

超声表面滚压加工对 Zr705 合金预腐蚀疲劳行为的影响

马 驰, 张聪惠, 朱文光, 曾祥康, 谢卓航, 王浠宇

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 本工作主要对原始态和超声表面滚压 (USRP) 态 Zr705 合金分别在 1 mol/L LiOH 溶液、3.5%NaCl 溶液、5%HCl 溶液中预腐蚀 30 d 后的疲劳性能进行了研究。结果表明: 原始态 Zr705 合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀程度最严重, 在 5%HCl 溶液中次之, 在 1 mol/L LiOH 溶液中腐蚀程度最轻。这与 Zr705 合金在不同介质中的腐蚀机理不同有关。USRP-Zr705 合金由于表层梯度结构中存在高密度的位错缺陷, 较原始态 Zr705 合金更容易被腐蚀。经浸泡腐蚀处理, 原始态 Zr705 合金疲劳寿命明显下降, 这主要是由于试样表面在浸泡腐蚀过程中产生腐蚀损伤导致的。经浸泡腐蚀处理, USRP-Zr705 试样在 1 mol/L LiOH 溶液中的疲劳寿命较原始态 Zr705 合金有所提高, 而在 3.5%NaCl 溶液、5%HCl 溶液中疲劳寿命较原始态 Zr705 合金有所下降。腐蚀环境和表面梯度结构对铝合金疲劳性能的影响存在竞争关系: 当腐蚀介质腐蚀性较弱时, 表面梯度结构是影响合金疲劳性能的主要因素。当腐蚀介质腐蚀性较强时, 在高应力作用下循环加载, 表面梯度结构仍是影响合金疲劳性能的主要因素; 在低应力作用下循环加载, 腐蚀环境是影响合金疲劳性能的主要因素。

关键词: Zr705 合金; 超声表面滚压加工; 表面梯度结构; 腐蚀行为; 预腐蚀疲劳

中图分类号: TG174.4; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2831-12

锆及锆合金以其优良的耐腐蚀性能、优异的导热性能以及良好的力学性能和加工成型性能, 被广泛应用于冶金、核电、石化、生物医药等行业^[1-3]。本工作的研究对象 Zr705 合金是典型的 Zr-Nb 合金, 在石油化工领域的耐腐蚀泵和冷却器等设备中有着广泛的应用。这些化工设备在工作过程中不仅遭受介质腐蚀, 而且也承受由于介质的压力波动以及管路中输送泵引起的载荷波动, 因此, 设备对合金的各项性能有了更高的要求, 不仅要求 Zr 合金具有优良的耐腐蚀性能, 还要求其具有良好的疲劳性能, 以适应苛刻的服役环境^[4-6]。

近年来, 众多学者通过表面强化在材料表面引入残余压应力并形成梯度纳米结构, 显著提高了材料的性能^[7-8]。常用的表面强化方法有超声表面滚压 (USRP)^[9-10]、高能喷丸^[11]、激光冲击强化^[12]、表面机械研磨^[13]、超声喷丸^[14]等, 相较于其他手段, USRP 因其加工方便且效率较高被广泛应用于各个工业领域。Zhao 等^[15]研究了 USRP 对 300M 钢腐蚀疲劳行为的影响, 发现经 USRP 处理, 试样的腐蚀疲劳寿命提高了 22 倍。Liu 等^[16]研究了 USRP 加工次数对 Ti-6Al-4V 合金疲劳性能的影响,

结果表明: USRP 能有效提高 Ti-6Al-4V 合金的疲劳性能, 但在不同 USRP 加工道次下, 疲劳性能的增强机制会发生转变。超声滚压前后, 金属表面性质发生改变, 相关金属的耐蚀能力也会发生改变。Zhang 等^[17]研究认为, 经 USRP 处理, 17-4PH 不锈钢的表面晶粒被细化并且形成了(110)和(211)密集平面织构, 显著提高了表面晶界的占比, 促进表面钝化膜的形成, 从而增强耐腐蚀性能。Sun 等^[18]研究了经 USRP 处理的 7075 铝合金在氯化物环境中的耐腐蚀性能, 结果表明: 所有经 USRP 处理的样品均表现出较原始 7075 铝合金更好的耐腐蚀性能。目前对于 USRP 提高材料疲劳性能和腐蚀性能方面的研究较多, 但对腐蚀疲劳的研究较少。而合金材料在实际的服役环境中同时遭受着疲劳和腐蚀的双重损伤, 因此, 对于 USRP 改善材料腐蚀疲劳性能方面的研究还需进一步开展。

本研究采用 USRP 在 Zr705 合金表面引入梯度纳米结构, 对 Zr705 合金在 1 mol/L LiOH 溶液、3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中预腐蚀后的疲劳行为进行了研究, 揭示了 USRP 对 Zr705 合金预腐蚀疲劳性能的影响机理。

收稿日期: 2023-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (52275161); 陕西省重点科技创新团队项目 (2023-CX-TD-50); 陕西省科技厅-秦创原“科学家+工程师”队伍建设 (2022KXJ-145)

作者简介: 马 驰, 男, 1997 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: 2371347127@qq.com

1 实验

本研究采用型号为 USP-300 的超声表面加工装置对 Zr705 合金进行表面强化处理，主要的加工参数为：频率 20 Hz；静压力 450 N；振幅 10 μm；进给速度 20 mm/min；弹丸材质为钨钢丸；弹丸直径 15 mm；加工处理次数为 20。表 1 所示为原始态 Zr705 合金的化学成分，图 1 是原始态 Zr705 合金微观组织的 SEM 图和 EBSD 图，从图 1a 和 1b 可以看出，未处理试样的晶粒沿着棒材轴向方向呈拉长态，晶粒尺寸较为均匀，相邻晶粒之间的晶体取向不同，晶粒取向主要为[0001]取向。

采用电子背散射衍射技术（EBSD）对超声滚压处理前后的晶粒取向和应变分布进行分析，采用 Gemini SEM 300 型场发射扫描电子显微镜（SEM）观测疲劳断口形貌，腐蚀液配比为 HF:HNO₃:C₃H₆O₃=2:9:9。采用 JEM-200CX 型透射电镜对 Zr705 合金表层的形貌进行表

表 1 Zr705 合金化学成分

| Table 1 Chemical composition of Zr705 alloy (ω/%) | | | | | | | |
|---|-----|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Nb | Hf | Fe+Cr | C | N | H | O | Zr+Hf |
| 2.5 | 4.5 | 0.2 | 0.050 | 0.025 | 0.005 | 0.18 | ≥95.5 |

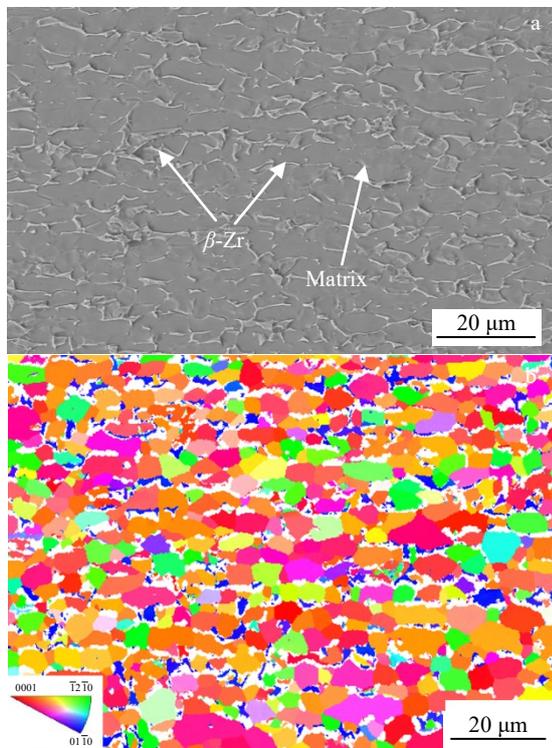


图 1 退火态 Zr705 合金原始组织的 SEM 照片和 EBSD 图
Fig.1 Original microstructure of annealed Zr705 alloy: (a) SEM image; (b) EBSD image

征。采用 D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪对超声滚压处理后的 Zr705 合金表层沿深度方向进行残余应力测试。

