

Zr-Cr-Cu 三元系 700 °C 等温截面

张 敏^{1,2}, 欧阳义芳², 袁改焕³, 唐轶媛¹, 祝金明¹, 沈剑韵³, 梁建烈¹

(1. 广西民族大学, 广西 南宁 530006)

(2. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(3. 国核宝钛铝业股份公司, 陕西 宝鸡 721014)

摘 要: 利用 X 射线粉末衍射法 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDX) 等方法测定了 Zr-Cr-Cu 三元系 700 °C 等温截面。结果表明, 此截面由 10 个单相区、18 个两相区和 9 个三相区组成。第 3 组元 Cr 的加入, 导致高温 CuZr 相共析分解温度下降, 在 700 °C 时形成稳定的三元相 τ 。研究确定体系中富锆角和富铜角不存在三元化合物。富锆区合金由 $ZrCr_2$ 、 $(\alpha-Zr)$ 和 $CuZr_3$ 相构成。富铜区合金由 Cr、Cu 和 Cu_5Zr_3 相构成。

关键词: 相图; Zr-Cr-Cu; 等温截面

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1240-05

锆合金具有优良的抗辐射、抗腐蚀以及良好的高温力学性能, 用于核反应堆燃料棒的包壳材料^[1]。锆合金包壳内部受到强烈辐射, 外部是高温高压水, 容易出现水侧腐蚀、氢脆、蠕变、疲劳等影响使用寿命的问题。锆合金热轧温度一般为 650~700 °C, 在 Zr-4 合金 (Zr-1.5%Sn-0.2%Fe-0.1%Cr) 中添加 Cr 和 Cu 元素可以有效地增加锆合金的耐腐蚀性能^[2,3]。近年的研究发现, 锆合金中加入微量的合金元素 Cu (如韩国开发的 HANA6 合金) 和微量的 Cr, 可以有效改善锆合金的抗腐蚀性能^[4]。Zr-Cr-Cu 体系铜合金具有高强度及良好的导电导热性能, 广泛地应用于制备电阻焊电极、触头材料、集成电路引线框架等^[5]。

Zr-Cu 二元体系存在 6 个二元合金化合物^[6], 分别为: $CuZr_2$, $Cu_{10}Zr_7$, $CuZr$, Cu_8Zr_3 , $Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_5Zr 。其中 B2 结构的 $CuZr$ 为高温相, 在 730 °C 时发生共析分解。Liu 等^[7]研究了 $CuZr$ 合金热处理过程的相变, 认为 $CuZr$ 相在 712 °C 时分解为 Cu_8Zr_3 和 $Cu_{10}Zr_7$ 。Zr-Cr 二元体系存在 1 个中间化合物 $ZrCr_2$ ^[8], 该化合物为立方结构, 晶格常数 $a = 0.7210$ nm。Cr-Cu 二元体系相图不存在任何中间化合物^[9]。

Glazov^[10]和 Zakharov 等^[11]曾经研究 600~1200 °C, Zr-Cr-Cu 体系富铜角的相关系 (Zr 和 Cr 的含量小于 3.5%)。他们确定, 该合金系在 940 °C 存在 $Cr+ZrCr_2+Cu$, $Cr+ZrCr_2+L$ (液相) 和 $Cu+L+Cu_3Zr$ 等三相平衡共存现

象。Fedorov^[12]和 Kawakatsu 等^[13]随后研究了 Zr-Cr-Cu 体系富铜角相关系 (Cr 含量 $\leq 5\%$, Zr 含量 $\leq 20\%$)。他们发现, 该合金体系存在 $Cu+Cr+Cu_3Zr$ 的三相区, 未观察到 $Cu+ZrCr_2$ 共存的现象。1995 年, Zeng 和 Hamalainen^[14]重新研究了 Zr-Cr-Cu 体系富铜区相关系, 发现 Zr-Cr-Cu 体系存在 $Cr+Cu+Cu_5Zr$ 的三相平衡共存。

综上所述, 对 Zr-Cr-Cu 三元合金体系富铜区平衡相关系, 不同的研究者, 有不同的结论。迄今为止, 尚未发现有全成分范围的 Zr-Cr-Cu 三元合金相关系的公开文献报道。对 Zr-Cr-Cu 体系相图的研究, 将为澄清 Zr-Cr-Cu 合金的平衡析出相, 解释相关锆合金的相变过程, 控制锆合金第二相析出, 建立面向计算辅助设计的新型锆合金热力学数据库提供基础数据。

