

退火温度对核电站“铠甲”锆合金管材力学性能和第二相的影响

Effect of Annealing Temperature on the Mechanical Properties and Second Phase of Zirconium Alloy Tubes

供稿|赵婷婷¹, 谢汉芳², 杨艳³ / ZHAO Tingting¹, XIE Hanfang², YANG Yan³

内容导读

锆合金是核反应堆中不可或缺的“铠甲”材料，负责包裹核燃料，承受高温、高压和辐射的极端环境。为实现我国核电站关键锆材的自主可控，本研究对比了不同退火温度下国产与进口 Zr-4 合金管材的性能变化。结果发现，当退火温度升高至 490 °C 并保温 3 h 后，国产管材在 400 °C 高温下的屈服强度和抗拉强度显著提升，分别达到 176 和 324 MPa，与进口产品性能相当。通过电子显微镜观察发现，国产与进口管材中的第二相粒子在结构、尺寸和成分上高度一致，主要为富铁铬的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 相。这一研究不仅揭示了退火温度—微观组织—力学性能之间的内在联系，也为国产锆合金热处理工艺的优化提供了重要依据，推动核电关键材料走向国产化。

锆合金凭借较低的中子吸收截面、良好的力学性能以及高温高压水环境中良好的耐蚀性，成为核反应堆燃料组件中重要的结构材料^[1-2]。随着核能技术的快速发展，锆合金在核反应堆中的应用日益广泛，尤其是在燃料包壳、压力管和中心管等关键部件中。在核反应堆运行过程中，燃料芯棒温度场变化较复杂，锆合金部件常承受急冷急热的热应力^[3]，致使其与燃料棒相互作用并迅速产生应变^[4-5]，因此对锆合金的强度、塑性提出极高的要求。我国自 2002 年起引进、建设、并网发电的 2 座商用重水堆核电站，一直使用从加拿大进口的 Zr-4 合金中心管、压力管等结构材料。近年来，受全球地缘政治

局势变化影响，核电技术的跨国协同应用受到结构性制约，进口 Zr-4 合金中心管、压力管受阻。在全球供应链重构背景下，建立自主可控的核用关键材料与技术已成为战略需求。由于国产 Zr-4 合金中心管、压力管生产历史短、经验少，关键性能控制稳定性差，尤其是在关键工艺参数对性能的影响方面，缺乏与进口 Zr-4 合金管的对标试验和验证。因此，为早日实现国产化，需对国产 Zr-4 合金管材与进口管材力学性能开展比对研究。

研究表明，锆合金在高温高压环境下的力学性能会发生显著变化，尤其在热应力作用下，其强度和塑性面临严峻考验。目前在用的进口 Zr-4 合金中

作者单位：1. 国核锆铪理化检测有限公司，陕西 宝鸡 721013；2. 上海核工程研究设计院股份有限公司，上海 200233；3. 陕西亿创钛锆检测有限公司，陕西 宝鸡 721013

心管、压力管，进口时并未获得全面的服役安全可靠数据，急需补全相应的力学、物理性能等结果数据。随着重水堆用锆合金材料国产化的推进，相关锆合金服役安全可靠需要深入研究。资料显示，当前研究多集中于重水堆用 Zr-2.5Nb 合金。潘春婷等^[6]研究压力管在高温环境中的延迟氢化物开裂行为，为锆合金部件安全运行提供理论和数据支撑；文惠民等^[7]对国产、加拿大、印度生产的重水堆用 Zr-2.5Nb 压力管加工工艺进行对比研究，并提出优化方案；徐同喜等^[8]分别从轴向伸长、径向膨胀和壁厚减薄 3 个变形因素出发，研究其对重水堆压力管延寿的影响。关于重水堆用 Zr-4 中心管的研究鲜有报道，尤其是相关热处理制度对性能的影响等相关信息更是无从借鉴。

本文通过对比研究不同退火温度下国产与进口 Zr-4 管材的力学性能及微观组织特征，为优化国产锆合金热处理工艺提供理论依据。本研究通过建立退火温度-显微组织-力学性能的定量关系，揭示了第二相演化对材料强韧化的作用机制。

