

Zr-Nb-Cu 合金连续升温相转变动力学研究

王荣山¹, 柏广海^{1,2}, 刘二伟¹, 张晏玮¹, 梅金娜¹, 杜晨曦¹, 李金山², 薛祥义²

(1. 苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用热膨胀法对 Zr-1Nb-0.01Cu 合金在不同升温速率下 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变动力学进行了研究。结果表明, $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变起始温度与升温速率之间的关系为: $T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = 744.4 + 9.41 \ln(R_H)$, 升温速率对合金相转变温度的影响要小于 E110 合金; 结合 JMA 方程计算得到 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变的激活能为 149.1 kJ/mol, 低于 Zr-4 和 M5 合金的相转变激活能。根据合金相转变动力学曲线, 给出了合金连续升温过程 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变的 CHT 连续升温相转变图。

关键词: Zr-1Nb-0.01Cu 合金; $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$; 动力学; 激活能; CHT 图

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2857-04

锆合金具有热中子吸收截面低、堆内耐腐蚀性能好、加工性能适中和辐照尺寸稳定等优点, 主要被用作水冷动力反应堆的燃料包壳材料^[1-4]。锆合金燃料包壳管的制备过程包括多次冷/热变形和热处理工艺, 所涉及到的温度为 25~1050 °C, 在此过程中 锆合金组织中 α_{Zr} 与 β_{Zr} 相互转变; 同时, 第二相粒子发生析出或固溶。此外, 在核反应堆冷却剂系统失水事故 (LOCA) 中, 堆芯温度会从运行温度 360 °C 短时间内升温至 1200 °C^[5,6], 锆合金会经历 $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ 相转变和第二相粒子的固溶, 当随后对反应堆堆芯注入冷却水时, 相当于对锆合金包壳进行淬火, 合金重新转变为 α_{Zr} 相^[7]。锆合金的相转变和组织变化会引起合金性能的变化。因此, 有必要了解和掌握锆合金在非等温过程中的相转变行为。

许多文献研究了锆合金 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相转变动力学^[8-15]。T. Forgeron 等^[12]研究了在不同升温/降温速率下锆合金 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相转变的温度与变温速率之间的关系, 以及瞬变过程中的相体积分数变化规律, 建立了 Zr-4 合金的非等温相转变体积分数随温度变化的函数关系。Hunt 和 Niesen 等人^[10, 11]研究了 Zr-Nb-O 合金 (Nb 0.5%~5.7%, O 0.14%~0.53%) 的相转变行为, 特别是 α_{Zr} 在 β_{Zr} 相晶界形核和生长过程, 发现 Nb 含量的减少会降低晶界与晶内的相转变速度; 另外一方面, 氧含量的增加将提高形核与生长速度, 导致晶间形核较快, 晶内形核较慢。由此可见, 锆合金的相转变的速度、体积分数

等受到化学成分、升温/降温速率的影响。有研究表明^[3,16], Cu 元素有利于提高锆合金的耐腐蚀性能, 对合金的相转变温度也会产生明显影响^[16]。然而, 到目前为止, 含 Cu 锆合金相转变动力学的研究未见文献报道, 有待于进一步探索。

Zr-1Nb-0.01Cu 合金是由苏州热工研究院有限公司开发的第 3 代核燃料包壳材料, 具有良好的耐腐蚀性能和力学性能, 本研究针对该合金升温过程相转变动力学展开研究, 为掌握此类合金的相转变行为提供理论数据。

1 实验

实验材料为 Zr-1Nb-0.01Cu 合金棒材, 由苏州热工研究院有限公司提供, 直径为 $\Phi 9.5$ mm, 合金为完全再结晶等轴晶组织。截取长度为 90 mm 试样进行实验, 试样中间部分加热段长度约为 30 mm。在 Gleeble3180 试验机上测试合金升温过程热膨胀曲线, 采用高精度位移计对其膨胀位移进行测量, 测量精度可达 10^{-3} mm。实验前先将试样用乙醇擦洗, 干燥后将 PtRh-Pt 型热电偶点焊在试样中间 (根据 Zr-Ni 相图, Zr 与 Ni 在 800~900 °C 会发生反应, 所以不能采用 NiCr-NiSi 热电偶)。试验前将样品室抽真空, 然后通入高纯 Ar 气, 反复 2 次, 最后在高纯 Ar 气环境下进行实验。实验所采取的升温速率为 4、5、6、7、8 °C/s, 所选温度接近 LOCA 工况下锆合金包壳的升温速率。

