

Nb 含量对 Zr-xNb 合金显微组织及再结晶过程的影响

田 航^{1,2}, 周 军², 公维佳¹, 王西涛¹, 张海龙¹

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 西部新锆核材料科技有限公司, 陕西 西安 710299)

摘 要: 通过透射电子显微镜、光学显微镜、显微硬度计等手段研究了 Nb 含量对 Zr-xNb ($x=0, 0.3, 0.7, 1.0$) 合金显微组织及再结晶过程的影响。结果显示, 随着 Nb 含量的增加, Zr-xNb 合金中第二相的数量迅速增多, 平均尺寸逐渐减小, 其再结晶过程逐渐减慢; 尤其在 Zr-1Nb 合金中, 第二相对再结晶过程的阻碍作用明显加强。Zr-0.3Nb 合金中的第二相主要为 Zr(Nb, Fe, Cr)₂, Zr-1Nb 中第二相主要为 β -Nb。

关键词: 锆合金; 再结晶; 显微组织; 第二相

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3994-06

锆合金由于极小的热中子吸收截面、适中的力学性能、良好的加工性能以及优异的抗腐蚀性能, 长期以来一直被用作核反应堆的包壳材料及其他堆芯结构材料, 如压力管、端塞、定位隔架等。随着核电反应堆向着高能耗的方向发展, 各国相继开发了第 3 代锆合金, 如美国的 ZIRLO[®] 合金 (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe, 质量分数, 下同)^[1], 法国的 M5[®] 合金 (Zr-1.0Nb-0.12O)^[2], 俄罗斯的 E635 合金 (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.4Fe)^[3] 以及韩国的 HANA6 合金 (Zr-1.1Nb-0.05Cu)^[4] 等。

与 Zr-4 相比, 新一代锆合金的共同特点是 Nb 作为主要合金元素的引入。韩国学者在开发 HANA 合金时对 Nb 元素对锆合金腐蚀性能的影响进行了大量的研究^[5-7]。结果显示, 含 Nb 锆合金的腐蚀性能与 Nb 含量以及加工工艺都具有密切关系。当 Nb 恰好完全固溶在 α -Zr 中时合金拥有最佳的腐蚀性能; 当 Nb 含量超过其在 α -Zr 中的固溶度时, 退火温度则成为影响其性能的一个重要参数。如果严格控制退火温度于共析温度之下, 这时多余的 Nb 以 β -Nb 形式析出, 随着 Nb 含量的升高, 其腐蚀增重会在小幅升高后下降, 当 Nb 含量为 1% 时, 也能获得良好的腐蚀性能。然而, 如果退火温度高于共析温度, 析出的第二相则为 β -Zr, 则随着 Nb 含量的升高, 腐蚀增重曲线会直线上升, 无法获得理想的耐腐蚀性能。

究其原因, 含 Nb 锆合金的腐蚀性能取决于其微观结构, 主要是第二相的结构特点。Nb 含量的多少决定

了其第二相的数量, 而加工工艺的不同则决定了第二相的种类以及尺寸大小等^[7]。成品退火中发生的再结晶过程是形成锆合金最终微观结构的最重要因素之一。合金的再结晶过程受热处理时间、温度、加工变形量、第二相等因素共同影响^[8]。其中热处理时间、温度、加工变形量对 Zr-1Nb 合金再结晶过程的影响已在前期工作中做了比较全面系统的研究^[9]。本研究将补足第二相对其再结晶过程的影响, 从而使整个研究更为完整。

通过系统研究 Zr-xNb 合金再结晶后的显微组织及其第二相对再结晶过程的影响, 可以合理地确定相应的加工工艺, 调控锆合金的微观结构从而提高其耐腐蚀性能。因此, 本工作制备了纯 Zr、Zr-0.3Nb、Zr-0.7Nb、Zr-1Nb 4 种合金来观察其典型微观组织结构, 并研究含 Nb 第二相对锆合金再结晶过程的影响。

1 实 验

本研究中使用的合金名义成分为纯锆、Zr-0.3Nb、Zr-0.7Nb 以及 Zr-1Nb, 原材料为核级海绵锆 (99.8%, 广东东方锆业科技股份有限公司) 和高纯铌 (99.6%, 株洲硬质合金集团有限公司)。用真空非自耗电弧熔炼炉熔炼约 50 g 合金纽扣锭, 为保证成分均匀, 合金锭共翻转 5 次。然后经过 1050 °C 固溶处理、淬火、650 °C 热轧、两道次冷轧等工序制得 1.5 mm 厚的片状样品。每道次热冷轧变形量约为 50%, 每两次轧制之间都要进行 580 °C/3 h 的中间退火, 以去除应力, 恢复其延