试验

试验材料

本文研究的 Zr-4 合金名义化学成分见表 1。原料为核级海绵锆，由国核维科锆铪有限公司生产，通过 3 次真空自耗电弧（VAR）熔炼制得铸锭，再经锻造、淬火、挤压、3 道次皮尔格冷轧及成品退火加工，得到规格为 $\phi 11.50 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 的国产 Zr-4 合金包壳管。国产 Zr-4 合金包壳管的退火温度分别为 470、490、520 $^{\circ}\text{C}$ ，均保温 3 h。加拿大进口 Zr-4 合金包壳管的规格为 $\phi 11.50 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 。

表 1 Zr-4 合金管材名义化学成分（质量分数） %

Sn	Fe	Cr	O	Zr
1.30~1.80	0.18~0.24	0.07~0.13	<0.16	余量

试验方法

高温拉伸性能试验

将样品加工为 200 mm 长的管材样品，采用岛津 AG-X 100KN 电子万能试验机，按照 GB/T 228.2—2015

《金属材料 拉伸试验 第 2 部分：高温试验方法》进行高温拉伸试验，试验温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 。屈服前的拉伸速率为 $8.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ，过屈服后的拉伸速率为 $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，通过试验获得 0.2% 规定屈服强度 $R_{p0.2}$ 、抗拉强度 R_m 、断后伸长率 $A_{50\text{mm}}$ 。

第二相试验

透射电镜（TEM）试验样品采用先机械研磨后双喷的方法进行制备。先沿轴向线切割出长方形薄片样品，厚度约 500 μm ，再使用 SiC 砂纸研磨至 4000#，使厚度减至约 50 μm ，然后使用透射样品冲制器将研磨后的薄片冲成小圆片，最后进行电解双喷减薄。双喷参数如下：电解液为体积分数 10% 的高氯酸酒精混合溶液，电压为 30 V，溶液温度为 -20 $^{\circ}\text{C}$ ，电流约为 80 mA，电解时间约为 3 min。样品制得后，使用透射电镜对样品的第二相成分和结构进行分析。

扫描电镜（SEM）试验样品采用先机械研磨后电解抛光的方法进行制备。将样品待测面依次进行研磨、粗抛光和多道次精抛光，制备成镜面。电解抛光的参数如下：电压为 30~45 V，温度为 0~20 $^{\circ}\text{C}$ ，电解液按照高氯酸/乙二醇丁醚/乙醇体积比为 7:1:2 进行配置，电解时间为 15~45 s。扫描电镜第二相样品的制备是将镜面样品采用混合酸液（按照水/硝酸/氢氟酸体积比为 45:45:10 进行配置）腐蚀，经清水冲洗、冷风吹干后，使用扫描电镜对样品的第二相尺寸和数量进行测试。

显微组织试验

将管材沿长度方向截取成 13 mm 的样品，其截面依次用 100#、300#、500#、1000#砂纸进行研磨、抛光后，采用混合酸液（按照 HF/HNO₃/H₂O 体积比为 10:45:45 进行配置）腐蚀，制成显微样品，在金相显微镜下进行观测。

结果与分析

第二相结果分析

图 1 为不同退火工艺下国产管材和进口管材的透射电子显微镜照片，可见经冷轧成型、成品退火后，析出的第二相呈椭球状或球状，较均匀地分布在晶内或晶界。Zr-4 合金中，Sn、Fe、Cr 为核级锆

中的主要添加元素,质量分数约为2%。然而,Fe、Cr在 α -Zr中的溶解度非常小。例如,在773 K时, α 相中Fe、Cr、Sn的质量分数约为0.07%。因此,合金中绝大部分的Fe、Cr元素会与Zr形成稳定或亚稳的金属间化合物,以第二相形式析出^[9]。对比不同退火时间的透射电子显微镜照片可知,随着退火温度的升高,大尺寸第二相的占比增加,即较小尺

