



锆合金氧化膜中 横向裂纹产生影响因素的研究综述

张莉娜, 陈靓瑜

(江苏科技大学 理学院, 镇江 212003)

摘 要: 锆合金腐蚀动力学转变现象对锆合金燃料包壳管的使用寿命起决定性作用, 而横向裂纹的产生是发生腐蚀动力学转变现象的主要原因之一。迄今为止, 对锆合金氧化膜中横向裂纹产生影响因素仍没有系统的研究。从横向裂纹产生的本质出发, 讨论锆合金的基体力学性能、第二相粒子、氧化膜中的四方相氧化锆以及合金元素 4 个因素对锆合金氧化膜中横向裂纹产生的影响, 揭示横向裂纹产生的驱动力以及裂纹形核的原因。同时指出对这 4 个因素的深入研究, 有助于减少氧化膜中横向裂纹的产生, 进一步增强锆合金的耐腐蚀性能。

关键词: 锆合金; 耐腐蚀性能; 氧化锆; 合金元素; 横向裂纹

文章编号: 1004-0609(2017)-10-2091-07

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

锆合金作为核反应堆燃料包壳材料发展至今已经历三代, 耐腐蚀性能是限制其使用寿命的重要因素之一。锆合金的腐蚀过程实质上是锆合金与高温水发生氧化反应, 在表面生成致密黑色的氧化膜。这层氧化膜作为一道屏障阻止氧离子及其他氧化介质进入基体, 从而降低腐蚀速率。氧化膜的生长通常以单位面积上的腐蚀增加质量来表示^[1], 通常评价锆合金的腐蚀行为有两个标准: 腐蚀速率常数^[2]、腐蚀动力学转变时间^[3]。如图 1 所示, 假设有 A 和 B 两种合金, A 合金比 B 合金具有更高的腐蚀速率, 因此在腐蚀早期阶段 A 合金的腐蚀增加质量高于 B 合金的。然而腐蚀增加质量的增长速率并不能完全决定锆合金耐腐蚀性, 当氧化膜到达一定厚度时, 腐蚀增加质量会突然加速, 进入第二个抛物线周期, 这种现象被称为腐蚀动力学转变现象^[3]。腐蚀转变现象的出现使锆合金的腐蚀质量明显增加。因此, 在腐蚀速率差异不大时, 出现腐蚀动力学转变现象的时间直接影响锆合金的耐腐蚀性能。

在锆合金的腐蚀过程中, 氧化膜中临近基体处不断出现横向裂纹^[4-11]。随着腐蚀过程的进行, 横向裂纹不断延伸, 最后连接在一起后相当于产生了一条巨大的横向裂纹, 使得外层氧化膜与内层氧化膜进入半脱离状态, 外层氧化膜失去保护作用。因而腐蚀速率

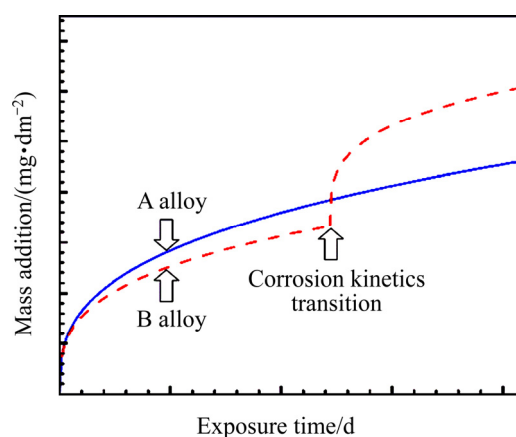


图 1 锆合金的腐蚀质量增加与腐蚀时间的关系

Fig. 1 Relationship between mass addition and exposure time in zirconium alloys

快速上升, 即发生腐蚀动力学转变现象^[4-11]。YILMAZBAYHAN 等^[4]使用光学显微镜对不同种类的锆合金氧化膜进行研究, 发现已发生腐蚀转变现象的锆合金氧化膜呈现分层状, 层数与腐蚀动力学转变现象的发生的次数相等, 单层氧化膜越厚的锆合金耐腐蚀性能越好。PARK 等^[5]对于 HANA-6(Zr-1Nb-0.05Cu, 所有合金成分均为质量分数, %), HANA-4(Zr-0.4Sn-1.5Nb-0.2Fe-0.1Cr)和 Zircaloy-4(Zr-1.25Sn-0.2Fe-0.1Cr-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51601075)

收稿日期: 2016-04-21; **修订日期:** 2017-04-10

通信作者: 陈靓瑜, 讲师, 博士; 电话: 15805299631; E-mail: lychen@just.edu.cn

0.130)合金进行对比后也得到了相同的结论。CHEN等^[9-11]对不同时期的氧化膜截面进行了分析,发现横向裂纹在合金腐蚀的早期几乎不易观察到,随着腐蚀的进行,横向裂纹开始生长,并最终连接在一起形成一条巨大的横向裂纹把氧化膜分成两层,并伴腐蚀动力学转变现象。因此,确认氧化膜中横向裂纹的产生是腐蚀转变现象的主要原因之一。

