

含 Fe 或 Sn 的锆合金显微组织研究

李 强, 汪明敏, 徐 龙, 梁 雪, 彭剑超, 姚美意, 周邦新

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 研究了含少量 Fe 或 Sn 的锆合金显微组织, 结果表明 Zr-Fe 二元合金中的 Fe 元素 ($\leq 1.0\%$, 质量分数), 除少量固溶外, 基本上是以 Zr_3Fe 第二相的形式析出, 而且随着 Fe 含量的增加, 第二相种类不变, 尺寸变大。Zr-Sn 二元合金中添加的 Sn ($\leq 5.0\%$) 是以完全固溶的状态存在于锆基体中, 不会参与形成第二相粒子; 添加 Sn 元素会阻碍 Zr 合金回复及再结晶进程。在 Zr-Sn-Fe 合金中, Sn 元素的添加可以提高 Fe 在 α -Zr 中的固溶含量, 并且通过阻碍 Zr 合金 β 相快冷时板条晶晶粒长大及 Fe 元素的迁移, 影响 Zr_3Fe 第二相的尺度及分布, 可以使其细化并分布更均匀。

关键词: 锆合金; Fe; Sn; 显微组织

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2528-05

锆合金由于热中子吸收截面小, 具有良好的耐腐蚀性能和高温力学性能, 是核反应堆重要的结构材料, 特别是作为核燃料的包壳材料。为了提高核电的经济性和安全性, 需要进一步提高锆合金的性能, 特别是在高温高压水中的耐腐蚀性能。在已有锆合金的基础上调整合金含量或添加新的合金元素, 是获得更高性能锆合金的主要途径^[1,2]。Fe 和 Sn 是重要的添加元素^[3-7], 其合金虽已商用, 但仍在研究改进中。Takeda 等^[4]研究了 Sn 含量对 Zr-xSn-0.19Fe-0.1Cr ($x=0.09\sim 1.41$) 合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中耐腐蚀性能的影响, 结果表明, Sn 含量为 0.65% 时合金性能最优。杨忠波等^[8]在 Sn 含量对 N36 锆合金在 LiOH 水溶液中耐腐蚀性能影响的研究中, 证实了低锡 N36 的耐腐蚀性能更优。由于已有锆合金中的合金元素的交互作用非常复杂, 因此很难明晰各种合金元素的作用机制, 本工作选用高纯锆为基材, 配制含 Fe 或 Sn 元素的二元或三元合金, 经过通常的、相同过程的加工及热处理, 研究其显微组织以及 Fe 和 Sn 元素的作用机制。

1 实 验

以高纯结晶锆为基材, 加入少量的 Fe 和 Sn, 配制 Zr-Fe、Zr-Sn 和 Zr-Sn-Fe 合金, 并制备高纯锆 (Zr-remelted) 试样做对照试验。用非自耗真空电弧炉熔炼约 60 g 的合金锭, 为保证成分均匀, 合金锭反复翻转熔炼 6 次, 在 700 °C 模压为条块状样品。样品经 1030 °C 保温 40 min 的 β 相均匀化处理后空冷, 在

700 °C 下多道次热轧至约 1.7 mm 厚, 经过 1050 °C 保温 30 min 后真空 β 相油淬, 经多道次冷轧至 0.7 mm 厚, 切成 20 mm × 15 mm × 0.7 mm 的片状样品, 然后在 580 °C 进行保温 5 h 的最终退火。每次热处理前都用体积分数为 30% H_2O + 30% HNO_3 + 30% H_2SO_4 + 10% HF 的混合酸去除样品表面的污染物和氧化皮。用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICPAES, PERKINE 7300DV 型) 分析最终得到的合金样品, 成分列在表 1 中, 合金元素含量满足实验要求。

用带有 INCA 能谱仪 (EDS) 的 Helios 600i 双束型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-2010F 场发射透射电子显微镜 (TEM) 观测合金显微组织。合金的 SEM 样品制备方法: 用砂纸打磨获得相对平整的样品表面; 然后用沾有酸液 (30% H_2O + 30% HNO_3 + 30% H_2SO_4 + 10% HF) 的棉签擦拭样品 20 次左右, 获得具有金属

