

Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe 锆合金的微观组织研究

刘臣伟¹, 冉 广¹, 雷鹏辉¹, 刘腾蛟¹, 张瑞谦², 商佳程²

(1. 厦门大学, 福建 厦门 361102)

(2. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610041)

摘 要: 采用光学显微镜和透射电子显微镜对两种制备工艺的 Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe 锆合金进行了微观组织分析与表征。实验结果表明增加冷轧次数与退火过程会导致锆合金的晶粒尺寸变大和不均匀化, 平均尺寸从 3.9 μm 长大到 6.0 μm ; 且析出相的尺寸变大、弥散程度降低, 平均尺寸从 74.6 nm 长大到 89.6 nm。增加冷轧次数与退火过程会使基体中的 Nb 进一步析出, 析出相中 Nb/Fe 比值增加, 平均值从 1.17 增加至 1.39。2 种锆合金中的析出相主要为面心立方结构的 $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ 化合物, Nb/Fe 比值较低, 尺寸较大。而在增加冷轧次数与退火过程的锆合金中还观察到少量密排六方结构的 $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ 析出相, Nb/Fe 比值较高, 尺寸较小。

关键词: 锆合金; 微观组织; 析出相; 燃料包壳

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3313-06

锆合金因其低热中子吸收截面, 优良的耐腐蚀性能, 良好的热传导性、机械性和抗辐照性能, 以及与核燃料优异的相容性等特点已经广泛应用于水冷核反应堆中^[1-3]。典型锆合金燃料包壳包括 M5^[4]、ZIRLO^[5]、E110^[6]、E635^[6,7]、N18^[8]和 N36^[9] 等。随着反应堆设计燃耗的加深、燃料元件的换料周期不断延长、零破损目标的提出与发展, 以及日本福岛核事故后对安全更加重视^[3], 研发出更高抗辐照、耐腐蚀和更高燃耗的新型锆合金显得尤为重要。

锆合金中的微量合金元素对其抗辐照性能、耐腐蚀性能和力学性能等具有重要的影响^[10-19], 通过设计与优化锆合金中的元素种类和含量并控制加工工艺参数, 可以制备出显微组织结构优异的锆合金, 比如控制基体中析出相的种类、尺寸及其分布^[12], 从而提高锆合金的相关性能^[12-15]。一般来说, Sn 和 Nb 元素的添加可以降低有害杂质对其耐蚀性能的影响, 提高锆合金 α 相的稳定性, 减少锆合金的吸氢量; 而 Fe 元素能够提高锆合金的强度。

研究锆合金微观组织结构, 比如基体中析出相的种类、尺寸及其分布特征, 对于综合评价锆合金的力学性能、抗辐照性能和耐腐蚀性能具有重要的意义。本研究将对两种制备工艺的 Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe 锆合金进行微观组织分析与表征。

1 实 验

研究对象为中国核动力研究设计院自主研发的 2 种制备工艺的 Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe 锆合金。#1 锆合金为采用 50 g 铸锭经 β 相均匀化处理、水淬、热轧、一次冷轧、最终退火获得厚约 0.65 mm 的成品片材; #2 锆合金为采用 50 g 铸锭经 β 相均匀化处理、水淬、热轧、一次冷轧、中间退火、二次冷轧、最终退火获得厚约 0.65 mm 的成品片材。相对于 #1 锆合金, #2 锆合金多了一次冷轧和退火过程。

采用 Buehler SimpliMet 1000 热镶仪将从板材中切割的 5 mm \times 5 mm 矩形样品镶嵌在环氧树脂块体上。然后在 Buehler Beta 自动抛光机中采用 180#~5000# 从粗到细的金相砂纸对镶嵌有薄片样品的镶嵌面进行磨制, 接着采用 3.0~0.05 μm 的一系列从粗到细的氧化铝悬浮液进行抛光。最后采用 10%HF+45%HNO₃+45%H₂O (体积分数) 腐蚀液进行腐蚀, 以制备得到金相样品, 随后在 Zeiss Axio Observer, A1m 型光学显微镜中进行组织观察与分析。

