

添加 S 对 Zr-Sn-Nb-Fe 锆合金中第二相的影响

徐启迪¹, 黄 娇¹, 姚美意¹, 彭 胜², 张金龙¹, 彭剑超¹, 周邦新¹, 沈剑韵³

(1. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

(2. 国核宝钛铝业股份公司, 陕西 宝鸡 721013)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 在 Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.30Fe (质量分数, %) 合金成分基础上添加 26~570 $\mu\text{g/g}$ 的 S 制备成实验合金, 用 SEM、TEM 及其配置的 EDS 研究了 S 含量对合金中第二相成分及晶体结构的影响。结果表明: 不加 S 的重熔合金中的第二相均为密排六方结构的 $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$, 添加 S 以后合金中出现了正交结构的 Zr_3Fe 第二相, 并随着 S 含量的增加, Zr_3Fe 的数量也相应增多; 添加的 S 含量为 190 $\mu\text{g/g}$ 时, 合金中还出现了四方结构的 Zr_9S_2 第二相, 并随着 S 含量的进一步增加, Zr_9S_2 第二相的数量增多; 同一成分合金中随第二相粒子尺寸的增大, 第二相中的 Nb/Fe 比值逐渐降低。本研究制备的含 S 锆合金中, 固溶在 $\alpha\text{-Zr}$ 基体中的最大 S 含量在 26~190 $\mu\text{g/g}$ 之间, 超过固溶含量的 S 以 Zr_9S_2 第二相析出, 并没有进入其它第二相中。

关键词: 锆合金; 显微组织; 第二相; S

中图分类号: TL341; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0122-04

锆合金因其热中子吸收截面小、耐腐蚀性能良好、力学性能适中以及同 UO_2 相容性良好等特点, 被广泛用作水冷核动力堆的燃料包壳及堆芯结构材料^[1,2]。随着核电站向高燃耗的方向发展, 对燃料元件包壳用锆合金的耐腐蚀性能提出了更高的要求, 世界各国纷纷开展了高性能锆合金的研发工作^[3-5]。在现有的锆合金中添加其它种类合金元素是开发高性能锆合金的途径之一^[6]。

在 Fe 基和 Ni 基合金中, 由于 S 原子偏聚在晶界降低了晶界的结合强度而使合金变脆^[7-9], 因此, 一般认为 S 是有害的杂质元素。然而法国在俄罗斯 E110 (Zr-1Nb, 质量分数, %) 合金成分的基础上添加 10~35 $\mu\text{g/g}$ 的 S 后, 合金的抗蠕变性能得到大大改善。Chang 等^[10]研究发现, 添加 20 $\mu\text{g/g}$ 的 S 就可以显著提高 Zr-1Nb 合金在室温下的流变应力。Charquet 等^[11]分别在 Zr-1Nb、Zr-4 和 Zr-Sn-Fe-V 合金中添加 S, 发现加入 10 $\mu\text{g/g}$ 的 S 后合金的蠕变速率显著降低; Charquet^[12]还发现, 在 Zr 中添加微量 S 以后, 其在 400 $^\circ\text{C}$ 过热蒸气中的耐腐蚀性能得到很大改善, 甚至优于 Zr-4 合金。本课题组的初步研究结果也表明, 在 Zr-4 (Zr-1.2Sn-0.25Fe-0.1Cr) 中添加微量 S 以后, 合金的耐腐蚀性能有所改善^[13]。另外, S 元素的热中子吸收截面为 0.49 靶恩, 因此, S 也可能作为锆的合

金化元素。

在现已开发的锆合金中, 除 Sn 和 Nb 在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的固溶度较大外, 其余合金元素在 $\alpha\text{-Zr}$ 中的固溶度都很小, 大部分合金元素在锆合金中以第二相的形式存在。锆合金中第二相粒子的大小、分布以及种类对合金的耐腐蚀性能和力学性能有着重要的影响^[14]。因此, 研究添加某一合金元素后锆合金中第二相的成分、种类、尺寸等的变化, 有助于认识添加这一合金元素对锆合金耐腐蚀性能和力学性能的影响。本实验主要研究了添加 S 对 Zr-Sn-Nb-Fe 锆合金中第二相成分及晶体结构的影响。