1 实 验

实验用原料为纯度分别为 99.8% 核级海绵锆、99.95% 铬和 99.95% 铜。每个合金样品总质量为 2 g。合金在氩气保护下进行真空电弧熔炼。为保证合金成分均匀, 每个合金样品至少熔炼 3 次。熔炼后, 将所熔铸锭从熔炼炉中取出, 剪成小块, 然后再次熔炼, 确保样品成分均匀。完成合金制备后, 将样品封入真空石英玻璃管中进行均匀化退火。热处理温度参考 Zr-Cu 二元合金相图的相关相变温度确定。首先将样品置于 850 °C 均匀化退火 20 d, 然后再以 10 °C/h 的速率降到 700 °C 保温

收稿日期: 2015-05-16

基金项目: 广西自然科学基金 (2011GXNSFA018030, 2013GXNSFAA019315); 国家自然科学基金 (51301045); 广西高校优秀人才资助计划项目

作者简介: 张 敏, 男, 1989 年生, 硕士, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004, 电话: 0771-3262510, E-mail: 277601856@qq.com

30 d, 最后将试样置于冷水中快速淬火。

经过以上处理后的合金样品分成两部分。其中一部分合金样品用于 X 射线衍射仪分析, 另一部分合金样品用于金相分析, 扫描电镜, 能谱分析。物相分析是用 XD-3 型 (北京普析) X 射线衍射仪进行, 辐射源为 Cu K α , 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描速度选择 2 %/min, 扫描角度 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。金相分析首先使用常规的光学显微镜对金相试样的组织形貌进行观察, 结合 X 射线分析结果选择合适的合金, 进行扫描电子显微镜分析。扫描电镜分析是在 Zeiss EVO18 扫描电镜上进行, 成分分析所用能谱仪为布鲁克能谱仪 (EDX)。

2 结果与讨论

利用 X 射线衍射分析 (XRD), 扫描电镜 (SEM) 和能谱分析等实验方法对样品进行分析, 获得的部分合金试样实验结果列于表 1。Zr-Cr-Cu 体系合金不易制成粉末, XRD 分析所用试样为块状样品。根据表 1 的数据, 绘制出 Zr-Cr-Cu 三元系 700 °C 等温截面相图, 如图 1 所示。图 1 中三角形 (Δ) 表示三相区域, 圆点 τ 表示基于 CuZr 二元化合物的三元相。

图 2a 和 2b 分别为 3#合金 $Zr_{55}Cr_{15}Cu_{30}$ 的 X 射线衍射图谱和扫描电子显微镜背散射电子照片 (BSE)。3#合金的 X 射线衍射可清晰标定为 $ZrCr_2$ 、 $CuZr_2$ 两相。进一步的扫描电镜分析发现, 3#合金由 3 相组成, 如图 2b 所示。根据成分分析的结果 (见表 1) 可判别, 深黑色相为 $ZrCr_2$, 浅灰色基体相为 $CuZr_2$ 。标为 τ 的灰色相, 其成分为 $Zr_{51.3}Cr_{1.6}Cu_{47.1}$, 与 CuZr 成分接近。4#合金和 8#合金也能观察到类似的结果。图 3a 和 3b 分别为 8#合金 $Zr_{50}Cr_{30}Cu_{20}$ 和 4#合金的 $Zr_{45}Cr_{15}Cu_{40}$ 扫描电镜背散射电子照片。能谱分析结果表明, 8#合金含有 $ZrCr_2$, $CuZr_2$ 和成分为 $Zr_{49.5}Cr_{2.0}Cu_{48.5}$ 的物相; 4#合金由 $ZrCr_2$, $Cu_{10}Zr_7$ 和成分为 $Zr_{48.2}Cr_{2.4}Cu_{49.4}$ 的物相构成。3#合金的 τ , 8#合金的 $Zr_{49.5}Cr_{2.0}Cu_{48.5}$ 相, 4#合金的 $Zr_{48.2}Cr_{2.4}Cu_{49.4}$ 物相, 其成分均与 CuZr 接近。X 射线衍射发现, 无论 3#、8#合金, 还是 4#合金, 扣除其中已标定的 X 射线衍射峰以后, 剩余的衍射峰均能被 CuZr 所标定。因此, 作者确定, 高温存在的 CuZr 相, 在 700 °C 以三元相的形式出现。根据 Zr-Cu 二元相图^[6], CuZr 相在 730 °C 时共析分解为 $CuZr_2$ 和 $Cu_{10}Zr_7$ 。当考虑温度这一变量, 三元合金相图为三棱柱立体模型, 加入第 3 组元时, 随着温度降低, 二元共晶点会变成共晶线。对于共析点也会有类似的结果。因此, 在 700 °C 下 Zr-Cr-Cu 体系出现基于 CuZr 二元化合物的三元相 τ 是合理的。因而, 也可以确定 Zr-Cr-Cu 体系中存在 $ZrCr_2+CuZr_2+\tau$, $ZrCr_2+\tau+Cu_{10}Zr_7$ 和 $\tau+CuZr_2+Cu_{10}Zr_7$ 3 个三相区。

