

预压缩变形对 Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu 合金 时效析出行为的影响

栾佰峰, 郝绍燕, 吴蔚然, 李 硕

(重庆大学, 重庆 400044)

摘 要: 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM), 系统研究了经 6% 和 12% 预压缩变形处理后 Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu 合金在时效过程中的第二相析出行为。结果表明, 预变形量对 Zr 合金时效析出行为有显著的影响, 在相同的时效条件下, 预压缩变形量为 12% 的合金第二相粒子平均尺寸比 6% 的合金小约 10 nm; 600 °C 下时效时, Zr 合金的第二相粒子平均尺寸与预变形量呈线性反比关系。透射电镜分析结果表明, 合金在 500 °C 低温时效 30 min 时先析出含有少量 Cu 元素的正交结构 Zr_3Fe 相; 当时效 1800 min 后, 除了大尺寸的 Zr_3Fe 外还有六方结构的 $Zr(Fe, Nb)_2$ 析出, 但预压缩变形量对 Zr 合金的第二相析出种类没有显著影响。

关键词: 锆合金; 预压缩变形; 第二相; 析出行为

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2523-08

锆合金由于其优异的耐腐蚀性能、机械性能以及较小的热中子吸收截面被广泛应用到核工业中。为了满足核动力反应堆技术的高燃料燃耗发展趋势, 对核用锆合金性能提出了更高的要求。锆合金中第二相的大小、分布及种类对其综合力学性能、辐照生长和耐腐蚀性能有重要的影响。研究表明^[1-3], 当第二相尺寸较小且分布均匀时, 锆合金的耐腐蚀性能更好。Mardon^[4]的研究表明, 含 Nb 锆合金的第二相尺寸在 50 nm 左右时具有优良的耐腐蚀性能。不同成分和结构的第二相粒子对锆合金的性能影响也各不相同, Kim^[5]发现 $(Zr, Nb)_2Fe$ 粒子由于氧化后具有纳米晶结构, 相比氧化后有非晶结构的 $Zr(Fe, Nb)_2$ 具有更高的耐腐蚀性能。基于上述研究结果, 提高锆合金性能可从 2 个方面入手: 第 1, 调整合金成分, 开发新型锆合金。合金元素的添加可以有效地控制第二相的含量和种类, 进而充分发挥其强化效果, 并提高合金的耐腐蚀性能。例如, 我国近年来综合了 Zr-Sn 系和 Zr-Nb 系合金的优点, 开发出了新型高性能的 NZ2 和 NZ8 锆合金, 其力学性能优于 Zr-4 合金, 用其制备的组件在高温水和蒸汽中的耐蚀性能得到明显改善^[6]。第 2, 通过优化工艺来提高锆合金的性能。即通过改善锆合金的变形及热处理工艺, 来优化合金的显微组织, 尤其是第二相, 从而达到提高合金耐腐蚀性能和力学性

能的目的。例如, 有研究^[7]提出, Zr-Sn-Nb-Fe-Cr 合金在 750 °C 下热轧后再冷轧得到的第二相均匀且弥散, 而当热轧温度超过 780 °C 时, 得到的第二相会形成团聚, 分布也不再均匀。

为了控制合金的第二相析出, 在时效之前引入预变形的的方法被广泛地应用到 Cu, Al, Ti 合金以及不锈钢^[8-12]中。预变形会在合金中引入大量位错等缺陷, 促进第二相形核和析出。除了本课题组外, 近来也有研究者针对低温预变形对锆合金的析出行为和微观组织的影响进行了研究。Chen^[13]的研究结果表明, 经过 40% 预变形的锆合金样品会获得细小的等轴晶粒结构和均匀分布的第二相, 而均匀分布且尺寸细小的第二相对锆合金的耐腐蚀性能是有利的; 预变形样品可以更早地得到均匀组织, 利用这一点可在工业生产中优化工艺来达到改善锆合金性能的目的。另外, 本课题组之前的研究^[14,15]表明, 在淬火之后时效之前引入 20% 预压缩变形, 会使得锆合金在时效过程中的组织和第二相发生显著改变, 根本原因是预变形加速了再结晶过程并细化了晶粒尺寸, 第二相分布也更加均匀。但是, 预变形量的多少及其对 Zr 合金时效组织的影响规律还缺乏系统深入的研究, 这是本研究中一个亟待解决的关键问题。此外, 在时效过程中第二相析出的类型和结构也需要进一步明确。本工作设置了 6% 和

收稿日期: 2018-08-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51371202, 51531005, 51421001); 中央高校基本科研业务费 (106112017CDJQJ138803)

作者简介: 栾佰峰, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, E-mail: bfluan@cqu.edu.cn

12%两个不同的预压缩变形量，系统研究在不同变形量下，时效过程中第二相的形核、尺寸、分布、以及长大行为及其影响规律，从而获得更有利于其性能优化的第二相控制方法，以期进一步改善锆合金力学性能和耐腐蚀性能。

