

含 Nb 或 Cu 的锆合金显微组织研究

李 强, 徐 龙, 杨艳平, 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: 用 TEM 和 SEM 研究了含少量 Nb 或 Cu 的锆合金显微组织, 结果表明: 在微量 Fe 元素存在时, 添加适量 Cu 元素, 会促使低于 α -Zr 中平衡固溶含量的 Nb 元素与 Fe 元素优先析出形成沉淀相, 致使 α -Zr 中 Nb 的固溶含量更低; 若增加 Cu 元素含量, 因 Zr_2Cu 第二相富集消耗了 Fe 元素, 反而使 Nb 元素不易析出。在 Zr-1.0Cu 合金中加入适量的 Nb 元素, 可以细化 Zr_2Cu 第二相的尺寸, 促使其分布更加均匀。在大量 Nb 稳定的 β -Zr 第二相存在的情况下, 添加的少量 Cu 会富集在 β -Zr 第二相中, 而不会以 Zr_2Cu 第二相形式析出。

关键词: 锆合金; Nb; Cu; 显微组织

中图分类号: TG146.4+14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1526-05

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]。Nb 和 Cu 是重要的添加元素, 在含 Nb 锆合金中添加少量 Cu 能显著提高锆合金的耐腐蚀性能^[3-6]。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 Nb 或 Cu 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 Nb 和 Cu 元素的作用机制。

1 实 验

以商业碘化法生产的高纯结晶锆为基材, 用真空非自耗电弧炉制备 Zr-Nb、Zr-Cu 和 Zr-Nb-Cu 锆合金, 并制备重熔的高纯锆(Zr-remelted)作为参照试样。每个合金锭约为 60 g, 为保证合金成分均匀, 合金锭共熔炼 6 次, 每熔炼一次都对其进行一次翻转。将合金锭经 700 °C 热压成条块状后, 在真空石英管式炉中进行 1030 °C, 40 min 的 β 相均匀化处理, 再经过 700 °C 热轧制成约 1.4 mm 厚的片状样品。合金样品在真空石英管式炉中进行 1030 °C, 40 min 的 β 相保温后, 迅速将装有样品的石英管侵入室温水里冷却。合金样品经过

冷轧至约 0.7 mm 厚, 最后进行 580 °C, 5 h 退火处理。试样每次热处理前均经过酸洗, 除去试样表面的氧化物和杂质, 所用的酸洗液为 30% H_2O +30% HNO_3 +30% H_2SO_4 +10% HF(体积分数)混合溶液。用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICPAES)分析最终得到的合金样品, 成分列在表 1 中, 合金元素含量与设计成分接近。

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)观测合金基体显微组织。合金基体的 SEM 样品制备方法: 样品在 60% $C_3H_8O_3$ +30% HF+10% HNO_3 (体积分数)蚀刻液中蚀刻 15 s 左右, 接着在 HNO_3 溶液中洗 5 s 左右, 最后在流动水中冲洗干净, 用吹风机吹干。TEM 样品制备方法: 将样品酸洗至约 0.15 mm 厚, 再用细砂纸研磨至约 0.08 mm 厚, 然后用专用模具冲出 $\Phi 3$ mm 的圆片, 去除毛边后用双喷电解抛光的方法制备 TEM 样品, 电解液为 10% (体积分数)高氯酸乙醇溶液, 抛光电压为 50 V, 温度约为 -30 °C。

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。除了 Zr-remelted、Zr-0.1Nb 和 Zr-0.2Nb 合金中很难观察到第二相外, 其他合金中都有第二相析出, 并随着 Cu 含量的增加而增多; 添加 1.0% Cu 和 2.5% Nb 的合金样品中有大量的析出相, 其中 Zr-2.5Nb-0.2Cu 合金的第二相大小和

收稿日期: 2015-05-23

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, 副研究员, 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

表 1 实验用合金的设计及 ICPAES 检测成分

Table 1 Compositions of the experimental alloys ($\omega/\%$)