表 1 实验用合金的设计及 ICPAES 检测成分
Table 1 Composition of the experimental alloys (wt%)

Alloy	Sn	Fe	Cr	Zr
Zr-remelted	-	0.0094	0.0022	Balance
Zr-0.05Fe	-	0.045	0.0027	Balance
Zr-0.2Fe	-	0.19	0.0025	Balance
Zr-1Fe	-	0.91	0.0028	Balance
Zr-0.5Sn	0.54	-	0.0012	Balance
Zr-1.0Sn	0.96	-	0.0024	Balance
Zr-5.0Sn	5.16	-	0.0020	Balance
Zr-1.0Sn-0.2Fe	1.09	0.17	0.0037	Balance
Zr-1.5Sn-0.2Fe	1.33	0.25	0.0023	Balance
Zr-1.5Sn-1.0Fe	1.31	0.85	0.0025	Balance

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51271104, 51171102)

作者简介: 李 强, 男, 1967 年生, 博士, 研究员, 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444, 电话: 021-66133961, E-mail: liqiang@shu.edu.cn

光泽的表面状态, 迅速用流动的自来水冲洗样品上残留的酸液, 并用电吹风吹干。TEM 样品制备方法: 将片状样品通过酸洗至 100 μm 厚, 用专用模具冲出 $\Phi 3$ mm 圆片, 经过砂纸打磨去除毛边并将样品磨至 70 μm 左右, 用电解双喷的方法制备 TEM 样品, 电解双喷仪为 Struers 公司的 TenuPol-5 型, 选用的电解液为 5% HClO_4 +95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 减薄电压为 30 V, 温度为 -35°C 至 -30°C , 使用液氮降温。

2 结果与讨论

2.1 合金的 SEM 分析

图 1 是合金样品的 SEM 照片。可以看出纯锆中存在极少量的第二相(衬度较明锐的亮点, 其他绝大部分的亮点为制样污染, 可以通过后面的 TEM 分析确认)。Zr-Fe 合金中的晶粒内或晶界处都弥散分布着第二相粒子, 一般呈条带状分布。随着 Fe 含量的增加, 第二相数量增加或尺寸变大。其中 Zr-1.0Fe 中第二相粒子呈棒状, 尺寸相对粗大, 甚至达到 3 μm 左右。通过能谱分析, 上述析出相均为含铁第二相。纯锆样品中也有含 Fe 第二相存在, 这是因为纯锆样品中有微量

的杂质 Fe 元素, 由 Zr-Fe 二元平衡相图可知铁元素在锆合金中固溶度很低, 只有约 120 $\mu\text{g/g}$, 所以极少量的 Fe 也会以第二相的形式析出。Zr-Sn 合金中没有发现析出相, 说明在纯锆中加入 $\leq 5\%$ 的 Sn, Sn 不会以析出相的形式析出, 而是固溶在 Zr 基体中。根据 Zr-Sn 二元相图可知, Sn 在 α -Zr 中的最大固溶度是 7.3at% (9.29%, 质量分数), 因此 $\leq 5\%$ 的 Sn 能够以固溶的形式在 Zr 基体中存在。

Zr-Sn-Fe 合金中弥散分布着大小不一的第二相粒子, 部分尺寸较小的第二相粒子呈条带状分布。Fe 含量相对较高的合金中析出相的数量较多, 而且存在少量尺寸在 3~5 μm 的较大尺寸的含 Fe 第二相粒子。值得注意的是, 与 Zr-1.0Fe 合金相比, Zr-1.5Sn-1.0Fe 合金中较大尺寸第二相数量较少, 其形态也由条带分布的棒状变成无序分布的不规则形状, 同时合金中较为细小的第二相分布更加弥散。Zr 合金中的第二相容易呈现条带状分布, 这与其淬火时在板条晶的晶界上析出有直接的关联。

