

# Zr-4 合金表面变形纳米结构 TEM 研究

张喜燕<sup>1,2</sup>, 朱玉涛<sup>1</sup>, 叶林凤<sup>2</sup>, 刘庆<sup>1</sup>, 李聪<sup>3</sup>, 邱绍宇<sup>2</sup>, 李中奎<sup>4</sup>

(1. 重庆大学, 重庆 400045)

(2. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(3. 中国核动力设计研究院, 四川 成都 610041)

(4. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 利用透射电镜对 Zr-4 合金表面进行高能喷丸处理所致纳米结构的微观组织演变特征进行了研究。结果表明, 经过喷丸处理变形后, Zr-4 合金表面形成一层平均晶粒尺寸为几纳米至十几纳米的致密纳米层, 随着离表面距离的增加, 晶粒尺寸也不断增加。通过对 Zr-4 合金的变形行为以及微观结构组织演变的观察和分析, 探讨了纳米晶的形成机制。

**关键词:** Zr-4 合金; 表面纳米化; 透射电镜

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)03-0506-04

Zr-4 合金由于其热中子吸收截面小、导热率高, 力学性能和加工性能好且具有足够的热强性, 而被广泛用作水冷动力堆燃料元件的包壳材料。由于材料的失效很大一部分归因于材料表面的失效, 其中疲劳断裂、磨蚀疲劳以及腐蚀等对材料表面的组织与性能非常敏感, 因此, 对材料表面优化是提高材料性能的有效途径。纳米晶材料相对粗晶材料而言, 表现出高的硬度与强度、优异的物理性能、快速的原子扩散能力、持久的耐磨性能以及在低温时具有的超塑性<sup>[1~7]</sup>。高能喷丸是一种材料表面纳米化的新技术, 该技术利用直径在几个毫米的不锈钢弹丸从各方向以高频(20 kHz)撞击材料表面, 在材料的表面形成了由正压力和剪切力组成的应力系统, 材料表面可在瞬间产生强烈的塑性变形, 最终形成纳米晶。本实验利用高能喷丸技术, 对 Zr-4 合金板进行表面纳米化处理, 通过 TEM 观察和分析, 着重讨论研究纳米层、亚纳米晶层和过渡层的组织演变, 并探讨高能喷丸处理导致晶粒细化并获得纳米晶体的机制。

## 1 实验

实验采用再结晶退火处理后的锆合金, 其化学成分为(质量分数): 1.50% Sn, 0.20% Fe, 0.10%Cr, 0.10%O, 样品的尺寸为 2 mm×30 mm×30mm, 其原始晶粒尺寸为 2~10 μm。利用自制的高能喷丸装置将样

品其中一面进行变形处理(处理条件为: 室温, 时间持续 3600 s), 使样品表面获得一定深度的具有纳米组织的纳米层。将喷丸所得的样品剖面进行圆片双喷电解抛光法制样, 并用 Philips Tecnai-2000 透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)对其组织形貌进行观察。

## 2 结果与讨论

图 1a 是 Zr-4 合金经高能喷丸表面纳米化处理后距表面约为 3 μm 的 TEM 照片。从中可以看到随机取向的晶粒弥散分布状况, 经 Image-Pro Plus 分析, 其晶粒尺寸范围大部分集中在几纳米到十几纳米之间(如图 1b 所示)。图 2 为纳米组织 Zr-4 合金的 XRD 分析图谱。经 MDI-Jade 5.0 计算分析, 所测得的平均晶粒尺寸为 50 nm 左右。X 射线衍射分析方法得到的结果要比透射电镜所得到的结果大, 这是由于 X 射线得到的是表面附近 5 μm 厚度内的平均信息, 这和以前的研究结果相吻合<sup>[8]</sup>。这些细小的晶粒呈等轴晶状, 图中观察不到明显的裂纹或者空洞的存在, 这表明经表面纳米化处理后所得的纳米组织层比较致密和完整, 这有利于提高 Zr-4 合金的抗腐蚀性能。

图 3 是距离表面深度方向约 40 μm 的组织相貌图。与图 1a 相比较, 晶粒尺寸有所增加, 由原来的几纳米至十几纳米增加到 100~200 nm, 属于超细晶组织(亚纳米晶层)(>100 nm)。因此, 对于表面纳米化样品

收稿日期: 2008-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(50461001, 50471086); 核材料与燃料国家级重点实验室基金(514810501); 广西科学基金和技术攻关项目(0575-18; 0639003)和广西大学基金(2005ZD04)资助

作者简介: 张喜燕, 男, 1958 年生, 教授, 博士生导师, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045, E-mail: kehen888@163.com