将 USRP 处理前后的 Zr705 合金分别在 1 mol/L LiOH 溶液、3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中浸泡腐蚀 30 d 后（为了确定试样在预腐蚀过程中产生腐蚀损伤的具体位置，须在预腐蚀之前将试样用体积比为 HF:HNO₃:C₃H₆O₃=2:9:9 的腐蚀剂进行腐蚀，使 Zr705 合金的晶粒形态清晰），在 Instron-8801 型电液伺服疲劳机上采用正弦波加载，加载频率为 20 Hz，应力比为 0.1。

2 实验结果

2.1 显微组织

图 2 为 Zr705 合金经过 USRP 处理 20 道次后的横截面 SEM 照片。从图 2a 中可以看出：USRP 处理后，材料表面形成了约 200 μm 厚的塑性变形区（severe plastic deformation, SPD）；在靠近表层的 SPD 区域，如图 2b，Zr705 合金的晶粒被细化，在扫描电镜下无法分辨其晶界和晶粒尺寸；在靠近 Zr705 基体的 SPD 区域，如图 2c，晶粒的细化程度逐渐减弱；在距离滚压处理表面约 300 μm 处，晶粒尺寸已接近基体晶粒尺寸，如图 2d。

由于试样在 USRP 处理过程中，表面发生剧烈的塑性变形，产生大量的位错等缺陷，表面晶粒细化至纳米级导致表层晶粒在 EBSD 测试过程中标定率极低，因此，在对 USRP-Zr705 试样的梯度结构进行表征时，选择了距表层 200 μm 处的区域进行了 EBSD 扫描，如图 3a。从图 3a 中可以看出：USRP 处理后，晶粒的[0001]取向占比下降，部分晶粒内部产生了孪晶。

从图 3a 中可以看出：USRP-Zr705 合金表层有少量 {10 $\bar{1}2$ } 孪晶形成。为了说明 {10 $\bar{1}2$ } 孪晶和基体之间的取向关系，在图 3a 中由黑色虚线框选择的具有 {10 $\bar{1}2$ } 孪晶的晶粒在图 3b 中被放大用于详细分析。{10 $\bar{1}2$ } 孪晶和基体在 {11 $\bar{2}0$ } 极图（PF）中的相应取向投影如图 3c 所示。如图中橙色圆圈所示，{10 $\bar{1}2$ } 孪晶和基体的一个取向投影重叠，表明孪晶和基体的转轴是 {11 $\bar{2}0$ }。在如图 3d 所示的 {10 $\bar{1}2$ } 极图中，{10 $\bar{1}2$ } 孪晶和周围的基体具有一对重合的 {10 $\bar{1}2$ } 面，其中共同的 {10 $\bar{1}2$ } 面的迹线（图 3d 中的黑色箭头所示）平行于图 3b 中的孪晶界。

在对 Zr705 合金进行 USRP 处理的过程中，应变随着距滚压表面深度的减小而逐渐增加^[19]。在离 USRP 处理表面约 120 μm 处，应变和应变速率都不是很大，从图 4a 可以看出，晶粒内部位错密度较高，出现大量位

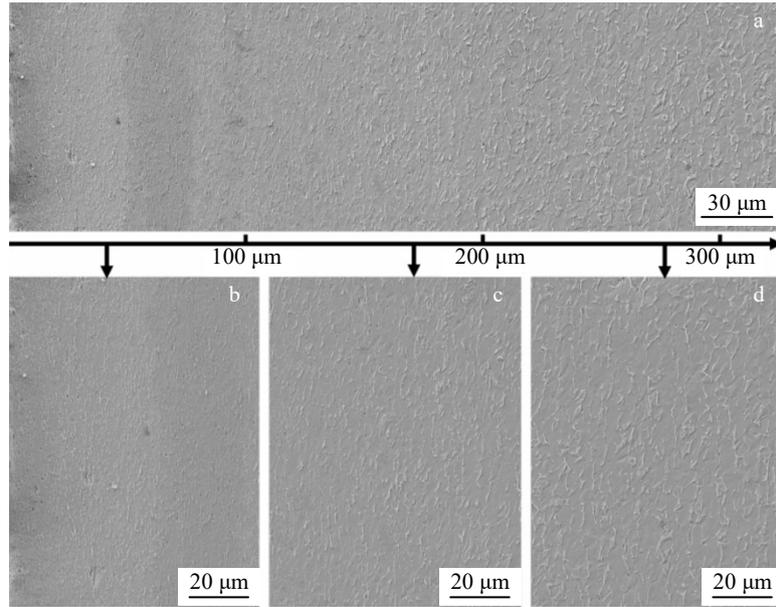


图 2 USRP 处理 20 道次后 Zr705 合金的横截面 SEM 照片

Fig.2 Cross-sectional SEM images of Zr705 alloy after 20 passes of USRP: (a) panorama of gradient structure; (b) surface morphology of USRP-Zr705 alloy; (c) morphology of USRP-Zr705 alloy at a distance of about 200 μm from the surface layer; (d) morphology of USRP-Zr705 alloy at a distance of about 300 μm from the surface layer

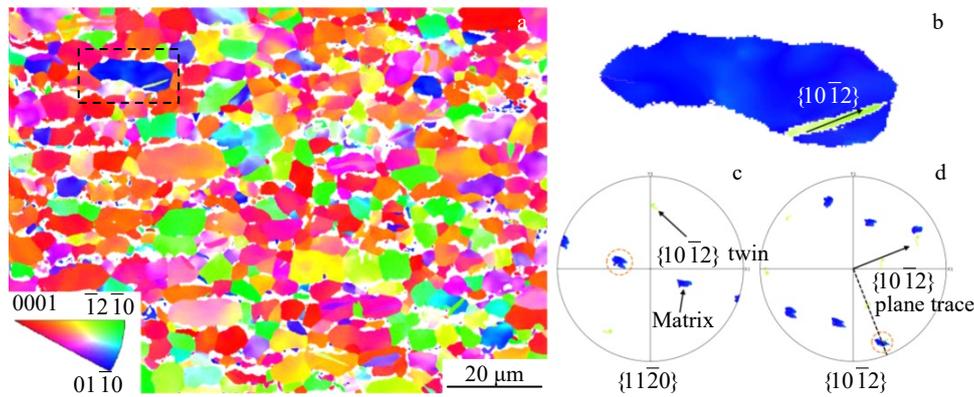


图 3 USRP-Zr705 合金显微组织形貌

Fig.3 Microstructures of USRP-Zr705 alloy: (a) IPF diagram; (b) enlarged view of the rectangular box with black dotted lines in Fig.3a; {11-20} (c) and {10-12} (d) PFs of the {10-12} twins

错缠结 (dislocation tangles, DTs)，这是变形初期多个滑移系同时激活造成的^[20]。从图 4b 可以看出：与距表面约 120 μm 处相比，在距 USRP 处理表面约 80 μm 处，应变和应变速率增加并产生了亚晶。如图 4c 所示，在距 USRP 处理表面 40 μm 处观察到了大量的孪晶，孪晶界将 Zr705 合金原始晶粒分割为多个拉长区域。图 4d 是 USRP 处理表面的 TEM 明场像，此处塑性变形程度最严重，存在最大的应变和应变速率，从图 4d 可以看出，纳米级亚晶粒被进一步细化成均匀的等轴纳米晶体。相应的选区电子衍射图案呈环状分布，这进一步证明了材

料最表层的粗晶粒已经被细化成具有随机取向的纳米晶粒。

2.2 拉伸性能和残余应力

图 5a 为原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金的应力-应变曲线。从图中可以看出，原始态 Zr705 合金的屈服强度为 433 MPa，抗拉强度为 556 MPa。USRP 处理后，试样的屈服强度和抗拉强度分别提高到 525、580 MPa。另外，在图 5a 中观察到：未滚压处理试样的拉伸曲线有明显的上下屈服点，而在 USRP 处理试样的拉伸曲线上并未观察到上下屈服点的存在。原始态 Zr705 合金拉伸