寸的粒子溶解后,质量向较大尺寸的粒子转移,促使第二相粒子长大^[10],且不同退火温度下的第二相平均尺寸与进口管材相当。

为确定不同退火工艺下国产Zr-4管材与进口Zr-4管材第二相的成分及结构,分别对不同退火温度条件下2种管材的第二相进行结构和成分分析,结果见图2~5。

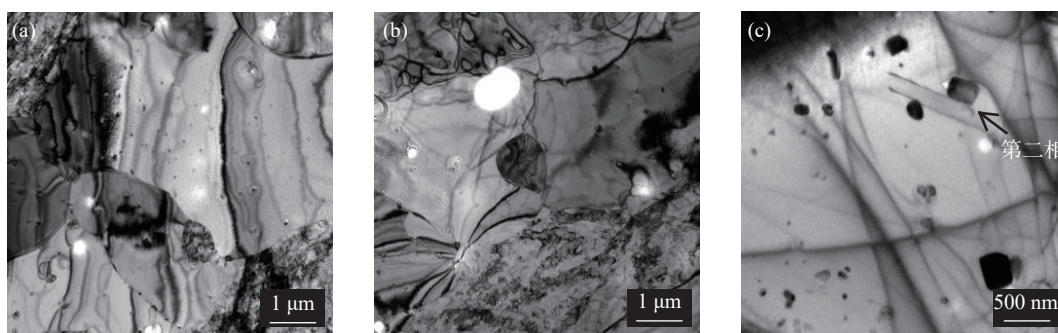


图1 不同退火温度下国产管材第二相透射电镜照片:(a)470 °C;(b)490 °C;(c)520 °C

由图2~5国产管材的能谱分析表明,第二相主要富集Fe、Cr元素;进一步通过选区电子衍射确定,该第二相晶体为具有密排六方(HCP)结构的Zr(Fe,Cr)₂相。进口管材能谱分析表明,其第二

相也主要富集Fe、Cr元素;选区电子衍射分析表明,此第二相晶体结构同样为密排六方结构的Zr(Fe,Cr)₂相。在Zr-Sn系合金成分范围内,Sn完全固溶于 α -Zr基体,不参与形成析出相,Fe、Cr、