收稿日期: 2015-11-03

基金项目: 中广核工程有限公司资助项目 (GNDBDC00426); 国家高科技研究发展计划 (“863”计划) (2008AA031701); 苏州热工研究院有限公司 2012 年博士后基金资助项目

作者简介: 王荣山, 男, 1973 年生, 博士, 高级工程师, 苏州热工研究院有限公司寿命管理技术中心, 江苏 苏州 215004, 电话: 0512-68297900, E-mail: cntsail@gmail.com

2 结果与讨论

2.1 Zr-Nb-Cu 合金 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相转变动力学

图 1 为加热速率 8 °C/s 时 Zr-1Nb-0.01Cu 合金典型升温热膨胀曲线 (图中实线)。可以看出, 在升温的初始阶段 (α_{Zr} 相区, A 点温度以下), 试样的膨胀量与温度成线性关系; 当温度到达 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变温度 (A 点) 时, β_{Zr} 开始形成, 由于 α_{Zr} 和 β_{Zr} 的线膨胀系数不同, 以及 β_{Zr} 的体积分数不断增加, 膨胀曲线逐渐偏离直线 (A 点-E 点); 当温度进一步升高时, $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ 相转变结束, 合金全部转变为 β_{Zr} (E 点), 膨胀曲线将沿着 β_{Zr} 的线膨胀规律进行。在此过程中, 合金组织中会出现第二相粒子如 β_{Nb} 等固溶现象, 但体积分数较低, 在膨胀曲线上并没有体现。

在相变过程中锆合金的膨胀通常被认为是各向同性的^[13]。因此, 可以根据锆合金的热膨胀曲线使用杠杆定律计算特定温度下相转变的体积分数, 最终可求得不同升温速率下体积分数随温度的变化。结合图 1, 相变开始的温度点为 A, 结束的温度点为 E, 在图 1 中沿不同温度平移 BD 线, BD 线与实线的交点为 C, 然后利用式 (1) 计算不同温度下 β_{Zr} 的体积分数^[13]:

$$f_{\beta_{Zr}} = \frac{|BC|}{|BD|} \quad (1)$$

利用等式 (1), 求出不同升温速率下合金 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变动力学曲线, 结果见图 2, 横坐标为温度, 纵坐标为 β_{Zr} 的体积分数。可以看出, $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变曲线呈“S”形, 表明相转变是由形核-长大控制的过程。所有的“S”形曲线在低温阶段的斜率要小于高温阶段的斜率, 表明高温阶段的相转变速度要比低温阶段快。“S”形曲线中间部分为 $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相。同时, 加热速率对相转变动力学有明显的影响, 升温速率越快, $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变的起始温度也越高, 结束温度也越高, 升温速率对 $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ 相转变结束温度

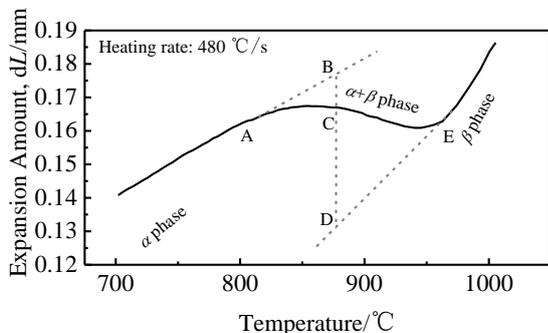


图 1 加热速度 8 °C/s Zr-1Nb-0.01Cu 合金升温热膨胀曲线
Fig.1 Dilatometry curve of Zr-1Nb-0.01Cu alloy measured at the heating rate of 8 °C/s

