

加工对新型锆合金板材均匀腐蚀和拉伸性能的影响

瞿小龙¹, 陈波全^{2*}, 陈乐², 戴训²

¹海军装备部, 四川 成都

²中国核动力研究设计院核燃料与材料研究所, 四川 成都

Email: *gracious@yeah.net

收稿日期: 2021年5月17日; 录用日期: 2021年6月11日; 发布日期: 2021年6月18日

摘要

新型锆合金板材在750°C~800°C热轧3或4道次后再冷轧, 冷轧后在540°C~600°C退火1.5~50 h。本实验研究了加工引起的微观组织改变, 分析了微观组织改变对均匀腐蚀性能和拉伸性能的影响。结果表明: 原板材和加工板材均为部分再结晶态, 加工没有显著影响织构。在冷轧和退火过程中有细小的第二相析出, 但加工板材基体中细小第二相比原板材少。加工之后板材的均匀腐蚀性能得到了改善。基体缺陷密度是影响均匀腐蚀性能的主要因素。选取原板材和580°C短时退火的加工板材对比分析了室温和375°C下的拉伸性能。总体而言, 加工之后强度降低, 塑性有所提高; 不同加工工艺获得的板材力学性能差距不大。第二相是影响力学性能的主要因素。

关键词

锆合金, 均匀腐蚀, 拉伸性能, 加工

Effect of Working on Uniform Corrosion and Tensile Properties of Sheets of a New Zirconium Alloy

Xiaolong Qu¹, Boquan Chen^{2*}, Le Chen², Xun Dai²

¹Navy Armaments Department, Chengdu Sichuan

²Nuclear Fuel and Material Research Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu Sichuan

Email: *gracious@yeah.net

Received: May 17th, 2021; accepted: Jun. 11th, 2021; published: Jun. 18th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 瞿小龙, 陈波全, 陈乐, 戴训. 加工对新型锆合金板材均匀腐蚀和拉伸性能的影响[J]. 材料科学, 2021, 11(6): 732-740. DOI: 10.12677/ms.2021.116084

Abstract

Sheets of a new zirconium alloy were undergone hot-rolling at 750°C~800°C for 3 or 4 passes, subsequent cold-rolling and final annealing at 540°C~600°C for 1.5~50 h. In this study, the change in the microstructure caused by the working was investigated, and the effect of the microstructure change on uniform corrosion and the tensile properties was analyzed. The results showed that both original and worked sheets are partially recrystallized and working did not influence the texture. In the process of cold-working and followed annealing, fine particles were precipitated. However, the quantities of the fine particles in the matrixes of worked sheets were less than that of the original. The resistance of uniform corrosion is improved after the working. The defect concentration in the matrix is the dominant factor influencing the uniform corrosion. The original sheets and worked sheets annealed at 580°C for a short time were selected to compare tensile properties at room temperature and 375°C. In general, strengths decrease but the plasticity slightly increases after the working. Tensile properties of sheets with various working processes show little difference. The quantity of secondary phase is the principal factor affecting the mechanical properties.

Keywords

Zirconium Alloy, Uniform Corrosion, Tensile Properties, Working

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当前各国重点发展的锆合金多属于 Zr(-Sn)-Fe-Nb(-Cr)型成分。其中, N18 和 N36 是我国自主研发的锆合金。锆合金成分优化的一个趋势是降低 Sn 和 Nb 含量[1]。基于 Zr(-Sn)-Fe-Nb(-Cr)型合金的成分特点, 中国核动力研究设计院控制某些合金元素含量获得一种新型锆合金 M。

成分优化的落脚点是成品的性能, 例如拉伸性能、疲劳和应力腐蚀、氢化物取向和辐照生长、各种介质条件下的腐蚀性能等。板材的性能与其微观组织密切相关。对于冶炼并经过粗加工获得的锆合金原始板材, 往往还需要进一步加工以获得需要的尺寸。在加工过程中, 板材的基体和第二相会发生一系列改变, 最终影响板材的性能。因此, 研究加工对性能的影响具有重要的意义。