Alloy	Nb	Cu	Fe*	Cr	Zr
Zr-remelted	-	-	0.0094	0.0013	Balance
Zr-0.1Nb	0.090	-	0.011	0.0077	Balance
Zr-0.2Nb	0.15	-	0.014	0.0027	Balance
Zr-2.5Nb	2.13	-	0.010	0.0059	Balance
Zr-0.05Cu	-	0.073	0.018	0.0055	Balance
Zr-0.2Cu	-	0.21	0.013	0.0037	Balance
Zr-1.0Cu	-	0.98	0.015	0.0051	Balance
Zr-0.2Nb-0.05Cu	0.17	0.072	0.012	0.0058	Balance
Zr-0.2Nb-0.2Cu	0.18	0.21	0.011	0.0019	Balance
Zr-0.2Nb-1.0Cu	0.16	1.1	0.014	0.0070	Balance
Zr-0.1Nb-0.2Cu	0.096	0.22	0.015	0.0024	Balance
Zr-2.5Nb-0.2Cu	2.24	0.26	0.014	0.0090	Balance

*Fe content of crystallization zirconium is 0.0048% (the data was provided by the supplier)

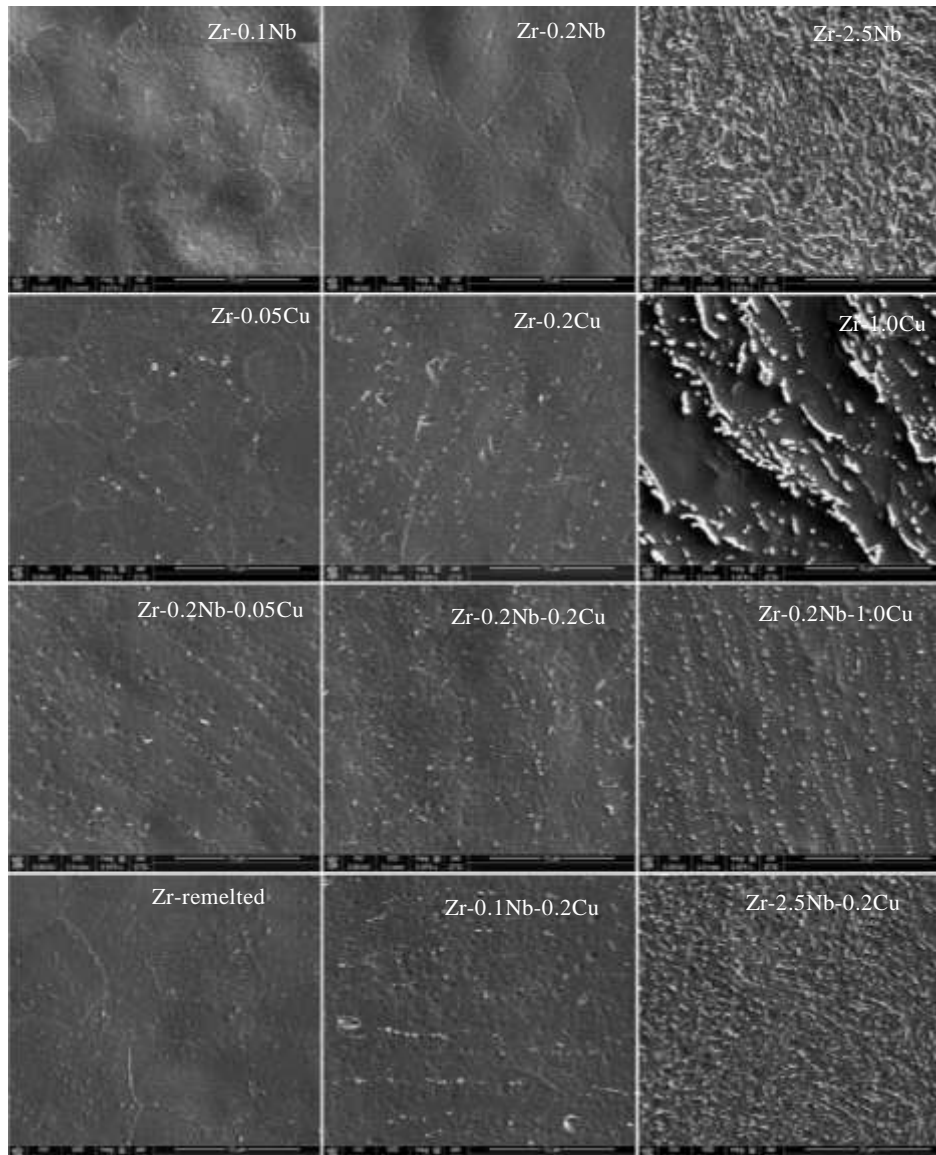


图 1 实验合金的 SEM 照片

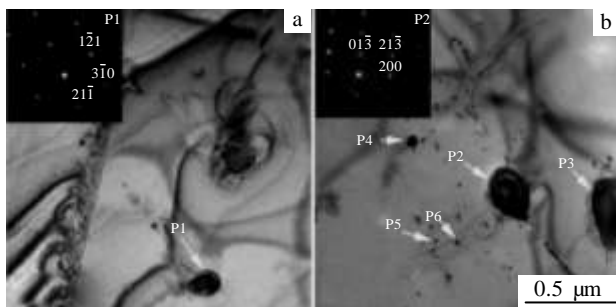
Fig.1 SEM images of the experimental alloys

分布与 Zr-2.5Nb 合金基本相似；这些析出相一般呈条带状分布。有两点值得关注，一是 Zr-1.0Cu 合金的第二相尺寸粗大，而与之相比的 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金中的第二相明显细化，并且数量较多，分布更均匀；二是与 Zr-0.2Cu 相比，Zr-0.2Nb-0.2Cu 合金中能观察到的第二相数量稍多，部分区域分布较均匀。

2.2 合金的 TEM 分析

