

锆合金焊接技术的研究现状与展望

白玉杰, 李远星*, 朱宗涛, 陈辉

(西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘要: 近年来, 清洁核能发展迅速。锆合金因其耐腐蚀性能好、中子吸收截面小等优势被用作水冷核反应堆的燃料元件包壳材料。燃料组件装配过程中, 通常采用焊接方法将核燃料密封在锆合金包壳内。其中, 传统熔焊的热输入高, 焊后易出现变形超差, 钎焊过程中易产生气孔和连续分布的金属间化合物 (IMCs) 损害接头性能, 而采用低温扩散焊可以避免上述问题的出现。因此, 本文分析了锆及锆合金的焊接性, 综述了锆合金熔焊、钎焊和扩散焊等焊接技术的国内外研究现状, 阐述了两种焊前优化方法, 即表面机械研磨处理 (SMAT) 和热氢处理技术 (THP), 最后对其在锆合金的低温扩散焊的应用进行总结和展望。

关键词: 锆合金; 焊接技术; 接头性能; 表面机械研磨处理 (SMAT); 热氢处理技术 (THP)

中图分类号: TG457 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)0?-0??-0?

“碳达峰、碳中和”的“双碳”目标引发全球能源快速转型^[1], 在“十三五”时期, 我国核电发展低于预期目标, 煤炭消费比重虽有下降, 但仍占据主要地位, 因此, 在“十四五”乃至今后较长的时间内, 加快推动核电等非化石清洁能源发展势在必行。党的二十大报告强调“深入推进能源革命”, “加快规划建设新型能源体系”, 坚定不移地走高质量发展道路, 安全有序发展核电, 建成完整核电产业链。核能已被证明是一种可持续发展的, 环境友好的, 具有成本效益的, 不可或缺的替代化石能源的绿色清洁能源^[2]。

核反应堆作为核电站的核心设备, 是产生可控核裂变、释放出巨大核能的装置, 保障其安全是发展核电的先决条件。核反应堆由堆芯、压力容器和堆内构件组成, 其中, 核燃料棒是产生核裂变并释放热量的基本组件, 它将 UO_2 燃料芯块放置在包壳中, 通过焊接方法将包壳与两侧的端塞连接, 把燃料芯块密封隔绝在内部。其包壳内壁受到燃料组件的辐射和裂变气体的压力, 外壁受到冷却剂的冲刷和腐蚀, 是反应堆工况最为苛刻, 也是最易损坏的地方^[3]。自二十世纪中叶以来, 作为“原子时代的第一金属”, 锆及锆合金因其高温高压水和蒸汽环境中的耐腐蚀性能好、中子吸收截面小和机械性能良好等特征被广泛用于核反应堆的结构材料, 如燃料棒的包壳材料、压力管和堆芯材料, 组成核反应堆安全的第一道屏障^[4]。

在燃料组件装配过程中, 通常采用焊接方法将核燃料密封在锆合金包壳内, 焊接质量直接影响反应堆运行的安全性、稳定性和可靠性。传统熔化焊的热输入高,

焊后易导致变形超差, 钎焊过程中易产生气孔和连续分布的金属间化合物 (Intermetallic compounds, IMCs) 损害接头性能, 实现锆合金的低温小变形精密焊接技术一直是亟待解决的问题。

因此, 本文分析了锆及锆合金的焊接性, 综述了锆合金熔焊、钎焊和扩散焊等焊接技术的国内外研究现状, 阐述了两种焊前界面优化方法, 即表面机械研磨处理 (Surface mechanical attrition treatment, SMAT) 和热氢处理技术 (Thermo-hydrogen processing, THP), 最后对其在锆合金的低温扩散焊的应用进行总结和展望, 希望为锆合金在核工业的可靠应用提供参考。

1 锆及锆合金的焊接性分析

1.1 锆及锆合金的基本性质

锆元素是位于元素周期表第五周期第 IVB 族的过渡金属元素, 原子序数为 40, 平均相对原子质量为 91.224, 是地壳中第 19 种最常见的化学元素。纯金属锆在常温常压下的相是密排六方结构的 α 相 (HCP, $a=0.323$ nm, $c=0.515$ nm, $c/a=1.593$), 超过相变温度 (862 °C) 后, 开始发生 $\alpha \rightarrow \alpha+\beta$ 的同素异形体转变, 最终在高温下稳定为体心立方结构的 β 相 (BCC, $a=0.351$ nm)。纯金属锆的物理性能参数如表 1 所示^[5], 其表面呈银灰色金属光泽, 具有高密度 (6.5 g/cm³), 高熔点 (1852 °C), 低热膨胀系数 (4.9×10^{-6} /°C) 和小热中子吸收截面 (0.18 barr) 等特点。但是, 它非常活泼, 在高温下对环境中的 N、H、O 有较强的亲和力, 为了抑制这些杂质元素的有害影响, 通常在锆中添加其他合金元素, 使其在高

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 U2167216, 52275385)

作者简介: 白玉杰, 男, 1998 年生, 博士生, 西南交通大学, 四川 成都 610031, 电话: 028-87600722, E-mail: swjtuyjb@163.com

温高压水和蒸汽环境下，具有良好的力学性能和耐腐蚀性能。根据添加元素的不同，锆合金可分为 Zr-Sn 系，Zr-Nb 系和 Zr-Sn-Nb 系锆合金。如用作包壳材料 Zr-2 合金和 Zr-4 合金属于 Zr-Sn 系锆合金，通过添加 Fe、Cr、Sn 和 Ni 等元素，改善强度和耐蚀性能；用作重水堆压力管材料的 E110 和 Zr-2.5Nb 合金属于 Zr-Nb 系锆合金，通过添加足量的 Nb 元素稳定 β 相，在室温下获得 $\alpha+\beta$ 的双相组织，并形成大量的第二相粒子 β -Nb，从而降低对杂质元素的吸收速率，改善耐蚀性能和抗蠕变性能；我国自主研发的核燃料组件关键结构材料 N36 和 CZ 合金属于 Zr-Sn-Nb 系锆合金，通过降低 Sn 含量，增加 Nb 含量，优化耐蚀性能和吸氢性能。

表 1 纯金属锆的物理性能参数^[5]

Table 1 Physical properties of pure Zr^[5]

Physical property	Value
Crystal structure	<862°C HCP >862°C BCC
Melting point (°C)	1852
Density (g/cm ³)	6.5
Thermal conductivity (cal/°C·cm·s)	0.040
Specific heat capacity (cal/g·°C) (RT)	0.066
Young's modulus (kgf/mm ²) (20°C)	9.9×10 ³
Coefficient of thermal expansion (°C ⁻¹)	4.9×10 ⁻⁶
Thermal neutron absorption cross-section (barr)	0.18

1.2 焊接性分析

焊接性是指金属材料对焊接加工工艺的适应性，即其在预设的焊接工艺下获得优质致密、无缺陷焊接接头的难易程度和限定施工条件下满足常规力学性能或特定使用性能等服役要求的能力。锆合金的焊接性好，液态状态下流动性良好，热膨胀系数小，裂纹倾向小，弹性模量小，焊接时变形量较小，残余应力小^[6]。虽然在常温下锆合金表面氧化膜能够有效阻止 Zr 与 N、H、O 的反应，但是在焊接的加热保温过程中，化学活度增加，极易吸收杂质元素，生成 ZrO₂、ZrN 和 ZrH₂ 等脆性化合物，导致焊缝性能变差，增大焊接延迟裂纹倾向。锆合金焊前清理不严格，碳、硅等元素易与锆形成化合物，增大焊缝周边气孔倾向，引起塑性和耐蚀性的急剧下降。因此，在焊前要对锆合金表面进行严格的清理工作，在焊接过程中保持高纯度惰性气体或高真空环境直至表面温度降低至 200 °C 以下。

国内外学者目前用于锆合金的焊接方法主要有激光焊、真空电子束焊、爆炸焊、钨极氩弧焊、电阻对焊、钎焊和扩散焊等^{[7]-[9]}。熔焊过程中，焊缝易出现未焊合、未焊透和咬边等缺陷，又由于热输入高，焊后易出现变形超差。钎焊过程中，需熔化填充金属与母材反应形成冶金键实现连接，易产生气孔和连续分布的 IMCs 损害接头性能。采用真空固相扩散焊方法连接锆合金可以减少上述问题的出现，主要是因为具有以下优点：（1）固相焊接，接头变形小，精度高，加热均匀，接头未焊透、

气孔、夹杂等缺陷少；（2）真空环境，无飞溅和粉尘，焊接环境好；（3）复杂结构焊接效果好，生产率高。但是，若是焊接温度高于锆合金相变温度，使得其晶粒粗大或是形变超差，就会影响燃料组件的装配精度和服役性能。因此，通常在焊前采用 SMAT 和 THP 方法来调控锆合金的组织结构，改善加工性能，从而实现低温高强连接。

2 锆合金焊接技术的研究现状

随着锆及锆合金在核工业的应用越来越广泛，研究人员对其焊接技术开展了大量研究。目前常见的焊接技术有激光焊、真空电子束焊、钨极氩弧焊、钎焊和扩散焊等。研究主要集中在焊接参数、焊接情况、接头组织、力学性能、断裂行为和耐腐蚀性能等方面。

2.1 熔焊

2.1.1 激光焊

激光焊 (Laser beam welding, LBW) 是利用高能量密度的连续或脉冲激光束作为热源的一种高效焊接，其设备装配如图 1 所示，相较于传统热焊接方法，具有能量密度高、热源可控、热影响区窄和工作效率高等优点。

锆合金激光焊接接头在气体保护下调整焊接工艺参数以实现良好的焊缝成形，获得接近母材的接头强度。例如，张旭东等人^[10]采用 CO₂ 激光器，以 He 作轴向气流和 Ar 作环向气流，对不同板厚的 Zr-4 合金进行平板堆焊和对接焊接，获得抗拉强度优于母材、塑性达到母材 85% 的焊接接头，焊缝和热影响区主要由板条状马氏体组织组成。赵异萍等人^[11]研究了激光功率、焊接速度和离焦量等焊接工艺对 Zr-4 合金焊缝成形的影响，结果表明焊缝成形系数随激光功率的增加而增加，随着焊接速度的增加而减小，离焦量在 -2.65 mm 时使 1.5mm 厚的 Zr-4 合金板材焊透并得到最佳焊缝成形。

但是，在焊接过程中易产生气孔、裂纹和塌陷等熔焊缺陷，整体变形易产生超差。例如，Cai 等人^{[12]-[13]}采用 Nd:YAG 激光器，在抽真空后充氩的密闭腔室中对 Zr-4 合金进行十字交叉点焊，研究了脉冲峰值功率、脉冲射次和脉冲宽度等脉冲激光焊接工艺对的焊点形貌、成形系数和力学性能的影响，发现增大峰值功率和激光脉冲发射个数，减小脉冲宽度均可改善焊点的成形，增大焊点深宽比利于增大焊点的最大拉伸载荷，脉冲频率对焊缝尺寸影响很小。熔合区由 α -Zr 和残留的少量 β -Zr 组成，退火处理后，在 α -Zr 晶内和晶间析出第二相 β -Nb 和 Zr(Fe,Nb)₂，如图 2 所示。但是，保护气腔室中的水分和氧气会诱发裂纹引起开裂，严重影响焊缝的耐腐蚀性。王泽明等人^[14]研究了非熔透性焊接过程中的脉冲电流、脉冲宽度和离焦量等焊接工艺对 Zr-4 和 N18 锆合金

