

# 采用 Nb 中间层扩散连接 Zr-4 合金接头 界面组织与性能

王瑞萍<sup>1</sup>, 肖宗林<sup>2</sup>, 杨旭<sup>1</sup>, 王泽明<sup>2</sup>, 王颖<sup>1</sup>, 杨振文<sup>1</sup>

(1. 天津大学, 天津市现代连接技术重点实验室, 天津, 300354; 2. 中国核动力研究设计院, 成都, 610041)

**摘要:** 为提高 Zr-4 合金扩散焊接头强度, 降低有效连接温度, 采用不同厚度的 Nb 中间层在 760 °C/30 min/7 MPa 条件下扩散连接 Zr-4 合金, 分析了 Nb 中间层的加入及其厚度对接头界面组织和性能的影响。结果表明, 在扩散连接过程中, 界面处 Zr 和 Nb 原子相互扩散形成由 (Zr, Nb) 固溶体构成的扩散层, 且扩散层厚度随着中间层厚度的增加基本不变, 靠近 Nb 侧的扩散层中观察到 Zr(Cr, Fe)<sub>2</sub> 和 Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub> 第二相的生成。在 760 °C 条件下, Zr-4 合金直接扩散焊接头抗拉强度仅为 75 MPa, 存在大量未连接区域, 添加 Nb 中间层可显著提高界面结合率, 接头抗拉强度达到 450 MPa, 接头抗拉强度和断后伸长率随着 Nb 中间层厚度的增加稍有下降, 在添加 20 μm 中间层时最大, 分别为 450 MPa 和 13.1%, 且断裂位置由 Zr-4 合金基体 (20 μm) 转变为界面扩散层 (50 μm 和 80 μm)。Zr-4 合金扩散焊接头在经历 400 °C, 10.3 MPa 的过热蒸气腐蚀后, 扩散层发生明显腐蚀现象, 腐蚀深度最大达到 108.39 μm, 接头抗拉强度和断后伸长率下降至 415 MPa 和 5.1%, 断裂位置在连接界面处, 断口中发现 Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub> 相。

**创新点:** (1) 采用 Nb 中间层对 Zr-4 合金实现扩散连接。

(2) 探究了中间层的加入及其厚度对接头显微组织、力学性能以及腐蚀性能的影响。

**关键词:** 扩散焊; Zr-4 合金; Nb 中间层; 腐蚀性能

中图分类号: TG 453.9 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20230720001

## Microstructures and properties of Zr-4 alloy diffusion bonding joint with Nb interlayer

WANG Ruiping<sup>1</sup>, XIAO Zonglin<sup>2</sup>, YANG Xu<sup>1</sup>, WANG Zeming<sup>2</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>, YANG Zhenwen<sup>1</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin, 300354, China; 2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041, China)

**Abstract:** To improve the strength of Zr-4 alloy diffusion bonding joints and reduce the effective bonding temperature, different thicknesses of Nb interlayer were used for the Zr-4 alloy diffusion bonding at 760 °C/30 min/7 MPa. The effect of the Nb interlayer and its thickness variation on the microstructures and properties of the joints was investigated. During the diffusion bonding process, the diffusion layer was formed by the mutual diffusion of Zr and Nb, which was composed of (Zr, Nb) solid solution, and its thickness was constant with the increase of the Nb thickness. Secondary phases of Zr(Cr, Fe)<sub>2</sub> and Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub> were observed in the diffusion layer near the Nb interlayer. The tensile strength of the joints was only 75 MPa at 760 °C and many unbonded areas existed. The tensile strength and elongation of the joints decreased slightly with the increase of Nb thickness, and reached the maximum of 450 MPa and 13.1%, respectively, with the 20 μm Nb interlayer. The fracture position was changed from the Zr-4 matrix (20 μm) to the diffusion layer (50 μm, 80 μm). After superheated steam corrosion of 400 °C and 10.3 MPa, obvious corrosion occurred at the diffusion layer of the Zr-4/Nb/Zr-4 joint. The maximum corrosion depth was 108.39 μm, and the tensile strength and elongation of the joints decreased to 415 MPa and 5.1%. The Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub> phases were found on the fracture surface.

**Highlights:** (1) Nb interlayer was used to achieve the diffusion bonding of Zr-4 alloy.

(2) The effects of the Nb interlayer and its thickness on the microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of the joints were investigated.

**Key words:** diffusion bonding; Zr-4 alloy; Nb interlayer; corrosion behavior

## 0 序言

Zr-4 合金具有热中子吸收截面小、导热率高、高温力学性能和加工性能好、耐高温高压水腐蚀的优点, 常被用作核反应堆核燃料组件包壳材料<sup>[1]</sup>。在制造核燃料组件的过程中, 通常先分段实现燃料和包壳的一体化组装, 再将分段的组件连接成一个整体燃料棒, 在此过程中需要对包壳材料进行连接。通常采用熔化焊、钎焊或扩散焊的方法实现 Zr-4 合金的连接。其中由于熔化焊<sup>[2-5]</sup>的焊接温度较高, 接头会存在较高的焊接残余应力, 且易存在较大焊接变形, 导致接头尺寸精度较差, 难以满足燃料包壳精密连接的需求; 采用钎焊<sup>[6-8]</sup>连接时, 钎料中一些合金元素的引入可能在界面处反应生成大量金属间化合物, 导致接头性能恶化, 耐腐蚀性能较差。相较之下, 真空扩散焊连接温度低, 焊后变形程度低, 且真空环境可以避免环境中氧、氢、氮等元素的引入对接头造成损伤, 保证接头的强度。但当扩散焊温度过高时, 仍会存在焊后变形以及脆性相的生成等问题。