采用 180#~5000# 从粗到细的金相砂纸对切割的锆合金片的两表面进行磨制减薄, 直到 0.05 mm 厚为止。随后在金属薄片上制取 Φ 3 mm \times 0.05 mm 样品。然后在 Fischione Automatic Twin-Jet Electropolisher 仪器中利用 10% HClO₄ 乙醇溶液在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 进行电解双喷减薄穿孔以制备出 TEM 样品, 随后在 JEOL 2100F 场发射透射电子显微镜下观察锆合金的微观结构, 所用方法包括扫描透射电子显微镜 (STEM)、选区电子衍

收稿日期: 2015-12-20

基金项目: 中国核动力研究设计院自选项目 (STRFML-2014-12); 国家自然科学基金 (11305136)

作者简介: 刘臣伟, 男, 1989 年生, 硕士生, 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102, 电话: 0592-2185278, E-mail: 1224955200@qq.com

射 (SAED)、能谱 (EDS) 分析、TEM 明场像和暗场像等。为降低随机性及减少基体对析出相的影响, EDS 分析取样点在 30 以上。

2 结果与分析

2.1 金相实验结果

由于所研究的锆合金晶粒细小, 经抛光和腐蚀后, 在光学显微镜低放大倍数下难以分辨出晶粒边界, 直到 500 倍时才能观察到锆晶粒的一些特征。由图 1 可知 #1 锆合金晶粒均匀细小, #2 锆合金晶粒形状不规则, 尺寸不均匀, 一些晶粒尺寸达到几微米, 一些晶粒尺寸细小难以分辨。同时在晶粒中存在较多黑点, 如图 1d 所示, 这可能是过度腐蚀造成的, 也可能是晶体内的析出相, 由于光学显微镜放大倍数的限制难以确定。金相实验结果表明 #1 锆合金比 #2 锆合金的晶粒细小均匀。由此可见, 增加冷轧次数和退火过程会导致晶粒粗化和不均匀化。

2.2 透射电子显微镜实验结果与分析

2.2.1 晶粒尺寸分析

图 2 为 2 种锆合金的扫描透射电子显微镜明场像。从图中可以观察到 2 种锆合金的晶界, 统计分析表明 #1 锆合金的平均晶粒尺寸为 3.9 μm , #2 锆合金的相应值为 6.0 μm 。#1 锆合金比 #2 锆合金的晶粒细小, 与金相的实验结果是一致的。增加冷轧次数与退火过

程会导致锆合金晶粒尺寸变粗大和不均匀化。Nikulina 等报道 Zr-1%Sn-1%Nb-0.4%Fe 锆合金的晶粒尺寸为 4~5 μm ^[20]; 赵文金等对 N18 和 N36 锆合金研究的结果表明其晶粒尺寸为 4~8 μm ^[21]; 沈保罗报道的 Zr-4 合金的平均晶粒尺寸为 8 μm ^[22]。由此可知, 本实验所研究的 #1 锆合金的晶粒尺寸比上述文献报道值要细小; #2 锆合金的晶粒值则相当。

2.2.2 析出相统计分析

锆合金的微观组织形貌观察表明在其晶粒内均匀分布着大量细小的析出相颗粒, 而在晶界处较少, 如图 2 所示。由于析出相的种类、尺寸及其分布特征对锆合金的性能具有重要影响, 因此对 2 种锆合金析出相的特征值进行统计分析, 包括长度和面积, 结果如图 3 所示。#1 和 #2 锆合金的析出相统计数分别为 268 和 247。析出相尺寸频率的分布直方图如图 3a 所示, 可知 #1 和 #2 锆合金中分别有 90% 和 80% 的析出相分布在 30~130 nm 范围内。析出相尺寸的统计分析值以及 95% 置信度分析结果如图 3b 所示, 可知 #1 和 #2 锆合金中析出相的平均尺寸分别为 74.6 和 89.6 nm, 相应的 95% 置信区间分别为 [69.1~80.1] nm 和 [81.3~97.9] nm。由此可见, #1 锆合金析出相的尺寸平均值以及 95% 置信区间值均小于 #2 锆合金的相应值, 表明 #1 锆合金基体中的析出相比 #2 锆合金中的析出相细小。增加冷轧次数与退火过程促进了析出相长大。

