

变形时效处理N36锆合金基体/沉淀相界面相互作用研究

薛克敏, 刘叶诚, 王嘉伟, 刘 源, 赵佳杰, 张 澳, 李 萍

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 采用等通道双转角挤压 (equal channel dual angle pressing, ECDAP) 大塑性变形工艺制备 N36 锆合金试样, 并进行退火和时效处理。使用 OM 观察了初始显微组织, 使用 SEM 及 TEM 分析了沉淀相种类及形貌特征。结合价电子密度差与抗拉强度, 分析了时效处理后 α -Zr 基体与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相界面的键合机制, 探究了 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 颗粒析出行为对 ECDAP 工艺制备 N36 锆合金组织及性能的影响。结果表明: ECDAP 工艺可以显著细化晶粒, 并促进 N36 锆合金中沉淀相的均匀分布。析出相主要由 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ 和 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 组成, 并有大量的内部条纹位错。 α -Zr 基体与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相界面处的价电子密度差为 91.02%, 晶格失配导致界面位错运动阻力增大, 不稳定性提高, 易产生相对运动并引发层错。界面位错可能诱导基体位错移动以满足变形需要。4 和 8 h 时效后 N36 锆合金抗拉强度增幅分别达到 2.14% 和 10.36%, 这是由于沉淀相与基体间的强电子不连续性导致的第二相强化增加。

关键词: 大塑性变形; 等通道双转角挤压; 时效处理; 沉淀相; 价电子密度差

中图法分类号: TG319; TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)07-1775-08

1 引言

锆合金因其极低的中子吸收截面、优异的耐腐蚀性和良好的热导性, 以及在高温环境下仍能保持较高机械强度和出色抗辐射性能的能力, 成为核工业中反应堆包壳的主要材料^[1-3]。随着我国核工业的迅速发展, 对锆合金性能的要求也日益提高。我国自主研发的 N36 锆合金是“华龙一号”CF3 燃料组件的关键原材料。N36 锆合金核燃料包壳作为反应堆的第一道安全屏障, 承担着防止核燃料外泄, 保护其完整性和安全性的重任。N36 锆合金的管壁极薄, 但强度极高, 能够承受严酷的工作环境, 确保核反应堆安全运行。但在服役过程中, 由于强烈中子辐照、燃料膨胀和裂变气体释放导致的高温高压环境, 以及冷却剂的腐蚀作用, 严重限制了包壳的使用寿命。因此, 如何提升 N36 锆合金的综合性能成为急需解决的关键问题。

大塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 因其能够细化晶粒、促进沉淀相均匀弥散而显著提高 N36 锆合金的强度和韧性, 同时改善其加工性和结构稳定性, 在过去几十年中成为人们研究的热点^[4-7]。最有效的 SPD 方法之一是等通道转角挤压 (ECAP) 工艺, 该工艺在一次变形过程中通过 3 个独立的应变路径改变 N36 锆合金的微观组织, 从而促进微观结构的发展并有效细化晶粒。

Rezaei 等^[8]对 Mg-6Gd-3Y-1.5Ag 合金进行研究发现, 相较于简单剪切挤压, ECAP 使合金的再结晶率提高, 这是由于其产生了更大的等效应变率。等通道双转角挤压 (equal channel dual angle pressing, ECDAP) 是传统 ECAP 的改进工艺, 具有更为灵活的工艺路线, 其工艺原理图见图 1, 能够更有效地细化晶粒并提高模具寿命而适用于多种材料^[9-10]。王金亮等^[11]采用数值模拟和实验验证的方法对 ECDAP 过程进行了研究, 结果表明, 单道次 ECDAP 应变与双道次 ECAP 应变的累积效果相当, 但 ECDAP 的应变均匀性更高。

沉淀相在提高 N36 锆合金性能方面发挥着重要作用, 这些作用主要体现在对 N36 锆合金力学性能、塑性和韧性的影响。沉淀相可以在晶界或晶粒内形成颗粒、板条、纤维等形态, 当 N36 锆合金受外力作用时, 这些形态的第二相可以有效地阻碍位错滑移, 从而提高 N36 锆合金的强度和硬度, 这种强化机制被称为第二相强化或弥散强化^[12-14]。时效处理则能够通过控制温度和时间促进沉淀相的析出, 同时改善 N36 锆合金耐腐蚀性和疲劳性能。然而, 过高的时效温度或过长的时效时间可能导致析出的沉淀相过度长大或聚集, 从而影响性能^[15-17]。团队前期对 ECDAP 工艺后 N36 锆合金进行的研究表明, 时效处理能够使沉淀相较好地弥

收稿日期: 2025-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52475342, 52375329, 51975175)

作者简介: 薛克敏, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, E-mail: xuekm0721@sina.com