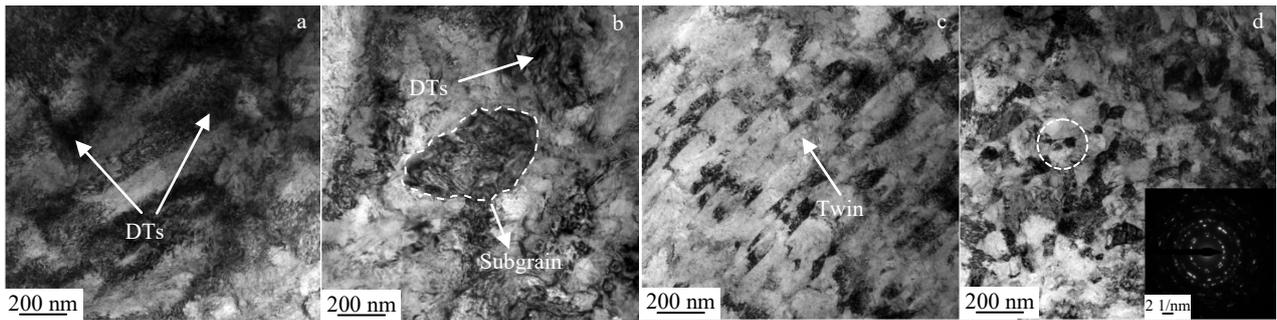


图 4 USRP-Zr705 合金距表面不同深度处的 TEM 分析

Fig.4 TEM analyses of USRP-Zr705 alloy at different depths from the surface: (a) 120 μm; (b) 80 μm; (c) 40 μm; (d) 0 μm

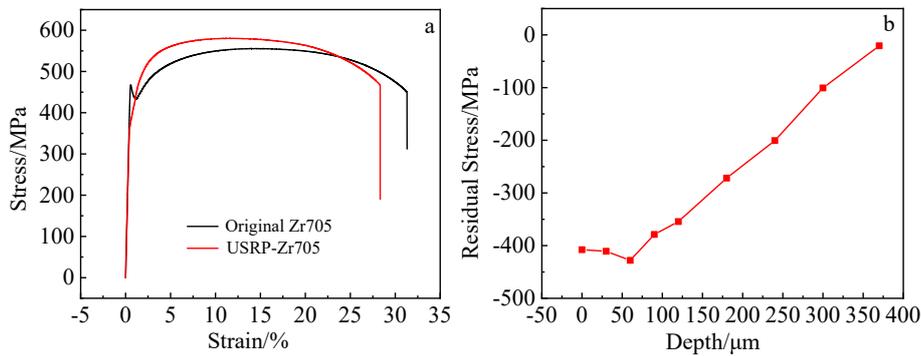


图 5 原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金的应力-应变曲线及 USRP-Zr705 合金残余应力沿层深分布图

Fig.5 Stress-strain curves of original Zr705 and USRP-Zr705 alloy (a) and distribution map of residual stress along the depth of USRP-Zr705 alloy (b)

曲线上存在上下屈服点的原因主要是柯氏气团钉扎位错导致的，而 USRP-Zr705 合金拉伸曲线上之所以没有观察到上下屈服点，是因为试样在进行 USRP 时已发生少量变形使金属越过了屈服平台，即位错摆脱了溶质气团的钉扎。

图 5b 是 USRP-Zr705 合金表层的残余应力分布图。由图 5b 可知：在合金表面引入的最大残余应力出现在次表层。合金经过 USRP 加工 20 道次后，在表层引入了大约 350 μm 的残余压应力层，表层最大残余压应力为 400 MPa，在整个残余压应力层中，最大残余压应力为 440 MPa。

2.3 腐蚀形貌

图 6 是原始态 Zr705 合金在不同的腐蚀介质中浸泡预腐蚀 30 d 后的腐蚀形貌图。从图 6 中可以看出：Zr705 合金在不同的腐蚀介质中预腐蚀之后，Zr 基体和第二相 β-Zr 间隙处产生了大量腐蚀孔洞，如图 6 中红色箭头所示。通过观察图 6b、6d、6f 可知，Zr705 合金在 3.5%NaCl 溶液中预腐蚀后产生的孔洞数量最多。

图 7 是将 USRP-Zr705 合金在不同的腐蚀介质中浸泡预腐蚀 30 d 后的腐蚀形貌图。从图中可以看出：USRP-Zr705 合金在 3 种不同的腐蚀介质中预腐蚀 30 d 后发生了不同

程度的腐蚀，试样表面梯度层腐蚀更为严重。在 1 mol/L LiOH 溶液中预腐蚀之后，Zr705 合金表面梯度层中出现了少量腐蚀坑；在 3.5%NaCl 溶液中、5%HCl 溶液中预腐蚀浸泡 30 d 后，Zr705 合金表面梯度层以及基体部位产生了大量的腐蚀坑，但在 3.5%NaCl 溶液中预腐蚀后产生的腐蚀坑要比在 5%HCl 溶液中预腐蚀浸泡 30 d 后产生的腐蚀坑更大。总的来说，USRP-Zr705 合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀最严重，且表面梯度层较基体材料更容易被腐蚀。

预腐蚀实验之后，对原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金被腐蚀的表面进行 EDS 能谱扫描，为了提高扫描结果的可信度，对原始态 Zr705 合金被腐蚀的表面进行多次扫描，以多次扫描结果的平均值作为最后的扫描结果，如表 2 所示。从表中数据可以看出：Zr705 合金在 3 种腐蚀介质中预腐蚀后，氧元素的质量分数明显升高，这说明 Zr705 合金表面在腐蚀介质中形成了一层氧化膜。通过观察 Zr705 合金在 3.5%NaCl 和 5%HCl 溶液中被腐蚀表面的 EDS 扫描结果并未发现有 Cl 元素出现，这说明 Cl 元素并未与 Zr705 基体发生反应生成腐蚀产物。

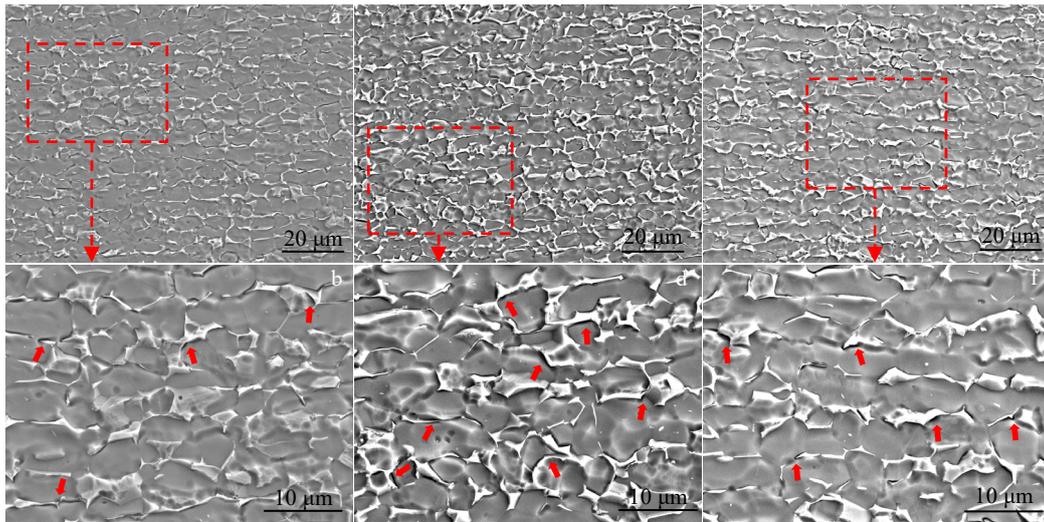


图 6 不同预腐蚀条件下原始态 Zr705 合金腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of original Zr705 alloy under different pre-corrosion conditions: (a–b) 1 mol/L LiOH solution; (c–d) 3.5%NaCl solution; (e–f) 5%HCl solution