1 实 验

本研究所用锆合金板材为 Zr-Sn-Nb 系合金，其名义化学成分如表 1 所示。

将锆合金线切割成尺寸为 6 mm×5 mm×4 mm 的块状样品并淬火处理，淬火温度为 1030 °C，保温 40 min。将淬火后的样品分为 2 组，在 Gleebe 热模拟试验机上进行室温预压缩变形，A 组样品变形量为 6%，B 组样品为 12%，其应力-应变曲线如图 1 所示。随后将 A、B 2 组样品分别在 550、600 °C 下进行 30、90、

表 1 T3 合金的名义化学成分
Table 1 Chemical composition of T3 Zr alloy (wt%)

Sn	Nb	Fe	Cr	Cu	O	Zr
0.80~1.05	0.35~0.55	0.35~0.45	0.10~0.15	0.04~0.05	0.10~0.15	Bal.

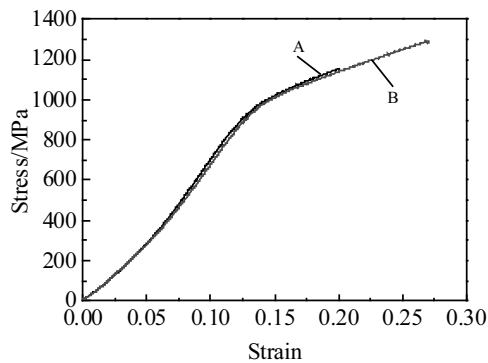


图 1 A、B 2 组样品的预压缩变形应力-应变曲线

Fig.1 Stress-strain curves of pre-deformation samples A and B

300 和 1800 min 的时效处理，时效结束后迅速水淬，以保留其高温组织进行微观组织分析。

利用 TESCAN MIRA 3 扫描电镜上的二次电子成像技术 (SE) 来进行第二相的观察，观察面均为轧面 (RD-TD)。扫描电镜样品用砂纸打磨后进行腐蚀处理，腐蚀剂的成分为水:浓硝酸:氢氟酸=45:45:10 (体积分数)。微观组织观察和第二相标定在 FEI TECNAI G2 F20 透射电镜上完成，透射电镜样品采用电解双喷方法制得，双喷液成分为无水乙醇:高氯酸=9:1 (体积分数)。

2 结果与讨论

2.1 时效过程中第二相的析出演变

图 2 所示为 A 组样品在 550 °C 时效 30、90、300 和 1800 min 后的二次电子像，白色小圆点为第二相粒子 (second phase particles, SPPs)，可看出，粒子细小，呈球形或椭圆形，且大部分颗粒呈随机弥散分布状态。在 550 °C 时效，能观察到明显的板条组织，板条界面上有极少量的第二相粒子析出，如图 2a 所示。由此说明，第二相析出先于再结晶过程，这与本课题组之前的研究结果一致^[14,15]。此外，Loucif^[16]采用多种观察手段证实，β 淬火态 Zircaloy-4 合金在 100~750 °C 下保温时有 5 个特征明显的阶段，第 1 阶段是在温度 < 400 °C 时原子的重排；第 2 阶段为温度在 450~635 °C 时合金元素在板条界面的析出；第 3 阶段温度上升到 650 °C 并时效 2 h 时再结晶才开始进行，这也充分说明了第二相析出过程比再结晶先发生。

锆合金的第二相尺寸取决于其热处理过程，可以用一个函数来表征第二相尺寸与热处理参数的关系：

$$D=f(t, T) \tag{1}$$

其中，D 为析出相的直径，t 为时间，T 为温度。A 组样品在 550 °C 时效后的第二相平均尺寸的统计结果如图 3 所示。随着时间的延长，第二相粒子的平均尺

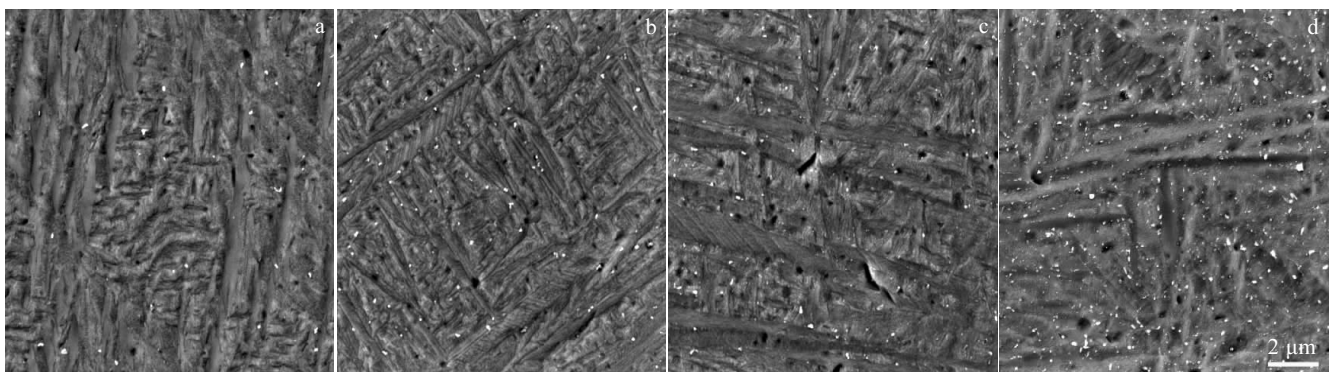


图 2 A 组样品在 550 °C 下时效不同时间的二次电子像

Fig.2 SE images of A group specimens aged at 550 °C for different time: (a) 30 min, (b) 90 min, (c) 300 min, and (d) 1800 min