散分布在晶内,析出的沉淀相类型主要为四方 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 相和六方 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ 相。Yuan等^[18]对热轧 ZIRLO 合金沉淀相的研究发现,具有 C14 Laves 结构的沉淀相在组成二元系统的过程中不作为平衡相存在,且 Fe 和 Nb 混合分布在亚晶格位点。Fan 等^[19]对不同温度热轧 Zr-Sn-Nb-Fe 合金进行时效后发现,沉淀相除 C14(hcp)结构的 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ 及 C15(fcc)结构的 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 外,高温轧制将会促进 $\beta\text{-Nb}$ 沉淀相的析出。本研究通过对 ECDAP 变形后的 N36 锆合金进行退火与时效处理,探索 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相的析出行为及其与 $\alpha\text{-Zr}$ 基体的相互作用,分析界面处的结合机制,并计算了 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相与 $\alpha\text{-Zr}$ 基体的价电子密度差,为研究 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相对 N36 锆合金大塑性变形行为及力学性能的影响提供了理论依据。

2 实验

实验材料为 N36 锆合金,具体成分如表 1 所示。使用团队自研 RZU200HF 压扭液压机进行 ECDAP 实验,原始坯料尺寸为 20 mm×20 mm×70 mm 的块状试样,挤压时模具与坯料一同加热至 450 ℃以降低变形阻力,双转角角度均为 135°。

对变形后试样先进行退火,再以 10 ℃/min 速度真空升温至 580 ℃并保温 4 与 8 h,真空时效处理是由于锆的强氧化性。图 2 为变形试样的宏观图与拉伸试样取样区示意图,从变形试样的剪切变形区取拉伸试样进行拉伸试验,并在此区域取另外试样,进行预磨和抛光处理后,采用 XJP-6A 金相显微镜进行显微组织观察,腐蚀液为 HF/HNO₃ 水溶液。使用 Zeiss SIGMA-300 场发射扫描电子显微镜分析沉淀相的形貌与分布,测试电压为 15 kV。此外,采用 FEI TECNAI G2 S-TWIN F20 型透射电子显微镜(TEM)对试样的沉淀相类型进行了表征,双喷减薄溶液为 93% 乙醇与 7% 高氯酸,温度控制在-25 ℃,电压为 30 V。此外,扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、能谱仪(EDS)等仪器也用于分析试样。

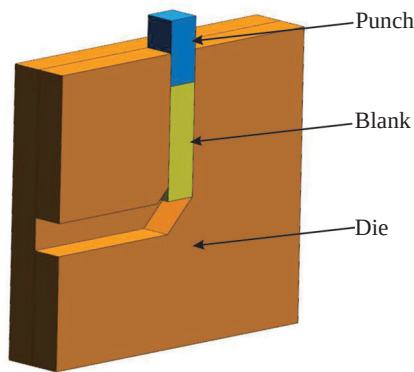


图 1 ECDAP 工艺原理图
Fig.1 Schematic diagram of ECDAP process

表 1 N36 锆合金主要化学成分
Table 1 Chemical composition of N36 zirconium alloy (wt%)

Sn	Nb	Fe	Zr
1.0	1.0	0.3	Bal.

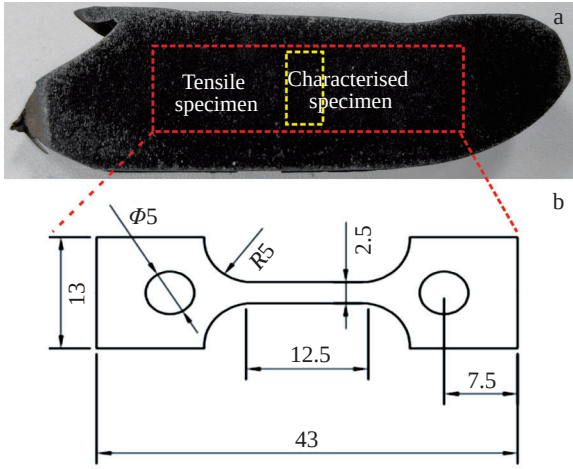


图 2 ECDAP 工艺后试样宏观图与取样区示意图
Fig.2 Macroscopic view of the specimen after the ECDAP process (a) and schematic diagram of the sampling area (b)

沉淀相/基体界面的电子密度连续性是影响位错运动阻力的重要因素,位错运动通过键的形成和断裂来影响材料的塑性变形性能。当电子密度严重不连续时,界面处的电子传输将十分困难,位错运动阻力极大,从而导致材料强度增加。使用经验电子理论(EET)方法来计算价电子密度差^[20-21]。EET 基于 Pauling 金属电子理论和能带理论,从原子态角度提供晶体的价电子结构,它决定了通过经验方程计算的共价电子数、晶格电子数和共价半径。键长差法是 EET 的基本方法,用以确定第 σ (σ 为原子的杂化态序号)杂化态及其相对电子数。共价键长度与共享电子对数量之间的关系如下:

$$D_{na}^{u-v} = R_u(l) + R_v(l) - \beta \lg n_a \quad (1)$$

式中, D_{na}^{u-v} 表示原子间的共价键长度; $R_u(l)$ 及 $R_v(l)$ 表示原子单键半径, u,v 表示不同原子; n_a 为共享电子对数量;系数 β 表示电子云重叠能力。

为探究沉淀相/基体界面对合金室温强度的影响,对时效前后的 4 道次变形样进行了室温拉伸测试。在变形样的中部截面切取试样,并依据国标 GB/T 228-2002 加工片状拉伸试样,其中标距段长度为 5 mm,宽度为 1.5 mm,厚度为 2 mm,拉伸速度为 1.6×10^{-2} mm/s。