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2012AA03A507)

作者简介: 田 航, 男, 1987 年生, 硕士, 西部新锆核材料科技有限公司, 陕西 西安 710299, 电话: 029-86066007, E-mail: tianhangdap@foxmail.com

展性。最终冷轧得到的板材在 580 °C 下进行不同时间的退火处理, 退火时间分别为 1、5、10、30、60、180、600 min, 退火后空冷。每次热处理前都要将样品封装于充满氩气的石英管中, 以防止氧化。最终成品板材化学成分见表 1, 其中微量的 Fe 和 Cr 是由海绵锆引入的。

Zr-xNb 合金显微组织结构采用 FEI Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM) 进行明场相观察, 第二相采用 TEM 自带能谱仪 (EDS)、选区电子衍射 (SAD)、会聚束电子衍射 (CBD) 功能进行成分测定以及晶体结构分析。使用 Nano Measurer 软件对 3 种合金 TEM 照片中的第二相进行统计测量。TEM 样品采用双喷电解抛光减薄法制备, 电解液为 90C₂H₅OH-10HClO₄ (体积分数, 下同)。通过对不同退火时间样品进行显微硬度测定以及金相观察来表征 Zr-xNb 合金再结晶过程。显微硬度样品制备首先用砂纸湿磨 RD-TD 面 (RD 为轧向, TD 为横向) 至 2000#, 然后用 10HF-45HNO₃-45H₂O 腐蚀液化学抛光。抛光后的样品用显微硬度计测量 RD-TD 面硬度, 采用的压痕载荷为 1 N, 测量稳

定时间为 15 s。每个样品取 10 个点, 取其平均值。制备金相样品首先用砂纸湿磨 RD-ND 面 (ND 为法向), 然后用 95C₂H₅OH-5HClO₄ 溶液电解抛光。抛光完成后, 用偏振光模式对待侧面进行金相观察。

2 结果与讨论

2.1 Zr-xNb 合金的显微组织分析

图 1 是 Zr-0.3Nb、Zr-0.7Nb、Zr-1Nb 经二次冷轧并在 580 °C 下退火 3 h 后的 TEM 照片及其第二相尺寸分布情况统计直方图。通过 TEM 明场相照片可以看出, 3 种锆合金中第二相均呈均匀弥散分布。在 7.12 μm×7.12 μm 的视野范围内, 对第二相粒子的数量以及平均尺寸进行统计, 结果如表 2 所示, 可见随着 Nb 含量的增加, 第二相的数量急剧增加, 而平均尺寸逐渐减小。从分布柱形图中可以看出, Zr-0.3Nb 第二相中粒径 60~80 nm 范围内粒子所占比例最多, 约为 30%; Zr-0.7Nb 第二相中粒径 40~60 nm 的第二相最多, 约为 50%; Zr-1Nb 与 Zr-0.7Nb 的第二相尺寸分布类似, 第二相中粒径 40~60 nm 的最多, 达 43%。而有明显差别的是, Zr-1Nb 第二相中, 较小的尺寸即 20~40 nm 范围内的第二相比比例显著增多, 与 Zr-0.7Nb 的 25% 相比达 33%。从第二相尺寸总体分布可以看出, 随着 Nb 含量的增多, 第二相由大尺寸区域逐渐向小尺寸区域集中。一般而言在 Zr-Nb 合金中, Zr-Nb-Fe-Cr 型第二相尺寸较大, 而 β-Nb 尺寸相对较小^[2], 因此小尺寸第

表 1 Zr-xNb 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of the Zr-xNb alloys (ω/%)

Alloy	Nb	Cr	Fe	O
Zr	-	0.0067	0.046	0.041
Zr-0.3Nb	0.26	0.0052	0.031	0.056
Zr-0.7Nb	0.64	0.0052	0.041	0.041
Zr-1Nb	0.96	0.0047	0.016	0.039

