

含氢 NZ2 锆合金疲劳裂纹扩展行为

周 军^{1,2}, 李中奎², 张建军², 朱梅生², 王文生², 田 锋², 石明华², 周 廉^{1,2}

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 利用板材标准 M(T) 试样研究了 4 种不同氢含量(0, 200, 450, 730 $\mu\text{g/g}$) NZ2 锆合金的疲劳裂纹扩展行为。发现不论含氢量的高低, 裂纹稳态扩展区的裂纹扩展行为均符合 Paris 幂律关系, 即 $da/dN=C(\Delta K)^n$, 但随着氢含量的增加, n 值不断减小; 含氢量增加导致 NZ2 合金塑性变形能力降低, 疲劳裂纹扩展速率增加, 尤其是氢含量较高时表现更为明显。

关键词: NZ2 锆合金; 疲劳裂纹扩展; 氢化物

中图法分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1797-04

锆具有强烈的吸氢能力, 其吸收的氢大部分来自于锆/水反应产生的氢, 在高温下所吸收的氢超过固溶度时, 过量的氢以氢化锆的形式析出; 在室温下氢在锆合金中固溶度非常小 ($<1 \mu\text{g/g}$), 吸收的氢将以氢化锆 (ZrH_x) 形式在 $\alpha\text{-Zr}$ 基体的晶粒内或晶界上析出。大量的研究表明, 氢化锆会对锆合金的力学性能产生影响。其中, 氢化锆对锆合金塑性的影响最为明显, 随着氢含量的增加, 氢化物数量增多, 锆合金的断面收缩率和延伸率都急剧下降。当氢含量达到一定值时, 断面收缩率为零, 锆合金完全变脆, 称此为韧-脆转变点。含氢锆合金承受持久载荷时会发生氢致延迟断裂, 其具体表现受到材料加工工艺、微观组织、加载条件、环境、温度等诸多因素的影响。疲劳裂纹扩展速率 (da/dN) 是反映带裂纹的零构件抗疲劳断裂的一个重要指标, 也是估算构件剩余寿命必不可少的参数。

NZ2 锆合金是西北有色金属研究院研制的新型 Zr-Sn-Nb 锆合金, 具有比 Zr-4 合金更为优异的耐腐蚀性能, 是十分具有应用前景的反应堆堆芯用包壳材料。对于含氢 NZ2 合金的疲劳裂纹扩展性能研究较少, 尤其是高含氢量下该锆合金的裂纹扩展性能鲜见报道, 本实验将介绍氢对 NZ2 合金疲劳裂纹扩展性能的影响。

1 实 验

实验用材料为西北有色金属研究院研制的 Zr-Sn-Nb 系新锆合金 NZ2, 其化学成分(质量分数,

%)为: 1.06Sn, 0.25Nb, 0.28Fe, 0.09Cr, 0.064O, 其余为 Zr。试样取自经冷轧至厚度为 3.1 mm, 又经 620 $^{\circ}\text{C}$, 2.5 h 真空退火后的板材, 试样取向为沿材料轧向 45 $^{\circ}$ 方向。渗氢采用化学法进行, 在高压釜中完成, 高压釜盛有 1 mol/L 的氢氧化锂水溶液, 水质为去离子水, 试样悬挂在釜中的吊钩上, 高压釜升温后在 360 $^{\circ}\text{C}$ 、18.6 MPa 下恒温, 不同的渗氢时间对应不同氢含量, 氢含量通过化学分析法测定, 4 种含氢量分别为 0(未渗氢), 200, 450 和 730 $\mu\text{g/g}$, 试样编号以 L₀、L₂、L₄、L₇ 表示。