1 实 验

以 G2 (Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.30Fe) 为母合金, 分别添加 0、50、300、800 $\mu\text{g/g}$ 的 S (S 以 FeS 的形式加入), 分别编号为 1、2、3 和 4 号合金, 其中合金 1 (S 含量为 0) 即为重熔的 G2 合金, 这是为了在相同的制备工艺下比较 S 含量对 G2 合金中第二相的影响。通过非自耗真空电弧炉熔炼成约 65 g 的合金锭, 为保证成分均匀, 每种合金分别翻转熔炼 6 次。熔炼后的铸锭经过热压 (700 $^\circ\text{C}$)、 β 相均匀化处理 (1030 $^\circ\text{C}/40$ min)、热轧 (700 $^\circ\text{C}$)、 β 相空冷 (1030 $^\circ\text{C}/40$ min)、冷轧 (50%压下量) 和最终退火 (580 $^\circ\text{C}/2$ h), 制备

收稿日期: 2014-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(51171102, 51071033); 大型先进压水堆重大专项 (2011ZX06004-023)

作者简介: 徐启迪, 男, 1987 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: qidi871114@126.com

成 0.7 mm 厚的片材。用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析合金中 Sn、Nb 和 Fe 的含量，用高频红外碳硫分析仪分析 S 的含量，实验合金的成分列在表 1 中。与设计成分相比，S 存在 30%~50%的挥发损耗，由于 S 以 FeS 加入，随着 S 含量的增加，合金中的 Fe 含量也相应增加。

用 JEM-200CX 透射电镜 (TEM)、JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的显微组织。用 JEM-2010F 型高分辨透射电镜 (HRTEM) 及其配置的能谱仪 (EDS) 观察分析合金中第二相的形貌和成分。通过选区电子衍射 (SAED) 确定第二相的晶体结构。TEM 薄样品采用双喷电解抛光方法制备，电解液为 10% (体积分数) 高氯酸乙醇溶液，抛光电压为 50 V，温度为-40℃。观察第二相的 SEM 样品用化学蚀刻法制备，蚀刻液为 60% 甘油+30%氢氟酸+10%硝酸 (体积分数)。

2 结果与讨论

图 1a 为合金 1 显微组织的 TEM 像。从图中可以看出，合金 1 中的第二相数量较少，多为球状或椭球状，尺寸均小于 100 nm，分布不均匀。这一方面是由于合金铸锭较小，在冷轧过程中变形量较小造成的；另一方面是由于合金的冷却速率较慢，在冷却过程中已有一部分第二相沿板条晶界析出的缘故。图 1b 是合金 1 在扫描透射模式 (STEM) 下的高角环形暗场 (HADDF) 像，图中白亮颗粒为第二相。EDS 分析表明，合金 1 中的第二相主要由 Zr、Nb 和 Fe 组成，同时含有少量的 Cr，但不同尺寸第二相的成分差别较大。为排除基体的干扰，用 Nb/Fe 比研究第二相的成分变化。图 1c、1d 分别为 P1 和 P2 第二相粒子的能谱信息，P1、P2 中的 Nb/Fe 原子比分别为 0.67 和 1.04。可以看出，随着第二相颗粒尺寸的增大，第二相中的 Nb/Fe 比值下降。对 P1 粒子进行 SAED 分析，结果与密排六方结构的 $ZrCr_2$ (PDF 卡片编号：06-0613) 相近，晶格常数 $a=0.528$ nm， $c=0.849$ nm，确定为含少量 Cr 的密排六方结构 $Zr(Nb,Fe)_2$ 第二相，与文献[15]的结果一致。合金中并没有特意添加 Cr，第二相中存在的少量 Cr 来自海绵锆中的杂质元素 Cr，因为 Cr 在

表 1 合金的化学成分

Table 1 Composition of zirconium alloys

No.	Sn, ω/%	Nb, ω/%	Fe, ω/%	S, μg/g	Zr
1	0.67	0.25	0.20	—	Bal.
2	0.62	0.25	0.20	26	Bal.
3	0.68	0.27	0.25	190	Bal.
4	0.67	0.26	0.34	570	Bal.

α -Zr 中的固溶度很小，最大固溶度为 200 μg/g (860 °C)^[16]，多余的 Cr 会进入第二相中。

图 2 是合金 2 显微组织的 TEM 像。合金中的第二相分布不均匀，数量比重熔合金略有增多，大部分第二相为球形。EDS 分析表明，该种第二相均含有 Zr、Nb、Fe 以及少量的 Cr，这应该也是密排六方结构的 $Zr(Nb,Fe)_2$ 第二相。合金 2 中不同尺寸球状第二相的 EDS 分析结果列于表 2 中。从表 2 可以看出，随着第二相尺寸的增大，第二相中的 Nb/Fe 比值逐渐下降。合金 2 中还出现了少量尺寸在 200~300 nm (长度方向) 的长条状第二相 (如图 2a 中的箭头 1 所示)，EDS 分析表明，该种第二相主要成分为 Zr 和 Fe (图 2b)。对图 2a 中的粒子 1 进行 SAED 分析，结果显示为正交结构的 Zr_3Fe 型第二相。