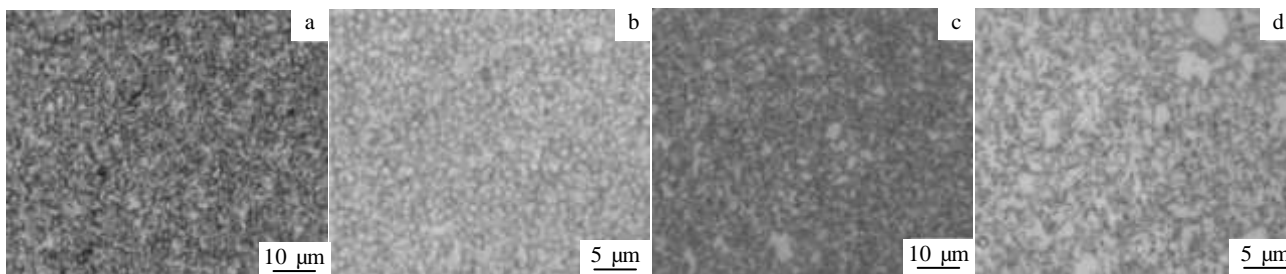


图 1 锆合金的金相组织

Fig.1 Metallographic images of Zr alloys: (a, b) #1 Zr alloy and (c, d) #2 Zr alloy

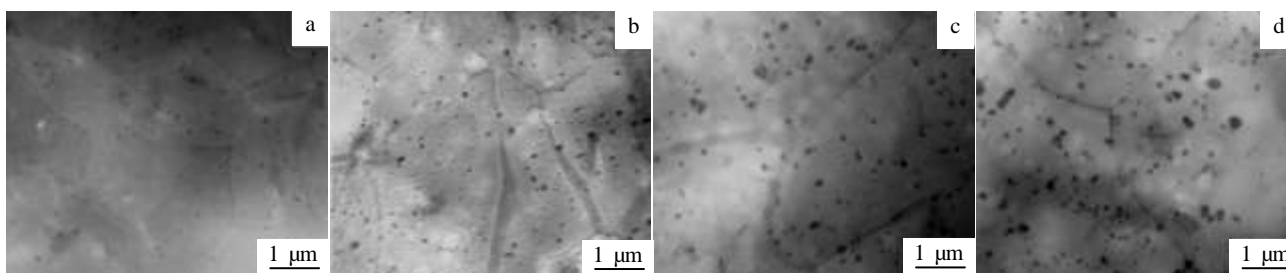


图 2 锆合金的扫描透射电镜明场像

Fig.2 Bright field STEM images of Zr alloys: (a, b) #1 Zr alloy and (c, d) #2 Zr alloy

Nikulina 对 Zr-1%Sn-1%Nb-0.4%Fe 锆合金基体中的析出相进行统计表明其尺寸主要位于 100~200 nm 范围内^[20]; 而 N36 锆合金中析出相的平均尺寸为 100 nm^[21]。由此可知本实验所研究的两种锆合金的析出相更细小。

2 种锆合金中析出相的面积统计分析结果如图 3c 所示, 可以得知#1 和#2 锆合金析出相的平均面积分别为 4297 和 7222 nm², 相应的析出相最大面积值为 43 787 和 78 880 nm²。#1 锆合金析出相的面积统计的 95%置信区间值小于#2 锆合金的相应值, 表明#1 锆合金析出相的尺寸更集中。将析出相的总面积除以照片总面积, 可以得出#1 和#2 锆合金中析出相所占面积分数分别为 3.05%和 4.75%。再除以单位面积上颗粒的数量, 得知#1 比#2 锆合金基体中的析出相弥散程度大。增加冷轧次数与退火过程促使合金元素从基体中析出, 促进析出相长大。