Srikanth 等人<sup>[9]</sup>用 Ni 和 Ti 中间层扩散连接 Zr-4 合金和不锈钢, 发现相对于直接扩散焊, 中间层的加入避免了脆性相 ZrCr<sub>2</sub> 的产生, 从而提高了接头的力学性能; Sun 等人<sup>[10]</sup>采用 Ti 中间层连接 Zr-4 合金, 相比于 Zr-4 合金直接扩散焊, 达到相同抗剪强度的扩散焊温度降低了 100 °C, 同时发现扩散层处形成 (Zr, Ti) 固溶体, Zr 原子在固溶体中扩散系数更高, 有利于扩散连接。可见在扩散焊过程中引入中间层, 可以降低连接温度, 同时改善接触表面, 充当阻隔层, 避免脆性相在界面处生成, 从而改善接头性能<sup>[11-12]</sup>。采用 Nb 作为中间层可以通过在高温下 Nb 与 Zr 形成固溶体, 减少脆性相的生成; 且 Nb 中间层较软, 在扩散焊的过程中易发生塑性变形改善接触; 同时 Nb 的热中子吸收截面小, 不会影响锆合金包壳材料热中子吸收截面小的

性能<sup>[13]</sup>。

在 Zr-4 合金扩散连接的研究中, 有关添加 Nb 中间层及其厚度变化对接头性能影响的研究较少, 无法对接头设计提供充分依据。文中采用 Nb 中间层连接 Zr-4 合金, 探究 Nb 中间层的加入以及不同中间层厚度对接头组织和性能的影响。

## 1 试验方法

试验所用 Zr-4 合金为厚度为 20 mm 的 Zr-4 合金板材, 其化学成分见表 1。扩散焊前利用电火花数控切割机床制备尺寸为 29 mm × 21 mm × 20 mm 的块状 Zr-4 合金, 所用中间层为含 Nb99.9% (质量分数) 的铌箔, 厚度分别为 20 μm, 50 μm 和 80 μm。

表 1 Zr-4 合金的化学成分 (质量分数, %)  
Table 1 Chemical composition of Zr-4 alloy

Sn	Fe	Cr	Zr
1.5	0.2	0.1	余量

扩散焊的装配及试样取样示意图如图 1 所示。在扩散焊之前需要对母材和中间层进行焊前处理, Zr-4 合金母材表面需要用砂纸逐级打磨至 7000 目, 去除表面氧化膜和机械加工痕迹, 随后放入装有丙酮溶液的烧杯中超声清洗 10 min, 以去除表面

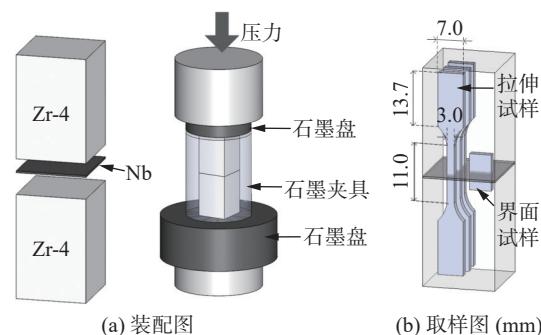


图 1 扩散焊的装配示意图及试样取样示意图

Fig. 1 Schematic of the diffusion bonding assembly and location of test samples. (a) assemblies; (b) location of the test samples

的杂质和油脂. 将处理好的母材和中间层按照图1(a)的形式装配, 将装配好的试样放入真空扩散焊炉中. 根据前期的试验, 选择在焊接压力7 MPa, 保温时间30 min的工艺参数下进行不同温度参数的Zr-4合金直接扩散焊以及加入不同厚度Nb中间层的扩散焊. 取中间层厚度为50  $\mu\text{m}$  扩散焊样品做高压釜腐蚀试验, 腐蚀条件为400  $^{\circ}\text{C}$ , 10.3 MPa的过热蒸气, 腐蚀时间为14 d.

在扩散连接和腐蚀试验完成后, 按照图1(b)用电火花切割机在试样中心位置切取扩散焊接头试样和拉伸试样, 拉伸试样各表面均需逐级打磨至2000目. 拉伸试验通过微小力学拉伸机(Instron Micro Tester 5848)完成, 每个参数下至少取3个试样进行强度测试, 以保证试验数据的可靠性与可重复性. 扩散焊接头试样的表面需用砂纸逐级打磨至7000目, 随后用2.5  $\mu\text{m}$  的抛光剂抛光至表面无划痕, 并用酒精冲洗吹干, 对部分参数的界面观察试

样进行腐蚀, 腐蚀试剂为45%  $\text{HNO}_3$  + 15% HF + 40%  $\text{H}_2\text{O}$ . 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)的背散射电子和二次电子模式对接头界面组织进行观察, 接头微观组织中各相的原子比采用扫描电子显微镜配备的X射线能谱分析(EDS)进行测定.

## 2 试验结果

### 2.1 Zr-4合金真空直接扩散焊

图2为不同参数下Zr-4合金直接扩散焊接头显微组织. 可以看到界面处未形成扩散层, 且在760  $^{\circ}\text{C}$ 下界面存在大量未连接区域, 界面结合率较低. 随着扩散焊温度升高, 界面未连接区域减少, 当温度达到800  $^{\circ}\text{C}$ 时, 界面结合良好, 无明显未连接区域, 但仍存在一些孔洞, 因此Zr-4合金至少要在800  $^{\circ}\text{C}$ 以上才能实现界面的良好结合.