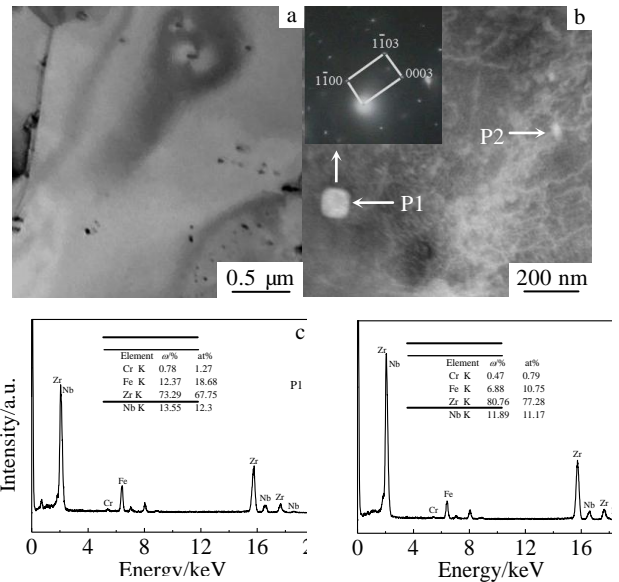


图 1 合金 1 的 TEM 像、HADDF 像和第二相粒子的 SAED 花样及其 EDS 谱图

Fig.1 TEM image of alloy 1 (a), HADDF image of alloy 1 and SAED pattern of P1 (b), EDS of P1 in Fig.1b (c), and EDS of P2 in Fig.1b (d)

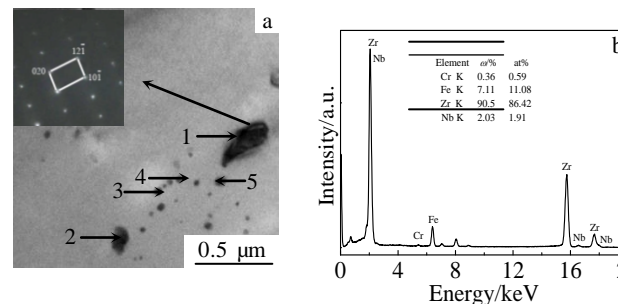


图 2 合金 2 的 TEM 像、粒子 1 的 SAED 花样和 EDS 谱图
Fig.2 TEM image of alloy 2 and SAED pattern of particle 1 (a), EDS spectrum of particle 1 in Fig.2a (b)

图 3a 是合金 3 显微组织的 TEM 像。合金中的第二相明显增多，呈条带状分布。大部分第二相呈球状，为密排六方结构的 $Zr(Nb,Fe)_2$ 第二相，且随着尺寸的增大，第二相中的 Nb/Fe 比降低。合金中的棒状第二相数量也增多，EDS 和 SAED 分析表明，该种粒子为正交结构的 Zr_3Fe 型第二相。由于 TEM 观察视场限制，合金 3 在 TEM 观察中(图 3a)并未发现含 S 第二相，但是 SEM 观察时，合金 3 中出现了少量尺寸在 200~400 nm 的块状含 S 第二相(图 3c)，该种第二相为层片状，结合文献[12,13]分析的结果可知，这是四方结构的 Zr_9S_2 第二相。合金 4 中第二相的种类与合金 3 相同，随着 S 含量的增加，第二相的数量增多，棒状第二相及含 S 第二相也逐渐增多(图 3)。

表 3 总结了实验合金中第二相的信息。随着 S 含量的增加，合金中依次出现了 $Zr(Nb,Fe)_2$ 、 Zr_3Fe 和 Zr_9S_2 第二相。刘彦章等^[17]研究了热加工对 Zr-Sn-Nb 合金显微组织的影响，发现合金中的第二相粒子大部分为 C14 型六方结构的 $Zr(Fe,Cr)_2$ Laves 相，与 Zr-4

表 3 合金 1~4 中的第二相信息

Table 3 Details of second phase particles in alloys 1~4

Type	Frequency				Particle size/nm
	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4	
$Zr(Nb,Fe)_2$ (hexagonal)	Major	Major	Major	Major	20~150
Zr_3Fe (orthogonal)	—	Minor	Minor	Part	>200 in length
Zr_9S_2 (Tetragonal)	—	—	Minor	Minor	200~400