本文作者对近些年来国内外已发表的关于横向裂纹产生的主要影响因素进行介绍和评述,以期对锆合金的成分设计和生产工艺提供一定的理论支撑。

1 基体的力学性能

锆合金基体在腐蚀时生成氧化锆,其体积约为同等消耗基体的1.56倍,这个差异会在氧化膜中产生极大的平行于界面的压应力,相应地,在基体中产生拉应力^[12]。然而,为了降低应力在界面处的机械能,界面处会出现波状起伏。并且随着氧化膜的生长,界面处波状起伏的幅度会越来越大^[8, 13]。如图2所示,PARISE等^[12]对Zircaloy-4包壳管基体与氧化膜中的应力分布进行了分析,发现波状起伏界面的产生会导致应力重新分布,在起伏的波峰上,产生垂直于界面的拉应力。并且界面波状起伏的幅度越大,其产生的拉应力也越大。

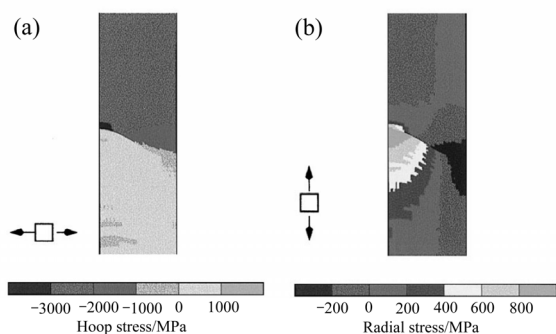


图2 Zircaloy-4包壳管中氧化膜与基体界面处应力的分布状态^[12]

Fig. 2 Distribution of stresses in interface of oxide and metal in Zircaloy-4 cladding^[12]

VERMAAK等^[14]采用有限元模拟的方法,设置氧化膜的本征应变为应力分布的初始状态,初始时应力的最大值处于界面起伏的波谷处。他们发现随着基体蠕变,氧化膜中的应力会发生重新分布,最终应力的最大值会处于界面起伏的波峰处。同时他们对于界面

起伏的形状进行了分析,发现幅度越大,波峰上的拉应力也越大,相应的开裂几率也相应越大,这个理论分析与PARISE等结论一致。并且也与众多实验研究中发现的氧化膜中的横向裂纹一般都产生于具有较大起伏的波峰之上的结果具有良好的一致性(见图3)^[15]。

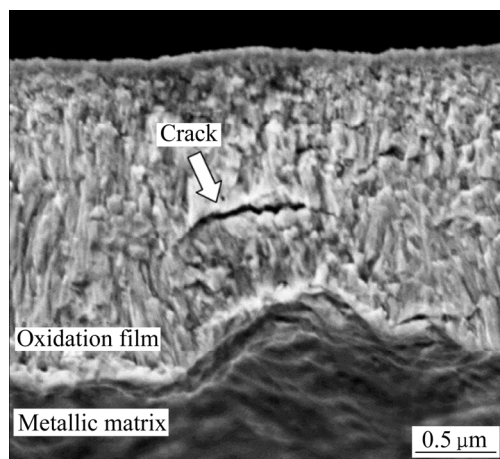


图3 氧化膜转变前的组织细节,裂纹处于界面起伏的波峰上^[15]

Fig. 3 Details of microstructure of oxide pre-transition, crack is located on crest of undulation^[15]

LIKHANSKII等^[8]认为氧化膜中因存在压应力而能量较高,起伏状界面的产生虽可以降低压应力,但是伴随着的基体弹塑性变形和氧化膜弹性变形也会升高能量,当这三者能量平衡时即是可以自发达到的稳定状态。因此采用能量最小化的方法对腐蚀过程建模,建立起基体强度与起伏幅度之间的关系。计算结果表明,同种成分合金强度越大,界面起伏幅度增加就会越慢,氧化膜产生横向裂纹的时间越晚,发生腐蚀动力学转变的时间也相应的会越晚。

LY等^[16]对于不同组织的Zircaloy-4合金进行了腐蚀实验,发现完全再结晶的Zircaloy-4合金随着晶粒尺寸的变小,发生腐蚀动力学转变的时间推迟。他们认为,Zircaloy-4合金在受到氧化膜压应力的情况下,晶粒小的合金蠕变性能好,基体在与金属和氧化膜界面平行的方向上蠕变速度快,可以释放氧化膜中的部分压应力,因此横向裂纹不容易产生。这个观点与VERMAAK等不太一致。但是因为氧化膜中存在极大的压应力,基体力学性能对于横向裂纹产生的影响是必然存在的。基于在锆合金氧化过程中应力变化的原位观察比较困难,更细致地研究各国研究者们仍在进行中^[17]。