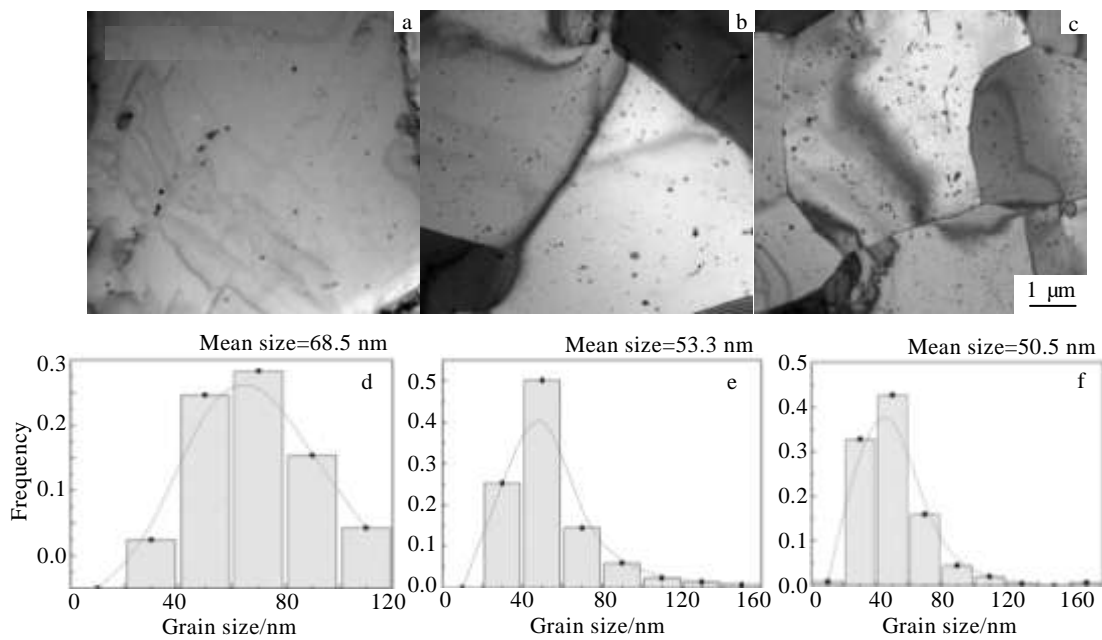


图 1 Zr-xNb 合金经二次冷轧及 580 °C/3 h 退火后的 TEM 照片及第二相尺寸分布统计

Fig.1 TEM micrographs (a~c) of Zr-xNb alloys after 50% cold-rolling and annealing at 580 °C for 3 h as well as the statistical data (d~f) of the precipitates distribution: (a, d) Zr-0.3Nb, (b, e) Zr-0.7Nb, and (c, f) Zr-1Nb

表 2 Zr-xNb 合金第二相粒子数量及平均尺寸统计表

Table 2 Statistical analyses on quantities and mean sizes of precipitates of the Zr-xNb alloys

Alloy	Quantity	Mean size/nm
Zr-0.3Nb	54	68.5
Zr-0.7Nb	300	53.3
Zr-1Nb	452	50.5

二相的增多说明了随着 Nb 含量的增加，小尺寸的 β -Nb 不断增多。这也解释了随着 Nb 含量增多第二相平均尺寸由 68.5 nm 减小到 50.5 nm 的现象。

Zr-0.3Nb 第二相较少，典型第二相粒子通过 EDS 分析为 Zr-Nb-Fe-Cr 型第二相，如图 2 所示。图 3 是 Zr-1Nb 合金经 580 °C 退火 3 h 后的典型第二相 TEM 照片，可以看出照片中第二相尺寸都很细小，形状为比较规则的球形，直径小于 70 nm。为了避免基体效应，查找 TEM 样品中心孔边缘区域的第二相（图 3b，图 3c，图 3d）并做 EDS 分析，如表 3 所示。结果表明大部分第二相（P1、P2、P4、P6、P7）为 Nb 含量 80% 左右的 β -Nb 相，汇聚束衍射确认了这一点（图 3d）。而 P3、P5 为包含 Fe 和 Cr 的 Zr-Nb-Fe-Cr 第二相粒子，经选区电子衍射（SAED）分析（图 3c）并比对文献[2]可知，此种含 Fe, Cr 的第二相为 Zr(Nb, Fe, Cr)₂ 相。这 2 种第二相均为锆合金中比较常见的第二