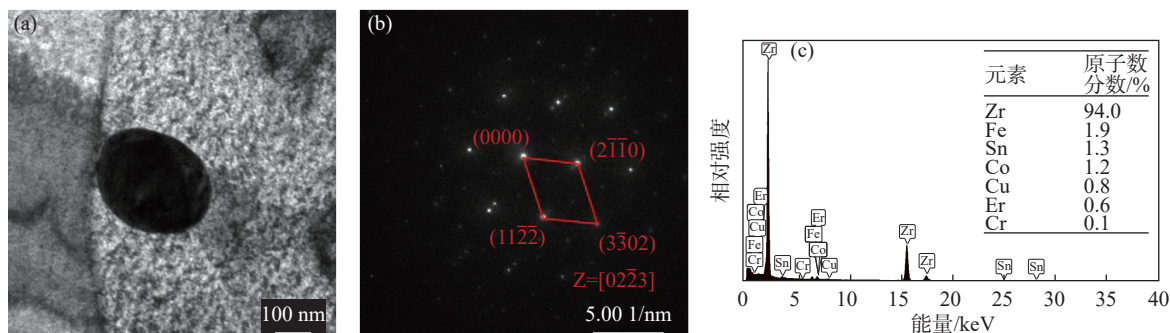


图2 退火温度为470 °C时国产管材第二相衍射花样和能谱图:(a)形貌图;(b)衍射花样图;(c)能谱结果

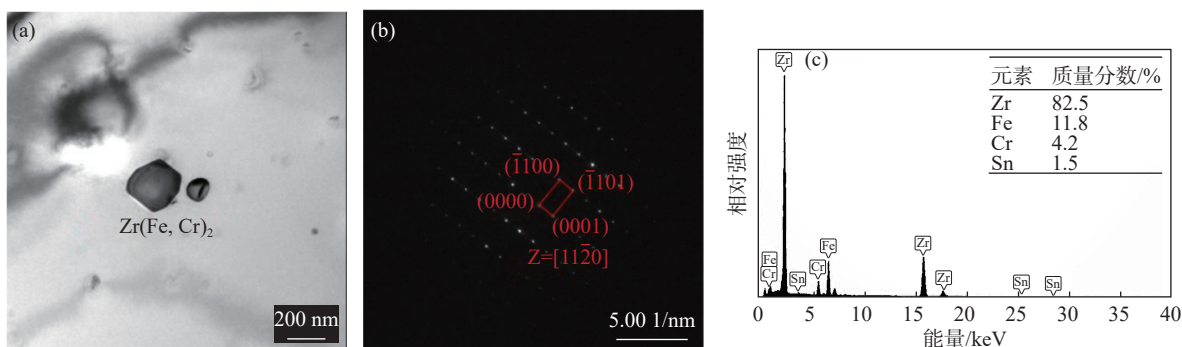


图3 退火温度为490 °C时国产管材第二相衍射花样和能谱图:(a)形貌图;(b)衍射花样图;(c)能谱结果

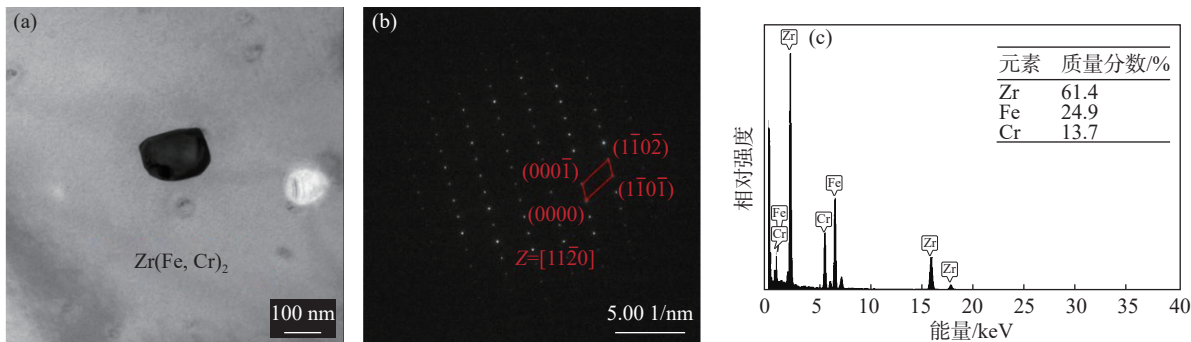


图4 退火温度为 520 °C 时国产管材第二相衍射花样和能谱图: (a) 形貌图; (b) 衍射花样图; (c) 能谱结果

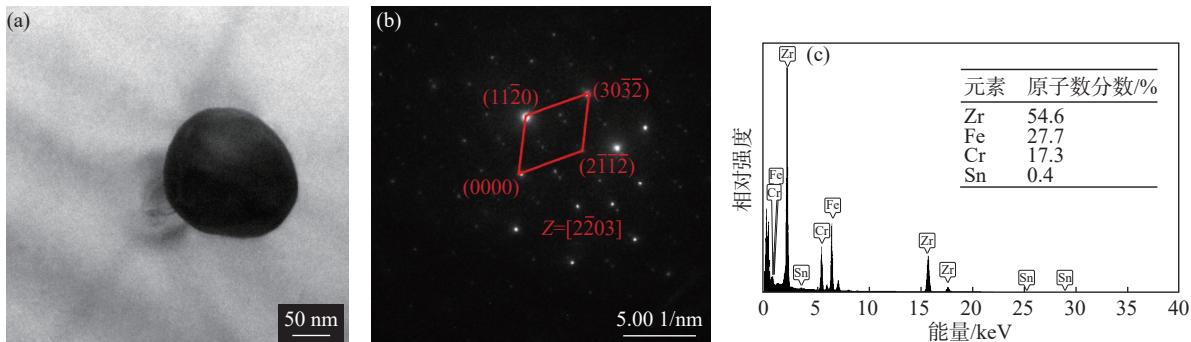


图5 进口管材第二相衍射花样和能谱图: (a) 形貌图; (b) 衍射花样图; (c) 能谱结果

Ni 一般也不单独与 Zr 形成 Zr-Fe、Zr-Cr、Zr-Ni 离子。例如，Zr-4 合金中仅有一类析出相，即 Zr-Fe-Cr Laves 相^[11]。

测试并直接计算退火温度条件下的国产和进口 Zr-4 管材第二相尺寸和面积占比，结果见表 2。

表 2 第二相尺寸分析结果

序号	样品来源	退火条件/°C	平均直径/nm	面积分数/%
1	国产 Zr-4	470	181	0.71
2		490	185	0.70
3		520	190	0.69
4	进口 Zr-4	—	188	0.68

