

Zr-Fe-Si 体系 580 °C 富 Zr 端相关系研究

魏 杰^{1,2,3}, 沈剑韵³, 吴 刚^{1,2,3}, 贺子龙^{1,2,3}, 程竹青⁴, 黄永章^{1,2,3}

(1. 有研科技集团有限公司 生物冶金国家工程实验室, 北京 101407)

(2. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 101407)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(4. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041)

摘 要: 采用平衡合金法, 通过 X 射线粉末衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱分析 (EDS) 等手段研究了 Zr-Fe-Si 体系富 Zr 端 580 °C 下的相平衡关系, 包括 5 个两相区和 2 个三相区, 两相区为 Zr_2Si+Zr_2Fe 、 $Zr_2Fe+ZrFe_2$ 、 Zr_2Fe+Zr_3Fe 、 $Zr_2Si+Zr_5Si_3$ 和 $\alpha-Zr+Zr_2Si$, 三相区为 $\alpha-Zr+Zr_2Fe+Zr_3Fe$ 和 $\alpha-Zr+Zr_2Si+Zr_5Si_3$ 。本工作观察到已有 Zr-Fe 和 Zr-Si 相图中在 580 °C 下为不稳定相的 Zr_2Fe 和 Zr_5Si_3 , 第 3 组元 Si 的溶入使 Zr_2Fe 稳定温度范围扩大; 第 3 组元 Fe 溶入 Zr_5Si_3 的含量仅 1% 左右, 不太可能使此相稳定温度扩大到如此幅度, Zr_5Si_3 的稳定温度应重新测量和评估。相同晶体结构的 Zr_2Si 和 Zr_2Fe 部分固溶, Fe 在 Zr_2Si 中的固溶度达到 5.95at%, Si 在 Zr_2Fe 中的固溶度达到 6.38at%, 立方结构 $ZrFe_2$ 能固溶 3.11at%Si。

关键词: Zr-Fe-Si; 相关系; 等温截面

中图分类号: TG146.4⁺14; TG113.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0906-07

锆合金的热中子吸收截面小, 具有较好的耐腐蚀和适中的力学性能, 被用作反应堆的燃料包壳管和结构材料^[1]。在服役条件下, 锆合金存在腐蚀、氢脆、疲劳、蠕变等问题, 涉及核电站经济效益和安全性。许多合金元素能明显改善锆合金的耐腐蚀性能和力学性能^[2-4]。大部分核电用锆合金都用 Fe 作合金元素, 即便名义成分不含 Fe 的 M5、E110 等合金, 也需要研究 Fe 在其中的作用。目前大部分核电用锆合金中 Si 作为杂质元素存在。近年来, 往锆合金里面添加微量 Si 引起关注, 已发现在 Zr-4 合金中添加 0%~0.01%Si(质量分数), 其耐腐蚀性能随 Si 含量的增加而提高^[5,6]。在 Zr-Sn-Nb-Fe-O 合金中添加微量 Si 后, 耐腐蚀性能和强度均有所提高^[7]。众所周知, 合金元素对材料性能影响和其赋存状态有关, 也就是说, 存在于不同相中的元素所起作用大不一样。因此, 关于 Zr-Fe-Si 体系的相图研究, 能为优化合金成分和加工工艺、开发新型锆合金提供科学依据。

Zr-Fe 体系已有大量的相图和热力学性质实验数据^[8], 其中 Zr_6Fe_{23} 是否稳定争议较多。在综合考虑各种实验信息与第一性原理计算结果后, 文献[9]在 2017 年重新建立 Zr-Fe 热力学模型时将 Zr_6Fe_{23} 处理为稳定相, 在此热力学模型中, Zr-Fe 体系有 4 个金属间化合物: Zr_6Fe_{23} 、 $ZrFe_2$ 、 Zr_2Fe 和 Zr_3Fe , 其中 Zr_2Fe 稳定区间为 780~951 °C。

2017 年 Cui^[10]在相图和热力学性质实验信息基础上对 Fe-Si 体系进行热力学优化, 此体系有 5 个中间化合物: Fe_2Si 、 Fe_5Si_3 、 $FeSi$ 、 $FeSi_2$ 和 Fe_3Si_7 。1990 年 Okamoto^[11]对 Zr-Si 体系的相图测量结果进行了评述, 2009 年 Chen 等人^[12]对此体系进行了热力学优化, 其中包括 9 个金属间化合物: Zr_2Si 、 $ZrSi_2$ 、 $\alpha-ZrSi$ 、 $\beta-ZrSi$ 、 $\alpha-Zr_5Si_4$ 、 $\beta-Zr_5Si_4$ 、 Zr_3Si_2 、 Zr_3Si 和 Zr_5Si_3 , Zr_5Si_3 被认为是在 1745~2180 °C 下稳定的高温相。Brewer^[13]提出氧、碳、氮等杂质会溶入 Zr_5Si_3 并促进其稳定, 因此温度低于 1745 °C 也会观察到 Zr_5Si_3 。文献[14]在测量 Mn-Zr-Si 体系 600 °C 等温截面工作中, 发现 Zr_5Si_3 在 600 °C 下还是稳定的, 此温度和 1745 °C 相差很远, 难以用溶入的微量杂质稳定相 Zr_5Si_3 来解释。另外文献[14]在 600 °C 下反复实验都没有观察到 Zr_3Si , 对此相的稳定性提出质疑。