表 1 Zr-Cr-Cu 三元合金 X 射线衍射和扫描电镜分析结果
Table 1 Analysis of Zr-Cr-Cu alloys by XRD and SEM/EDX (at%)

No.	Nominal			EDX			Phase identified	EDX		
	Zr	Cr	Cu	Zr	Cr	Cu		Zr	Cr	Cu
1#	75	15	10	75.3	16.4	8.3	$CuZr_2$	67.4	0.2	32.4
							$ZrCr_2$	35.4	63.4	1.2
							α -Zr	99.1	0.3	0.6
2#	65	15	20	61.9	17.1	21.0	$CuZr_2$	66.0	0.2	33.8
							α -Zr	98.7	0.2	1.1
							$ZrCr_2$	35.4	62.4	2.2
3#	55	15	30	56.9	16.4	26.7	$CuZr_2$	66.0	0.5	33.5
							$ZrCr_2$	35.0	61.2	3.8
							τ	51.3	1.6	47.1
4#	45	15	40	43.7	15.4	40.9	τ	48.2	2.4	49.4
							$Cu_{10}Zr_7$	39.8	0.9	59.3
							$ZrCr_2$	34.9	59.7	5.4
							Cu_8Zr_3	26.6	0.1	73.3
5#	35	15	50	28.9	16.2	54.9	$Cu_{10}Zr_7$	41.8	0.1	58.1
							$ZrCr_2$	36.9	56.8	6.3
							$Cu_{51}Zr_{14}$	20.8	0.3	78.9
6#	20	15	65	19.9	10.2	69.9	Cr	0.6	96.8	2.6
							$ZrCr_2$	29.4	65.2	5.4
							Cu_5Zr	15.0	1.0	84.0
7#	10	15	75	10.1	18.6	71.3	Cu	0.4	0.9	98.7
							Cr	0.0	98.1	1.9
							$ZrCr_2$	32.7	64.1	3.2
8#	50	30	20	47.3	32.5	20.2	$CuZr_2$	62.9	0.2	36.9
							τ	49.5	2.0	48.5
							Cr	0.0	98.6	1.4
9#	20	30	50	18.1	34.6	47.3	$Cu_{51}Zr_{14}$	22.0	0.6	77.4
							$ZrCr_2$	31.4	64.8	3.8
							$CuZr_2$	68.0	31.0	1.0
10#	50	40	10	52.2	37.8	10.0	$ZrCr_2$	34.8	63.7	1.5
							α -Zr	99.2	0.3	0.5
							Cr	0.0	99.1	0.9
11#	20	40	40	21.2	35.8	43.0	$Cu_{51}Zr_{14}$	22.4	1.2	76.4
							$ZrCr_2$	32.8	62.8	4.4
							Cr	1.1	98.9	0.0
12#	20	50	30	19.0	53.6	27.4	$ZrCr_2$	29.4	66.4	4.2
							$Cu_{51}Zr_{14}$	20.6	2.5	76.9
							Cr	0.1	99.4	0.5
13#	20	60	20	17.6	65.6	16.8	$ZrCr_2$	33.1	62.9	4.0
							$Cu_{51}Zr_{14}$	22.0	2.8	75.2
							$ZrCr_2$	31.0	67.1	1.9
14#	20	70	10	19.8	71.1	9.1	$Cu_{51}Zr_{14}$	22.8	3.4	73.8
							Cr	0.1	99.3	0.6
							$Cu_{51}Zr_{14}$	19.3	0.8	79.9
15#	15	20	65	14.0	22.6	63.4	Cu_5Zr	16.7	1.3	82.0
							Cr	0.0	97.9	2.1

