

超细晶工业纯锆的室温蠕变特性及断口分析

杨西荣^{1,2}, 朱 振¹, 刘晓燕^{1,2}, 罗 雷¹, 赵西成¹

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘 要: 研究了超细晶工业纯锆在 $0.875R_{p0.2}$ 、 $0.9R_{p0.2}$ 、 $0.9125R_{p0.2}$ 、 $0.925R_{p0.2}$ 、 $0.9375R_{p0.2}$ 、 $0.95R_{p0.2}$ 蠕变应力下的室温蠕变性能, 计算了超细晶工业纯锆的稳态蠕变速率, 并分析了其蠕变断裂机理。结果表明: 超细晶工业纯锆在蠕变应力为 $0.875R_{p0.2}$ 时, 出现了蠕变饱和现象, 稳态蠕变速率随着蠕变应力的增加而增大, 稳态蠕变阶段缩短; 室温下, 工业纯锆经复合细化后蠕变抗性显著提高; 当蠕变应力为 $0.95R_{p0.2}$ 时, 稳态蠕变速率达到最大值 $3.140 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。通过计算蠕变应力指数, 得到超细晶工业纯锆的室温蠕变机理为位错运动。超细晶工业纯锆室温蠕变断裂为韧性断裂。

关键词: 超细晶工业纯锆; 蠕变; 稳态蠕变速率; 蠕变断裂

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0815-05

工业纯锆由于其优异的物理性能和化学性能, 被广泛用于核工业、航空航天、食品医药、石油化工等领域^[1]。近年来, 随着国内外石化工业的蓬勃发展, 行业内对工业纯锆的需求逐年增加。工业纯锆除了具有良好的耐蚀性能外, 其优异的力学性能也是作为石油化工设备结构材料的重要原因之一^[2-4]。工业纯锆作为重要的结构材料, 强度等综合力学性能的提高有助于降低行业成本, 同时扩大工业纯锆的应用范围^[5]。大量研究表明, 通过细化晶粒可以提高材料的综合力学性能, 而等通道转角挤压 (Equal Channel Angular Pressing, ECAP) 是最具应用前景的制备超细晶材料的方式之一^[6-8]。旋锻可以使 ECAP 变形组织更加均匀, 同时进一步细化晶粒、提高材料的强度^[9]。

蠕变是指材料在同一温度, 低于材料屈服强度恒定应力的情况下, 应力随时间增加的流变现象, 材料的蠕变受应力、时间和组织性能等因素的影响^[10-13]。蠕变性能对结构材料的使用寿命和安全性起决定性作用。因此, 研究材料的蠕变性能具有重要的意义。Saxl 等^[14]对高纯铜的拉伸蠕变研究发现 ECAP 变形 1 道次后高纯铜的蠕变抗力得到显著改善; Liu 等^[15]对超细晶工业纯钛的蠕变行为研究发现, 室温 ECAP 变形 1 道次后工业纯钛的蠕变抗力得到改善, 随着挤压道次的增加, 蠕变抗力略有降低, 但仍高于粗晶工业纯钛的蠕变抗力。

目前, 鲜有关于超细晶工业纯锆的蠕变行为研究

报道。因此, 本研究在室温下采用复合细化 (ECAP+旋锻) 工艺制备出具有良好综合力学性能的超细晶工业纯锆, 研究超细晶工业纯锆在不同应力水平下的室温蠕变特性, 并分析超细晶工业纯锆的室温蠕变断裂机理。

1 实 验

实验采用室温下复合细化工艺方法制备超细晶工业纯锆, 其化学成分 (质量分数, %) 见表 1。超细晶工业纯锆的屈服强度 $R_{p0.2}=700 \text{ MPa}$, 抗拉强度 $R_m=726 \text{ MPa}$ 。

超细晶工业纯锆的显微组织和对应的选区电子衍射花样如图 1 所示。由于剧烈塑性变形材料内部位错大量聚集, 形成高密度位错。大量的高密度位错相互缠结形成边界模糊的位错胞。相邻位错胞间的取向差增大, 材料组织内部出现亚晶^[16, 17]。从相应的选区电子衍射花样可以看出, 衍射斑点近似呈环状分布, 表明工业纯锆经过复合细化变形后, 晶粒显著细化, 平均晶粒尺寸约为 250 nm 。

表 1 工业纯锆的化学成分

Table 1 Chemical composition of the CP Zr ($\omega/\%$)

Fe+Cr	C	N	H	O	Zr
≤ 0.2	≤ 0.05	≤ 0.025	≤ 0.005	≤ 0.16	Bal.