对焊接头的焊缝熔深和气孔的影响，发现满足焊缝熔深 1.0 mm 的条件下，增大脉冲电流和脉冲宽度增大了气孔出现的几率，离焦量的增加减小了气孔出现，通过分段编程、电流缓降和降低焊接速率的方式来降低气孔率，提高焊缝质量。Slobodyan 等人^{[15][16]}研究了脉冲能量、持续时间、峰值功率、频率、焊接速度和重叠因子等焊接参数对 Zr-1%Nb 合金对接接头焊缝性能的影响，增加脉冲能量和频率会导致表面夹杂物数量增多，形成凝固微裂纹。低脉冲能量下，焊缝主要由 α' 马氏体组成，增加热输入后转变为典型的篮织结构。焊接接头的抗拉强度受表面氧饱和度的影响最大，受氮、碳和焊接参数影响较小，改变焊接参数后抗拉强度变化不超过平均值 483 MPa 的 8%。Han 等人^[17]模拟了脉冲激光焊接 Zr-4 合金薄板的动态焊接过程，预测了瞬态温度等温线、熔池尺寸和热变形，发现焊接引起的变形高度依赖于熔化区和热影响区的几何形状，随着激光功率的提高，薄板的焊接变形减小，热影响区对应热梯度的梯度方向沿厚度方向均匀化，热畸变减小。

此外，还有学者发现锆合金激光焊接接头的耐腐蚀性相较母材有所提升。例如，Yang 等人^[18]采用光纤激光器，研究了激光功率、焊接速度和离焦量等工艺参数对纯锆激光焊接接头的结构、力学性能和耐电腐蚀性能的影响。熔合区由粗柱状初始 β -Zr 和大量细小的片层状 α' 马氏体晶粒组成，母材区由等轴 α -Zr 晶粒组成。显微硬度按熔合区、热影响区和母材区的顺序依次降低，抗拉强度可达 314.75 MPa，略高于母材强度，断于母材侧。由于熔合区和部分热影响区发生马氏体相变，焊接接头在 20% 的醋酸溶液中的耐腐蚀性能优于母材。

综上所述，研究人员采用 CO₂ 激光器、Nd:YAG 激光器或光纤激光器对锆合金板点焊、堆焊和对接焊接，研究了激光功率、焊接速度、离焦量和脉冲频率等焊接工艺对焊缝的接头组织、力学性能和耐腐蚀性能的影响。接头组织由等轴晶 α -Zr、粗柱状初始 β -Zr 和大量细小的片层状 α' 马氏体组织组成，退火处理后，在 α -Zr 晶内和晶间析出第二相 β -Nb 和 Zr(Fe,Nb)₂。调节合适的焊接参数，可获得抗拉强度和塑性与母材相近的焊接接头，但是，由于激光焊热输入大，整体变形易产生超差。

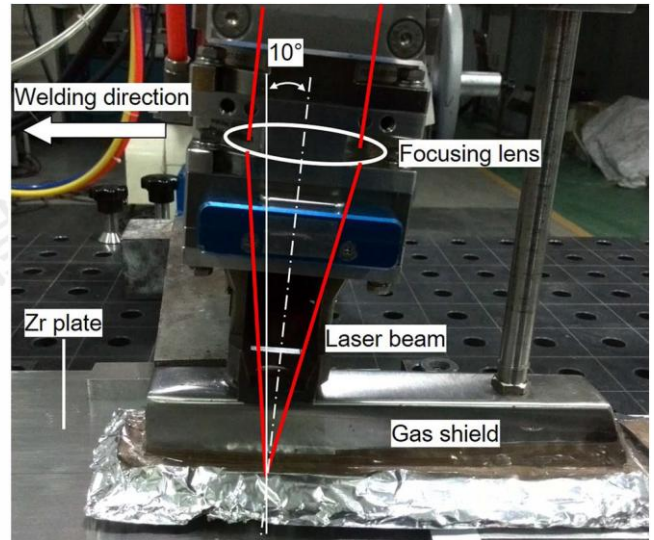


图 1 激光焊设备^[18]

Fig.1 Close-up view of laser welding setup^[18]

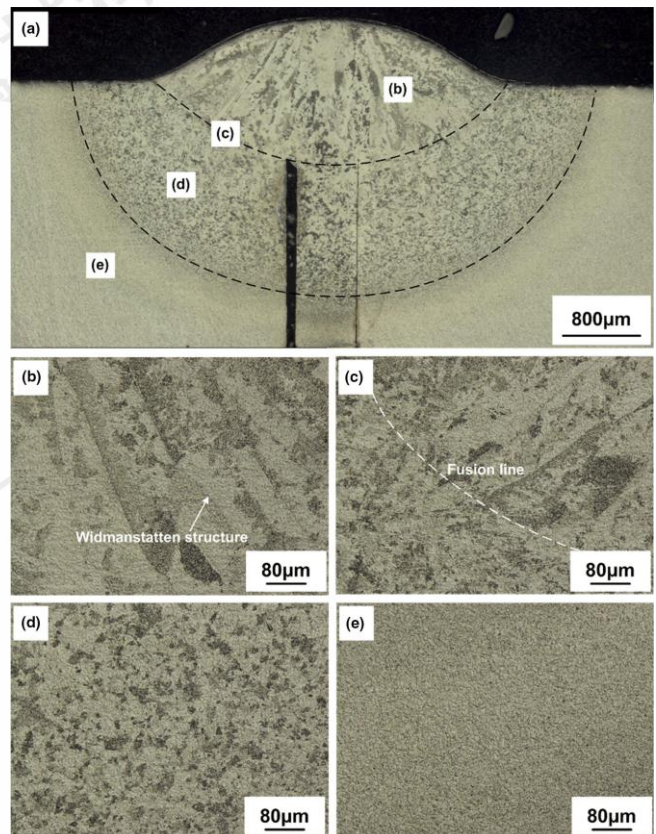


图 2 焊缝宏观图: (a)整体视图, (b)熔合区, (c)熔合区与热影响区边界, (d)热影响区和(e)母材^[13]

Fig.2 Macrographs of weld bead: (a) overall view, (b) fusion zone, (c) boundary of fusion zone and HAZ, (d) HAZ, and (e) base metal^[13]

2.1.2 真空电子束焊

真空电子束焊 (Electron beam welding, EBW) 是一种在真空环境中进行的高能量密度的焊接方法，不使用填充材料和助焊剂，无接头氧化问题，焊接缺陷少，

其设备装配如图 3 所示。

锆合金真空电子束焊过程中，熔区的合金元素会发生挥发损耗从而严重损害焊接接头的耐腐蚀性能，因此，学者们通过补偿合金元素、添加 Nb 元素和热处理等方法改善焊缝的耐腐蚀性能。例如，周邦新等人^[19]研究了合金元素补偿对 Zr-4 合金电子束焊缝熔区成分变化和耐腐蚀性能的影响，结果表明补偿熔区中因挥发造成的 Sn、Fe 和 Cr 等合金元素损耗，可以明显改善焊缝熔区的耐腐蚀性能，而且在熔区中添加 0.4%~0.5% 的 Nb 利于进一步改善。姚美意等人^[20]研究了热处理对合金元素补偿后 Zr-4 合金电子束焊接接头的微观组织和耐腐蚀性能的影响，结果表明焊后 500 °C 退火 1.5 h 氧化膜厚度相较于热处理前增加了数十倍，能够明显提高其耐腐蚀性能。田锋等人^[21]研究了 Zr-4 合金电子束焊接接头的拉伸性能和抗腐蚀性能，结果表明焊接前后试样的室温和 375 °C 的高温拉伸性能略低于母材，在 360 °C 和 400 °C 的静水腐蚀环境中，焊后腐蚀增重不明显，未产生腐蚀产物，未出现疣状腐蚀现象。

学者们在不同焊接工艺下真空电子束焊接锆合金，在焊接接头中观察到未焊透和塌陷等缺陷，并发现晶粒粗大的 β -Zr 相，可能会损害接头性能。例如，Zhang 等人^[22]研究了纯锆真空电子束焊接接头的微观形貌和腐蚀性能，发现随着束流电流增加，焊缝的穿透度增加，接头宏观形貌如图 4 所示，在 16.5 mA，300 mm/min 的焊接参数下获得最优接头，在其他焊接参数下存在未焊透和塌陷等缺陷。 β -Zr 块状相沿层状 α -Zr 边缘分布，母材和接头的腐蚀机制为点蚀，由于母材中存在 Zr_3Fe 相，接头热影响区和熔合区比母材区有更好的耐蚀性。王正品等人^[23]研究了 M5 锆合金真空电子束焊接接头的微观组织和力学性能，结果表明随距焊缝中心的距离的增大，焊接接头的显微硬度下降，晶体尺寸减小，焊区组织为 $\alpha+\alpha'$ 马氏体组织，热影响区组织为粗晶转变的 $\beta+\alpha$ ，母材为 $\alpha Zr+\beta Nb$ 两相组织。Parga 等人^[24]研究了 Zr-4 合金电子束焊接接头的室温力学性能，具体焊接过程分为三步，分别是点焊、缝焊和封焊，获得了机械性能与 Zr-4 板材相近的焊接接头，接头的拉伸试样在热影响区外的母材处失效，并且在热影响区外焊缝的另一侧也显示出一些颈缩，这表示焊缝处坚固的连接和优秀的机械性能。

综上所述，由于电子束焊的穿透力强，能量密度高，熔区中会发生合金元素的挥发损耗，因此，研究人员通常采取补偿合金元素、添加 Nb 元素和热处理等方法改善焊缝的耐腐蚀性能。接头组织由 α -Zr、 α' 马氏体组织、粗晶转变的 β -Zr、 Zr_3Fe 和 βNb 等相组成。调节合适的焊接参数，可获得抗拉强度和腐蚀性能优于母材的焊接接头。

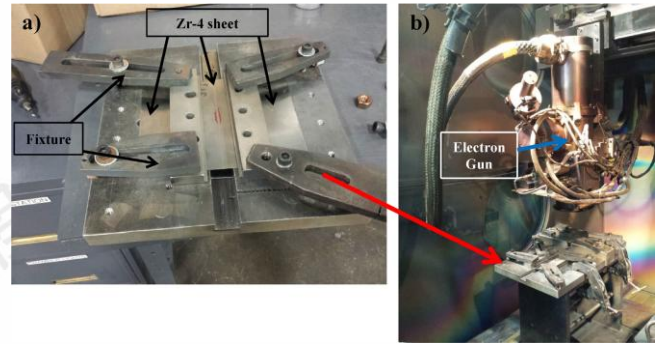


图 3 (a)Zr-4 合金板焊前装配和(b)真空电子束焊设备^[24]