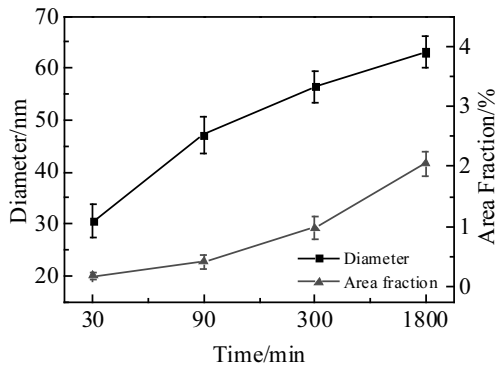


图 3 A 组样品在 550 °C 下时效过程中的第二相粒子平均尺寸和面积分数

Fig.3 Average diameter and area fraction of A group specimens aged at 550 °C for different time

寸略有增大,变化范围在 30~65 nm 之间,但数量随着时间的延长而明显增多。经统计分析,短时间时效(30 min)后钎合金中析出的第二相粒子所占面积分数不足 1%,而当保温时间延长到 1800 min 时,第二相粒子所占面积分数增至约 2.05%,这说明在 550 °C 时效 1800 min 后第二相粒子尚未充分析出。而在 600 °C 下时效时(见图 4、图 5),由于温度升高所导致的第二相粒子长大速度增快,因此在相同时效时间下第二相尺寸比在 550 °C 时大。Steinberg^[17]在研究热处理对钎合金腐蚀性能的影响时,引入了累积退火参数(cumulative annealing parameters, CAP)的概念,累积退火参数可由下式计算:

$$CAP = \sum t_i \exp(-Q/RT_i) \quad (2)$$

其中, Q 为激活能, J/mol; R 为气体常数, J/(mol·K); T_i 和 t_i 分别为第 i 道退火的温度和时间,单位分别为 K 和 min。 Q/R 取经验值 40 000 K。随着累积退火时间的延长第二相粒子的尺寸增大,热处理温度和时间引起的 CAP 值变化,其实质是改变第二相析出后的尺寸、数量和分布情况。

文献[18]中提到,在 Zr-4 合金中析出相长大可被划分为 2 个基本阶段,第 1 阶段为析出阶段,包括形核过程以及后续的基体过饱和浓度减小,形成的核开始长大的过程。第 2 阶段时第二相充分析出,退火参数对第二相粒子的影响可用 Ostwald ripening 理论来解释,即第二相充分析出后,通过降低第二相与基体的表面积之比使系统自由能最小化,具体实现的方式是小尺寸粒子不断溶解而大尺寸粒子不断长大,这被称为 LSW 模型。显然 A 组样品在 550 °C 下保温时处于第 1 阶段,即通过元素的扩散来完成形核的,此时

累积退火参数对第二相粒子的影响主要通过影响第二相粒子形成元素来实现。后文将具体说明第二相粒子充分析出后的情况。

2.2 预变形量对第二相析出的影响

图 4 所示为 A、B 两组样品在 600 °C 分别时效 30、90、300 和 1800 min 后的二次电子像,大部分第二相粒子呈弥散分布,少量粒子呈线型分布。A、B 组样品在 600 °C 下保温 30 min 后,仍然为淬火板条组织;而当保温 90 min 后,变形量较小的 A 组样品仍为板条组织,但变形量较大的 B 组样品已经再结晶,由此可见,预变形量的增加可以加速板条组织的再结晶过程。

结合基体的组织形貌分析可知, A 组样品的第二相粒子也比 B 组样品中呈现出相对明显的线型分布趋势(如图 4a 中白线所示),但随着时效时间的延长,这种线型分布的趋势越来越弱,而随机分布的趋势愈加明显。B 组样品 600 °C 时效后的第二相粒子基本都呈弥散分布(如图 4b、4d、4f、4h 所示),线型分布特征并不明显。一般来说,在热处理过程中第二相粒子会优先在板条界面和位错等缺陷处形核,引入预变形即是引入更高密度的位错,为第二相析出提供更多的形核位置,并促进第二相粒子的均匀分布,这是 B 组样品中第二相粒子分布比 A 组更加均匀的原因。