而言，晶粒尺寸沿厚度方向是逐渐长大的，这和其他研究的结果是一致的<sup>[9,10]</sup>。同时，这些晶粒的晶界不像喷丸表层的纳米组织那样具有明显清晰的晶界，晶粒的取向同样没有明显的规律。图中的电子选区衍射图(SAED)符合六方晶系衍射花样特征，而且是断续的环状，表明在所选取的观察视野内有许多小的随机取向的等轴亚微晶粒。

同时，在该区域的另一张 TEM 图片中（如图 4 所示），发现孪晶晶界附近存在大量的莫尔条纹，

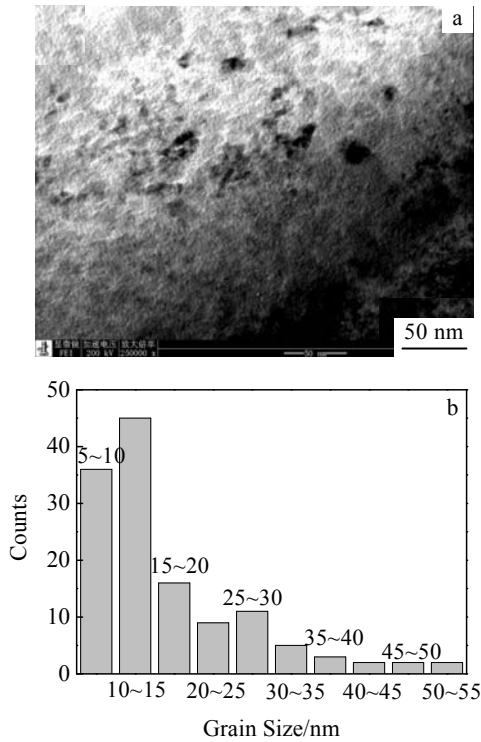


图 1 高能喷丸后表面层的TEM照片和晶粒尺寸分布图  
Fig.1 Bright-field of TEM images near the surface layer after HSSP(a) and diagram of grain size distribution(b)

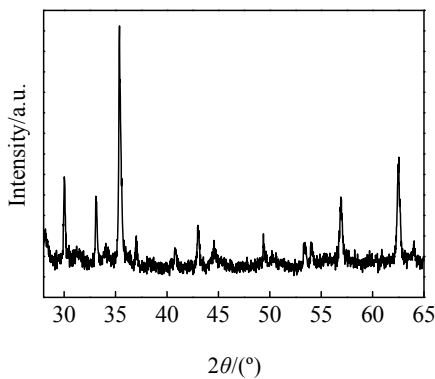


图2 纳米组织Zr-4合金XRD图谱  
Fig.2 XRD analysis on nanostructure of Zircaloy-4

这些局部平行的莫尔条纹分布在没有衬度的周围，它们的条纹间距为 2~5 nm 左右。先前的研究<sup>[11]</sup>认为由于纳米晶粒尺寸比较小，当电子束照射时，产生布拉格衍射不只是一个晶粒，而是一小片中许多晶粒取向各异的晶粒的叠加，这种现象导致了莫尔条纹衬度，因而，莫尔条纹的形成是纳米晶粒之间的衍射互相干涉的结果。其它的研究曾报道<sup>[12]</sup>冷轧后的钢板形成的纳米层状结构也出现了大量的莫尔条纹，这是由于在垂直轧面方向上晶粒已经细化、TEM 试样中晶粒重叠所致。

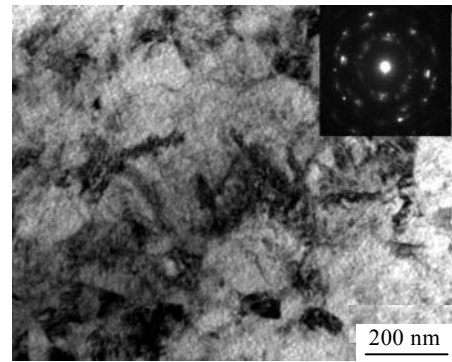


图 3 距离试样表面深度方向约 40 μm 的组织形貌图  
Fig.3 A bright-field image of the layer at the distance of about 40 μm from the peened surface