虽然可以确定界面波状起伏导致应力再分布是横向裂纹产生的主要驱动力,然而横向裂纹的产生还需要形核区域。

2 第二相粒子

多种元素在铝合金基体中的固溶度很低, 在合金熔炼过程中, 不可避免的产生析出相。早在 19 世纪 50 年代, 研究人员就发现, 诸如金属间化合物 ZrFe_2 和 Zr_2Ni 的耐腐蚀性都较差, 但是当它们出现在铝合金基体中时反而改善了铝合金的耐腐蚀性^[18]。由于第二相粒子的类型很大程度上依赖于合金元素的种类和含量^[19-21], 所以在铝合金的开发过程中, 曾发现过多种第二相粒子。西屋公司在开发 ZIRLO($\text{Zr-1Sn-1Nb-0.1Fe-0.1O}$)合金的过程中, 发现不同种类的第二相粒子对铝合金的耐腐蚀性能的增强效果并不相同。在他们尝试了多种元素后发现, $\beta\text{-Nb}$ 对耐腐蚀性能的增强效果最好, ZrMo_2 次之, ZrV_2 最差^[22]。但是第二相粒子对耐腐蚀性能的具体作用, 尤其是对氧化膜中横向裂纹的产生, 至今仍没有一致的结论。

PARK 等^[23]对 Zr-1.1Nb-0.05Cu 合金和 Zircaloy-4 合金腐蚀早期的氧化膜进行对比, 发现 Zr-1.1Nb-0.05Cu 合金氧化膜中体心立方结构的 $\beta\text{-Nb}$ 粒子附近并没有产生裂纹, 而 Zircaloy-4 合金氧化膜中 C14 结构的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子附近则有裂纹产生。同时, 他们又在别的实验中发现 C15 结构的 $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ 粒子在氧化膜中被氧化后会生成纳米晶, 认为生成的纳米晶可以维持氧化膜中的应力, 降低氧化膜的衰败速度, 而 C14 结构的 $\text{Zr}_2(\text{Nb}, \text{Fe})$ 粒子则不具备这个作用^[21]。TEJLAND 等^[24]对于含有不同数量第二相粒子的 Zircaloy-2($\text{Zr-1.4Sn-0.1Fe-0.1Cr-0.05Ni-0.13O}$)合金进行腐蚀实验, 发现含第二相粒子越多的合金氧化膜中横向裂纹数量也越多, 发生腐蚀动力学转变的时间也越早。NI 等^[6]研究 ZIRLO 合金也发现 C14 结构的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 第二相粒子附近多数存在横向裂纹。GONG 等^[25]也发现 Zircaloy-4 合金氧化膜中的裂纹产生伴随着 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 粒子。PROFF 等^[26]研究 Zr-1Cr 二元合金中的 ZrCr_2 粒子, 发现氧化膜与第二相粒子之间垂直于界面向外延伸的方向存在着横向微裂纹, 并推测这是横向裂纹的形核区域。并且体积越大的第二相粒子, 所产生的微裂纹也越大。基于大部分第二相粒子的腐蚀速率相对于基体的腐蚀速率都较小, TEJLAND 等^[24]对第二相粒子对氧化膜中横向裂纹的产生提出了一个假设机制。如图 4 所示, 第二相粒子在腐蚀的过程中, 随着基体的腐蚀进入氧化膜。图 4(a)中虚线和实线之间那部分基体在图 4(b)中被腐蚀(氧化)了, 因此体积发生了膨胀。而第二相粒子腐蚀速率

较小, 并没有发生与基体氧化后同等体积的膨胀, 所以在与氧化膜接触的那一侧留下了空隙, 成为裂纹的形核区域。在氧化膜中拉应力的驱动下, 裂纹不断长大^[24]。但这个机制并无法解释与基体氧化速度相当的 C15 结构 $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ 粒子存在裂纹的原因^[9]。

第二相粒子对横向裂纹产生的作用, QIN 等^[27]持有不同的看法。因为腐蚀缓慢的第二相粒子在氧化膜中仍保持金属(或部分金属)特性, 具有较低的弹性模量, 在基体被腐蚀时可以发生变形, 释放氧化膜中的一部分压应力, 减少容易产生横向裂纹形核区域的四方相氧化锆, 因此可以提高铝合金的耐腐蚀性能。