Fig.3 (a) Zr-4 sheet held in place by fixture, and Close-up view of fiber laser welding setup^[24]

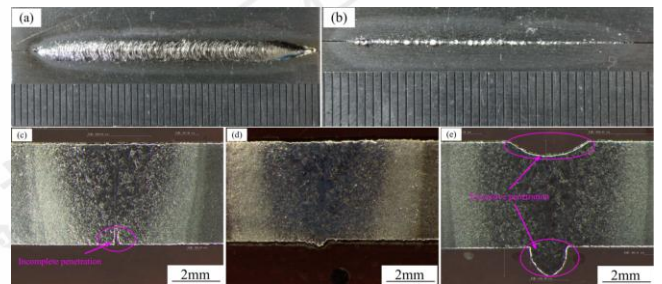


图 4 Zr-4 合金电子束焊接接头: (a) 对焊接头正面的典型外观, (b) 背面的典型外观, 以及分别在(c)15mA, (d)16.5mA 和(e)18mA 束流电流下得到的宏观截面^[22]

Fig.4 Butt welded joint of Zr-4 alloys: (a) the typical appearance of the facade side and (b) the backside and the macrosections obtained at (c) 15mA, (d) 16.5mA, and (e) 18mA^[22]

2.1.3 钨极氩弧焊

钨极氩弧焊 (Tungsten inert gas welding, TIG) 是在氩气的保护下，利用钨电极与工件间产生电弧热，熔化母材和焊接材料从而实现焊接，其设备装配如图 5 所示。TIG 焊具有焊接过程稳定、焊接质量好和焊接灵活度高等优点，是目前锆及锆合金实际生产应用中最常用的焊接方法之一。

学者们采用多种 TIG 方法焊接锆合金，并比较了各种 TIG 焊方法的优缺点。例如，李玉儒等人^[25]对比 Zr-4 合金脉冲和直流 TIG 焊接接头的力学性能、腐蚀性能和断口，发现脉冲 TIG 焊接接头的抗拉强度略低于直接 TIG 焊接头，但是塑性更好，有更大的伸长率。田永武等人^[26]使用手工 TIG 方法对 705C 厚板锆合金进行焊接，发现增加焊接电流、控制真空度和层间温度可以改善接头性能，获得高质量焊接接头，接头焊缝区域组织呈细小条状 α 相，抗拉强度可达 628 MPa。海敏娜等人^[27]通过挂片失重法测定纯锆母材和 TIG 焊接接头的腐蚀性能，发现焊后接头的腐蚀性能降低，腐蚀抗力提高，在硫酸介质中腐蚀方式为全面腐蚀，在醋酸混合介质中的腐蚀方式为点蚀。

此外，有学者通过多层多道焊、大电流快速焊等工艺来改善焊缝成形，提高焊接质量。例如，凌堃等人^[28]采用多层多道 TIG 焊纯锆，中间焊道采用小电流、大焊接熔覆、大气体流量慢速焊，单面焊双面成形，母材由等轴晶 α -Zr 和 $Zr(CrFe)_2$ 沉淀相组成，焊缝区由树状晶 β -Zr 和晶界处集中的沉淀相组成，下层焊道为针状组织和均匀分布的沉淀相。吴洋等人^[29]采用多层多道 TIG 焊不同厚度的 ZrTiNb 合金，焊缝区组织为粗大的片层集束和篮网状魏氏组织，熔合区组织为魏氏体晶粒，热影响区为等轴 α 晶粒，晶粒尺寸自焊缝向母材过渡呈递减趋势，焊接接头的塑性延伸强度和抗拉强度随母材厚度的增加先增加后降低。刘玉祥等人^[30]采用大电流快速焊工艺对纯锆进行 TIG 焊，避免电流停留时间过长而导致的热影响区晶粒粗大，通过开双面坡口减小试板的焊接变形，焊后接头无明显缺陷，具有良好的强度和塑性，抗拉强度大于母材标准下限 380 MPa，焊后热处理后的焊缝和热影响区发生再结晶，片状马氏体组织细化。Lathabai 等人^[31]采用锁孔钨极氩弧焊（Keyhole gas tungsten arc welding, K-GTAW）方法焊接纯锆，研究了焊接接头的显微组织和力学性能，焊缝无明显气孔和其他缺陷，具有良好的延展性，无明显变形。如图 6 所示，熔合区由柱状晶 β 相和富含 Fe 元素的针状 α 相组成，热影响区的晶粒越靠近熔合线尺寸越大。这种新型 TIG 焊方法不需要填充材料或复杂的边缘准备，成本显著降低。

综上所述，研究人员采用直流 TIG、脉冲 TIG、手工 TIG 和 K-GTAW 等 TIG 焊方法，单面焊双面成形或是多层多道焊对锆合金进行焊接，研究了焊接电流、层间温度、焊接速度和气体流量等焊接工艺对焊缝的接头组织、力学性能和耐腐蚀性能的影响。接头组织由树状晶 β -Zr、沉淀相 $Zr(CrFe)_2$ 、和针状 α -Zr 组成，晶粒尺寸自焊缝向母材过渡呈递减趋势，焊后接头无明显缺陷，具有良好的强度和塑性，抗拉强度随母材厚度的增加先增加后降低，与母材抗拉强度相近。

通过综述锆合金的激光焊、真空电子束焊和钨极氩弧焊三种熔焊方法发现，熔焊锆合金母材局部加热，热输入高，温度高，焊后变形大，可使待焊母材达到充分的冶金结合，但是，在实际熔焊过程中，要严格控制熔焊工艺，减少高温焊接后产生气孔、裂纹、未焊透、和塌陷等缺陷。

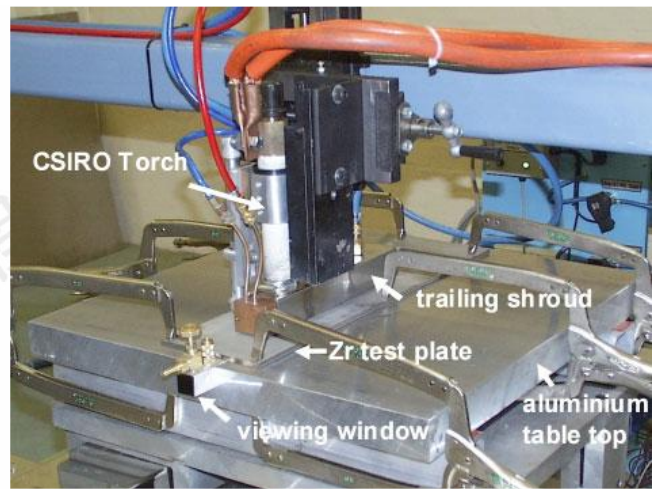


图 5 钨极氩弧焊设备^[31]

Fig.5 Close-up view of TIG welding setup^[31]

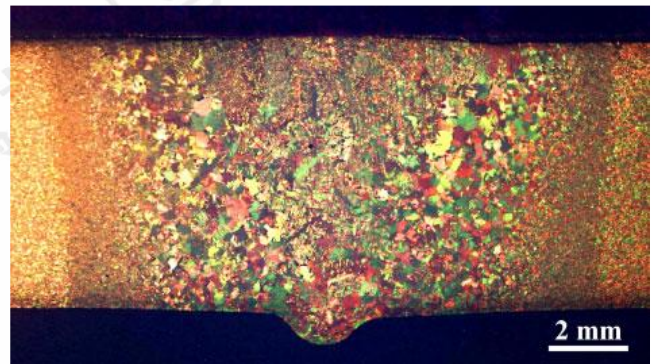


图 6 偏振光照射下的纯锆 K-GTAW 焊缝宏观图^[31]

Fig.6 Macrograph taken using polarised light illumination showing cross-sectional view of K-GTAW weld made with commercially pure zirconium^[31]

2.2 钎焊

钎焊相较于熔焊，钎料熔化，母材不熔化，加热到钎料熔化温度后，利用液态钎料填充固态工件的缝隙使金属连接，具有精度高、变形小和生产效率高等优势。

锆合金钎焊接头的焊接温度高，晶粒粗大，虽然整体变形相对较小，但是由于添加的钎料成分复杂，容易生成降低接头力学性能和腐蚀性能的 IMCs。例如，Lee MK 等人^[32]添加 $Zr_{47.6}Ti_{19.9}Ni_{17.4}Cu_{15.1}$ 非晶溅射涂层作为钎料钎焊 Zr-4 合金，并研究了钎焊接头的组织和强度性能，在钎焊温度低于 870 °C 时，钎缝中心区域偏析出 $Zr_2(Cu,Ni)$ IMCs，使得接头抗拉强度低于 200 MPa，继续增大钎焊温度， α -Zr 晶粒粗化，由于完全等温凝固，获得可靠接头，其抗拉强度可达 460 MPa，与 Zr-4 合金母材相近。Lee JungG 等人^{[33]-[35]}添加 Zr-Cu 基非晶合金（Zr-Cu-Al、Zr-Cu-Fe）、 $Zr_{58}Ti_{16}Cu_{10}Fe_{16}$ 共晶合金（基于 Zr-Cu-Fe 三元共晶体系，将部分 Zr 原子替换为 Ti）、 $Zr_{55}Ti_5Cu_{25}Fe_5Al_{10}$ 近共晶合金（基于 Zr-Cu-Fe 三元共晶体系，将部分 Zr 原子替换为 Ti，部分 Cu 原子替换为 Fe）

作为钎料钎焊 Zr-4 合金, 生成 Zr_3Fe 、 Zr_2Fe 、 Zr_2Cu 等相, 在 850-920 °C 的钎焊温度下, 接头抗拉强度可达 521 MPa。Lin 等人^[36]添加 $Ti_{60}Ni_{25}Nb_{15}$ 箔片作为钎料钎焊 Zr-2 合金, 在 900-1200 °C 的钎焊温度下, 生成 $NiZr_2$ 和 $NiTiZr$ 等 IMCs, 其接头微观形貌如图 7 所示, 剪切强度可达 365 MPa。Bai 等人^[37]添加 $Ag_{69.7}Cu_{27}Ti_{3.3}$ 箔片钎焊 Zr-4 合金, 在 780-930 °C 的钎焊温度下, 生成 Cu_4Ti_3 、 Cu_4Ti 、 $AgZr$ 和 $CuZr$ 等 IMCs, 剪切强度有 138 MPa。

综上所述, 钎焊钎合金时选择的钎料成分复杂, 一般由多种元素组成, 容易生成降低接头力学性能和腐蚀性能的 IMCs, 而钎合金包壳材料希望接头元素尽量少且纯净, 因此, 在实际钎焊过程中, 应该选择与 Zr 不生成脆性 IMCs 且成分简单的钎料, 严格控制钎焊工艺, 保持真空环境, 减少生成脆性 IMCs。