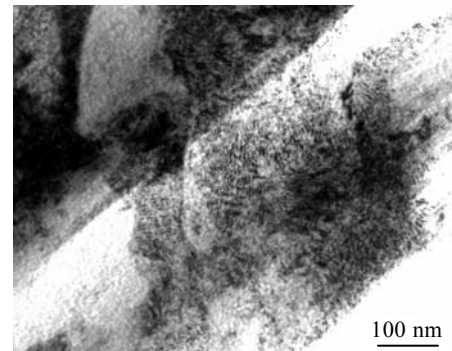


图 4 莫尔条纹的 TEM 照片  
Fig.4 TEM observation on moiré fringe

高速喷丸条件下，弹丸以不同的方向与样品表面高频碰撞，每次碰撞都会在样品的表面产生一个应力场，在应力场内，应变量和应变速率均随深度增加而减小。对于以形变为主要变形方式的材料而言，特别是密排六方晶系的合金，高应变速率有利于产生形变孪晶，而大的应变量则有助于增加孪晶的密度<sup>[13]</sup>。由于应变量和应变速率随深度的增加而减小，由二者作用而产生的组织沿厚度分布方向也呈现出梯度变化，因此，由深度到表面组织的变化正好反映了组织演变

的进程。图5为过渡区孪晶的组织形貌图。在图5中，可以观察到两个夹角约 $60^\circ$ 方向的未交割的两组孪晶(如图中箭头所示的明亮白色区域)，右上角的选取电子衍射斑点图可判断其为孪晶组织，这两个孪晶晶界比较明显，该衍射图取自纳米表面层与基体之间的过渡层处。Roland<sup>[14]</sup>认为材料在承受大的应力应变的情况下产生的孪晶之间的相互交叉是产生纳米晶体的根源，特别是在多向重复加载的情况下，不断加载产生的应力应变会导致不同取向的孪晶之间的相互交割，开始时晶内位错运动、集结，随后孪晶晶界运动。原始的粗晶晶界逐渐被分化为更小的大角晶界，大角晶界不断集结形成了位错胞，界面被分解并形成亚晶或者小角晶界，并发展成为后来具有纳米组织的等轴晶粒，这些细小的组织变形形成了纳米层。Müller与Solenthaler<sup>[15]</sup>曾经详细讨论了多晶材料的位错-孪晶相互作用的问题，一系列肖克莱不全位错与孪晶界反应，可借助于一个原子层的非孪晶化，导致孪晶的消失或者是孪晶断开，这个过程产生的原因在于晶界发射位错。纳米结构面心立方金属的计算机模拟显示，在晶界可以成为位错源的情况下，由晶界生成的一系列不全位错与孪晶相互作用的结果将使孪晶宽度尺寸变窄，甚至形成所谓的交割孪晶，而对于最大晶粒尺寸(70~100 nm)的金属甚至会出现复杂的孪晶网络结构。

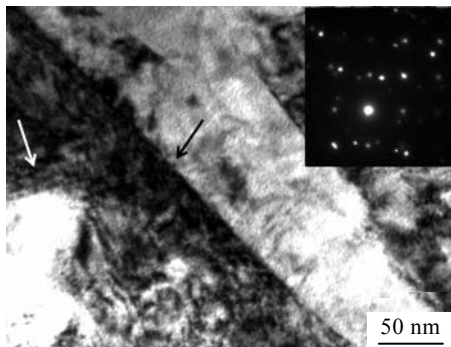


图5 过渡区孪晶的组织形貌图

Fig.5 A bright-field image of twin at the layer at transition region

图6为过渡区的另外一张TEM照片。从中可以观察到高密度的位错堆积，这些位错朝某一方向平行排列并构成位错墙(如白色箭头所示)，明显观察到的堆积证实了应变硬化以及高的应力区域的存在<sup>[16]</sup>。Zhang<sup>[17]</sup>等通过透射电镜，对冷轧变形所导致的纳米结构金属镍的微观结构组织演变的特征进行了研究，并发现了由层错组成的台阶结构，而且在台阶的前沿区域存在应力场衬度。在对纯金属钴的表面进行机械

研磨法得到的纳米晶的研究中也发现了类似的堆积位错<sup>[18]</sup>。在晶界处或者是靠近晶界处，局部应力集中或者是初始变形系统中存在的位错都会激发晶界和晶界附近的位错源的开动，并为变形过程中通过多孪晶界面的传播提供有利的条件<sup>[19~21]</sup>。

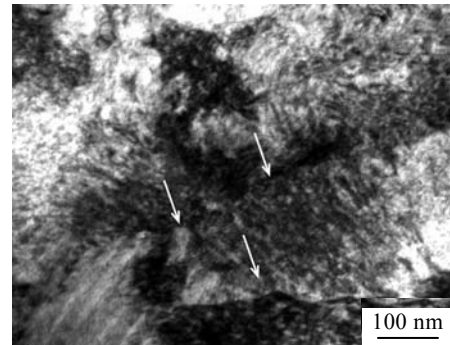


图6 过渡区堆积位错的组织形貌图

Fig.6 A bright-field image of stacking faults

### 3 结 论

1) 经高速喷丸处理后的Zr-4合金，表层为纳米组织结构的纳米层，其次为晶粒尺寸大于100 nm的具有超细晶组织结构的过渡层，最后是靠近心部的组织仍保留原来粗晶组织结构的基体层。