根据上述, 第二相粒子在铝合金腐蚀时扮演的角色仍有争议, 并且不同类型的第二相粒子可能对横向裂纹的产生具有不同的贡献, 所以这仍是铝合金研究的一个热点。

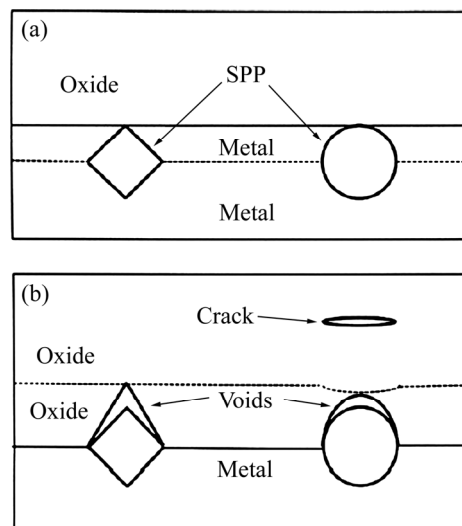


图 4 第二相粒子未进入氧化膜以及第二相粒子进入氧化膜^[24]

Fig. 4 SPPs do not enter oxide(a) and SPPs enter oxide(b)^[24]

3 四方相氧化锆

氧化锆在常温下是单斜相($m\text{-ZrO}_2$), 当温度高于 $1173\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为四方相($t\text{-ZrO}_2$)^[28]。然而, 能够在室温下存在的 $t\text{-ZrO}_2$ 通常都是由应力^[4, 7, 29]、杂质^[1, 28, 30]或者较小的晶粒尺寸稳定的^[4, 27, 31]。早期的时候, 部分学者发现耐腐蚀性能好的 Zircaloy-4 合金氧化膜中 $t\text{-ZrO}_2$ 含量高, 他们认为四方相氧化锆扮演“屏障”的作用, 阻碍氧离子向内扩散。但是在后来的研究中 YILMAZBAYHAN 等^[4], BOSSIS 等^[32]和 BECHADE 等^[33]发现 Zircaloy-4 合金的氧化膜中含有比 Zr-1Nb 合

金的氧化膜中更多的 $t\text{-ZrO}_2$, 耐腐蚀性能缺不如 Zr-1Nb 合金。其他的学者也在含 Nb 锆合金中得到相似的结论^[34-36]。

事实上 $t\text{-ZrO}_2$ 的含量在锆合金的腐蚀过程中是不断变化的。由于氧化膜和其消耗的基体体积差异而导致氧化膜中存在着极大的面内压应力, 因此 $t\text{-ZrO}_2$ 在氧化膜临近基体的界面处的数量较多^[37]。并且, 这类压应力会随着与氧化膜/基体界面距离的增加逐渐减小^[7]。并且随着腐蚀的进行, 界面不断向内推移, 原来聚集在界面处的 $t\text{-ZrO}_2$ 会因为压应力减小而转变成 $m\text{-ZrO}_2$ 。如图 5 所示, $t\text{-ZrO}_2$ 转变成 $m\text{-ZrO}_2$ 属于马氏体相变, 相变过程中, 新相和母相保持共格关系, 两相间的晶格匹配会导致相变切应变(约 14%~18%)和体积增长(约 3%~7%)^[37-38]。这种相变应变和体积增长造成的应力会使氧化膜内部局部应力状态发生改变, 从而使相变的区域能量升高, 并成为裂纹形核区域^[39-41]。

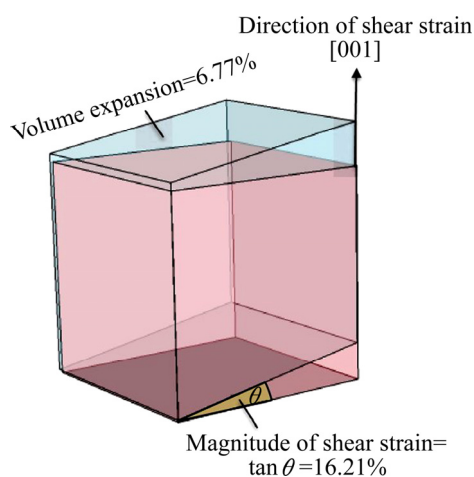


图 5 四方相氧化锆向单斜相氧化锆示意图^[37]

Fig. 5 Schematic diagram of transformation of tetragonal zirconia to monoclinic

WEI 等^[1]利用同步辐射技术对仅含 Sn 量不同的锆合金在发生腐蚀动力学转变前相同腐蚀时间的氧化膜中 $t\text{-ZrO}_2$ 含量进行对比, 发现腐蚀动力学转变时间越早的锆合金含 $t\text{-ZrO}_2$ 越多, 进一步肯定了 $t\text{-ZrO}_2$ 对锆合金耐腐蚀性能是有害的。BELL 等^[30]证实即使是以杂质(如 Sn 离子)稳定的 $t\text{-ZrO}_2$ 失去其热力学稳定条件后, $t\text{-ZrO}_2$ 即转变为 $m\text{-ZrO}_2$ 。QIN 等^[27]使用热力学模型计算发现 $t\text{-ZrO}_2$ 只能保持在一个很小的晶粒尺寸下, 一旦长大也会不稳定而转变成 $m\text{-ZrO}_2$ 。