3 结果与讨论

3.1 显微组织分析

N36 锆合金的初始组织如图 3 所示,为典型的魏氏组织。原始 β 晶粒内存在大量丛状分布的马氏体 α 板条,

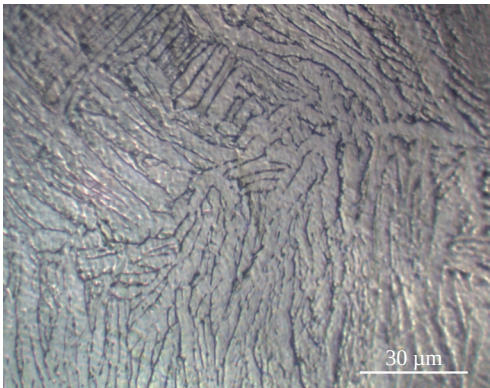


图3 N36 锆合金初始组织

Fig.3 Original microstructure of N36 zirconium alloy

晶界处的板条 α 明显粗化,此种组织拉伸性能和疲劳性能相对较差。经统计,平均板条宽度约为 $6.2\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 4 为 4 道次不同时效时间 N36 锆合金的 SEM 形貌,使用 Image-Pro Plus 软件对每种样品的晶粒尺寸进行统计分析。从图 4a 与 4d 可以看出,在未经时效处理的试样中板条 α 晶粒由于强烈的塑性变形产生了明显的破碎细化,部分板条 α 在巨大剪切力的作用下发生球化,平均晶粒直径为 $5.5\text{ }\mu\text{m}$,并呈链状分布,原 α 晶粒间连续的片层状 β 相出现断裂。4 h 时效后(图 4b、4e)的微观组织中,等轴 α 晶粒开始长大,平均晶粒直径快速上升至 $7.4\text{ }\mu\text{m}$,同时片层 β 两端处相较未时效试样更为粗大,且由断续分布转变为连续分布。在板条 α 与片层 β 交界处开始出现高亮小尺寸沉淀相。随着时效时间的延长,等轴晶进一步长大,平均晶粒直径上升至 $7.7\text{ }\mu\text{m}$,虽然平均晶粒尺寸涨幅较小,但大尺寸晶粒的占比明显上升(图 5),同时沉淀相

颗粒也持续长大。这是由于时效时间的延长为沉淀相提供了足够的表面能,依据 Gibbs-Thomson 定律,小尺寸颗粒通过溶质扩散减小直至消失,而大尺寸颗粒不断长大,此时奥斯特瓦尔德熟化为主要扩散长大机制^[22]。沉淀相尺寸的时变规律 Lifshitz-Slyozov-Wagner 理论给出了平均颗粒半径 r 与时间演化的标度律,证明颗粒尺寸分布趋向于特定归一化的稳态分布,与初始条件无关。奥斯特瓦尔德熟化扩散长大机制解释了沉淀相粒子的尺寸变化规律,并说明随着时效时间的增加,平均晶粒尺寸仅发生了小幅增加,但尺寸分布产生了更明显的变化:大尺寸晶粒更集中分布。

3.2 第二相与基体界面

为研究沉淀相颗粒与 α -Zr 基体的更深层次交互作用,选取时效 8 h 后的试样进行 TEM 表征,图 6 为相应的 TEM 照片。从图像中可以观察到,沉淀相颗粒呈现出球状或椭球状,分布均匀,部分位置同时存在多个沉淀相的重叠,框选其中 2 个沉淀相粒子进行 EDS 分析(表 2)。EDS 结果及之前的研究证明,沉淀相主要为 $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ 以及 $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ 。

沉淀相颗粒的 HRTEM 显示出颗粒内存在大量位错,呈条纹状排列,并在界面处与周围 α -Zr 基体存在一定角度,这通常和沉淀相在析出时与 α -Zr 基体之间的晶格失配有关。有研究表明^[18], $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相与 α -Zr 基体之间的取向关系接近 $(10\bar{1}0)_{\alpha\text{-Zr}}//(\bar{2}\bar{1}\bar{1}0)_{\text{C14}}$ 和 $(0001)_{\alpha\text{-Zr}}//(01\bar{1}0)_{\text{C14}}$ 。当沉淀相颗粒与 α -Zr 基体形成过渡界面时,钉扎作用将会固定沉淀相颗粒,抑制沉淀相的异常长大,这也是时效 8 h 后晶粒较时效 4 h 时晶粒尺寸仅发生极小增长的原因,同时其在应力应变作用下更易产生裂纹^[23]。