主要固溶在锆基体中, 一般不与其它元素化合形成析出相^[23]。由此可知该析出相应为 Zr-Nb-Fe 化合物颗粒。由于锆合金基体对 EDS 强度计数的贡献值差异比较大, 从而导致了析出相成分含量的测定值偏低且有波动, 故采用 Nb/Fe 比值衡量析出相中的 Nb 含量高低^[12,24]。在两种锆合金中分别测试了 30 余颗颗粒的 EDS 值, 每次能谱测试时间超过 2 min, 以得到每个颗粒的 Nb/Fe 比值, 然后求得 Nb/Fe 比值的平均值。测试结果为#1 锆合金中的 Nb/Fe 比值为 1.17, 其低于#2 锆合金的 Nb/Fe 比值 1.39。因为 Fe 元素在锆合金基体中的扩散速率比 Nb 元素快且在基体中的溶解度更低^[23,25-27], 增加冷轧次数与退火过程更有利于 Nb 元素从基体中析出, 从而导致析出相中的 Nb 含量增加。

对图 5a 方框区域内析出相进行选区电子衍射分

2.2.3 析出相分析

图 4a 和 4b 分别为#1 和#2 锆合金的 STEM 明场像和颗粒位置处的元素线扫描分析结果, 图中析出相的尺寸分别为 190 和 210 nm, 为椭圆形。观察能谱谱线可以得知在析出相位置处 Nb 和 Fe 峰明显增强, 表明析出相含有 Nb 和 Fe 元素。未检测到 Sn 元素, 其

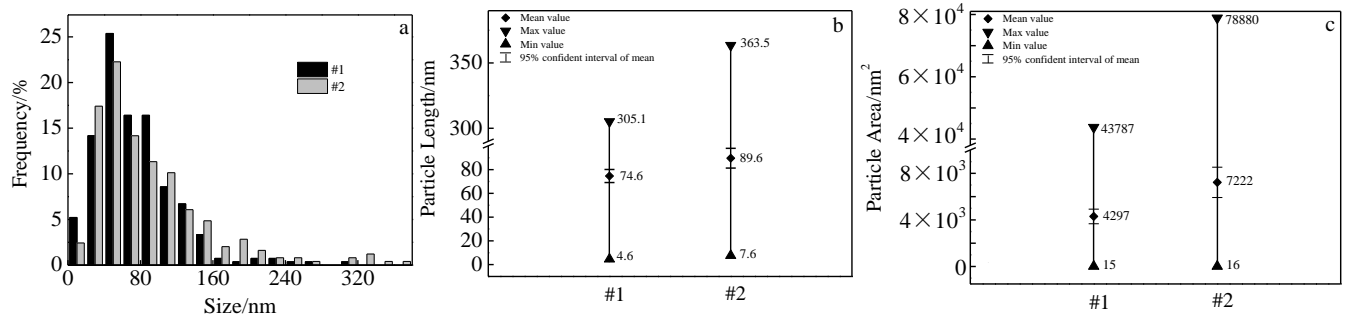
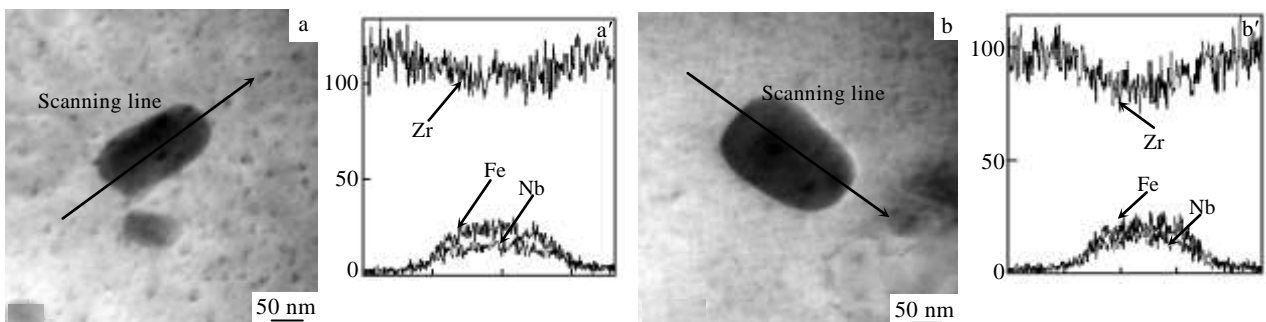