本试验研究该新型锆合金 M 原板材加工前后的微观组织, 选取均匀腐蚀性能和拉伸性能分析微观组织的影响, 以期为工艺优化和成分设计提供基础数据。

2. 材料和实验方法

使用真空自耗熔炼方法获得新型锆合金 M 的铸锭后, 将铸锭在 β -Zr 相区锻造淬火获得原始板材。原板材在 750°C~800°C 热轧 3 或 4 道次后再冷轧, 冷轧后在 540°C~600°C 退火 1.5~50 h, 最终获得性能测试用成品板材。各板材用热轧制度和退火制度分别命名, 如“750-3 580-1.5”表示在“750°C 热轧 3 道次, 冷轧后在 580°C 退火 1.5 h”。所有试样的加工制造均在中国核动力研究设计院完成。

使用 FEI Nova400 场发射扫描电镜观察第二相的分布。用软件 Mias 测量和统计第二相的尺寸。使用配备 EBSD 探头的 FEI Nova400 场发射电镜分析微观组织构成。EDSD 试样通过电解抛光技术制备获得。使用 JEM-2100F 和 TECNAI G2 场发射透射电镜观察微区组织。用双喷电解抛光技术制备 TEM 试样。

加工片状试样参照 ASTM G2/M-06 在 360°C/18.6 MPa 去离子水中开展静态高压釜试验。在 MTS810 材料试验机上进行恒变速率的单向拉伸试验, 获得室温和 375°C 屈服强度(YD)、最大抗拉强度(UTS)和断后延伸率(Enlongation)。力学性能试样轴向平行于轧向。

3. 试验结果和讨论

3.1. 第二相

加工前后第二相均为密排六方的 Zr (Fe, Cr, Nb)₂ 相[2]。图 1 给出了原始板材和典型的加工板材的 SEM 图。图 1 给出了原始板材和典型的加工板材的 SEM 图。从图中可以看出, 原板材中第二相细小密集弥散; 加工板材的基体中细小第二相更少, 显得更为“干净”。这是因为 Fe、Cr、Nb 在 β -Zr 中的固溶度大于在 α -Zr 中[3], 原始坯料经过 β 区淬火后参与形成第二相的元素过饱和固溶在 α -Zr 基体中。热轧进入了 $\alpha + \beta$ 双相区, 原始板材中部分第二相重新溶入基体, 细小化合物率先“消失”。在冷轧和退火过程中, 热轧过程中形成的 β -Zr 发生分解, 析出细小的第二相, 但数量不及原始板材。

原板材和加工板材中主要为 0~0.2 μm 的细小第二相粒子。随着退火温度升高和退火时间的延长, 基体中细小的第二相增多。图 2 给出了原板材和典型的加工板材的第二相的尺寸分布。原板材中约 97% 的第二相尺寸小于 200 nm; 短时间(1.5 h)退火的加工板材中小于 200 nm 的第二相比率显著低于原板材, 不超过 70%。

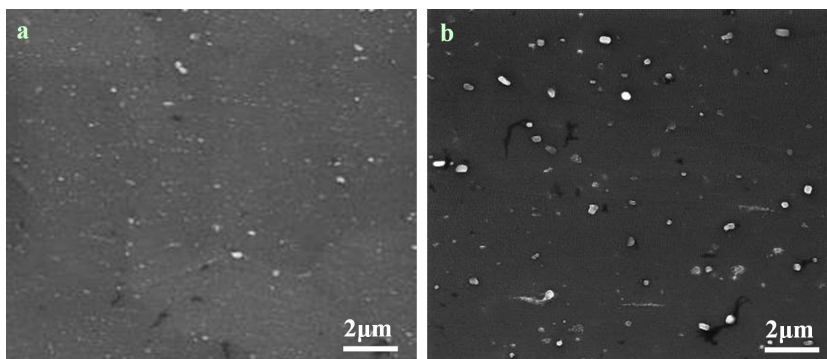


Figure 1. SEM images of (a) original and (b) 780-3 580-1.5 sheets

图 1. (a) 原板材和 (b) 780-3 580-1.5 板材的 SEM 图

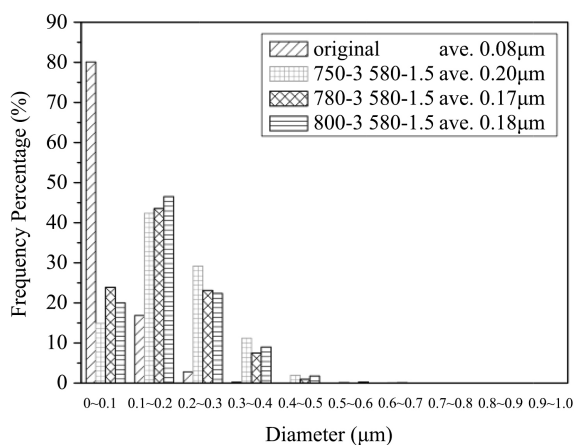


Figure 2. Distributions for the particle diameter of original and typical worked sheets

图 2. 原板材和典型的加工板材的第二相粒子直径分布图

3.2. 基体组织

原始板材基体组织为 α -Zr。宏观织构测定表明，原始板材具有典型的双峰基面织构，即大多数晶粒的 c 轴偏离板的法向向横向(TD)偏离，出现两峰强，如图 3 所示。这种特征的织构经常出现在密排六方结构材料的变形态成品中[4]。

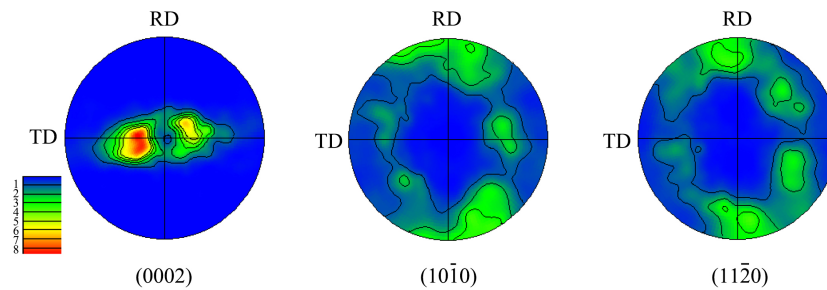


Figure 3. Pole figures of original sheets

图 3. 原板材的极图

图 4 为原始板材的 EBSD 图。图 4(a)为晶界图，从中可以发现基体中存在大量低角度晶界($2^{\circ}\sim 15^{\circ}$)；图 4(b)为再结晶图，从中可以发现基体主要为形变组织和亚结构，再结晶程度很低。

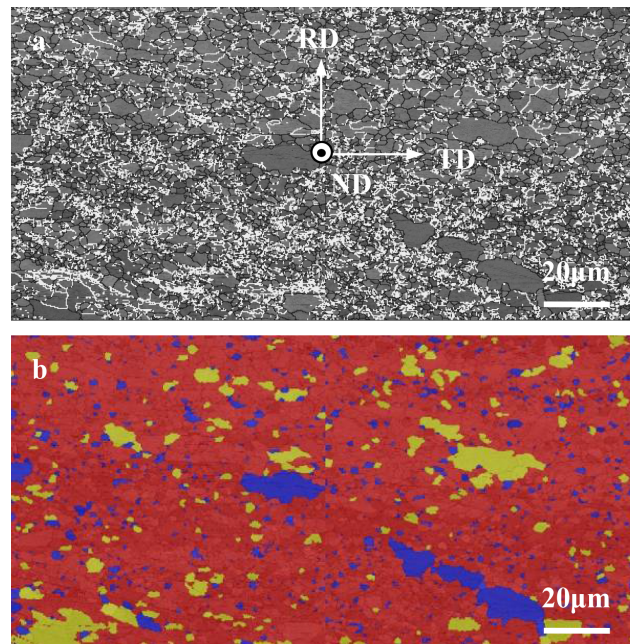


Figure 4. Maps of (a) grain boundaries in which black lines represent high-angle boundaries ($>15^{\circ}$), whilst white low-angle boundaries ($2^{\circ}\sim 15^{\circ}$) and (b) recrystallization in which blue areas represent fully-recrystallized microstructures; red deformed microstructures and yellow sub-structures for original sheets

图 4. 原板材的 (a) 晶界图(黑线对应着大于 15° 的高角度晶界，白线对应着 $2^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 的低角度晶界)和 (b) 再结晶图(其中蓝色对应完全再结晶组织，红色对应形变组织，黄色为亚结构)

加工并未影响织构特征。不同加工工艺获得的板材，其织构特征与原始板材十分相似，如图 5 所示。表 1 给出了典型板材的宏观织构最大基面织构强度。由表 1 可知，加工也没有显著弱化织构强度。

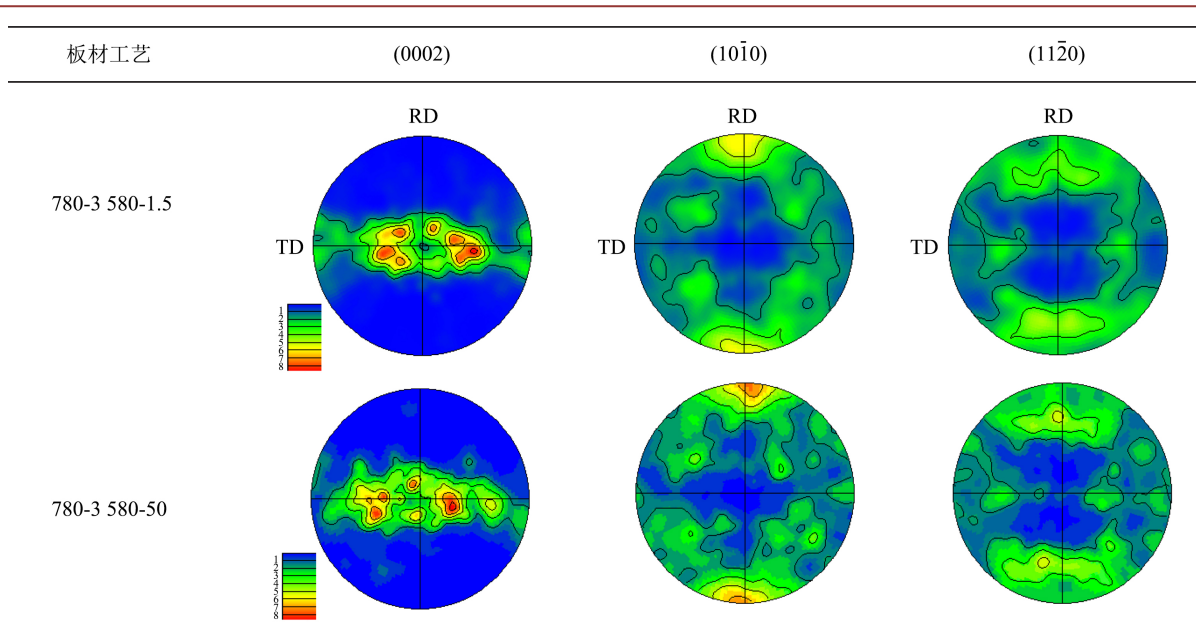


Figure 5. Pole figures of representative worked sheets
 图 5. 典型加工板材的极图

Table 1. Maximum strengths of basal textures for macrotextures of typical sheets
 表 1. 典型板材宏观织构最大基面织构强度