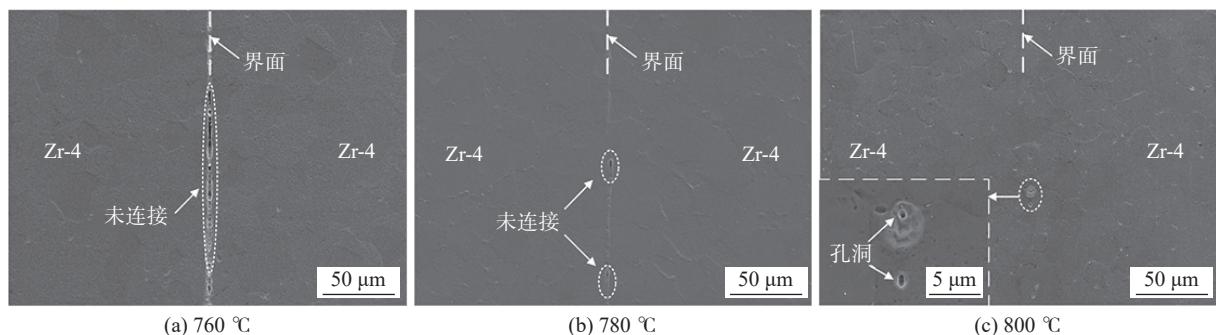


图2 不同温度下Zr-4合金直接扩散焊接头的显微组织

Fig. 2 Microstructures of Zr-4 alloy diffusion bonding joints at different temperatures. (a) 760  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) 780  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) 800  $^{\circ}\text{C}$

### 2.2 中间层厚度对接头组织形貌的影响

图3为760  $^{\circ}\text{C}$ /7 MPa/30 min工艺参数下, Nb中间层厚度为80  $\mu\text{m}$ 的接头界面特征组织. 可

以看到与直接扩散焊相比, 中间层的加入使得接头在较低温度下也可以形成连续均匀的扩散层, 无明显缺陷存在, 相比于直接扩散焊界面结合率高.

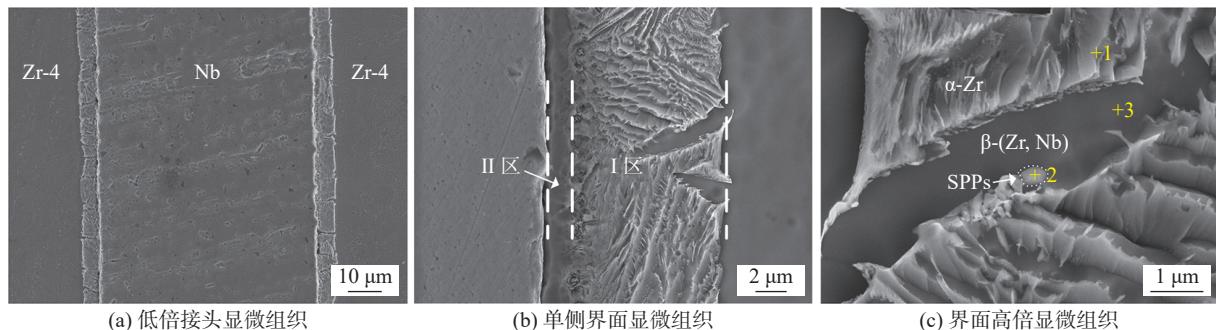


图3 添加80  $\mu\text{m}$ 厚度Nb中间层Zr-4/Nb/Zr-4扩散焊接头界面显微组织

Fig. 3 Interface microstructures of Zr-4/Nb/Zr-4 diffusion bonding joint with 80  $\mu\text{m}$  Nb interlayer. (a) low magnification microstructure of the joint; (b) microstructure of one side of the joint; (c) high magnification microstructure of the Zr-4/Nb interface

图 3(b) 为放大后的一侧扩散层界面组织, 可以发现扩散层分为 I 区和 II 区 2 个特征区域。由 Zr-Nb 相图可知在扩散焊温度下界面处会形成  $\beta$ -(Zr, Nb) 固溶体, 在冷却过程中  $\beta$ -(Zr, Nb) 会部分转变为  $\alpha$ -Zr 和 Nb, 因此 I 区可以看到深灰色  $\beta$ -(Zr, Nb) 基体中有浅灰色针状  $\alpha$ -Zr 析出<sup>[14]</sup>; II 区为  $\beta$ -(Zr, Nb) 固溶体, 靠近 I 区处存在大量浅灰色颗粒, 由 EDS 结果显示图 3(c) 中灰色颗粒中 Fe 元素含量较高, 推测为  $Zr(Cr, Fe)_2$  和  $Zr(Fe, Nb)_2$ <sup>[15]</sup> 等第二相 (SPPs), 图 3

中各点的化学成分见表 2。图 4 为采用不同厚度的 Nb 中间层, 在 760 °C/7 MPa/30 min 工艺参数下扩散连接 Zr-4 合金得到的接头显微组织和成分分布, 可以看出扩散层厚度随中间层厚度的增加基本不变, 结合线扫描结果可知, I 区和 II 区中均存在 (Zr, Nb) 固溶体, I 区存在大量  $\alpha$ -Zr 板条, Zr 元素含量相对较高, II 区存在 Fe 和 Cr 元素的聚集现象, 这是由于在此处的  $\beta$ -(Zr, Nb) 中 Fe 和 Cr 元素固溶度更高, 且存在更多第二相的富集。

表 2 图 3 各点的化学成分 (原子分数, %)  
Table 2 Chemical composition of the points labeled in Fig. 3