由表 2 可知，不同温度条件下退火，国产 Zr-4 管材第二相平均直径基本为 181~190 nm，第二相面积占比为 0.69%~0.71%，差异极小。锆合金中第二

相尺寸主要由淬火和成品退火温度决定，淬火过程中冷却速率越快，第二相尺寸越小，分布越均匀；退火温度越高，第二相尺寸越大^[12]。本文涉及的国产 Zr-4 管材随着退火温度（470~520 °C）的升高，第二相尺寸增大，而面积占比基本保持不变，完全符合文献记载的第二相尺寸变化规律。同时，国产 Zr-4 管材与进口 Zr-4 管材的第二相成分和结构一致，均为密排六方结构的 Zr(Fe, Cr)₂ 相，第二相尺寸和面积占比也基本一致。

退火温度对高温拉伸性能的影响

表 3 为 400 °C 试验条件下，不同退火条件的国产 Zr-4 管材和进口 Zr-4 管材的力学拉伸结果。由表 3 可知，国产 Zr-4 管材随着退火温度的升高，屈服强度和抗拉强度呈先升后降的趋势，在 490 °C 退

表 3 不同退火条件的国产管材与进口管材力学性能结果

序号	样品来源	退火温度/°C	400 °C 下拉伸性能		
			$R_{p0.2}$ /MPa	R_m /MPa	第二相面积分数/%
1	国产 Zr-4	470	166	302	39.5
2		490	176	324	37.0
3		520	172	319	38.0
4	进口 Zr-4	—	174	322	38.0

火温度下达到最大值, 分别为 176、324 MPa; 此时, 国产 Zr-4 管材的拉伸性能(屈服强度、抗拉强度、伸长率)及第二相面积与进口管材相当, 见图 6。

图 7 为不同退火条件下国产 Zr-4 管材的显微组织, 可见随着退火温度的升高, 国产 Zr-4 管材显微组织的均匀性不断升高, 490 °C 退火时仍存在部分冷轧变形组织。锆合金中若存在冷变形组织, 往往会保留较高的位错密度, 位错缠绕阻碍位错运动,

导致变形抗力较大, 因此强度较高。随着退火温度的升高, 显微组织的均匀性通常会提高, 新晶粒的形成使大量位错滑移和变形孪晶恢复活力, 管材中变形组织的改变导致管材性能显著改变^[12], 进而使其强度显著下降。当退火温度超过 490 °C 时, 随着温度的升高, 金属原子间结合力减弱, 位错运动阻力降低, 塑性变形更易发生, 在此过程中动态回复或再结晶会软化组织, 消除加工硬化, 导致锆合金管材强度降低, 塑性提高。