板材工艺	最大织构强度
原板材	8.8
750-3 580-1.5	5.7
780-3 540-1.5	7.7
780-3 560-1.5	6.3
780-3 600-1.5	6.1
780-3 580-1.5	5.3
780-3 580-50	5.7
780-4 580-1.5	5.7
780-4 580-50	5.3
800-3 580-1.5	7.0
800-3 580-50	7.0

通过 EBSD 测试分析基体组织构成可知, 板材退火过程中发生了静态再结晶, 但最终板材均为部分再结晶状态。表 2 给出了典型板材的相关信息。由该表可知, 退火时间越长, 再结晶程度越高; 在 600℃ 退火可以较快获得再结晶组织, 其余退火温度(540℃、560℃和 580℃)下再结晶过程缓慢并且最长退火时间下再结晶程度也不超过 30%。对比表 1 和表 2 相关数据可知, 即便基体再结晶程度更高, 但织构强度并没有显著减弱。这说明再结晶不会显著改变织构的特征和强度。

Table 2. Matrix constitutions of the matrix for typical sheets
表 2. 典型板材基体组织构成

板材工艺	完全再结晶	形变基体组织	亚结构
原始材料	8.65	82.2	9.16
780-3 540-1.5 h	2.67	92.6	4.72
780-3 560-1.5 h	2.58	93.7	3.72
780-3 600-1.5 h	27.1	67	5.98
780-4 580-1.5 h	2.34	90.5	7.15
780-4 580-50 h	21.7	68.2	10.1
800-3 580-1.5 h	7.36	87.6	5.01
800-3 580-50 h	23.3	66.8	9.91

通过 TEM 进一步分析微观组织可以发现，原板材和加工板材基体中存在大量缠结的位错，如图 6 所示。形变组织和亚结构便存在于位错密集区。

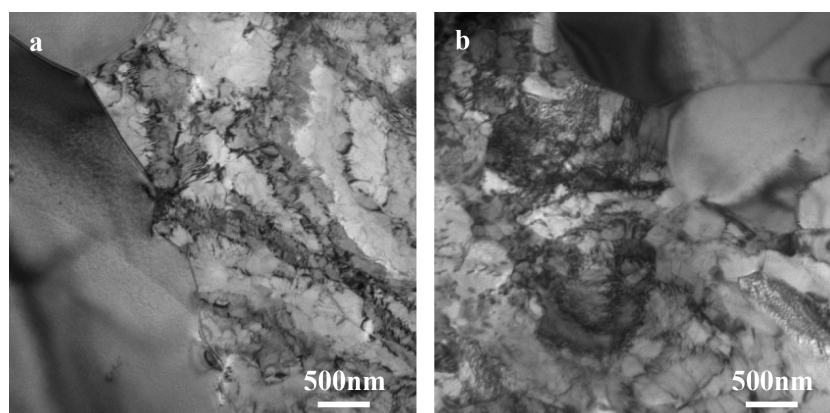


Figure 6. Typical TEM maps of (a) original and (b) 780-3 580-1.5 sheets
图 6. 典型板材的 TEM 图：(a) 原板材和 (b) 780-3 580-1.5

3.3. 均匀腐蚀

图 7 给出了原板材和典型的加工板材在 360℃/18.6 MPa 去离子水中的腐蚀增重曲线。从图中可以看出，加工之后板材的均匀腐蚀性能得到了改善。原板材的腐蚀转折时间在 100 d 到 130 d 之间，加工后转折时间略微延后。耐腐蚀性能大致随着热轧温度的升高略有提高。当退火温度不高于 580℃时，在较短的时间内(小于 20 h)退火，加工板材的耐腐蚀性能没有显著的区别；当退火时间达到 50 h 后，加工板材的耐腐蚀性能得到较大的改善。