沉淀相与 α -Zr 基体的晶格失配将增大位错运动在

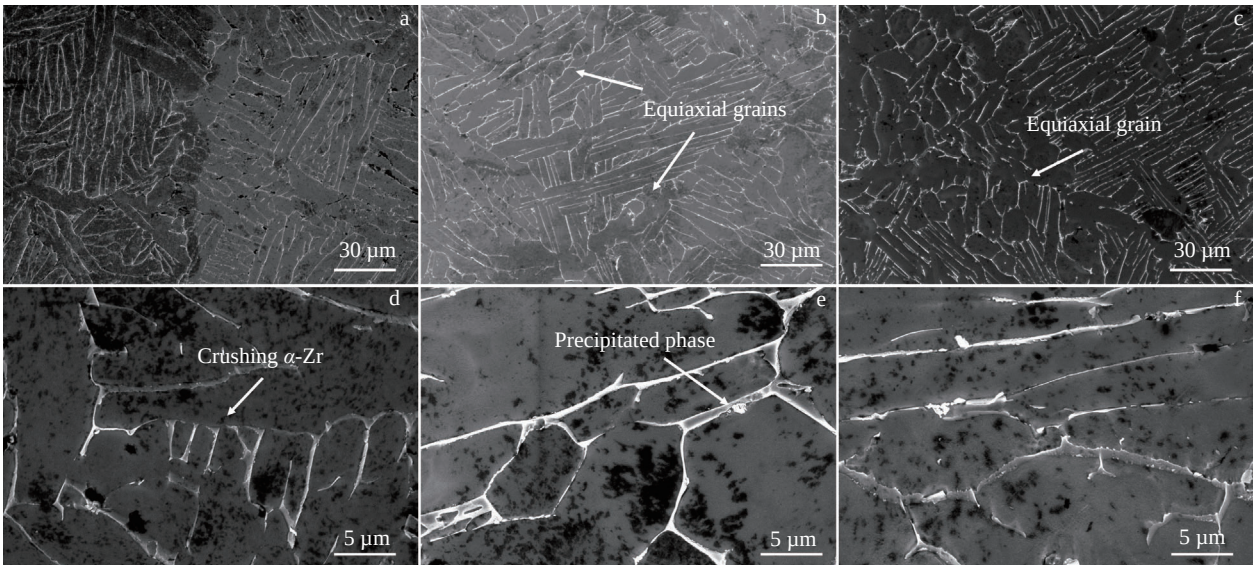


图 4 N36 锆合金不同时效时间后显微组织

Fig.4 Microstructures of N36 zirconium alloy after aging for different time: (a, d) initial state, (b, e) 4 h, and (c, f) 8 h

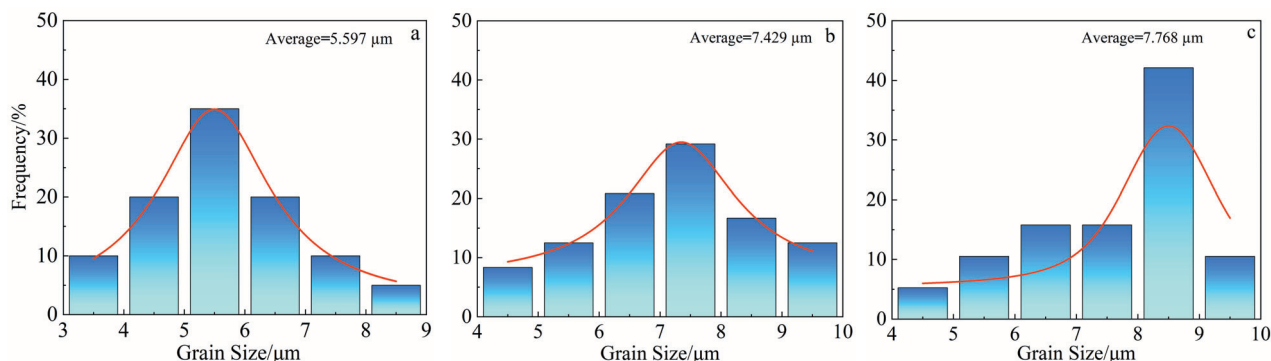


图5 N36 锆合金不同时效时间后晶粒尺寸分布

Fig.5 Grain size distributions of N36 zirconium alloy after aging for different time: (a) initial state, (b) 4 h, and (c) 8 h

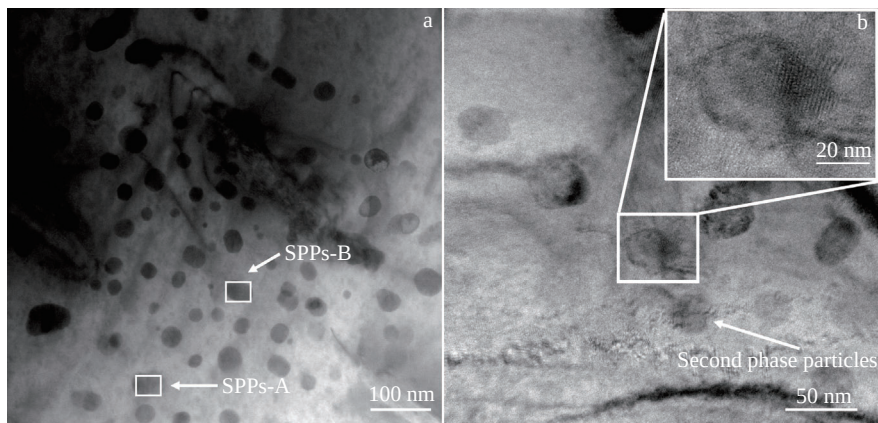


图6 N36 锆合金时效 8 h 后沉淀相 TEM 像

Fig.6 TEM images of precipitated phases of N36 zirconium alloy after aging for 8 h: (a) overall topography; (b) localized magnification image