A、B 两组样品的第二相在形貌上无明显差别,都呈不规则多边形或椭圆形状,尺寸都随着保温时间的延长而增大。图 5 为 A、B 两组样品在 600 °C 时效不同时间后的第二相粒子平均尺寸。A 组样品的变化范围在 65~83 nm 之间, B 组样品的变化范围在 56~76 nm 之间;在相同的保温时间下, B 组样品的第二相尺寸均比 A 组样品小约 10 nm。前期经 20% 预压缩形后对比发现,在 600 °C 时效 30~1800 min 后,第二相粒子尺寸为 43~65 nm。由此可见,预变形量越大,第二相粒子析出尺寸越小。根据累积退火参数 CAP 的计算公式, A、B 两组样品的热处理参数相同,其 CAP 值理论上是相等的。但本实验中 B 组样品的第二相粒子尺寸明显小于 A 组样品,这是由于 Steinberg^[17]提出的 CAP 理论公式中没有考虑预变形的影响,因此,根据本实验研究结果,需要添加响应修正系数 K 。

如前所述, Ostwald ripening 第二相长大理论的前提有一个假设,即第二相粒子总的体积分数保持不变。在 600 °C 时效时,统计后第二相粒子的面积分数如图 6 所示。忽略统计误差, A、B 两组样品的体积分数随时效时间延长都一直保持稳定, B 组平均值略高于 A 组,但二者都在 2.3%~2.4%,说明在 600 °C 下, A、B 两组样品的第二相都已充分析出。从图 7 中 600 °C /1800 min 时效后第二相的尺寸分布规律可以发现,

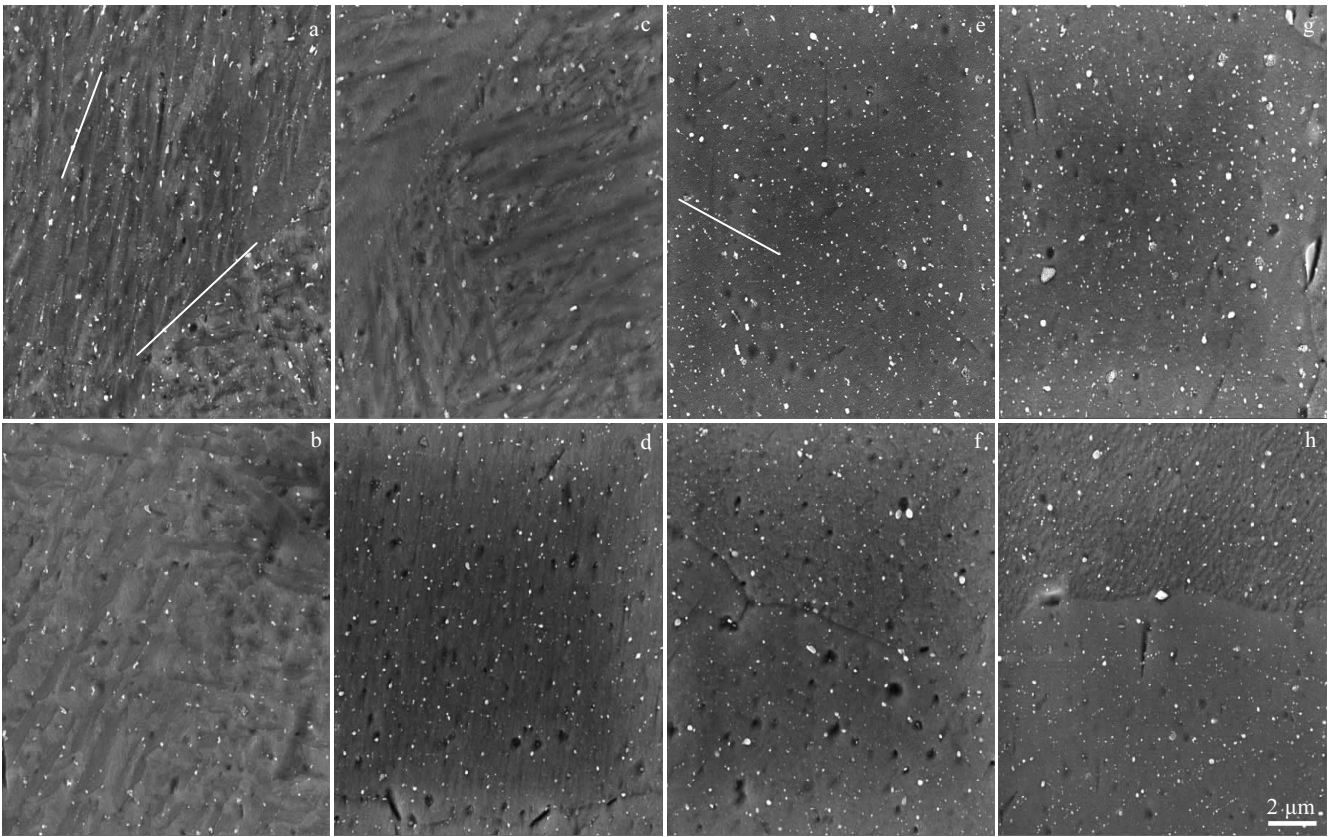


图 4 A、B 两组样品在 600 °C 下时效不同时间后的二次电子像

Fig.4 SE images of specimens A (a, c, e, g) and B (b, d, f, h) aged at 600 °C for different time: (a, b) 30 min, (c, d) 90 min, (e, f) 300 min, and (g, h) 1800 min