1971 年 Lisenko 等人^[15]用合金法研究了 Zr-Fe-Si 体系 800 °C 下的相平衡关系, 2009 年 Du 等^[16]在综述 Zr-Fe-Si 体系时, 绘制了此体系 800 °C 的等温截面图。2013 年 Wang 等^[17]用合金法测量了 Zr-Fe-Si 体系 1000 和 1100 °C 的等温截面, 2019 年 Cui 等^[18]优化了 Zr-Fe-Si 热力学模型并计算了 800 °C 的等温截面。除上述二元系化合物外, Zr-Fe-Si 体系还存在 9 个三元化合物, 分别是 $ZrFeSi$ 、 Zr_2Fe_3Si 、 $Zr_4Fe_4Si_7$ 、 $ZrFe_2Si_2$ 、 $Zr_6Fe_{16}Si_7$ 、

收稿日期: 2021-03-11

基金项目: 中国核工业集团公司科技创新团队项目

作者简介: 魏 杰, 男, 1997 年生, 硕士, 北京有色金属研究总院, 北京 100088, E-mail: 2276836001@qq.com

表 2 Zr-Fe-Si 体系中样品成分
Table 2 Alloy composition of Zr-Fe-Si system

Alloy No.	Nominal component, ω/%	Content/at%		
		Zr	Fe	Si
1	Zr-10.07Fe-7.59Si	66.7	13.32	19.98
2	Zr-14.73Fe-4.94Si	66.7	19.98	13.32
3	Zr-19.17Fe-2.41Si	66.7	26.64	6.66
4	Zr-26.56Fe-1.10Si	60.63	36.37	3.00
5	Zr-18.13Fe-1.03Si	71.05	26.02	2.93
6	Zr-20.91Fe-0.37Si	69.00	29.94	1.06
7	Zr-15.98Fe-0.26Si	75.66	23.58	0.76
8	Zr-27.79Fe-0.13Si	61.14	38.51	0.35
9	Zr-0.76Fe-13.73Si	65.10	0.94	33.96
10	Zr-0.92Fe-11.73Si	68.80	1.19	30.01
11	Zr-0.87Fe-8.46Si	75.84	1.19	22.97

退火后的锆合金样品分成两部分，一部分用于 X 射线衍射分析，另一部分用于扫描电镜和能谱分析。物相分析在 Smartlab (KD2590N) 平台上进行，辐射源为 Cu 靶 K α 射线，工作电压为 40 kV，工作电流为 150 mA，扫描速度 4 %min，扫描角度 $2\theta=20^\circ\sim 90^\circ$ 。微观组织和物相成分分析在配备能谱仪的 JSM-7900F 平台上进行。

2 结果与讨论

图 2 为 1~3 号合金样品扫描电镜背散射电子照片。背散射模式下，每个物相的衬底与该相的平均相对原子量有关，平均相对原子量越大，在背散射电子模式下的衬底越亮。表 3 为 580 $^\circ\text{C}$ 退火后合金样品的各相能谱成分，根据扫描电镜及能谱成分初步判断 1、2、3 号样品由灰色的 Zr_2Fe 基体相和淡黑色的 Zr_2Si 相组成，随着 Si 含量的减少， Zr_2Si 相晶粒更为细小且含量变少。对 3 号样品进行 XRD 表征，结果如图 3 所示，证实了扫描电镜的判断。 Zr_2Si 与 Zr_2Fe 相实验峰与标准峰对比稍有偏移，应该是 Fe 和 Si 分别固溶在 Zr_2Si 和 Zr_2Fe 相所

致。从表 3 可以看出，Fe 在 Zr_2Si 中的固溶度达到 5.95%，Si 在 Zr_2Fe 中的固溶度达到 6.38% (原子分数)。Zr-Fe 二元相图^[9]中 Zr_2Fe 在 580 $^\circ\text{C}$ 下不稳定，第 3 组元 Si 的溶入使 Zr_2Fe 的稳定温度范围扩大。