图 4 为 7#合金 $Zr_{10}Cr_{15}Cu_{75}$ 扫描电镜背散射照片 (BSE)。7#合金为富铜区合金, 根据能谱分析结果, 黑色相为 Cr, 灰黑色相为 Cu, 基体相为 Cu_5Zr 。在合金中未发现 $ZrCr_2$ 相, 可确定富铜区域不共存 $ZrCr_2$ 与 Cu 平衡析出现象。本实验结果与 Zeng 和 Hamalainen^[14]

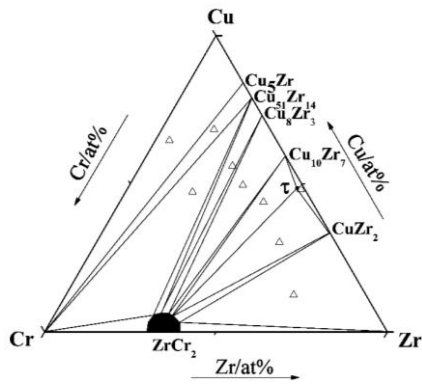


图 1 Zr-Cr-Cu 三元系 700 °C 等温截面

Fig.1 Isothermal section of the Zr-Cr-Cu system at 700 °C

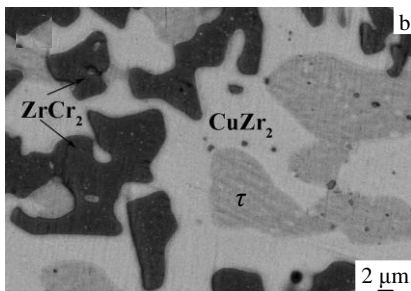
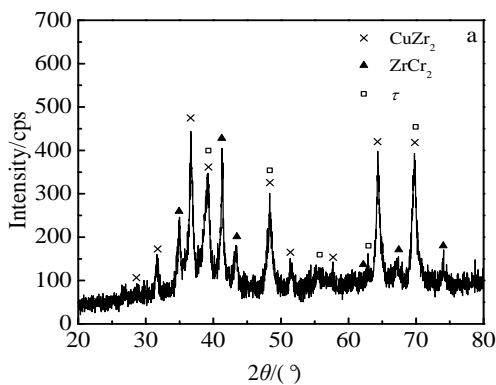


图 2 3#合金 Zr₅₅Cr₁₅Cu₃₀ 的 XRD 图谱及其扫描电镜背散射电子照片

Fig.2 XRD pattern (a) and BSE image (b) of alloy 3# (Zr₅₅Cr₁₅Cu₃₀)

的结果一致。可以得出结论, Zr-Cr-Cu 三元合金体系富铜区域没有形成三元化合物, 存在一个 Cr+Cu+Cu₅Zr 的三相区。

图 5 为 1#合金 Zr₇₅Cr₁₅Cu₁₀ 的 X 射线衍射图谱及其背散射电子像(BSE)。图 5a 显示合金试样由 ZrCr₂、α-Zr 和 CuZr₂ 3 相组成; 图 5b 的背散射电子照片中, 黑色相成分为 Zr_{35.4}Cr_{63.4}Cu_{1.2}, 对应为 ZrCr₂ 相; 基体相成分为 Zr_{99.1}Cr_{0.3}Cu_{0.6}, 为 α-Zr, 灰色块状相成分为 Zr_{67.4}Cr_{0.2}Cu_{32.4}, 对应为 CuZr₂。这个实验结果说明, 在 Zr-Cr-Cu 三元合金体系富 Zr 区, 在 700 °C 等温截面存在 1 个

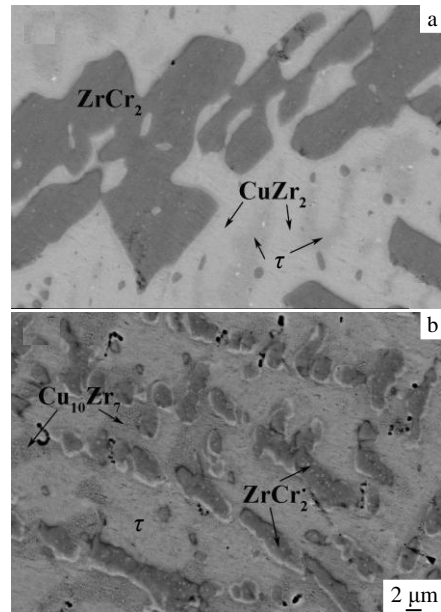


图 3 8#合金 Zr₅₀Cr₃₀Cu₂₀ 和 4#合金 Zr₄₅Cr₁₅Cu₄₀ 的扫描电子显微镜背散射电子照片

Fig.3 BSE images of alloy 8# (Zr₅₀Cr₃₀Cu₂₀) (a) and alloy 4# (Zr₄₅Cr₁₅Cu₄₀) (b)