对合金进行 TEM 分析，Zr-remelted 合金中能观测到极少量的含 Fe 第二相（图 2a），分析确定其为四方结构的 Zr₂Fe 相（近似 PDF 卡片编号：25-0420）。这里使用高纯锆为原材料，样品中的微量 Fe 仍会析出，一方面是其在 α-Zr 中的固溶度极低，另一方面可能与实验中 β 相快冷的速率较慢，造成合金元素偏析有关。与 Zr-remelted 合金相似，Zr-0.1Nb 和 Zr-0.2Nb 合金中也能观察到极少的 Zr₂Fe 第二相，但没有观察到含 Nb 第二相，表明此时含量在 0.2% 及以下的 Nb 能完全固溶在 α-Zr 中。图 2 中列出了相关析出相的 EDS 分析结果，EDS 分析的结果并不完全符合第二相中元素化学比含量，这是由于微区分析时的电子束有一定的穿透深度和扩散范围，而第二相尺寸较小，因此分析时会受到周围 Zr 基体的影响。

对于含 Cu 合金，除了 Zr-2.5Nb-0.2Cu 合金外，都含有四方结构的 Zr₂Cu 相，尺寸较大，部分 Zr₂Cu 相含有微量 Fe 元素。其中合金元素含量较低的



Zone	Compositions, ω/%			
	Zr	Cu	Fe	Cr
P1	85.81	--	14.19	--
P2	71.87	26.73	1.40	--
P3	72.14	26.87	1.00	--
P4	98.06	--	1.28	0.66
P5	98.69	--	0.61	0.7
P6	99.00	--	0.67	0.33

图 2 Zr-remelted (a)和 Zr-0.2Cu (b) 合金样品的 TEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.2 TEM micrographs and EDS analyses of Zr-remelted (a) and Zr-0.2Cu (b) alloys

Zr-0.05Cu、Zr-0.2Cu 和 Zr-0.2Nb-0.05Cu 合金中除了含有 Zr₂Cu 相外，还含有尺寸较细小的 Zr-Fe-Cr 相。图 2b 是 Zr-0.2Cu 合金的 TEM 照片和析出尺寸较大第二相的电子衍射花样，以及照片中相应区域的 EDS 检测结果。