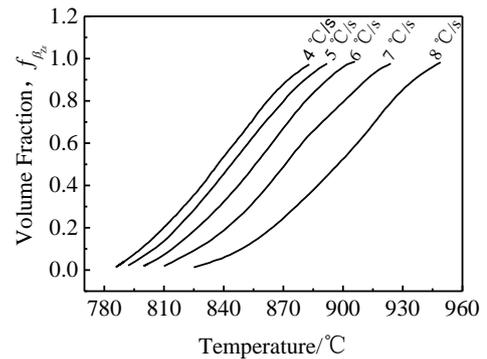


图 2 Zr-1Nb-0.01Cu 合金 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变动力学曲线
Fig.2 Phase transformation kinetic curves of $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ in Zr-1Nb-0.01Cu alloy

的影响要大于对 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 起始温度的影响。

2.2 Zr-Nb-Cu 合金 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相转变分析

根据相关研究^[12], 在动态条件下, α_{Zr} 相向 β_{Zr} 相开始转变的温度 $T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$ 是升温速率的函数, 由 T. Forgeron 等人^[12]提出了相转变温度 T 与温度变化速率 R_H 之间关系的模型:

$$T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = A + B \ln(R_H) \quad (2)$$

式中, A 和 B 为常数, 由实验数据拟合得出; R_H 为升温速率。

图 3 为 Zr-1Nb-0.01Cu 合金相转变起始温度与升温速率的关系。结合等式 (2), 得到合金相转变温度 T 与温度变化速率 R_H 之间的关系方程为:

$$T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = 744.4 + 9.4 \ln(R_H) \quad (3)$$

根据 Beneš 等人的研究^[14], E110 合金的相转变起始温度与升温速率的关系为:

$$T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = 747 + 79.2 \ln(R_H) \quad (4)$$

从等式 (3) 和等式 (4) 可以看出, E110 合金和 Zr-1Nb-0.01Cu 合金在平衡状态的温度相差不大, 但 E110 合金的温度变化速率 (等式 (4) 的斜率) 要明显高于 Zr-1Nb-0.01Cu 合金。

图 4 为升温速率对不同合金中 β_{Zr} 相体积分数为 10% 时转变温度的影响, 温度线为各转变温度点的拟合线。可以看出, Zr-4 合金 (Zr-Sn) 的相转变温度最高, M5 合金 (Zr-Nb) 的相转变温度线斜率明显大于 Zr-4 合金, 而 M4 合金的相转变温度线在升温速率 1~10 °C/s 范围内变化很小^[15]。Zr-1Nb-0.01Cu 合金的相转变温度线处于最底部, 在升温速率 1 °C/s 到 10 °C/s 范围内温度变化为 798~849 °C, 比 M5 合金低约 50 °C, 相变温度线斜率与 M5 合金的温度线斜率接近。相转变温度的降低主要是由于 Zr-1Nb-0.01Cu 合金中含有低熔点元素 Cu。R. S. Qiu 等人^[16]也证实了

C u 元 素 的

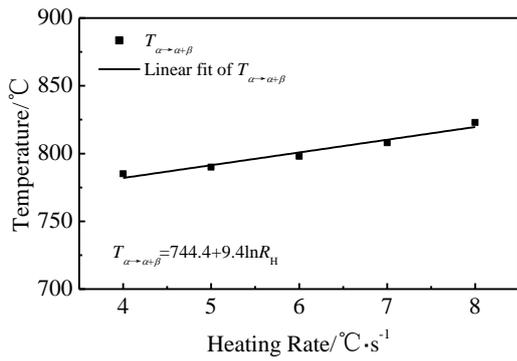


图 3 Zr-1Nb-0.01Cu 合金相转变起始温度与升温速率的关系
Fig.3 Relationships between phase transformation temperatures and heating rates of Zr-1Nb-0.01Cu alloy