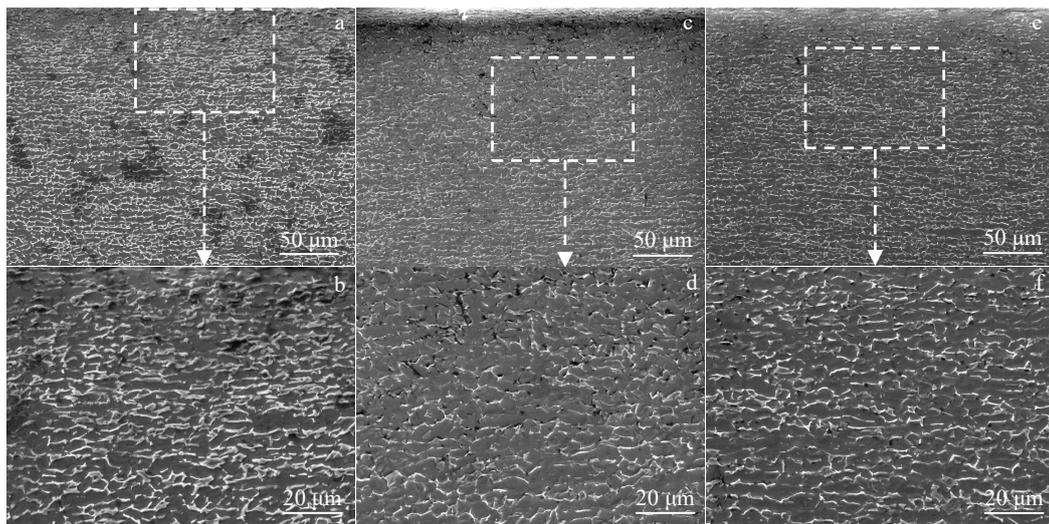


图 7 不同预腐蚀条件下 USRP-Zr705 合金腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of USRP-Zr705 alloy under different pre-corrosion conditions: (a–b) 1 mol/L LiOH solution; (c–d) 3.5%NaCl solution; (e–f) 5%HCl solution

表 2 Zr705 合金 EDS 扫描结果

Table 2 EDS scanning results of Zr705 alloy (ω/%)

| Pre-corrosion condition | Sample | Zr | Nb | Hf | O | Cr | Fe | Na |
|-------------------------|------------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| LiOH | Zr705 | 80.31 | 5.11 | 1.55 | 4.53 | 0.32 | 0.24 | - |
| | USRP-Zr705 | 87.57 | 4.28 | 1.64 | 6.28 | 0.17 | 0.07 | - |
| NaCl | Zr705 | 92.75 | 3.47 | 2.29 | 2.53 | 0.16 | 0.12 | 0.045 |
| | USRP-Zr705 | 93.59 | 3.47 | 2.70 | 3.89 | - | 0.19 | 0.050 |
| HCl | Zr705 | 93.72 | 4.00 | 2.63 | 1.57 | 0.12 | 0.05 | - |
| | USRP-Zr705 | 90.76 | 2.86 | 3.11 | 3.06 | 0.04 | 0.16 | - |

2.4 预腐蚀疲劳性能

图8是原始态Zr705合金(base metal, BM)和USRP-Zr705合金在不同腐蚀介质中预腐蚀 30 d 后的疲劳寿命统计图。从图 8 中可以观察到：原始态 Zr705 合金试样在经 USRP 处理后疲劳寿命明显提高，当应力幅为 450 MPa 时，疲劳寿命从 13 007 次提高到了 22 323 次；当应力幅为 425 MPa 时，疲劳寿命从 145 988 次提高到了 202 965 次。与未进行预腐蚀试验的试样相比，在不同腐蚀介质中预腐蚀后试样的疲劳寿命有不同程度的下降。在 1 mol/L LiOH 溶液中预腐蚀后，Zr705 合金试样的疲劳寿命略有下降，这说明在室温下，1 mol/L LiOH 溶液对 Zr705 合金的腐蚀损伤较轻；在 3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中预腐蚀后，Zr705 合金试样的疲劳寿命有明显下降，尤其

在低应力幅下下降更为明显。这说明室温下 3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液对 Zr705 合金的腐蚀性比室温下 1 mol/L LiOH 溶液对 Zr705 合金的腐蚀性强。

通过以上分析可知，在 1 mol/L LiOH 溶液中预腐蚀后，USRP-Zr705 合金的疲劳寿命要高于原始态 Zr705 合金，但在 3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中预腐蚀后的 USRP-Zr705 试样：在高应力作用下，疲劳寿命较原始态试样有所提升；在低应力作用下，疲劳寿命较原始态试样有所下降。这主要是由于在高应力作用下，循环加载应力是影响材料疲劳寿命的主要因素；而在低应力作用下，预腐蚀在试样表面引入的缺陷发挥作用，成为影响材料疲劳寿命的主要因素。

图 9a、9b 分别是原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705

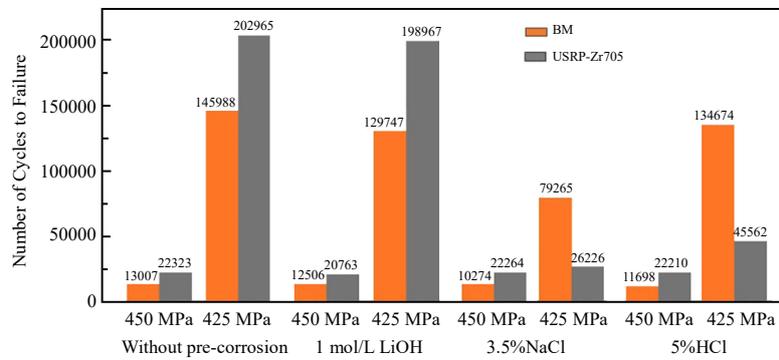


图 8 不同预腐蚀条件下 Zr705 合金疲劳寿命

Fig.8 Fatigue life of Zr705 alloy under different pre-corrosion conditions

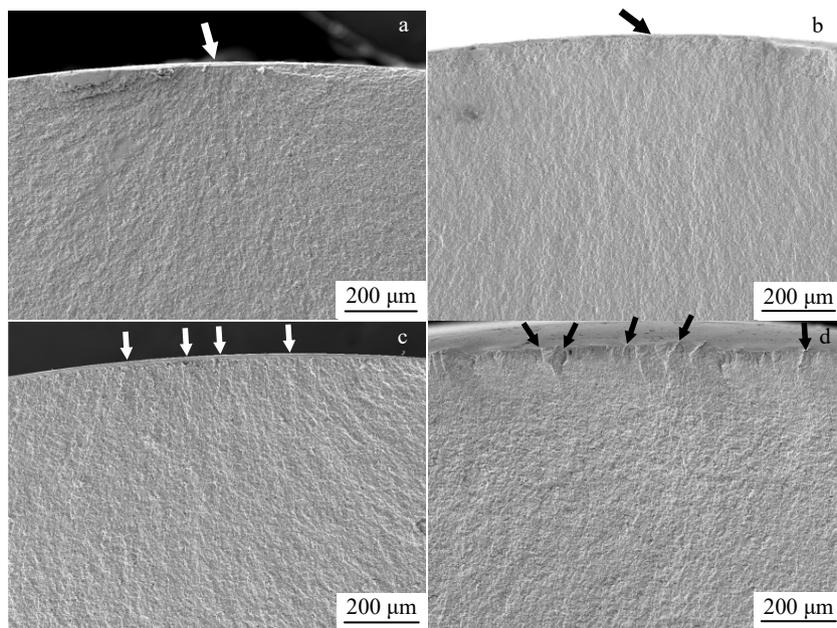


图 9 不同预腐蚀条件下原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金疲劳裂纹源

Fig.9 Fatigue crack sources of original Zr705 alloy (a, c) and USRP-Zr705 alloy (b, d) under different pre-corrosion conditions: (a–b) without pre-corrosion; (c–d) after pre-corrosion in 3.5%NaCl solution

合金的疲劳裂纹源形貌图，9c、9d 分别是原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金在 3.5%NaCl 溶液中预腐蚀后的疲劳裂纹源形貌图。从图中可以看出：未进行预腐蚀处理的 Zr705 合金以及 USRP-Zr705 合金均为单疲劳裂纹源断裂，而在 3.5%NaCl 溶液中进行预腐蚀处理的 Zr705 合金以及 USRP-Zr705 合金在发生疲劳断裂时均为多疲劳裂纹源断裂。图 10 是 Zr705 合金预腐蚀前后距疲劳裂纹源 1.5 mm 处的疲劳断口形貌。从图中可以看出：在 3.5%NaCl 溶液中预腐蚀处理前后，原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金的疲劳断口上均出现了疲劳辉纹。疲劳辉纹的宽度表示裂纹在一个循环加载周期内扩展的距离，辉纹宽度越大，说明裂纹扩展的速率更快；通过