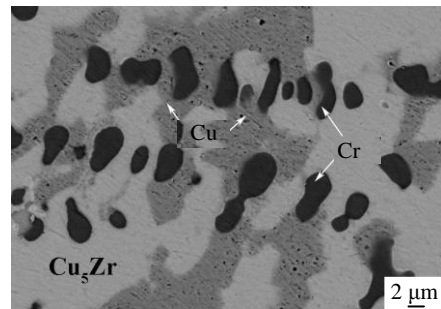


图 4 7#合金 Zr₁₀Cr₁₅Cu₇₅ 的背散射电子像
Fig.4 BSE image of alloy 7# (Zr₁₀Cr₁₅Cu₇₅)

包含 ZrCr₂+α-Zr+CuZr₂ 的三相区。根据这一结果可以推测, 在低锡 Zr-4 合金中加入 Cr 和 Cu 时, 合金中只可能存在 ZrCr₂ 和 CuZr₂ 的析出相, 不可能出现 ZrCrCu 的三元化合物相。

图 6 为 5#合金 Zr₃₅Cr₁₅Cu₅₀ 和 14#合金 Zr₂₀Cr₇₀Cu₁₀ 的背散射电子像(BSE)。可以清晰地看到, 2 个合金都由 3 相组成。根据能谱分析结果, 可以确定 5#样品由 ZrCr₂、Cu₁₀Zr₇ 和 Cu₈Zr₃ 相构成, 14#样品由 ZrCr₂、Cu₅Zr₁₄ 和 Cr 相构成。上述结果说明, Zr-Cr-Cu 体系中存在 ZrCr₂+Cu₁₀Zr₇+Cu₈Zr₃ 和 ZrCr₂+Cu₅Zr₁₄+Cr 2 个三相区。根据相邻相区合金点的实验结果, 可以推测 Zr-Cr-Cu 体系中, 存在 ZrCr₂+Cu₈Zr₃+Cu₅Zr₁₄ 三相平衡共存的三相区。

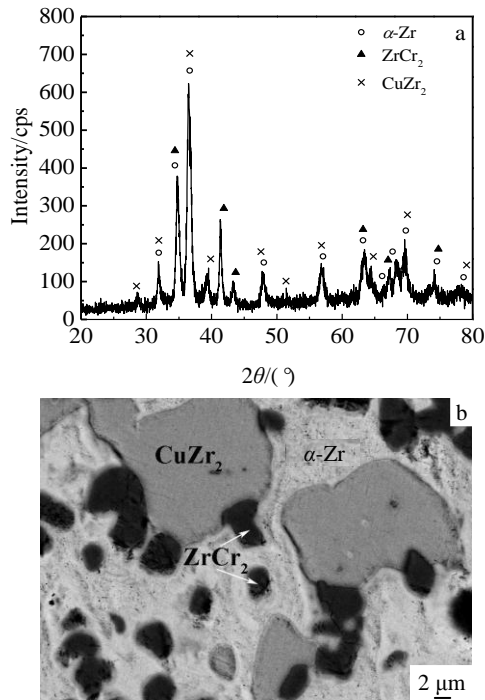


图 5 1#合金 $Zr_{75}Cr_{15}Cu_{10}$ 的 XRD 图谱和背散射电子像
Fig.5 XRD pattern (a) and BSE image (b) of alloy 1# ($Zr_{75}Cr_{15}Cu_{10}$)

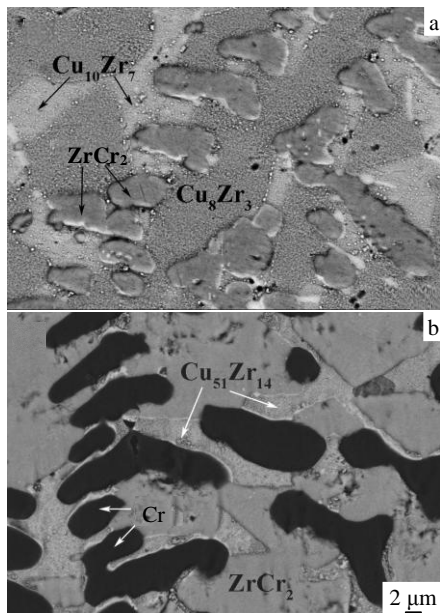


图 6 5#合金 $Zr_{35}Cr_{15}Cu_{50}$ 和 14#合金 $Zr_{20}Cr_{70}Cu_{10}$ 的背散射电子照片
Fig.6 BSE images of alloy 5# ($Zr_{35}Cr_{15}Cu_{50}$) (a) and alloy 14# ($Zr_{20}Cr_{70}Cu_{10}$) (b)