加入会降低锆合金 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 的相转变的起始温度。由于 Zr-1Nb-0.01Cu 合金升温 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变过程是通过新相 β_{Zr} 形核-长大来实现的, 根据相关研究, $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变激活能 Q 可以通过 JMA 方程获得^[17]:

$$\ln \left\{ \frac{T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}^2}{R_H} \right\} = \ln \left\{ \frac{Q}{Rk_0} \right\} + \frac{Q}{Rk_0} \quad (5)$$

式中, k_0 为方程的前指数因子; R 为气体常数, 8.31 kJ/mol; R_H 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{s}$; $T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$ 为 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相变开始温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

等式(5)中, 未知参数主要有指数因子 k_0 和 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变激活能 Q 。Zr-1Nb-0.01Cu 合金在不同升温速率下 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变的起始温度如表 1 所示。

利用等式(5)和表 1, 做 $\ln\{T^2/R_H\}$ 与 $1/T$ 的关系(见图 5), 求斜率 Q/R , 最终可得 Zr-1Nb-0.01Cu 合金 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相变激活能 $Q=149.1$ kJ/mol。有文献报道了 Zr-4 合金和 M5 合金 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相转变激活能分别为 155.8、316.7 kJ/mol^[12]。Zr-1Nb-0.01Cu 合金的

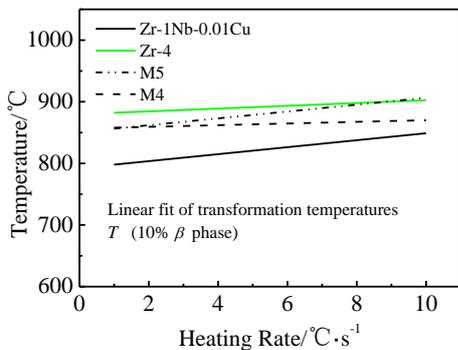


图 4 升温速率对不同合金相转变温度 (10% β_{Zr} 相) 的影响
Fig.4 Effects of heating rates on phase transformation

temperatures (10% β_{Zr}) in various alloys

$\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相转变激活能要低于上述 2 种合金。因此, 升温过程中 Zr-1Nb-0.01Cu 更容易发生相变。

2.3 Zr-Nb-Cu 合金 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 相转变 CHT 图

图 6 为不同升温速率下 Zr-1Nb-0.01Cu 合金连续升温相转变 (CHT) 曲线, 所标注的温度线为 β_{Zr} 相的体积分数分别为 5% 和 95%, 温度分别表示为 $T_{\beta_{Zr}-5\%}$ 和 $T_{\beta_{Zr}-95\%}$ 。可以看出, 随着升温速率的提高, 相转变的 $T_{\beta_{Zr}-5\%}$ 和 $T_{\beta_{Zr}-95\%}$ 也在不断升高。 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变主要发生在 790.1~943.2 $^{\circ}\text{C}$ 范围。根据该图, 可以了解 LOCA 工况下该合金相转变行为。

表 1 不同加热速率 Zr-1Nb-0.01Cu 合金 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相变温度

Table 1 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ transformation temperatures of Zr-1Nb-0.01Cu alloy at various heating rates

Heating rate/ $^{\circ}\text{C s}^{-1}$	4	5	6	7	8
$T_{\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}} / ^{\circ}\text{C}$	785	790	798	808	823

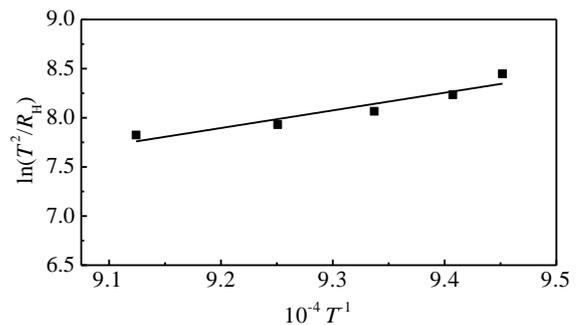


图 5 $\ln\{T^2/R_H\}$ 与 $1/T$ 的关系
Fig.5 Relationship between $\ln\{T^2/R_H\}$ and $1/T$