位置	Zr	Nb	Fe	Cr	Sn	物相
1	61.04	25.53	9.88	2.27	1.26	$\alpha$ -Zr
2	71.31	21.92	4.53	1.63	0.59	(Zr, Nb)
3	69.58	24.22	3.00	1.58	1.62	(Zr, Nb)

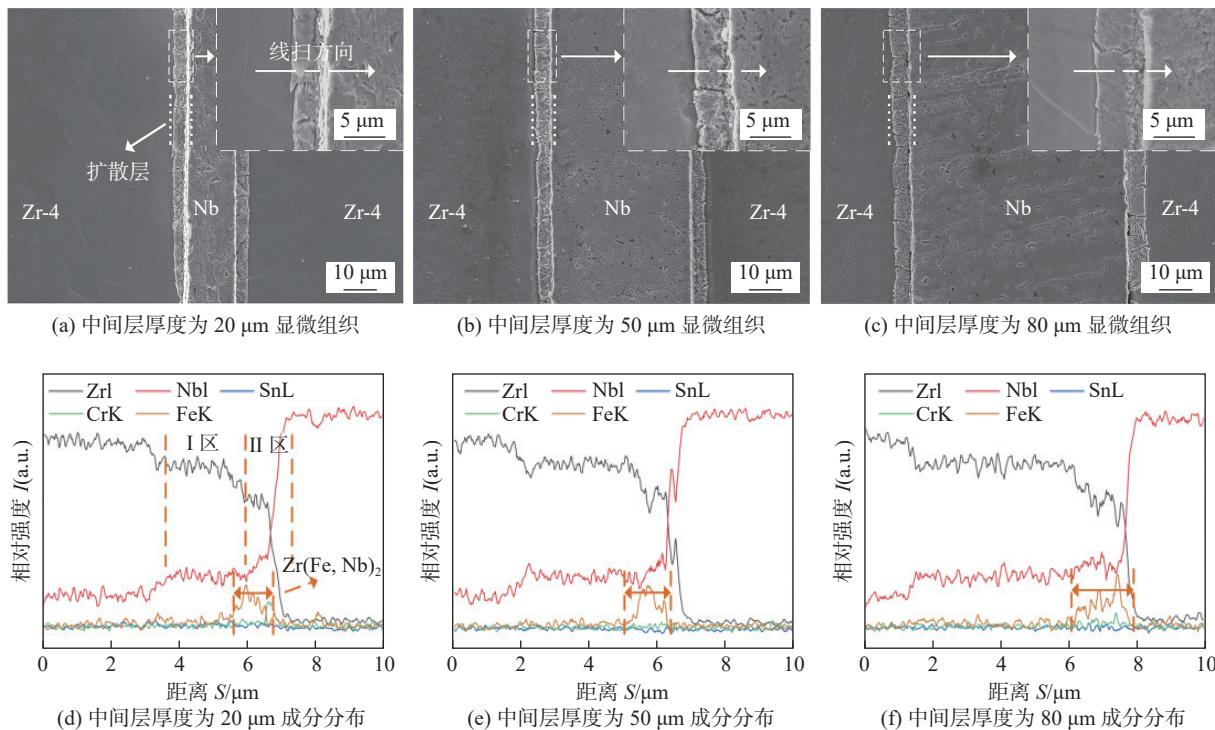


图 4 Nb 中间层厚度对 Zr-4/Nb/Zr-4 扩散焊接头界面显微组织与成分分布的影响

Fig. 4 Influence of Nb interlayer thickness on interface microstructures and content profiles of Zr-4/Nb/Zr-4 diffusion bonding joints. (a) interface microstructures of 20  $\mu\text{m}$  interlayer; (b) interface microstructures of 50  $\mu\text{m}$  interlayer; (c) interface microstructures of 80  $\mu\text{m}$  interlayer; (d) content profiles of 20  $\mu\text{m}$  interlayer; (e) content profiles of 50  $\mu\text{m}$  interlayer; (f) content profiles of 80  $\mu\text{m}$  interlayer

### 2.3 中间层的加入对接头力学性能的影响

图 5 为 760 °C/30 min/7 MPa 参数下接头抗拉强度和断后伸长率随 Nb 中间层厚度的变化。拉伸试验结果表明, 在扩散焊温度 760 °C 时, Nb 中间层

厚度为 20  $\mu\text{m}$  时抗拉强度和断后伸长率最大, 分别为 450 MPa 和 13.1%。此时断裂发生在母材上, 说明接头强度和母材等强, 强度相比于直接扩散焊 (75 MPa) 显著提高。由图 2(a) 和图 3(a) 对比可知,

加入中间层后界面无未连接区域或孔洞, 相比于直接扩散焊界面结合质量更好, 因此 Nb 中间层的加入可以提高界面结合率从而提高接头强度, 相比于直接扩散焊可以在更低的温度下获得性能良好的接头。随着中间层厚度增加至  $50 \mu\text{m}$ , 断裂转移至 Zr-4/Nb 界面处, 抗拉强度下降至  $433 \text{ MPa}$ , 断后伸长率下降至 7.6%; 中间层厚度继续增加至  $80 \mu\text{m}$ , 抗拉强度下降至  $401 \text{ MPa}$ , 断后伸长率也略有下降至 4.9%, 这是由于加入不同厚度中间层的接头均形成了厚度相近的连续扩散层, 但当 Nb 中间层足够薄时, 易发生接触强化<sup>[16]</sup>效应, 即当接头受到拉伸时, 软质中间层发生屈服, 而母材仍处于弹性状态, 母材对中间层的塑性变形具有拘束作用, 中间层厚度越小, 其塑性变形就越困难, 从而使得 Nb 中间层本身强度提高, 会对接头起到一定强化作用。因此在中间层厚度最小时, 接头强度最高, 不低于母材强度。