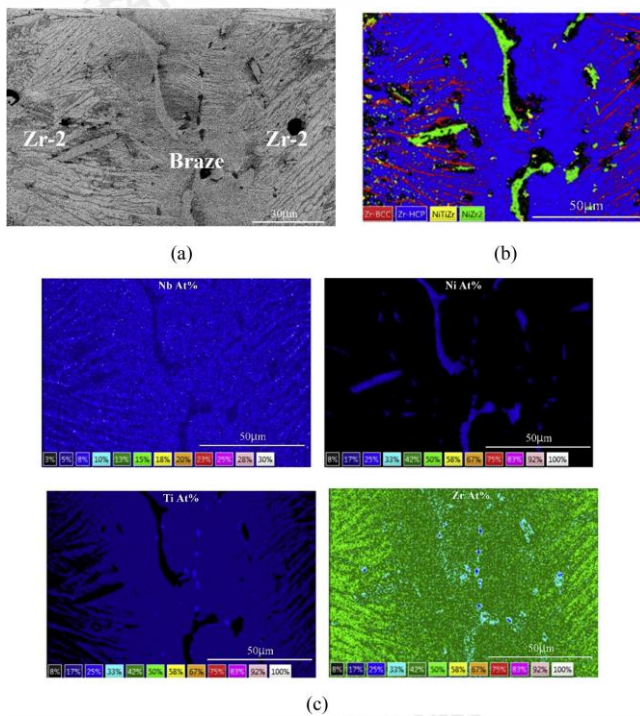


图 7 Zr-2/Ti-25Ni-15Nb/Zr-2 钎焊接头的微观形貌: (a)同心背散射图像, (b)EBSD 晶体鉴定, (c)Nb, Ni, Ti 和 Zr 的元素分布^[36]
 Fig.7 Microstructure of Zr-2/Ti-25Ni-15Nb/Zr-2 joint brazed at 900 °C for 600 s: (a) CBS image, (b) EBSD crystallographic identification, and (c) element mappings of Nb, Ni, Ti, Zr^[36]

2.3 扩散焊

扩散焊技术 (Diffusion bonding, DB) 主要包括固相扩散焊和瞬时液相扩散焊 (Transient liquid phase welding, TLP)。其中, 固相扩散焊是目前最常用的扩散焊方法, 即在惰性保护气体或真空环境下, 将待焊试样加热加压, 使两个表面相互接触, 通过局部塑性变形和结合层原子间的相互扩散而实现冶金连接, 焊接过程中

母材与中间层都不熔化。瞬时液相扩散焊则是一种介于熔化焊和压力焊之间的一种焊接方法, 通常采用熔点较低的材料作中间层, 在加热到中间层熔化母材不熔化, 此时结合面上形成瞬间液膜润湿母材, 经保温成分趋于平衡, 从而实现可靠连接。本文提到的扩散焊技术主要是指真空固相扩散焊, 若是采用瞬时液相扩散焊方法则会特别说明。

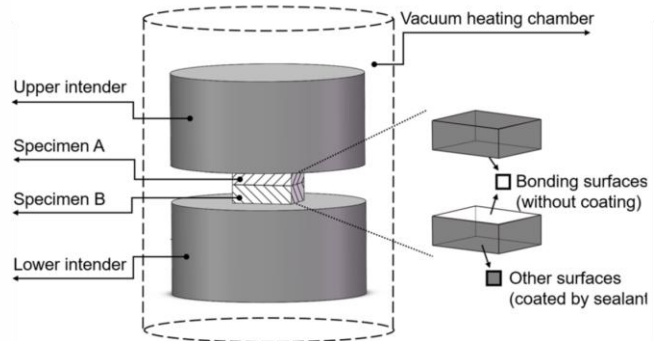


图 8 扩散连接设备示意图^[42]

Fig.8 Sketch maps of the diffusion bonding process^[42]

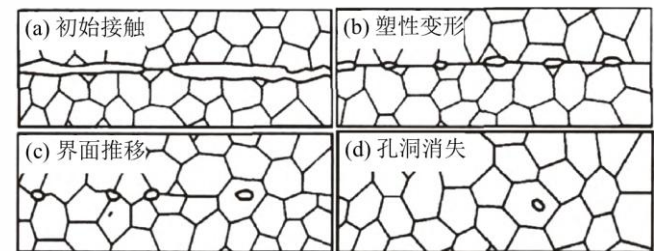


图 9 扩散连接过程的三个阶段示意图^[38]

Fig.9 Sketch maps of the three stages of diffusion bonding process^[38]

扩散焊的具体过程可分为三个阶段, 如图 9 所示^[38], 分别是物理接触阶段、界面推移阶段和孔洞消失阶段, 上述三个阶段相互交替进行, 最终形成可靠的连接接头。扩散焊的主要工艺参数有焊接温度、焊接压力、保温时间、表面状态、中间层和气氛环境等^[39], 合理选用工艺参数与材料相匹配, 可以提高接头的质量和性能。目前关于钎合金扩散焊的研究主要包括: (1) 直接扩散焊; (2) 添加中间层的间接扩散焊, 既包括其他材料作中间层与钎合金的扩散连接, 也包括 Zr 作为中间层与其他材料的连接; (3) 利用 SMAT 和 THP 等方法优化界面, 实现钎合金的低温可靠连接。下文将逐条展开阐述:

2.3.1 直接扩散焊

直接扩散焊通常指不加中间层的金属材料直接接触的扩散连接, 待焊表面制备要求较高, 焊接时所需压力较大, 优势在于焊接效率高, 操作简单。目前关于钎合金同质材料直接扩散焊的研究较少, 更多的是钎合金和其他材料的直接连接。

钎合金的直接扩散焊接头在低焊接温度下界面连接

情况差, 强度低。例如, Wang Yao 等人^[40]在较低的焊接温度下 (700 °C) 直接扩散连接 Zr-4 合金, 选取的保温时间为 60 min, 焊接压力为 20 MPa, Zr-4 合金主要由等轴晶 α 相组成, 焊后接头界面处存在大片未焊合区域, 表现为明显大尺寸孔洞, 此时接头的剪切强度仅有 55 MPa。因此, 有许多学者通过升高焊接温度来改善界面连接情况, 提高接头强度, 但是又产生了另外一个问题, 即晶粒粗化和焊后变形大。例如, Wang Zeming 等人^[41]同样对 Zr-4 合金进行直接扩散连接, 选取的焊接温度为 760-820 °C, 保温时间为 30-90 min, 焊接压力为 7 MPa, 探究了焊接温度和保温时间对接头微观形貌和力学性能的影响, 如图 10 所示。结果表明, 随着焊接温度的增加, 焊合率从 74% 增加至 95%, 但是, 晶粒尺寸从 16 μm 增加至 45 μm , 焊后变形率从 5% 增加至 25%。Zr-4 合金母材形成大尺寸的脆性第二相 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$, 剪切强度先增加后减小, 由 67 MPa 增加至 321 MPa; 若选用焊接温度为 800 °C, 改变保温时间, 在 30 min 时获得最高剪切强度的 349 MPa, 约为母材强度的 89.7%, 此时接头断裂主要沿基体扩展而非焊缝, 断口表面存在许多大而深的韧窝。Zheng 等人^[42]直接扩散连接纯锆 (Zr R60702), 选取的焊接温度为 750-900 °C, 保温时间为 40 min, 焊接压力为 6 MPa, 并分析了焊接温度对焊后接头的第二相颗粒 (Second phase particles, SPPs)、焊缝、剪切强度和断口表面的影响。纯锆中含有 Hf、Fe、和 Cr 等合金元素, Hf 元素大部分溶解在基体中, 其余元素固溶度较低, 以第二相颗粒 $\text{Zr}(\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x})_2$ 的形式析出。结果表明, 当焊接温度较低时, 界面处有明显孔洞, 并有大量第二相颗粒析出; 随着焊接温度增大, 晶粒可以穿过界面生长, 界面处无明显孔隙和未焊合区域, 这是因为高温下软 β 相含量增多, 界面处塑性变形和原子扩散区域变大。Bi 等人^[43]采用电流辅助扩散连接 Zr-Sn 合金和 Zr-Sn-Nb 合金, 选取的辅助电流为 16 kA, 锻压力为 2.5 kN, 界面处出现网篮组织, 在 Zr-Sn 合金侧存在拉长的 ZrFe_2 相, Zr-Sn-Nb 合金侧存在 β -Nb 第二相, 接头发生明显的塑性变形, 爆破力可达 8890 N。

不仅锆合金直接扩散焊时存在焊接温度高变形大、焊接温度低接头性能差等问题, 锆合金与不锈钢直接扩散焊时同样存在上述问题, 而且因为不锈钢中 Fe、Cr、Ni 等元素的存在, 在焊接过程中易产生脆性 IMCs。例如, Lucuta 等人^[44]直接扩散连接了 Zr-2 合金和 304L 不锈钢, 选取的焊接温度为 1000-1100 °C, 保温时间为 60 min, 焊接压力为 2-3 atm, 接头的不锈钢侧存在 ZrCr_2 相, Zr-2 合金侧存在 Zr-Fe-Ni 、 Zr_2Fe 和 Zr_2Ni 等脆性 IMCs。Taouinet 等人^{[45]、[46]}直接扩散连接了 Zr-4 合金和 304L 不锈钢, 选取的焊接温度为 850-1050 °C, 保温时

间 45 min, 焊接压力动态变化, 分析了接头界面扩散层的相分布。结果表明, 在焊接温度为 1050 °C 时, 不锈钢相为 γ -(Fe, Cr, Ni), Zr-4 合金相为 α -Zr, 异质连接界面大约 700 μm 宽, 主要由三层扩散层组成, 分别是完全固溶体 α -(Fe, Cr) 层, 暗灰色相 ε - $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 和棒状相 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Cr})$ 在 α -Zr 基体中形成的共晶体两相区, 以及 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ 和 $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Cr})$ 在 α -Zr 基体中形成的共晶体层。Abdelatif 等人^[47]直接扩散连接 Zr-4 合金和 304L 不锈钢获得了类似的结果。除此之外, 锆合金和其他材料的连接也可以采用真空扩散焊的方法, 如钛合金^{[48]–[49]、[50]}, U-10wt.%Zr^[51]和纯 Cr^[52]等材料。

综上所述, 锆合金的直接扩散焊接头实现高强度连接需要较高的焊接温度, 从而导致接头晶粒粗大, 变形过大, 难以适应核工业应用需求。锆合金与不锈钢异种材料直接扩散连接中的 Fe、Ni、Cr 和 Zr 元素的相互扩散而形成的脆性 IMCs, 导致接头界面又硬又脆, 线膨胀系数的差异也会导致接头存在较大残余应力, 引发脆性断裂。

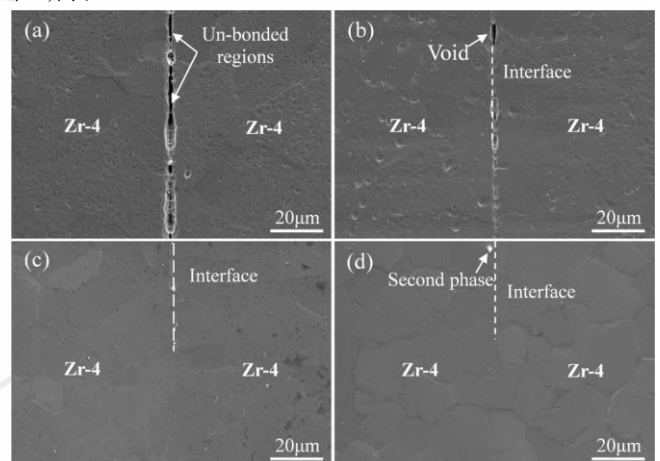


图 10 不同焊接温度下的 Zr-4 合金直接扩散接头的微观形貌^[41]