合金中的第二相结构相同，并未发现正交结构的 Zr_3Fe 型第二相。本研究中不加 S 的 Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.30Fe 合金中也未检测到 Zr_3Fe 型第二相，但是加入少量 S 以后，合金中出现了正交结构的 Zr_3Fe 型第二相，并且随着 S 含量的增加， Zr_3Fe 第二相的数量也逐渐增多。

S 在 α -Zr 中的固溶度极低。Charquet^[12]研究发现，当纯 Zr 中添加的 S 超过 100 $\mu\text{g/g}$ 时，会出现四方结构的 Zr_9S_2 第二相，晶格常数 $a=0.98\text{ nm}$ ， $c=1.92\text{ nm}$ 。本研究发现 Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.30Fe 合金中添加 190 $\mu\text{g/g}$ 的 S 以后，也出现了 Zr_9S_2 第二相，但并没有检测到其它种类的含 S 第二相。这是由于 S 与 Zr 的电负性差远大于 S 与 Zr-Sn-Nb-Fe 合金中其它合金元素的电负性差，所以 S 最倾向于与 Zr 形成中间相化合物。可以认为，本研究制备的含 S 锆合金中，固溶在 α -Zr 中的最大 S 含量在 26~190 $\mu\text{g/g}$ 之间，具体数值不能确定，超过固溶含量的 S 以 Zr_9S_2 第二相的形式析出，而不进入其它第二相中。

合金元素的熔点以及原子半径的大小影响合金元素在锆合金中的扩散速率，熔点低、原子半径小的元素在合金中的扩散较快^[18]。由元素周期表查得 $R_{Fe}=0.172\text{ nm}$ ， $R_{Nb}=0.208\text{ nm}$ ， $T_m(Fe)=1809\text{ K}$ ， $T_m(Nb)=2740\text{ K}$ 。由于原子半径和熔点高低的原因，Fe 的扩散速率比 Nb 快，并且 Fe 在 α -Zr 中的固溶度极低。因而合金从 1030 $^\circ\text{C}$ 快速冷却过程中析出的第二相，在 580 $^\circ\text{C}$ 保温长大过程中，Nb/Fe 比值会降低；而在 580 $^\circ\text{C}$ 保温时，从过饱和固溶的 α -Zr 基体中析出细小的第二相，它们的 Nb/Fe 比值较高^[19]。

3 结 论

1) 在 Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.3Fe 合金中添加 26~570 $\mu\text{g/g}$ S 的合金中，第二相数量随着 S 含量的增加而增多，除球状或椭球状的密排六方结构 $Zr(Nb,Fe)_2$ 第二相外，还出现了棒状正交结构的 Zr_3Fe 及块状四方结构的 Zr_9S_2 第二相。

2) Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.3Fe 合金中添加 S 以后出现了正交结构的 Zr_3Fe 型第二相，并且随 S 含量的增加，

表 2 合金 2 中第二相(图 2a 中 2~5 箭头所指)的成分

Table 2 Composition of second phase particles (SPPs) in Fig.2a

SPPs pointed by arrows	Chemical composition/at%				Nb/Fe (Atomic ratio)	Size /nm
	Zr	Nb	Fe	Cr		
2	73.04	6.56	18.17	2.23	0.36	150
3	61.56	10.00	24.99	3.45	0.40	80
4	74.35	8.72	15.50	1.42	0.56	65
5	83.54	6.52	8.50	1.44	0.77	50

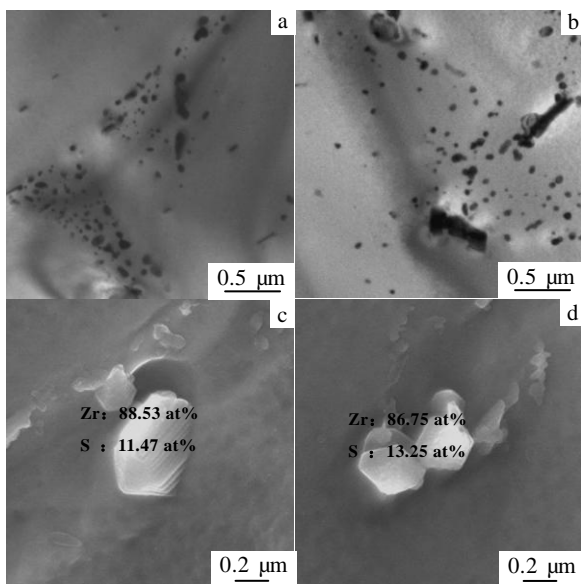


图 3 合金 3 和 4 的 TEM 像及含 S 第二相的 SEM 像

Fig.3 TEM images of alloy 3 (a) and alloy 4 (b), SEM images of SPPs containing sulfur in alloy 3 (c) and alloy 4 (d)