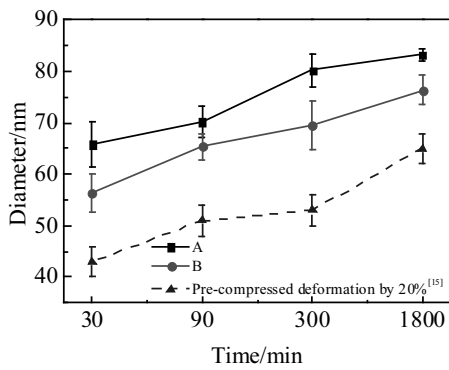


图 5 A、B 两组样品在 600 °C 下时效不同时间后的第二相粒子平均尺寸

Fig.5 Average diameter of SPPs in groups A and B aged at 600 °C for different time

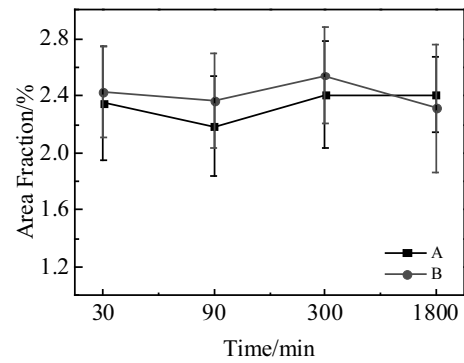


图 6 A、B 两组样品在 600 °C 时效不同时间后的第二相粒子面积分数

Fig.6 Area fraction of SPPs in groups A and B aged at 600 °C for different time

A、B 两组样品的第二相尺寸分布大部分都集中在 40~100 nm，而 A 组样品的大尺寸粒子 (>80 nm) 所占比例高于 B 组。2 组样品的尺寸分布图都与 LSW 模型

的 2 种长大机制有很大差异，而与 Kahlweit^[19]提出的二阶长大动力学模型较为吻合。根据 Kahlweit^[19]的研究，二阶长大动力学方程为：

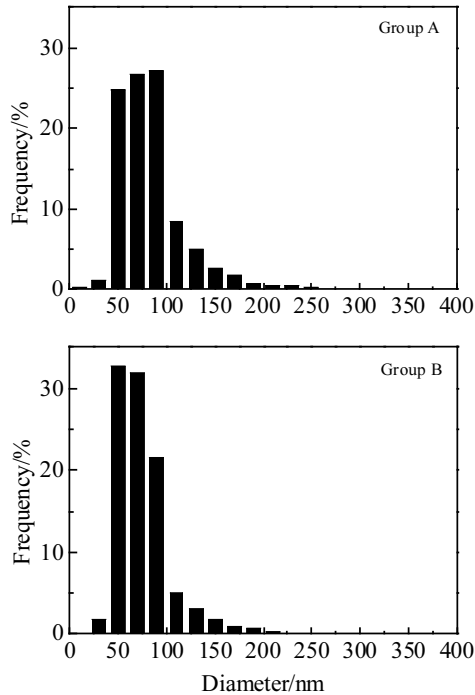


图 7 600 °C/1800 min 下 A、B 两组样品第二相粒子尺寸分布图

Fig.7 Size distribution histograms of SPPs in groups A and B aged at 600 °C/1800 min

$$d^3 = kt + d_0^3 \quad (3)$$

其中, d_0 表示第二相粒子的初始平均尺寸, $m; d$ 为第二相粒子在长大过程中的平均尺寸, t 为保温时间, min; k 为长大速率常数, 与温度有关。在时效之前, 2 组样品都是淬火态 (水淬), 无第二相析出。由图 5 可知, A、B 两组样品在 600 °C 时效 30 min 后, 第二相粒子的尺寸 (假设此时为初始平均尺寸 d_0) 是不相同的, 但形成第二相的合金元素的总量将是一定的, 且其初始平均尺寸 d_0 有以下性质^[13]:

$$d_0 \propto \frac{M}{N}$$

其中, M 是锆合金中第二相粒子的总量, N 为第二相粒子形核位置 (例如晶界, 亚晶界, 位错等) 的数量。对于预变形量大的样品, 其位错密度更高、再结晶晶粒更小、晶界数量也更多, $N_B > N_A$, 而 $M_A = M_B$, 因此 $d_{0A} > d_{0B}$ 。另外根据 Gros 和 Wadier 的研究^[18], k 可用下式表示:

$$k = (K/T^2) \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

式中, K 是一个常数; T 为温度, K; Q 为激活能, J/mol; R 为气体常数, J/(mol·K)。Luan^[20]利用式 (3)、(5) 计算出无预变形 Zr-Sn-Nb- Fe-Cr-Cu 合金的第二相长

大激活能为 194 kJ/mol, 而经过 20% 预压缩变形之后为 189 kJ/mol, 与淬火后直接时效相比略有下降。Gros 和 Wadier^[18]对 Zr-4 合金的计算得出, Q/R 值为 18 700 K, 激活能为 155 kJ/mol, 相比该合金低得多。由此可以推断, 合金元素对锆合金激活能的影响可能更大, 而预压缩变形的影响很小。