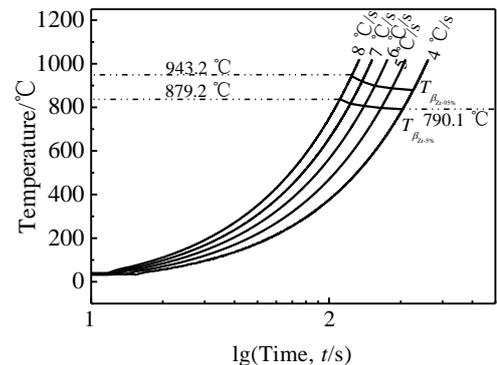


图 6 Zr-1Nb-0.01Cu 合金升温 $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ 相转变 CHT 图
Fig.6 CHT diagram of $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ phase transformation in Zr-1Nb-0.01Cu alloy

3 结 论

1) 研究了 Zr-1Nb-0.01Cu 合金升温过程 $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变行为, 建立了相转变动力学图。

2) $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ 相转变起始温度与升温速率之间的关系为: $T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = 744.4 + 9.4 \ln(R_H)$, 升温速率对合金相转变起始温度的影响要小于 E110 合金; 相转变的激活能为 149.1 kJ/mol, 低于 Zr-4 和 M5 合金的相转变激活能。

3) 构建了合金升温过程相转变 CHT 图, 为了解含 Cu 锆合金热加工过程及 LOCA 工况下相转变行为提供指导。

参考文献 References

- [1] Foster J P, Dougherty J, Burke M G *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 173(2): 164
- [2] Garzarolli F, Schumann R, Steinberg E. *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM, 1994
- [3] Luan Baifeng(栾佰峰), Su Jing(苏 婧), Huang Tianlin(黄天林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 830
- [4] Li Qiang(李 强), Liang Xue(梁 雪), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 92
- [5] Fumihisa N, Takashi O, Hiroshi U. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2003, 40(4): 213
- [6] Corvalán-Moya C, Desgranges C, Toffolon-Masclat C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 400(3): 196
- [7] Massih A R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 384(3): 330
- [8] Gil H, Yoon S, Ho M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373: 429
- [9] Bangaru N V, Busch R A, Schemel J H *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM, 1987: 284
- [10] Hunt C E L, Niessen P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1970, 35(1): 134
- [11] Hunt C E L, Niessen P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1971, 38(1): 17
- [12] Forgeron T, Brachet J C, Barcelo F *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM, 2000
- [13] Liu Y C, Sommer F, Mittemeijer E J. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 507
- [14] Beneš O, Van Uffelen P, Van de Laar J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 414(2): 88
- [15] Chai Linjiang(柴林江), Luan Baifeng(栾佰峰), Chen Jianwei(陈建伟) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(1): 107
- [16] Qiu R S, Luan B F, Chai L J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 453(1-3): 269
- [17] Shah A K, Kulkarni G J, Gopinathan V *et al.* *Scripta Materialia*[J], 1995, 32: 1353

Continuous Heating Phase Transformation Kinetics of Zr-Nb-Cu Alloy

Wang Rongshan¹, Bai Guanghai^{1,2}, Liu Erwei¹, Zhang Yanwei¹, Mei Jinna¹, Du Chenxi¹, Li Jinshan², Xue Xiangyi²

(1. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ phase transformation kinetics were investigated by the thermodynamic dilatometry at various heating rates in Zr-1Nb-0.01Cu alloy. The results show that the relationship between the start transformation temperature of $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ and the heating rates is $T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = 744.4 + 9.4 \ln(R_H)$, and the heating rates show a weaker effect on the transformation temperatures of the alloy than on that of E110 alloy. The active energy of $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ is 149.1 kJ/mol calculated from the JMA model, smaller than that of Zr-4 and M5 alloys. The continuous heating transformation diagram (CHT) of $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ is given according to phase transformation curves of the alloy.

Key words: Zr-Nb-Cu alloy; $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$; kinetics; active energy; CHT diagram

Corresponding author: Wang Rongshan, Ph. D., Senior Engineer, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, P. R. China, Tel: 0086-512-68297900, E-mail: cntsail@gmail.com