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51474170); 陕西省自然科学基金(2016JQ5026); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(15JS058)

作者简介: 杨西荣, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: lazy_yxr@qq.com

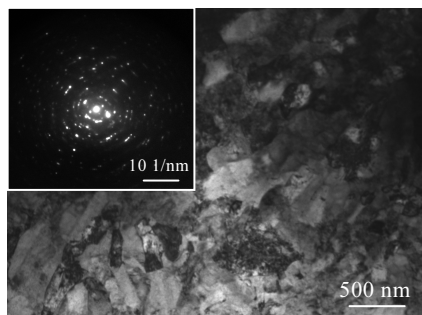


图 1 超细晶工业纯锆的显微组织照片和对应的选区电子衍射花样

Fig.1 TEM image and the corresponding SAED pattern of UFG CP Zr

在室温下采用 120° 模具以 C 方式对工业纯锆进行 2 道次 ECAP 变形, 将变形后试样进行旋锻, 制得超细晶工业纯锆。

在室温下对超细晶工业纯锆分别采用 $0.875R_{p0.2}$ 、 $0.9R_{p0.2}$ 、 $0.9125R_{p0.2}$ 、 $0.925R_{p0.2}$ 、 $0.9375R_{p0.2}$ 、 $0.95R_{p0.2}$ 的蠕变应力进行单轴拉伸蠕变实验, 蠕变试样根据 GBT 2039-2012 设计。蠕变试样标距为 25 mm, 工作直径为 $\Phi 5$ mm, 蠕变实验在 Zwick Roell KAPPA 100 D 型试验机上完成。

根据蠕变实验数据绘制蠕变曲线, 通过蠕变曲线的斜率和试样的标距长度计算稳态蠕变速率, 并对曲线进行分析。

采用 FEI Q25 扫描电镜对蠕变断口形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 超细晶工业纯锆的蠕变曲线

不同应力水平下的超细晶工业纯锆的蠕变曲线如图 2 所示。

由图可知, 蠕变应力低于 $0.9R_{p0.2}$ 时, 超细晶工业纯锆的蠕变曲线仅存在典型蠕变曲线的第 I 阶段和第 II 阶段; 蠕变应力高于 $0.9125R_{p0.2}$ 时, 超细晶工业纯锆的蠕变曲线呈现出典型蠕变曲线的第 I、II、III 3 个阶段。第 I 阶段是初始蠕变阶段, 初始蠕变阶段的蠕变速率很大, 且随着时间的延长逐渐减小, 然后达到一个定值; 第 II 阶段是稳态蠕变阶段, 稳态蠕变阶段的蠕变速率基本保持不变, 蠕变应变与时间基本成线性关系, 其斜率即为超细晶工业纯锆的稳态蠕变速率; 第 III 阶段为加速蠕变阶段, 蠕变速率随时间的延长而增大, 直至试样断裂^[18]。从图 2a~2c 可以看出, 当蠕变应力较低时, 蠕变进行缓慢, 稳态蠕变阶段很长, 甚至不出现第 III 阶段(如图 2a、2b)。从图 2d~2f 可以看出, 超细晶工业纯锆蠕变曲线的第 II 阶段随蠕变应力的增加而缩短, 蠕变过程迅速进入第 III 阶段。