表2 图6中标记区域的EDS成分分析

Table 2 EDS analysis results of regions marked in Fig.6a (wt%)

Precipitated phase	Zr	Fe	Nb
SPPs-A	70.30	13.00	16.60
SPPs-B	63.62	11.38	24.95

界面处的阻力,因此拍摄了更高分辨的TEM图像以深入了解 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相与 $\alpha\text{-Zr}$ 基体间的晶格匹配度。如图7a所示, $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 与 $\alpha\text{-Zr}$ 的晶格匹配为 $(\bar{2}2\bar{2})_{(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}}//(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha\text{-Zr}}$,同时在界面处观察到了宽约4个原子间距的层错区域。 $(\bar{2}2\bar{2})_{(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha\text{-Zr}}$ 的面间晶体间距经测量分别为0.4292与0.2772 nm,边缘晶格失配度较大,表明其界面具有较高的不稳定性,这导致在受到应力作用时, $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相与 $\alpha\text{-Zr}$ 基体界面更易产生相对运动,这可能是图7a中层错区域产生的原因。

在ECDAP后,晶粒细化导致晶界处积累了大量位错,局部应力上升,为后续时效过程中 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相

的析出提供了原始驱动力,同时也导致了 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相与 $\alpha\text{-Zr}$ 基体间层错区域的产生。然而也有研究认为^[21,24],界面附近扭曲晶面的产生是由于原始界面上存在大量位错与原子空位,当晶格畸变沿界面产生时,为使畸变能量最小化,原始界面位错将诱导基体位错向沉淀相移动并依次滑走,以满足变形需要。图7a与7d中,层错更多地位于 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相一侧也为这种观点提供了一定依据。从晶格结构的角度看,层错发生在 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相一侧是由于 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 为四方fcc结构,相较于六方 $\alpha\text{-Zr}$ 基体,层错能更高,更易在变形中产生位错的滑移与攀移。

3.3 价电子密度差计算

电子传输在沉淀相与基体的键合过程中起到至关重要的作用,电子传输越剧烈,在界面的运动过程中断键与形成键的难度就越大,并会对沉淀相颗粒的长大过程产生影响^[25]。因此,基于EET计算 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 与 $\alpha\text{-Zr}$ 界面处的价电子密度差十分有必要。

$(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 与 $\alpha\text{-Zr}$ 的点阵类型分别为 $Fd\bar{3}m$ 与 $P6_3/mmc$, $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相为fcc结构,Zr和Nb原子位于晶格顶点,Fe原子位于面心^[26]。 $\alpha\text{-Zr}$ 基体为hcp结构。

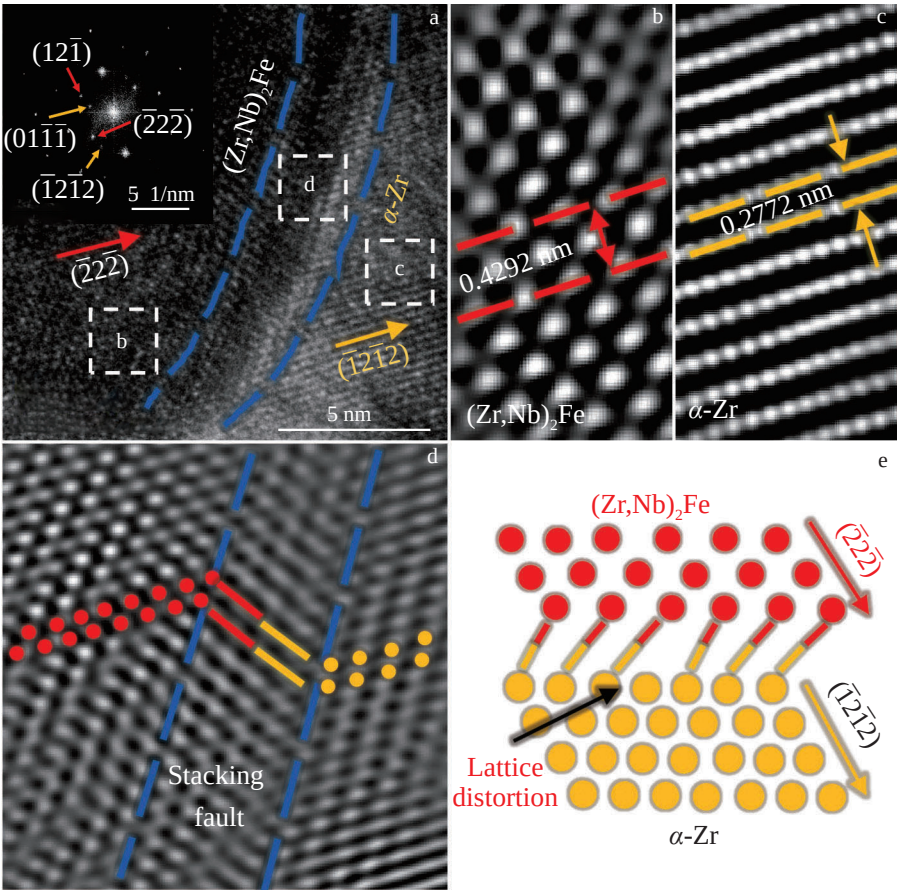


图7 (Zr,Nb)₂Fe 和 α-Zr 的界面和晶格匹配图

Fig.7 Interface and lattice matching between (Zr,Nb)₂Fe and α-Zr: (a) interface; (b–c) atom arrangement of (Zr,Nb)₂Fe and α-Zr; (d) crystal plane; (e) lattice matching diagram