相，因此可以推断图 2 的 Zr-0.3Nb 中含 Fe, Cr 第二相也为 Zr(Nb, Fe, Cr)₂ 相。检测中并未发现 β -Zr 析出，这可能是热轧中形成的 β -Zr 经过累计 9 h 的共析温度下热处理，经过 β -Zr \rightarrow α -Zr + β -Nb 反应，全部转变为 β -Nb 相。 β 相以 β -Nb 而非 β -Zr 形式存在的第二相构成也是保证锆合金耐腐蚀性能的必要条件[17]。

第二相对界面迁移有约束力，因此会阻碍晶界迁移、晶粒长大[8]。当晶粒两侧由晶界曲率产生的压力差与由第二相钉扎效应产生的单位面积晶界移动阻力相等时晶粒停止长大。这时极限晶粒半径为[8]：

$$R^* = \frac{1}{\pi r N_A} \tag{1}$$

其中 r 为第二相半径， N_A 为单位面积界面第二相粒子

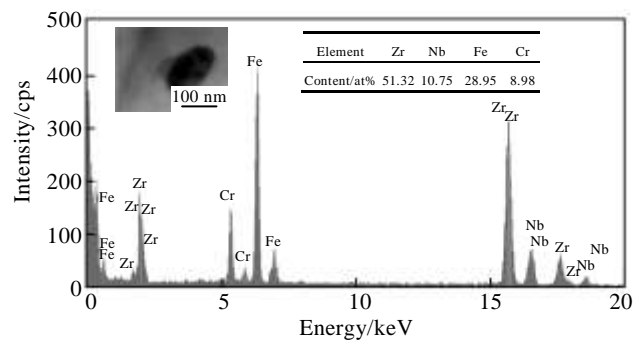


图 2 Zr-0.3Nb 中的第二相及其 EDS 分析结果

Fig.2 Precipitate in Zr-0.3Nb and the corresponding EDS result

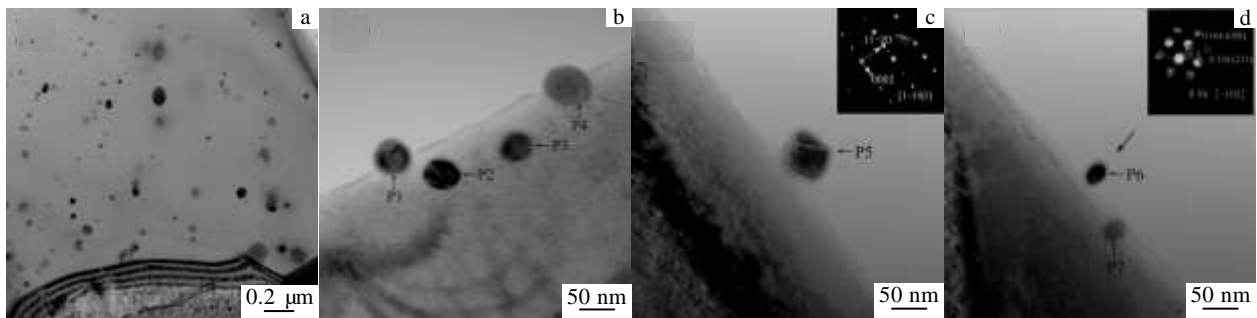


图 3 580 °C 退火 3 h 后 Zr-1Nb 第二相的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrographs SAED patterns of precipitates in Zr-1Nb after annealing at 580 °C for 3 h: (a) the precipitates in the area far away from edge of center hole, and (b~d) the precipitates in the edge area of the center holes

表 3 图 3 中 Zr-1Nb 样品中第二相的化学成分

Table 3 Chemical composition of the precipitates (P1~P7) in Zr-1Nb alloy in Fig.3 (at%)

Element	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Zr	13.60	13.90	39.02	9.97	38.90	21.86	33.79
Nb	86.40	86.10	28.81	90.03	38.80	78.14	66.21
Fe	-	-	14.01	-	13.07	-	-
Cr	-	-	18.16	-	9.21	-	-

数。第二相粒子的半径已经统计得出， N_A 可以通过上文统计结果计算得出。利用公式（1），可计算得出 Zr-0.3Nb, Zr-0.7Nb, Zr-1Nb 的再结晶晶粒极限尺寸分别为 17.45, 4.04 和 2.83 μ m。