现在很多学者达成共识, 在锆合金设计的时候, 要考虑减少 $t\text{-ZrO}_2$ 的产生, 以使在锆合金腐蚀过程中减少氧化膜中的裂纹形核区域。

4 合金元素

合金元素对锆合金整体的影响非常巨大也非常复杂, 在此仅讨论合金元素对锆合金氧化膜中横向裂纹产生的影响。合金元素在锆合金中以不同的形式存在(固溶或第二相粒子), 在锆合金基体被腐蚀后, 随着基体进入氧化膜。因为合金元素与锆元素的特性不同, 所以这些合金元素被氧化后在氧化膜中可能会产生负面影响, 从而增加氧化膜中横向裂纹形成的几率(如为横向裂纹的形成提供形核区域), 致使腐蚀动力学转变时间的提前。

其中最典型的是 Sn 元素, 最早的时候加入 Sn 元素是为了增加锆合金的强度, 抵消 N 元素对耐腐蚀性的有害影响^[42]。典型合金即为 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4, 拥有比纯锆更优秀的耐腐蚀性。随着熔炼技术的提高, N 可以被有效的控制后, Sn 仍作为一种能提高锆合金强度的元素添加。但不少研究指出, 减少 Sn 的添加, 可以提高锆合金的耐腐蚀性能^[1, 30, 43-44]。PECHEUR 等^[43]观察到, 在腐蚀转变现象发生前的氧化膜中有存在金属状态的 Sn。TAKEDA 等^[44]认为, Sn 氧化后会形成 SnO 或者 Sn_3O_4 偏聚在 ZrO_2 的晶界处阻碍 ZrO_2 柱状晶的生长, 降低 ZrO_2 晶粒间的结合力, 减小 ZrO_2 柱状晶的尺寸, 从而增加晶界数量而增加腐蚀速率。而 WEI 等^[1]和 BELL 等^[30]分别通过实验和密度泛函计算的办法得到 Sn 具有稳定 $t\text{-ZrO}_2$ 的作用, 会使氧化膜内的 $t\text{-ZrO}_2$ 含量增加, 因此使氧化膜内横向裂纹数量增加, 从而将腐蚀动力学时间转变提前。

GONG 等^[45]发现 Zr-Nb 合金中添加的 Y 元素越多, 耐腐蚀性能越差。因为当 Y 元素被氧化后, Y^{3+} 在 ZrO_2 中的扩散速度比 Zr^{4+} 快, 因此发生柯肯达尔效应与 Zr^{4+} 互扩散, 在 ZrO_2 晶粒上留下很多纳米尺寸的小孔, 破坏了 ZrO_2 晶粒的完整性, 从而加速了横向裂纹的产生, 使氧化膜更容易分层。 Fe^{3+} 在 ZrO_2 中的扩散速度也比 Zr^{4+} 快, 这类小孔在含 Fe 的 N18 锆合金的氧化膜中也被发现^[45-46]。然而, Nb^{5+} 在 ZrO_2 中的扩散激活能要比 Zr^{4+} 大^[47-48], 在以 Zr-Nb-O 为体系的 M5 合金氧化膜中并未发现此类小孔, 所以 M5 具有出色耐腐蚀性能。

根据 Wagner-Haffle 理论^[49], 锆合金氧化膜需要时刻保持局部电中性。因此, 最高氧化价态低于+4 价的离子需要生成氧离子空位来与其匹配, 以保持电中性; 而最高氧化价态高于+4 价的离子则有抑制氧离子空位产生的作用^[30]。氧空位的存在会增加氧离子在氧化

膜中的迁移率而增加氧化膜的生长速率, 增加因氧化膜变厚而带来的应力累计^[50]。另外, 氧空位具有稳定 $t\text{-ZrO}_2$ 的作用^[28], 但随着腐蚀进行中伴随着氧分压升高, 氧空位逐渐会消失, 从而使 $t\text{-ZrO}_2$ 转变成 $m\text{-ZrO}_2$ ^[30]。例如, 在已有的报道中, Y^{3+} , Sn^{3+} (未完全氧化)会增加氧离子空位浓度的作用而具有稳定四方相氧化锆的作用; Nb^{5+} 具有增加电子浓度进而抑制氧离子空位产生的作用^[28, 30, 45]。

另外, 不同的合金元素(或比例)所形成的第二相粒子类型是不同的, 所以其生长速率不一, 这导致第二相粒子的最终尺寸有较大差异^[9, 49, 51-52]。例如 C15 结构的 $(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$ 比 C14 结构的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ 生长速度要慢^[51], 合金中含 Si 的第二相粒子要比不含 Si 的第二相粒子普遍要小^[9, 49, 52]。如第 2 节所述, 这些尺寸差异的第二相粒子对氧化膜中横向裂纹产生的贡献也是不同的。