为了进一步确定预压缩变形量与时效析出第二相粒子尺寸的关系, 将不同变形量下 600 °C 时效后统计出的第二相粒子平均尺寸进行线性拟合, 结果如图 8 所示。可以发现, 各个时效时间下第二相粒子的平均尺寸与预压缩变形量都保持了良好的线性反比关系, 其拟合系数都达到 0.95 以上。而在 550 °C 时效时没有类似的规律, 这可能是第二相粒子没有充分析出导致的。截至目前为止, 当预压缩变形量为 20% 时第二相粒子尺寸最小, 考虑到引入预变形工艺的可行性和变形量对第二相粒子平均尺寸的影响规律, 如何确定最合适的变形量还需后续的研究。

2.3 第二相结构分析

不同成分和结构的第二相对合金的性能有不同的影响, 为了进一步研究预变形样品时效析出第二相的种类和结构, 本研究进行了深入的透射电镜观察和分析。图 9a 所示为 A 组样品在 550 °C 时效 30 min 后的明场像, 可以观察到沿板条界面存在少量细小析出相 (如图 9a 中箭头所指), 析出相呈椭圆形, 尺寸约为 50 nm。而板条内尚未观察到析出相, 证实了第二相会优先在缺陷处形核并长大。为了进一步确认该第二相的结构和成分, 对其进行了选区衍射和能谱分析。图 9b 为对应图 9a 的选区电子衍射花样, 通过标定得出第二相为正交 (orthorhombic) 结构的 Zr_3Fe 相。通过对该组样品多次观察和分析发现, 在该时效 (550 °C

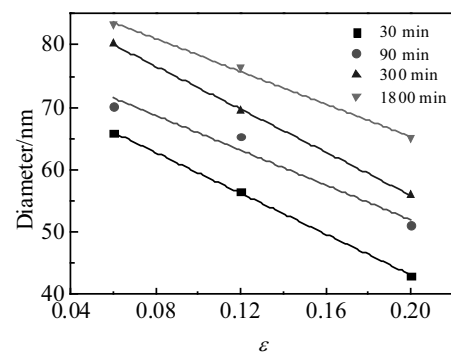


图 8 锆合金在 600 °C 时效不同时间第二相粒子平均尺寸与预变形量的线性拟合结果

Fig.8 Linear fitting of average sizes of SPPs and predeformation aged at 600 °C for different time

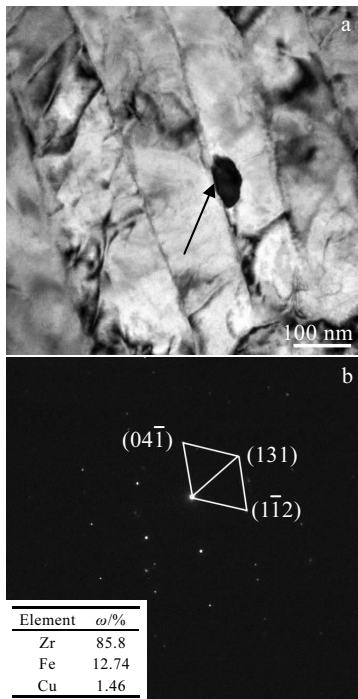


图 9 A-550 °C/30 min 样品的明场像及第二相 Zr_3Fe 的选区电子衍射花样

Fig.9 TEM bright-field image of specimen of group A aged at 550 °C/30 min (a) and SAED pattern of SPPs Zr_3Fe (b)

/30 min) 状态下, 合金析出的第二相粒子较少, 且绝大部分粒子沿板条界面分布, 其结构大多数都是正交结构的 Zr_3Fe , 且大部分粒子中含有少量的 Cu 元素。分析认为这是由于 Fe 元素在锆合金中的固溶度低, 扩散速率快, 故可优先在界面上形成 Fe 的富集区, 然后形核长大成 Zr_3Fe 相。Lundin 等^[21]在早期绘制的 Zr-Cu 二元相图中指出 Cu 在锆合金 α 相中的最大固溶度为 0.2%, 但在本研究材料中 Cu 含量低于 0.05%, 导致 Cu 不易参与形成第二相。而姚美意等^[22]的研究表明, 当锆合金中含有 Sn、Nb 等合金元素时, 会使 Cu 在 α -Zr 中固溶度降低, 因此会有少量 Cu 原子扩散进入 Zr_3Fe 中。