Fig.10 The microstructure of the joints bonded at different temperatures (7MPa/60min): (a) 760 °C, (b) 780 °C, (c) 800 °C, and (d) 820 °C^[41]

2.3.2 添加中间层的扩散焊

真空扩散焊中, 添加具有良好塑性、高温流动性和与母材较小的物理化学性能差异的中间层, 能够改善待焊表面的接触条件, 改善冶金反应, 抑制脆性 IMCs 和夹杂物的形成, 促进其破碎分解, 减小接头应力, 提高接头强度, 降低实现良好连接对焊接温度、压力和保温时间等工艺条件的要求^[53]。

目前锆合金间接扩散焊添加的中间层有纯 Ti、Nb、Cu 和 Ni 等金属箔片, 添加不同的中间层会生成不同的相, 同时能一定程度上降低焊接温度或改善界面连接情况。例如, Sun 等人^[54]添加 100 μm 厚的纯 Ti 箔作为中间层真空扩散连接 Zr-4 合金, 选取的焊接温度为

600-800 °C, 保温时间为 30 min, 焊接压力为 10 MPa, 探究了添加 Ti 中间层的影响, 在所有焊接温度下, 添加 Ti 中间层后的剪切强度要优于直接扩散焊, 在较低的焊接温度下这种增强作用更加明显。并利用分子动力学模拟了 Ti 和 Zr 在界面处的相互扩散, Ti 和 Zr 原子在界面处生成的 β -(Ti,Zr) 中扩散系数相较于 α -(Ti,Zr) 增加, 证明了因 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变引起的焊接温度降低。在我们之前的研究中^[55], 添加 50 μm 厚的纯 Ti 箔作为中间层扩散连接 Zr-4 合金, 相较于直接扩散焊, 添加 Ti 作中间层可以降低 70 °C 实现接头的良好连接, 在 750 °C/60 min/15 MPa 的焊接条件取得最优剪切强度 (255 MPa), 并利用 EDS、TEM 等方法鉴定了 Ti/Zr 界面处不同比例的 (Ti,Zr) 固溶体相。Yang 等人^[56] 添加 50 μm 厚的纯 Nb 箔作为中间层扩散连接 Zr-4 合金, 选取的焊接温度为 720-820 °C, 保温时间为 30-120 min, 焊接压力为 7 MPa, 典型接头形貌如图 11 所示, 探究了不同焊接参数对接头微观形貌、力学性能和断口形貌的影响, 揭示了扩散连接过程不同阶段的组织演变示意图。结果表明, 界面处相互扩散的 Zr 和 Nb 原子通过共析转变为 β -(Zr,Nb) 和魏氏组织, 经 TEM 鉴定第二相颗粒为 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 。随着焊接温度的增加, 拉伸强度和延伸率逐渐增大, 增加至 820 °C 时, 拉伸强度达到 450 MPa, 延伸率可达 13.2%; 随着保温时间的增加, 拉伸强度和延伸率先增加后降低。断裂位置一般在母材或是焊缝, 断裂于母材时, 存在大而深的韧窝, 而断裂于焊缝时, 存在大量未焊合区域。Zeng 等人^{[57],[58]} 添加 10 μm 和 30 μm 厚的纯 Cu 箔作为中间扩散连接 Zr705 (Zr-2.5Nb) 合金, 选取的焊接温度为 880-960 °C, 保温时间为 60 min, 焊接压力为 30 MPa, Zr/Cu 界面由 Zr_2Cu , $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$, Zr_3Cu_8 和 $\text{Zr}_{14}\text{Cu}_{51}$ 等相组成, 随着焊接温度的增加, 由于软化铜中间层和锆基体的完全反应, 形成大量共晶液相, 随后等温凝固, 最终形成 Cu-Zr 固溶体, 拉伸强度由 78 MPa 增加至 603 MPa, 但是在接头中发现了粗大晶粒。减小中间层厚度在一定程度上降低了焊接温度, 提高了接头的延伸率。Chen 等人^[59] 添加 5 μm 厚的纯 Ni 箔作为中间层瞬时液相连接 Zr-4 合金, 选取的焊接温度为 960-1000 °C, 保温时间为 30 min, 焊接压力为 1 kPa, 相变区域主要由初生 Zr 相和共晶 $\text{Zr}(\text{Zr}_2\text{Ni})$ 结构组成, 随着焊接温度的增加, 相变区域变宽, 剪切强度先增加后降低, 最高强度可达 358 MPa。

综上所述, 锆合金间接扩散焊选择的 Ti、Nb、Cu 和 Ni 中间层金属箔片, 厚度为 10-100 μm , 锆合金母材界面处与 Ti 形成 Ti-Zr 固溶体, 与 Nb 形成 β -(Zr,Nb) 和魏氏组织, 与 Cu 形成 Cu-Zr 固溶体, 与 Ni 形成共晶 $\text{Zr}(\text{Zr}_2\text{Ni})$ 结构, 此外, 添加中间层使焊接温度有所降低,

或在相同焊接温度下的强度优于直接扩散焊接头。

锆合金同样可以作为中间层的备选项来扩散连接其他材料。例如, 王东等人^[75] 添加 50 μm 厚的纯 Zr 箔片作中间层扩散连接 TC4 钛合金, 焊接温度为 650-850 °C, 保温时间为 20-60 min, 焊接压力为 5 MPa, 如图 12 所示, 接头界面处形成均匀连续的钛锆固溶体层, 表现为条状的钛马氏体, 剪切强度随焊接温度和保温时间的增加先增大后降低, 在 800 °C/40 min/5 MPa 的焊接工艺下获得最高剪切强度, 可达 190 MPa。Ahmad 等人^[76] 添加 0.19 mm 厚的 Zr-4 合金作中间层扩散连接 Inconel 625 合金, 焊接温度为 1050-1100 °C, 保温时间为 180 min, 界面处 $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$ 、 Zr_2Ni 和 ZrNi 等金属化合物浓度较高, 沿焊缝中心方向逐渐降低, 两侧富 Cr 层和 Cr-Mo 会阻碍 Zr 原子向母材的扩散, 由于热应力集中和脆性 Zr-Ni 相的生成, 断裂易于发生于焊缝中心。Liu 等人^[77] 添加 Zr/Ni 复合中间层扩散连接 TiAl 合金和 Ti_3AlC_2 陶瓷, 焊接温度为 800-1050 °C, 保温时间为 60 min, 焊接压力为 30 MPa, 界面处生成 Al_3NiTi_2 、 AlNi_2Ti 、 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 、 Ni_7Zr_2 、 Ni_5Zr 、 $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ 和 $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ 等 IMCs, 其中 Ni 与其他元素的反应程度受焊接温度的影响, 最优剪切强度可达 104 MPa。Zhang 等人^[78] 添加 Zr/Cu 复合中间层瞬时液相扩散连接纯 W 和 9Cr ODS 钢, 焊接温度为 900-1050 °C, 保温时间为 5-60 min, 焊接压力为 10 MPa, 界面处生成 $\text{W}(\text{Zr},\text{Cu})$ 固溶体和纳米 Cu 晶粒, 最优拉伸强度可达 430 MPa, 断裂趋向于向母材延展, 可通过采用合适的热处理工艺提高强度。吴铭方等人^[79] 添加 Zr/Cu/Zr 复合中间层瞬时液相扩散连接 Ti(C,N) 和 Al_2O_3 陶瓷, 焊接温度为 950 °C, 保温时间为 5-60 min, 焊接压力 3 MPa, 最优弯曲强度为 315 MPa, 辅助脉冲电流可以环节接头残余应力, 避免裂纹在陶瓷母材的扩展。此外, Tallman 等人^[80] 添加 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2(\text{TSC})/\text{Zr-4}/\text{Ti}_2\text{AlC}(\text{TAC})$ 复合中间层扩散连接 Al_2O_3 陶瓷。

综上所述, 锆合金可作为中间层扩散连接钛合金、镍基合金和钢等合金, 也可以与其他金属箔片或陶瓷片组合连接陶瓷。

锆合金与不锈钢的间接扩散连接添加的单层中间层有 Ta、Al、Ag、Cu、Ti 和 Ni 等金属箔片, 添加不同的中间层会生成不同的相, 接头强度略有提高, 但是无法抑制脆性 IMCs 的生成。例如, Ahmad 等人^[60] 添加纯 Ta 箔片作为中间层扩散连接 Zr-4 合金和 304L 不锈钢, 焊接温度为 1150 °C, 保温时间为 180 min, 界面处存在许多碳化物和孔洞, 不锈钢侧生成 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2+\text{TaCr}_2$ 共晶相和 $\text{Ta}(\text{Cr},\text{Fe})_2+\text{Ta}_2\text{Ni}_3$ 共晶相, 并存在富 Cr 层起到扩散屏障的作用, 锆合金侧生成 $\text{Ta}(\text{Cr},\text{Fe})_2+\text{Zr}$