图 3 析出相的统计分析结果

Fig.3 Statistical analysis of precipitates: (a) probability distribution of precipitate length, (b) statistical results of average size of precipitates, and (c) statistical results of average area of precipitates



0 100 200 300
Distance/nm

0 100 200 300 400
Distance/nm

图 4 扫描透射电镜明场像和颗粒位置处的元素线扫描分析结果

Fig.4 Bright field STEM images and element line scanning of typical precipitates: (a) #1 Zr alloy and (b) #2 Zr alloy

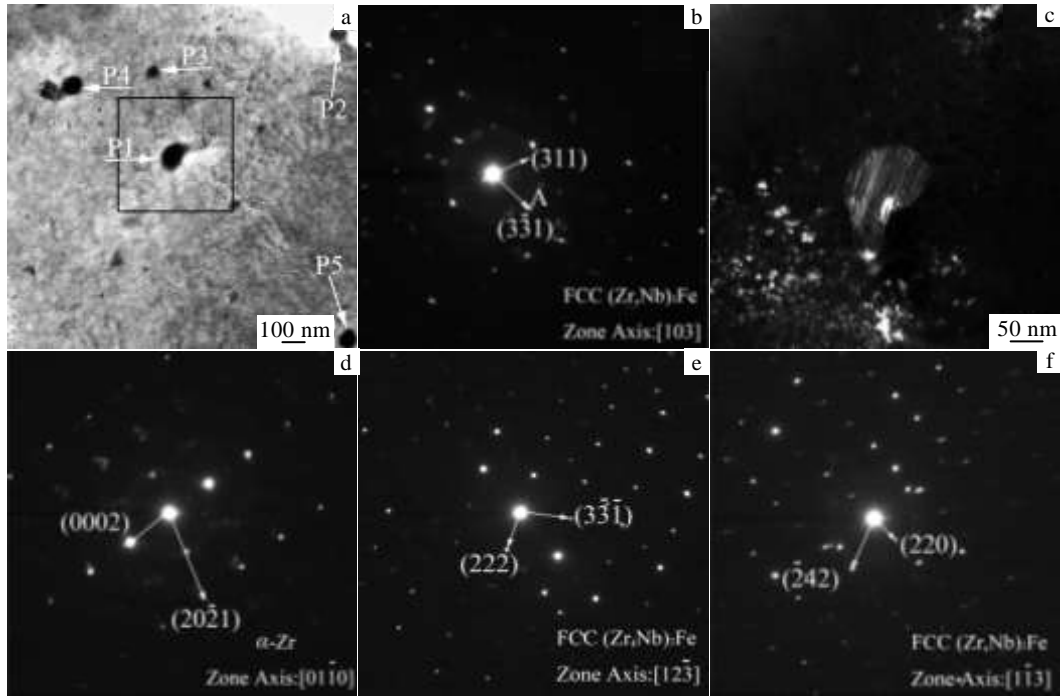


图 5 #1 锆合金的 TEM 组织及 SAED 花样

Fig.5 TEM images and SAED patterns of #1 Zr alloy: (a) bright field image; SAED patterns of the square area (b), corresponding the substrate (d), precipitate P4 (e) and precipitate P5 (f) in Fig.5a, (c) dark field image of point A in Fig.5b

析，结果如图 5b 所示，衍射花样中标注 A 的衍射斑点对应的暗场像如图 5c 所示，可以得知 A 衍射斑点来源于析出相。对衍射花样标定分析得知析出相为面心立方结构，其衍射斑点自洽的晶面指数为 (311)(3 $\bar{1}$ 1)。经过计算可知晶格常数 $a=1.21$ nm。由能谱分析得知析出相含有 Fe 和 Nb 元素，因此析出相应为面心立方结构的 $(Zr,Nb)_2Fe$ 物相。锆基体的衍射花样如图 5d 所示，为 α -Zr，衍射斑点的晶带轴为 $[01\bar{1}0]$ 。析出相 P4 和 P5 对应的衍射斑点分别如图 5e 和 5f 所示，分析表明两析出相也为面心立方结构的 $(Zr,Nb)_2Fe$ 化合物。

图 5a 中 P1~P5 颗粒的测量尺寸及其位置处的 EDS 测试结果列于表 1 中，Nb/Fe 比值的平均值为 1.25。从表中可知析出相的尺寸与其 Nb/Fe 的比值存在相关性，析出相尺寸越大，Nb/Fe 的比值越小。P1 颗粒尺寸为 112 nm，其 Nb/Fe 比值为 1.16，而 P4 颗粒尺寸为 72 nm 时，其 Nb/Fe 比值为 1.40。

#2 锆合金的透射电子显微镜分析结果如图 6 所示，其中图 6a 为 TEM 明场像，字母 I 位置处的锆基体的选区电子衍射花样如图 6b 所示，分析标定为 $[01\bar{1}0]$ 晶带轴的 α -Zr，与 #1 样品的结果相同。在图 6a 中可以观察到尺寸约为 90 nm 近圆形的三颗析出相。图中字母 II 所标示的呈黑色颗粒对应的选区电子衍射花样如图 6c 所示，字母 A 标示的衍射斑点对应的暗场像如图 6d 所示，表明其来源于析出相。在 TEM 实验过程中旋转样品杆获得该析出相的另外一组选区电子衍射花样如图 6e 所示。同时对该析出相进行的 EDS 测试表明其含有 Zr、Nb 和 Fe 元素。综合分析图 6c 和图 6e 的衍射花样得知该析出相为面心立方结构的 $(Zr,Nb)_2Fe$ 相，这与 #1 锆合金的析出相为同一种化合物。

此外，对图中字母 III 所标示的析出相按上述方法进行选区电子衍射花样分析，典型的 SAED 结果如图 6f 所示，分析表明该析出相为密排六方结构的

Zr(Nb,Fe)₂ 物相, 晶格常数 $a=0.535$ nm, $c=0.861$ nm,

表 1 图 5a 中 P1~P5 析出相颗粒的尺寸与化学成分

Table 1 Size and chemical composition of the precipitates in #1 Zr alloy as shown in Fig.5a

Particle	Size/nm	Fe/at%	Zr/at%	Nb/at%	Nb/Fe
----------	---------	--------	--------	--------	-------

P1	112±3.0	18.43	60.14	21.43	1.16
P2	82±2.5	20.09	55.28	24.64	1.23
P3	76±2.1	10.83	74.66	14.52	1.34
P4	72±1.8	17.69	57.59	24.72	1.40
P5	92±2.5	17.11	63.81	19.08	1.12

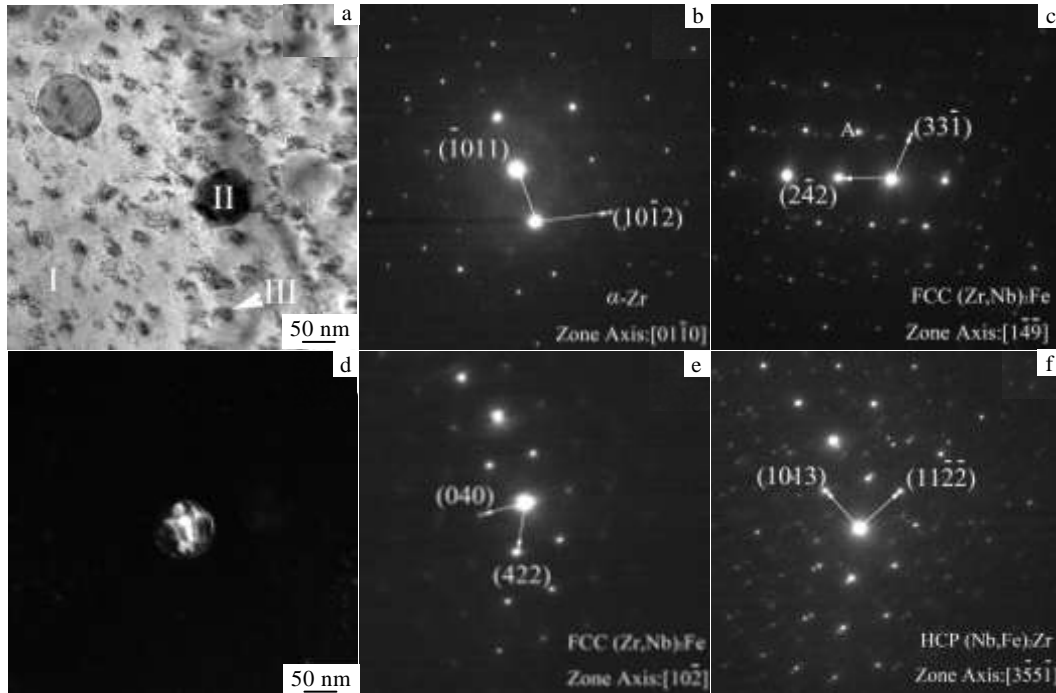


图 6 #2 锆合金的 TEM 组织及 SAED 花样

Fig.6 TEM images and SAED patterns of #2 Zr alloy: (a) bright field image; SAED patterns of corresponding area I (b), II (c, e) and III (f) in Fig.6a; (d) dark field image of point A in Fig.6c

且 Nb/Fe 比值较高, 接近 2.0。结合#1 锆合金中析出相的 Nb/Fe 比值与其尺寸与种类的关系, 可得知析出相的 Nb/Fe 比值较高时为密排六方结构 Zr(Nb,Fe)₂ 相, 且尺寸较小, 较低时为面心立方结构 (Zr,Nb)₂Fe 相, 尺寸较大。本实验中面心立方析出相的 Nb/Fe 比值平均约为 1.2, 高于 Kim 等的研究结果^[18], Kim 报道的不同成分合金中面心立方析出相的 Nb/Fe 平均比值最高为 0.85。

3 结 论

1) 增加冷轧次数与退火过程导致 Zr-Sn-Nb-Fe 合金晶粒变粗大、不均匀化, 平均晶粒尺寸从 3.9 μm 长大到 6.0 μm。

2) 2 种锆晶粒内均匀弥散分布着大量细小的析出相, 增加冷轧次数与退火过程会使合金中的析出相尺寸变大、弥散程度降低, 平均尺寸从 74.6 nm 长大至

89.6 nm。

3) 增加冷轧次数与退火过程会使基体中的 Nb 进一步析出, 析出相中 Nb/Fe 比值增加, 平均值从 1.17 增加至 1.39。

4) 2 种锆合金中的析出相主要为面心立方结构的 (Zr,Nb)₂Fe 化合物。而在增加了冷轧与退火次数的锆合金中还观察到少量密排六方结构的 Zr(Nb,Fe)₂ 析出相。

参考文献 References

- [1] Guo Xichuan(过锡川), Luan Baifeng(栾佰峰), Chen Jianwei(陈建伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 813
- [2] Shen H H, Zhang J M, Peng S M *et al. Vacuum*[J], 2014, 110: 24
- [3] Ran Guang, Xu Jiangkun, Shen Qiang *et al. Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B*[J], 2013, 307: 516
- [4] Duriez C, Dupont T, Schmet B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 380(1-3): 30
- [5] Steinbrück M, Bötcher M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 414(2): 276
- [6] Shishov V N, Peregud M M, Nikulina A V *et al. Journal of ASTM International*[J], 2008, 5(3): 1
- [7] Kobylansky G P, Novoselov A E, Ostrovsky Z E *et al. Journal of ASTM International*[J], 2008, 5(4): 564
- [8] Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意), Li Qiang(李强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1317
- [9] Lu Yanping(鲁艳萍), Yao Meiyi(姚美意), Zhou Bangxin(周邦新). *Journal of Shanghai University, Natural Science*(上海大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 14(2): 194
- [10] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structure Materials* (核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 22
- [11] Lumley S C, Murphy S T, Burr P A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 437(1-3): 122
- [12] Liu Wenqing(刘文庆), Zhong Liuming(钟柳明), Peng Jianchao(彭剑超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1216
- [13] Chen Xin(陈鑫), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Jun(周军) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(2): 14
- [14] Chen Xin(陈鑫), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Jun(周军) *et al. Hot Working Technology* (热加工工艺)[J], 2015, 44(4): 5
- [15] Shen H H, Peng S M, Zhou X S *et al. Chinese Physics B*[J], 2014, 23(3): 036 102
- [16] Baek J H, Jeong Y H, Kim I S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 280(2): 235
- [17] Jeong Y H, Kim H G, Kim T H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 317(1): 1
- [18] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 345(1): 1
- [19] Toffolon-Masclat C, Brachet J C, Jago G. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2002, 305(2-3): 224
- [20] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 238(2-3): 205
- [21] Zhao Wenjin(赵文金), Miao Zhi(苗志), Jiang Hongman(蒋宏曼). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(2): 124
- [22] Shen Baolu(沈保罗), Liu Ming(刘明), Li Cong(李聪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1135
- [23] Qiu Risheng(邱日盛), Luan Baifeng(栾佰峰), Chai Linjiang(柴林江) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 1605
- [24] Liu Wenqing(刘文庆), Lei Ming(雷鸣), Geng Xun(耿迅) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006, 27(6): 47
- [25] Toffolon-Masclat C, Guilbert T, Brachet J C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 372(2-3): 367
- [26] Chai Linjiang(柴林江), Luan Baifeng(栾佰峰), Chen Jianwei(陈建伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1119
- [27] Xu Qidi(徐启迪), Huang Jiao(黄娇), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 122

Microstructure of Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe Zr Alloys

Liu Chenwei¹, Ran Guang¹, Lei Penghui¹, Liu Tengjiao¹, Zhang Ruiqian², Shang Jiacheng²

(1. Xiamen University, Xiamen 361102, China)

(2. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The microstructure of two types of Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe alloys prepared with different processes developed by Nuclear Power Institute of China was analyzed using optical microscope and transmission electron microscopy. The results show that with the increasing times of cold rolling and annealing, the crystal grain size of Zr alloy become much larger and less uniform. The average size of crystal grains grows from 3.9 μm to 6.0 μm . Further, the size of precipitates also becomes larger, the dispersion degree becomes less uniform, and the average size of precipitates increases from 74.6 nm to 89.6 nm. Repeated cold rolling and annealing could induce more Nb separating out from the matrix. The average Nb/Fe ratio of precipitates increases from 1.17 to 1.39. Most of precipitates in the two kinds of Zr matrix are $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ compounds with fcc structure, which have low Nb/Fe ratio and large size. Besides, a few $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$ precipitates with hcp

structure are also observed in the alloy with repeated cold rolling and annealing, but their size is much smaller and the Nb/Fe ratio is larger. Therefore, the cold rolling and annealing process significantly influences the microstructure of Zr alloys.

Key words: Zr alloys; microstructure; precipitates; fuel cladding

Corresponding author: Ran Guang, Ph. D., Associate Professor, College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, P. R. China, Tel: 0086-592-2185278, E-mail: gran@xmu.edu.cn