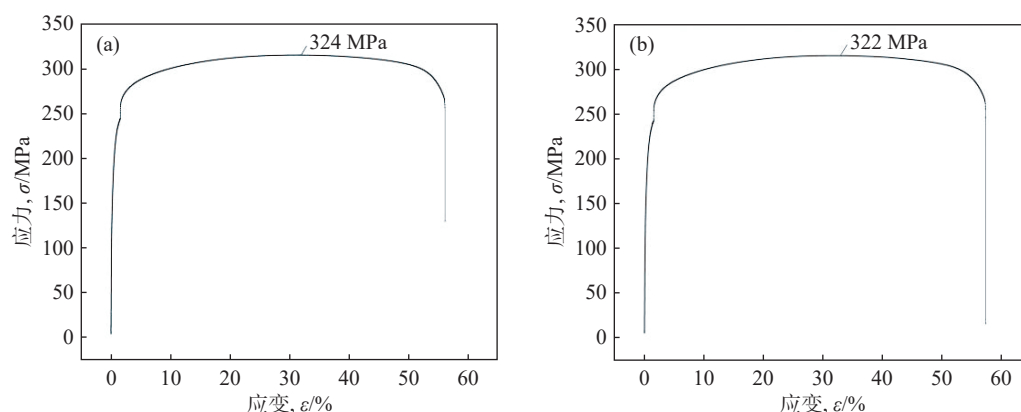


图 6 退火温度为 490 °C 时 Zr-4 管材拉伸曲线: (a) 国产; (b) 进口

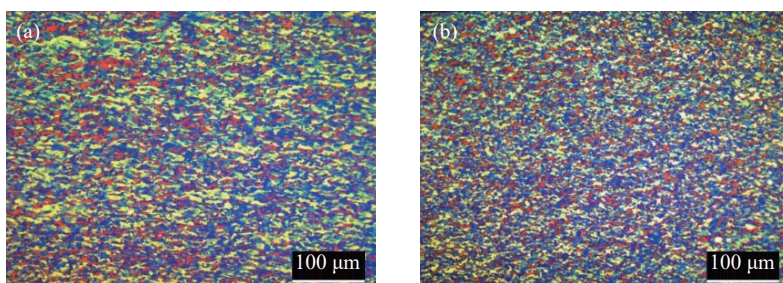


图 7 不同退火温度下国产 Zr-4 管材显微组织: (a)490 °C; (b)520 °C

结束语

(1) 退火温度对 Zr-4 合金的力学性能具有显著调控作用, 采用 490 °C/3 h 热处理工艺后, 国产管材在 400 °C 下进行高温拉伸, 其高温强度 ($R_{p0.2}=176$ MPa, $R_m=324$ MPa) 达到进口产品水平。

(2) 国产管材经 490 °C 退火后, 其 Zr(Fe, Cr)₂ 相平均尺寸 (185 nm) 及分布特征与进口管材 (188 nm) 高度一致。

(3) 建立退火温度-力学性能的定量关系, 为国产锆合金工艺优化提供理论指导。

参考文献

- [1] 崔怡然, 杨忠波, 刘然超, 等. Zr-Sn-Nb 合金带材力学性能各向异性研究. 核动力工程, 2023, 44(S1): 131
- [2] 吴楠, 麻凯. 包壳管用 SZA-6 锆合金的高温单轴拉伸蠕变行为. 机械工程材料, 2023, 47(6): 86
- [3] 曾付林, 张小龙, 赵鹏程. 铅铋冷却紧密栅内环形燃料棒外向温度分布不均匀性研究. 核动力工程, 2023, 44(6): 95
- [4] Halabuk D, Maryinec J. Calculation of stress and deformation in fuel rod cladding during pellet-cladding interaction. Acta Polytech, 2015, 55(6): 384
- [5] Zhang B, Liu M M, Tian Y Z, et al. Defect inspection system of

- nuclear fuel pellet end faces based on machine vision. *J Nucl Sci Technol*, 2020, 57(6): 617
- [6] 潘春婷, 明洪亮, 石秀强, 等. 重水堆压力管延迟氢化物开裂行为研究进展. *中国腐蚀与防护学报*, 2025, 45(2): 307
- [7] 文惠民, 杨钊, 周宣, 等. CANDU 重水堆用 Zr-2.5Nb 压力管研究进展. *有色金属加工*, 2020, 49(6): 16
- [8] 徐同喜, 周健伟. 秦山 CANDU-6 重水堆压力管变形对延寿的影响研究. *核动力工程*, 2021, 42(6): 199
- [9] Li C, Zhou B X, Zhao W J, et al. Determination of Fe and Cr content in alpha-Zr solid solution of Zircaloy-4 with different heat-treated states. *J Nucl Mater*, 2002, 34(2/3): 134
- [10] Neogy S, Srivastava D, Chakravarty J K, et al. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys. *Metall Mater Trans A*, 2007, 38(3): 485
- [11] 朱伟, 王桢, 吴璐, 等. 新锆合金不同热处理条件下第二相结构及成分变化研究. *现代应用物理*, 2023, 14(1): 185
- [12] 渠静雯, 李博帅, 张海芹, 等. 成品退火工艺对 Zr-4 合金管材显微组织和力学性能的影响. *金属热处理*, 2024, 49(4): 95
- 基金项目:** 陕西省创新能力支撑计划资助项目 (2023-CX-PT-25)。
- 作者简介:** 赵婷婷 (1993—), 女, 陕西省宝鸡市人, 材料性能测试工程师, 2015 年毕业于宝鸡文理学院材料专业。主要研究方向: 核级锆合金材料分析检测及质量控制。参与国家重大专项 2 项, 省部级课题 1 项, 申报发明专利 2 项。通信地址: 陕西省宝鸡市高新开发区 206 号; E-mail: 709720397@qq.com。