定量统计各个条件下疲劳辉纹的宽度发现：在 3.5%NaCl 溶液中进行预腐蚀后，Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金的疲劳辉纹宽度相差并不大，这说明预腐蚀处理并不会对材料的疲劳裂纹扩展产生较大影响。

3 分析与讨论

3.1 腐蚀环境对预腐蚀疲劳性能的影响

3.1.1 Zr705 合金腐蚀机理

图 11 是锆合金在 LiOH 水溶液中的腐蚀过程示意图。Zr705 合金在 LiOH 溶液中进行预腐蚀实验时，水溶液中存在大量的 OH⁻，虽然 OH⁻ 和 O²⁻ 的原子半径相差不多，但 OH⁻ 的带电量比 O²⁻ 带电量少，因此 OH⁻ 更

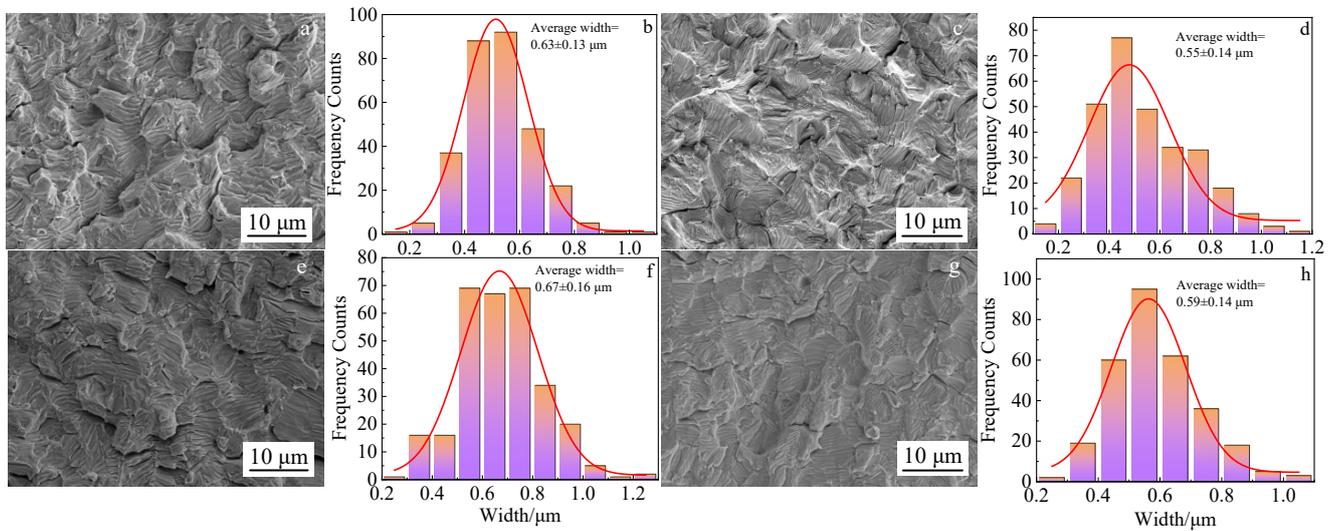


图 10 不同预腐蚀条件下原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金疲劳断口形貌及其疲劳辉纹宽度

Fig.10 Fatigue fracture morphologies (a, c, e, g) and fatigue striation widths (b, d, f, h) of original Zr705 alloy (a–b, e–f) and USRP-Zr705 alloy (c–d, g–h) under different pre-corrosion conditions: (a–d) without pre-corrosion; (e–h) after pre-corrosion in 3.5%NaCl solution

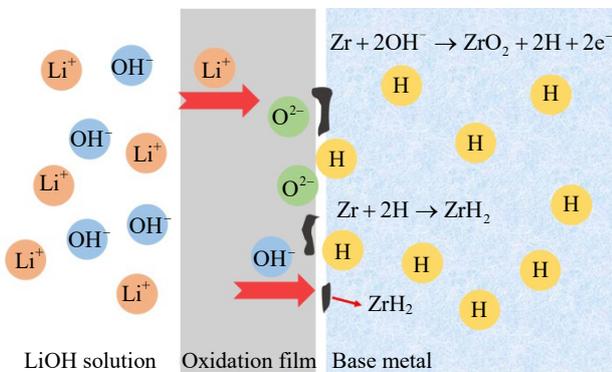


图 11 锆合金在 LiOH 水溶液中的腐蚀过程示意图

Fig.11 Schematic diagram of corrosion process of zirconium alloy in LiOH aqueous solution

容易在氧化膜中扩散^[21]。锆合金在 LiOH 溶液中发生腐蚀时，O²⁻ 或 OH⁻ 会首先通过氧化膜中的晶界或阴离子空位扩散到氧化膜/金属（O/M）界面处，与此同时电子也从金属表面运动到氧化膜/金属（O/M）界面处，使氧化膜在 O/M 界面处生长^[22]。

锆合金表面形成的氧化膜既能电子导电又能离子导电，锆合金基体与氧化膜之间的界面作为原电池反应的阳极，在电场力的作用下，OH⁻ 通过氧化膜的氧空位向阳极迁移，发生如下反应：



生成的原子氢一般会固溶在锆合金基体中，当锆合金中固溶的原子氢达到一定浓度后就会以氢化锆的形式析出。析出氢化锆的形式不止一种，常用 ZrH₂ 表示。



锆合金在 LiOH 溶液中发生腐蚀时, Li⁺并未与溶液中的离子或锆合金基体发生反应, 而是吸附在氧化膜的孔隙壁和 ZrO₂ 的晶界处, 使 ZrO₂ 的表面自由能下降, 最终导致 ZrO₂ 产生沿晶界和亚晶界的孔隙和微裂纹, 加速腐蚀^[23]; OH⁻ 从氧化膜外向内扩散的过程加快了四方结构氧化锆向单斜结构氧化锆转变的速度, 这也会导致腐蚀速度加快^[24]; 氢化物的析出将会导致金属晶格畸变, 表面粗糙度增加并产生裂纹最终导致锆合金在 LiOH 溶液中的腐蚀加重^[25]。

如图 12 是锆合金在 NaCl 水溶液中的腐蚀过程示意图。3.5%NaCl 溶液是一种中性溶液, 其中 Cl⁻ 对金属材料具有明显的腐蚀倾向, 因此在科研试验中常被用来模拟海洋环境去研究金属的耐蚀性, 且具有一定的代表性。

锆合金表面会在大气的作用下生成一层致密的 ZrO₂ 薄膜, 正是因为这层惰性薄膜的存在, 锆合金才能在服役过程中表现出优异的耐腐蚀性^[26]。Zr705 合金在 NaCl 溶液中进行预腐蚀实验时, 大量存在的 Cl⁻ 对腐蚀起主导作用。Cl⁻ 半径小, 因此容易渗透到缺陷位置, 从而腐蚀金属基体或促进腐蚀反应的发生, 在腐蚀缺陷处形成原电池, 在此原电池中, 钝化膜充当被保护的阴极, 金属基体充当阳极, 发生阳极溶解, 公式 (3)、(4) 分别是原电池所发生的阳极反应和阴极反应:



随着基体被腐蚀较大深度后, 钝化膜由于失去支撑作用从金属基体表面脱落, 进一步加速腐蚀。Cl⁻ 除了能加速腐蚀是金属阳极发生溶解之外, 由于其很强的吸附能力, 还可以在吸附过程中排挤掉金属表面原来吸附的致钝粒子, 从而减弱或消除金属表面的钝化现象。

