

## 低铌新锆合金的抗蠕变性能

王文生<sup>1,2</sup>, 李中奎<sup>2</sup>, 张建军<sup>2</sup>, 宋启忠<sup>2</sup>, 田 锋<sup>2</sup>, 周青山<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学, 陕西 西安 710049; 2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:**通过对低铌新锆合金板材的蠕变性能曲线和变形亚结构的分析及对微观组织研究探讨了低铌新锆合金的蠕变过程及其抗蠕变性能优越的原因。铌对锆有较高的强化作用,但对锆的抗蠕变性能的影响则较为复杂。含 3%~5%Nb 的锆合金在 400 MPa 以下有较高的抗蠕变性能,含 15%Nb 的锆合金的抗蠕变性能最低,而铌含量增至 30%时的锆合金的抗蠕变性则又升高。低 Nb 新锆合金的 Nb 含量  $w(\text{Nb})$  在 0.3%~0.36% 之间,这样少的 Nb 含量不可能有大量的  $\delta$ -Nb 相产生,它对锆合金的强化作用应归于固溶强化一类。对工业化规模生产的低铌新锆板材的力学性能的近期研究表明,按既定工艺生产的低铌新锆合金板材的拉伸性能并未比 Zr-4 合金板材的拉伸性能有多大提高,但其抗蠕变性能却比 Zr-4 板材好得多。在 400 MPa、157 MPa 应力作用下,低铌新锆合金的蠕变断裂时间是常规 Zr-4 板材的 5 倍多;在 137 和 117 MPa 应力作用下,新锆合金的稳态蠕变速率大大低于常规 Zr-4 的。

**关键词:**新锆合金;蠕变性能;微观组织

中图分类号: TG146.15

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2005)S0-0014-04

### Creep Resistance of New Zirconium Alloy With 0.3 %Nb

WANG Wen-sheng<sup>1,2</sup>, LI Zhong-kui<sup>2</sup>, ZHANG Jian-jun<sup>2</sup>, SONG Qi-zhong<sup>2</sup>,  
TIAN Feng<sup>2</sup>, ZHOU Qing-shan<sup>2</sup>

(1. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The creep resistance was investigated by means of study on the creep curve and deformation microstructure for new zirconium alloy. It is known that Nb has good strengthening action on zirconium alloy, and also has complex effect on creep resistance of zirconium alloy. The zirconium alloy containing 3%~5%Nb has better creep resistance below 400 MPa, but lest while containing 15%Nb. When Nb adds to 30%, the creep resistance of zirconium alloys begins to rise. Recently, the mechanical properties of new zirconium alloy plates containing 0.3%Nb were studied. The results show that the tensile properties of new zirconium alloy plate in industry processing does not obviously increase, compared with Zr-4 plate. But its creep resistance is much better than that of Zr-4 plate. For example, under 400 MPa and 157 MPa stress, the creep fracture time of new zirconium alloy is 5 times more than that of Zr-4 alloy, and under 137 and 117 MPa

收稿日期: 2005-01-05; 修回日期: 2005-03-13

作者简介: 王文生(1966—), 男, 陕西宝鸡人, 高级工程师, 博士, 材料科学与工程专业

stress, the creep ratio of new zirconium alloy is less than that of Zr-4 alloy greatly.

**Key words:** new zirconium alloy; creep properties; microstructure

锆金属具有优异的核性能,但作为工程结构材料,还必须通过合金化方法来提高其力学、机械性能。随着对高的堆芯比功率和长寿期的要求提高,Zr-4合金已不能满足要求。为此,我国核材料工作者开发出一种低铈新锆合金。与Zr-4合金相比,该合金的抗应力腐蚀性能大幅提高,可以满足工程需要。随着核反应堆功率的提高,由于堆内温升和各种复杂因素的影响,对新锆合金的抗蠕变和疲劳性能需要进行深入地研究,以保证核反应堆的安全性和可靠性。

## 1 材料及其制备

试验所用低铈新锆合金的名义化学成分(质量百分数)为Zr-1Sn-0.3Nb-0.3Fe-0.1Cr。工业化规模500 kg铸锭由1 t自耗电弧炉经3次熔炼而成。为保证组织均匀性,合金化元素以中间合金的形式加入。在压制电极时,采用排列、捆绑、组合的方法均布压制。铸锭锻造后,先经淬火,再经多次热轧-退火-冷轧,最后得到1.4 mm厚的再结晶退火态成品板材。成品板材的金相组织示于图1。晶粒度评级为10级,氧含量为 $900 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

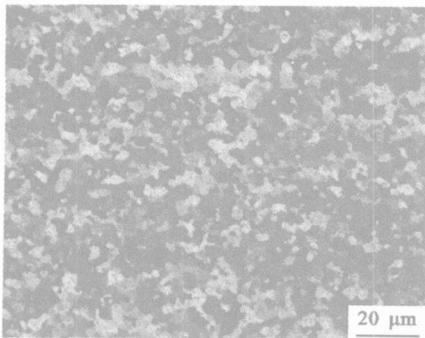


图1 金相组织

Fig. 1 Optical microstructure

从板材上用线切割切取标准蠕变试样,用以进行400、3种应力(117、137、157 MPa)水平下200 h的蠕变试验。试验完成后,对断口进行SEM观察,在试样的不同部位沿拉伸纵向切取0.3 mm的薄片,两面浅磨去掉应力层,

在液氮冷却的高氯酸-甲醇混合溶液里进行双喷电解,尔后对样品进行TEM观察。

## 2 试验结果及其分析

### 2.1 蠕变曲线

图2为试验合金在3种应力水平下的时间-应变关系蠕变曲线。依据该图得出下述蠕变第二阶段的拟合公式:应力为117 MPa时, $\epsilon = 0.24676 + 0.0189t$  ( $R = 99.9\%$ );应力为137 MPa时, $\epsilon = 1.95822 + 0.03417t$  ( $R = 99.8\%$ );应力为157 MPa时, $\epsilon = 6.17578 + 0.15793t$  ( $R = 98.0\%$ )。

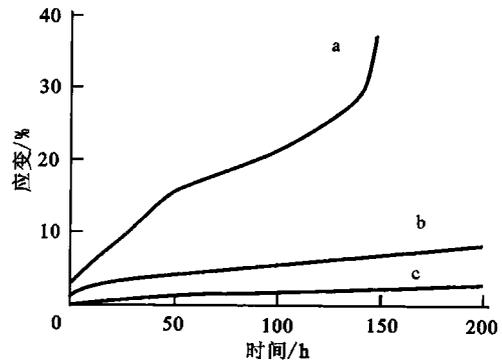


图2 蠕变曲线

Fig. 2 Creep curve

a—157 MPa; b—137 MPa; c—117 MPa

与常规Zr-4合金在相同规格和相同试验条件下的蠕变试验结果相比,本试验合金的蠕变速度大大低于常规Zr-4合金,且当应力为157 MPa时,常规Zr-4合金没有蠕变的第二阶段,持续时间不超过20 h,而试验合金的持续时间为Zr-4合金的5倍多。

### 2.2 试样断口

上述3种应力水平下200 h的蠕变试验中,只有当应力为117 MPa时的试样没有断裂,其余均发生中间近乎45°的剪切断裂。SEM观察的137、157 MPa应力下的断口形态(图3、4)大体一致,均是以大小韧窝为主的韧性断口,其间夹杂少量的剪切断。

图 5 为断口的整体形貌。因属于薄板拉伸,断口靠近板面的两边为平直的平面应力剪切断,其间分布大量的剪切韧窝。另外,在断口上的晶界似乎都是双晶界(图 6),晶界由两条相互平行的线组成。导致出现这一现象的可能原因是蠕变过程中晶界不仅可沿界面滑动,还可在与界面几乎垂直的方向上进行迁移,从而使晶界变宽。另外,断口上还存在着一些大小不一的空洞,这可用空位聚集理论予以解释。

### 2.3 蠕变试样变形组织的 TEM 观察

靠近试样断口的组织为典型的变形态组织,没有清晰的晶界,其间分布着大量的位错包。

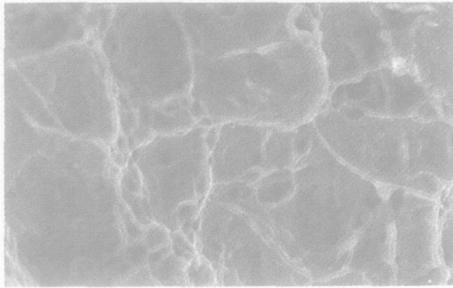


图 3 断口韧窝

Fig. 3 Toughness pits in fracture surface

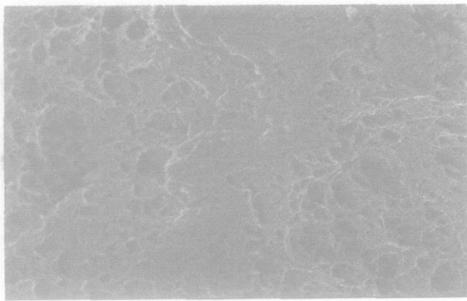


图 4 断口剪切带

Fig. 4 Shear fracture surface

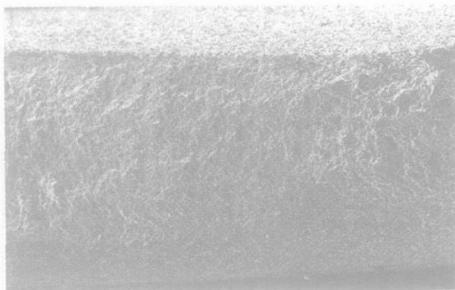


图 5 断口形貌

Fig. 5 Appearance of fracture surface

图 7 所示为试样变形段 1/4 处的组织的位错形态,组织变形严重,与靠近试样断口组织的不同之处是在有些地方可看到较清晰的晶界。

图 8 所示为试样变形段 1/8 处组织中的位错形态,没有观察到交滑移等位错缠结现象,这可能与蠕变后期的回复有关。从观察的结果可看出,从断口附近向外伸展,组织的变形程度是依次递减的。

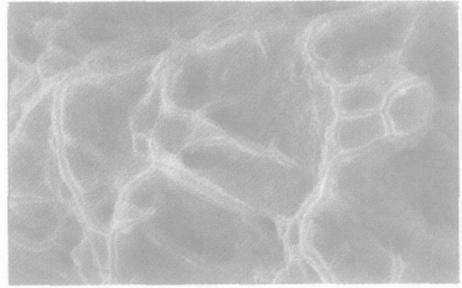


图 6 晶界形貌

Fig. 6 Appearance in inter-grains

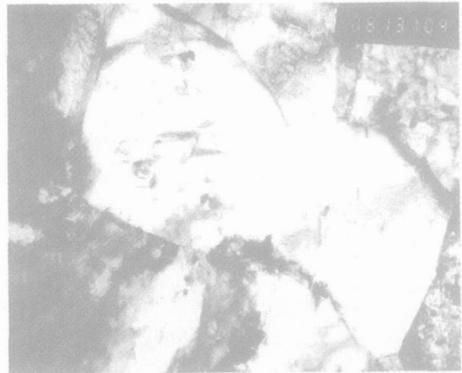


图 7 试样 1/4 处的组织

Fig. 7 Microstructure of the sample in 1/4

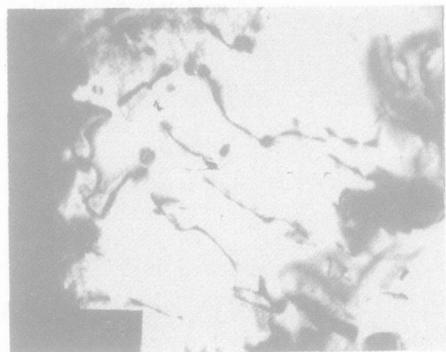


图 8 试样 1/8 处组织中的位错形态

Fig. 8 Microstructure of the sample in 1/8

### 3 讨论

试验合金与常规 Zr-4 合金组织成分的不同之处在于实验合金中 Nb 的加入和 Sn、Fe、Cr 含量的不同。试验合金中的 Nb 含量  $w(\text{Nb})$  在 0.3% ~ 0.36% 之间,它一般固溶于锆基体中,对材料只起到固溶强化作用,两种合金的第二相有相同的组织结构。对试验合金的室、高温拉伸性能测试表明,两种合金具有极其相近的强度水平。当然,锆合金的强度与氧含量和第二相粒子的含量、分布形态等密切相关。试验合金的一个优点是即使与 Zr-4 合金具有相同的强度水平,但其在相同条件下的蠕变速度仍大大低于 Zr-4 合金。究其原因,可能是锆合金在 400 °C 时晶界弱化严重、扩散范性变形比重增大、而 Nb 的降低扩散的能力比合金中其他合金化元素都强得多的缘故。Nb 作为一种高温合金元素,在许多合金中都具有降低扩散和层错能的作用,从而使合金的高温变形速率降低。第二相粒子对蠕变变形具有阻碍作用。在本试验中观察到了第二相粒子有局部偏聚和长大,其中原因有待进一步研究。

### 4 结论

工业规模生产的 1.4 mm 厚的 Zr-1Sn-0.3Nb-0.3Fe-0.1Cr 合金板材,在 400 °C、3 种应力(117、137、157 MPa)水平下 200 h 的蠕变第二阶段的时间-应变关系如下:应力为 117 MPa 时,  $\epsilon = 0.24676 + 0.0189t$  ( $R = 99.9\%$ ); 应力为 137 MPa 时,  $\epsilon = 1.95822 + 0.03417t$

( $R = 99.8\%$ ); 应力为 157 MPa 时,  $\epsilon = 6.17578 + 0.15793t$  ( $R = 98.0\%$ )。实验合金的蠕变速率大大低于 Zr-4 合金的蠕变速率。

### 参考文献:

- [1] 李中奎,刘建章,朱梅生,等. 合金元素铌对 Zr-Sn-Fe-Cr-Nb 合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,1996,25(5):45~47.  
Li Zhongkui, Liu Jianzhang, Zhu Meisheng, et al. The Effect of Alloying Elements on the Properties of the New Zirconium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 25(5): 45~47 (in Chinese).
- [2] 李中奎,周廉,张建军,等. Zr-Sn-Nb-Fe 合金中铌的存在方式及其与热处理的关系[J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(12):1362~1364.  
Li Zhongkui, Zhou Lian, Zhang Jianjun, et al. The Existing Form of Nb in Zr-Sn-Nb-Fe Alloy and Its Dependence on Intermediate Annealing [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(12): 1362~1364 (in Chinese).
- [3] Meng XY, Northwood DO. Intermetallics Precipitates in Zircaloy-4[J]. J Nucl Mater, 1985, 132:80~87.
- [4] Hatano Y, Sugisaki M, Kitano K, et al. Role of Intermetallics Precipitates in Hydrogen Transport Through Oxides Films on Zircaloy[A]. Zirconium in the Nuclear Industry: 12th Int Symp ASTM-STP-1354[C]. USA: American Society for Testing and Materials, 2000. 901~917.