在 Zr-1.5Sn-1.0Fe 合金中较大第二相上有时能观测到衬度亮白的相, 通过能谱分析表明这种颗粒或条

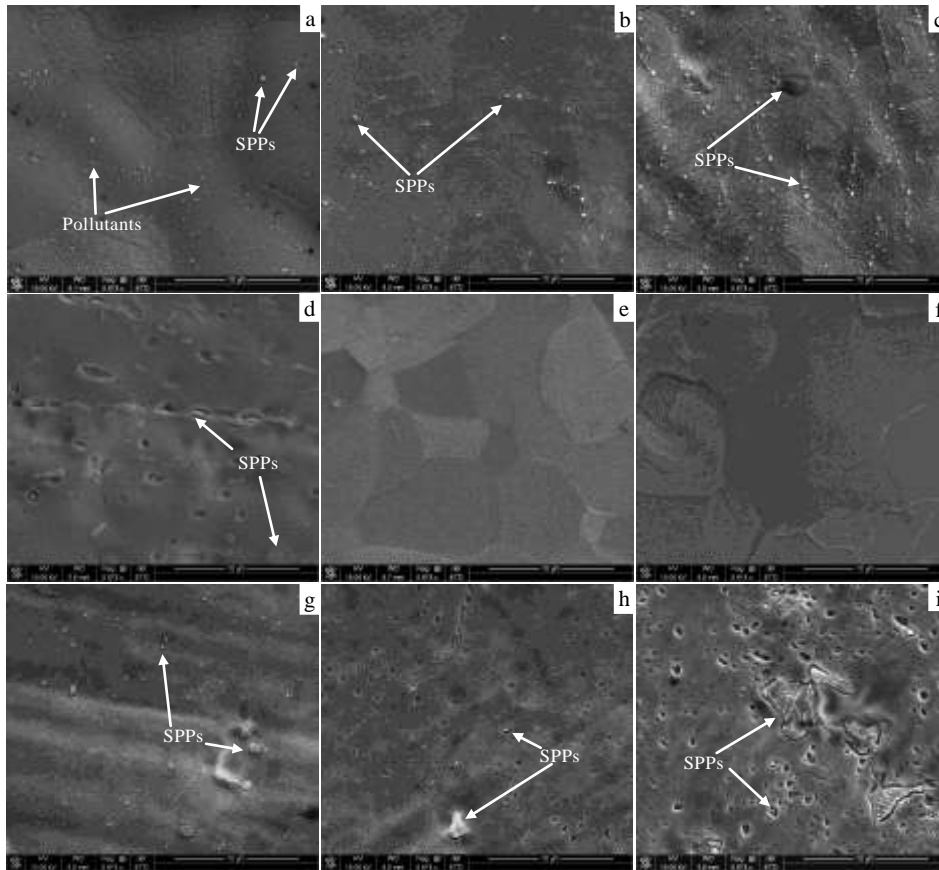


图 1 实验合金的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of the experimental alloys: (a) Zr-remelted, (b) Zr-0.05Fe, (c) Zr-0.2Fe, (d) Zr-1.0Fe, (e) Zr-1.0Sn, (f) Zr-5.0Sn, (g) Zr-1.0Sn-0.2Fe, (h) Zr-1.5Sn-0.2Fe, and (i) Zr-1.5Sn-1.0Fe

带状物质是含 Sn 物质,为了进一步研究这种含 Sn 相,制备了 TEM 样品进行大量的 EDS 和 SAED 分析,但并没有发现有 Sn 的富集相,因此推测 SEM 观测到的含 Sn 相是酸洗制样造成的。

图 2 为 Zr-1.0Fe 和 Zr-1.5Sn-1.0Fe 合金淬火态样品的 SEM 照片,在相同处理条件下,Zr-1.0Fe 合金的板条晶宽度明显比 Zr-1.5Sn-1.0Fe 的宽。板条晶界上的腐蚀坑为第二相腐蚀脱落形成,其尺度与第二相大小有一定的对应关系。可以看到 Zr-1.0Fe 合金中大尺度的蚀坑较多,而 Zr-1.5Sn-1.0Fe 中很少,表明 Sn 的添加既可以阻碍板条晶晶粒长大,也可以阻碍板条晶晶界上第二相的长大,这与板条晶晶界数量增加分担了 Fe 元素的析出富集,以及 Sn 的存在可能会阻碍 Fe 在合金中的扩散有关,所以使得最终合金中第二相尺寸较小并且分布更弥散。