如图 13 是锆合金在 HCl 水溶液中的腐蚀过程示意图

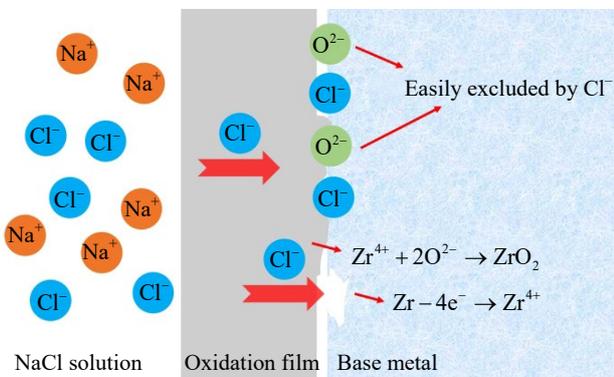


图 12 锆合金在 NaCl 水溶液中的腐蚀过程示意图

Fig.12 Schematic diagram of corrosion process of zirconium alloy in NaCl aqueous solution

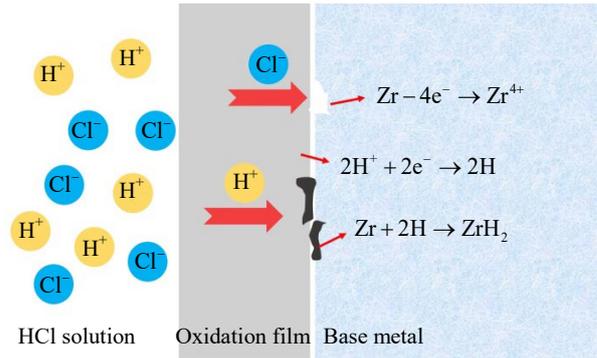
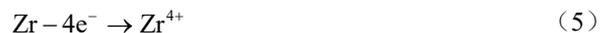


图 13 锆合金在 HCl 水溶液中的腐蚀过程示意图

Fig.13 Schematic diagram of corrosion process of zirconium alloy in HCl aqueous solution

图。当 Zr705 合金暴露在空气中时, 合金表层会生成一层致密的氧化膜, 这层惰性的氧化膜会在还原性的 HCl 溶液中保持原有的致密性, 因此, 锆合金会在 HCl 溶液中表现出优异的耐腐蚀性。

Zr705 合金在 5% 的 HCl 溶液中进行预腐蚀实验时, H⁺和 Cl⁻ 都参与了 Zr705 合金在 HCl 溶液中的腐蚀过程。Cl⁻ 会攻击锆合金表面, 引起外层的钝化膜破裂, 从而形成点蚀坑, 加速腐蚀。与锆合金在 NaCl 中的腐蚀类似, 锆合金在 HCl 腐蚀液中也会发生原电池反应, 在此原电池中, Zr 基体作为阳极发生氧化反应, 阴极主要是析氢反应, 公式 (5)、(6) 分别是原电池所发生的阳极反应和阴极反应:



随着原电池反应的进行, 在此过程中生成的原子氢会与 Zr 基体发生反应生成 ZrH₂, 氢化物的析出也会导致 Zr705 在 HCl 溶液中的腐蚀加重。

Zr705 合金在 NaCl 溶液中进行腐蚀时, Cl⁻ 在合金腐蚀过程中占主导作用, 加速金属表面点蚀坑的产生, 而在 HCl 溶液中, 除了 Cl⁻ 会渗透到金属表面缺陷位置加速腐蚀之外, H⁺在原电池反应及后续反应过程中产生的氢化物也会附着在材料表面, 加速腐蚀。因此, 与在 NaCl 溶液中的 Cl⁻ 相比, 在 HCl 溶液中, 由于 H⁺ 的存在, Cl⁻ 在腐蚀过程中的作用被削弱。

合金在 LiOH 溶液中进行腐蚀时, O²⁻ 与 OH⁻ 均会通过自然钝化膜中的阴离子空位扩散到钝化膜与 Zr705 基体的界面处, 与 Zr705 合金反应生成 ZrO₂。合金在 NaCl 溶液中进行腐蚀时, 溶液中的 O²⁻ 和 Cl⁻ 原则上都可以通过自然钝化膜中的阴离子空位扩散到钝化膜与金属基体的间隙部位, 但由于 Cl⁻ 半径较小, 故 Cl⁻ 更容易扩散至界面, 使界面处的 O²⁻ 含量减少, 从而降低了 O²⁻

在界面处生成氧化膜的速率。在 HCl 溶液中，几乎没有 O^{2-} 能够与 Zr705 反应生成氧化膜，自然钝化膜在 Cl^- 和 H^+ 的作用下，一直处于被破坏的状态。

通过上述分析可知，Zr705 合金在 3 种腐蚀介质中氧化膜的厚度从厚到薄依次为：LiOH>NaCl>HCl；通过 Zr705 合金在 3 种腐蚀介质中腐蚀后试样表面的 EDS 分析结果可知，在 3 种腐蚀介质中腐蚀后，试样表面氧元素的含量从大到小依次为：LiOH>NaCl>HCl。这说明，试样表面氧元素含量越高，氧化膜越厚。虽然在 LiOH 溶液中腐蚀后试样表面的氧化膜更厚，但通过图 6~8 中的实验数据可知，Zr705 合金在 NaCl 溶液中遭受的腐蚀更严重。这说明氧化膜层的厚度并不能作为评价腐蚀程度严重与否的唯一标准，腐蚀程度的大小还与氧化膜的微观结构及其演变有关。

3.1.2 腐蚀环境对疲劳行为的影响

金属材料的疲劳寿命由裂纹萌生寿命和扩展寿命组成，其中裂纹萌生寿命占总体疲劳寿命的 90%以上。如图 14 所示，未预腐蚀处理 Zr705 试样的疲劳裂纹萌生于试样表面缺陷，预腐蚀 Zr705 试样的疲劳裂纹则从预腐蚀过程中在材料表面产生的腐蚀坑中萌生，因为这些位

置强度薄弱，应力集中程度高。从图 8 中可以看出，3.5%NaCl 溶液对 Zr705 合金疲劳性能影响最大，5%HCl 溶液次之，1 mol/L LiOH 溶液对 Zr705 合金的疲劳性能影响最小。这说明腐蚀环境会直接影响材料的疲劳性能。

3.2 梯度结构对腐蚀和疲劳行为的影响

3.2.1 梯度结构对腐蚀行为的影响

表面纳米技术可以在不改变其化学成分的情况下提高合金材料的机械性能。在对金属材料进行表面强化处理时，剧烈的塑性变形会产生梯度纳米结构，从而使材料表现出优异的强塑性匹配。与此同时，表面强化工艺对于提高材料的耐腐蚀性能非常有效。一些学者认为，提高耐腐蚀性能的主要原因是表面粗糙度的降低和残余压应力的引入。实际上，晶粒尺寸、沉淀相、表面粗糙度和残余应力都会同时影响材料的耐腐蚀性能。在本研究中，USRP-Zr705 合金在 3.5%NaCl 溶液以及 5%HCl 溶液中预腐蚀后的疲劳寿命反而低于 Zr705 合金的疲劳寿命，这主要是由于表面梯度层高密度的晶格缺陷以及超声滚压加工过程中剧烈塑性变形引入的微裂纹、微空洞等制备缺陷降低了材料的耐蚀性。

图 15 是 USRP-Zr705 合金在不同腐蚀环境下浸泡预

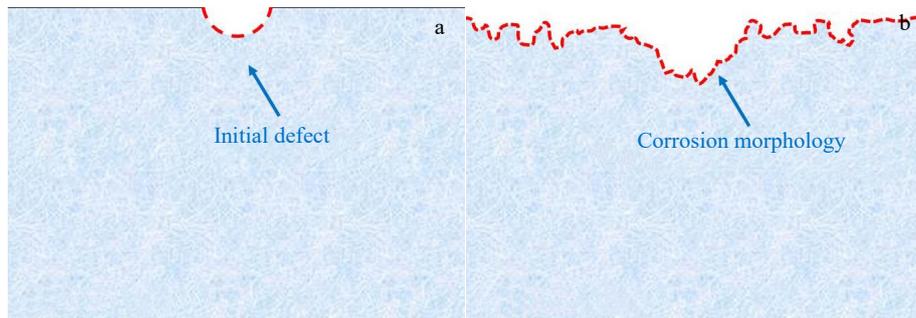


图 14 腐蚀处理前后 Zr705 疲劳裂纹萌生位置变化示意图

Fig.14 Schematic diagram of fatigue crack initiation position of Zr705 alloy before (a) and after (b) corrosion treatment