分别计算了 (Zr,Nb)₂Fe 与 α-Zr 的界面参数与价电子密度, 结果列于表 3 中。共享电子对总数 n_c 用下式进行计算:

$$n_c = \sum_{\alpha=A}^N n_{\alpha} I_{\alpha} \tag{2}$$

式中, N 为求和的上限, 代表键类型的总数; α 为求和指标, 代表不同类型的共价键; A 为求和下限, 通常表示第 1 种键类型; I_{α} 为共价键的等价键数, I_{α} 用式 (3) 进行计算:

$$I_{\alpha} = I_M I_S I_K \tag{3}$$

其中, I_M 为晶胞内参考原子个数; I_S 为单位晶胞内所有 α 键总数; I_K 为原子序数, 同类原子时为 2, 异类原子时为 1。 $(\bar{2}2\bar{2})_{(Zr,Nb)_2Fe}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha-Zr}$ 价电子密度分别用式 (4) 与 (5) 进行计算:

$$\rho_{(Zr,Nb)_2Fe} = \frac{\sum n_c^{(\bar{2}2\bar{2})}}{S_{(Zr,Nb)_2Fe}^{(\bar{2}2\bar{2})}} \tag{4}$$

$$\rho_{\alpha-Zr} = \frac{\sum n_c^{(\bar{1}2\bar{1}2)}}{S_{\alpha-Zr}^{(\bar{1}2\bar{1}2)}} \tag{5}$$

经计算, $(\bar{2}2\bar{2})_{(Zr,Nb)_2Fe}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha-Zr}$ 的价电子密度分别为 8.81 和 22.75 nm⁻²。 $(\bar{2}2\bar{2})_{(Zr,Nb)_2Fe}$ 具有 2 组不同的共享电子, 分别标记为 n_{A1} 和 n_{B1} , $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha-Zr}$ 也具有 2 组不同的共享电子, 分别标记为 n_{A2} 和 n_{B2} 。 经式 (3) 计算

$(\bar{2}2\bar{2})_{(Zr,Nb)_2Fe}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha-Zr}$ 的共享电子对数分别为 5.4104 与 2.4336, 而 $(\bar{2}2\bar{2})_{(Zr,Nb)_2Fe}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha-Zr}$ 之间的价电子密度差由式 (6) 表示:

$$\Delta\rho_{\alpha-Zr-(Zr,Nb)_2Fe} = \left| \frac{\rho_{\alpha-Zr} - \rho_{(Zr,Nb)_2Fe}}{\frac{1}{2}(\rho_{\alpha-Zr} + \rho_{(Zr,Nb)_2Fe})} \right| \tag{6}$$

计算结果显示, $(\bar{2}2\bar{2})_{(Zr,Nb)_2Fe}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha-Zr}$ 间的价电子密度差达到 91.02%, 表明界面处的电子密度发生了

表 3 α-Zr/(Zr,Nb)₂Fe 界面的计算参数

Table 3 Calculated parameters for α-Zr/(Zr,Nb)₂Fe interface

Phase	Bond type	I_{α}	$D_{n\alpha}^{u-v}$	n_{α}	$\sum n_c$	ρ
α-Zr	n_{A2}	8	3.18	0.3023	2.4336	0.0881
	n_{B2}	4	4.53	0.0038		
(Zr,Nb) ₂ Fe	n_{A1}	8	2.58	0.4068	5.4104	0.2352
	n_{B1}	8	2.58	0.2695		

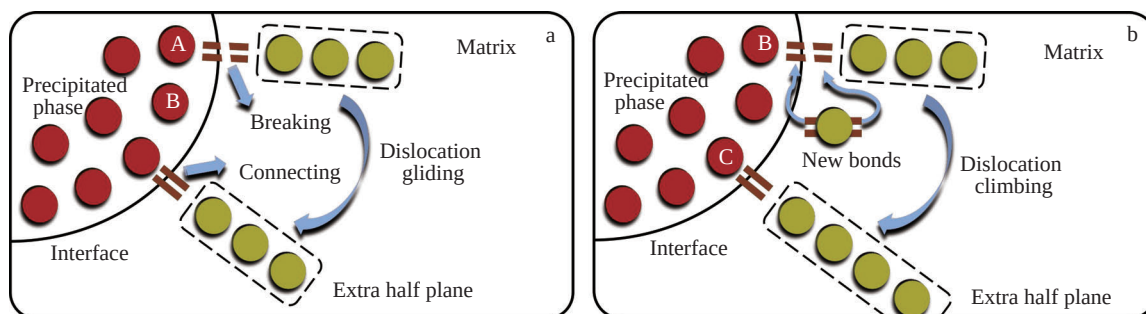
图8 α -Zr 与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 界面抑制位错运动模型