疲劳裂纹扩展实验采用标准 M(T) 试样, 试样形状及尺寸见图 1。在疲劳裂纹扩展试验以前, 将试样表面打磨光, 然后从两边切口顶端开始画间距为 5 mm 的刻度线, 以便确定疲劳裂纹扩展的长度。疲劳裂纹扩展试验在 Instron1195 材料试验机上进行。软件设定频率为 20 Hz, 应力比 $R=0.1$, 采用正弦波加载, 由于含氢量不同致使起裂时间和扩展速率不同, 为了使裂纹能够稳定扩展, 采取最大载荷 (P_{max}) 分别为 6 kN (L₀), 5 kN (L₂), 4 kN (L₄), 3 kN (L₇)。在试验过程中逐一记录裂纹长度 (a_i) 及相应的载荷循环次数 (N_i), 其中裂纹长度采用 10 倍放大镜监测, 测量精度 0.1 mm。试验温度为 26~28 $^{\circ}\text{C}$, 环境为干燥大气。循环载荷次数由试验机自动记录。

疲劳裂纹扩展试验结束后, 将样品拉断, 核定预裂纹长度。用扫描电子显微镜观察断口。

收稿日期: 2009-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50571083)

作者简介: 周 军, 男, 1975 年生, 博士生, 高级工程师, 西北有色金属研究院新材料研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231082, E-mail: ninzhou@126.com

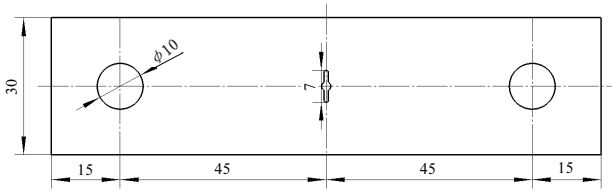


图 1 标准 M(T)试样示意图

Fig.1 Shape and size of standard M(T) specimen

2 结果及讨论

由于渗氢量差异致使起裂时间和扩展速率不同，为了使裂纹能够稳定扩展，各组试样所采取的最大载荷有所不同，再加上预制疲劳裂纹的长度不同，所以各个曲线的起点也不一样，但疲劳裂纹扩展均是一种类指数的增长关系。试样的 $a-N$ 曲线如图 2 所示。

在 $a-N$ 曲线的基础上，采用 GB/T6398-86 和美国实验与材料学会 (ASTM) 推荐的 7 点递增多项式法求取疲劳裂纹扩展速率 (da/dN)。

对应于疲劳长度 (a_i) 的应力强度因子 (ΔK_i) 为

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B} \sqrt{\frac{\pi \alpha}{2W} \sec \frac{\pi \alpha}{2}} \quad (1)$$

式中， $\Delta P = P_{\max} - P_{\min}$ ($R \geq 0$)， N ； $\alpha = 2a/W$ ； B 为试样厚度，本实验为 3.1 mm； W 为试样宽度，本实验为 30 mm； a 为裂纹长度，mm。

试验测得不同含氢量 NZ2 合金在稳态扩展区的 $da/dN-\Delta K$ 关系曲线如图 3 所示。从图中可以看出，在稳态扩展区 da/dN 与 ΔK 呈直线关系，试验结果符合 Paris^[1] 幂律关系，即 $da/dN=C(\Delta K)^n$ ，其中 C 和 n 为 Paris 常数。

经计算拟合后，NZ2 合金 4 组试样的疲劳裂纹扩展速率如下：

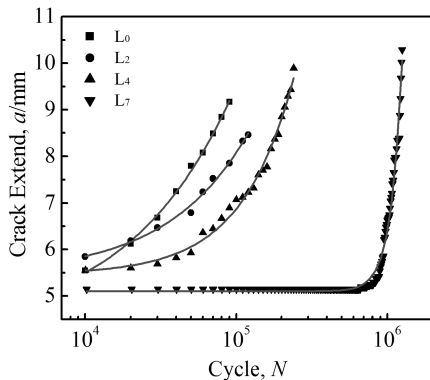


图 2 NZ2 合金不同含氢量试样的 $a-N$ 曲线

Fig.2 Relationship between a and N for NZ2 alloy with different hydrogen contents