2.2 合金的 TEM 分析

从合金 TEM 分析结果来看,第二相的数量和分布与 SEM 分析结果一致。图 3 列举了 Zr-remelted 和 Zr-1.5Sn-1.0Fe 合金的 TEM 图像,箭头所指位置为合金中的析出相。

通过 SAED 标定及 EDS 分析,可以确定 4 种样品中的析出相均为底心正交结构的 Zr_3Fe 相 (PDF: 390816)。值得注意的是 EDS 检测到 Cr,一方面可能来自于纯锆中的杂质元素,由于 Cr 在 $\alpha-Zr$ 中的固溶度很低,因此通常会偏聚到第二相粒子中置换部分 Fe 原子,更大的可能是 TEM 中 EDS 检测时经常会受到 TEM 内部结构材

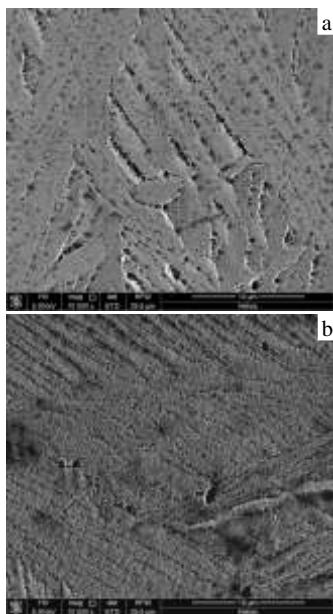
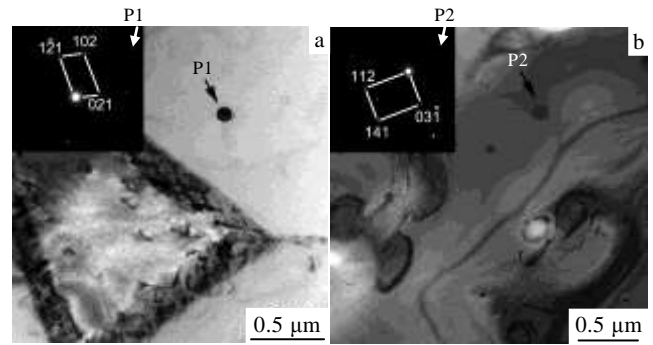


图 2 Zr 合金淬火态 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the quenched samples: (a) Zr-1.0Fe and (b) Zr-1.5Sn-1.0Fe



Position	Compositions (ω%)		
	Zr	Fe	Cr
P1	80.70	18.52	0.78
P2	85.65	14.13	0.22

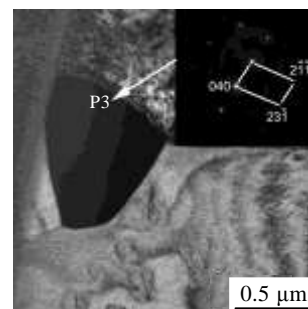
图 3 Zr-remelted 和 Zr-1.5Sn-1.0Fe 合金样品的 TEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.3 TEM micrographs and EDS analysis results of Zr-remelted (a) and Zr-1.5Sn-1.0Fe (b) alloys

料激发信号干扰,在检测不平整的析出相时容易出现 Cr 等杂散信号。对于 Zr-1.0Fe 和 Zr-1.5Sn-1.0Fe 合金用 SEM 观测到的较大尺度的含 Fe 析出相,用 FIB 定位制取 TEM 样品的方法进行了研究 (图 4),确定仍为 Zr_3Fe 相。

Nikulina 等^[9]的研究表明,在 E635 合金中含有 3 种类型的第二相,分别是密排六方晶体结构的 $Zr(Nb, Fe)_2$,四方结构的 $(Zr,Nb)_2Fe$ 和底心正交结构的 $(Zr, Nb)_3Fe$,其中的 $(Zr,Nb)_3Fe$ 第二相与本实验中的含 Fe 第二相结构一致,在文献[11,12]中也有类似报到。Ruhmann 等^[12]的研究结果表明,在 Zr-4 合金的基础上调整 Sn、Fe 和 Cr 元素的含量,发现当 $w(Fe)/w(Cr) > 5$ 时,尺寸较大的 Zr_3Fe 为主要的析出相。