Fig.8 Models for the inhibition effect of dislocation motion at the interface of α -Zr and $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$: (a) gliding process and (b) climbing process

剧烈变化,电子密度的强不连续性将导致电子传输困难。此外,位于位错额外半面的原子在位错滑移过程中,将破坏 $(\bar{2}2\bar{2})_{(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}}$ 与 $(\bar{1}2\bar{1}2)_{\alpha\text{-Zr}}$ 界面上原有的强键并在位错与沉淀相间形成新键,因此会消耗更多的能量,界面对位错运动的阻力急剧增加。基体与沉淀相电荷密度差异越大,越有利于阻碍位错运动^[27-28]。界面吸引位错的能力各异而导致了位错运动程度不同,进而体现在材料的宏观强度上有所不同^[29-30]。有研究表明,位错向界面移动时,其线张力减小至零,这是位错被界面吸引并最终消失的原因^[31]。然而,对于界面上仍留存的位错,需要结合界面特性对位错运动的影响进行解释。

图8为 α -Zr与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 界面处的位错滑移与攀移过程。在减小界面变形能的原始界面位错形成前,向界面滑动的移动基体位错必须首先与第二相相对抗,然后与界面分离。由于原始界面位错不足,使得基体位错很难找到额外的原子和空位在界面上进一步移动^[32],这意味着基体位错完全沉积在界面^[33]上。结果表明,在 α -Zr与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 界面附近存在明显的位错堆积现象。只有当限制位错过多而无法在界面处稳定聚集时,才有可能发生剥离过程。

其次,由于 α -Zr与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 的价电子密度相差很大(91.02%),且界面上剧烈的电子交换导致了 α -Zr与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 之间强烈的相互作用,使得基体位错在跨越界面时,位于位错外原子平面的原子的电子组态将发生剧烈变化。强烈的电子组态变化需要足够的能量来而激发,这意味着位错一旦到达界面就难以继续移动。在这种情况下,为了保持位错的稳定性,价电子在整个额外原子平面上的重排是不可避免的,这也是一个相当耗能的过程。

图9展示了不同时效时间后试样抗拉强度与沉淀相体积分数。可以看出,随着时效时间的增加,沉淀相体积分数逐渐上升,同时抗拉强度也明显增加,二者之间存在

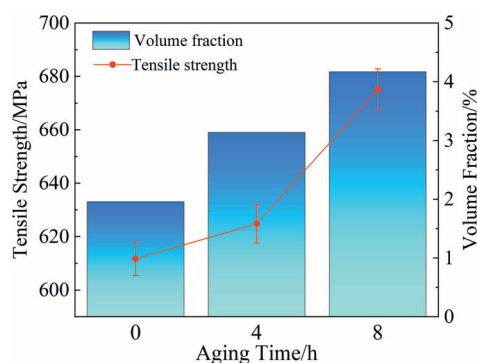


图9 N36 锆合金不同时效时间后抗拉强度与沉淀相体积分数

Fig.9 Tensile strength and volume fraction of precipitated phase of N36 zirconium alloy after aging for different time

显著正相关性。这是由于沉淀相体积分数的增加导致其与基体的接触表面积增大,根据计算得到 α -Zr基体与 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相界面存在极大的位错滑移阻力,综合导致了 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相提供的第二相强化占比增加。未进行时效时抗拉强度为611.7 MPa,而经过4与8 h时效后,抗拉强度上升至624.8与675.1 MPa,增加幅度分别达到2.14%和10.36%,这归功于 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 沉淀相与 α -Zr基体间的强电子不连续性。

4 结论

1) N36 锆合金经4道次ECDAP工艺后, α 晶粒破碎细化, β 相断裂呈断续分布。随着时效时间延长,大尺寸晶粒占比上升。

2) 时效8 h后N36 锆合金沉淀相主要为 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ 和 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$,呈球状或椭球状且均匀分布,内部存在大量条纹状位错。沉淀相与 α -Zr基体间的晶格失配导致位错运动阻力增大,界面不稳定性提升,产生相对运动和层错区域。晶粒细化导致晶界处位错积累,为后续时效过程中沉淀相析出提供了驱动力。

3) 电子的剧烈传输在 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 与 α -Zr界面的键合

过程中会增加界面处断键与成键的难度,并影响沉淀相颗粒的长大。两者界面处的价电子密度差达到91.02%,导致电子传输困难,增加界面对位错运动的阻力。4和8 h时效后抗拉强度增幅分别达到2.14%和10.36%,这是由于沉淀相与基体间的强电子不连续性导致的第二相强化增加。