合金元素对氧化膜腐蚀动力学转变影响较为复杂, 因合金元素的改变通常会影响到其他影响因素。但是合金元素对于横向裂纹(或裂纹源)的产生基本可以通过以上规律可循。

5 结语

在前人的基础上指出横向裂纹的产生是发生腐蚀动力学转变现象的主要原因之一, 同时总结了影响锆合金氧化膜中横向裂纹产生的 4 大因素, 从锆合金的基体力学性能, 第二相粒子, 氧化膜中的四方相氧化锆以及合金元素的影响 4 个方面讨论它们对横向裂纹产生的影响, 揭示了横向裂纹产生的驱动力, 以及形核区域。对各项因素的深入研究, 可以为其加工工艺的制定和合金元素的选取带来了很大的便利, 能进一步优化锆合金耐腐蚀性能提供了切实可行的理论支撑。

REFERENCES

- [1] WEI J, FRANKEL P, POLATIDIS E, BLAT M, AMBARD A, COMSTOCK R J, HALLSTADIUS L, HUDSON D, SMITH G D W, GROVENOR C R. The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr-Sn-Nb alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(11): 4200-4214.
- [2] LEE J H, HWANG S K. Effect of Mo addition on the corrosion resistance of Zr-based alloy in water containing LiOH[J]. *Journal of nuclear materials*, 2003, 321(2): 238-248.
- [3] LY A, AMBARD A, BLAT-YRIEIX M, LEGRAS L, FRANKEL P, PREUSS M, CURFS C, PARRY G, BRÉCHET Y. Understanding crack formation at the metal/oxide interface during corrosion of Zircaloy-4 using a simple mechanical model[J]. *Journal of ASTM International*, 2011, 8(9): 1-18.
- [4] YILMAZBAYHAN A, MOTTA A T, COMSTOCK R J, SABOL G P, LAI B, CAI Z H. Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 324(1): 6-22.
- [5] PARK J Y, CHOI B K, YOO S J, JEONG Y. Corrosion and oxide properties of HANA alloys[J]. *Journal of ASTM International*, 2008, 5(5): 471-485.
- [6] NI N, LOZANO-PEREZ S, SYKES J M, SMITH G D W, GROVENOR C R M. Focussed ion beam sectioning for the 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO™ alloys during corrosion in high temperature pressurised water[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(12): 4073-4083.
- [7] POLATIDIS E, FRANKEL P, WEI J, KLAUS M, COMSTOCK R J, AMBARD A, PREUSS M. Residual stresses and tetragonal phase fraction characterisation of corrosion tested Zircaloy-4 using energy dispersive synchrotron X-ray diffraction[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 432(1): 102-112.
- [8] LIKHANSKII V V, ALIEV T N, KOLESNIK M Y, EVDOKIMOV I A, ZBOROVSKII V G. Method of elastic energy minimization for evaluation of transition parameters in oxidation kinetics of Zr alloys[J]. *Corrosion Science*, 2012, 61: 143-147.
- [9] CHEN Liang-yu, LI Jiu-xiao, ZHANG Yao, ZHANG Lai-Chang, LU Wei-jie, ZHANG Le-fu, WANG Li-qiang, ZHANG Di. Effects of alloyed Si on the autoclave corrosion performance and periodic corrosion kinetics in Zr-Sn-Nb-Fe-O alloys[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 651-662.
- [10] CHEN Liang-yu, LI Jiu-xiao, ZHANG Yao, ZHANG Lai-Chang, LU Wei-jie, ZHANG Le-fu, WANG Li-qiang, ZHANG Di. Zr-Sn-Nb-Fe-Si-O alloy for fuel cladding candidate: Processing, microstructure, corrosion resistance and tensile behavior[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 332-340.
- [11] CHEN Liang-yu, ZENG Qi-feng, LU Jun-qiang, LI Jiu-xiao, ZHANG Yao, ZHANG Lai-Chang, LU Wei-jie, ZHANG Le-fu, WANG Li-qiang, ZHANG Di. Effect of microstructure on corrosion behavior of a Zr-Sn-Nb-Fe-Cu-O alloy[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 888-896.
- [12] PARISE M, SICARDY O, CAILLETAUD G. Modelling of the mechanical behavior of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 256(1): 35-46.
- [13] LIKHANSKII V, KOLESNIK M. On the evolution of wave structure at the metal/oxide interface during oxidation of Zr alloys[J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 416-420.
- [14] VERMAAK N, PARRY G, ESTEVEZ R, BRÉCHET Y. New insight into crack formation during corrosion of zirconium-based metal-oxide systems[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(12): 4374-4383.

- [15] BOSSIS P, LELIEVRE G, BARBERIS P, ILLIS X, LEFEBVRE F. Multi-scale characterization of the metal-oxide interface of zirconium alloys[C]// Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. West Conshohocken: ASTM International, 2000, 1354: 918–945.
- [16] LY A, AMBARD A, BLAT-YRIEIX M, LEGRAS L, FRANKEL P, PREUSS M, CURFS C, PARRY G, BRÉCHET Y. Understanding crack formation at the metal/oxide interface during corrosion of Zircaloy-4 using a simple mechanical model[J]. J ASTM Int, 2011, 1529(9): 682–707.
- [17] GUERAIN M, DURIEZ C, GROSSEAU-POUSSARD J L, MERMOUX M. Review of stress fields in Zirconium alloys corrosion scales[J]. Corrosion Science, 2015, 95: 11–21.
- [18] COX B. Effects of palladium on the corrosion resistance of zirconium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 1994, 211(3): 256–258.
- [19] 柴林江, 栾佰峰, 陈建伟, 余泓冰, 黄天林, 周 军. 累积退火参数与含 Nb 锆合金耐腐蚀性能关系述评[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(6): 1119–1123.
CHAI Lin-jiang, LUAN Bai-feng, CHEN Jiang-wei. Review on correlation of accumulated annealing parameter and corrosion resistance of Nb-containing zirconium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(6): 1119–1123.
- [20] BURR P A, MURPHY S T, LUMLEY S C, WENMAN M R, GRIMES R W. Hydrogen solubility in zirconium intermetallic second phase particles[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 443(1): 502–506.
- [21] KIM H G, PARK J Y, JEONG Y H. Ex-reactor corrosion and oxide characteristics of Zr-Nb-Fe alloys with the Nb/Fe ratio[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 345(1): 1–10.
- [22] SABOL G P. ZIRLO™—An alloy development success[J]. Journal of ASTM International, 2005, 2(2): 1–22.
- [23] PARK J Y, CHOI B K, YOO S J, JEONG Y H. Corrosion behavior and oxide properties of Zr–1.1 wt% Nb–0.05 wt% Cu alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 359(1): 59–68.
- [24] TEJLAND P, ANDRÉN H O. Origin and effect of lateral cracks in oxide scales formed on zirconium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 430(1): 64–71.
- [25] GONG Wei-jia, ZHANG Hai-long, QIAO Yi, TIAN Hang, NI Xiao-dong, LI Zhong-kui, WANG Xi-tao. Grain morphology and crystal structure of pre-transition oxides formed on Zircaloy-4[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 323–331.
- [26] PROFF C, ABOLHASSANI S, LEMAIGNAN C. Oxidation behaviour of zirconium alloys and their precipitates — A mechanistic study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 432(1): 222–238.
- [27] QIN W, NAM C, LI H L, SZPUNAR J A. Tetragonal phase stability in ZrO₂ film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1695–1701.
- [28] EICHLER A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity[J]. Physical Review B, 2001, 64(17): 174103.
- [29] OSKARSSON M, AHLBERG E, ANDERSSON U, PETERSSON K. Characterisation of pre-transition oxides on zircalloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 297(1): 77–88.
- [30] BELL B D C, MURPHY S T, BURR P A, GRIMES R W, WENMAN M R. Accommodation of tin in tetragonal ZrO₂[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(8): 084901.
- [31] HOBBS L W, ROSEN V B, MANGIN S P, TRESKA M, HUNTER G. Oxidation microstructures and interfaces in the oxidized zirconium knee[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005, 2(3): 221–246.
- [32] BOSSIS P, THOMAZET J, LEFEBVRE F. Study of the mechanisms controlling the oxide growth under irradiation: characterization of irradiated zircaloy-4 and Zr-1Nb-O oxide scales[J]. Journal of ASTM International, 2001, 1423: 190–221.
- [33] BÉCHADE J L, DRALET R, GOUDEAU P, YVON P. Studies of zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation[J]. Materials Science Forum, 2000, 347: 471–476.
- [34] PETIGNY N, BARBERIS P, LEMAIGNAN C, VALOT C, LALLEMANT M. In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr-1NbO[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 280(3): 318–330.
- [35] GODLEWSKI J. How the tetragonal zirconia is stabilized in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400 °C in steam[J]. Journal of ASTM International, 1993, 1245: 663–683.
- [36] PECHEUR D, LEFEBVRE F, MOTTA A T, LEMAIGNAN C, WADIER J F. Precipitate evolution in the Zircaloy-4 oxide layer[J]. Journal of Nuclear Materials, 1992, 189(3): 318–332.
- [37] GARNER A, GHOLINIA A, FRANKEL P, GASS M, MACLAREN I, PREUSS M. The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy[J]. Acta Materialia, 2014, 80: 159–171.
- [38] MAMIVAND M, ZAEEM M A, EL KADIRI H, CHEN L Q. Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia[J]. Acta Materialia, 2013, 61(14): 5223–5235.
- [39] COX B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 336(2): 331–368.
- [40] PREUSS M, FRANKEL P, POLATIDIS E, WEI J, SMITH J, WANG C E F, NI N. Towards a mechanistic understanding of corrosion mechanisms in zirconium alloys[C]// Zirconium in the Nuclear Industry-16th International Symposium, ASTM STP1529. Chengdu: ASTM International, 2011: 649–670.
- [41] GARZAROLLI F, SEIDEL H, TRICOT R, GROS J P. Oxide growth mechanism on zirconium alloys[C]// Zirconium in the Nuclear Industry, Ninth International Symposium, ASTM STP1132. Philadelphia: ASTM International, 1991: 395–415.
- [42] GARDE A M, PATI S R, KRAMMEN M A, SMITH G P, ENDTER R K. Corrosion behavior of Zircaloy-4 cladding with varying tin content in high-temperature pressurized water reactors[C]// Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth

- International Symposium, ASTM STP1245. Philadelphia: ASTM International, 1994: 760–777.
- [43] PÊCHEUR D, FILIPPOV V P, BATEEV A B, IVANOV J J. Mössbauer investigations of the chemical states of tin and iron atoms in zirconium alloy oxide film[C]// Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth International Symposium, ASTM STP1423. West Conshohocken: ASTM International, 2002: 135–153.
- [44] TAKEDA K, ANANDA H. Mechanism of corrosion rate degradation due to tin[C]// Zirconium in the Nuclear Industry, Twelveth International Symposium, ASTM STP1354. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 592–608.
- [45] GONG Wei-jia, ZHANG Hai-long, WU Cong-feng, TIAN Hang. WANG Xi-tao. The role of alloying elements in the initiation of nanoscale porosity in oxide films formed on zirconium alloys[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 391–396.
- [46] SUNDELL G, THUVANDER M, ANDRÉN H O. Enrichment of Fe and Ni at metal and oxide grain boundaries in corroded Zircaloy-2[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 10–12.
- [47] KILO M, JACKSON R A, BORCHARDT G. Computer modelling of ion migration in zirconia[J]. Philosophical Magazine, 2003, 83(29): 3309–3325.
- [48] HAUFFE K. The mechanism of oxidation of metals and alloys at high temperatures[J]. Progress in Metal Physics, 1953, 4: 71–104.
- [49] WAGNER C, KOCH E. Electrical Conductivity of cobalt and iron oxides[J]. Z Phys Chem Abt B, 1936, 32(6): 439–46.
- [50] 柴林江, 栾佰峰, 周宇, 邱日盛, 陈建伟. 锆合金第二相研究述评(I): Zircalloys 合金[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1594–1604.
- CHAI Lin-jiang, LUAN Bai-feng, ZHOU Yu, QIU Ri-sheng, CHEN Jian-wei. Review of second phase particles on zirconium alloys(I): Zircalloys alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1594–1604.
- [51] 邱日盛, 栾佰峰, 柴林江. 锆合金第二相研究述评(II): Zr-Sn-Nb-Fe 系合金[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1605–1615.
- QIU Ri-sheng, LUAN Bai-feng, CHAI Lin-jiang. Review of second phase particles on zirconium alloys(II): Zr-Sn-Nb-Fe alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1605–1615.
- [52] HONG H S, KIM S J, LEE K S. Influence of dilute silicon addition on the oxidation resistance and tensile properties of modified Zircaloy-4[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 304(1): 8–14.
- [53] EICHLER A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity[J]. Physical Review B, 2001, 64(17): 607–611.
- [54] PROFF C, ABOLHASSANI S, LEMAIGNAN C. Oxidation behaviour of zirconium alloys and their precipitates — A mechanistic study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 432(s1/3): 222–238.
- [55] HERB B, RUHMANN H, KÖNIG A. In-process investigation of precipitate growth in zirconium alloys[C]// Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium, ASTM STP1354. West Conshohocken: ASTM International, 2000: 482–504.

Review on influencing factors of lateral cracks formation in oxide of zirconium alloys

ZHANG Li-na, CHEN Liang-yu

(School of Science, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: The corrosion kinetics transition phenomenon of zirconium alloys has decisive effect on the service life of nuclear zirconium fuel tubes. The lateral cracks in the oxide of zirconium alloy are the principal cause of corrosion kinetics transition. By far, there is no systematical study on the factors which affecting the production of lateral cracks. Based on the nature of formation of lateral cracks, the influences of mechanical properties of matrix, second phase particles, tetragonal zirconia in oxide and alloying elements on corrosion transition phenomenon were discussed, and the driving force for the formation of lateral cracks and the reasons for nucleation regions of cracks were revealed. It is pointed out that deeply investigate on these four factors could contribute to decrease the production of lateral cracks in oxide and enhance the corrosion resistance of zirconium alloys.

Key words: zirconium alloy; corrosion resistance; zirconia; alloying element; lateral crack

Foundation item: Project(51601075) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-04-21; **Accepted date:** 2017-04-10

Corresponding author: CHEN Liang-yu; Tel: +86-511-84401171; E-mail: lychen@just.edu.cn

(编辑 王超)