图 10 为 A 组样品在 550 °C 下时效 1800 min 后的明场像, 相比时效 30 min, 合金中析出相的第二相粒子数量明显增多 (与图 2 扫描电镜观察结果一致)。此时锆合金中存在 2 种尺寸差异较大的第二相粒子, 且小尺寸粒子的数量明显多于大尺寸粒子, 如图 10a 所示。分别对 2 种尺寸第二相粒子进行了选区电子衍射和能谱分析, 结果表明, 图 10a 中宽的白色箭头所指大尺寸粒子为正交 (orthorhombic) 结构的 Zr_3Fe 粒子 (见图 10b), 该结构的 Zr_3Fe 粒子大多呈椭圆形状, 尺寸在 150~250 nm。有研究者^[23]指出, 在改进的 Zr-4 合金中, 当 Fe 元素和 Cr 元素的质量之比大于 4 时, 会析出 Zr_3Fe 或 Zr_2Fe 这样的 Zr-Fe 粒子; 另外, Arias^[24]的

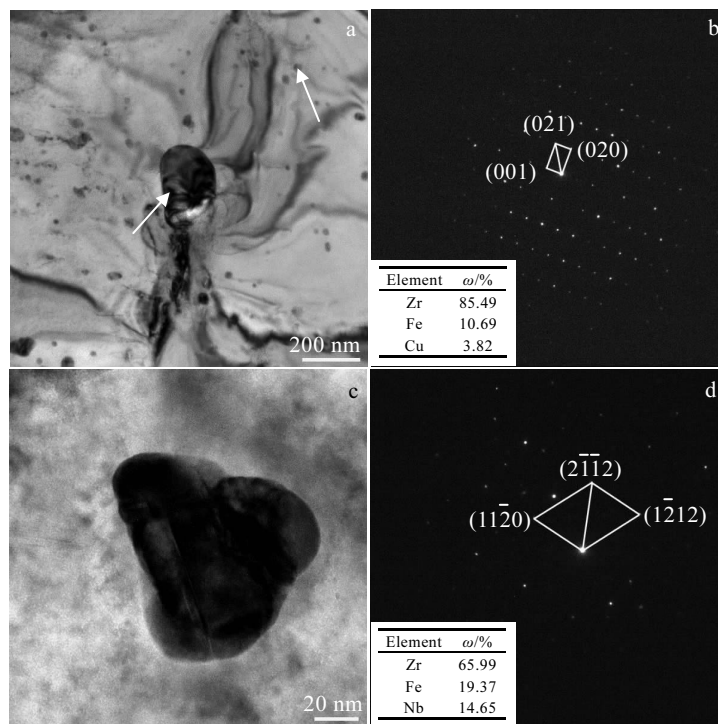


图 10 A-550 °C/1800 min 样品的明场像及第二相粒子的明场相和选区电子衍射花样

Fig.10 TEM bright-field images of specimen of group A-550 °C/1800 min (a) and $Zr(Fe, Nb)_2$ (c); SAED patterns of Zr_3Fe (b) and $Zr(Fe, Nb)_2$ (d)

研究指出 Zr_3Fe 是一种低温平衡相,只有在充分扩散的时候才会出现,否则可能会被高温亚稳相 Zr_2Fe 所替代。

图 10a 中窄箭头所指的小尺寸粒子经选区电子衍射标定为六方结构的 $Zr(Fe, Nb)_2$ 相(见图 10c, 10d), 呈不规则多边形, 尺寸为 30~60 nm。此外, 在试验过程中, 还发现了少量的 Cr 元素在颗粒处的富集。之前的研究^[25] 结果表明, 六方结构的 $Zr(Fe, Nb)_2$ 极大可能是 Fe、Nb 原子置换 $ZrCr_2$ 中的 Cr 原子得到。一般认为 Zr-Fe-Nb 粒子有 2 种, 立方结构的 $(Zr, Nb)_2Fe$ 和六方结构的 $Zr(Fe, Nb)_2$, $(Zr, Nb)_2Fe$ 耐腐蚀性能比 $Zr(Fe, Nb)_2$ 更好^[5]。

对 B 组样品的透射电镜观察也得到相同的结果, 如图 11 所示。在 550 °C 时效 30 min 时析出的第二相种类以 Zr_3Fe 为主, 且能谱结果表明部分 Zr_3Fe 中含有少量的 Cu 和 Nb 元素, 但并不影响 Zr_3Fe 的晶体结构; 当时效时间延长至 1800 min 时, 除了 Zr_3Fe 相外还有六方结构的 $Zr(Fe, Nb)_2$ 相析出, 且 $Zr(Fe, Nb)_2$ 的尺寸比 Zr_3Fe 小。

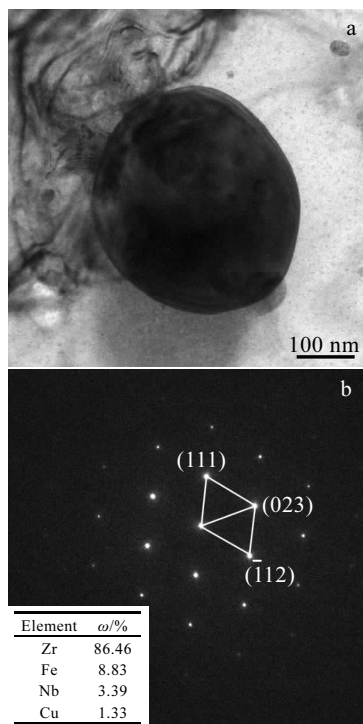


图 11 B-550 °C/1800 min 样品明场像及第二相 Zr_3Fe 的选区电子衍射花样

Fig.11 TEM bright-field image of specimen of group B aged at 550 °C/1800 min (a) and SAED pattern of SPPs Zr_3Fe (b)