值得注意的是，Zr-0.2Nb-0.2Cu 合金中除了含有 Zr₂Cu 相，还发现存在密排六方结构的 Zr(Nb,Fe)₂ 相（图 3）。这表明即使 Nb 含量低于平衡固溶含量，但在 Fe 元素存在的情况下，添加适量的 Cu 元素仍会使其以第二相的形式析出，致使 Nb 在 α-Zr 基体中的固溶含量更低。在 Zr-0.1Nb-0.2Cu 合金未观测到含 Nb 析出相。

Zr-2.5Nb 和 Zr-2.5Nb-0.2Cu 合金都未完全再结晶，在未完全再结晶区域的板条晶晶界及再结晶区域的三晶交界处均存在富 Nb 的亚稳 β-Zr 第二相。这里合金样品未完全再结晶，并且 β-Zr 第二相并未分解，与热处理过程有关，也可能与采用高纯原材料有关。值得注意的是 Zr-2.5Nb-0.2Cu 合金样品中的 Cu 元素并未以 Zr₂Cu 第二相形式析出，而是固溶在 β-Zr 中（图 4）。

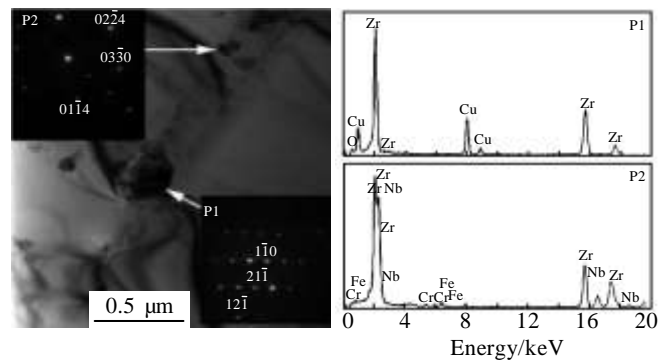


图 3 Zr-0.2Nb-0.2Cu 合金的 TEM 照片及 EDS 能谱

Fig.3 TEM micrograph and EDS spectra of Zr-0.2Nb-0.2Cu alloy

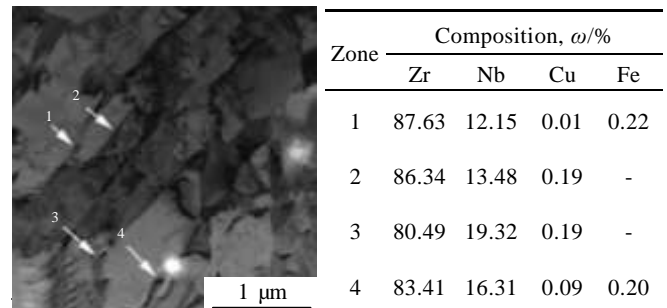


图 4 Zr-2.5Nb-0.2Cu 合金样品的 TEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.4 TEM micrographs and EDS analyses of Zr-2.5Nb-0.2Cu alloy

在 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金中只能观测到含少量 Fe 元素的 Zr_2Cu 相, 没有发现含 Nb 第二相, 应该是合金中 Cu 含量增加, 形成大量的 Zr_2Cu 相, 而 Fe 元素更容易富集在 Zr_2Cu 第二相中, 致使原本含量就极少的杂质元素 Fe 被基本耗尽, 难以使 Nb 元素析出形成第二相。

表 2 汇总了上述合金第二相的种类、大小及分布情况。可以看出, 在实验条件下, 即使高纯锆中的杂质元素 Fe 含量极低, 仍会有少量形成 Zr-Fe 第二相析出。在实验条件的 β 相快冷过程中, 由于是连同石英管浸入水中, 并未打破石英管, 因此冷却速度较慢, β -Zr 通过贝氏体转变成板条状 α -Zr, 合金 β 相稳定元素 Nb、Cu 及杂质元素 Fe、Cr 被相变前沿排斥并能较充分地扩散富集, 致使局部含量较高, 在板条状 α 相的晶界上以第二相的形式析出。实验条件下的进一步轧制变形及最终再结晶退火处理尚不能使其完全重溶或发生较大位置的元素迁移, 所以一方面可以观察到低含量的杂质元素 Fe 等会局部富集析出, 另一方面形成观察到的第二相多呈条带分布的显微组织。

对于 Zr-Nb 系列合金, 0.2% 的 Nb 完全固溶于合金基体中, 但加入 0.2% Cu 后, 有部分 Nb 与杂质元素 Fe 结合析出, 表明添加适量 Cu, 在微量 Fe 元素存在的情况下, 会促使 Nb 元素形成沉淀相析出, 致使其在 α -Zr 中的固溶量降低。在 Zr-0.2Nb 合金中加入 1% 的 Cu 后, 由于形成的大量 Zr_2Cu 第二相会结合富集 Fe 元素, 反而使 Nb 元素不易形成第二相析出。可见, Cu、Fe 元素会影响 Nb 在锆合金中的固溶与析出, 从而能够改变其在 α -Zr 中的固溶量。关于 Cu 对 Nb 在 α -Zr 中的固溶含量的影响以前并未报道, 但有研究

者报道了 Fe 会影响 Nb 固溶含量, 如 O. T. Woo^[7]报道了在 Nb 含量为 0.20%~0.29% 范围的 Zr-Nb 合金中, 有痕量 Fe (小于等于 24 $\mu\text{m/g}$) 存在时, 会检测到 Zr-Nb-Fe 析出相, 致使 Nb 在 α -Zr 中的固溶量降低。李中奎^[8]用 SEM 波谱仪研究了 N18(NZ2)合金中 α -Zr 与析出相中的 Nb 含量, 发现 Nb 会和 Fe、Cr 一起优先形成沉淀相, 导致其主要存在于第二相中, 并出现其在 α -Zr 中的固溶量随退火温度升高而降低的异常现象。

李士炉^[5]研究了在 Zr-1Nb 合金中添加不同含量的 Cu, 发现添加 0.2% Cu 是影响合金耐 500 $^{\circ}\text{C}$ 过热蒸汽腐蚀性能的一个标志点, 在该含量以下随着 Cu 含量增加耐腐蚀性能提高, 超过该含量耐腐蚀性能变化不大, 由此认为是固溶在 α -Zr 中的 Cu 发挥作用。从本实验的结果看, 适量 Cu 的添加影响了 Nb 的固溶含量及析出相成分, 也是影响锆合金的耐腐蚀性能的重要因素之一。

对于 Zr-Cu 系列合金, 当 Cu 元素含量不高于 0.2% 时, 合金中存在少量 Zr_2Cu 和 Zr-Fe-Cr 2 种第二相, 说明在实验条件下 0.05% Cu 元素并没有完全固溶于基体中, 并且 0.2% 的 Cu 所形成的 Zr_2Cu 第二相还不能将微量杂质 Fe 全部结合。H. S. Hong 等^[9]根据溶解方程计算出的室温下 Cu 在 α -Zr 中的固溶度约为 $5 \times 10^{-47}\%$, 固溶度非常小; 姚美意等^[10]在研究 Cu 含量对 S5 合金在 500 $^{\circ}\text{C}$ 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响中也发现添加 0.05% Cu 就有含 Cu 第二相析出, 本实验结果进一步证实了 Cu 在 α -Zr 中的固溶度很低。值得注意的是, 加入 0.2% Nb 的 Zr-0.2Nb-1.0Cu 合金中的 Zr_2Cu 第二相的尺寸与 Zr-1.0Cu 的 (图 1) 相比显著

表 2 实验合金的第二相种类和分布

Table 2 Table and distribution of second phases in the experimental alloys

Alloy	SPP type	SPP quantity	SPP distribution
Zr-remelted	Zr-Fe	Minor	Dispersion
Zr-0.1Nb	Zr-Fe	Minor	Dispersion
Zr-0.2Nb	Zr-Fe	Minor	Dispersion
Zr-2.5Nb	β -Zr	Major	Grain boundary
Zr-0.05Cu	Zr_2Cu	Minor	Banded
	Zr-Fe-Cr	Minor	
Zr-0.2Cu	Zr_2Cu	Partly	Banded
	Zr-Fe-Cr	Partly	
Zr-1.0Cu	Zr_2Cu	Major	Banded
Zr-0.2Nb-0.05Cu	Zr_2Cu	Minor	Banded
	Zr-Fe-Cr,	Minor	
Zr-0.2Nb-0.2Cu	Zr_2Cu	partly	Partly dispersion
	Zr(Nb,Fe) ₂	partly	
Zr-0.2Nb-1.0Cu	Zr_2Cu	Major	Banded
Zr-0.1Nb-0.2Cu	Zr_2Cu	partly	Banded
Zr-2.5Nb-0.2Cu	β -Zr	Major	Grain boundary

细化, 分布也更均匀。分析原因, 可能是锆合金中固溶的 Nb 能够阻碍 Cu 的扩散, 使其在实验条件的 β 相快冷过程中, 不能在板条状 α 相的晶界上充分析出及长大。

3 结 论

1) 即使高纯结晶锆中的 Fe、Cr 等杂质含量极低, 在 β 相快冷处理后, 仍容易富集析出形成第二相, 造成其在 α -Zr 中的固溶含量更低。

2) 在微量 Fe 元素存在时, 添加适量 Cu, 会促使低于 α -Zr 中平衡固溶含量的 Nb 元素与 Fe 元素结合析出沉淀相, 致使 α -Zr 中 Nb 的固溶含量更低; 若增加 Cu 元素含量, 因 Zr_2Cu 第二相富集消耗了 Fe 元素反而使 Nb 元素不易析出。

3) 在高纯锆中添加的 Cu 元素几乎都会以 Zr_2Cu 第二相形式从 α -Zr 中析出, 在 Zr-1.0Cu 合金中加入适量的 Nb 元素, 可以细化 Zr_2Cu 第二相的尺寸, 促使其分布更加均匀。在大量 Nb 稳定的 β -Zr 相存在的情况下, 添加的少量 Cu 会富集在 β -Zr 第二相中, 而不会以 Zr_2Cu 第二相形式析出。

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]. Garmisch-Partenkirchen: 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] Park J Y, Choi B K, Yoo S J *et al. J Nucl Mater*[J], 2006, 359: 59

[4] Jung Y H, Lee M H, Kim H G *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 479: 423

[5] Li Shilu(李士炉), Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xin(张欣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 163

[6] Li Qiang(李强), Liang Xue(梁雪), Peng Jianchao(彭剑超) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 877

[7] Woo O T, Griffiths M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 384: 77

[8] Li Zhongkui(李中奎), Zhou Lian(周廉), Zhang Jianjun(张建军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1362

[9] Hong H S, Kim H S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 280(2): 230

[10] 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): 872

Microstructure of Zr Alloy Containing Nb or Cu Element

Li Qiang, Xu Long, Yang Yanping, Liang Xue, Peng Jianchao, Yao Meiyi, Zhou Bangxin

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

Abstract: The effect of Nb and Cu on the microstructure of Zr alloys was investigated by TEM and SEM. Results show that when a trace amount of Fe element is presented, the precipitation of Nb and Fe, whose amount is below the equilibrium solid solution limitation in α -Zr, are promoted by adding the appropriate amount of Cu element, leading to the lower content of Nb in α -Zr alloys. However, the precipitation of Nb-enriched phase is inhibited by the further addition of Cu amount since the Fe element is consumed by the enrichment of Zr_2Cu phase. Meanwhile, Zr_2Cu phase in Zr-1.0Cu alloy is significantly refined and uniformly distributed after the addition of Nb element. In the presence of β -Zr secondary phase stabilized by a large amount of Nb element, a small amount of Cu element is enriched within the β -Zr phase rather than being precipitated as Zr_2Cu .

Key words: zirconium alloys; Nb; Cu; microstructure

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