3 结 论

1) 在 700 °C, Zr-Cr-Cu 三元系由 10 个单相区、18 个两相区和 9 个三相区组成。9 个三相区分别为 $ZrCr_2+(\alpha-Zr)+CuZr_2$, $ZrCr_2+CuZr_2+\tau$, $ZrCr_2+\tau+Cu_{10}Zr_7$, $\tau+CuZr_2+Cu_{10}Zr_7$, $ZrCr_2+Cu_{10}Zr_7+Cu_8Zr_3$, $ZrCr_2+Cu_8Zr_3+Cu_{51}Zr_{14}$, $ZrCr_2+Cu_{51}Zr_{14}+(Cr)$, $(Cr)+Cu_{51}Zr_{14}+Cu_5Zr$, $(Cr)+(Cu)+Cu_5Zr$ 。

2) 在 Zr-Cr-Cu 体系中, 当加入第 3 组元 Cr 时, 体系出现基于 $CuZr$ 二元化合物的三元相 τ 。并确定富铜角由 Cr、Cu、 Cu_5Zr 3 相构成和富锆角由 $ZrCr_2$ 、 $\alpha-Zr$ 和 $CuZr_2$ 3 相构成。

致 谢: 感谢国家能源核级锆材研发中心对本项目的资金支持。

参考文献 References

- [1] Arthur T M. *JOM*[J], 2011, 63(8): 63
- [2] Liu W Q, Li Q, Zhou B X et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 341(2): 97
- [3] Chakravartty J K, Dey G K, Banerjee S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 218(2): 247
- [4] Prak J, Choi B, Jo-Yoo S et al. *Journal of ASTM International*[J], 2008, 5(5):1
- [5] Li Mingmao(李明茂), Yang Bin(杨 斌), Wang Zhixiang(王智祥). *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2005, 25(4): 252
- [6] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2008, 29(2): 204
- [7] Liu Z Y, Aindow M, Hriljac J A et al. *Journal of Materials Science*[J], 2002, 37(4): 745
- [8] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 1993, 14(6): 768
- [9] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2012, 33(4): 342
- [10] Glazov V M, Zakharov M V, Stepanova M V. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelnie Tekhnicheskikh Nauk*[J], 1957, 9: 123
- [11] Zakharov M V, Stepanova M V, Glazov V M. *Metallovedeniei Termicheskaya Obrabotka Metallov*[J], 1956, 3: 23
- [12] Fedorov V N, Zakharov M V, Osintsev O E et al. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*[J], 1972, 46: 181
- [13] Kawakatsu I, Suzuki H, Kitano H. *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 1967, 31: 1253
- [14] Zeng K J, Hämäläinen M, Lilius K. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 32(12): 2009

Isothermal Section of Zr-Cr-Cu Ternary System at 700 °C

Zhang Min^{1,2}, Ouyang Yifang², Yuan Gaihuan³, Tang Yiyuan¹, Zhu Jinming¹, Shen Jianyun³, Liang Jianlie¹

(1. Guangxi University of Nationality, Nanning 530006, China)

(2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(3. State Nuclear Bao Ti Zirconium Industry Company, Baoji 721014, China)

Abstract: The isothermal section of the Zr-Cr-Cu ternary system at 700 °C was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive analysis. The results show that the section is composed of 10 single-phase regions, 18 two-phase regions and 9 three-phase regions. The τ phase occurs as a stable ternary phase at 700 °C when Cr is introduced. No ternary compound is observed in the Zr-rich corner and Cu-rich corner. The alloys in Zr-rich corner consist of $ZrCr_2$, α -Zr and $CuZr_2$, while those in the Cu-rich corner consist of Cr, Cu and Cu_5Zr .

Key word: phase diagram; Zr-Cr-Cu; isothermal section

Corresponding author: Liang Jianlie, Ph. D., Professor, College of Science, Guangxi University of Nationality, Nanning 530006, P. R. China, Tel: 0086-771-3262510, E-mail: liangjl1971@126.com