图 5 为 Zr-Sn 合金的 TEM 图像,可以看出 Zr-0.5Sn



Position	Composition (ω%)		
	Zr	Fe	Cr
P3	73.75	25.73	0.52

图 4 Zr-1.0Fe 合金样品的 TEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.4 TEM micrographs and EDS analysis results of Zr-1.0Fe alloy

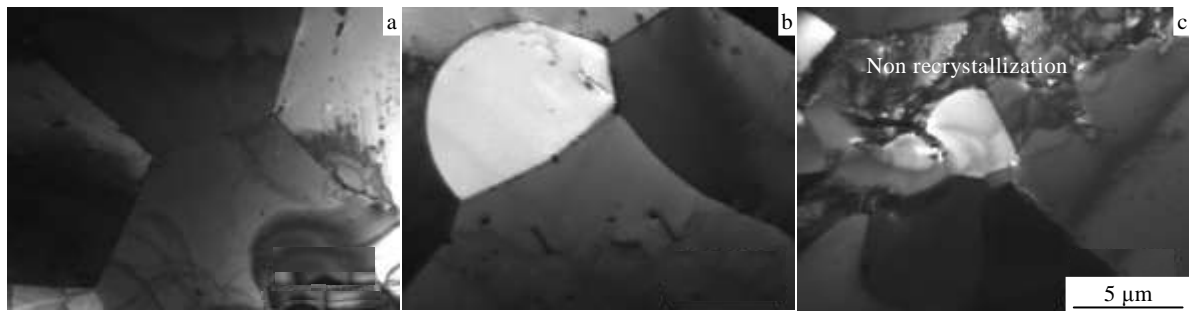


图5 Zr-Sn 合金样品的 TEM 照片

Fig.5 TEM micrographs of Zr-Sn alloy: (a) Zr-0.5Sn, (b) Zr-1.0Sn, and (c) Zr-5.0Sn

和 Zr-1.0Sn 合金完全再结晶, 同样热处理条件下的 Zr-5.0Sn 合金部分再结晶。Zr-5.0Sn 合金部分再结晶与相对较高含量 Sn 的固溶有关, 冷变形后的样品中大量的溶质原子与位错及晶界间存在着交互作用, 使溶质原子倾向于在位错及晶界处偏聚, 对位错的滑移与攀移以及晶界的迁移起着阻碍作用, 从而不利于再结晶的形核和晶核的长大, 阻碍了再结晶过程。

3种 Zr-Sn 二元合金中均没有发现含 Sn 第二相粒子, 与 SEM 分析结果一致。关于 Sn 在锆合金中的存在状态目前已有大量的研究工作^[13], 大多数研究者认为 Sn 在锆合金中是以完全固溶的形式存在。姚美意等^[2,14]的研究中, 通过 TEM 表征 Zr-4 合金中的析出相, 只检测到 Zr(Fe, Cr)₂ 相的存在, 没有发现 Sn 的析出相。Y. Dong 等^[15]通过原子探针技术 (APT) 研究了 Zr-4 合金中合金元素的分布状态, 认为 Sn 元素在 Zr-4 合金的 α -Zr 晶粒内部均匀分布, 在晶界处有少量偏聚, 但不参与形成析出相。

值得注意的是, 在 Zr-Sn 合金中没有发现如 Zr-remelted 中存在的 Zr₃Fe 相, 表明添加 Sn 元素可以提高 Fe 在 α -Zr 中的固溶含量。

在本实验中通过对 Zr-Fe、Zr-Sn 和 Zr-Sn-Fe 3 个系列的合金显微组织分析讨论, 认为在 Zr-Sn-Fe 合金中 Sn 和 Fe 的存在形式, 与 Zr-Fe 和 Zr-Sn 两元合金中 Sn 和 Fe 的存在形式一致, Fe 元素参与形成 Zr₃Fe, Sn 元素以固溶的形式存在。添加 Sn 元素可以提高 Fe 在 α -Zr 中的固溶含量, 并且通过阻碍 Zr 合金 β 相快冷时板条晶晶粒长大及 Fe 的迁移, 从而影响 Zr₃Fe 第二相的尺度及分布, 可以使 Zr₃Fe 第二相细化并分布更均匀。