微观组织的分析表明，随着热轧温度的升高或退火时间的延长，基体中细小的第二相增多。通常认为，细小均匀分布的第二相有利于改善腐蚀性能。原始板材中第二相更多更为细小弥散，并且加工前后第二相成分并无显著差别，但是原始板材的均匀腐蚀性能比加工板材的差。因此，这种均匀腐蚀性能的改善不太可能与细小第二相的静态析出有关。第二相的析出必然与固溶含量的变化相关，因此也不能从固溶含量的角度去解释均匀腐蚀性能的变化。

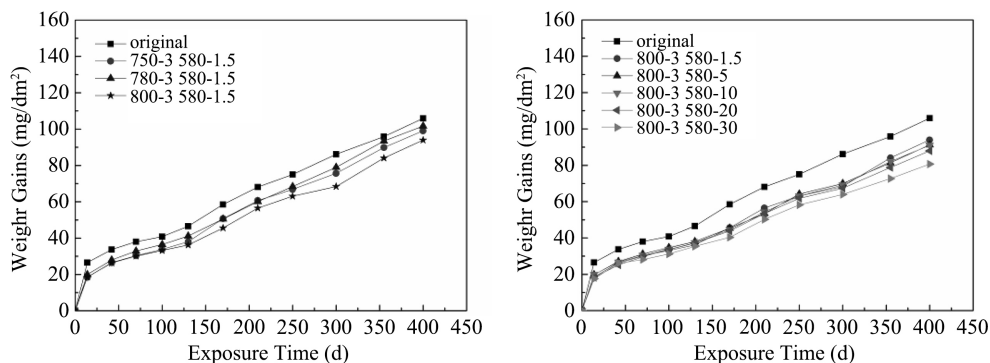


Figure 7. Weight gain as a function of exposure time for the original sheet and typical worked sheets during corrosion in 360°C/18.6 MPa deionized water

图 7. 原板材和典型的加工板材在 360°C/18.6 MPa 去离子水中的腐蚀增重曲线

影响铝合金腐蚀抗力的材料本征因素不仅有第二相和固溶量，还有基体晶格缺陷。基体晶格缺陷往往通过位错密度来反映。加工之前原始板材中即存在大量位错密集区。在加工最终的退火过程中，组织发生了静态再结晶。随着退火时间的延长，回复和再结晶越充分，基体畸变量越少；热轧温度越高，基体的形变储能越高，相同退火工艺下再结晶程度越高。从表 2 所反映出的情况来看，当退火温度不高于 580°C 时，热轧温度对基体组织构成的影响比较微弱，相对而言退火时间(1.5~50 h)的影响更为显著。这与该退火温度下热轧温度和退火时间对均匀腐蚀性能的影响规律一致。因此，基体晶格缺陷密度是影响改进型合金均匀腐蚀性能的主要因素。通常认为，氧离子扩散至金属和氧化膜界面并转变为氧化物是控制腐蚀动力学的因素[5][6]。 α -Zr 基体的缺陷可以作为氧离子的扩散通道或陷阱，促进基体的氧化。因此基体缺陷密度越低，合金的均匀腐蚀性能越好。

基于已有分析，长的退火时间或高的退火温度可以改善均匀腐蚀性能。但是退火制度的选择必须考虑到这同时也可能会导致微观组织不均匀，包括晶粒的异常长大和第二相分布的不均匀性增加。因为热轧是在 $\alpha + \beta$ 双相区进行，在加工工艺末端细小第二相会以团簇状分布的方式析出，使得组织中存在第二相异常密集的区域。因此，长的退火时间或高的退火温度会恶化合金的疖状腐蚀性能和力学性能。此外，合金中的合金元素含量较低，通过进一步热处理调节第二相和固溶量并无实际意义。

3.4. 力学性能

选取原板材和 580°C 短时间退火的加工板材对比分析了室温和 375°C 下的拉伸性能。总体而言，合金加工之后强度降低，塑性有所提高；当测试温度提高后，各板材的强度降低，塑性增加；不同加工工艺获得的板材力学性能差距不大；在更高的测试温度下，加工板材与原板材之间强度趋于接近，但塑性差距增加(如图 8 所示)。原板材和加工板材断口形貌类似。室温和 375°C 时整个断口上全为尺寸在 1~10 μm 之间的韧窝，呈现出韧性断裂特征；更高的测试温度下，韧窝尺寸有下降趋势，单位视场中韧窝个数增加(如图 9 所示)。

通过分析第二相和基体组织可知，当退火温度不高于 580°C 时，短时间退火的板材与原板材相比，基体组织构成和宏观组织强度都没有显著差别；原板材中细小的第二相比加工板材中的多。所以，第二相含量是影响力学性能的主要因素。塑性变形过程中，第二相会阻碍位错运动，使得材料强度增加，塑性降低。因而，与加工板材相比，含有更多细小第二相的原板材其强度更高，塑性更低。变形温度越高，变形过程中可启动的滑移系越多，第二相的阻碍作用对应减弱，第二相强化作用变弱。因此，高温下加工板材和原板材强度趋于一致。在高温下位错的运动能力提高，因此加工板材的塑性比原板材增加更为明显。

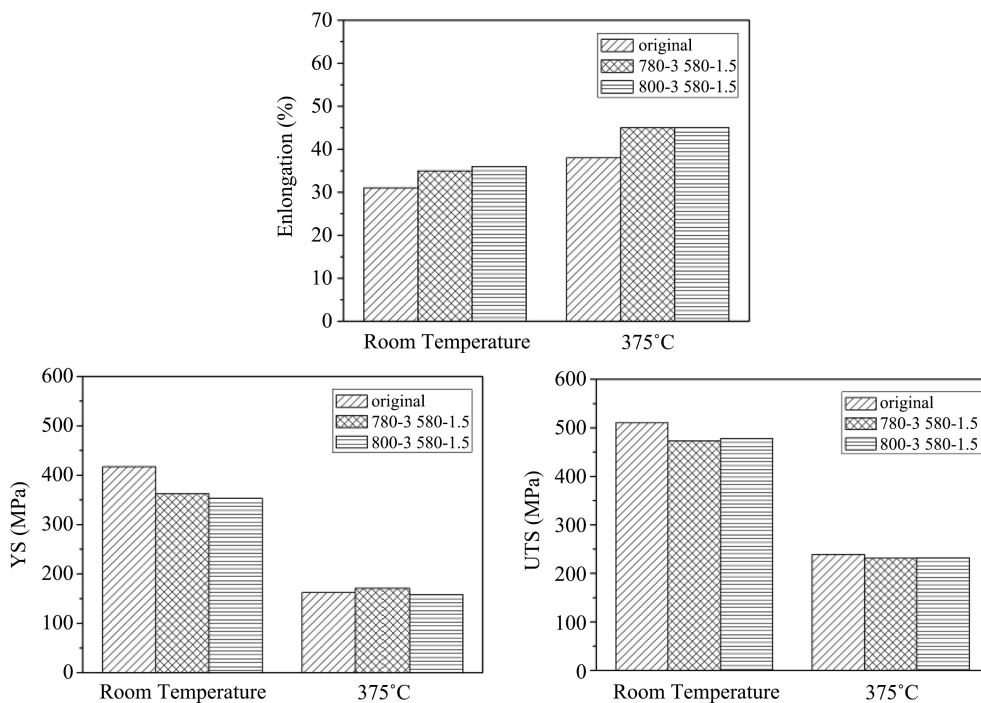


Figure 8. Tensile properties of typical sheets at room temperature and 375°C
图 8. 典型板材在室温和 375°C 时的拉伸性能

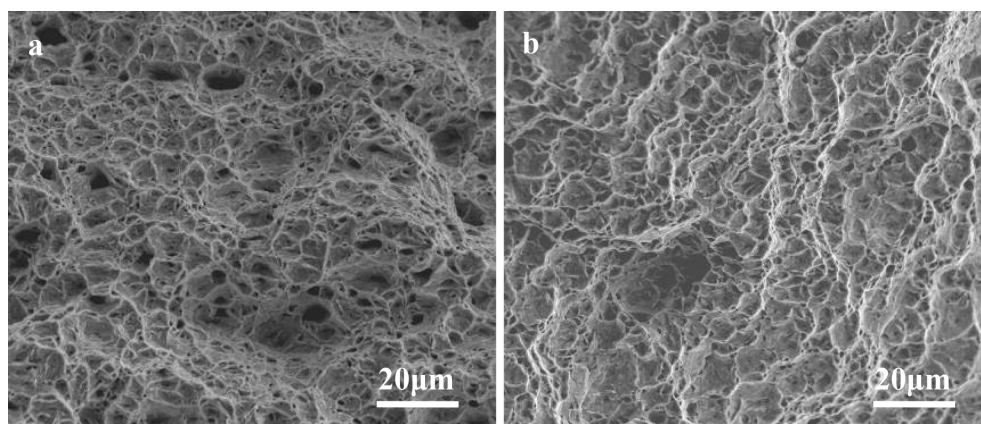


Figure 9. Appearances of fractures of original sheets at (a) room temperature and (b) 375°C
图 9. 原板材在 (a) 室温和 (b) 375°C 时的断口形貌

4. 结论

1) 原板材和加工板材均为部分再结晶态，具有典型的双峰基面结构。加工没有显著弱化织构强度。在冷轧和退火过程中细小的第二相析出，但加工板材基体中细小第二相比原板材少。在 600°C 退火可以较快获得再结晶组织，其余退火温度(540°C、560°C 和 580°C)下再结晶过程缓慢。

2) 加工之后板材的均匀腐蚀性能得到了改善。耐腐蚀性能大致随着热轧温度的升高略有提高。当退火温度不高于 580°C 时，在较短的时间内(小于 20 h)退火，加工板材的耐腐蚀性能没有显著的区别；当退火时间达到 50 h 后，加工板材的耐腐蚀性能得到较大的改善。基体晶格缺陷密度是影响均匀腐蚀性能的主要因素。

3) 选取原板材和 580℃退火的加工板材对比分析了室温和 375℃下的拉伸性能。总体而言, 加工之后强度降低, 塑性有所提高; 不同加工工艺获得的板材力学性能差距不大; 在更高的测试温度下, 加工板材与原板材之间强度趋于接近, 但塑性差距增加。第二相含量是影响力学性能的主要因素。

参考文献

- [1] 赵文金, 周邦新, 苗志, 等. 我国高性能锆合金的发展[J]. 原子能科学技术, 2005(39): 2-9.
- [2] 陈波全, 邱绍宇, 彭倩, 戴训, 王朋飞, 刘鸿, 韦天国. 再加工对改进型 N18 板材第二相的影响[J]. 核动力工程, 2018, 39(2): 32-36.
- [3] 邦新, 李强, 姚美意, 等. Zr-4 合金氧化膜的显微组织研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 589-610.
- [4] Agnew, S.R., Yoo, M.H. and Tome, C.N. (2001) Application of Texture Simulation to Understanding Mechanical Behavior of Mg and Solid Solution Alloys Containing Li or Y. *Acta Materialia*, **49**, 4277-4289. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00297-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00297-X)
- [5] Aylin, Y., Arthur, T.M., Robert, J.C., *et al.* (2004) Structure of Zirconium Alloys Oxides Formed in Pure Water Studied with Synchrotron Radiation and Optical Microscopy: Relation to Corrosion Rate. *Journal of Nuclear Materials*, **324**, 6-22. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.038>
- [6] Aylin, Y., Else, B., Arthur, T.M., *et al.* (2006) Transmission Electron Microscopy Examination of Oxide Layers Formed on Zr Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **349**, 265-281. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.10.012>