2.2 第二相对再结晶过程的影响

由于冷变形金属及合金再结晶过程中常伴随着力学性能的急剧变化，如强度、硬度急剧降低，塑性提高。因此，硬度的变化经常被用来确定再结晶进行的

程度^[10-12]。考虑不同 Nb 含量的 Zr-Nb 合金硬度相差较大, 所以其硬度变化并不能直观对比其再结晶过程。因此用再结晶体积分数 f 代替硬度来表征再结晶过程, 再结晶体积分数为^[13]:

$$f = \frac{H_0 - H}{H_0 - H_{\text{rex}}} \quad (2)$$

其中 H_0 表示初始硬度值, 用 Zr-xNb 合金经过第二次冷轧后的硬度值表示, H_{rex} 为完全再结晶状态的硬度值, 用 580 °C 退火 10 h 后的硬度值表示, 而 H 表示不同退火时间的实测硬度值。以退火时间 t 为横轴, 再结晶体积分数 f 为纵轴作图 4 如下。可以看出纯锆具有最短的再结晶孕育时间以及最短的再结晶完成时间, 约为 10 min。而 Zr-0.3Nb 的再结晶过程稍快于 Zr-0.7Nb, 所需时间约为 20 min, Zr-0.7Nb 约为 30 min, Zr-1Nb 合金的再结晶过程最慢, 其再结晶完成

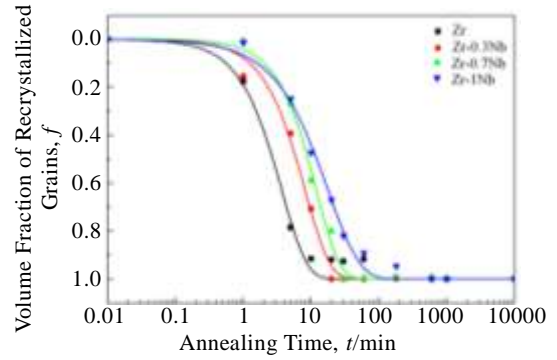


图 4 Zr-xNb 合金在 580 °C 下退火过程中再结晶体积分数随退火时间的变化曲线

Fig.4 Variation of volume fraction of recrystallized grains in the Zr-xNb specimens annealed at 580 °C for various time