(Fe,Cr)₂+Zr₃Ta₂相、Ta(Fe,Cr)₂+β-Zr相和TaCr₂+β-Zr相。Zhang等人^[61]添加500 μm厚的纯Al箔片作为中间层扩散连接纯锆合金和Q345钢,选取的焊接温度为530-620 °C,保温时间为180 min,焊接压力为3 MPa,扩散层由Al₃Fe₂, Al₃Fe, Al₃Zr₂, Al₃Zr等相组成,其中Al₃Fe₂硬度明显高于Al₃Zr,断裂倾向于发生在Al₃Fe₂层,接头最优剪切强度仅为30 MPa。刘宝栓等人^[62]添加纯Ag箔片作为中间层扩散Zr-4合金和304L不锈钢,焊接温度为850 °C,保温时间为15-60 min,焊接压力为12 MPa,接头扩散层主要由AgZr和AgZr₂等IMCs组成,这些脆性相导致界面处应力集中,极易在冷却过程中产生孔洞与微裂纹,导致接头最优剪切强度仅有38 MPa。Aboudi等人^[63]添加50 μm厚的纯Cu箔作为中间层扩散连接Zr-4合金和304L不锈钢,选取的焊接温度为900-1050 °C,保温时间为45 min,焊接压力为0-29 MPa的动态压力,Cu箔首先与Zr-4发生反应,当Zr元素扩散至不锈钢侧,生成富Cr铁素体层和Fe₂Zr Laves相。因此,添加纯铜中间层无法阻止生成脆性相,但可以明显降低反应层的硬度,限制裂纹密度。Meng等人^[64]探究了铜基非晶中间层厚度对接头的影响,随着铜箔厚度的增加,界面结合强度明显提高,可以在700 °C的条件下实现良好的焊接,其接头最大剪切强度为88 MPa,最大弯曲强度为1079 MPa。Akhter等人^[65]添加纯Ti箔作为中间层扩散连接Zr-4合金和316L不锈钢,选取的焊接温度为1000-1050 °C,保温时间为240 min,焊接压力固定,Ti中间层的存在阻碍了316L不锈钢中的Fe, Cr, Mo和Ni等杂质元素向锆合金的扩散,减少了Zr(Cr,Fe)₂, Zr₂Fe,和Zr₂Ni等IMCs的生成,在焊接温度为1050 °C时,扩散层由β-Zr(Ti)+α-Zr、枝晶结构和富Cr层三层组成,其中,枝晶结构抑制了扩散层中热裂纹的产生和扩展。Atabaki等人^[66]选用添加100 μm厚的Ti基中间层瞬时液相扩散连接Zr-2.5Nb合金或Zr-4合金和321不锈钢,在焊接温度为850 °C时,剪切强度可达99 MPa。Chen等人^[67]添加5 μm厚的纯Ni箔片作为中间层瞬时液相扩散连接Zr-Sn-Nb合金和304不锈钢,焊接温度为1000 °C,保温时间为30 min,扩散层主要由δ-FeCr, Zr(Cr,Fe)₂, Zr₂(Ni,Fe)等相组成,添加Ni中间层后,界面扩散厚度由55 μm增加至135 μm,残余应力降低,裂纹减少。Kumar等人^[68]添加200 μm厚的Ni合金作为中间层扩散连接Zr702合金和超级双相不锈钢,焊接温度为800-950 °C,保温时间为75 min,焊接压力为4 MPa,接头不锈钢侧未生成IMCs,锆合金侧生成Ni₅Zr、Ni₁₀Zr₇、NiZr和NiZr₂等相,最高拉伸强度可达370 MPa,断裂倾向于沿Zr/Ni界面扩展。

除此之外,锆合金和其他材料的连接也可以通过添

加中间层后采用真空扩散焊的方法来实现,例如,Cu作中间层扩散连接Zr-4合金和Ti₃AlC₂,通过Cu-Zr共晶反应实现良好连接,剪切强度可达221 MPa^[69];316不锈钢作中间层扩散连接Zr-4合金和纯Cr,不同于直接扩散接头界面处生成的Zr₂Cr和α-Zr+Zr₂Cr两层扩散层,添加316不锈钢后,界面处生成了α-(Fe,Cr)、Zr(Fe,Cr)₂和Zr₂(Fe,Ni)等相,扩散层厚度明显增大^[52]。

锆合金与不锈钢的间接扩散连接添加的多层中间层有Ag/Ti、Nb/Ni、Ni/Ta和Ni/Ti等金属箔片组合,添加不同的中间层会生成不同的相,同时能一定程度上减少脆性IMCs的生成,明显改善接头性能。例如,Pan等人^{[70],[71]}添加Ag/Ti复合中间层扩散连接Zr-4合金和304L不锈钢,焊接温度为800-900 °C,保温时间为15-120 min,焊接压力为12 MPa,接头界面由Ag、α-Ag+TiAg、Ti、Ti(Zr)和Zr(Ti)共五层组成,其中脆性相TiAg伴随着焊接温度的增加逐渐减少,不会导致接头脆化,接头的剪切强度随着焊接温度的增加而增大,随着保温时间的增加先增大后降低,最高剪切强度可达166 MPa。Srikanth等人^[72]先在304L不锈钢表面电镀一层20 μm厚的Ni层,然后在镀Ni不锈钢和Zr-4合金添加40 μm厚的纯Ti箔片作中间层,界面处生成了NiZr₂、NiZr、Ni₃Ti、NiTi和NiTiZr等IMCs,在800-900 °C并保温30-90 min的条件下,获得了剪切强度为70-209 MPa的接头。Wang等人^[73]添加Ta/Ni复合中间层扩散连接Zr-4合金与304L不锈钢,焊接温度为850-1000 °C,保温时间为30 min,焊接压力为6 MPa,界面主要由(Fe, Ni, Cr)、Ni₃Ta和(Ta,Zr)固溶体层组成,剪切强度随着焊接温度的升高先增加后降低,在950 °C的焊接温度下,剪切强度可达194 MPa。此外,采用Nb/Ni复合中间层扩散连接Zr-2.5Nb合金与304L不锈钢^[74],焊接温度为850-1050 °C,保温时间为30 min,焊接压力为4 MPa,界面主要由(Ni,Cr,Fe)、Ni₃Nb、(Zr,Nb)固溶体层组成,剪切强度随着焊接温度的升高先增加后降低,在1000 °C的焊接温度下,最大剪切强度为84 MPa。

综上所述,锆合金与不锈钢异种材料间接扩散焊选择的Ta、Al、Ag、Cu、Ti和Ni等单层中间层,或是Ag/Ti、Nb/Ni、Ni/Ta和Ni/Ti等多层中间层,厚度为20-500 μm,总结来说,添加单层中间层接头界面处生成的脆性IMCs仍然较多,强度相较于直接焊有所提升,但是提升有限;添加多层中间层后,减少了界面处脆性IMCs的生成,降低了两种材料的线膨胀系数的差异,接头性能明显改善。

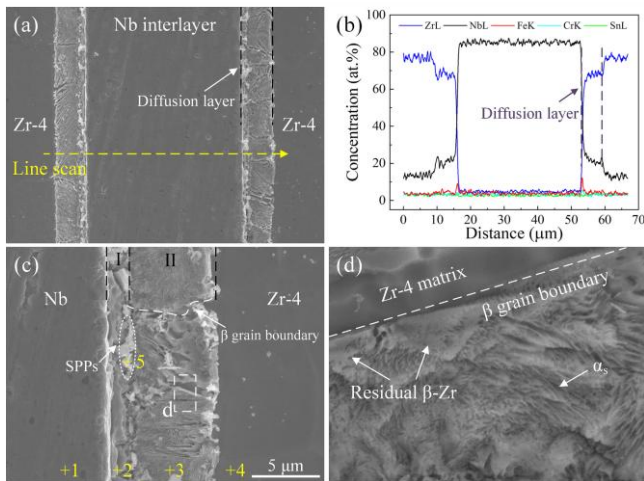


图 11 添加 Nb 片作为中间层的锆合金扩散连接界面^[56]

Fig.11 The microstructure of the Zr-4/Nb/Zr-4 joints bonded at 820 °C for 30 min under 7 MPa: (a) interfacial microstructure, (b) elemental line scan across the joints, and (c,d) diffusion layer^[56]

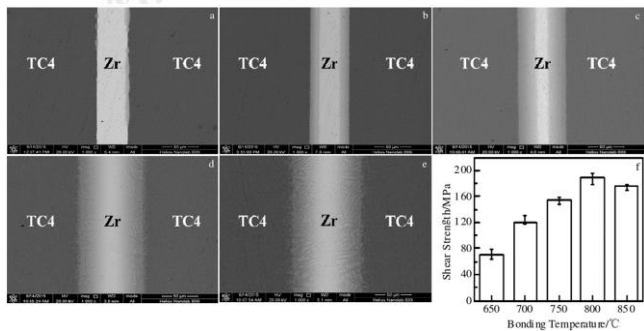


图 12 不同焊接温度下的 TC4/Zr/TC4 扩散连接接头^[75]

Fig.12 The microstructure evolution of the TC4/TC4 joints with the pure Zr interlayer at different bonding temperatures: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C, and (e) 850 °C^[75]

2.3.3 低温扩散连接

上述锆合金扩散焊的研究工作表明，直接焊接或是添加中间层对锆合金进行焊接时，实现接头高强度连接仍需要较高的焊接温度（高于相变温度 862 °C），导致母材晶粒粗大，而造成母材性能受损，焊后变形过大，难以实现核反应堆锆合金包壳焊缝的工程应用。如何降低锆合金的焊接温度，实现低温高强连接仍是学者们研究的热点问题。目前降低锆合金扩散连接温度的方法有 SMAT 和 THP 两种连接优化方法，如在焊前表面机械研磨处理待焊材料表面，改变塑性变形程度，或热氢处理技术调控组织结构，改善加工性能，推进和扩宽锆合金低温高强扩散焊接头的应用。

表面纳米化技术最早是由卢柯等人^[81]提出，即通过表面涂层、自身纳米化或两者结合等方式在金属表面制备一层纳米层，从而极大强化表面性能。其中，表面机械研磨处理（SMAT）是一种常用的表面纳米化技术，如图 13(a)所示，其具体过程为利用弹丸不断随机高速撞

击样品表面产生不同方向的塑性变形，从而使表面附近晶粒细化到纳米尺度，实现表面纳米化^[82]。学者们发现锆合金表面纳米层主要是 FeCr IMC，平均晶粒尺寸 25 nm，其硬度、疲劳极限、屈服强度和抗拉强度提高，加工硬化能力和延伸率下降^{[83]、[84]}，粗糙度、热稳定性提升，低温退火后耐腐蚀性增强^[85]，高温氧化层厚度减小^[86]。

因此，有学者将 SMAT 技术应用于钛合金和锆合金的扩散焊中，发现待焊表面纳米层增强了晶粒/相边界的扩散，增强了塑性流动，有利于界面处的孔洞收缩，在相同的焊接参数下连接质量更好^{[87]、[88]}。此外，添加 Nb 箔中间层后，焊前对钛合金母材待焊表面进行 SMAT 处理，Nb 在纳米晶 Ti 中的互扩散系数显著提高，从而导致界面处孔隙率降低，扩散层增厚，剪切强度增大^[89]。兰博等人^[90]探究 SMAT 处理时间对 Zr-4 合金扩散焊接头组织和性能的影响，发现随着处理时间的增加，界面焊合率逐渐提高，在 720 °C/60 min/5 MPa 的焊接参数下，剪切强度最高可达 165 MPa，相较于未处理接头提高了 489.3%，断口表面分布有大量韧窝，塑性断裂特征更加明显。Li 等人^[91]对 SMAT 处理后的纯 Ti 和 Zr-4 合金进行扩散焊，如图 14 所示，发现焊前表面纳米化的接头可以在更低的焊接温度下（低于未处理接头焊接温度 100 °C）实现更高的剪切强度。

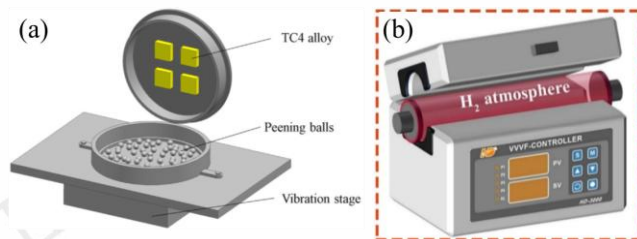


图 13 SMAT 和 THP 装置示意图^{[88]、[106]}

Fig.13 Schematic diagrams of SMAT and THP^{[88]、[106]}

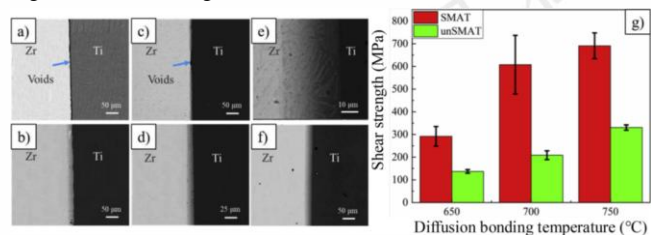


图 14 不同焊接温度下 SMAT 处理后的 TA2/Zr-4 扩散连接接头^[91]

Fig.14 The microstructure evolution of the TA2/Zr-4 joints with and without surface nanocrystallisation at different bonding temperatures: (a, b) 650 °C, (c, d) 700 °C, and (e, f) 750 °C^[91]

热氢处理技术（THP）是另外一种可以降低锆合金扩散焊连接温度的技术。由于氢脆现象的“延迟破坏”特性^[92]，金属材料中的氢往往被认为是有害杂质，学者们更倾向于去除氢来提高其使用性能。但是，Schleicher 等人^{[93]、[94]}在 1959 年提出氢对钛铝合金热加工性的有益

作用，他探究了氢对钛铝合金的热加工性的影响，发现适量的氢元素促进较软的稳定相 β -Ti 的形成从而增强塑性，但是 β -Ti 相中的氢浓度过度增加又会降低塑性，钛铝合金的塑性受到两者的综合作用。Kerr^[95]在 1985 年提出“氢作为临时合金元素”的概念，他探究了氢对 Ti-6Al-4V 钛合金的微观组织和拉伸性能的影响，钛合金依次经过充氢、热处理和脱氢处理，发现当最终产物微观组织呈细小等轴晶粒时，可以获得良好的拉伸强度和塑性，当氢化物呈针状时，强度和延展性较低。

此后，国内外学者对氢的积极作用进行更加深入的研究。有学者将 THP 技术总结为利用氢致塑性、氢致相变和氢的可逆合金化作用实现微观组织调控和改善机械性能的过程^[96]，并详细研究了氢在钛合金中的积极作用，例如，产生具有增强机械性能的显微组织，提高材料抗拉强度和延展性，增强塑性成形，改善冷热加工性，使钛合金能够在较低的应力或在较低的温度下加工^{[97][99]}。于是，有学者利用临时氢合金元素将 THP 技术应用于钛合金的轧制、锻造、超塑性成形和扩散连接等热成形工艺，并思考应用于其他的可溶氢体系如铌合金和锆合金的可能性^{[100],[101]}。例如，Wang Zichen 等人^[102]采用电解置氢后的 Nb 箔作为中间层扩散连接 TiAl 合金和 Ti₂AlNb 合金，接头的扩散层厚度和剪切强度都要优于未处理接头，在焊接温度较低时氢促增强作用更为显著；Wang Dong 等人^[103]采用电解置氢后的 Zr 箔作为中间层扩散连接 TC4 合金，可以将焊接温度降低至 650 °C。

学者们研究氢对锆合金微观组织和力学性能的影响，并通过大量实验验证 THP 技术在锆合金扩散焊应用的可行性。崔怡然等人^[104]发现氢化物的存在对核用锆合金会表现出拉伸性能、蠕变速率和疲劳性能等力学性能的下降，但是少量固溶氢可以通过激活位错运动机制来提高性能，这就为 THP 与扩散连接应用在锆合金提供了可能。张寅等人^[105]系统研究锆合金的电解吸氢规律，氢含量对锆合金拉伸变形行为、环向变形行为和疲劳裂纹萌生与扩展行为的影响规律，其中，锆合金氢化物的种类如表 2 所示，发现随着电解置氢时间的延长，锆合金吸氢量增加，表面形成 δ -ZrH_{1.66} 氢化物层，拉伸强度增加，断面收缩率下降，滑移线数量减少，裂纹数量增多，逐渐从韧性断裂转变为脆性断裂。兰博等人^[90]发现锆合金电解置氢后表面粗糙度和显微硬度略有增加，随着连接温度的增加(670-820 °C)，随着保温时间的延长(10-60 min) 扩散焊接接头元素扩散距离变远，界面处孔洞和缝隙减少，剪切强度明显提升，在 770 °C/60 min/5 MPa 的焊接参数下，最优剪切强度可达 460 MPa。Zheng 等人^[42]将气相置氢后的纯锆直接扩散连接，发现其焊接接头连接温度可降低 150 °C，即置氢后 750 °C 接头的剪切

强度可达 388MPa，与未置氢 900 °C 接头的剪切强度相近。他们认为氢通过增多晶界扩散、促进位错运动和提高自扩散系数来增强接头性能。Wang 等人^[106]对比置氢前后 Zr-4 合金的直接扩散接头，如图 15 所示，利用分子动力学计算了置氢前后锆原子的扩散系数，发现加氢后，锆原子的扩散系数由 1.751×10^{-15} 增加至 2.07×10^{-11} m²/s，利用原位透射观察置氢锆合金高温条件下的相变与反应，发现 δ -ZrH_{1.66} 相分解产生 β -Zr 相，一方面降低了锆合金的流动应力，使其塑性增强，另一方面界面晶界变形引起动态再结晶使结合界面消失。

表 2 锆氢体系化合物相^[105]

Table 2 Different phases of hydrogenated zirconium^[105]

Phase	Chemical formula	Hydrogen content (at%)	Crystal structure	Space group
α	Zr	0~5.93	HCP	P63/mmc
β	Zr	0~54.55	BCC	Im-3m
δ	ZrH _{1.5-1.7}	65.71	FCC	Fm-3m
ϵ	ZrH _{2.0}	62.96~	FCT	I4/mmm
γ	ZrH _{1.0}	50	FCT	P42/n
ζ	ZrH _{0.5}	33.3	Trigonal	P3m1

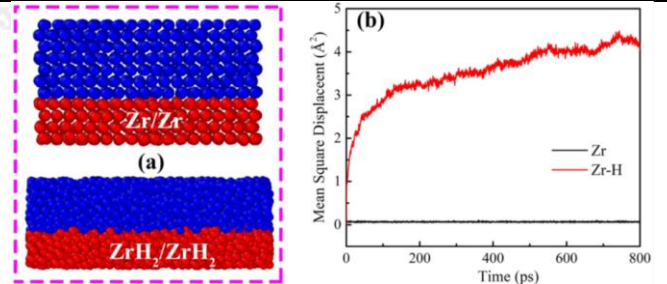


图 15 利用分子动力学研究热氢处理技术对 Zr-4 合金扩散焊接头的影响: (a) Zr/Zr 和 ZrH₂/ZrH₂ 界面的局部放大结构, (b) 锆原子沿界面垂直方向的均方位移^[106]

Fig.14 The effect of THP on Zr-4 joints via MD simulations: (a) Partial enlarged structures of the Zr/Zr and ZrH₂/ZrH₂ interfaces. (b) Mean Square Displacement (MSD) of vertical direction of the Zr atoms in the Zr/Zr and ZrH₂/ZrH₂ interfaces^[106]

3 结果与展望

锆及锆合金因其良好的耐腐蚀性能、中子吸收截面和机械性能等优势被广泛用作核反应堆材料，其中，锆合金焊接质量至关重要。锆合金熔焊接头存在焊缝脆化、冷裂纹、气孔和变形大等缺陷，钎焊接头引入其他多种元素，容易生成降低接头力学性能和腐蚀性能的 IMCs，而采用真空扩散焊方法可以减少上述问题的出现。但是，仍有一些问题亟待解决：(1) 直接焊焊接温度高导致变形超差；(2) 添加中间层后，接头界面连接改善，但是接头强度低。针对上述问题，学者们通常在焊前采用 SMAT 和 THP 方法来调控组织结构，改善热加工性能，实现低温高强扩散连接。

在未来的研究中，仍有必要对 SMAT 和 THP 的工

艺和机理进行深入研究。首先,探究两种焊前优化方法对钎合金组织和性能的影响;其次,进行系统直接和间接扩散焊实验,建立焊前处理数据库和对应的扩散焊数据库;最后,充分利用两种优化方法,并根据数据库对焊接接头组织和性能进行预测分析,探索最优参数,结合力学性能、腐蚀性能和服役性能研究,以获得可靠的钎合金扩散焊接头,为我国核工业的发展提供参考。

参考文献 References

- [1] Ding Shangyu(丁上于), Zhang Chaoxing(张超星), Li Hong(李宏) *et al.* *World Sci-Tech Research&Development(世界科技研究与发展)*[J], 2024, 46(01): 8-20.
- [2] Wang Bo, Xu Shunhao, Wang Bin *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2023, 415: 112679.
- [3] Lee YoungHo, Byun Thaksang. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 857-865,
- [4] Mikhail Slobodyan. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2021, 382: 111364.
- [5] Lin Jian(林健), Feng Gang(冯刚), Lei Yongping(雷永平) *et al.* *Journal of Beijing University of Technology (北京工业大学学报)*[J], 2022, 48(10): 1078-1087.
- [6] Yang Jiannan, Zhang Linjie, Ning Jie *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 73: 58-73.
- [7] Mikhail Slobodyan. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2021, 53(4): 1049-1078.
- [8] Mikhail S. Slobodyan. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2021, 133: 103630.
- [9] Zhang Ziyu, Li Jie, Liu Kun *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 395-416.
- [10] Zhang Xudong(张旭东), Chen Wuzhu(陈武柱), Chen Jiarui(陈加瑞). *Applied Laser (应用激光)*[J], 1999, (05): 279-281+284.
- [11] Zhao Yiping(赵异萍), Li Jie(李捷), Ren Jialie(任家烈) *et al.* *Journal of Taiyuan Heavy Machinery Institute(太原重型机械学院学报)*[J], 1996, (04): 83-87.
- [12] Cai Chuang, Tao Wang, Li Liqun *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 77: 621-628.
- [13] Cai Chuang, Li Liqun, Tao Wang *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25: 3783-3792.
- [14] Wang Zeming(王泽明), Wang Jun(王军), Tang Bin(唐彬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(11): 2782-2786.
- [15] Maxim A. Elkin, Alexey S. Kiselev, Mikhail S. Slobodyan. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2019, 51(3): 776-783.
- [16] Mikhail S. Slobodyan, Viktor N. Kudiiarov, Andrey M. Lider. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 45: 472-490.
- [17] Han Quhon, Kim Dongwook, Kim Dongchoul *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(5): 1116-1122.
- [18] Yang Jiannan, Zhang Linjie, Ning Jie *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 73: 58-73.
- [19] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Miao Zhi(苗志) *et al.* *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2003, (03): 236-240.
- [20] Yao Meiyi(姚美意), Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2004, (02): 147-151.
- [21] Tian Feng(田锋), Li Zhongkui(李中奎), Zhang Jianjun(张建军) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2006, (S1): 137-139.
- [22] Zhang Binggang, Li Xiaopeng, Wang Ting *et al.* *Vacuum*[J], 2015, 121: 159-165.
- [23] Wang Zhengpin(王正品), Liu Yao(刘瑶), Xue Fei(薛飞) *et al.* *Journal of Xi'an Technological University(西安工业大学学报)*[J], 2012, 32(10): 830-834.
- [24] Parga CJ, Van Rooyen IJ, Coryell BD *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 241: 73-85.
- [25] Li Yuru(李玉儒), Pei Darong(裴大荣). *Welding&Joining(焊接)*[J], 1992, (12): 7-11.
- [26] Tian Yongwu(田永武), Zheng Shenqing(郑申清), Li Bobo(李渤渤) *et al.* *Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2023, 52(21): 99-101+117.
- [27] Hai Minna(海敏娜), Wang Kuaishe(王快社), Wang Wen(王文) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2015, 39(09): 787-792.
- [28] Ling Kun(凌堃), Wang Zhengdong(王正东). *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2013, 34(03): 37-41.
- [29] Wu Yang(吴洋), Su Baolong(苏宝龙), Yuan Ruihao(袁睿豪) *et al.* *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2024, 45(06): 543-550.
- [30] Liu Yuxiang(刘玉祥), Wang Xin(王昕), Xiong Rongguo(熊荣国). *Chemical Engineering Design(化工设计)*[J], 2024, 34(02): 37-41+50+2.
- [31] Lathabai S, Jarvis BL, Barton KJ. *Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2008, 13(6): 573-581.
- [32] Lee MK, Lee JG, Kim KH *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 426(1-3): 9-15.
- [33] Lee Gujung, Lee Gyoungja, Park Jinju *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 488: 204-209.
- [34] Lee Gujung, Lim CH, Kim KH *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 441(1-3): 431-438.

- [35] Lee Gujung, Lee MK. *Materials and Design*[J], 2014, 65: 265-271.
- [36] Lin Chuanzong, Kao Chuansheng, Tsay Leu-Wen *et al. Vacuum*[J], 2020, 178: 109461.
- [37] Bai Yujie, Wang Yao, Liu Yi *et al. International Journal of Modern Physics B*[J], 2024, 2540034.
- [38] Yu Weixin(于卫新), Li Miaoquan(李淼泉), Hu Yiqu(胡一曲). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2009, 23(11): 8-14.
- [39] Shi Huigang(石慧岗). *Dissertation for Doctor(博士论文)*[D]. Shanghai Jiaotong University, 2019.
- [40] Wang Yao, Li Yuanxing, Chen Hui *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 957: 170433.
- [41] Wang Zeming, Yang Xu, Wang Jing *et al. Crystals*[J], 2021, 11(11): 1437.
- [42] Zheng Jialin, Li Longteng, Wu Huiping *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2023, 36(10): 1603-1618.
- [43] Bi Yuanbo, Zhang Xueliang, Lu Li *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 5888-5901.
- [44] Lucuta P.Gr., Pătru I., Vasiliu F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 99(2-3): 154-164.
- [45] Taouinet M, Lebaili S, Souami N. *Physics Procedia*[J], 2009, 2(3): 1231-1239.
- [46] Taouinet M, Kamel NE, Lebaili S. *Materials and manufacturing processes*[J], 2013, 28(12): 1327-1334.
- [47] Lebaili A, Taouinet M. Lebaili S. *Solid State Phenomena*[J], 2019, 297: 17-30.
- [48] Bhanumurthy K, Laik A, Kale GB. *Defect and Diffusion Forum*[C], 2008, 279: 53-62.
- [49] He Weijun, Ma Jiateng, Zhang Yanxin *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2018, 713: 214-222.
- [50] Ma Jiateng, He Weijun, Liu Qing. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2018, 737: 1-8.
- [51] Zhang Yuting, Wang Xin, Liu Pengchuang *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(9): 2675-2681.
- [52] Li Bo, Yang Huilong, Holmes Reuben *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 584: 154595.
- [53] Gawde PS, Kishore R, Pappachan AL *et al. Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2010, 63: 853-857.
- [54] Sun Zhan, Ma Yingkai, He Yongjie *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 947: 169387.
- [55] Bai Yujie, Li Yuanxing, Wang Yao *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2024, 324: 118279.
- [56] Yang Xu, Guo Chengxiang, Wang Ruiping *et al. Materials Characterization*[J], 2024, 208: 113596.
- [57] Zeng Sheng, You Guoqiang, Yao Fanjin *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2021, 804: 140782.
- [58] Zeng Sheng, You Guoqiang, Yao Fanjin *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 18: 2699-2710.
- [59] Chen Hongsheng, Long Chongsheng, Wei Tianguo *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 453(1-3): 275-279.
- [60] Ahmad M, Akhter J I, Zaman Q *et al. Journal of nuclear materials*[J], 2003, 317(2-3): 212-216.
- [61] Zhang Yang, Long Bangzuan, Meng Kai *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2020, 275: 116352.
- [62] Liu Baoshuan(刘宝栓). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Southwest Jiaotong University, 2019.
- [63] Aboudi D, Lebaili S, Taouinet M *et al. Materials & Design*[J], 2017, 116: 386-394.
- [64] Meng Kai, Zhang Yang, Zhang Zhongwu. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2018, 262: 471-478.
- [65] Akhter JI, Ahmad M, Iqbal M *et al. Journal of alloys and compounds*[J], 2005, 399(1-2): 96-100.
- [66] Atabaki M Mazar. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 406(3): 330-344.
- [67] Chen Hongsheng, Long Chongsheng, Wei Tianguo *et al. Materials & Design*[J], 2014, 60: 358-362.
- [68] Kumar A, Dhar A, Thirunavukarasu G *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2024: 129312.
- [69] Yang Bo, Li Chun, Wang Xiaoyang *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2023, 871: 144914.
- [70] Jiang Yinglong, Guo Yangyang, Liu Baoshuan *et al. Materials Transactions*[J], 2020, 61(12): 2307-2311.
- [71] Pan Houhong, Liu Baoshuan, Guo Yangyang *et al. Materials Letters*[J], 2019, 240: 185-188.
- [72] Srikanth V, Laik A, Dey G K. *Materials & Design*[J], 2017, 126: 141-154.
- [73] Wang Zhen, Guo Yangyang, Ren Lingbao *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2021, 23(12): 2100555.
- [74] Wang Hong, Wang Zhen, Chen Gang *et al. Materials Letters*[J], 2022, 324: 132652.
- [75] Wang Dong(王东), Cao Jian(曹健), Dao Xiangyu(代翔宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(02): 677-681.
- [76] Ahmad M, Akhter JI, Shahzad M *et al. Journal of alloys and compounds*[J], 2008, 457(1-2): 131-134.
- [77] Liu Jiakun, Cao Jian, Lin Xingtao *et al. Vacuum*[J], 2014, 102: 16-25.
- [78] Zhang Jingwen, Yu Liming, Liu Yongchang *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2022, 299: 117341.
- [79] Wu Mingfang(吴铭方), Kuang Hongjin(匡泓锦), Wang Fengjiang(王凤江) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学*

- 报)[J], 2014, 50(05): 619-625.
- [80] Tallman DJ, Yang Jian, Pan Limei *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 460: 122-129.
- [81] Lu Ke, Lu Jian. *Journal of Materials Sciences and Technology*[J], 1999, 15(03): 193.
- [82] Olugbade TO, Lu Jian. *Nano Materials Science*[J], 2020, 2(1): 3-31.
- [83] Sun Caiyun(孙彩云), Wu Xiaolei(武晓雷), Hong Youshi(洪友士). *Transactions of Materials and Heat Treatment (材料热处理学报)* [J], 2005, (03): 73-75+108.
- [84] Zhang Conghui, Song Guodong, Wang Yaomian *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2020, 794: 139831.
- [85] Zhang Conghui(张聪惠), He Xiaomei(何晓梅), Lan Xinzhe(兰新哲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(12): 2232-2236.
- [86] Panicaud B, Reirant D, Grosseau-Poussard JL *et al.* *Corrosion science*[J], 2012, 60: 224-230.
- [87] Li Lian, Sun Lixing, Li Miaoquan. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 17: 1274-1288.
- [88] Zhao Wenqi, Li Chun, Lin Tong *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 7599-7613.
- [89] Lin Tong, Li Chun, Gao Dejun *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 192: 228-239.
- [90] Lan Bo(兰博). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Harbin Institute of Technology, 2021.
- [91] Li Chun, Si Xiaoqing, Bian Shiwei *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2020, 785: 139413.
- [92] Li Xingguo(李星国). *Shanghai Metals(上海金属)*[J], 2023, 45(05): 1-16.
- [93] Zwicker U, Walter S H. *U.S. Patent No. 2,892,742*[P]. 1959-6-30.
- [94] Schleicher H W, Jung-König W. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1959, 1(5): 348-355.
- [95] Kerr W R. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16: 1077-1087.
- [96] Hou Hongliang(侯红亮), Li Zhiqiang(李志强), Wang Yajun(王亚军) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2003, (03): 533-549.
- [97] Senkov O N, Jonas J J, Froes F H. *Jom*[J], 1996, 48: 42-47.
- [98] Senkov O N, Froes F H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24(6): 565-576.
- [99] Eliezer D, Eliaz N, Senkov O N *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2000, 280(1): 220-224.
- [100] Eliaz N, Eliezer D, Olson D L. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2000, 289(1-2): 41-53.
- [101] Froes F H, Senkov O N, Qazi J I. *International Materials Reviews*[J], 2004, 49(3-4): 227-245.
- [102] Wang Zichen, Li Chun, Qi Junlei *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(13): 6929-6937.
- [103] Wang Dong, Cao Jian, Li Wangjin *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(9): 6350-6359.
- [104] Cui Yiran(崔怡然), Yang Zhongbo(杨忠波). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2022, 36(S2): 266-270.
- [105] Zhangyin(张寅). *Dissertation for Doctor(博士学位论文)*[D]. University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [106] Wang Yao, Li Yuanxing, Bai Yujie *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2024, 40: 109568.

A Review: Prospect on welding techniques of Zr Alloys

Bai Yujie, Li Yuanxing*, Zhu Zongtao, Chen Hui

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: In recent years, clean nuclear energy has developed rapidly. Zr alloys are commonly used as fuel element cladding materials in water-cooled nuclear reactions due to their good corrosion resistance and low neutron absorption cross-section. The nuclear fuel is usually sealed in a Zr alloy envelope by welding, so its weld quality is particularly critical. The high heat input of traditional fusion welding leads to large deformation, and the porosity and intermetallic compounds (IMCs) in the brazing process tend to damage the joint performance, and low-temperature diffusion bonding of Zr alloys can avoid the above problems. Therefore, this paper analyzed the weldability of Zr and its alloys, reviewed the research status of their welding technologies consisting of fusion welding, brazing, and diffusion bonding, briefly introduced two kinds of pre-welding optimization methods, namely surface mechanical attrition treatment (SMAT) and thermo-hydrogen processing (THP) and finally summarized and prospected their applications in low-temperature diffusion bonding of Zr alloys.

Keywords: Zr alloys; welding; joint performance; surface mechanical attrition treatment (SMAT); thermo-hydrogen processing (THP)

Corresponding author: Li Yuanxing, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 0086-28-87600722, E-mail: liyuanxing@swjtu.edu.cn

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程