+80%蒸汽混合气氛中的氧化行为，利用OM、SEM和配置波谱仪的电子探针显微分析仪分析了氧化样品横截面的显微组织和N、O元素分布。结果表明，Nb含量对锆合金高温氧化行为的影响非常复杂，锆合金抗高温氧化性能并不随Nb含量的变化呈单一变化规律，总体上添加Nb会使Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr合金的抗高温氧化性能降低。5种锆合金的氧化动力学曲线大多遵循抛物线-直线或直线规律，随氧化温度升高和Nb含量增加而发生改变，并且在1000和1200 ℃发生氧化转折。在高温蒸汽中含有空气时会由于O_2和N_2的存在明显加速锆合金的氧化，其中N对锆合金的氧化起到类似“催化”作用；ZrN的形成和再氧化促进了疏松多孔氧化物的生成，导致氧化膜的保护作用减弱。在氧化过程中，Nb含量变化会影响锆合金基体的$\alpha\leftrightarrow\beta$和氧化膜单斜(m)↔四方(t)的复杂相变过程。此外，Nb有增大O在α-Zr中固溶的趋势，并且Nb的氧化促进氧化膜的开裂，对锆合金抗氧化性能产生不利影响；另一方面，Nb含量的增加又会降低阴离子空位浓度，Nb与O结合也会阻碍O的扩散，对锆合金的抗氧化性能起到改善作用。

关键词 锆合金，失水事故，高温氧化，显微组织

中图分类号 TL341 **文章编号** 0412-1961(2025)11-1689-14

Oxidation Behaviors of Zr−0.75Sn−0.35Fe−0.15Cr−*x*Nb Alloys in High-Temperature Steam with Air

YU Qiang, XU Shitong, ZHANG Jianan, YAO Meiyi, HU Lijuan, XIE Yaoping, ZHOU Bangxin

Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Correspondent: YAO Meiyi, professor, Tel: 13818897458, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn

XU Shitong, Tel: 18817617881, E-mail: xushitong@i.shu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51871141)

Manuscript received 2024−02−08, in revised form 2024−05−29

ABSTRACT Zirconium alloys are extensively utilized as fuel element materials in water-cooled nuclear reactors owing to their small thermal neutron absorption cross-section, exceptional resistance to high-temperature and high-pressure water corrosion, favorable compatibility with UO_2, and moderate mechanical properties. Loss of coolant accidents (LOCAs) pose a critical risk during the operation of nuclear reactors. During such accidents, the zirconium alloy cladding may be exposed to a mixed atmosphere of air

资助项目 国家自然科学基金项目No.51871141

收稿日期 2024-02-08 **定稿日期** 2024-05-29

作者简介 俞 强，男，1998年生，硕士生

通讯作者 姚美意，yaomeiyi@shu.edu.cn，主要从事核燃料包壳材料锆合金和容错燃料包壳材料的研究

徐诗彤，xushitong@i.shu.edu.cn，主要从事核燃料包壳锆合金腐蚀研究

DOI 10.11900/0412.1961.2024.00047

and steam, undergoing high-temperature oxidation that could compromise its structural integrity and threaten nuclear reactor safety. Therefore, understanding the oxidation behaviors of zirconium alloys in high-temperature air–steam environments is essential. This study focused on Zr–0.75Sn–0.35Fe–0.15Cr–*x*Nb alloys (*x* = 0, 0.15, 0.30, 0.50, and 1.0; mass fraction, %), which were smelted and formed into plate samples. The oxidation behaviors of these alloys in a mixed atmosphere comprising 20% air and 80% steam at temperatures ranging from 800 ℃ to 1200 ℃ were investigated using a synchronous thermal analyzer under simulated LOCA conditions. The microstructure and distribution of N and O in the cross-section of the oxidized samples were examined via OM, SEM, and electron probe microanalysis coupled with wave-dispersive spectroscopy. Results indicate that the effect of Nb content on the high-temperature oxidation behavior of the zirconium alloys is complex and does not directly correlate with changes in Nb content. In general, adding Nb may reduce the high-temperature oxidation resistance of Zr–0.75Sn–0.35Fe–0.15Cr–*x*Nb alloys. The oxidation kinetics curves of the five alloys predominantly follow parabolic–linear or linear laws and display variations with changes in oxidation temperature and Nb content. In particular, oxidation transitions occur at 1000 and 1200 ℃. In high-temperature steam containing air, the oxidation of zirconium alloys is considerably accelerated by the presence of N_2 and O_2 in air, with N serving as a "catalytic-like" agent, providing new oxidation pathways. The formation and subsequent reoxidation of ZrN contribute to the creation of porous oxide layers, undermining the protective capability of the oxide film. The changing content of Nb during the oxidation process influences the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transformation in the zirconium alloy matrix and the monoclinic (m)↔tetragonal (t) phase transformation in the oxide film. Furthermore, Nb tends to increase the O solid solubility in α-Zr, and Nb oxidation promotes cracking of the oxide film, which detrimentally affects the oxidation resistance of the zirconium alloys. Conversely, an increase in Nb content reduces anion vacancy concentration and impedes O diffusion when Nb combines with O, thereby enhancing the oxidation resistance of the zirconium alloys.

KEYWORDS zirconium alloy, loss of coolant accident (LOCA), high-temperature oxidation, microstructure

锆合金具有热中子吸收截面小、耐高温高压水腐蚀性能优异、与UO_2相容性好和力学性能适中等优点，被广泛用作水冷核反应堆的堆芯结构材料，如燃料包壳管、压力管、定位格架以及端塞等[1]。为进一步降低核电成本，目前核电朝着提高燃料燃耗和延长燃料换料周期的方向发展，这就对反应堆的安全性能提出了更高的要求，核反应堆用材料在服役过程中存在的问题应引起更大关注[2]。失水事故(loss of coolant accident，LOCA)作为核反应堆运行过程中较为严重的事故，是反应堆基准设计事故，锆合金包壳是确保裂变产物不泄漏的第一道屏障，其优异的性能对于保障LOCA工况下的核安全具有重要意义[3]。在LOCA过程中，反应堆堆芯可能暴露于空气和蒸汽的混合气氛中，使锆合金包壳在空气/蒸汽混合气氛中发生高温氧化。空气中的主要成分为N_2和O_2，因此相关学者[4–6]对锆合金包壳管在含N_2和O_2的混合气氛中的氧化行为展开了研究，结果表明，在混合气氛中的锆合金氧化速率较纯水蒸气气氛显著增加。Negyesi和Amaya[7,8]研究发现，Zr-4合金在1100和1300 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化时，N的存在会促进柱状氧化物的生长。Negyesi和Amaya[9]还研究了Zr-4合金在空气/蒸汽混合气氛中800~1400 ℃的氧化行为，发现在氧化过程中会形成ZrN及ZrN-ZrO_2多孔混合区域。Steinbrück[10]研究了Zr-4合金在800~1400 ℃的N_2/O_2混合气氛中的高温氧化行为，结果表明，Zr-4合金在含N气氛中的氧化动力学曲线符合线性规律；在N_2含量较低时便可生成ZrN，生成的ZrN会进一步被氧化并释放出N_2，释放的N_2在氧化膜/金属(O/M)界面处可重新与Zr发生氮化反应。因此，锆合金在混合气氛下的高温氧化行为较为复杂，锆合金不仅会被O_2和蒸汽氧化，而且混合气氛中的N为锆合金氧化提供了新的途径，加速其氧化过程。

目前商用和在研的锆合金主要分为Zr-Sn、Zr-Nb和Zr-Sn-Nb三大系列，其中Zr-Sn-Nb系合金是综合了Zr-Sn和Zr-Nb系合金优点而发展起来的，具有良好的耐腐蚀、抗吸氢和抗蠕变性能[11]。Nb是锆合金中重要的合金化元素，对锆合金的耐腐蚀性能具有重要影响[12~14]。黄娇[13]对自主研发的Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb (质量分数，%，下同)合金在常规条件下的耐腐蚀性能进行了研究，结果表明，Nb可以有效改善锆合金的耐腐蚀性能。合金成分和氧化温度都会对锆合金的LOCA行为产生影响，研究[15~19]发现，Nb含量对锆合金的高温蒸汽氧化行为的影响

十分复杂，并没有随 Nb 含量的变化呈单一变化规律，并且在不同的氧化温度下，合金的抗高温蒸汽氧化性能随 Nb 含量的变化也会发生改变。

本课题组对 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金的常规腐蚀行为和高温蒸汽氧化行为展开了系统研究，该系列合金具有优良的耐腐蚀性能[13,19]。为进一步了解 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金在含空气和蒸汽的混合气氛中的氧化行为，本工作以 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金作为实验材料，通过研究该系列合金在 800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中的高温氧化行为和氧化样品氧化物层的成分及显微组织等，探究 Nb 含量对锆合金在空气/蒸汽混合气氛中高温氧化行为的影响规律及其机制，为新型锆合金的开发提供理论依据。

1 实验方法

1.1 合金制备

实验设计了 5 种不同 Nb 含量的 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb (x = 0、0.15、0.30、0.50、1.0，质量分数，%，下同)合金，分别命名为 0Nb、0.15Nb、0.30Nb、0.50Nb 和 1.0Nb 合金。合金的具体制备流程如下：将委托工厂加工的 2.8 mm 厚的冷轧态板材切割成尺寸为 20 mm × 120 mm × 2.8 mm 的长条状试样，再进行真空退火(580 ℃、1 h)，通过两次冷轧以及一次中间退火(580 ℃、1 h)将试样冷轧至 0.7 mm 厚，每次冷轧压下量约为 50%，最后进行 560 ℃、3 h 退火。每次退火均在真空管式炉中进行(真空度< 3×10^{-3} Pa)，退火前对样品进行酸洗(0Nb 合金和含 Nb 合金的酸洗液分别为 10%HF + 45%HNO_3 + 45%H_2O 和 10%HF + 30%HNO_3 + 30%H_2SO_4 + 30%H_2O，体积分数，下同)，以获得干净的样品表面。利用 PERKINE 7300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对 5 种合金样品进行成分分析，结果列于表 1 中。可见，分析结果与名义成分基本符合。

1.2 高温气氛氧化实验

采用 DK7725A 型电火花切割机将制得的合金板材切割成尺寸为 15 mm × 10 mm × 0.7 mm 的样品，并在 Setsys evo TGA/STA 同步热分析仪上进行高温气氛氧化实验，氧化温度分别设定为 800、1000 和 1200 ℃。为了尽可能模拟 LOCA 工况下的实际氧化过程，结合设备的运行情况，以 10 ℃/min 的速率从初始温度加热至 60 ℃，保温 1800 s，再以 50 ℃/min 的速率加热至设定温度，并在升温过程中通入空气/蒸汽混合气氛(20% 空气 + 80% 蒸汽)，到达指定温度时恒温氧化相应时间(到达 800 ℃恒温氧化 10800 s、到达 1000 ℃恒温氧化 3600 s、到达 1200 ℃恒温氧化 1800 s)。高温气氛氧化实验分为升温、恒温和降温 3 个阶段，实际 LOCA 工况下锆合金在高温气氛氧化前已经发生氧化，因此本工作不考虑升温阶段对样品氧化的影响，重点分析 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金在恒温阶段的高温氧化行为，对氧化增重曲线进行绘制时，将样品恒温阶段的氧化增重减去刚到温时的氧化增重。通过式(1)分析合金氧化增重与氧化时间的关系，即：

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

为了方便研究氧化动力学规律，通常将式(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/dm^2；n 为氧化速率指数；K_n 为氧化速率常数，mg$^{1/n}$/(dm$^{2/n}$·s)；t 为氧化时间，s。根据式(2)绘制合金氧化增重的 lnΔw-ln$t$ 关系曲线并进行数据处理，拟合得到 n 和 lnK_n。由于数据拟合处理得到的 n 不一定完全符合金属氧化遵循的动力学规律，如直线规律(n = 1.0)、抛物线规律(n = 0.5)和立方规律(n = 0.33)等，因此本工作对不同氧化动力学规律的 n 范围进行规定，以方便对不同合金的氧化动力学规律进行对比分析，具体规定为：立方规律($0.2 \leqslant n \leqslant 0.4$)、抛物线规律($0.4 < n \leqslant 0.6$)、抛物线-直线规律($0.6 < n \leqslant 0.85$)、直线规律($0.85 < n \leqslant 1.2$)和幂指数规律($1.2 < n$)。

表 1 实验用 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金的成分分析结果

Table 1 Composition analysis results of zirconium alloys for experiment

(mass fraction / %)

Alloy	Sn	Fe	Cr	Nb	Zr
0Nb	0.73	0.32	0.14	–	Bal.
0.15Nb	0.71	0.31	0.17	0.12	Bal.
0.30Nb	0.71	0.31	0.14	0.28	Bal.
0.50Nb	0.70	0.31	0.14	0.48	Bal.
1.0Nb	0.72	0.31	0.14	0.97	Bal.

1.3 氧化样品截面显微组织表征

采用 KEYENCE-VHX-100 型金相显微镜(OM)对氧化膜横截面的显微组织进行观察，样品制备方法如下：将氧化样品切割后热镶，将镶嵌后样品截面一侧用 800~2000 号的水磨砂纸进行打磨，再用 10%HF + 45%HNO_3 + 45%H_2O 混合酸对样品刻蚀 1~3 s，将刻蚀后样品用自来水冲洗至少 10 min 后烘

干。采用JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜断口形貌，氧化膜断口制样方法详见文献[20]。采用配置波谱仪(WDS)的8050G型电子探针显微分析仪(EPMA)对氧化样品横截面进行显微组织观察和成分分析，主要分析元素N和O的分布。

2 实验结果

2.1 高温气氛氧化动力学

图1为5种合金在800、1000和1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中的高温氧化增重曲线。根据式(2)绘制lnΔw-ln$t$的关系曲线拟合得到的n和lnK_n列于表2中。结合图1和表2可知，在空气/蒸汽混合气氛中：800 ℃氧化时，5种合金的氧化动力学曲线均未发生氧化转折，但氧化动力学规律不同，其中0Nb、0.15Nb和0.30Nb合金的n分别为0.62、0.66和0.74，氧化动力学曲线均符合抛物线-直线规律，0.50Nb和1.0Nb合金的n分别为0.94和0.95，氧化动力学曲线符合直线规律。可见，在800 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化时，Nb含量对Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金的抗高温氧化性能会产生一定影响，总体表现为：随着Nb含量的增加，合金的抗高温氧化性能变差。在1000 ℃氧化时，0Nb合金的n为1.11，氧化动力学曲线符合直线规律，未发生氧化转折，其余4种含Nb锆合金的氧化动力学曲线较为复杂，均发生了2次氧化转折：第一次氧化转折前4种合金氧化动力学曲线均符合直线规律，并且0.15Nb和1.0Nb合金的n小于0Nb合金；4种合金第一次氧化转折后的n在1.54~1.94范围内，符合幂指数规律，第二次氧化转折后的n在0.72~1.44范围内，其中0.15Nb和0.30Nb合金的氧化动力学规律发生了直线→幂指数→直线规律的变化，0.50Nb合金的氧化动力学规律经历了直线→幂指数→抛物线-直线规律的变化，1.0Nb合金的氧化动力学规律经历了直线→高幂指数→低幂指数规律的变化。5种合金的抗高温氧化性能从弱到强排序为0.5Nb合金< 0.30Nb合金≈1.0Nb合金< 0.15Nb合金< 0Nb合金，与合金在800 ℃空气/蒸汽混合气氛中的氧化行为并不一致。在1200 ℃氧化时，5种合金的氧化动力学曲线均发生一次氧化转折，转折前的n在0.96~0.98范围内，氧化动力学曲线符合直线规律，转折后的n在0.64~0.80范围内，氧化动力学曲线符合抛物线-直线规律，5种合金的抗高温氧化性能从弱到强排序为0.15Nb合金< 0.30Nb合金≈1.0Nb合金< 0.5Nb合金< 0Nb合金。

为了分析Nb含量对Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金抗高温氧化性能的影响，计算了不同Nb含量合金相对于0Nb合金在相同温度下氧化1800 s以及相应时间后的增重变化百分数F_y (y = 0.15Nb、0.30Nb、0.50Nb和1.0Nb)，计算公式如下：

$$F_y = \frac{\Delta w_y - \Delta w_{0\mathrm{Nb}}}{\Delta w_{0\mathrm{Nb}}} \tag{3}$$

式中，$\Delta w_{0\mathrm{Nb}}$是0Nb合金的氧化增重(mg/dm^2)；Δw_y为0.15Nb、0.30Nb、0.50Nb和1.0Nb合金的氧化增重(mg/dm^2)。

F_y计算结果如表3所示。可以看出，与0Nb合

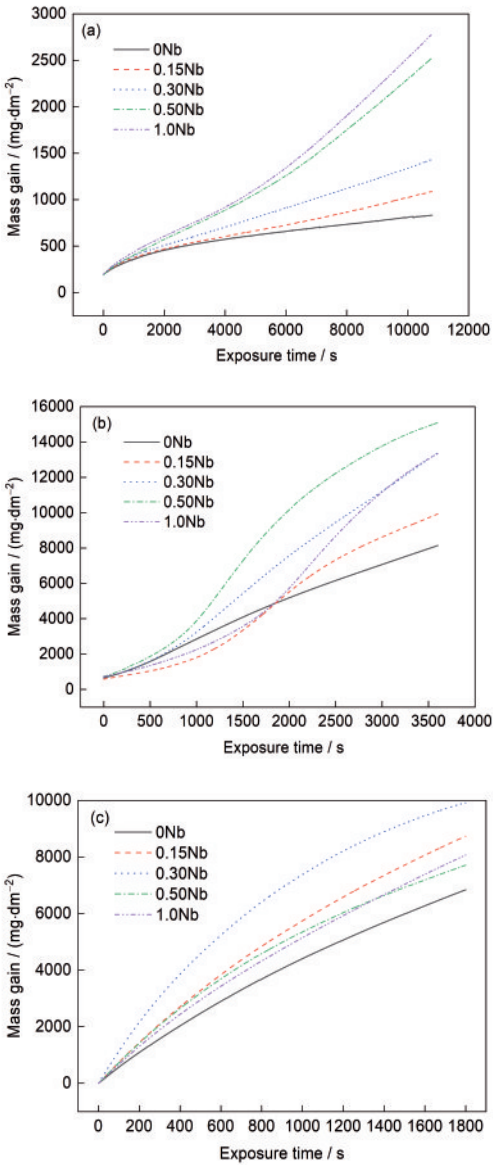

图1 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金在空气/蒸汽混合气氛中高温氧化的氧化增重曲线

Fig.1 Oxidation mass gain curves of Zr−0.75Sn−0.35Fe−0.15Cr−xNb alloys oxidized in air/steam mixed atmosphere

(a) 800 ℃, 10800 s
(b) 1000 ℃, 3600 s
(c) 1200 ℃, 1800 s

表 2 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金在 800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中的氧化动力学参数拟合结果

Table 2 Fitting results of oxidation kinetic parameters for Zr−0.75Sn−0.35Fe−0.15Cr−*x*Nb alloys in air/steam mixed atmosphere at 800−1200 ℃

T / ℃	Alloy	Transition	Transition point / s	lnK_n	*n*
800	0Nb	−	−	3.31	0.62
	0.15Nb	−	−	3.29	0.66
	0.30Nb	−	−	3.17	0.74
	0.50Nb	−	−	2.73	0.94
	1.0Nb	−	−	2.77	0.95
1000	0Nb	−	−	4.50	1.11
	0.15Nb	Before transition	−	4.02	1.00
		First transition	666	1.76	1.92
		Second transition	1968	4.95	1.03
	0.30Nb	Before transition	−	4.42	1.11
		First transition	594	3.51	1.54
		Second transition	1320	4.88	1.12
	0.50Nb	Before transition	−	4.53	1.17
		First transition	696	3.03	1.79
		Second transition	1572	6.53	0.72
	1.0Nb	Before transition	−	4.20	1.09
		First transition	1254	1.82	1.91
		Second transition	2184	3.58	1.44
1200	0Nb	Before transition	−	5.83	0.97
		After transition	354	6.13	0.80
	0.15Nb	Before transition	−	6.09	0.98
		After transition	354	6.46	0.77
	0.30Nb	Before transition	−	6.52	0.96
		After transition	312	7.09	0.64
	0.50Nb	Before transition	−	6.08	0.98
		After transition	312	6.53	0.72
	1.0Nb	Before transition	−	6.00	0.98
		After transition	282	6.29	0.80

Note: *T*—oxidation temperature, K_n—oxidation rate constant, *n*—oxidation rate index

金相比，在 800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化时，添加 Nb 后合金的氧化增重均明显增大。800 ℃氧化 1800 和 10800 s 时 F_y 均随着合金中 Nb 含量增加而增大，并且随着氧化时间的延长，F_y 增幅变大。1000 ℃氧化时，合金的氧化过程较为复杂，在氧化 1800 s 时 0.15Nb 和 1.0Nb 合金氧化增重略小于 0Nb 合金，在氧化 3600 s 时含 Nb 合金的氧化增重均大于 0Nb 合金，并且随着氧化时间的延长，F_y 增幅变大。1200 ℃氧化时，添加 Nb 均会增大合金的氧化增重，但随着 Nb 含量的增加 F_y 呈先增大后减少的趋势。对比合金在不同温度氧化 1800 s 时的 F_y 可以发现，氧化温度对不同 Nb 含量合金的 F_y 的影响复杂，在 1000 ℃氧化时 Nb 的影响最大。可见，添加 Nb 总体会降低 Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr 合金在空气/蒸汽混合气氛中的抗氧化性能，但 Nb 含量对合金抗高温氧化行为的影响十分复杂，不随 Nb 含量的变化呈单一变化规律，并且随着氧化温度升高而发生改变。

表3 与0Nb合金相比，0.15Nb、0.30Nb、0.50Nb和1.0Nb合金在800~1200 ℃空气/蒸汽混合气氛中氧化的氧化增重变化百分数

Table 3 Compared to 0Nb alloy, the percentages of mass gain change for 0.15Nb, 0.30Nb, 0.50Nb, and 1.0Nb alloys oxidized in air/steam mixed atmosphere at 800−1200 ℃

(%)

T / ℃	Oxide time / s	$F_{0.15Nb}$	$F_{0.30Nb}$	$F_{0.50Nb}$	$F_{1.0Nb}$
800	1800	3.3	10.6	22.7	30.6
	10800	39.8	93.8	265.1	303.6
1000	1800	−2.7	41.3	91.4	−1.2
	3600	24.9	69.7	91.7	68.6
1200	1800	27.7	44.9	18.0	12.7

Note: F_y—compared to 0Nb alloy, the percentage of mass gain change of other alloys (y = 0.15Nb, 0.30Nb, 0.50Nb, and 1.0Nb)

2.2 氧化样品截面显微组织

图2和3分别为5种合金样品在800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化后横截面显微组织的OM像和SEM像。可见，800 ℃氧化时5种合金的氧化膜横截面均由ZrO_2层和α-Zr(O)层组成，界面较为平整；0Nb、0.15Nb和0.30Nb合金氧化膜整体为柱状结构，存在少量裂纹；0.50Nb和1.0Nb合金的ZrO_2层出现分层现象，外侧为柱状氧化物，内侧为疏松氧化物，裂纹较多。1000 ℃氧化时5种合金的横截面显微组织均呈现3层结构，从外到内依次为：ZrO_2层、α-Zr(O)层和原β-Zr层，其中0.30Nb、0.50Nb和1.0Nb合金的氧化膜出现明显开裂现象；5种合金的ZrO_2层均出现分层现象，外侧为存在少量微裂纹的柱状氧化物，内侧为疏松多孔的氧化物，2层氧化物之间出现裂缝，外侧柱状氧化物比在800 ℃氧化时更为粗大，在多孔氧化物中存在一些ZrN颗粒，OM像中呈金黄色[9]。1200 ℃氧化时，5种合金表面的氧化膜均出现变形和开裂现象，横截面显微组织呈2层结构：ZrO_2层和α-Zr(O)层，未出现原β-Zr层；ZrO_2层中柱状氧化物更为粗大，并且柱状晶之间存在明显的沿着柱状晶生长方向的微裂纹。对比800~1200 ℃氧化时样品的截面形貌可知，随着氧化温度的升高，样品截面显微组织发生改变，柱状氧化物层的厚度增加，氧化物也变得更粗大，柱状晶之间出现开裂现象，并且柱状晶内的孔隙增多，为O向内扩散提供了更多的通道。

2.3 O、N分布分析

图4为0.15Nb合金在800、1000和1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化后样品横截面Zr、O和N元素的EPMA像和WDS面扫描结果(同一氧化温度下，5种合金WDS面扫结果近似)。可以看出，800 ℃氧化时，0.15Nb合金中ZrO_2层的主要元素是Zr与O，在O/M界面靠近基体一侧存在O的富集，远离O/M界面时O含量分布较为均匀；N含量在整个横截面中都很低，且N的分布基本没有变化。1000 ℃氧化时，0.15Nb合金的氧化层主要为ZrO_2，局部区域可观察到N的富集，ZrN在氧化膜中分布并不均匀，主要分布在O/M界面附近；在疏松氧化膜中O的分布也不均匀，这与该区域存在的ZrN有关，另外O分布不均匀也可能是WDS所观察的样品横截面为起伏不平的断口，会造成信号的误差所致。随着离O/M界面距离的增大，基体中的O含量逐渐降低，这与横截面上观察到的α-Zr(O)层和原β-Zr层的组织特征相对应。1200 ℃氧化时，0.15Nb合金的氧化层主要是ZrO_2，但在横截面中并没有发现N的富集，这可能是因为在1200 ℃氧化时形成的ZrN大部分已经被氧化成ZrO_2；在基体中O的分布比较均匀，这与基体主要为O稳定的α-Zr(O)层的组织相对应。

3 分析与讨论

3.1 空气对锆合金抗高温氧化性能的影响

本课题组前期工作研究了Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb (x = 0、0.15、0.50、1.0)合金在20%N_2 + 80%蒸汽混合气氛[21]和纯水蒸气[19]条件下的高温氧化行为(800 ℃氧化7200 s、1000 ℃氧化3600 s和1200 ℃氧化1800 s)，选择这4种合金在1000和1200 ℃的氧化增重数据，与本工作中的0Nb、0.15Nb、0.50Nb和1.0Nb合金在空气/蒸汽混合气氛中的氧化增重数据进行对比，结果如图5所示(为了方便比较，将文献[19,21]中的4种合金与本工作的4种合金取相同的名称)，并将4种合金在空气/蒸汽混合气氛中的氧化增重和N_2/蒸汽混合气氛中的氧化增重[21]分别与在纯水蒸气气氛中的氧化增重[19]的比

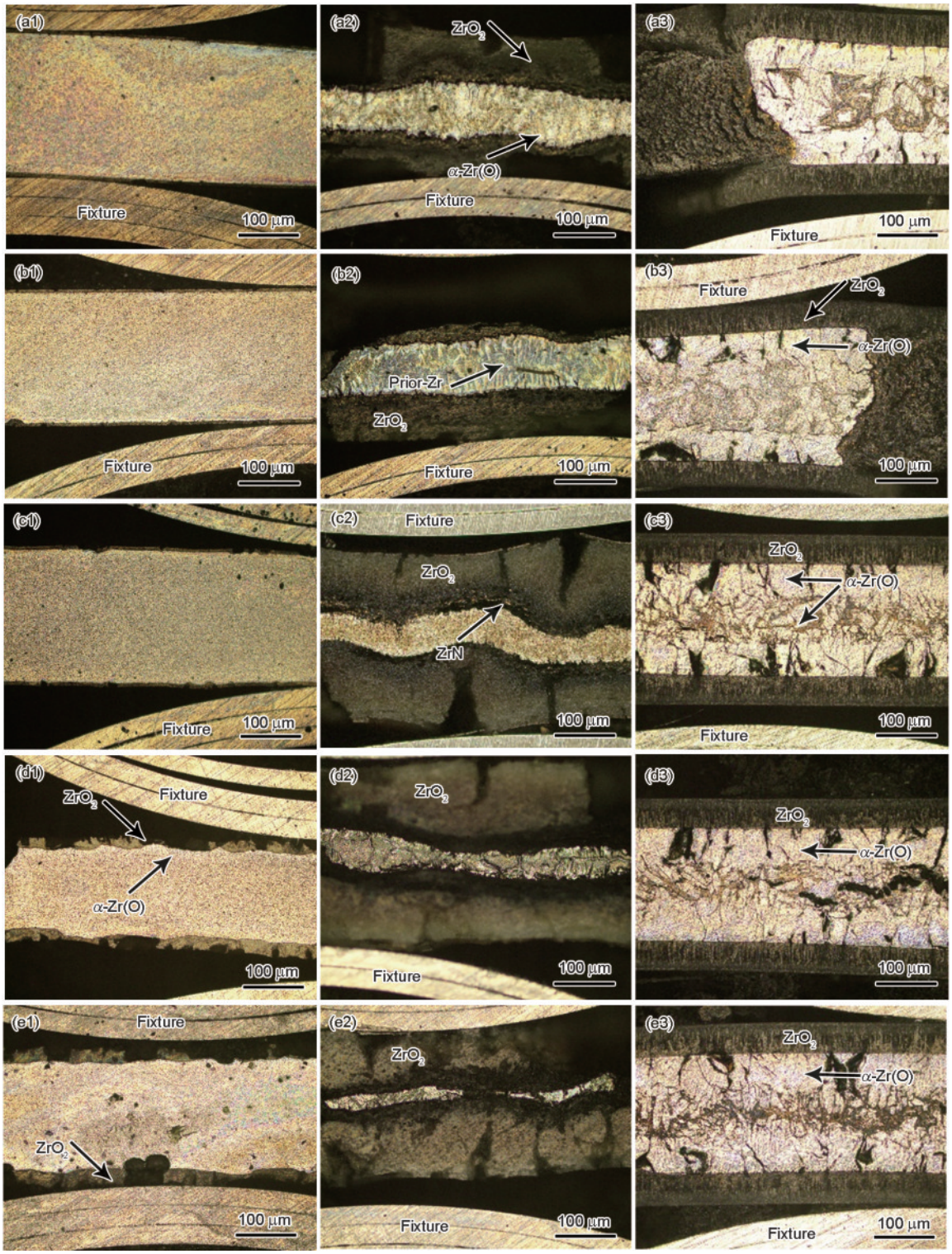

图 2 5 种合金在 800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化后横截面显微组织的 OM 像

Fig.2 Cross-sectional OM images of 0Nb (a1−a3), 0.15Nb (b1−b3), 0.30Nb (c1−c3), 0.50Nb (d1−d3), and 1.0Nb (e1−e3) alloys after oxidation in air/steam mixed atmosphere

(a1−e1) 800 ℃, 10800 s　(a2−e2) 1000 ℃, 3600 s　(a3−e3) 1200 ℃, 1800 s

值列于表 4 中。结合图 5 和表 4 可知，4 种合金在空气/蒸汽混合气氛和 N_2/蒸汽混合气氛中的氧化增重明显大于纯水蒸气条件，1000 ℃氧化 3600 s 后，空气/蒸汽混合气氛中的氧化增重是纯水蒸气中的 15~33 倍，N_2/蒸汽混合气氛中的氧化增重是纯水蒸气中的 8~16 倍。可见，当高温蒸汽中含有 N_2 时，N 明显加速了锆合金的氧化；当高温蒸汽中含有空气时，锆合金的氧化进一步加速，空气中 O_2 的存在会促进锆合金在高温下含 N 气氛中的氧化。1200 ℃氧化 1800 s 后，空气/蒸汽混合气氛和 N_2/蒸汽混合气氛中

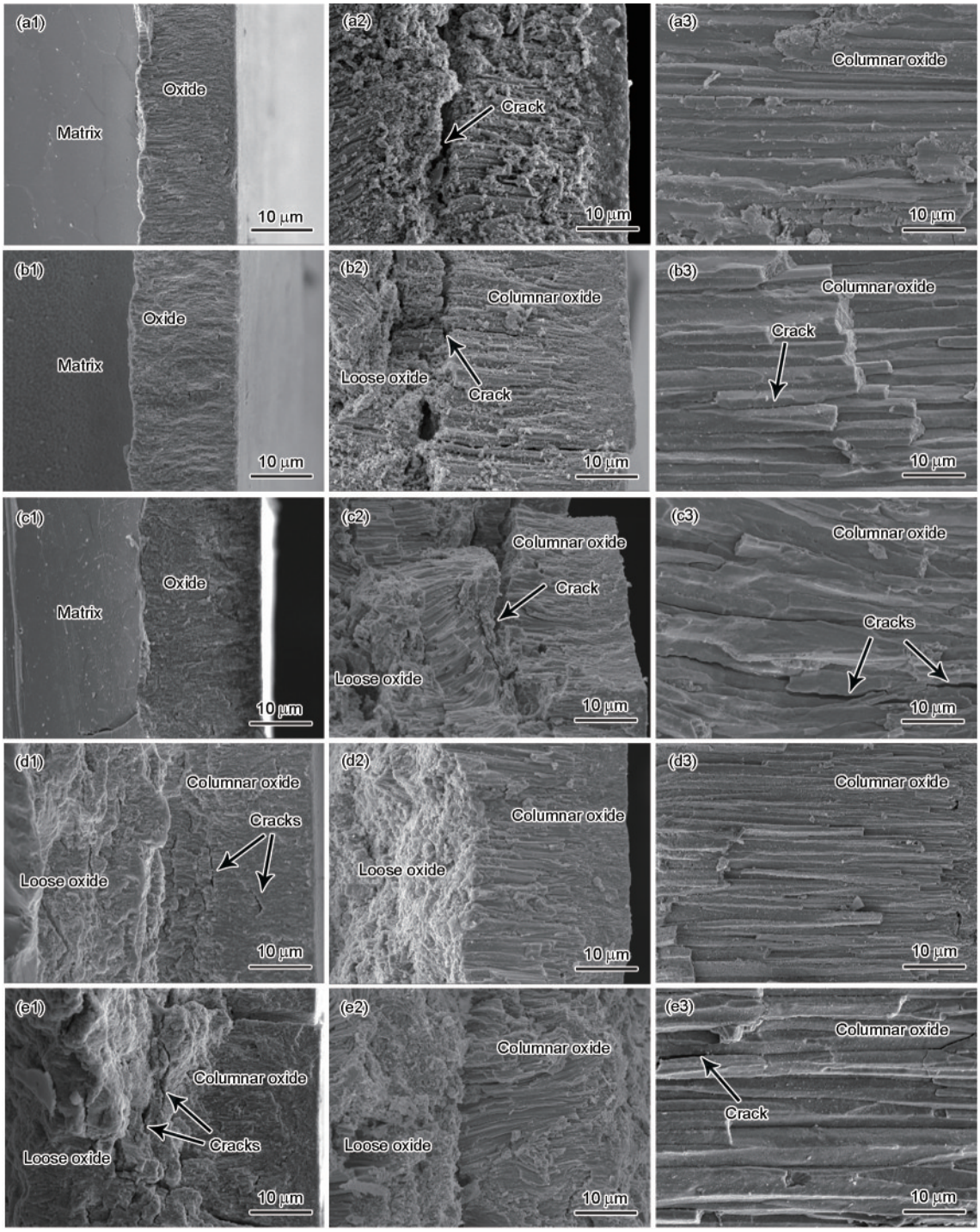

图3 5种合金在800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化后横截面显微组织的SEM像

Fig.3 Cross-sectional SEM images of 0Nb (a1−a3), 0.15Nb (b1−b3), 0.30Nb (c1−c3), 0.50Nb (d1−d3), and 1.0Nb (e1−e3) alloys after oxidation in air/steam mixed atmosphere

(a1−e1) 800 ℃, 10800 s (a2−e2) 1000 ℃, 3600 s (a3−e3) 1200 ℃, 1800 s

的氧化增重均是纯水蒸气中的3~4倍，但此时空气/蒸汽混合气氛中合金的氧化增重小于N_2/蒸汽混合气氛，在1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化时，从外观形貌观察4种合金样品都已碎裂，产生了较多碎屑，这可能是由于高温气流将部分碎屑从坩埚中带走，从而导致样品称量的氧化重量偏小。

Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb合金在空气/蒸汽混合气氛中的高温氧化行为十分复杂，在800~1200 ℃氧化时会与O_2、N_2和H_2O发生以下反应：

$$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2 \quad (4)$$

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \quad (5)$$

$$Zr + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow ZrN \quad (6)$$

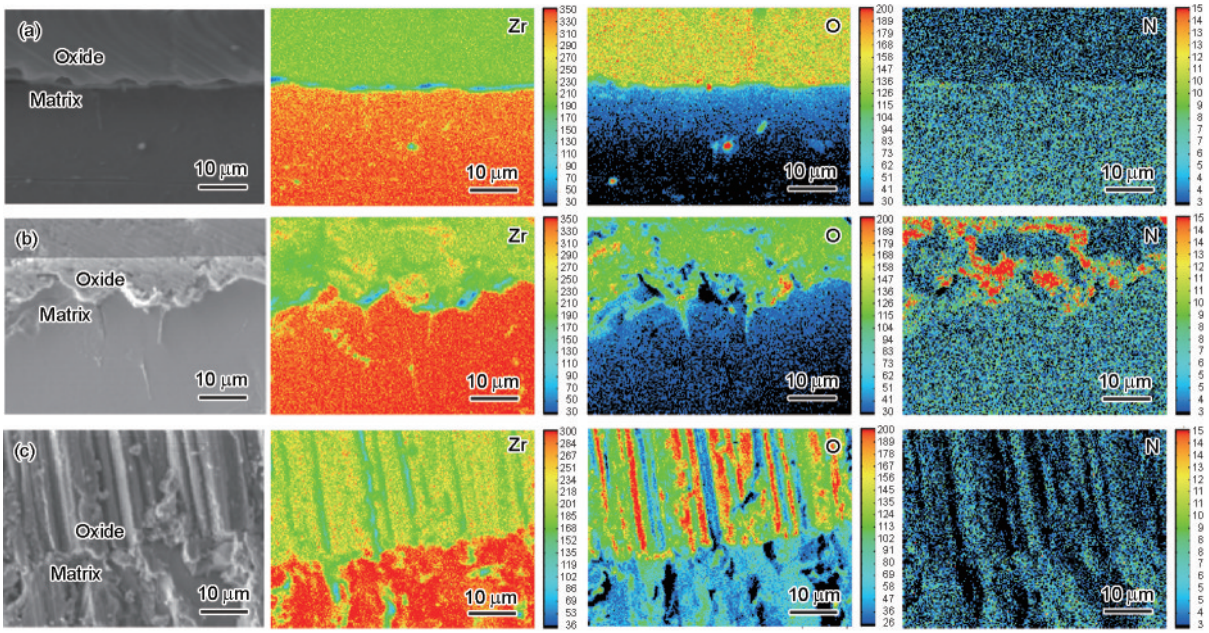

图 4 0.15Nb 合金在 800~1200 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化后样品横截面的 EPMA 像和 WDS 元素面分布图

Fig.4 Cross-sectional EPMA images and corresponding WDS element scanning maps of the 0.15Nb alloy after oxidation in air/steam mixed atmosphere at 800 ℃ (a), 1000 ℃ (b), and 1200 ℃ (c)

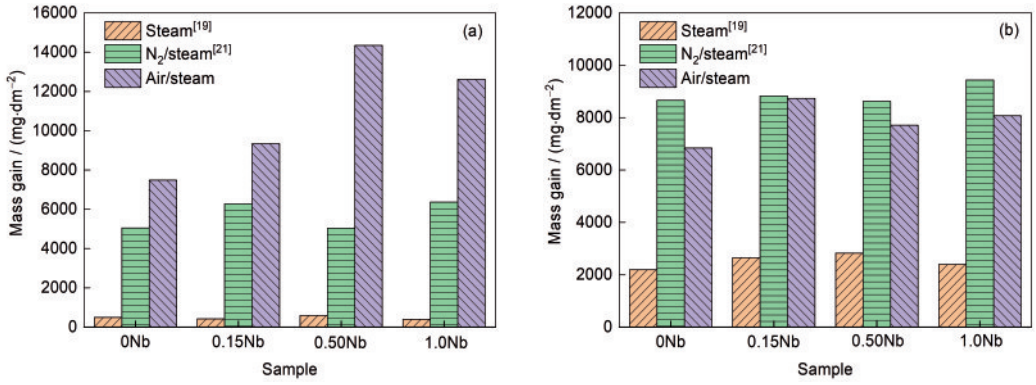

图 5 1000 和 1200 ℃下 0Nb、0.15Nb、0.50Nb 和 1.0Nb 合金在空气/蒸汽混合气氛中的氧化增重与在 N_2/蒸汽混合气氛[21]和纯水蒸气气氛[19]中的氧化增重对比

Fig.5 Oxidation mass gains of 0Nb, 0.15Nb, 0.50Nb, and 1.0Nb alloys in air/steam mixed atmosphere compared with that in N_2/steam mixed atmosphere[21] and steam[19] at 1000 ℃ (a) and 1200 ℃ (b)

表 4 1000 和 1200 ℃下 0Nb、0.15Nb、0.50Nb 和 1.0Nb 合金在空气/蒸汽混合气氛和 N_2/蒸汽混合气氛[21]中的氧化增重与纯水蒸气气氛[19]中的氧化增重比值

Table 4 Ratios of oxidation mass gain of 0Nb, 0.15Nb, 0.50Nb, and 1.0Nb alloys in air/steam mixed atmosphere and N_2/steam mixed atmosphere[21] to that in steam[19] at 1000 and 1200 ℃

Alloy	$\Delta w(N_2/steam)^{[21]} / \Delta w(steam)^{[19]}$		$\Delta w(Air/steam) / \Delta w(steam)^{[19]}$	
	1000 ℃, 3600 s	1200 ℃, 1800 s	1000 ℃, 3600 s	1200 ℃, 1800 s
0Nb	10.2	3.9	15.1	3.5
0.15Nb	15.3	3.3	22.3	3.3
0.50Nb	8.4	3.1	24.1	3.1
1.0Nb	15.9	3.9	32.1	3.8

Note: $\Delta w(N_2/steam)$—oxidation mass gain of alloys in N_2/steam mixed atmosphere, $\Delta w(Air/steam)$—oxidation mass gain of alloys in air/steam mixed atmosphere, $\Delta w(steam)$—oxidation mass gain of alloys in steam

$$ZrN + O_2 \rightarrow ZrO_2 + \frac{1}{2}N_2 \quad (7)$$

$$ZrN + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + \frac{1}{2}N_2 + 2H_2 \quad (8)$$

$$Zr + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow ZrH \quad (9)$$

$$ZrH + O_2 \rightarrow ZrO_2 + \frac{1}{2}H_2 \quad (10)$$

$$ZrH + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + \frac{5}{2}H_2 \quad (11)$$

在800~1200 ℃氧化时式(4)~(11)的Gibbs自由能(ΔG)如表5所示。可知，最容易发生的是Zr基体与O_2的氧化反应(式(4))，锆合金在800 ℃的空气/蒸汽混合气氛中会优先氧化生成致密的柱状氧化膜，如图3所示；随着温度的升高，式(5)~(8)的反应也会同步进行，如果反应完全，N_2在反应后并没有被消耗，在整个反应过程中起到了类似于“催化”的作用，而锆合金在纯蒸汽中只发生反应(5)，N_2为锆合金的氧化提供了一条新的途径。从反应(5)也可知，Zr基体与H_2O反应会形成ZrO_2和H_2，Zr也有可能与H_2反应生成ZrH并进一步发生反应(10)和(11)，为锆合金的氧化提供另一条途径；但根据表5可知，Zr与H_2反应的ΔG最大，从热力学角度来看并不容易发生，此外Zr与H_2O反应形成的H_2一部分扩散到氧化介质中，另一部分通过氧化膜扩散到O/M界面被Zr基体吸收，而在800~1200 ℃时β-Zr中H固溶度能够达到50% (原子分数)，只有Zr基体中的H浓度超过极限固溶度时才会析出ZrH。因此，Zr更容易与N_2反应形成ZrN，空气/蒸汽混合气氛中的O_2对ZrN也有着极强的氧化能力，根据氮化物的形成及其再氧化机理[9,22,23]，ZrN再氧化会形成疏松多孔的氧化物，使得氧化膜出现分层。另外，反应生成的N_2也会在向氧化膜外侧扩散的过程中使得致密的柱状氧化膜产生孔隙和裂纹，氧化膜对锆合金的保护作用减弱，从而使N的“催化”效果更加显著，因此4种合金在空气/蒸汽混合气氛中高温氧化的程度明显大于纯水蒸气。Zhao等[24]对Zr-Sn-Nb合金在800~1000 ℃的纯水蒸气、O_2和空气中的氧化行为也进行了研究，结果表明，相比于纯水蒸气条件，O_2中氧化反应的氧化速率常数大幅增加，从动力学上分析反应更容易进行；空气中氧化反应的激活能明显减小，从热力学上分析反应更容易发生。因此，锆合金在空气/蒸汽混合气氛中氧化时，O对锆合金的氧化起到明显的加速作用，N对锆合金的氧化起到催化作用，使得氧化反应更容易发生，O和N 2者共同作用使得锆合金的氧化速率大幅增加，降低了合金的抗高温氧化性能。

锆合金在空气/蒸汽混合气氛中的高温氧化过程示意图如图6所示。在氧化过程中，锆合金优先与O反应，在表面形成柱状晶的ZrO_2层，N会先固溶在氧化物和锆合金基体中，当O/M界面处O浓度较低时N与α-Zr(O)反应生成ZrN[25,26]，所以在O/M界面处容易检测到ZrN的存在；随着氧化的继续进行，氧化物层界面前沿向锆合金基体推进，ZrN会嵌入氧化物层中，ZrN也会与O发生进一步反应生成ZrO_2和N_2，由于ZrN和ZrO_2的摩尔体积差异较大(V_{ZrN} = 14.8 cm^3/mol，V_{ZrO_2} = 22.0 cm^3/mol)[25]，当ZrN氧化成ZrO_2时体积发生膨胀，氧化膜中会产生局部附加应力，使得ZrN-ZrO_2层的孔隙和裂纹增多；同时反应生成的N_2通过氧化膜向外表面扩散，在氧化膜中也会留下孔隙，并扩展成裂纹。这2方面都会为N和O的扩散提供快速通道，同时在氧化过程中由于应力的作用样品氧化膜会发生碎裂，增加了参与反应的比表面积，从而加速了锆合金的氧化，所以锆合金在空气/蒸汽混合气氛中高温氧化的氧化动

表5 800~1200 ℃氧化时反应(4)~(11)的Gibbs自由能(ΔG)
Table 5 Gibbs free energies (ΔG) of reactions (4)−(11) at 800−1200 ℃

(kJ·mol^{-1})

Reaction	800 ℃	1000 ℃	1200 ℃	Average
(4)	−871.16	−832.30	−793.44	−832.30
(5)	−475.41	−452.41	−429.41	−452.41
(6)	−261.89	−242.62	−223.35	−242.62
(7)	−609.75	−590.28	−570.81	−590.28
(8)	−221.52	−219.80	−218.09	−219.80
(9)	−55.96	−36.35	−16.75	−36.35
(10)	−815.20	−801.66	−776.69	−797.85
(11)	−419.45	−416.06	−412.66	−416.06

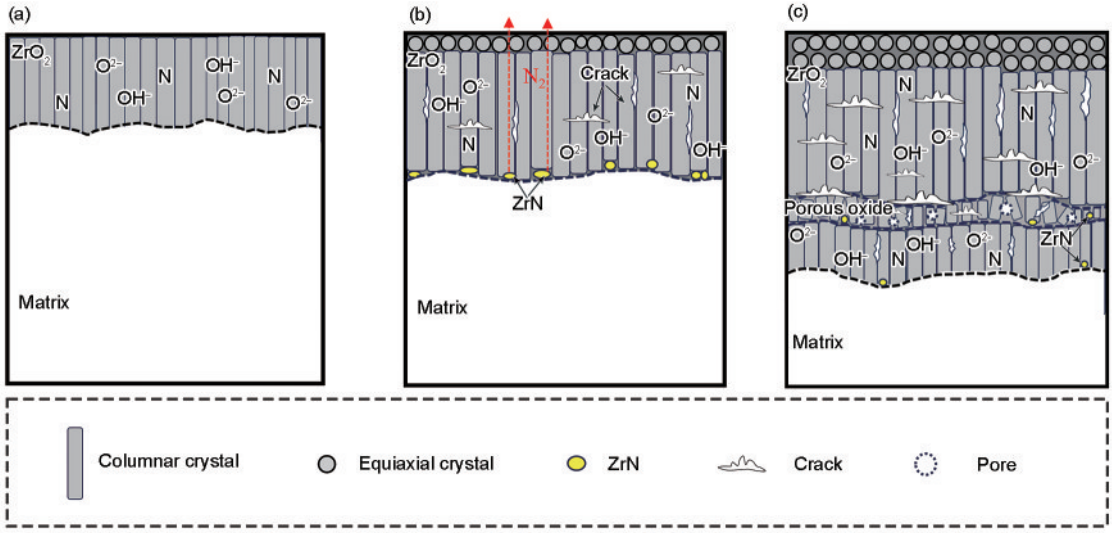

图 6 锆合金在空气/蒸汽混合气氛中高温氧化的示意图

Fig.6 Schematics of high-temperature oxidation of zirconium alloy in air/steam mixed atmosphere
(a) initial stage of oxidation　(b) medium stage of oxidation　(c) later stage of oxidation

力学曲线基本呈直线规律，甚至出现幂指数规律。此外，需要指出的是，Zr 与 H_2O 反应产生的 H_2 也对锆合金的氧化有重要影响，但在空气/蒸汽混合气氛和纯水蒸气的气氛中，2 者氧化反应均会产生 H_2，其对锆合金在 2 种氧化环境下抗氧化性能的影响相当，因此本工作未对 H_2 的作用进行讨论，而主要讨论了空气中 O_2 和 N_2 对锆合金加速氧化的影响。

3.2 Nb 含量和氧化温度对锆合金抗高温氧化性能的影响

合金成分和氧化温度均会对锆合金的高温氧化行为产生影响[26]。在 800 ℃氧化时，随着 Nb 含量的增大，Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb 合金的抗高温氧化性能明显降低；而在 1000 和 1200 ℃氧化时，5 种合金的抗高温氧化性能却不随 Nb 含量的增加呈单一变化。可见，Nb 的添加对锆合金在 800~1000 ℃的空气/蒸汽混合气氛中高温氧化行为影响复杂，且随着氧化温度升高，合金的氧化动力学和氧化层显微组织均会发生改变，这与整个氧化实验过程中，锆合金基体和氧化物在升温、恒温和冷却 3 个阶段中发生的复杂相变行为有一定关系[19]。

在 800 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化后，5 种合金样品氧化层的横截面呈现双层结构：ZrO_2 层和 α-Zr(O)层 (图 2a1~e1)，并未出现原 β-Zr 层。这是由于 O 作为 α-Zr 的稳定元素，在氧化过程中锆合金基体吸 O，$\alpha \rightarrow \alpha+\beta$ 的相转变温度升高，在 800 ℃氧化时基体并未进入 $\alpha+\beta$ 双相区，因此氧化过程中未出现 β-Zr。在 1000 ℃氧化后，5 种合金样品的横截面均呈现 3 层结构：ZrO_2 层、α-Zr(O)层和原 β-Zr 层(图 2a2~e2)，α-Zr(O)层除了部分 O/M 界面附近被 O 稳定下来形成块状的 α-Zr(O)组织，还存在板条状结构的 α-Zr(O)嵌入原 β-Zr 层中，被称作“指状入侵”的 α-Zr(O)[16,19]。“指状入侵”α-Zr(O)的形成与氧化过程中锆合金基体的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变密切相关，恒温氧化阶段 O 不断被 Zr 基体吸收，$\beta \rightarrow \alpha$ 相变温度降低，并且由于锆合金中 O 扩散的各向异性，以及在晶界、相界等缺陷处扩散速率更快，使得锆合金基体发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变形成板条状的 α-Zr(O)嵌入原 β-Zr 层中[27,28]。Urbanic 和 Heidrick[29]对 Zr-4 合金在 1000 ℃高温蒸汽氧化过程中“指状入侵”现象的形成原因也进行了类似的解释。在 1200 ℃氧化后，5 种合金样品的横截面呈现双层结构：ZrO_2 层和 α-Zr(O)层(图 2a3~e3)，相比于 1000 ℃氧化时横截面没有出现原 β-Zr 层，1200 ℃氧化时合金处于 β 相区，基体组织主要为 β-Zr，同时 O/M 界面附近也存在 O 稳定的 α-Zr(O)；由于氧化温度升高和 N 的催化作用导致吸 O 加速，随着氧化的进行 β 相中的 O 含量不断增加，更容易发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变，在氧化 1800 s 后已基本转化完成，因此样品横截面上观察到的合金基体主要为 α-Zr(O)层。

在 800 ℃的空气/蒸汽混合气氛中氧化时，5 种合金的氧化动力学曲线遵循抛物线-直线规律或直线规律，均没有发生转折；在 1000 ℃氧化时，合金的氧化动力学曲线较为复杂，除 0Nb 合金氧化动力学曲线符合直线规律，未发生氧化转折外，其余 4 种合金的氧化动力学曲线均发生了 2 次氧化转折；在 1200 ℃氧化时，5 种合金的氧化动力学曲线均发生一次氧化转折，由抛物线规律转变为抛物线-直线规

律。由Zr-O相图[30]可知：在1000 ℃左右时锆合金氧化物发生m-ZrO_2→t-ZrO_2相的转变，相变过程中伴随着约5%的体积收缩，促进了孔隙和裂纹的形成，使氧化膜变得疏松多孔并导致氧化膜发生开裂，失去其保护作用，产生“失稳氧化”现象，这与马树春等[31]对锆合金1000 ℃高温蒸汽氧化行为的研究结果近似。在空气/蒸汽混合气氛中氧化时，疏松多孔的氧化膜中的孔隙和裂纹为O和N的扩散提供快速通道，通过O/M界面不断向金属基体内扩散，导致合金的氧化明显加速，这可能是锆合金在1000 ℃的空气/蒸汽混合气氛中高温氧化动力学曲线发生多次转折的原因。

添加Nb会降低Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr合金的抗高温氧化性能，但Nb的影响较为复杂并受到氧化温度影响：800 ℃氧化时随Nb含量增加，合金的抗高温氧化性能降低，但在1000和1200 ℃氧化时合金的抗高温氧化性能不随Nb含量呈单一变化规律。锆合金在空气/蒸汽混合气氛中的氧化增重由以下几部分组成：固溶在锆合金基体中的N和O、柱状氧化物层的质量和疏松多孔的ZrN-ZrO_2混合区域的质量。由Zr-N相图[32]和Zr-O相图[30]可知，N在Zr中的固溶度比O低，且N在α-Zr中的扩散速率比O的扩散速率要低得多(在1000~1200 ℃范围内相差2个数量级)[33]。因此在本工作中，在α-Zr、β-Zr和柱状氧化物中，O的吸收占主导地位，N对锆合金基体吸O的影响可忽略不计。Nb的原子半径(0.208 nm)小于Zr (0.216 nm)[34]，当Nb取代部分Zr时，Zr晶胞的间隙尺寸增大，固溶的O含量增加；Nb作为β-Zr的稳定元素，Nb的添加(0~1%，质量分数)会使$\alpha\rightarrow\alpha+\beta$的相变温度由840 ℃降低至758 ℃[19]，5种合金氧化后截面组织均存在α-Zr(O)层，这似乎意味着Nb含量越高，稳定α-Zr相所需的O含量越高，即Nb有增大O在α-Zr中固溶度的趋势；另外，Nb氧化成Nb_2O_5，P.B.比(Pilling-Bedworth ratio)为2.74[35]，会产生很大的附加应力，导致氧化膜中产生更多的孔隙和裂纹，进而为氧化介质的扩散提供了快速通道，使得氧化膜对锆合金基体的保护作用减弱[36]。综合以上几方面分析可知，在800~1200 ℃氧化时添加Nb会降低合金的抗氧化性能。在1000 ℃氧化时，氧化前2000 s时0.15Nb和1.0Nb合金氧化增重小于0Nb合金，这可能是由于添加的Nb及其含量变化影响了ZrO_2的相变温度[19,37]，本工作使用差示扫描量热仪(DSC)测得0Nb~1.0Nb 5种合金氧化膜m-ZrO_2→t-ZrO_2的相变温度分别为986、997、992、987和997 ℃，0.15Nb和1.0Nb合金ZrO_2相变温度最高，在氧化过程中延缓了ZrO_2相变过程，0.15Nb和1.0Nb合金发生氧化转折的时间较晚，因此在氧化前期0.15Nb和1.0Nb合金氧化增重相对较小；然而，1000 ℃氧化时基体合金进入β-Zr相区，Nb的添加会使$\alpha\rightarrow\alpha+\beta$的相变温度降低，在氧化过程中有更多的$\beta$-Zr产生，相比于$\alpha$-Zr(O)，$\beta$-Zr的氧化速率更快[19]，对合金的抗高温氧化性能产生不利影响，因此在1000 ℃氧化时添加Nb总体上仍是降低了合金的抗高温氧化性能。另一方面，Nb含量的增加又会降低阴离子空位浓度，Nb与O结合也会阻碍O的扩散，对锆合金的抗氧化性能起到改善作用[26]。可见，添加的合金元素及其含量变化会影响锆合金基体相变、ZrO_2的相变温度[19,37]和改变ZrO_2膜的特性[38]，这些因素均与锆合金的氧化行为密切相关，这也可能是Nb含量对Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金抗高温氧化性能影响复杂的原因，使得其抗高温氧化性能没有随Nb含量的变化而呈单一变化规律。

4 结论

(1) Nb会使Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金的抗高温氧化性能降低，但Nb含量对锆合金高温氧化行为的影响非常复杂，这与氧化过程中锆合金基体和氧化物的复杂相变相关。在800 ℃氧化时，随Nb含量增加合金的抗高温氧化性能变差；在1000和1200 ℃氧化时，合金抗高温氧化性能并不随Nb含量的变化呈单一变化规律。

(2) Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金在800 ℃氧化时氧化动力学曲线未发生氧化转折，主要为抛物线-直线或直线规律；在1000 ℃氧化时，除0Nb合金外其余4种合金的氧化动力学曲线均发生了2次氧化转折，0.15Nb、0.30Nb和0.50Nb合金氧化动力学曲线发生直线→幂指数→直线/抛物线-直线规律转变，1.0Nb合金发生直线→高幂指数→低幂指数规律转变；在1200 ℃氧化时，5种合金的氧化动力学曲线均发生一次氧化转折，发生抛物线规律→抛物线-直线规律转变。

(3) Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金在空气/蒸汽混合气氛中氧化后，合金的氧化增重明显大于纯水蒸气气氛中的氧化增重，空气/蒸汽混合气氛中的O和N共同作用加速了锆合金氧化，N为锆合金氧化提供了新的途径，ZrN与O的进一步氧化破坏了氧化膜完整性，使N对锆合金氧化的“催化”作用更加显著。

(4) 在空气/蒸汽混合气氛中氧化后，Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb合金氧化层横截面中显微组织的

演化与温度的关系为：ZrO_2层+ α-Zr(O)层(800 ℃)→ZrO_2层(柱状氧化物+含 ZrN 的多孔氧化物) + α-Zr(O)层+原β-Zr层(1000 ℃)→ZrO_2层(柱状氧化物+含ZrN的多孔氧化物)+ α-Zr(O)层(1200 ℃)。

参 考 文 献

[1] Jia Y J, Lin X H, Zou X W, et al. Research & development history, status and prospect of zirconium alloys [J]. Mater. China, 2022, 41: 354
(贾豫婕, 林希衡, 邹小伟等. 锆合金的研发历史、现状及发展趋势 [J]. 中国材料进展, 2022, 41: 354)

[2] Yao M Y. The effect of alloying composition and heat treatments on the corrosion and hydrogen uptake behaviors of zirconium alloys [D]. Shanghai: Shanghai University, 2007
(姚美意. 合金成分及热处理对锆合金腐蚀和吸氢行为影响的研究 [D]. 上海: 上海大学, 2007)

[3] Wang R S, Geng J Q, Weng L K, et al. Zirconium alloy cladding behaviors under LOCA condition [J]. Mater. Rep., 2011, 25(suppl. 2): 501
(王荣山, 耿建桥, 翁立奎等. LOCA工况下锆合金包壳的行为概述 [J]. 材料导报, 2011, 25(增刊2): 501)

[4] Lasserre M, Peres V, Pijolat M, et al. Modelling of Zircaloy-4 accelerated degradation kinetics in nitrogen−oxygen mixtures at 850 ºC [J]. J. Nucl. Mater., 2015, 462: 221

[5] Steinbrück M, Miassoedov A, Schanz G, et al. Experiments on air ingress during severe accidents in LWRS [J]. Nucl. Eng. Des., 2006, 236: 1709

[6] Steinbrück M. Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures [J]. J. Nucl. Mater., 2009, 392: 531

[7] Negyesi M, Amaya M. The effect of nitride formation on the oxidation kinetics of Zry-4 fuel cladding under steam−air atmospheres at 1273−1573 K [J]. J. Nucl. Mater., 2019, 524: 263

[8] Negyesi M, Amaya M. Oxidation kinetics of Zry-4 fuel cladding in mixed steam−air atmospheres at temperatures of 1273−1473 K [J]. J. Nucl. Sci. Technol., 2017, 54: 1143

[9] Negyesi M, Amaya M. The influence of the air fraction in steam on the growth of the columnar oxide and the adjacent α-Zr(O) layer on Zry-4 fuel cladding at 1273 and 1473 K [J]. Ann. Nucl. Energy, 2018, 114: 52

[10] Steinbrück M. High-temperature reaction of oxygen-stabilized α-Zr(O) with nitrogen [J]. J. Nucl. Mater., 2014, 447: 46

[11] Zhao W J. Research on hight performance Zr alloys for nuclear industry [J]. Rare Met. Lett., 2004, 23(5): 15
(赵文金. 核工业用高性能锆合金的研究 [J]. 稀有金属快报, 2004, 23(5): 15)

[12] Yang Z B, Zhao W J, Cheng Z Q, et al. Effect of Nb content on the corrosion resistance of Zr−*x*Nb−0.4Sn−0.3Fe alloys [J]. Acta Metall. Sin., 2017, 53: 47
(杨忠波, 赵文金, 程竹青等. Nb含量对Zr-*x*Nb-0.4Sn-0.3Fe合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 金属学报, 2017, 53: 47)

[13] Huang J. Effect of Nb on the corrosion anisotropy behavior of Zr−Sn series zirconium alloys [D]. Shanghai: Shanghai University, 2018
(黄 娇. Nb对Zr-Sn系锆合金腐蚀各向异性行为的影响 [D]. 上海: 上海大学, 2018)

[14] Liu W Q, Li Q, Zhou B X, et al. Effect of heat treatment on the corrosion resistance for new zirconium-based alloy [J]. Nucl. Power Eng., 2005, 26: 249
(刘文庆, 李 强, 周邦新等. 热处理制度对N18新锆合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 核动力工程, 2005, 26: 249)

[15] Arima T, Miyata K, Idemitsu K, et al. Oxidation properties of Zr−Nb alloys at 973−1273 K in air [J]. Prog. Nucl. Energy, 2009, 51: 307

[16] Lin Y C. Conventional corrosion behavior and high temperature steam oxidation behavior under simulated LOCA for Zr−*x*Nb−*yM* alloys [D]. Shanghai: Shanghai University, 2020
(林雨晨. Zr-*x*Nb-*yM* (*M* = Fe, Cr)合金的常规腐蚀行为及模拟LOCA下的高温蒸汽氧化行为研究 [D]. 上海: 上海大学, 2020)

[17] Baek J H, Park K B, Jeong Y H. Oxidation kinetics of Zircaloy-4 and Zr−1Nb−1Sn−0.1Fe at temperatures of 700−1200 ºC [J]. J. Nucl. Mater., 2004, 335: 443

[18] Liu Y Z, Qiu J, Liu X, et al. Oxidation kinetics of N18 zirconium alloy at temperatures of 600−1200 ºC in steam [J]. Nucl. Power Eng., 2010, 31(2): 85
(刘彦章, 邱 军, 刘 欣等. N18锆合金在600~1200 ℃蒸汽中的氧化行为研究 [J]. 核动力工程, 2010, 31(2): 85)

[19] Zhang J N, Yao M Y, Zha X P, et al. Effect of Nb addition on high temperature steam oxidation behavior of Zr−0.75Sn−0.35Fe−0.15Cr alloy [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2022, 51: 1837
(张佳楠, 姚美意, 查学鹏等. 添加Nb对Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr合金高温蒸汽氧化行为的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51: 1837)

[20] Yao M Y, Zhou B X, Li Q, et al. A superior corrosion behavior of Zircaloy-4 in lithiated water at 360 ºC/18.6 MPa by β-quenching [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 374: 197

[21] Zhang J N. High temperature steam oxidation behavior of Zr−0.75Sn−0.35Fe−0.15Cr−*x*Nb alloys in nitrogen-containing atmosphere [D]. Shanghai: Shanghai University, 2021
(张佳楠. Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-*x*Nb合金在含氮气氛下高温蒸汽氧化行为研究 [D]. 上海: 上海大学, 2021)

[22] Steinbrück M, Böttcher M. Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures [J]. J. Nucl. Mater., 2011, 414: 276

[23] Stuckert J, Steinbrück M. Experimental results of the QUENCH-16 bundle test on air ingress [J]. Prog. Nucl. Energy, 2014, 71: 134

[24] Zhao W Q, Wei T G, Liao J J, et al. High-temperature oxidation behavior of Zr-4 and Zr−Sn−Nb alloy in different oxidation ambient [J]. J. Alloys Compd., 2021, 887: 161396

[25] Steinbrück M, Schaffer S. High-temperature oxidation of Zircaloy-4 in oxygen−nitrogen mixtures [J]. Oxid. Met., 2016, 85: 245

[26] Zhang F, Hu L J, Lin Y C, et al. High temperature steam oxidation behavior of Zr−*x*Nb−*y*Cr alloys [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2024, 53: 1666
(张 凤, 胡丽娟, 林雨晨等. Zr-*x*Nb-*y*Cr合金在模拟失水事故下的高温蒸汽氧化行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53: 1666)

[27] Chiang T W, Chernatynskiy A, Noordhoek M J, et al. Anisotropy

in oxidation of zirconium surfaces from density functional theory calculations [J]. Comput. Mater. Sci., 2015, 98: 112

[28] Noordhoek M J, Liang T, Chiang T W, et al. Mechanisms of Zr surface corrosion determined via molecular dynamics simulations with charge-optimized many-body (COMB) potentials [J]. J. Nucl. Mater., 2014, 452: 285

[29] Urbanic V F, Heidrick T R. High-temperature oxidation of zircaloy-2 and zircaloy-4 in steam [J]. J. Nucl. Mater., 1978, 75: 251

[30] Ackermann O R J, Garg S P, Rauh E G. High-temperature phase diagram for the system Zr–O [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1977, 60: 341

[31] Ma S C, Sun Y Z, Chen W C, et al. Study of fuel cladding–steam reaction under a loss of coolant-accident (LOCA) [J]. At. Energy Sci. Technol., 1993, 27: 376
(马树春, 孙源珍, 陈望春等. PWR失水事故工况下燃料包壳与水蒸汽反应研究 [J]. 原子能科学技术, 1993, 27: 376)

[32] Gribaudo L, Arias D, Abriata J. The N–Zr (nitrogen–zirconium) system [J]. J. Phase Equilib., 1994, 15: 441

[33] Ma X, Toffolon-Masclet C, Guilbert T, et al. Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 377: 359

[34] Li M L. Concise Handbook of Chemical Data [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 179
(李梦龙. 化学数据速查手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 179)

[35] Li T F. High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion in Metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 18
(李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 18)

[36] Huang J S, Pei W, Xu S T, et al. Degradation mechanism on corrosion resistance of high Nb-containing zirconium alloys in oxygen-containing steam [J]. Acta Metall. Sin., 2024, 60: 509
(黄建松, 裴 文, 徐诗彤等. 高Nb锆合金在含氧蒸汽中耐腐蚀性能恶化的机理 [J]. 金属学报, 2024, 60: 509)

[37] Grosse M, Roessger C, Stuckert J, et al. Neutron imaging investigations of the secondary hydriding of nuclear fuel cladding alloys during loss of coolant accidents [J]. Physics Procedia, 2015, 69: 436

[38] Yuan R, Xie Y P, Li T, et al. An origin of corrosion resistance changes of Zr alloys: Effects of Sn and Nb on grain boundary strength of surface oxide [J]. Acta Mater., 2021, 209: 116804

(责任编辑:肖素红)