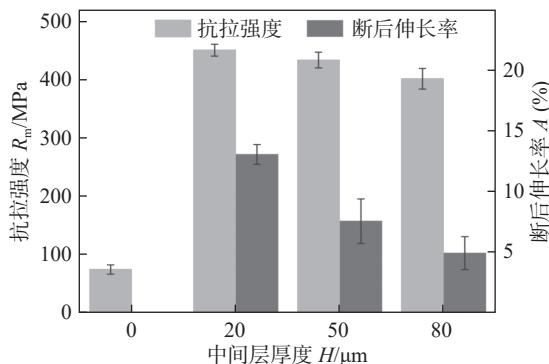


图 5 Nb 中间层厚度对 Zr-4/Nb/Zr-4 扩散焊接头拉伸性能的影响

Fig. 5 Influence of Nb interlayer thickness on tensile properties of Zr-4/Nb/Zr-4 diffusion bonding joints

图 6 和图 7 分别为  $760^\circ\text{C}/30 \text{ min}/7 \text{ MPa}$  参数下断裂位置位于母材和中间层处的断口组织。可以看到当断裂位置位于母材时, 断口主要由韧窝组成, 说明母材塑性较好。当断裂位置位于中间层, 断口形貌光滑, 部分区域存在撕裂棱, 无明显韧窝, 断裂方式为脆性断裂。由能谱结果可以发现断口中存在  $(\text{Zr}, \text{Nb})$  固溶体和 Nb 元素含量较高的撕裂棱, 说明断裂路径主要经过扩散层和 Nb 中间层。在高倍数下发现断口处有  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2$  第二相存在, 这是由于第二相富集处易产生应力集中, 产生裂纹源。

#### 2.4 中间层的加入对腐蚀后接头的影响

图 8 是在  $760^\circ\text{C}/7 \text{ MPa}/30 \text{ min}$  焊接参数下,

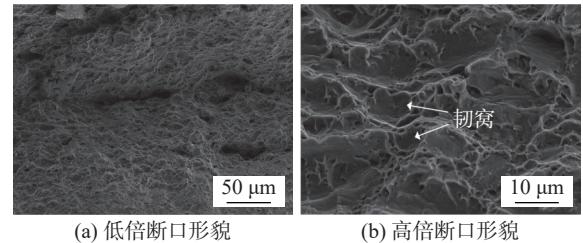


图 6 Nb 中间层辅助扩散连接 Zr-4 接头断口形貌 ( $20 \mu\text{m}$ )  
Fig. 6 Nb interlayer assisted diffusion bonding of Zr-4 joints fracture morphologies ( $20 \mu\text{m}$ ). (a) low magnification fracture morphology; (b) high magnification fracture morphology

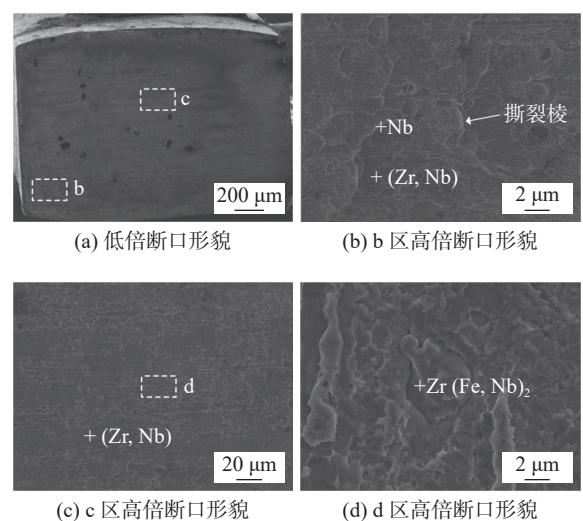
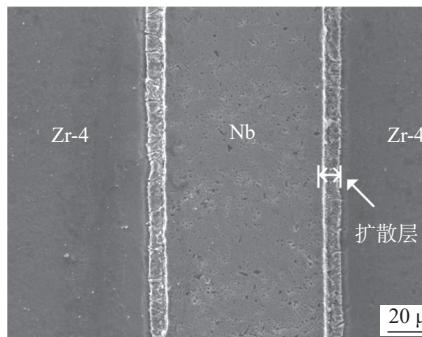
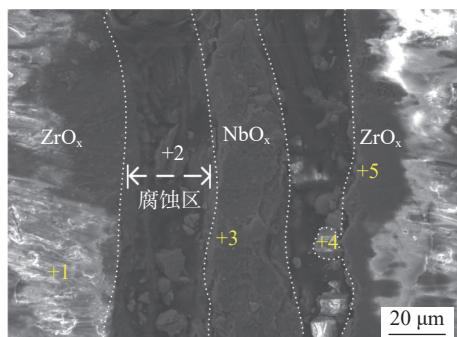


图 7 Nb 中间层辅助扩散连接 Zr-4 接头断口形貌 ( $50 \mu\text{m}$ )  
Fig. 7 Nb interlayer assisted diffusion bonding of Zr-4 joints fracture morphologies ( $50 \mu\text{m}$ ). (a) low magnification fracture morphology; (b) high magnification fracture morphology on b area; (c) high magnification fracture morphology on c area; (d) high magnification fracture morphology on d area