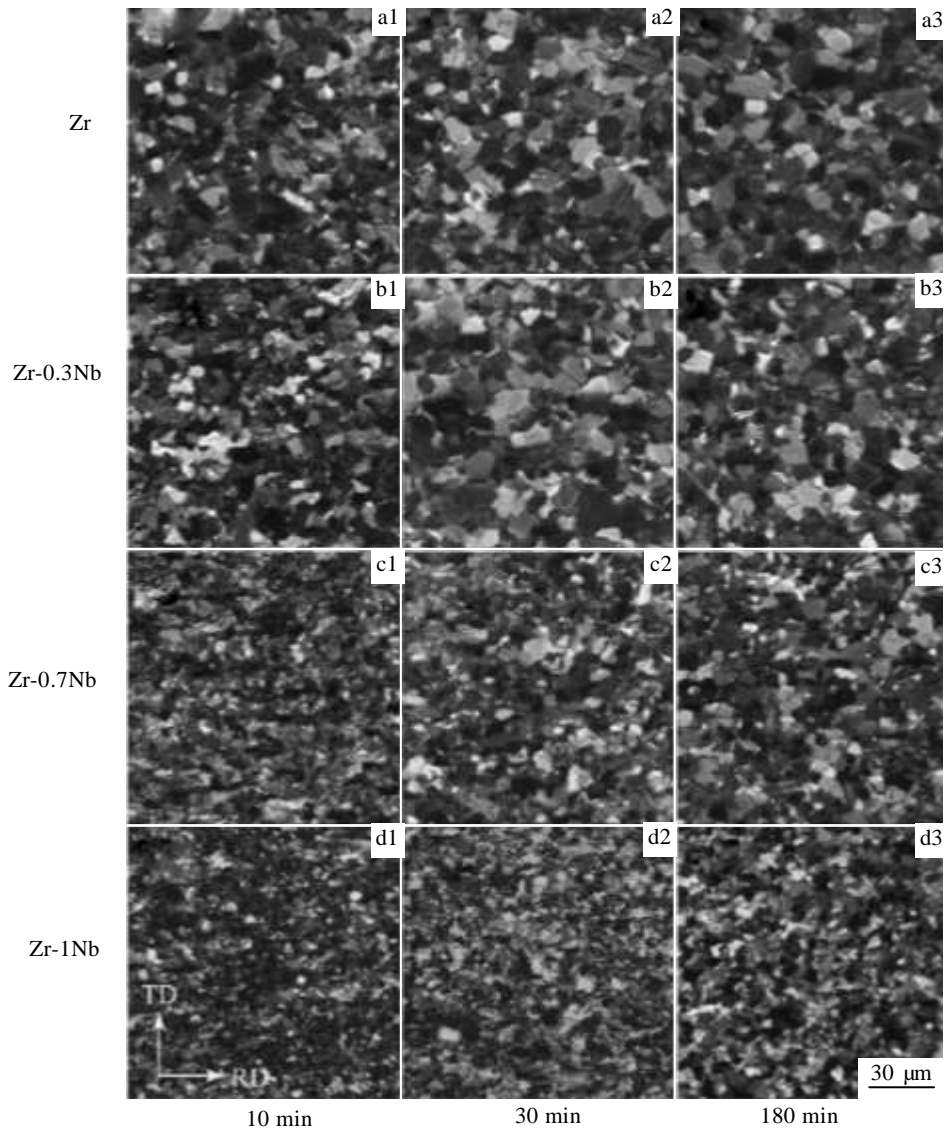


图 5 纯 Zr, Zr-0.3Nb, Zr-0.7Nb, Zr-1Nb 经 10, 30, 180 min, 580 °C 退火后金相组织照片

Fig.5 OM photographs of Zr-xNb alloys annealed at 580 °C for 10, 30, 180 min: (a) Zr, (b) Zr-0.3Nb, (c) Zr-0.7Nb, and (d) Zr-1Nb

时间约为 100 min。从再结晶曲线斜率可以看出，纯锆与 Zr-0.3Nb、Zr-0.7Nb 合金的再结晶速率相差不大，而 Zr-1Nb 的再结晶速率明显下降，可以认为，当第二相较多时会严重阻碍再结晶过程的进行。尽管第二相对再结晶过程既有加速作用也有抑制作用，如第二相导致变形储能增加以及较大第二相可以直接作为再结晶形核核心都会加速再结晶，而第二相产生的钉扎作用会抑制再结晶^[13]。显然，在 Zr-1Nb 中，含 Nb 第二相的抑制作用更加明显。

2.3 第二相对再结晶过程中金相组织变化的影响

图 5 是纯锆、Zr-0.3Nb、Zr-0.7Nb 以及 Zr-1Nb 经过二次冷轧并在 580 °C 退火 10, 30, 180 min 后的金相照片。从图中可以看出，经过仅 10 min 的退火，纯锆已经形成了均匀的由等轴晶组成的完全再结晶组织。Zr-0.3Nb 已接近完全再结晶状态，同时仍有少量变形组织。而 Zr-0.7Nb 与 Zr-1Nb 存在大量变形组织，Zr-0.7Nb 观察到少量再结晶晶粒。经过 30 min 的退火处理，纯锆、Zr-0.3Nb、Zr-0.7Nb 均已完成再结晶，而 Zr-1Nb 仍未完成再结晶过程，与硬度数据一致。3 h 后 4 种材料均完成了再结晶。相比 30 min 时，纯锆、Zr-0.3Nb 以及 Zr-0.7Nb 3 种合金的晶粒尺寸基本不变，分别保持为约 8.5, 8.5, 6.0 μm，即经过 2.5 h 的热处理未发现晶粒长大。纯锆和 Zr-0.3Nb 的再结晶晶粒尺寸相同，这说明固溶态的 Nb 对再结晶晶粒尺寸无影响。而当 Nb 含量高于固溶量时，Zr-0.7Nb 的再结晶晶粒尺寸缩小至 6.0 μm，Zr-1Nb 的再结晶晶粒尺寸缩小至约 4.8 μm，说明含 Nb 第二相起到了细化晶粒的作用。

与前文计算得出的极限晶粒尺寸相比，Zr-0.3Nb 的实际尺寸只有 8.5 μm，与计算值 17.45 μm 相差较大，而对 Zr-0.7Nb 与 Zr-1Nb 而言，6.0、4.8 μm 的实测值与 4.04、2.83 μm 的计算值相差不大，实测值约为理论值的 1.5~1.7 倍。与相关文献^[14,15]进行对比，如下表 4 所示，可知，在锆合金的再结晶过程中，随着变形量的增大，晶粒尺寸实测值与通过钉扎作用计算得出的理论值越来越接近。当变形量达到 67% 时^[15]，实测值约等于理论值。Chai^[14]等认为大变形产生的大密度缺陷可以产生更多的再结晶核心并且使晶界迁移更加顺利，从而使再结晶更快地完成。表 4 的数据支持