2) 纳米表面层的平均晶粒尺寸为几纳米至十几纳米，该层是比较致密和完整的。

3) 随着距离纳米表面层厚度的增加，平均晶粒尺寸也不断增加。

4) 材料在承受大的应力应变的情况下产生的孪晶之间的相互交割作用以及高密度位错的运动是高速喷丸处理导致晶粒细化并获得纳米晶体的原因。

#### 参考文献 References

- [1] Gleiter H. *Prog Mater Sci* [J], 1988, 33: 223
- [2] Suryanarayana C. *Int Mater Rev* [J], 1995, 40: 41
- [3] Lu K. *Mater Sci Eng* [J], 1996, R16: 161
- [4] Tong W P, Tao N R, Wang Z B *et al. Science*[J], 2003, 299: 686
- [5] Morris D G. *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*[C]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1998: 70
- [6] McFadden S X, Mishra R S, Valiev R Z *et al. Nature*[J], 1999, 298: 684
- [7] Lu L, Sui M L, Lu K. *Science*[J], 2000, 287: 1463
- [8] Zhang Xiyan(张喜燕), Li Cong(李 聪), Liu Nianfu(刘年富) *et*

- al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2007, 28: 6
- [9] Liu G, Lu J, Lu K. *Mater Sci Eng* [J], 2000, A282: 91
- [10] Liu G, Wang S C, Lou X F *et al. Mater Sci* [J], 2001, 44: 1791
- [11] Zhang Xiyan, Wu Xiaolei, Xia Baoyu *et al. Chinese Physics Letters*[J], 2005, 22: 2335
- [12] Huang Rui(黄睿), Zhang Jingwu(张静武), Hou Huiyang(侯慧阳) *et al. Physics Examination and Testing*(物理测试)[J], 2006, 24: 1
- [13] Venable J A. In: Reed-Hill R E, Hirth J P, Rogers H C eds. *Deformation Twinning*[C]. London: Gordon and Breach Sci Pub, 1963: 77
- [14] Roland T, Rehr D, Lub K *et al. Mater Sci Eng* [J], 2007, 445~446: 281
- [15] Müllner P, Solenthaler C. *Mater Sci Eng A* [J], 1997, 230: 107
- [16] Balani K, Agarwal A, Seal S *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 53: 845
- [17] Zhang Xiyan(张喜燕), Wu Xiaolei(武小雷), Zuo Rulin(左汝林) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15: 1609
- [18] Wu X, Tao N R, Hong Y *et al. Mater Sci* [J], 2005, 52: 547
- [19] Shen Z, Wagoner R H, Clark W A T. *Acta Met* [J], 1988, 36: 3231
- [20] Wiezorek J M K, Zhang X D, Fraser H L. In: Soboyejo W O, Srivatsan T S, Fraser H L eds. *Deformation and Fracture of Ordered Intermetallic Materials III*[C]. Warrendale: TMS, 1996: 77
- [21] Wiezorek J M K, Zhang X D, Fraser H L *et al. Phil Mag* [J], 1998, A78: 217

## Transmission Electron Microscopy Observations on Surface Nanocrystallization of Zircaloy-4

Zhang Xiyan<sup>1,2</sup>, Zhu Yutao<sup>1</sup>, Ye Linfeng<sup>2</sup>, Liu Qing<sup>1</sup>, Li Cong<sup>3</sup>, Qiu Shaoyu<sup>2</sup>, Li Zhongkui<sup>4</sup>

(1. Chongqing University, Chongqing 400045, China)

(2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(3. National Key Laboratory for Nuclear Fuels and Materials, Chengdu 610041, China)

(4. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** A nanocrystalline surface layer was fabricated on a pure zircaloy-4 plate by using the high-speed shot peening (HSSP) technique. The microstructural evolution of the zircaloy-4 was characterized by using X-ray diffraction, and transmission electron microscopy(TEM). After the high-speed shot peening treatment, obvious grain refinement was observed and a nanocrystalline surface layer was found. The grain size increased along with the distance far from nanocrystalline surface. The nanocrystallization mechanism was analyzed in terms of the deformation behavior and TEM observations of the microstructural evolution of the treated samples.

**Key words:** Zircaloy-4; surface nanocrystallization; TEM

---

Biography: Zhang Xiyan, Professor, School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China, E-mail: kehen888@163.com