3 结 论

1) 预压缩变形后 Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu 合金在时效

过程中析出的第二相尺寸都随着温度的升高和保温时间的延长而增大。第二相呈球形或椭圆形, 在时效过程中形貌不发生显著变化, 且大部分粒子呈弥散分布状态。

2) 相同的时效条件下, 预压缩变形量为 12% 的样品中析出的第二相粒子平均尺寸比预变形量为 6% 的样品小约 10 nm。2 组预压缩变形样品在 600 °C 时效后第二相粒子都充分析出, 且第二相粒子平均尺寸与预变形量呈线性反比关系。

3) 预压缩变形锆合金在 550 °C 时效 30 min 后先析出 Zr_3Fe 相, 当时效时间延长至 1800 min 后, 除了析出大尺寸的正交结构的 Zr_3Fe 相外, 还有小尺寸六方结构 $Zr(Fe, Nb)_2$ 相析出; 大部分析出相中含有极少量 Cu 元素, 但不影响其结构, 且预压缩变形对析出相种类没有显著影响。

参考文献 References

- [1] Baek J H, Jeong Y H, Kim I S. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2000, 280(2): 235
- [2] Huang J, Yao M Y, Gao C Y et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 99: 172
- [3] Wang Zhen(王 楨), Zhou Bangxin(周邦新), Wang Boyang(王波阳) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(1): 78
- [4] Mardon J P, Charquet D, Senevat J. *Zirconium in the Nuclear Industry*[M]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000: 505
- [5] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2005, 345(1): 1
- [6] Feng Zhihao(冯志浩), Xia Chaoqun(夏超群), Zhang Xinyu(张新宇) et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2018, 26(2): 1
- [7] Liu Y Z, Zhao W J, Peng Q et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 107(2-3): 534
- [8] Liu P, Kang B X, Cao X G et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 1999, 265(1-2): 262
- [9] Liu Ping(刘 平), Zhang Yi(张 毅), Fan Li(范 莉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 33
- [10] Waterloo G, Hansen V, Gjønnes J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 303(1-2): 226
- [11] Yuan Z X, Song S H, Wang Y H et al. *Materials Letters*[J], 2005, 59(16): 2048
- [12] Song Zhenya(宋振亚), Sun Qiaoyan(孙巧艳), Xiao Lin(肖林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材

- 料与工程)[J], 2010, 39(5): 791
- [13] Chen L Y, Li J X, Zhang Y *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2016, 53(4): 496
- [14] Chai L J, Luan B F, Murty K L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(8): 3099
- [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] Loucif K, Borrelly R, Merle P. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1994, 210(1-2): 84
- [17] Steinberg E, Weidinger H G, Schaa A. *Zirconium in the Nuclear Industry*[M]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1984: 106
- [18] Gros J P, Wadier J F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 172(1): 85
- [19] Kahlweit M. *Advances in Colloid & Interface Science*[J], 1975, 5(1): 1
- [20] Luan B F, Chai L J, Chen J W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 423(1-3): 127
- [21] Lundin C E, McPherson D J, Hansen M. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*[J], 1953, 197(2): 273
- [22] Yao Meiyi(姚美意), Zhang Yu(张宇), Li Shilu(李士炉) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 108
- [23] Charquet D, Hahn R, Ortlieb E *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*[M]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1989: 405
- [24] Arias D, Abriata J P. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1988, 9(5): 597
- [25] Qiu Risheng(邱日盛), Luan Baifeng(栾佰峰), Chai Linjiang(柴林江) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 1605

Effect of Pre-Compressed Deformation on Precipitation Behavior of Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu Alloy During Aging

Luan Baifeng, Hao Shaoyan, Wu Weiran, Li Shuo
(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The precipitation behavior of second phase particles (SPPs) of Zr-Sn-Nb-Fe-Cr-Cu alloy after 6% and 12% pre-compressed deformation during aging was investigated by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the pre-deformation has a marked influence on precipitation behavior of Zr alloy. The average size of SPPs of 12% pre-compressed deformation samples is about 10 nm larger than that of 6% pre-compressed deformation samples, and the average size of SPPs is linearly inversely proportional to the volume fraction of pre-deformation when the alloy is aged at 600 °C. From TEM observation, the precipitates of orthorhombic Zr₃Fe containing Cu element are detected when Zr alloys are aged at 550 °C for 30 min; the precipitates of hexagonal Zr(Fe, Nb)₂ are also found with smaller size to Zr₃Fe when the aging time is prolonged to 1800 min. The pre-deformation has no remarkable impact on the type of SPPs.

Key words: Zr alloy; pre-compressed deformation; second phase particles; precipitate behavior

Corresponding author: Luan Baifeng, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65106067, E-mail: bfluan@cqu.edu.cn