表 4 不同变形量的锆合金晶粒尺寸实测值与计算值的比值

Table 4 Ratios of measured grain sizes over the calculated ones for the Zr alloys with different deformation degrees

Deformation degree/%	0	20	50	67
Grain size ratio	8~15	2~3.5	1.5~1.7	0.91

了这一观点，同时也说明只有在变形量足够大的情况下利用钉扎作用计算出来的理论再结晶极限晶粒尺寸才能与实测值较好的符合。Zr-0.3Nb 实测值仅为理论值 1/2，可能是其尚未达到平衡状态造成的。

3 结 论

1) 随着 Nb 含量的增加，Zr-xNb 合金中第二相的数量迅速增多，且平均尺寸逐渐减小。

2) Zr-0.3Nb 的第二相主要为 Zr(Nb, Fe, Cr)₂，Zr-1Nb 的第二相主要为 β-Nb 和少量 Zr(Nb, Fe, Cr)₂。

3) 随着 Nb 含量的增加，Zr-xNb 合金再结晶过程逐渐减慢，当第二相较多时，其对再结晶过程的阻碍作用明显加强。

4) 在一定范围内，变形量越大，Zr-xNb 合金晶粒尺寸实测值与理论值越接近。

参考文献 References

[1] Sabol G P, Kilp G R, Balfour M G *et al.* *Eighth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry ASTM STP 1023*[C]. San Diego: ASTM International, 1989: 227

[2] Mardon J P, Charquet D, Senevat J. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium ASTM STP 1354*[C]. West Conshohocken, Pa: ASTM International, 2000: 505

[3] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. ASTM STP 1295*[C]. West Conshohocken, Pa: ASTM International, 1996: 785

[4] Jeong Y H, Park S Y, Lee M H *et al.* *J Nucl Sci Technol*[J], 2006, 43(9): 977

[5] Jeong Y H, Kim H G, Kim T H. *J Nucl Mater*[J], 2003, 317(1): 1

[6] Jeong Y H, Kim H G, Kim D J *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2003, 323(1): 72

[7] Kim H G, Park S Y, Lee M H *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2008, 373(1-3): 429

[8] Yu Yongning(余永宁). *Fundamentals of Material Science(材料科学基础)*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 728

[9] Tian H, Wang X T, Gong W J *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2015, 456: 321

[10] Jung Y I, Lee M H, Kim H G *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2009, 479(1-2): 423

[11] Chai L J, Luan B F, Gao S S *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2012, 427(1-3): 274

[12] Saintoyant L, Legras L, Brechet Y. *Scripta Mater*[J], 2011, 64(5): 418

[13] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related*

- Annealing Phenomena*[M]. Kidlington: Oxford Press, 2004: 285
- [14] Chai L J, Luan B F, Murty K L *et al. Acta Mater*[J], 2013, 61(8): 3099
- [15] Guo Xichuan(过锡川), Luan Baifeng(栾佰峰), Chen Jianwei(陈建伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 813

Influence of Nb Content on Microstructure and Recrystallization Process of Zr-xNb Alloys

Tian Hang^{1,2}, Zhou Jun², Gong Weijia¹, Wang Xitao¹, Zhang Hailong¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Western Energy Material Technologies Co. Ltd, Xi'an 710299, China)

Abstract: The influences of Nb content on the microstructure and recrystallization process of Zr-xNb ($x=0, 0.3, 0.7, 1.0$) alloys were studied by transmission electron microscopy (TEM), optical microscopy (OM) and Vickers micro-hardness testing. The results show that with increasing Nb content the quantity of the precipitates increases and the mean size of the precipitate particles decreases. Meanwhile, the recrystallization process is slowed down by the precipitates, especially in the case of Zr-1Nb alloy. The main precipitates were found to be $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ and β -Nb in Zr-0.3Nb and Zr-1Nb, respectively.

Key words: zirconium alloy; recrystallization; microstructure; precipitate

Corresponding author: Zhang Hailong, Ph. D., State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332258, E-mail: hlzhang@ustb.edu.cn