当蠕变应力为 $0.875R_{p0.2}$ 时, 材料的室温蠕变量增大到一定值后基本保持不变, 即出现了蠕变饱和现象^[19,20]。此外, 超细晶工业纯锆的室温蠕变量随着蠕变应力水平的增加而增大, 这说明材料室温蠕变的应力敏感性强, 即蠕变应力增幅相同时, 蠕变应力越大, 室温蠕变量越大。

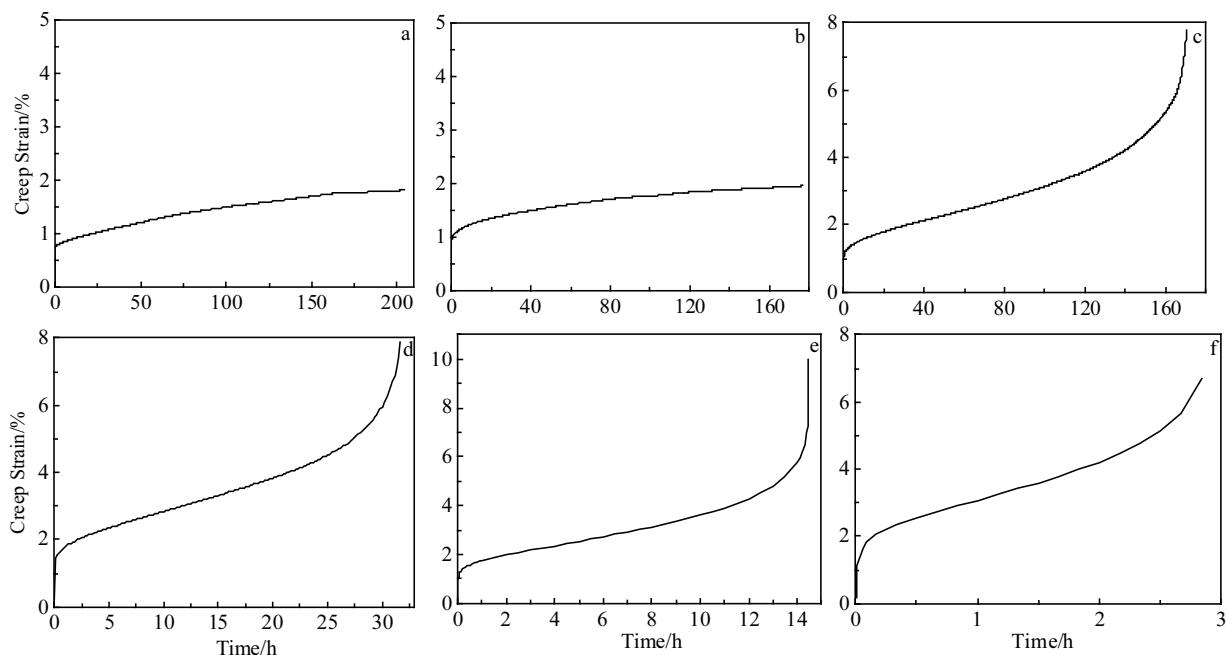


图 2 超细晶工业纯锆的蠕变曲线

Fig.2 Creep curves of UFG CP Zr: (a) $0.875R_{p0.2}$; (b) $0.9R_{p0.2}$; (c) $0.9125R_{p0.2}$; (d) $0.925R_{p0.2}$; (e) $0.9375R_{p0.2}$; (f) $0.95R_{p0.2}$

2.2 稳态蠕变速率

根据蠕变力学理论, 蠕变曲线中第 II 阶段的蠕变速率为稳态蠕变速率, 稳态蠕变速率是表征材料蠕变性能的重要指标之一。超细晶工业纯锆的稳态蠕变速率可通过图 2 蠕变曲线第 II 阶段的斜率和蠕变试样的标距计算得出。超细晶工业纯锆不同蠕变应力下的室温稳态蠕变速率如表 2 所示。