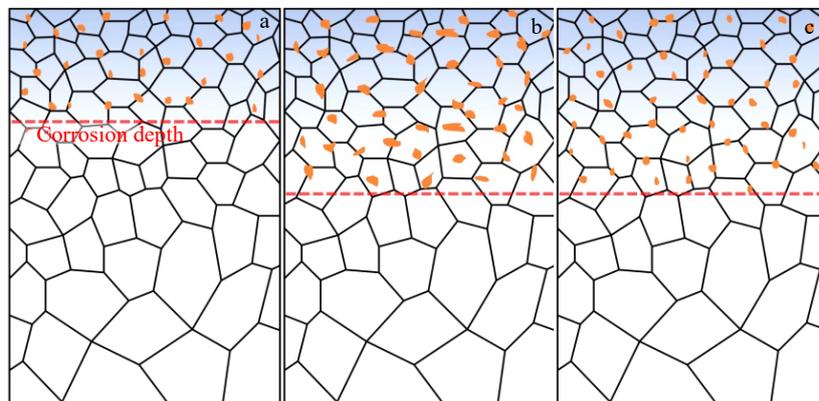


图 15 不同预腐蚀条件下 USRP-Zr705 合金腐蚀形貌示意图

Fig.15 Schematic diagrams of corrosion morphology of USRP-Zr705 alloy under different pre-corrosion conditions: (a) 1 mol/L LiOH solution; (b) 3.5%NaCl solution; (c) 5%HCl solution

腐蚀后的腐蚀形貌示意图，对应的腐蚀形貌如图 7。从图中可以看到：USRP-Zr705 合金在 3 种不同的腐蚀介质中腐蚀 30 d 后，试样的梯度结构层中出现了大量的腐蚀坑，这主要是由于梯度结构层中含有高密度的晶格缺陷以及微裂纹。在 3 种腐蚀介质中，Zr705 合金在 1 mol/L LiOH 溶液中腐蚀程度最轻；在 3.5%NaCl 溶液中和 5%HCl 中腐蚀深度相同，但在 5%HCl 溶液中产生的腐蚀坑尺寸更小。

3.2.2 梯度结构对疲劳行为的影响

通过图 8 可以看出：USRP-Zr705 合金的疲劳寿命高于原始态 Zr705 合金的疲劳寿命。这说明 USRP 在材料表面引入的梯度组织有益于改善 Zr705 合金疲劳性能。

合金试样在进行高周疲劳时，抗裂纹成核能力主要取决于疲劳加载过程中首次开启的位错运动，因此在大多数情况下取决于屈服应力^[27]。对于 USRP-Zr705 合金，由于表层晶粒细化，合金试样的屈服应力增大，即抗裂纹成核能力增大。USRP-Zr705 合金作为一种异质结构材料，在循环加载应力作用下会展现出一种独特的塑性自协调力学响应，即形成应变梯度并因此产生几何必需位错，从而引起独特的额外应变硬化，不仅能够抑制异构中高强度结构的应变局域化，还能进一步恢复其林位错塑性和硬化并实现均匀塑性变形^[28]。因此，USRP-Zr705 合金中的梯度结构能够有效阻碍位错运动和消除应变局域化，从而抑制裂纹萌生，所以与原始态 Zr705 合金相比，USRP-Zr705 合金的疲劳性能得到了明显改善。

从图 10b、10d 可以看出，USRP-Zr705 合金断口处疲劳辉纹宽度小于 Zr705 合金断口处疲劳辉纹宽度，即 USRP-Zr705 合金的疲劳扩展速率更低，这说明梯度组织在疲劳裂纹扩展阶段仍起着积极作用。对图 16 中原始态 Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金的宏观断口形貌进行观察发现：Zr705 合金和 USRP-Zr705 合金疲劳断口 Region II 和 Region III 的分界线都近似为弧形，但 USRP-Zr705 合金 Region II 和 Region III 的分界线所对应

的弧心角更大。因此，可以认为 USRP-Zr705 合金在表面某一点处萌生裂纹并向心部扩展的过程中，除裂纹源附近的其他梯度组织区域还未开裂，仍然对裂纹的扩展起一定的约束作用。当裂纹扩展到一定长度后形成最后的断裂。

此外，USRP-Zr705 合金表层的残余压应力也是其疲劳性能改善的重要原因。残余压应力对材料疲劳性能的影响主要体现在 2 个方面：(1) 残余压应力的存在会相应的抵消一部分外加载荷^[29]；(2) 残余应力通过降低材料的有效应力强度因子范围 ΔK_{eff} ，使疲劳裂纹扩展速率减慢^[30]。

3.3 腐蚀环境与梯度结构对预腐蚀疲劳性能的综合影响

如图 17 是表层残余应力与梯度结构的耦合作用示意图。USRP-Zr705 合金在腐蚀环境中的疲劳性能发生改变是腐蚀环境和表面梯度结构耦合作用的结果。腐蚀环境和表面梯度结构在影响 USRP-Zr705 合金疲劳寿命方面具有竞争性。当合金所处腐蚀介质腐蚀性较弱时，表面纳米化和材料表面引入的残余应力是影响合金疲劳性能的主要因素；当合金所处腐蚀介质腐蚀性较强且在高应力作用下进行循环加载时，表面纳米化和残余应力仍是影响合金疲劳性能的主要因素；当合金所处腐蚀介质腐蚀性较强且在低应力作用下进行循环加载时，腐蚀环境是影响合金疲劳性能的主要因素。

1 mol/L LiOH 溶液对 Zr705 合金腐蚀性较弱，因此在 LiOH 溶液中 USRP-Zr705 的疲劳性能优于原始态 Zr705 合金；3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液对 Zr705 合金腐蚀性较强，当把在 3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中进行了预腐蚀的 Zr705 合金进行疲劳加载时，表面梯度结构的强化效果被削弱，合金表面的腐蚀损伤程度成为决定材料疲劳性能好坏的关键，而 USRP-Zr705 合金由于梯度层中存在高密度的位错缺陷，表面腐蚀损伤程度比 Zr705 合金表面腐蚀损伤程度更严重，这也是在 3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中预腐蚀后 USRP-Zr705 合金疲劳性能较原始态 Zr705 合金疲劳性能更差的原因。

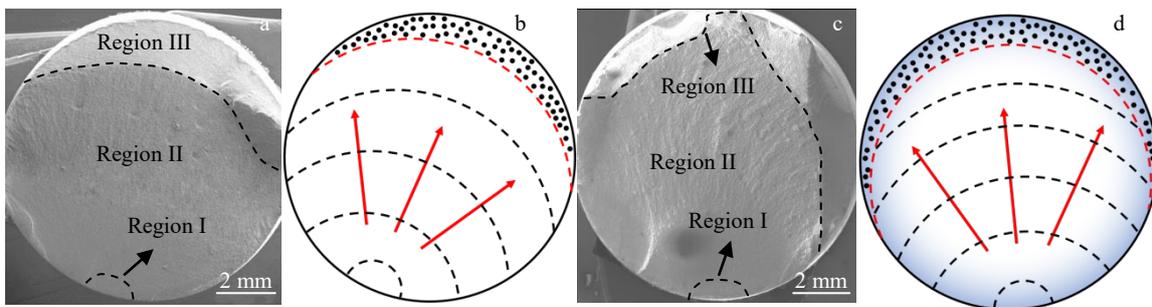


图 16 原始态 Zr705 合金疲劳和 USRP-Zr705 合金的疲劳断口形貌

Fig.16 Fatigue fracture morphologies of original Zr705 alloy (a-b) and USRP-Zr705 alloy (c-d)