参考文献 References

- [1] Soyez T, Caillard D, Onimus F *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 197: 97
- [2] Reddy G B, Kapoor R, Sarkar A. *Acta Materialia*[J], 2023, 261: 119354
- [3] Sarkar A, Chakravartty J K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1–3): 136
- [4] Maleki E, Unal O, Doubrava M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 916: 147360
- [5] Mohammadi A, Enikeev N A, Murashkin M Y *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 203: 116503
- [6] Rogachev S O, Sundeev R V, Nikulin S A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 865: 158874
- [7] Wei Mingyan(魏铭言), Lei Penghui(雷鹏辉), Zhang Ping(张平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2985
- [8] Rezaei A, Mahmudi R, Cayron C *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(5): 1769
- [9] Wang Xiaoxi(王晓溪), Zhang Xiang(张翔), Xue Kemin(薛克敏) *et al. Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2023, 30(10): 33
- [10] Li Ping(李萍), Duan Zihao(段自豪), Wu Tao(吴涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3012
- [11] Wang Jinliang(王金亮), Qin Fengming(秦凤明), Chen Huiqin(陈慧琴). *Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2022, 29(7): 11
- [12] Matsukawa Y, Yang H L, Saito K *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 102: 323
- [13] Li Li, Peng Jing, Tang Sisi *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2024, 176: 103970
- [14] Peng Xuecheng, Guo Hanjie, Zhang Xinfang *et al. Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2024, 31: 3
- [15] Shin J H, Rim G Y, Kim S D *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 164: 110316
- [16] Sabard A, McNutt P, Begg H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385: 125367
- [17] Chiu W T, Akama T, Tahara M *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 28: 478
- [18] Yuan Gaiquan, Cao Guoqin, Yue Qiang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 687: 451
- [19] Fan Qingsong, Yuan Bo, Xie Meng *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2019, 20: 100700
- [20] Guo Yongquan, Su Tong, Zhang Jian *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(6): 5361
- [21] Yin Qianxing, Chen Guoqing, Shu Xi *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 136: 78
- [22] Michalak N, Ossowski T, Milosz Z *et al. Advanced Materials Interfaces*[J], 2022, 9(17): 2200222
- [23] Yang Yu, Lu Zhenyun, Zan Xiang *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 119: 106545
- [24] Zhang Yingdong, Li Geping, Yuan Fusen *et al. Journal of Materials Science*[J], 2021, 56: 11164
- [25] Li Piejie, Ye Yicong, He Liangju. *Science Bulletin*[J], 2009, 54: 836
- [26] Tang Yiyuan(唐轶媛), Wei Jiansong(韦建松), Huang Jirong(黄纪蓉) *et al. Journal of Guangxi Minzu University (Natural Science Edition)*(广西民族大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 18(3): 80
- [27] Jin Zhang, Jiang Zhen, Xu Fushun *et al. Materials*[J], 2019, 12(3): 333
- [28] Wang Haiqing, Li Jianbo, Tang Biao *et al. Materials Characterization*[J], 2024, 207: 113526
- [29] Lun Weiliang, Yun Jiangwang, Yan Chen *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 186: 267
- [30] Zhang Yuheng, Liu Jie, Chu Haijian *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2016, 81: 231
- [31] Huang Minsheng, Li Zhenhuan, Tong Jie. *International Journal of Plasticity*[J], 2014, 61: 112
- [32] McElfresh C, Cui Y N, Dudarev S L *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2021, 136: 102848
- [33] Salehinia I, Wang J, Bahr D F *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2014, 59: 119

Matrix/Precipitated Phase Interface Interaction of Deformation Age-Treated N36 Zirconium Alloy

Xue Kemin, Liu Yecheng, Wang Jiawei, Liu Yuan, Zhao Jiajie, Zhang Ao, Li Ping

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: N36 zirconium alloy specimens were prepared by the severe plastic deformation process of equal channel dual angle pressing (ECDAP), followed by annealing and aging treatment. The initial microstructure was observed by OM. The types and morphological characteristics of the precipitated phases were analyzed by SEM and TEM. The bonding mechanism at the interface between the α -Zr matrix and the $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ precipitated phase after aging treatment was analyzed by combining the difference of valence electron density and the tensile strength. The influence of the precipitation behavior of the $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ on the microstructure and properties of N36 zirconium alloy prepared by the ECDAP process was investigated. The results indicate that the ECDAP process can significantly refine the grain and promote the uniform distribution of the precipitated phase in N36 zirconium alloy, which mainly consists of $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ and $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ with a large number of internal striated dislocations. The difference of valence electron density at the interface between the α -Zr matrix and the $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ precipitated phase is 91.02%, and the lattice mismatch leads to increased resistance and instability of interfacial dislocation motion, which can generate susceptibility to relative motion and laminar dislocation initiation. Interfacial dislocations can induce matrix dislocation shifts to meet deformation demands. The increment in tensile strength after aging for 4 and 8 h reaches 2.14% and 10.36%, respectively, which is due to the increase in the reinforcement of the precipitated phase resulting from the strong electronic discontinuity between the precipitated phase and the matrix.

Key words: severe plastic deformation; equal channel dual angle pressing (ECDAP); aging treatment; precipitated phase; difference of valence electron density

Corresponding author: Li Ping, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: li_ping@ hfut.edu.cn