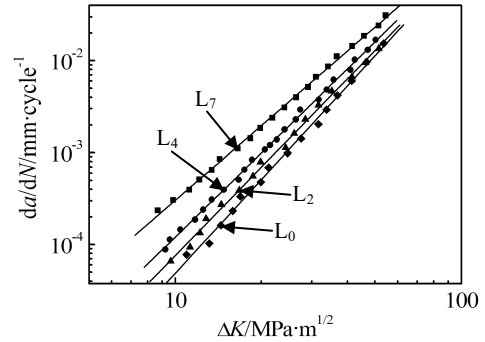


图 3 NZ2 合金稳态扩展区的裂纹扩展速率(da/dN)与应力强度范围(ΔK)的关系

Fig.3 Relationship between da/dN and ΔK for NZ2 alloy with different hydrogen contents

$$L_0, da/dN = 2.0010 \times 10^{-8} (\Delta K)^{3.3841}$$

$$L_2, da/dN = 4.8680 \times 10^{-8} (\Delta K)^{3.1918}$$

$$L_4, da/dN = 1.1093 \times 10^{-7} (\Delta K)^{3.0363}$$

$$L_7, da/dN = 6.1705 \times 10^{-7} (\Delta K)^{2.6924}$$

从拟合的结果来看，4 种氢含量的试样 Paris 参数 n 值随着氢含量的增加而不断减小，从 L_0 的 3.3841 减小到 L_7 的 2.6924。

Paris 裂纹扩展公式是 1963 年 P. Paris 和 F. Erdogan 提出的一个经验公式，对于常规金属材料， n 值范围一般在 2~4 之间^[2]。近年来，人们一直试图从理论上揭示 Paris 公式的物理本质^[3,4]，刘立名^[4]等人提出的模型较好的解释了 Paris 公式参量的物理意义，认为：

$$C = \frac{A_0}{f^2} \exp\left(-\frac{\lambda U}{kT}\right) \quad (2)$$

$$n = \lambda + \frac{\lambda \alpha}{kT} \quad (3)$$

$$\text{其中, } A_0 = b\gamma(m) \left(\frac{A}{4bG\varepsilon^{1/2}}\right)^\lambda \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{m+1}{m+2} \quad (5)$$

式中， A 、 U 、 α 均为材料的结构参数； k 是 Boltzmann 常数； f 为加载频率； T 为绝对温度； b 为 Burgers 矢量； G 是剪切模量； ε 为平均应力作用下的位移，常数； m 为位错速度方程 $v = v_0(\tau_a/\tau_0^*)^m$ 的指数，其中 τ_a 是剪切应力； $\gamma(m)$ 是关于 m 的无量纲量，对于金属材料有 $\gamma(m) = 1.396m^{-1.45}$ 。

通过公式(2)~(5)，可得到：

$$n = \lambda + \frac{\lambda \alpha}{kT} = \lambda \left(1 + \frac{\alpha}{kT}\right) = \frac{m+1}{m+2} \left(1 + \frac{\alpha}{kT}\right)$$

如果令 $B(T) = \left(1 + \frac{\alpha}{kT}\right)$, 此值在设定的试验温度

下为一定值, 则可以得到 Paris 公式中 n 值与位错运动速度之间的关系:

$$n = B \cdot \frac{m+1}{m+2} \quad (6)$$

从公式(6)可以看出, n 值是位错运动速率指数 m 的单调增加函数, 在本研究的试验条件下, 随着氢含量的增加, Paris 公式中 n 值是不断降低的, 因此 m 值也相应降低, 说明位错的运动速度会降低, 这与渗氢 Zr-4 合金疲劳裂纹扩展试验中 n 值的降低规律相同^[5], 但与曹金洲^[6]提出的氢可以增加钛合金中位错速度 m 值规律不大相同, 这是因为氢在锆合金与钛合金极限固溶度不同造成的, 室温下, 氢在 α -Zr 的固溶度仅为几 $\mu\text{g/g}$, 多余的氢以氢化锆 ZrH_x 的形式析出, 而同样为 α 相组织, 工业纯钛在氢含量超过 310 $\mu\text{g/g}$ 时才观察到片状氢化物的析出, 全 β 相的 Ti-15Mo 合金, 即使氢含量达到 3330 $\mu\text{g/g}$, 都未观察到氢化物的析出, 因此钛合金变形过程中与位错发生交互作用的主要是固溶氢, 而非氢化物。已经发现^[7], 固溶在过渡金属中的氢原子把它的电子贡献给基体金属原子的 d 层能带, 增加了原子间的斥力, 减弱晶格的结合强度, 造成合金的弹性模量和原子间的结合能明显下降, 引起位错速度 m 值的增加。

氢化锆是一种脆性相, 氢能够提高 NZ2 合金的室高温拉伸强度, 降低材料的疲劳性能。当氢含量较低 (200 $\mu\text{g/g}$) 时, 基体中的氢化物有序析出, 单个条状氢化物沿轴向平行均匀分布, 完整的条状氢化物具有很好的变形能力; 而当氢含量较高时, 基体中析出的氢化物发生聚集, 其密度明显增大, 条状氢化物沿垂直轴向发生弯曲, 局部区域的氢化物形成团聚状, 团聚状氢化物几乎不变形, 使得材料塑性变形能力降低, 断裂韧性降低, 疲劳裂纹扩展速率增加, 这同作者在另一工作^[8]中发现的实验现象一致。图 4 为 $\Delta K=40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时, 氢含量对 NZ2 合金疲劳裂纹扩展速率的影响规律。可以看出, 随着氢含量的增加, da/dN 值也相应增大, 尤其是氢含量超过 450 $\mu\text{g/g}$ 时, 疲劳裂纹扩展速率增加非常迅速。

对 NZ2 合金疲劳裂纹扩展断口进行扫描电镜观察。图 5 为疲劳裂纹初始萌生阶段的微观形貌。可以看出, 裂纹以平面方式扩展, 氢含量的增加使得起始裂纹源也不断增多, 更进一步证明氢化物的析出降低了材料的塑性。氢与位错的交互作用理论认为, 聚集在缺口或裂纹前缘三向应力区的氢化物与位错交互作用, 使位错被钉扎, 不能自由运动, 造成局部硬化,

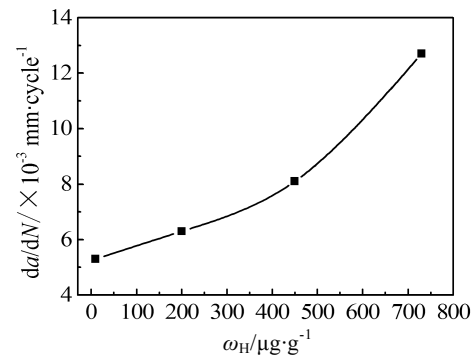


图 4 氢含量与 da/dN 的关系

Fig. 4 Relationship between H content and da/dN ($\Delta K=40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