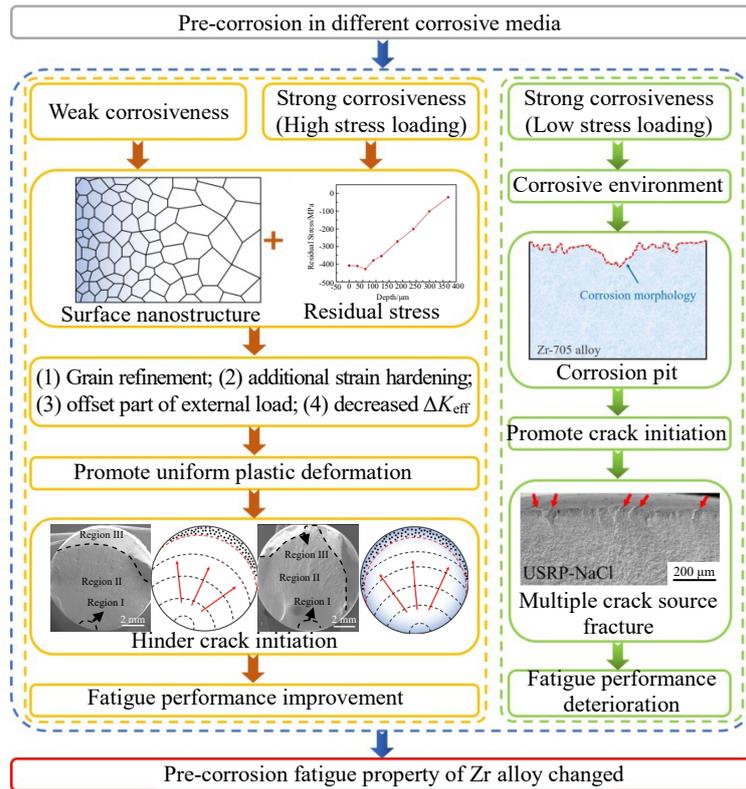


图 17 表层残余应力与纳米梯度组织耦合作用示意图

Fig.17 Schematic diagram of coupling effect between surface residual stress and nano-gradient structure

4 结 论

1) Zr705 合金在不同的腐蚀介质中预腐蚀之后，Zr 基体和第二相 β -Zr 间隙处产生了大量腐蚀孔洞；USRP-Zr705 合金在不同的腐蚀介质中预腐蚀后，试样表面梯度层中产生了点蚀坑；2 种试样均在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀最严重。

2) 与未进行预腐蚀试验的试样相比，在不同腐蚀介质中预腐蚀后试样的疲劳寿命有不同程度的下降。在 1 mol/L LiOH 溶液中预腐蚀后，由于表面纳米梯度结构的引入，USRP-Zr705 合金试样的疲劳寿命较 Zr705 合金试样有所提高。在 3.5%NaCl 溶液和 5%HCl 溶液中预腐蚀后，USRP-Zr705 合金试样在高应力作用下的疲劳寿命较 Zr705 合金试样有所提升，而在低应力作用下试样的疲劳寿命较 Zr705 合金试样有所下降。

3) USRP-Zr705 合金在腐蚀环境中的疲劳性能发生改变是环境和表面梯度结构耦合作用的结果：当腐蚀介质腐蚀性较弱时，表面纳米化和残余应力是影响合金疲劳性能的主要因素。而当腐蚀介质腐蚀性较强时，于高应力下循环加载，表面梯度结构仍为主导因素；但在低应力作用下循环加载，腐蚀环境是影响合金疲劳性能的主导因素。

参考文献 References

[1] Rao G S, Chakravarty J K, Nudurupati S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 441(1-3): 455

[2] Liu Erwei(刘二伟), Zhang Xiyang(张喜燕), Chen Jianwei(陈建伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 226

[3] Chen Jianwei(陈建伟), Yu Hongbing(余泓冰), Luan Baifeng(栾佰峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2279

[4] Nie Li(聂礼). *The Investigation on Mechanical Properties of Zirconium Alloys in Biomedical Research and the Nuclear Energy Application*(锆合金在生物医用以及核能应用领域的机械性能的研究)[D]. Nanning: Guangxi University, 2014

[5] Wang Lixia(王丽霞), Zhang Xiyang(张喜燕), Xue Xiangyi(薛祥义) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 153

[6] Bai Guanghai(柏广海), Chen Zhilin(陈志林), Zhang Yanwei(张晏玮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 2035

[7] Zhang Xiaodi, Liao Kai, Ji Vincent *et al. Surface Engineering*[J], 2017, 34(12): 946

[8] Wang Yanzhong, Zhang Yaping, Song Guanhua *et al. Materials*

- Today Communications*[J], 2020, 25: 101430
- [9] Gao Xingke, Li Bochuan, Jiang Chao. *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 143: 105988
- [10] Wang Haibo, Song Guolin, Tang Guoyi. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 662: 456
- [11] Zhang Conghui, Hu Kun, Zheng Min et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 813: 141142
- [12] Lu J Z, Wu L J, Sun G F et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 127: 252
- [13] Li J J, Weng G J, Chen S H et al. *International Journal of Plasticity*[J], 2017, 88: 89
- [14] Zhang Conghui, Song Guodong, Wang Yaomian et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 794(1): 139831
- [15] Zhao Weidong, Liu Daoxin, Qin Haifeng et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 375: 205
- [16] Liu Chengsong, Liu Daoxin, Zhang Xiaohua et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 370: 24
- [17] Zhang Qinglong, Hu Zhanqi, Su Wenwen et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 321: 64
- [18] Sun Qing, Yang Ming, Jiang Yun et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 911: 165009
- [19] John M, Ralls A M, Dooley S C et al. *Applied Sciences*[J], 2021, 11(22): 10986
- [20] Liu Y G, Li M Q, Liu H J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 186
- [21] Zhou Bangxin(周邦新), Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李强). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2004, 18(3): 225
- [22] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials Science(反应堆材料学)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006
- [23] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Liu Wenqing(刘文庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(7): 1009
- [24] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2004, 33(10): 1112
- [25] Yang Zhenfei(杨振飞), Shi Peng(史鹏), Ao Bingyun(敖冰云). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(5): 5102
- [26] Jia Yujie(贾豫婕), Lin Xiheng(林希衡), Zou Xiaowei(邹小伟) et al. *Materials China(中国材料进展)*[J], 2022, 41(5): 354
- [27] Lütjering G. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 32
- [28] Wu Xiaolei(武晓雷), Zhu Yuntian(朱运田). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2022, 58(11): 1349
- [29] Chen Y X, Wang J C, Gao Y K et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 127: 53
- [30] Elber Wolf. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 1970, 2(1): 37

Effect of Ultrasonic Surface Rolling Process on Pre-corrosion Fatigue Behavior of Zr705 Alloy

Ma Chi, Zhang Conghui, Zhu Wenguang, Zeng Xiangkang, Xie Zhuohang, Wang Xiyu

(College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The fatigue properties of Zr705 alloy in original state and ultrasonic surface rolling (USRP) state after pre-corrosion in 1 mol/L LiOH solution, 3.5%NaCl solution and 5%HCl solution for 30 d were studied. The results show that the corrosion degree of the original Zr705 alloy is the most serious in 3.5%NaCl solution, followed by in 5%HCl solution and the least in 1 mol/L LiOH solution. This is related to the different corrosion mechanisms of Zr705 alloy in different media. USRP-Zr705 alloy is more susceptible to corrosion than the original Zr705 alloy because of the high density dislocation defects in the surface gradient structure. After immersion corrosion treatment, the fatigue life of the original Zr705 alloy decreases obviously, which is mainly caused by corrosion damage on the surface of the sample during immersion corrosion. After immersion corrosion treatment, the fatigue life of USRP-Zr705 sample in 1 mol/L LiOH solution is higher than that of the original Zr705 alloy, but it is lower in 3.5%NaCl solution and 5%HCl solution. There is a competitive relationship between the corrosion environment and the surface gradient structure on the fatigue properties of zirconium alloys. When the corrosion medium is weak, the surface gradient structure is the main factor affecting the fatigue properties of zirconium alloys. When the corrosive medium is strong, the surface gradient structure is still the main factor affecting the fatigue properties under high stress cyclic loading. Under low stress cyclic loading, corrosion environment is the main factor affecting the fatigue properties.

Key words: Zr705 alloy; ultrasonic surface rolling process; surface gradient structure; corrosion behavior; pre-corrosion fatigue

Corresponding author: Zhang Conghui, Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: zhangconghui@xauat.edu.cn