根据表 2 中数据, 超细晶工业纯锆的稳态蠕变速率与蠕变应力正相关, 即蠕变应力越大, 稳态蠕变速率就越大。蠕变应力低于 $0.9R_{p0.2}$ 时, 超细晶工业纯锆试样未发生蠕变断裂, 相应的蠕变曲线仅出现第 I 和第 II 阶段 (如图 2a, 2b 所示); 而当蠕变应力高于 $0.9125R_{p0.2}$ 时, 蠕变试样均发生蠕变断裂, 蠕变曲线存在完整的 3 个阶段 (如图 2c~2f 所示), 同时超细晶工业纯锆试样发生蠕变断裂的时间随蠕变应力的增大迅速缩短, 即蠕变第 I 阶段到第 III 阶段过渡也加快。超细晶工业纯锆在蠕变应力为 $0.95R_{p0.2}$ 时的稳态蠕变速率达到最大值 $3.140 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

本实验采用的原始粗晶工业纯锆的屈服强度 $R_{p0.2}=245 \text{ MPa}$ 。图 3 为粗晶工业纯锆在蠕变应力为 $0.9R_{p0.2}$ 时的室温蠕变曲线。从图中可以看出, 原始粗晶工业纯锆的蠕变曲线仅存在第 I 和第 II 阶段, 此

时的稳态蠕变速率为 $1.261 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 。与表 2 中的数据对比可以看出, 工业纯锆经复合细化后稳态蠕变速率变化不明显, 两者处于同一量级。但超细晶工业纯锆的蠕变应力 ($0.9R_{p0.2}=630 \text{ MPa}$) 明显高于粗晶工业纯锆的蠕变应力 ($0.9R_{p0.2}=220.5 \text{ MPa}$), 即稳态蠕变速率基本不变, 室温蠕变抗性明显增强。由此可知, 复合细化对工业纯锆的室温蠕变性能具有积极影响。

2.3 蠕变应力指数

大多数金属或合金的稳态蠕变速率可通过 Norton 公式表述, 即:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \quad (1)$$

式中, $\dot{\epsilon}$ 为稳态蠕变速率, A 为材料常数, σ 为外加蠕变应力, n 为蠕变应力指数。

当蠕变过程温度不变时, 对方程(1)微分, 可以得出应力指数 n 的表达式为:

$$n = (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln \sigma)_T \quad (2)$$

研究表明, 不同的应力指数 n 对应不同的蠕变机制, 因此可以根据实验数据确定的 n 值判别其相应的蠕变机制^[21]。当应力指数 n 为 3~7 时, 认为是位错运动控制的蠕变机制。其中应力指数约为 3 时, 对应位错粘滞性滑移蠕变机制; 应力指数 n 约为 5 时, 对应位错的攀移机制; 应力指数 n 约为 7 时, 研究认为也可能存在低温位错攀移机制, 应力指数 $n > 7$ 时, 对应的蠕变机制是幂律失效机制^[22]。

根据表 2 的数据, 绘制 $\ln \dot{\epsilon}$ - $\ln \sigma$ 的曲线如图 4 所示。 $\ln \dot{\epsilon}$ - $\ln \sigma$ 关系曲线的斜率, 即蠕变应力指数 $n=74.1$ 。

从图 4 中可以看出, 蠕变应力指数 n 较大且拟合结果相关性差, $R^2=0.858$ 。这说明蠕变应力在 $0.875R_{p0.2} \sim 0.95R_{p0.2}$ 范围内时, 超细晶工业纯锆在室温下的稳态蠕变速率无法再用 Norton 公式表述。