Zr₃Fe 的数量增多。

3) 本研究制备的含 S 钼合金中, 固溶在 α -Zr 中的最大 S 含量在 26~190 $\mu\text{g/g}$ 之间, 超过固溶含量的 S 以四方结构的 Zr₉S₂ 第二相析出, 而不进入其它第二相中。

4) 同一成分钼合金中 Zr(Nb,Fe)₂ 第二相的 Nb/Fe 比值随着第二相尺寸的增大而降低。

参考文献 References

- [1] Liu Erwei(刘二伟), Zhang Xiyan(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(11): 2010
- [2] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials of Science*(反应堆材料学)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006: 259
- [3] Zhang Xin(张欣), Yao Meiyi(姚美意), Li Zhongkui(李中奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1210
- [4] Lei Ming(雷鸣), Liu Wenqing(刘文庆), Yan Qingsong(严青松) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 467
- [5] Zhang Weipeng(张伟鹏), Yao Meiyi(姚美意), Zhu Li(朱莉) *et al. Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2013, 34(6): 463
- [6] Yao Meiyi(姚美意), Zhang Yu(张宇), Li Shilu(李士炉) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 872
- [7] Rez P, Alvarez J R. *Acta Mater*[J], 1999, 47: 4069
- [8] Bika D, McMahon J. *Acta Metall*[M], 1995, 43: 1909
- [9] Heuer J K, Okamoto P R, Lam N Q *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 301: 129
- [10] Chang K I, Hong S I. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373: 16
- [11] Charquet D, Senevat J, Marcon J P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 255: 78
- [12] Charquet D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 304: 246
- [13] Chen Yanpeng(陈燕鹏) Yao Meiyi(姚美意), Huang Jiao(黄娇) *et al. Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2014, 35(2): 107
- [14] Yang Zhongbo(杨忠波), Zhao Wenjin(赵文金). *Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 24(17): 120
- [15] Xie Xingfei(谢兴飞), Zhang Jinlong(张金龙), Zhu Li(朱莉) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2012, 48(12): 1487
- [16] Charquet D, Hahn R, Ortlieb E *et al.* In: Leo F P Van Swam and Craig M Eucken eds. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*[C]. San Diego, Philadelphia: ASTM International, 1989: 405
- [17] Liu Yanzhang(刘彦章), Zhao Wenjin(赵文金), Peng Qian(彭倩) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(2): 158
- [18] Hu Gengxiang(胡庚祥), *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 152
- [19] 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

Effect of S Addition on the Second Phase Particles of Zr-Sn-Nb-Fe Zirconium Alloy

Xu Qidi¹, Huang Jiao¹, Yao Meiyi¹, Peng Sheng², Zhang Jinlong¹, Peng Jianchao¹, Zhou Bangxin¹, Shen Jianyun³

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

(2. State Nuclear Bao Ti Zirconium Industry Company, Baoji 721013, China)

(3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: To study the effect of S on the second phase particles (SPPs) of zirconium alloys, alloy samples were prepared by adding different contents of S (26~570 $\mu\text{g/g}$) into Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.30Fe alloys. SEM and TEM with EDS were used to investigate the composition and crystalline structure of SPPs. The results show that in Zr-0.70Sn-0.35Nb-0.30Fe alloy, there exists Zr(Nb,Fe)₂ SPPs with hexagonal close packed structure, while in the alloys containing S, orthogonal Zr₃Fe SPPs appear besides Zr(Nb,Fe)₂ SPPs and the Zr₃Fe SPPs increase in amount with increasing S content. Zr₉S₂ SPPs occur when the S content reaches 190 $\mu\text{g/g}$, and also increase in amount with further increasing S content. The ratio of Nb/Fe decreases with the increase of SPPs' size in the same zirconium alloy. It is indicated that the S content dissolving in α -Zr matrix is between 26 $\mu\text{g/g}$ and 190 $\mu\text{g/g}$ for the alloys in this study and the excess S dissolving in α -Zr matrix is precipitated as Zr₉S₂ SPPs rather than entering into other SPPs.

Key words: zirconium alloy; microstructure; second phase particles; sulfur

Corresponding author: Yao Meiyi, Associate Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337032, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn