

# Sn 含量对 Zr-Sn-0.2Fe-0.1Cr 合金高温蒸气氧化行为的影响

查学鹏<sup>1</sup>, 赵晨曦<sup>1</sup>, 谢耀平<sup>1</sup>, 高长源<sup>2</sup>, 胡丽娟<sup>1</sup>, 姚美意<sup>1</sup>

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 中广核研究院有限公司 核燃料与材料研究所, 广东 深圳 518000)

**摘要:** 锆合金的高温蒸气氧化行为是失水事故下需要重点关注的问题之一。为了研究 Sn 对锆合金高温蒸气氧化行为的影响, 开展了不同 Sn 含量的 SH12(Zr-0.75Sn-0.2Fe-0.1Cr, 质量分数, %)和 Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)合金在模拟失水事故工况下 1000、1050、1100 和 1200 °C 的高温蒸气氧化试验。采用光学显微镜、电子探针、显微硬度计分析了氧化样品的显微组织以及氧化前后样品的显微硬度。结果表明: 低 Sn 的 SH12 比高 Sn 的 Zr-4 合金的抗高温蒸气氧化性能更好, 这说明降低 Sn 含量可以改善锆合金的抗高温蒸气氧化性能。氧化前, SH12 合金的显微硬度低于 Zr-4 合金, 而氧化后 SH12 合金基体的显微硬度明显高于 Zr-4 合金, 与氧化后 SH12 合金基体中的氧含量高于 Zr-4 合金的结果相吻合, 这说明 Sn 有抑制氧在 Zr 基体中扩散的作用。通过第一性原理计算, 发现 Sn 容易与 O 结合, 从而抑制了 O 在锆基体中的扩散, 这合理解释了氧化后 SH12 合金中的氧含量比 Zr-4 合金高的原因。

**关键词:** 锆合金; 失水事故; 高温蒸气氧化; 氧的扩散; 第一性原理方法

**中图分类号:** TL341; TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)03-1062-11

在水冷核反应堆中, 锆合金是被普遍用作燃料包壳等堆芯结构部件的材料, 这是因为锆本身具有十分优异的核性能, 它的热中子吸收截面小 ( $0.18 \times 10^{24} \text{ cm}^2$ ), 而且添加少量合金元素制成的锆合金具有良好的耐高温高压水 (蒸气) 腐蚀性能、良好的综合力学性能和较高的导热性能、与  $\text{UO}_2$  具有较好的相容性、容易冷加工成型<sup>[1-2]</sup>。LOCA (loss of coolant accident) 是指核反应堆运行过程中发生的失水事故, 核燃料包壳锆合金在失水事故下发生的高温蒸气氧化、淬火脆性等行为称为 LOCA 行为。LOCA 是反应堆运行过程中非常严重的事故, 反应堆设计时将其作为设计基准事故考虑<sup>[3]</sup>。当发生 LOCA 时, 包壳的峰值温度可以达到 1200 °C, 此时锆合金的氧化速率会变得特别高<sup>[4-7]</sup>。随着氧化程度增加, 脆性相的厚度也会增大, 从而导致包壳的塑性降低<sup>[8]</sup>。作为确保裂变产物不泄露的第一道屏障, 锆合金优异的性能对于保障 LOCA 工况下的核安全具有重要意义<sup>[9]</sup>。故开展锆合金在模拟 LOCA 工况下高温蒸气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。

锆合金在高温蒸气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<sup>[4,10-17]</sup>。如 Tapan 等<sup>[10]</sup>、Leistikow 等<sup>[11]</sup>、Pawel 等<sup>[12]</sup>都通过高温氧化试验对 Zr-4 合金包壳的高温氧化行为进行研究, 得到了 Zr-4 合金在不同条件下的氧化规律。Jong 等<sup>[4]</sup>研究了 Zr-4 和 ZIRLO (Zr-1Sn-1Nb-0.1Fe) 合金在高温蒸气 (700~1200 °C) 中的氧化规律, 发现 ZIRLO 合金在所有温度下的氧化速率指数均高于 Zr-4 合金。Zr-4 和 ZIRLO 合金中都含有 Sn, Sn 对锆合金有明显的强化作用, 还能有效改善锆合金的抗蠕变性能, 并且能够在一定程度上抵消 N、C、Al 等杂质元素的有害作用, 提高锆合金的耐腐蚀性能。Sn 含量对锆合金的耐腐蚀性能有影响, 不同服役环境下的影响规律不同: 在压水堆和堆外去离子水中腐蚀时较低的 Sn 含量表现出更佳的耐腐蚀性能, 而在沸水堆和堆外 LiOH 水溶液中腐蚀时则是较高的 Sn 含量表现出更佳的耐腐蚀性能<sup>[18-20]</sup>。那么 Sn 含量如何影响锆合金的高温蒸气氧化行为也是一个值得深入研究的问题。

锆合金包壳经过高温蒸气氧化后的典型显微组织有 3 层结构: 外层为氧化物, 称为  $\text{ZrO}_2$  层; 中间层

收稿日期: 2022-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141); 上海大学高效能计算中心及上海智能计算系统工程技术研究中心 (19DZ2252600)

作者简介: 查学鹏, 男, 1997 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: shu\_xzp@shu.edu.cn

为 O 稳定的  $\alpha$  相, 称为  $\alpha$ -Zr(O)层; 内层为原  $\beta$ -Zr 层。 $\alpha$ -Zr(O)层的塑性较差, 会降低锆合金的残余塑性, 原  $\beta$  相的塑性较好, 为承载相, 因此 LOCA 高温氧化时锆合金中原  $\beta$ -Zr 层的厚度是评价锆合金淬火后残余塑性的重要指标<sup>[21]</sup>。由于在 LOCA 工况下锆合金发生  $\alpha \rightarrow \beta$  转变的同时 O 在锆合金中大量固溶, 随着锆合金中 O 含量的上升,  $\alpha \rightarrow \beta$  转变温度升高<sup>[22]</sup>, 因此阻碍锆合金发生  $\alpha \rightarrow \beta$  转变而形成 O 稳定的  $\alpha$ -Zr(O)层。在给定的氧化温度和时间条件下, 锆合金中  $\alpha$ -Zr(O)层的厚度仅取决于  $ZrO_2/\alpha$ -Zr 界面的氧浓度<sup>[23]</sup>。锆合金在高温蒸气中氧化形成的各层显微组织中 O 的分布和含量与 O 的扩散行为密切相关<sup>[24]</sup>, 所以 O 在锆合金中的扩散是影响  $\alpha$ -Zr(O)层厚度的主要因素。包壳的塑性也主要取决于原  $\beta$ -Zr 层的厚度和其中的氧含量<sup>[25-29]</sup>。因此, 对于提高锆合金使用寿命及核工业 LOCA 事故中的安全性能来说, 研究氧在锆合金中的扩散行为很有必要。

本研究通过开展不同 Sn 含量的锆合金在模拟 LOCA 工况下的高温蒸气氧化试验、氧化前后合金基体的显微硬度和氧化后合金基体中的氧含量分析, 研究 Sn 含量对锆合金高温蒸气氧化行为的影响, 以及 Sn 元素对 O 在锆合金中扩散行为的影响。同时, 采用基于第一性原理方法计算 O 在锆合金中的热力学性质, 以及 O 与固溶 Sn 元素之间的相互作用, 结合试验和理论计算探究了 Sn 对 O 在 Zr 合金中扩散行为及高温蒸气氧化行为的影响机制。

## 1 实验

采用 2 种不同 Sn 含量的 SH12 和 Zr-4 锆合金, 合金的制备过程为: 先委托西部新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、 $\beta$  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; 然后利用电火花切割将工厂提供的 2.8 mm 厚板材切割成 20 mm  $\times$  120 mm 的长条状样品, 进行 580  $^{\circ}$ C/1 h 真空退火, 通过 2 次冷轧和 580  $^{\circ}$ 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  $^{\circ}$ C/2 h 退火。退火在真空 ( $< 3 \times 10^{-3}$  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%HNO<sub>3</sub>+45%H<sub>2</sub>O 的混合酸溶液中酸洗, 以获得干净的表面。采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析合金成分, 分析得到的实际成分列于表 1 中, 分析结果与设计成分比较吻合。

采用线切割机将制备好的合金板材切割成 15 mm  $\times$  10 mm  $\times$  0.7 mm 的片状样品, 用于高温蒸气氧化试

表 1 试验用合金的成分

Table 1 Chemical composition of the experimental alloys ( $\omega/\%$ )

Alloy	Sn	Fe	Cr	Zr
SH12	0.79	0.24	0.09	Bal.
Zr-4	1.43	0.26	0.11	Bal.

验。高温蒸气氧化试验在 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热重分析 (TGA) 功能。进行高温蒸气氧化试验时, 先通入高纯氩气吹扫各管路和样品室, 然后放入样品; 关闭所有阀门, 抽真空至设备极限真空度 ( $< 5 \times 10^3$  Pa); 采用同步热分析仪配套的蒸气发生器产生 60  $^{\circ}$ C、相对湿度为 70%的混合气氛 (70%蒸馏水蒸气+30%氩气); 等待气氛的温度和相对湿度数值稳定之后 (约 1 h) 再开始后续的加热过程。加热过程分为 2 步: 首先, 在氩气保护下以 10  $^{\circ}$ C/min 的速率加热到 60  $^{\circ}$ C, 保温 1800 s, 再以 50  $^{\circ}$ C/min 的速率加热到设定温度, 整个试验过程都通高纯氩气保护。本研究选用的高温蒸气氧化温度为 1000、1050、1100、1200  $^{\circ}$ C, 每个温度下的氧化时间均为 3600 s, 每组实验重复 2~3 次。试验完成后, 通过仪器自带软件对样品的氧化增重曲线进行分析。

本工作着重研究合金样品在恒温阶段的高温蒸气氧化动力学行为, 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:

$$\Delta w = K_n t^n \quad (1)$$

为了方便研究氧化动力学规律, 将式 (1) 写成对数形式, 即:

$$\ln \Delta w = \ln K_n + n \ln t \quad (2)$$

式中,  $\Delta w$  为氧化增重, mg/dm<sup>2</sup>;  $K_n$  为氧化速率常数,  $\text{mg}^{1/n} \cdot (\text{dm}^2/n \cdot \text{s})^{-1}$ ;  $n$  为氧化速率指数;  $t$  为氧化时间, s。绘制  $\ln \Delta w - \ln t$  的关系曲线, 应为直线, 直线的斜率即为  $n$  值, 截距即为  $\ln K_n$  值。

物相分析在 18 kW D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行, 辐射源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 250 mA, 扫描速度 5 $^{\circ}$ /min, 扫描角度  $2\theta$  为 20 $^{\circ}$ ~120 $^{\circ}$ 。

对原始样品以及高温蒸气氧化后的合金样品进行显微硬度测试, 所用仪器为 XD-1000TMC/LCD 型显微硬度仪, 仪器压头为面夹角为 136 $^{\circ}$ 的倒金字塔式四棱锥金刚石, 硬度计算公式如下:

$$HV = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \times 2F \frac{\sin(\frac{\theta}{2})}{d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (3)$$

式中, HV 为维氏硬度, MPa;  $F$  为加载载荷, N;  $S$  为压痕面积,  $\text{mm}^2$ ;  $d$  为压痕对角线的算术平均值, mm;  $\theta$  为金刚石压头的面夹角, ( $^\circ$ )。

加载载荷为 500 g, 加载时长为 10 s。为了减少试验造成的误差, 每种合金样品沿垂直于 OM 界面方向测量 10 个位置的硬度值, 并求取平均值, 得到合金显微硬度。从显微硬度的差别可以反映高温蒸气氧化后合金基体中氧含量的差别, 分析 Sn 含量对高温蒸气氧化时氧扩散的影响。

采用 Keyence-VHX-100 数码显微镜对 2 种合金高温蒸气氧化后的显微组织进行观察, 获得不同显微组织层, 分析 Sn 含量对锆合金高温蒸气氧化时氧扩散的影响。采用岛津 EPMA-8050G 场发射电子探针对氧化样品横截面进行波谱 (WDS) 点分析, 主要分析氧的含量。

采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)<sup>[30-31]</sup> 的第一性原理方法, 通过 VASP (Vienna ab-initio simulation package)<sup>[32-34]</sup> 软件进行理论计算, 交换关联泛函采用广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA)<sup>[35]</sup> 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函<sup>[36]</sup>。波函数采用平面波基组展开, 其截断能均为 400 eV。为了研究 O 原子、Zr 原子空位 (vacancy, Va) 以及置换 Zr 原子的 Sn 原子在锆基体中的稳定性, 计算了它们的形成能。形成能的计算公式分别如下:

$$E_{(\text{fint})} = E(\text{Zr}_{n-i-j}\text{O}) - E(\text{Zr}_{n-i-j}) - E(\text{O}) - E(\text{Sn}) \cdot j \quad (4)$$

$$E_{(\text{fsub})} = E(\text{Zr}_{n-i-j-1}\text{O}) - \frac{E(\text{Zr}_{n-i-j})}{n-i-j} \cdot (n-i-j-1) - E(\text{O}) - E(\text{Sn}) \cdot j \quad (5)$$

式中,  $n$  为完整 Zr 基体超胞中 Zr 原子数,  $i$  为超胞中的 Va 的个数,  $j$  为超胞中的被 Sn 置换的 Zr 原子数,  $E_{(\text{fint})}$  和  $E_{(\text{fsub})}$  分别为 O 原子位于间隙位置和置换位置时体系的形成能;  $E(\text{Zr}_{n-i-j}\text{O})$  和  $E(\text{Zr}_{n-i-j-1}\text{O})$  分别对应 O 原子位于超胞的间隙位置和置换位置时的体系总能量;  $E(\text{Zr}_{n-i-j})$ 、 $E(\text{O})$  和  $E(\text{Sn})$  分别为超胞的总能量、1 个 O 原子的能量和 1 个 Sn 原子的能量。

为了研究 Sn 对 O 在 Zr 中扩散行为的影响, 首先, 需要对密排六方结构 (hcp) $\alpha$ -Zr 和体心立方结构 (bcc) $\beta$ -Zr 的晶格常数进行优化, hcp-Zr 的晶格常数为:  $a=0.3227$  nm,  $c=0.5175$  nm, bcc-Zr 的晶格常数为:  $a=b=c=0.3596$  nm。然后构建 54 个 Zr 原子的 hcp 超胞 (图 1a~1d) 和 54 个 Zr 原子的 bcc 超胞 (图 1e~1h), 在 hcp-Zr<sub>54</sub> 超胞和 bcc-Zr<sub>54</sub> 超胞中计算 O 原子位于八面体间隙 (octahedral interstice position, oct)、四面体间隙 (tetrahedral interstice position, tet) 及置换位置 (substitutional position, sub) 的形成能。采用式(4)和式(5)分别计算得到 O 在上述 3 种占位时的基本性质, 并将结果列于表 2 中。由表 2 可知, 当 O 处于 3 种位置时, O 形成能均为负值,  $\alpha$ -Zr 中 O 位于 oct 位置的形成能最低,  $\beta$ -Zr 中 O 位于 tet 位置的形成能最低<sup>[37]</sup>。

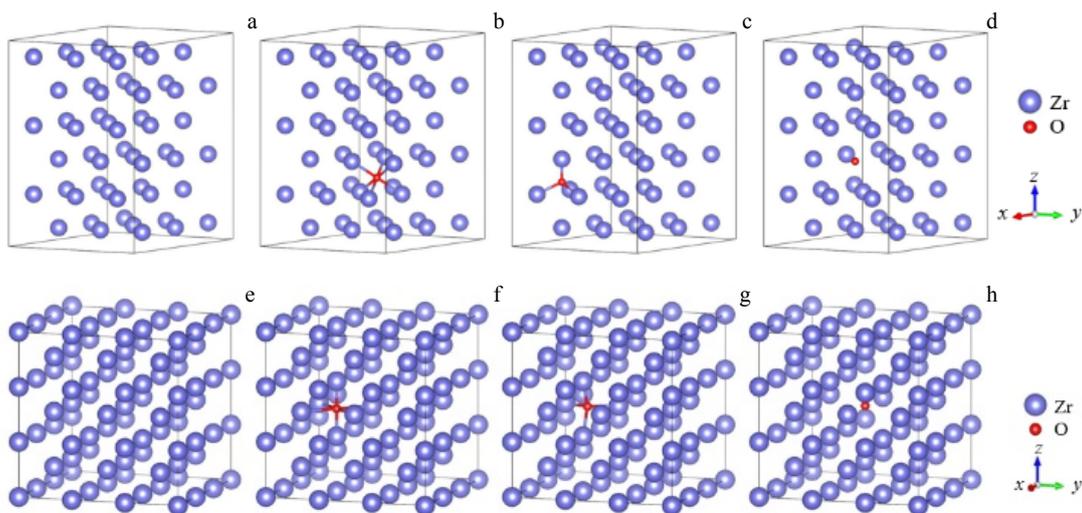


图 1 Zr<sub>54</sub> 超胞及 O 原子在超胞中的 3 种位置

Fig.1 Supercell of Zr<sub>54</sub> and three positions of O atom in Zr<sub>54</sub>: (a) hcp-Zr<sub>54</sub>, (b) hcp-Zr<sub>54</sub>-O<sub>oct</sub>, (c) hcp-Zr<sub>54</sub>-O<sub>tet</sub>, (d) hcp-Zr<sub>54</sub>-O<sub>sub</sub>, (e) bcc-Zr<sub>54</sub>, (f) bcc-Zr<sub>54</sub>-O<sub>oct</sub>, (g) bcc-Zr<sub>54</sub>-O<sub>tet</sub>, and (h) bcc-Zr<sub>54</sub>-O<sub>sub</sub><sup>[37]</sup>

表 2 O 分别在 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中的 3 种位置(oct, tet, sub)对应的计算结果

Table 2 Calculation results of oxygen atom in three different positions (oct, tet, and sub) of hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub><sup>[37]</sup>(eV)

Supercell	Total energy	Formation energy
hcp-Zr <sub>54</sub> O <sub>oct</sub>	-466.792	-9.222
hcp-Zr <sub>54</sub> O <sub>tet</sub>	-466.360	-8.790
hcp-Zr <sub>53</sub> O <sub>sub</sub>	-453.208	-4.083
bcc-Zr <sub>54</sub> O <sub>oct</sub>	-465.411	-9.999
bcc-Zr <sub>54</sub> O <sub>tet</sub>	-465.810	-10.398
bcc-Zr <sub>53</sub> O <sub>sub</sub>	-456.136	-9.129

然后,在此基础上进行建模,对 Zr 原子空位(vacancy, Va)、Sn 和 O 的相互作用进行进一步的计算,具体建模在 2.6 节进行详细说明。

## 2 实验结果

### 2.1 高温蒸气氧化动力学

图 2 为 2 种合金在不同温度下的氧化动力学曲线。根据式(2)绘制的  $\ln\Delta w - \ln t$  的关系曲线拟合得到的  $n$  和  $\ln K_n$  值列于表 3 中。从图 2 和表 3 可以看出,在 1000、1050 和 1100 °C 高温蒸气中氧化时,2 种合金的氧化动力学曲线相似,均发生一次氧化转折,由直线规律→抛物线(或抛物线-直线)规律;1200 °C 高温蒸气中氧化时,SH12 合金氧化动力学发生一次氧化转折,由直线规律→抛物线-直线规律,Zr-4 合金的氧化动力

学未发生转折,遵循直线规律。在每个氧化温度下,SH12 合金的抗高温蒸气氧化性能均优于 Zr-4 合金。

### 2.2 氧化样品横截面的显微组织

图 3 和图 4 分别为 SH12 和 Zr-4 合金在不同温度下高温蒸气氧化后的横截面金相组织。从图 3 和图 4 可以看出,随着温度的升高,氧化膜越来越厚,到 1200 °C 时发生开裂。SH12 和 Zr-4 合金在 1000~1200 °C 高温蒸气中氧化后横截面为典型的三层组织,最外层为 ZrO<sub>2</sub> 层、中间白亮组织为 O 稳定的  $\alpha$ -Zr(O) 层,内层阴影板条状组织为原  $\beta$ -Zr 层(Prior- $\beta$ );随着温度的升高,合金中的原  $\beta$ -Zr 层分布越来越集中,同时比例降低。在 1000 °C 高温蒸气中氧化后,SH12 合金中  $\alpha$ -Zr(O) 的晶粒比 Zr-4 合金中的粗大,原  $\beta$ -Zr 相的比例更低;在 1050 °C 高温蒸气中氧化后,SH12 合金中的原  $\beta$ -Zr 相的比例比 Zr-4 合金低;但在 1100 和 1200 °C 高温蒸气中氧化后,SH12 合金中的原  $\beta$ -Zr 相的比例比 Zr-4 合金高。这说明 Sn 对锆合金高温蒸气氧化后的显微组织有影响,并其影响规律会随氧化温度而发生改变。

### 2.3 氧化膜的物相

由于 2 种合金在 4 个温度高温蒸气氧化后的样品 XRD 谱图相近,所以只给出了 Zr-4 合金在 1200 °C 高温蒸气氧化后的样品 XRD 图谱,如图 5 所示。发现只观察到 m-ZrO<sub>2</sub>(单斜结构)的特征峰,没显示出 t-ZrO<sub>2</sub>(四方结构)等其它结构的特征峰,当然这可能这与其它结构的 ZrO<sub>2</sub> 含量低有关。

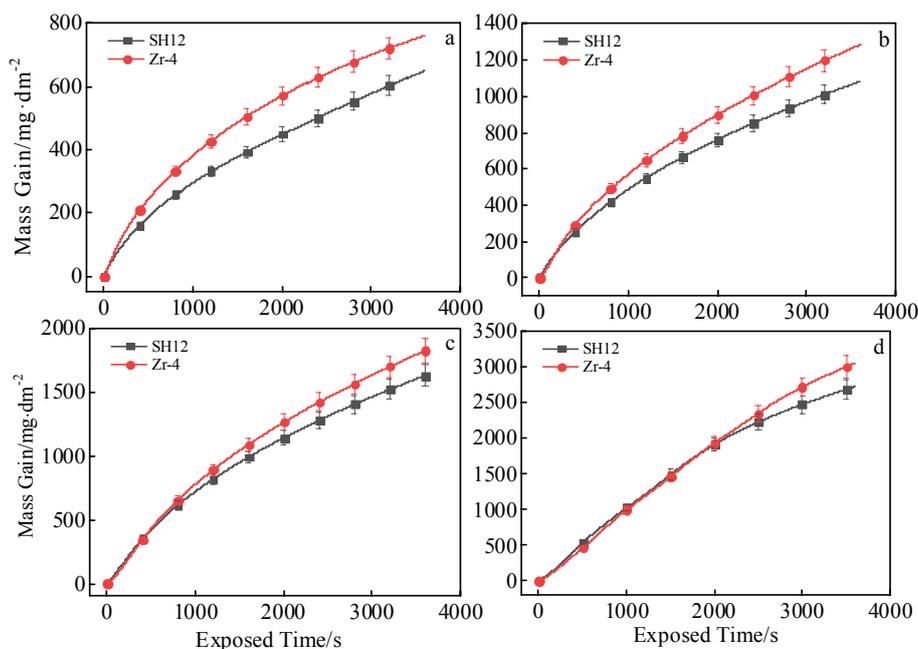


图 2 2 种合金在高温蒸气中的恒温氧化 3600 s 的增重-时间曲线

Fig.2 Isothermal oxidation mass gain vs time curves of the alloys at different temperatures for 3600 s in high-temperature steam: (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1200 °C

表 3 2 种合金在不同温度下的氧化动力学参数的拟合结果

Table 3 Fitting results of oxidation kinetic parameters of the alloys at different temperatures

Temperature/ °C	Alloy	Transition point/s	$\ln[K_p/mg^{1/n} \cdot (dm^{3/2} \cdot s)^{-1}]$	$n$
1000	SH12	2684	-0.26	0.92
			1.29	0.63
	Zr-4	2720	-0.73	1.06
			1.78	0.60
1050	SH12	3100	0.27	0.89
			1.77	0.64
	Zr-4	3033	0.21	0.90
			1.73	0.64
1100	SH12	3159	-1.05	1.15
			1.84	0.70
	Zr-4	3150	-1.05	1.15
			1.83	0.70
1200	SH12	3181	-0.18	1.03
			2.63	0.65
	Zr-4	-	-0.48	1.05

2.4 氧化前后样品横截面的显微硬度

Zr-4 和 SH12 合金原始样品的显微硬度分别为 171.2 和 137.1 MPa。2 种合金不同温度高温蒸气氧化后基体的显微硬度变化曲线如图 6 所示。需指出

的是当温度高于 1050 °C 时，原  $\beta$ -Zr 所占的比重越来越小， $\beta$  尺寸也越来越小（图 3 和图 4），给准确测试显微硬度带来困难，因此对于 1100 和 1200 °C 高温蒸气氧化的样品主要关注  $\alpha$ -Zr(O) 层的显微硬度。由图 6 可知，随着温度的升高，SH12 合金  $\alpha$ -Zr(O) 层的显微硬度先升高后降低，1050 °C 时硬度最大，在 1000 和 1050 °C 氧化后原  $\beta$ -Zr 层的显微硬度总体变化不大；Zr-4 合金  $\alpha$ -Zr(O) 层和原  $\beta$ -Zr 层的显微硬度总体变化不大。表 4 列出了 2 种合金原始样品和在 4 个温度高温蒸气氧化后样品的显微硬度差值  $\Delta HV$ 。由表 4 可知，高温蒸气氧化后样品的显微硬度比原始样品高；每个测试温度下的高温蒸气氧化样品， $\alpha$ -Zr(O) 层均比原  $\beta$ -Zr 层的显微硬度高；1200 °C 高温蒸气氧化样品的  $\Delta HV_{SH12-Zr-4}$  值与氧化前的相差不大，而对 1000~1100 °C 高温蒸气氧化的样品，不论  $\alpha$ -Zr(O) 层还是原  $\beta$ -Zr 层， $\Delta HV_{SH12-Zr-4}$  均为正值，即 SH12 合金基体的显微硬度均比 Zr-4 的高。这意味着高温蒸气氧化后的 SH12 合金基体中固溶了更高含量的氧。

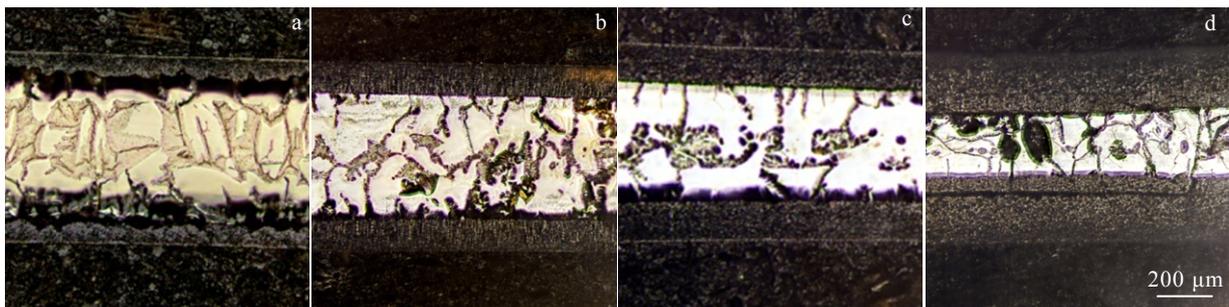


图 3 SH12 合金在不同温度高温蒸气氧化后的横截面 OM 组织

Fig.3 Cross-section OM microstructures of SH12 alloy after high-temperature steam oxidation at different temperatures: (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1200 °C ( $\alpha$ -Zr(O) is oxygen-stabilized alpha zirconium, and prior- $\beta$  phase is also  $\alpha$ -Zr that was transformed from the  $\beta$ -Zr matrix during cooling)

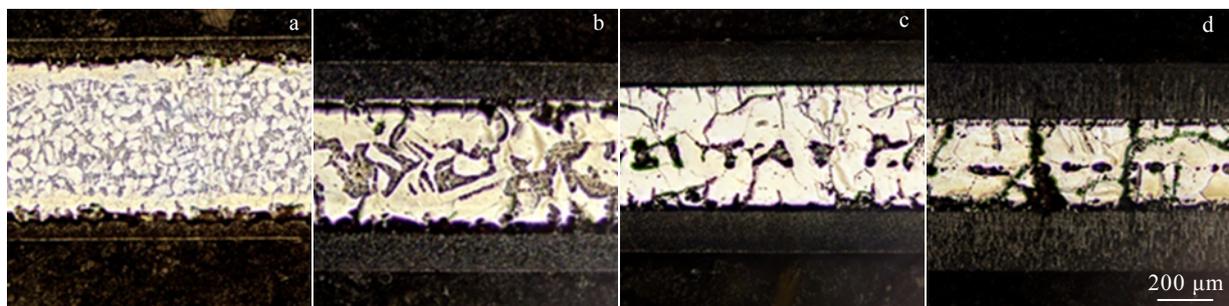


图 4 Zr-4 合金在不同温度高温蒸气氧化后的横截面 OM 组织

Fig.4 Cross-section OM microstructures of Zr-4 alloy after high temperature steam oxidation at different temperatures: (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1200 °C

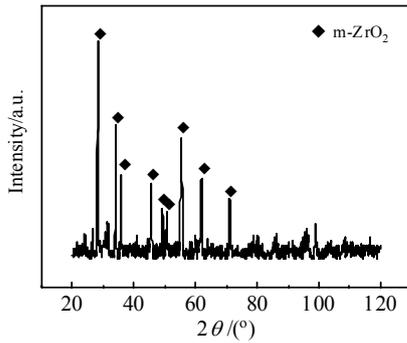


图 5 Zr-4 合金在 1200 °C 高温蒸气氧化后的样品 XRD 图谱  
Fig.5 XRD pattern of Zr-4 alloy after high temperature steam oxidation at 1200 °C

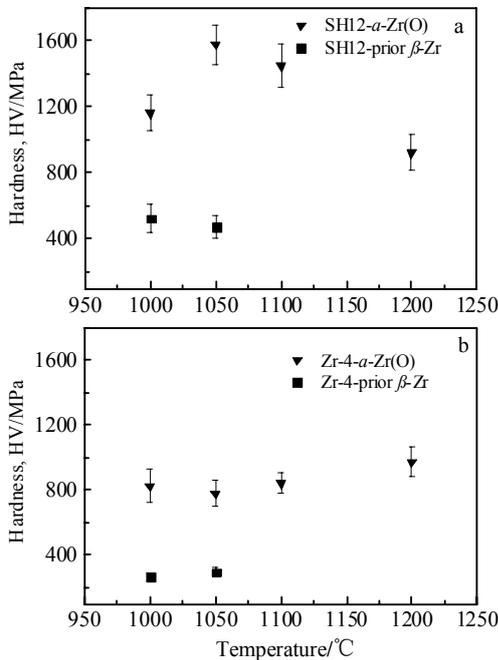


图 6 不同温度高温蒸气氧化后合金基体的显微硬度  
Fig.6 Microhardness of alloy matrix after high-temperature steam oxidation at different temperatures: (a) SH12 and (b) Zr-4

表 4 氧化前后 2 种合金基体的显微硬度差值  $\Delta HV_{SH12-Zr-4}$   
Table 4 Difference in microhardness ( $\Delta HV_{SH12-Zr-4}$ ) between the SH12 and Zr-4 alloys before and after high-temperature steam oxidation (MPa)

Phase	Original	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1200 °C
$\alpha$ -Zr(O)	-34.1	334.2	800.0	605.7	-55.3
Prior $\beta$ -Zr	-	254.4	179.6	-	-

### 2.5 氧化样品横截面的氧含量

2 种合金在 1000 和 1050 °C 高温蒸气氧化后的各层组织的氧含量测试结果如图 7 和表 5 所示。可以看出, 不同样品氧化膜层中的 Zr:O 比接近 1:2, 总体差别不大, 为 ZrO<sub>2</sub> 层; SH12 合金在 1000 °C 高温蒸气氧化后的  $\alpha$ -Zr(O) 层的氧含量为 28.07at% (取 3 个数据点的平均值, 后同), Zr-4 合金则为 26.01at%; SH12 合金在 1000 °C 高温蒸气氧化后的原  $\beta$ -Zr 层的氧含量为 18.42at%, Zr-4 合金则为 10.21at%。SH12 合金在 1050 °C 高温蒸气氧化后的  $\alpha$ -Zr(O) 层的氧含量为 26.77at%, Zr-4 合金则为 17.82at%; SH12 合金在 1050 °C 高温蒸气氧化后的原  $\beta$ -Zr 层的氧含量为 18.04at%, Zr-4 合金则为 8.59at%。这说明在 2 种温度氧化后的各层基体组织中, SH12 合金中的氧含量均高于 Zr-4 合金, 这与氧化后 SH12 合金基体的显微硬度高于 Zr-4 合金的结果相吻合。

### 2.6 Sn 对 O 在锆中扩散影响的第一性原理研究

为了研究 hcp-Zr 和 bcc-Zr 中合金元素 Sn、O 原子、和 Zr 原子空位 (Va) 之间的相互作用, 计算了这些点缺陷之间的形成能, 进而分析了 Sn 原子对合金中 O 原子扩散的影响。具体而言, 计算了 O-Va、Sn-Va、Sn-O 以及 Sn-O-Va 的形成能。

#### 2.6.1 O-Va 形成能

具体模型如下: 在 Zr<sub>54</sub> 超胞中去掉 1 个 Zr 原子, 构建 1 个 Va, 同时 O 原子占据该 Va 的 1 个近邻间隙位置, 根据模型构建的计算结果, hcp-Zr 中选取 oct 位置, bcc-Zr 中选取 tet 位置; hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 超胞中的 Va-O 位置分别如图 8 所示。计算了 O 原子与其第一到三近邻原子空位(the first to third near neighbor, 1 to 3 nn)位置结合时的体系总能, 根据公式 (4) 进一步得到形成能, 计算结果如表 6 所示。

由表 6 可知, 无论在 hcp-Zr<sub>54</sub> 还是 bcc-Zr<sub>54</sub> 中间隙 O 原子与 Va 之间的形成能均为负值, 表明间隙 O 原子在这些位置与 Va 结合过程中会放出热量, O 原子与 Va 的结合是稳定的, 因此 O 原子在 Zr 中容易与 Va 结合; Va 的第三近邻 oct 位置和第一近邻 tet 位置是 O 原子分别在 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中最稳定的位置。说明 O 和 Va 相互作用的效果与两者的距离有关。

#### 2.6.2 Sn-Va 形成能

在 hcp-Zr<sub>54</sub> 超胞中将 Zr 原子替换成 Sn, 同时在 Sn 的近邻置换位置去掉 1 个 Zr 原子形成 1 个原子空位, hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 超胞中的 Sn-Va 位置对分别如图 9 所示, 计算了 Sn-Va 在不同位置对应的体系总能, 根据公式 (4) 进一步得到形成能, 计算结果如表 7 所示。

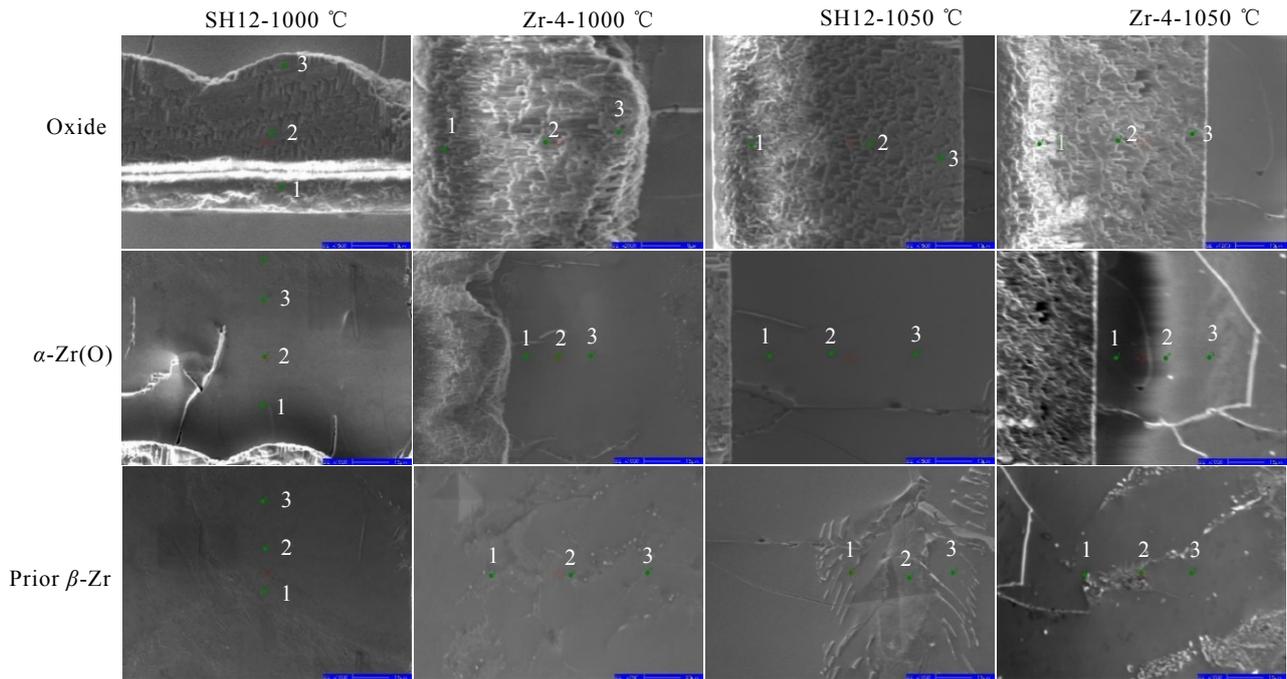


图 7 2 种合金氧化后的横截面氧含量点分析标识位置

Fig.7 Oxygen content point analysis marked positions on the cross-sectional of samples after oxidation

表 5 图 7 中 2 种合金在高温蒸气氧化后的横截面不同分析位置的氧含量

Table 5 Oxygen content of different analysis positions of the cross-sectional of samples after high temperature steam oxidation in Fig.7 (at%)

Position	SH12-1000 °C	Zr-4-1000 °C	SH12-1050 °C	Zr-4-1050 °C
Oxide 1	73.70	77.89	80.28	70.81
Oxide 2	72.08	71.95	72.38	67.31
Oxide 3	67.48	72.09	72.24	71.00
$\alpha$ -Zr(O) 1	31.27	26.59	27.14	20.94
$\alpha$ -Zr(O) 2	25.38	22.19	24.14	19.30
$\alpha$ -Zr(O) 3	27.55	29.25	29.02	13.21
Prior- $\beta$ -Zr 1	20.80	10.44	17.64	9.71
Prior- $\beta$ -Zr 2	15.01	9.03	17.33	6.64
Prior- $\beta$ -Zr 3	19.46	11.15	19.15	9.42

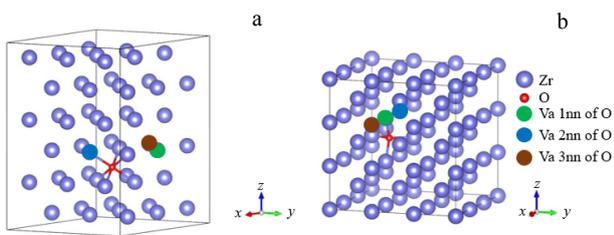


图 8 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中的 O-Va 位置对

Fig.8 O-Va positions in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>: (a) hcp-Zr<sub>53</sub>-O-Va and (b) bcc-Zr<sub>53</sub>-O-Va

表 6 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中的 Va-O 相互作用的计算结果

Table 6 Calculation results of Va-O interaction in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>(eV)

Supercell	Total energy	Formation energy
hcp-Zr <sub>53</sub> -O <sub>oct</sub> -1nnVa	-458.453	-10.995
hcp-Zr <sub>53</sub> -O <sub>oct</sub> -2nnVa	-458.422	-10.964
hcp-Zr <sub>53</sub> -O <sub>oct</sub> -3nnVa	-458.503	-11.045
bcc-Zr <sub>53</sub> -O <sub>tet</sub> -1nnVa	-458.249	-11.691
bcc-Zr <sub>53</sub> -O <sub>tet</sub> -2nnVa	-457.267	-10.709
bcc-Zr <sub>53</sub> -O <sub>tet</sub> -3nnVa	-458.243	-11.685

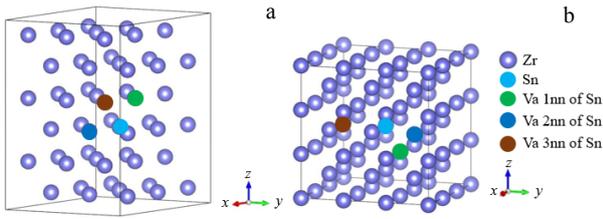


图 9 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中的 Sn-Va 位置对

Fig.9 Sn-Va positions in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>: (a) hcp-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va and (b) bcc-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va

由表 7 可知, 无论在  $\alpha$ -Zr 还是  $\beta$ -Zr 中, Sn 原子与 Va 间的形成能均为负值, 表明 Sn 原子与 Va 结合过程中会放出热量, Sn 原子与 Va 的结合是稳定的, 因此 Sn 原子在 Zr 中容易与 Va 结合; Sn 的第一近邻位置和第三近邻位置是 Va 分别在 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中最稳定的位置。

2.6.3 Sn-O 形成能

在 Zr<sub>54</sub> 超胞中加入 1 个 O 原子, 同时在 O 原子的近邻置换位置加入 1 个 Sn 原子, hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 超胞中的 Sn-O 位置对分别如图 10 所示, 计算了 Sn 与不同位置 O(oct、tet、sub) 相互作用的体系总能量, 根据公式(4)和(5)进一步得到形成能, 计算结果如表 8 所示。

由表 8 可知, 不论在 hcp-Zr<sub>54</sub> 还是 bcc-Zr<sub>54</sub> 中 O 与 Sn 的形成能均为负值, 表明 O 与 Sn 结合过程中会放出热量, O 与 Sn 结合的是稳定的, 因此 O 在锆合金中容易与 Sn 结合; O 位于 oct 位置和 sub 位置分别对应 hcp-Zr 和 bcc-Zr 的最稳定结构。

2.6.4 Sn-O-Va 形成能

在 Zr<sub>54</sub> 超胞中插入 1 个 O, 同时在的近邻置换位置插入 1 个 Sn 原子, 再在 Sn 的第一最近邻位置放 1 个 Zr 原子空位, hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 超胞中的 Sn-O-Va 位置对分别如图 11 所示, 计算了 Sn-Va-O(oct、tet、sub) 的总能量, 根据公式(4)和(5)计算得到形成能, 计算结果如表 9 所示。

表 7 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中 Sn-Va 相互作用的计算结果

Table 7 Calculation results of Sn-Va interaction in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>(eV)

Supercell	Total energy	Formation energy
hcp-Zr <sub>52</sub> -Sn-1nnVa	-443.061	-6.809
hcp-Zr <sub>52</sub> -Sn-2nnVa	-442.921	-6.669
hcp-Zr <sub>52</sub> -Sn-3nnVa	-442.857	-6.605
bcc-Zr <sub>52</sub> -Sn-1nnVa	-443.181	-6.288
bcc-Zr <sub>52</sub> -Sn-2nnVa	-442.438	-5.545
bcc-Zr <sub>52</sub> -Sn-3nnVa	-444.334	-7.441

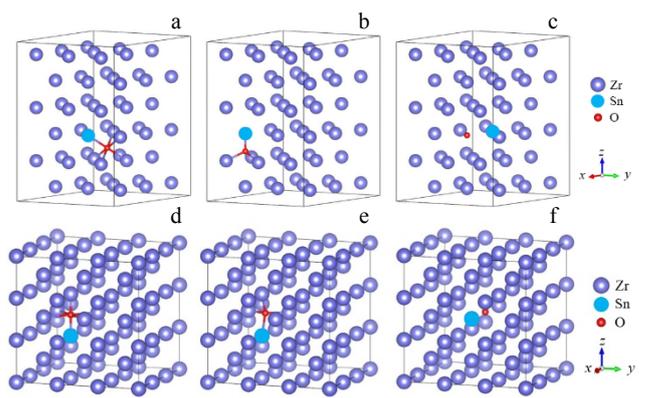


图 10 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中的 Sn-O 位置对

Fig.10 Sn-O positions in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>: (a) hcp-Zr<sub>53</sub>-Sn-O<sub>oct</sub>, (b) hcp-Zr<sub>53</sub>-Sn-O<sub>tet</sub>, (c) hcp-Zr<sub>52</sub>-Sn-O<sub>sub</sub>, (d) bcc-Zr<sub>53</sub>-Sn-O<sub>oct</sub>, (e) bcc-Zr<sub>53</sub>-Sn-O<sub>tet</sub>, and (f) bcc-Zr<sub>52</sub>-Sn-O<sub>sub</sub>

表 8 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中 Sn-O 相互作用的计算结果

Table 8 Calculation results of Sn-O interaction in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>(eV)

Supercell	Total energy	Formation energy
hcp-Zr <sub>53</sub> O <sub>oct</sub> -Sn	-463.077	-14.801
hcp-Zr <sub>53</sub> O <sub>tet</sub> -Sn	-462.569	-14.293
hcp-Zr <sub>52</sub> O <sub>sub</sub> -Sn	-453.841	-13.979
bcc-Zr <sub>53</sub> O <sub>oct</sub> -Sn	-461.836	-14.460
bcc-Zr <sub>53</sub> O <sub>tet</sub> -Sn	-462.032	-14.656
bcc-Zr <sub>52</sub> O <sub>sub</sub> -Sn	-454.580	-15.601

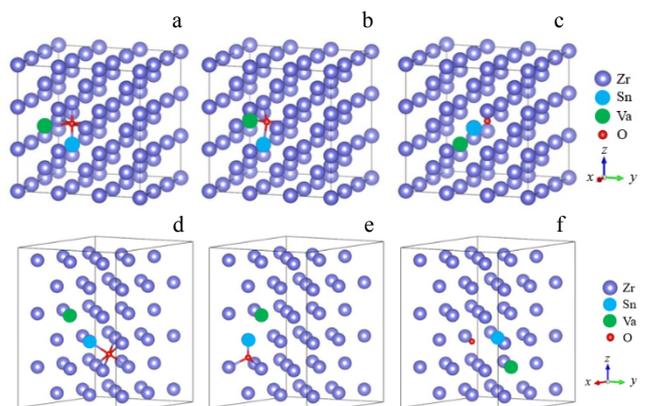


图 11 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中的 Sn-Va-O 位置对

Fig.11 Sn-Va-O positions in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>: (a) hcp-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va-O<sub>oct</sub>, (b) hcp-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va-O<sub>tet</sub>, (c) hcp-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va-O<sub>sub</sub>, (d) bcc-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va-O<sub>oct</sub>, (e) bcc-Zr<sub>52</sub>-Sn-Va-O<sub>tet</sub>, and (f) bcc-Zr<sub>51</sub>-Sn-Va-O<sub>sub</sub>

表 9 hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中 Sn-Va-O 相互作用的计算结果  
Table 9 Calculation results of Sn-Va-O interaction in hcp-Zr<sub>54</sub> and bcc-Zr<sub>54</sub>(eV)

Supercell	Total energy	Formation energy
hcp-Zr <sub>52</sub> O <sub>oct</sub> -Sn-Va	-452.880	-15.106
hcp-Zr <sub>52</sub> O <sub>tet</sub> -Sn-Va	-452.404	-14.630
hcp-Zr <sub>51</sub> O <sub>sub</sub> -Sn-Va	-445.442	-16.042
bcc-Zr <sub>52</sub> O <sub>oct</sub> -Sn-Va	-453.521	-15.106
bcc-Zr <sub>52</sub> O <sub>tet</sub> -Sn-Va	-454.228	-15.813
bcc-Zr <sub>51</sub> O <sub>sub</sub> -Sn-Va	-444.167	-14.138

由表 9 可知, hcp-Zr<sub>54</sub> 和 bcc-Zr<sub>54</sub> 中 Sn-O-Va 的形成能均为负值, 表明结合过程中会放出热量, Sn-O-Va 的结合是稳定的; O 位于 sub 位置和 tet 位置分别对应 hcp-Zr 和 bcc-Zr 的最稳定结构。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Sn 含量对合金高温蒸气氧化行为的影响

对于 2 种合金的原始样品, 由于 Sn 的固溶强化作用, SH12 合金(低 Sn)的显微硬度低于 Zr-4 合金(高 Sn), 而高温蒸气氧化后 SH12 合金基体的显微硬度明显高于 Zr-4 合金; SH12 合金高温蒸气氧化后基体中的氧含量高于 Zr-4 合金。结合显微硬度及氧含量的测定结果, 可以说明在高温氧化时, Sn 会在一定程度上抑制 O 的扩散。在 1000~1200 °C 高温蒸气氧化时, SH12 (Zr-0.75Sn-0.2Fe-0.1Cr) 比 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金的氧化增重小, 即降低 Sn 含量可一定程度改善锆合金的抗高温蒸气氧化性能, 这可能与 SH12 合金中的 O 向基体内扩散更快来不及将 Zr 氧化成 ZrO<sub>2</sub> 有一定的关系。

在 1000 和 1050 °C 高温蒸气中氧化后, SH12 合金中的原  $\beta$ -Zr 相的比例比 Zr-4 合金更低, 而在 1100 和 1200 °C 高温蒸气中氧化后, SH12 合金中的原  $\beta$ -Zr 相的比例比 Zr-4 合金更高。在同一氧化条件下, 影响原  $\beta$ -Zr 相的比例的因素有 2 点: 一是 Sn 的含量, Sn 是  $\alpha$  相的稳定元素<sup>[38]</sup>, Sn 含量越高, 原  $\beta$ -Zr 相的比例就越低, 二是基体内的 O 含量, O 同样是  $\alpha$  相的稳定元素<sup>[22]</sup>。显微硬度及氧含量的测试结果表明 Sn 会抑制 O 的扩散, 所以, 这 2 个因素是相互制约的。在 1000 和 1050 °C 高温蒸气中, Sn 影响 O 的扩散的作用强于 Sn 含量本身对原  $\beta$ -Zr 相的比例的影响, 而在 1100 °C 以上, Sn 对 O 的扩散的影响就不明显。这说明 Sn 对锆合金高温蒸汽氧化后的显微组织有十分复杂的影响。

#### 3.2 Sn 对 O 在 Zr 中扩散影响的计算结果讨论

无论在  $\alpha$ -Zr 还是  $\beta$ -Zr 中 Va 均能与 O 原子结

合, 而且 hcp-Zr 和 bcc-Zr 中 O 原子和 Va 的结合能大小相当, 说明 O 原子在  $\alpha$ -Zr 和  $\beta$ -Zr 中的扩散难易程度接近。比较 Sn-Va 和 O-Va 的结合能力, 发现不论对于  $\alpha$ -Zr 还是  $\beta$ -Zr, O-Va 结合能力比 Sn-Va 更强, 说明 Sn 的加入一般不会减少 Va 对 O 原子捕获的几率。因此在锆中的 Va 更加容易与 O 原子结合, 从而协同 O 原子的扩散。比较 Sn-O 和 O-Va 的结合能力, 发现不论在  $\alpha$ -Zr 还是  $\beta$ -Zr 中,  $E_F(\text{Sn-O}) < E_F(\text{O-Va})$ , Sn 和 O 容易结合, Sn 可作为捕获 O 的“陷阱”, 抑制 O 在锆合金中的扩散。比较 Sn-Va 和 Sn-O 的形成能, 发现  $E_F(\text{Sn-O}) < E_F(\text{Sn-Va})$ , 表明 Sn-O 的结合强于 Sn-Va 的结合。不论  $\alpha$ -Zr 还是  $\beta$ -Zr, 当 O 位于间隙位置时, Sn-O-Va 的结合比 Sn-O 的结合略强, 说明 Sn-O 的结合在一定程度上容易占据 Va, 从而导致 Va 浓度降低而影响 O 的扩散。

综上所述, 不论在  $\alpha$ -Zr 还是  $\beta$ -Zr 中均有以下规律:  $E_F(\text{O-Va}) < E_F(\text{Sn-Va})$ , 意味着 Sn 比 O 原子占据 Va 能力更弱, 因此 Sn 不会引起 Va 浓度降低而影响 O 的扩散;  $E_F(\text{Sn-O-Va})$  略小于  $E_F(\text{Sn-O})$ , 因此 Sn-O 会一定程度上引起 Va 浓度降低而影响氧的扩散;  $E_F(\text{Sn-O}) < E_F(\text{Sn-Va})$ , 所以 Sn 更容易与 O 结合, 从而阻碍 O 在锆中的扩散, 这可以合理解释试验中观察到的 Sn 会抑制 O 在锆合金基体中扩散的原因。

### 4 结论

1) 在 1000~1200 °C 高温蒸气氧化时, SH12(Zr-0.75Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金的抗高温蒸气氧化性能优于 Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 合金, 说明降低 Sn 含量可以提高锆合金的抗高温氧化能力。

2) 氧化前由于 Sn 的固溶强化作用, SH12 合金的显微硬度低于 Zr-4 合金, 而高温蒸气氧化后 SH12 合金基体的显微硬度明显高于 Zr-4 合金; SH12 合金高温蒸气氧化后基体中的氧含量高于 Zr-4 合金。这说明 Sn 会抑制 O 在锆基体中的扩散。

3) 通过计算 Zr 中 Sn、Va、O 的相互作用, 发现 Sn 比 O 原子占据 Zr 原子空位能力更弱, Sn 不会引起 Va 浓度的降低, 但是 Sn 更容易与 O 结合, 从而阻碍 O 在锆中的扩散。这可以合理解释降低 Sn 含量后, 锆基体中氧含量升高的试验结果。

#### 参考文献 References

- [1] Li Peizhi(李佩志), Tian Zhenye(田振业), Shi Yufeng(石玉峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1984, 13(1): 62
- [2] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结

- 构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 19
- [3] 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, 125(18): 501
- [4] Jong H B, Ki B P, Yong H J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(3): 443
- [5] Martin S, Nóra V, Mirco G. *Oxidation of Metals*[J], 2011, 76: 215
- [6] Márton K, Katalin K, Zoltán H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 475: 27
- [7] Cheol C M, Mok Y K, Sohn D S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 496: 343
- [8] Hee M C. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2005, 37: 327
- [9] Grosse M, Stuckert J, Martin S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 420(1): 575
- [10] Tapan K. S, Suparna B, Akanksha S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [11] Leistikow S, Schanz G. *Nuclear Engineering and Design*[J], 1987, 103: 65
- [12] Pawel R E, Cathcart J V, Cambell J J. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1979, 82(1): 129
- [13] 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
- [14] Steinbrück M, Birchley J, Boldyrev A V *et al. Progress in Nuclear Energy*[J], 2010, 52: 19
- [15] Erzsébet P F, Tamás N, Anna P C *et al. Progress in Nuclear Energy*[J], 2016, 93: 89
- [16] Steinbrück M, Vér N, Grosse M. *Oxidation of Metals*[J], 2011, 76: 215
- [17] Lee C M, Sohn D S. *Corrosion Science*[J], 2018, 131: 116
- [18] Takeda K, Anada H. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 592
- [19] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 850
- [20] Isobe T, Matsuo Y. *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 1991: 346
- [21] Malgin A G, Markelov V A, Novikov V V. *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium* [C]. West Conshohocken: ASTM International, 2010: 9
- [22] Woo O T, Tangri K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 79(1): 83
- [23] Duriez C, Guilbert S, Stern A *et al. International Symposium on the Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 2011: 1
- [24] Pawel R E, Campbell J J. *Zirconium in the Nuclear Industry: 5th Conference Symposium*[C]. Boston: ASTM International, 1982: 370
- [25] Lorincik J, Klouček V, Negyesi M *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2011, 43: 618
- [26] Kaden W, Debray W. ASTM STP 458[S]. 1969
- [27] Chosson, R, Gourgues-Lorenzon A F, Vandenberghe V *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 117: 20
- [28] Tapan K S, Suparna B, Sunil K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 473: 237
- [29] Yan Y, Keiser J R, Terrani K A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448: 436
- [30] Hohenberg P, Kohn W. *Physical Review B*[J], 1964, 136(3): 864
- [31] Kohn W, Sham L J. *Physical Review A*[J], 1965, 140(4): 1133
- [32] Kresse G, Hafner J. *Physical Review B*[J], 1993, 48(17): 13 115
- [33] Kresse G, Furthmüller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54: 11 169
- [34] Kresse G, Furthmüller J. *Computational Materials Science*[J], 1996, 6(1): 15
- [35] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H *et al. Physical Review B*[J], 1992, 46(11): 6671
- [36] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. *Physical Review B*[J], 1999, 59(11): 7413
- [37] Zhao Chenxi(赵晨曦), Xie Yaoping(谢耀平), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Shanghai Metals(上海金属)*[J], 2020, 42(5): 101
- [38] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2010, 31(4): 411

## Effect of Sn Content on High Temperature Steam Oxidation Behavior of Zr-Sn-0.2Fe-0.1Cr Alloys

Zha Xuepeng<sup>1</sup>, Zhao Chenxi<sup>1</sup>, Xie Yaoping<sup>1</sup>, Gao Changyuan<sup>2</sup>, Hu Lijuan<sup>1</sup>, Yao Meiyi<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** The high-temperature steam oxidation behavior of zirconium alloys is one of the issues that need to be focused on under loss of coolant accident (LOCA). To study the effect of Sn on the high-temperature steam oxidation behavior of zirconium alloys, SH12(Zr-0.75Sn-0.2Fe-0.1Cr, wt%) and Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) alloys with different Sn contents were used for high-temperature steam oxidation tests at 1000, 1050, 1100 and 1200 °C, under simulated LOCA conditions. The microstructure of the oxidized samples and the microhardness of the samples before and after oxidation were analyzed by OM, electron probe microanalyzer, and microhardness tester. The results show that SH12 with low Sn content has better oxidation resistance to high-temperature steam than Zr-4 alloy with high Sn content. This indicates that reducing the Sn content can improve the oxidation resistance to high temperature steam of zirconium alloys. Before oxidation, the microhardness of the SH12 alloy is lower than that of the Zr-4 alloy, while after oxidation the microhardness of the SH12 alloy matrix is significantly higher than that of the Zr-4 alloy, which is consistent with the result that the oxygen content in the matrix of the SH12 alloy is higher than that of the Zr-4 alloy after oxidation. This indicates that Sn has the effect of inhibiting the diffusion of oxygen in the Zr matrix. Through first-principles calculations, it is found that Sn is easily combined with O, thereby inhibiting O diffusion in the zirconium matrix, which reasonably explains the higher oxygen content in the oxidized SH12 alloy compared to the Zr-4 alloy.

**Key words:** zirconium alloy; loss of coolant accident; high-temperature steam oxidation; diffusion of oxygen; first-principles method

---

Corresponding author: Xie Yaoping, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337934, E-mail: ypxie@shu.edu.cn