由于超细晶工业纯锆室温蠕变在蠕变应力为 $0.875R_{p0.2}$ 时出现蠕变饱和现象, 蠕变应变量非常小。

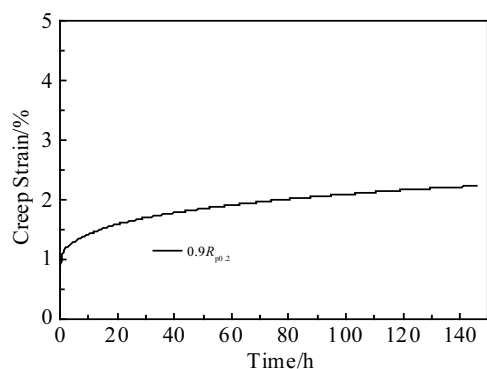


图 3 粗晶工业纯锆的蠕变曲线

Fig.3 Creep curve of CG CP Zr

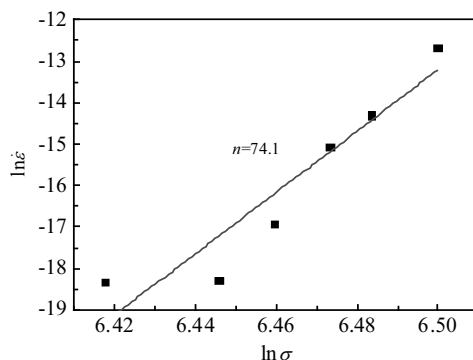


图 4 超细晶工业纯锆的 $\ln \dot{\epsilon}$ - $\ln \sigma$ 曲线

Fig.4 $\ln \dot{\epsilon}$ - $\ln \sigma$ curve of UFG CP Zr

当稳态蠕变速率接近于 0 时, 可认为材料没有蠕变现象。据此, 假设存在恒定蠕变应力阈值 σ_0 , 当蠕变应力低于此恒定应力阈值时, 材料的稳态蠕变速率接近于 0; 当蠕变应力高于此恒定应力阈值时, 超细晶工业纯锆蠕变持续进行, 稳态蠕变速率与蠕变应力变化符合 Norton 公式, 即呈指数关系, 故在 Norton 公式的基础上建立新的关系式, 即:

$$\dot{\varepsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^n \quad (3)$$

根据表 2 的数据, 绘制出 $\dot{\varepsilon}$ - σ 的曲线, 并采用式 (3) 作为模型进行曲线回归拟合, 结果如图 5 所示。拟合可得 $A=7.211 \times 10^{-15}$, $n=5.3$, $\sigma_0=622$ MPa, 相关系数 $R^2=0.997$ 。由图 5 中可以看出, 这种新的关系式能够更加准确地描述超细晶工业纯锆的稳态蠕变速率与蠕变应力的关系。

由拟合结果可知, 超细晶工业纯锆室温下的蠕变应力指数 n 为 5.3, 说明室温下超细晶工业纯锆的蠕变机制是由位错运动控制的。超细晶工业纯锆室温蠕变存在一个使稳态蠕变速率与蠕变应力变化呈指数关系的蠕变应力阈值 σ_0 , 约为 622 MPa。

2.4 蠕变断口分析

图 6 为超细晶工业纯锆的室温蠕变断口形貌。图 6a 中宏观断口呈现杯锥状, 存在颈缩现象; A、B、C 分别指示断口的 3 个区域, 即纤维区、放射区和剪切唇区。断口中央呈粗糙的纤维状, 其宏观平面与拉应力轴相垂直。纤维区在断口表面所占比例较大, 放射区和剪切唇区所占比例较小。宏观断口形貌表明, 蠕变过程中发生了明显的宏观塑性变形。由图 6b 可以看出, 放射区毗邻纤维区, 纤维区和放射区的交界线标志着裂纹由缓慢扩展向快速的不稳定扩展转化。剪切唇区表面光滑, 是一种典型的切断型断裂, 韧窝的大小和分布比较均匀, 各韧窝之间有明显的撕裂棱。由图 6d 可以看出, 断口纤维区由大小不等韧窝组成。