Nb 中间层厚度为  $50 \mu\text{m}$  的扩散焊试样腐蚀前后接头界面显微组织。从图 8(b) 可以看到接头扩散层处有明显凹陷现象, 这是由于扩散层同时存在 Zr 和 Nb 的氧化物以及  $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$  和  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2$  等第二相, 腐蚀程度不一致, 在氧化膜生长过程中易产生应力, 导致部分区域氧化膜破碎脱落。剩余 Nb 中间层厚度由原来的  $43.47 \mu\text{m}$  减小至约  $18.85 \mu\text{m}$ , 与图 8(a) 对比可以测量出接头表面腐蚀后 Nb 的损耗远大于 Zr-4 合金的损耗, 由此也可判断出 Nb 的耐腐蚀性不及 Zr-4 母材。图 9 是 Nb 中间层厚度为  $50 \mu\text{m}$  的扩散焊接头腐蚀后的横截面显微组织, 可以看到 Zr-4 基体, Nb 中间层以及一侧扩散层被腐蚀的深度分别约为  $6.92 \mu\text{m}$ ,  $13.65 \mu\text{m}$  和  $108.39 \mu\text{m}$ , 因此扩散层耐腐蚀性相对较差。已有研究表



(a) 腐蚀前

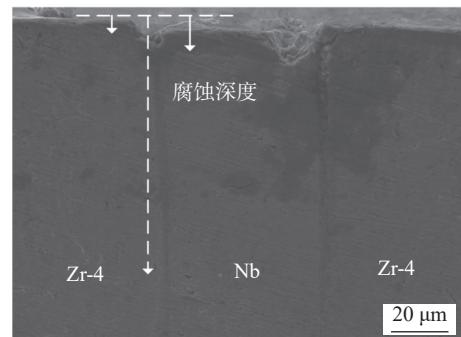


(b) 腐蚀后

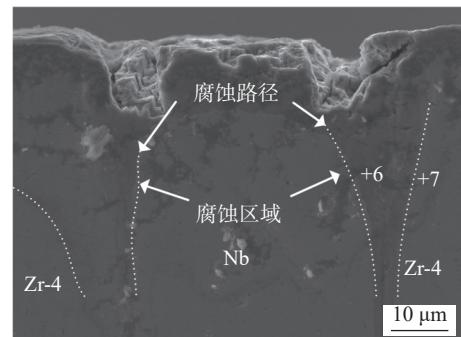
图 8 Nb 中间层辅助扩散连接 Zr-4 接头腐蚀前后界面显微组织 (50  $\mu\text{m}$ )

Fig. 8 Nb interlayer assisted diffusion bonding of Zr-4 joints microstructures before and after corrosion (50  $\mu\text{m}$ ). (a) before corrosion; (b) after corrosion

明,  $\beta$ -Zr 对锆合金的耐腐蚀性能的影响极为不利<sup>[17]</sup>. Nb 是  $\beta$ -Zr 稳定元素, 由 Zr-Nb 相图可知, 在扩散层处存在降温过程中未转变完全的  $\beta$ -Zr, 因此加入 Nb 中间层虽然降低了扩散连接温度, 但会使得扩散层处耐腐蚀性下降. 图 9(b) 中可以看到试样表面腐蚀后沿扩散层深度方向的腐蚀路径. Zr-4 合金在高压釜过热蒸气中的腐蚀过程是  $\text{O}^{2-}$  通过氧化膜中的晶界或阴离子空位扩散到金属和氧化膜的界面, 使得氧化膜在金属和已存在的氧化膜界面生



(a) 低倍显微组织



(b) 高倍显微组织

图 9 Nb 中间层辅助扩散连接 Zr-4 接头腐蚀后横截面显微组织 (50  $\mu\text{m}$ )

Fig. 9 Nb interlayer assisted diffusion bonding of Zr-4 joints cross-section microstructures after corrosion (50  $\mu\text{m}$ ). (a) low magnification microstructure; (b) high magnification microstructure

长. 而氧化膜的生长过程中体积发生膨胀, 又受到金属基体的约束, 内部会形成压应力, 产生缺陷, 从而加速了氧化过程<sup>[18]</sup>. 扩散层处沿深度方向发生腐蚀后, 又作为扩散通道促进了  $\text{O}^{2-}$  向两侧基体的扩散, 因此靠近表面处扩散层腐蚀宽度较大. 已有研究表明<sup>[19]</sup>, 高压釜过热蒸气腐蚀的 Zr-Nb 合金表面氧化物为  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO}_2$  以及  $\text{ZrO}_2$ , 结合能谱结果可推测界面处氧化物分布, 如表 3 所示. 点 4 浅灰色颗粒处 Fe 元素含量较高, 推测有第二相氧化物

表 3 图 8 和图 9 中各点的化学成分 (原子分数, %)  
Table 3 Chemical composition of the points labeled in Fig. 8 and Fig. 9

位置	Zr	Nb	O	Fe	Cr	Sn	物相
1	36.05	4.85	56.30	1.88	0.43	1.44	$\text{ZrO}_2$
2	58.40	11.62	27.18	1.49	0.77	0.54	$\text{Zr}, \text{ZrO}_2, \text{NbO}_2$
3	1.82	44.41	52.77	0.57	0.42	0.00	$\text{Nb}, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{NbO}_2$
4	60.89	8.60	27.49	1.11	0.58	1.34	$\text{Zr}, \text{ZrO}_2, \text{NbO}_2$
5	34.81	6.55	56.71	0.84	0.53	0.55	$\text{ZrO}_2, \text{NbO}_2$
6	9.39	23.62	63.62	2.60	0.59	0.18	$\text{Zr}, \text{ZrO}_2, \text{NbO}_2$
7	76.13	9.13	12.41	0.52	0.45	1.35	Zr 基体