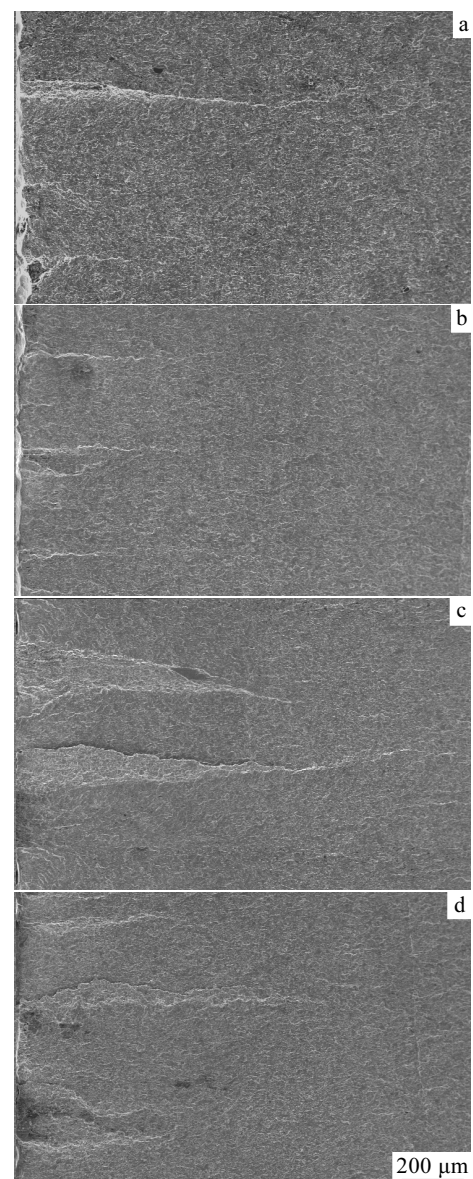


图 5 不同渗氢量裂纹萌生区微观形貌

Fig.5 SEM microstructures of crack initiation zone with different H contents: (a) L₀, (b) L₂, (c) L₄, and (d) L₇

氢含量越多, 这种机制发生就越频繁且强烈, 最终基体在外力作用下, 不能通过塑性变形使应力松弛, 只能以形成裂纹的方式释放能量, 从而使裂纹萌生并不断扩展。

3 结 论

1) 不论含氢量的高低, NZ2 合金稳态裂纹扩展区的裂纹扩展行为均符合 Paris 幂律关系, 即 $da/dN=C(\Delta K)^n$, 但随着氢含量的增加, n 值不断减小。

2) 含氢量增加导致 NZ2 合金塑性变形能力降低, 疲劳裂纹扩展速率增加, 尤其是氢含量较高时表现更为明显。

参考文献 References

- [1] Suresh S. *Fatigue of Materials*[M]. London: Cambridge University Press, 1991: 193
- [2] He Xiao(何 晓), Shen Baoluo(沈保罗). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(4): 924
- [3] Krausz K, Krausz A S. *International Journal of Fracture*[J], 1988, 36: 23
- [4] Liu Liming(刘立名), Duan Menglan(段梦兰), Liu Chuntu(柳春图) *et al. Acta Mechanica Sinica*(力学学报)[J], 2003: 32(2): 171
- [5] Gou Yuan(苟 渊), Li Yanrong(李言荣), Ying Shihao(应诗浩). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(4): 372
- [6] Cao Mingzhou(曹名洲), Yan Ke(杨 柯), Wan Xiaojing(万晓景). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1987, 23(1): A91
- [7] Wang Xiaojing(万晓景), Yan Ke(杨 柯), Cao mingzhou(曹名洲). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1986, 22(3): 189
- [8] Zhou Jun(周 军), Li Zhongkui(李中奎), Zhang Jianjun(张建军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(12): 2244

Fatigue Crack Propagation Behavior of NZ2 Zirconium Alloy with Different Hydrogen Contents

Zhou Jun^{1,2}, Li Zhongkui², Zhang Jianjun², Zhu Meisheng², Wang Wensheng², Tian Feng², Shi Minghua², Zhou Lian^{1,2}

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

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

Abstract: Fatigue crack propagation behavior of an advanced Zr-Sn-Nb alloy NZ2 with different hydrogen contents (0, 200, 450, and 730 $\mu\text{g/g}$) was investigated by standard M(T) specimens. The results showed that stable crack propagation behavior obeyed the Paris Law, i.e. $da/dN=C(\Delta K)^n$, whether the hydrogen content is high or low. But the power exponent n of the Paris Law was decreased with the hydrogen content increasing; the increment of hydrogen content can decrease the ductility of NZ2 alloy and enhance the fatigue crack growth rate, especially when the specimens have higher hydrogen content.

Key words: NZ2 zirconium alloy; fatigue crack propagation; hydride

Biography: Zhou Jun, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Advanced Structural Material Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231082, E-mail: ninzhou@126.com