3 结 论

1) Zr-Fe 二元合金中的 Fe 元素, 除极少量固溶外, 基本上是以 Zr₃Fe 第二相的形式析出, 而且随着 Fe 含量的增加, 第二相种类不变, 尺寸变大。

2) Zr-Sn 二元合金中添加的 Sn ($\leq 5.0\%$) 是以完全固溶的状态存在于锆基体中, 不会参与形成第二相粒子; 添加 Sn 元素会阻碍 Zr 合金回复及再结晶进程。

3) Zr-Sn-Fe 合金中 Sn 和 Fe 的存在形式, 与 Zr-Fe 和 Zr-Sn 二元合金中 Sn 和 Fe 的存在形式一致, Fe 元素参与形成 Zr₃Fe 第二相, Sn 元素以固溶的形式存在。

4) Zr-Sn-Fe 合金中, Sn 元素的添加可以提高 Fe 在 α -Zr 中的固溶含量, 会阻碍 Zr 合金回复及再结晶进程, 并且通过阻碍 Zr 合金 β 相快冷时板条晶晶粒长大及 Fe 元素的迁移, 影响 Zr₃Fe 第二相的尺度及分布, 可以使 Zr₃Fe 第二相细化并分布更均匀。

参考文献 References

- [1] Garzarolli F, Broy Y, Busch R A. In: Bradley E R, Sabol G P eds. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. Germany: ASTM International, 1996: 850
- [2] Yao Meiyi(姚美意), Li Shilu(李士炉), Zhang Xin(张欣) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(7): 867
- [3] Chen Heming(陈鹤鸣), Ma Chunlai(马春来), Bai Xinde(白新德). *The Corrosion and Protection of Nuclear Materials(核反应堆材料腐蚀及其防护)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1984: 206
- [4] Takeda K, Anada H. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*[C]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000: 592
- [5] Wei J, Frankel P, Polatidis E *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61: 4200
- [6] Wang J, Fan H, Xiong J *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2011, 241: 471
- [7] Choudhuri G, Jagannath, Kumar M K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 441: 178
- [8] Yan Zhongbo(杨忠波), Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi(苗志). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*

- (中国腐蚀与防护学报)[J], 2013, 33: 117
- [9] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*[C]. Germany: ASTM International, 1996: 785
- [10] Bangaru N V. *J Nucl Mater*[J], 1985, 131: 280
- [11] Garzarolli F, Stehle H, Steinberg E. *Zirconium in the Nuclear Industry, 11th Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 12
- [12] Ruhmann H, Manzel R, SELL H *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry, 11th Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 1996: 865
- [13] Chai Linjiang(柴林江), Luan Baifeng(栾佰峰), Zhou Yu(周宇) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22: 1594
- [14] Yao Meiyi(姚美意), Zou Linghong(邹玲红), Xie Xingfei(谢兴飞) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48: 1097
- [15] Dong Y, Motta A T, Marquis E A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442: 270

Microstructure of Zr Alloy Containing Fe and/or Sn Element

Li Qiang, Wang Mingmin, Xu Long, Liang Xue, Peng Jianchao, Yao Meiyi, Zhou Bangxin

(Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The effect of Fe and/or Sn addition on the microstructure of Zr alloys was investigated. Results show that in Zr-Fe binary alloys (with Fe amount less than 1 wt%), very few amount of Fe element is dissolved in Zr alloys while most of the Fe is precipitated as Zr_3Fe phase. Moreover, the dimension of Zr_3Fe increases with the Fe content. However, the Sn element added (≤ 5.0 wt%) is entirely dissolved in Zr alloys, while no precipitate containing Sn element is found. The addition of the Sn element could hinder the recovery and recrystallization process of Zr alloys. In Zr-Sn-Fe ternary alloys, the addition of Sn element could increase the solubility of Fe in Zr alloys, and impede the grain growth of lath crystal and migration of Fe element during rapid cooling process of β -phase. Moreover, finer and more uniformly distributed Zr_3Fe phase are observed after addition of Sn element.

Key words: zirconium alloys; Fe; Sn; microstructure

Corresponding author: Li Qiang, Ph. D., Researcher, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-66133961, E-mail: liqiang@shu.edu.cn