存在。

对腐蚀后的扩散焊试样进行拉伸试验,发现接头抗拉强度由腐蚀前的433 MPa下降为415 MPa,断后伸长率也略有下降(5.1%)。图10为腐蚀后的拉伸断口形貌,与图7腐蚀前位于接头处断口形貌对比,可以发现断口大部分区域同为(Zr, Nb)固溶体和Nb元素含量较高的撕裂棱,腐蚀后断口中也可以发现第二相Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub>的存在。因此腐蚀前后断裂路径基本一致,均为沿扩散层和Nb中间层处

断裂。腐蚀后断口处可以看到多个平面,如图10(b)所示,推测是由于腐蚀后扩散层处缺陷较多,裂纹更易向不同方向扩展,同时断口靠近边缘处被氧化,产生氧化层。图10(f)中可以看到氧化层与基体结合处有裂纹存在,这是由于氧化过程中氧化锆体积膨胀,氧化膜受到压应力,基体则受到张应力<sup>[20]</sup>,易形成裂纹。可见腐蚀后接头中裂纹更多,造成抗拉强度下降,后续可通过涂层等方式改善接头处耐腐蚀性。

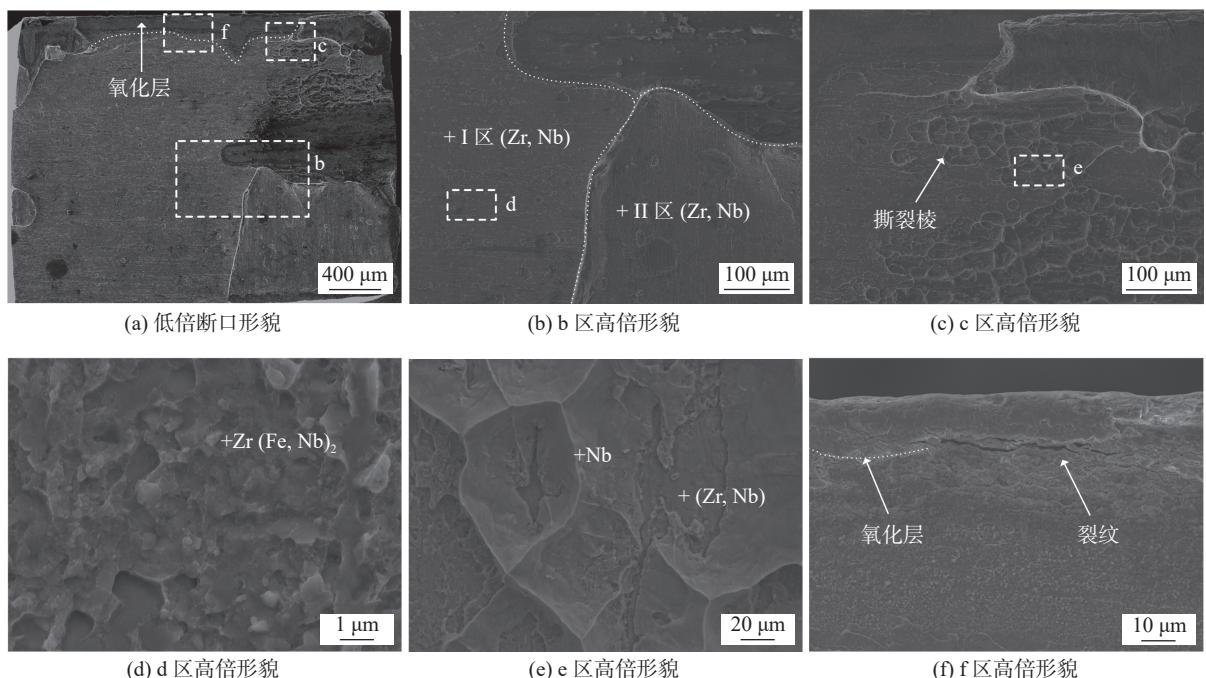


图10 Nb中间层辅助扩散连接Zr-4接头腐蚀后断口形貌(20 μm)

Fig. 10 Nb interlayer assisted diffusion bonding of Zr-4 joints fracture morphologies after corrosion (20 μm). (a) low magnification morphology; (b) high magnification fracture morphology on b area; (c) high magnification fracture morphology on c area; (d) high magnification fracture morphology on d area; (e) high magnification fracture morphology on e area; (f) high magnification fracture morphology on f area

### 3 结论

(1) 在760 °C/30 min/7 MPa工艺参数下,Zr-4合金直接扩散焊接头存在孔洞和未焊合,Zr-4/Nb/Zr-4扩散焊接头则未发现缺陷,且存在连续的扩散层,可以分为I区和II区,两区域均有(Zr, Nb)固溶体存在,I区可以观察到在β-(Zr, Nb)基体上析出针状α-Zr,II区为β-(Zr, Nb),且存在Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub>等第二相的富集。

(2) 在760 °C/30 min/7 MPa工艺参数下,添加Nb中间层扩散焊的接头抗拉强度与直接扩散焊接头强度相比提高了375 MPa,抗拉强度和断后伸长

率随Nb中间层厚度的增加而下降,Nb中间层厚度为20 μm时接头强度最大,断裂发生在母材上,强度为450 MPa。中间层厚度为50 μm和80 μm时断裂路径经过扩散层和Nb中间层,断口中有第二相存在。

(3) 加入Nb中间层的扩散焊接头在400 °C,10.3 MPa过热蒸气腐蚀后,可以发现Nb中间层与扩散层的耐腐蚀性不如Zr-4合金,扩散层处先发生腐蚀脱落,又继续向Zr和Nb两侧腐蚀,形成宽度较大的凹坑。腐蚀前后的断裂路径均经过扩散层和Nb中间层,且均有第二相Zr(Fe, Nb)<sub>2</sub>的存在。腐蚀后断口处边缘存在氧化层,氧化层中可以发现有裂纹的存在。

## 参考文献

- [1] Yu J J, Wei Z H. Mechanisms of hydride nucleation, growth, re-orientation and embrittlement in zirconium: a review[J]. *Materials*, 2023, 16: 2419.
- [2] Slobodyan M. Dissimilar welding and brazing of zirconium and its alloys: Methods, parameters, metallurgy and properties of joints[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 75: 928 – 1002.
- [3] Slobodyan M S. Arc welding of zirconium and its alloys: A review[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2021, 133: 103630.
- [4] Slobodyan M. Resistance, electron- and laser-beam welding of zirconium alloys for nuclear applications: A review[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2021, 53(4): 1049 – 1078.
- [5] 钟建伟, 安军靖, 丁怀博, 等. Zr-Sn-Nb-Fe-Cr 与 Zr-Nb-Fe 铌合金电弧点焊工艺及显微组织 [J]. *焊接学报*, 2021, 42(8): 82 – 90.  
Zhong Jianwei, An Junjing, Ding Huaibo, et al. Welding processes and microstructures of weld bead of Zr-Sn-Nb-Fe-Cr and Zr-Nb-Fe zirconium alloy[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2021, 42(8): 82 – 90.
- [6] Lee S Y, Lee H J, Baek J H, et al. Microstructural and corrosion properties of Ti-to-Zr dissimilar alloy joints brazed with a Zr-Ti-Cu-Ni amorphous filler alloy[J]. *Metals*, 2021, 11: 192.
- [7] Fang J, Qi Q, Sun L B, et al. Brazing SiC ceramic to Zircaloy-4 using Zr-Ni filler alloy: Microstructure, mechanical properties and irradiation behavior[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 564: 153715.
- [8] Chen H, Long C, Wei T, et al. Effect of Ni interlayer on partial transient liquid phase bonding of Zr-Sn-Nb alloy and 304 stainless steel[J]. *Materials & Design*, 2014, 60: 358 – 362.
- [9] Srikanth V, Laik A, Dey G K, et al. Joining of stainless steel 304L with Zircaloy-4 by diffusion bonding technique using Ni and Ti interlayers[J]. *Materials & Design*, 2017, 126: 141 – 154.
- [10] Sun Z, Ma Y, He Y, et al. Phase transition induced low-temperature diffusion bonding of Zr-4 alloy using a pure Ti interlayer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169387.
- [11] 杨锋, 尉北玲, 王旭峰. 核级锆合金研究现状及我国核级锆材发展方向 [J]. *金属世界*, 2016(3): 24 – 28.
- Yang Feng, Wei Beiling, Wang Xufeng. Research advance and future direction of nuclear graded zirconium alloy [J]. *Metal World*, 2016(3): 24 – 28.
- [12] Yang Z W, Zhang F, Yang X, et al. Microstructure and mechanical properties of Zr-4 alloy and 316 stainless steel diffusion bonding joint using Nb/Ni composite interlayer[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023(25): 2300279.
- [13] 陈鑫, 李中奎, 周军, 等. 合金元素对锆合金耐腐蚀性能的影响概述 [J]. *热加工工艺*, 2015, 44: 14 – 16.  
Chen Xin, Li Zhongkui, Zhou Jun, et al. Summarizing for effect of alloying elements on corrosion resistance of zirconium alloy [J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44: 14 – 16.
- [14] Harte A, Griffiths M, Preuss M, et al. The characterization of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 505: 227 – 239.
- [15] Aldeen A W, Chen Z W, Disher I A, et al. Growth kinetics of second phase particles in N36 zirconium alloy: Zr-Sn-Nb-Fe[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 17: 2038 – 2046.
- [16] 焦馥杰. 低组配焊接接头的强度 [J]. *山东工学院学报*, 1982, 23: 37 – 63.  
Jiao Fujie. Strength of undermatching welded joint[J]. *Journal of Shandong Institute of Technology*, 1982, 23: 37 – 63.
- [17] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K, et al. Optimization of N18 zirconium alloy for fuel cladding of water reactors[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2012, 28: 606 – 613.
- [18] Yao M, Li S, Zhang X, et al. Effect of Nb on the corrosion resistance of Zr-4 alloy in superheated steam at 500 degreeC[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47: 865 – 871.
- [19] 吴悦, 陈兵, 林晓冬, 等. 90Nb-10Zr 合金在 500 °C 过热蒸气中的腐蚀行为 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50: 4437 – 4444.  
Wu Yue, Chen Bing, Lin Xiaodong, et al. Corrosion behavior of 90Nb-10Zr alloy in 500 °C super-heated steam[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50: 4437 – 4444.
- [20] Dollins C C, Jursich M. A model for the oxidation of zirconium-based alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1983, 113: 19 – 24.

**第一作者:** 王瑞萍, 硕士研究生; 主要研究方向为钎焊与扩散焊工艺; Email: [wrp@tju.edu.cn](mailto:wrp@tju.edu.cn).

**通信作者:** 王颖, 博士, 教授, 博士研究生导师; Email: [wangycl@tju.edu.cn](mailto:wangycl@tju.edu.cn).

(编辑: 郑红)