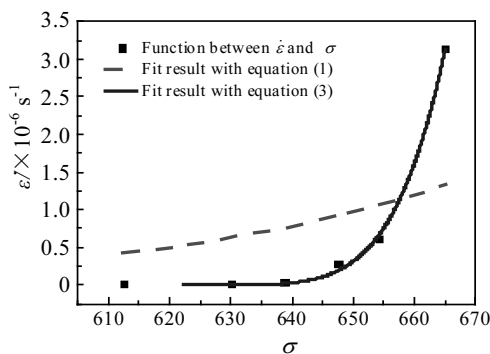


图 5 稳态蠕变速率与蠕变应力的关系及拟合结果

Fig.5 Fitting curves between steady state creep rate and creep stress

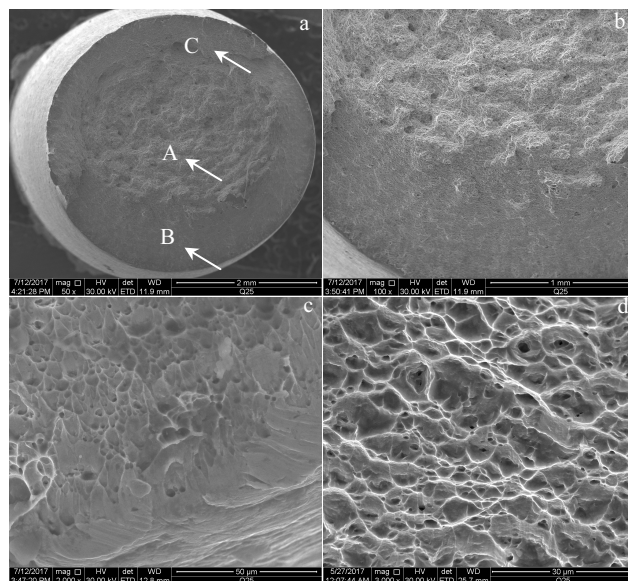


图 6 超细晶工业纯锆 0.925 $R_{p0.2}$ 蠕变应力的蠕变断口 SEM 照片

Fig.6 SEM images of creep fracture of UFG CP Zr under 0.925 $R_{p0.2}$: (a) macroscopic fracture; (b) crack zone; (c) cavitation; (d) dimple

超细晶工业纯锆的室温蠕变断口宏观上表现为延性断裂, 在微观断裂机制上属于韧性断裂。延性断裂是由于裂纹的缓慢扩展而造成的, 而这种裂纹扩展又起源于孔洞的形成和合并。试样在恒定的拉伸轴向应力作用下发生蠕变后, 开始出现颈缩, 颈缩区域产生小的分散的孔洞 (如图 6c 所示)。由于试样发生颈缩, 横截面积减小, 导致实际应力增大, 使颈缩区域的小孔洞增加和扩大并聚合成为微裂纹。随着变形持续进行, 微裂纹扩展聚集, 蠕变加速进行, 致使孔洞长大, 最终导致试样断裂。

3 结 论

1) 超细晶工业纯锆在蠕变应力较低时, 出现蠕变饱和现象; 随着蠕变应力的增加, 超细晶工业纯锆的室温蠕变量逐渐增大。

2) 室温下, 工业纯锆经复合细化后蠕变抗性显著提高, 超细晶工业纯锆在蠕变应力为 0.95 $R_{p0.2}$ 时, 稳态蠕变速率达到最大值 $3.140 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

3) 在 Norton 公式的基础上建立了新的蠕变关系式, $\dot{\varepsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^n$, 拟合后得 $A=7.211 \times 10^{-15}$, $n=5.3$, $\sigma_0=622$ MPa。超细晶工业纯锆室温蠕变存在一个使稳态蠕变速率与蠕变应力增量呈指数关系的蠕变应力阈值 σ_0 。

4) 室温下, 超细晶工业纯锆室温蠕变的蠕变机制为位错运动, 其断裂类型为韧性断裂。

参考文献 References

- [1] Li Xianjun(李献军). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2011, 28(1): 38
- [2] Liu Yuanqing(刘远清). *China Nonferrous Metals Industry Association Titanium Zirconium Hafnium Branch Pick Hafnium Industry Conference and Zirconium Hafnium Development Forum*(中国有色金属工业协会钛锆铪分会锆铪行业大会暨锆铪发展论坛)[C]. Beijing: China Nonferrous Metal Industry Association, 2008
- [3] Li Xianjun(李献军), Xia Feng(夏峰), Wen Zhigang(文志刚) et al. *Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry*(乙醛醋酸化工)[J], 2010(2): 3
- [4] Li Chengang(李成钢), Li Xianjun(李献军), Wang Gao(王镐) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2014, 31(3): 14
- [5] Li Xianjun(李献军), Wang Gao(王镐) et al. *China Nonferrous Metals Industry Association Titanium Zirconium Hafnium Branch 2012 Zirconium Industry Conference*(中国有色金属工业协会钛锆铪分会 2012 年锆行业大会)[C]. Beijing: China Nonferrous Metal Industry Association, 2012
- [6] Meredith C S, Khan A S. *International Journal of Plasticity*[J], 2012, S30-31(2): 202
- [7] Rodriguez-Calvillo P, Cabrera J M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 625: 311
- [8] Sitdikov V D, Alexandrov I V. *Computational Materials Science*[J], 2013, 76(8): 65
- [9] Song Xiaojie(宋小杰). *Microstructure and Property of Commercially Pure Titanium Processed by ECAP and Rotary Swaging at Room Temperature*(室温 ECAP+旋锻复合加工纯钛材的组织性能研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016
- [10] Ma Qiulin(马秋林), Zhang Li(张莉), Xu Hong(徐宏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 11
- [11] Phani P S, Oliver W C. *Acta Materialia*[J], 2016, 111: 31
- [12] Meraj M, Yedla N, Pal S. *Materials Letters*[J], 2016, 169: 265
- [13] Andrés D, Lacalle R, Álvarez J A. *Materials & Design*[J], 2016, 96: 122
- [14] Saxl I, Svoboda M. *Reviews on Advanced Materials Science* [J], 2010, 25: 233
- [15] Liu X, Zhang Q, Zhao X et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 676: 73
- [16] Hajizadeh K, Eghbali B, Topolski K et al. *Materials Chemistry & Physics*[J], 2014, 143(3): 1032
- [17] Zhu Y T, Huang J Y, Gubicza J et al. *Journal of Materials Research*[J], 2003, 18(8): 1908
- [18] Kameyama T, Matsunaga T, Sato E et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2009, S510-511(10): 364
- [19] Murty K L, Seok C S, Kombaiah B. *Procedia Engineering*[J], 2013, 55(12): 443
- [20] Barkia B, Doquet V, Couzinié J P et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 624(21): 79
- [21] Zhong Yingying(仲莹莹), Zhang Xinming(张新明), Deng Yunlai(邓运来) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2009, 29(4): 378
- [22] Wang Pengfei(王鹏飞), Zhao Wenjin(赵文金), Chen Le(陈乐) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1149

Creep Behavior and Fracture of Ultra-Fine Grained Commercial Purity Zirconium at Ambient Temperature

Yang Xirong^{1,2}, Zhu Zhen¹, Liu Xiaoyan^{1,2}, Luo Lei¹, Zhao Xicheng¹

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Creep tests were carried out on ultra-fine grained commercial purity zirconium under the stresses of $0.875R_{p0.2}$, $0.9R_{p0.2}$, $0.9125R_{p0.2}$, $0.925R_{p0.2}$, $0.9375R_{p0.2}$ and $0.95R_{p0.2}$ at ambient temperature. Steady state creep rate was calculated. The creep fracture of the UFG CP Zr was investigated by SEM. A new expression was proposed which fitted the creep of UFG CP Zr better. It is found that the creep saturation phenomenon happens under the creep stress of $0.875R_{p0.2}$; the steady state creep rate increases with the increase of creep stress and thus the steady state creep stage shortens; the creep resistance of UFG CP Zr is better than that of CG CP Zr at ambient temperature; the maximum of steady state creep rate is $3.140 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ under $0.95R_{p0.2}$. According to the calculated creep stress exponent, the creep mechanism can be categorized into the dislocation motion. The creep fracture of UFG CP Zr is ductile fracture.

Key words: UFG CP zirconium; creep; steady state creep rate; creep fracture

Corresponding author: Yang Xirong, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: lazy_yxr@qq.com