图 4a 是 4 号合金样品扫描电镜背散射电子照片，根据扫描电镜和能谱成分初步判断 4 号样品含有两相，为灰色的 Zr_2Fe 基体相和黑色的 ZrFe_2 相，Si 在 Zr_2Fe 和 ZrFe_2 中的固溶度分别为 3.58% 与 3.11% (原子分数)。5a 是 4 号样品的 XRD 图谱，结果显示有 Zr_2Fe 与 ZrFe_2 两相存在，其中 Zr_2Fe 衍射峰最高，为基体相，这与图 4a 扫描电镜的判断一致。图 4b 是 5 号样品扫描电镜背散射电子照片，可以看出有两相存在，能谱显示相成分为 $\text{Zr}_{68.54}\text{Fe}_{24.56}\text{Si}_{5.7}$ 和 $\text{Zr}_{76.11}\text{Fe}_{23.89}$ ，初步判断 5 号样品由灰白色的 Zr_3Fe 和灰色的 Zr_2Fe 两相组成。再对 5 号样品进行 XRD 测试，结果如图 5b 所示，与扫描电镜判断相符合。图 4c 是 6 号样品扫描电镜背散射电子照片，同样可以判断 6 号样品由灰白色的 Zr_3Fe 和灰色的 Zr_2Fe 两相组成。图 4d 是 7 号合金样品扫描电镜背散射电子照片。

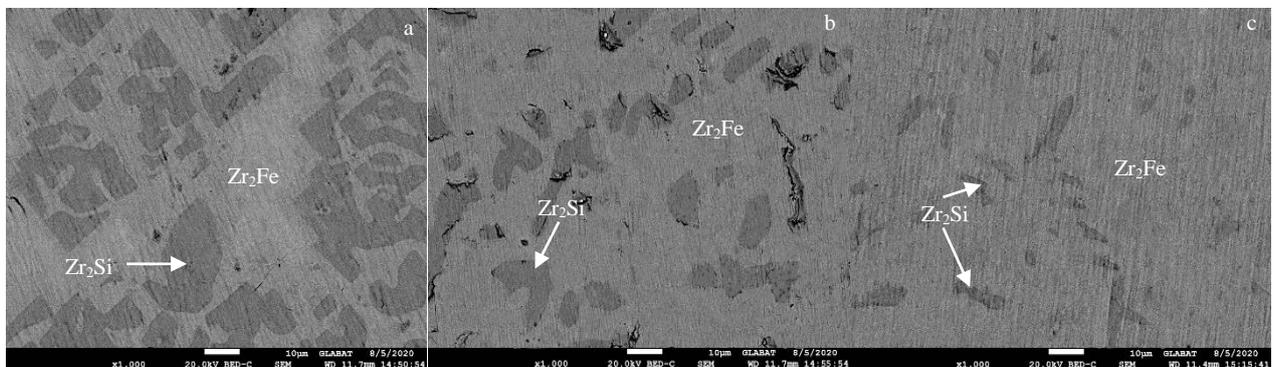


图 2 1~3 号合金样品扫描电镜背散射电子照片

Fig.2 SEM backscattered electron images of No.1 alloy (a), No.2 alloy (b), and No.3 alloy (c)

表 3 580 °C 退火后合金样品的各相能谱分析结果

Table 3 EDS analysis results of the alloys annealed at 580 °C (at%)

Alloy No.	Phase 1+Phase 2+Phase 3		Phase 1			Phase 2			Phase 3			
	Fe	Si	Zr	Fe	Si	Zr	Fe	Si	Zr			
1	Zr ₂ Si	Zr ₂ Fe	3.40	27.94	68.66	25.40	6.38	68.22	-	-	-	
2	Zr ₂ Si	Zr ₂ Fe	5.95	25.35	68.70	27.54	3.78	68.68	-	-	-	
3	Zr ₂ Si	Zr ₂ Fe	1.68	29.38	68.94	25.54	6.33	68.13	-	-	-	
4	Zr ₂ Fe	ZrFe ₂	28.19	3.58	68.23	61.15	3.11	35.74	-	-	-	
5	Zr ₂ Fe	Zr ₃ Fe	24.56	5.70	68.54	23.89	0	76.11	-	-	-	
6	Zr ₂ Fe	Zr ₃ Fe	30.68	1.06	68.26	24.44	0	75.56	-	-	-	
7	α -Zr	Zr ₂ Fe	Zr ₃ Fe	1.50	0	98.50	30.12	2.00	67.88	24.20	0	75.80
8	Zr ₂ Fe	ZrFe ₂	31.25	0.2	68.55	63.32	0	36.68	-	-	-	
9	Zr ₂ Si	Zr ₅ Si ₃	2.42	30.15	67.43	0.75	35.53	63.72	-	-	-	
10	α -Zr	Zr ₂ Si	Zr ₅ Si ₃	0	1.35	98.65	1.38	30.76	67.86	0.6	35.40	64.00
11	α -Zr	Zr ₂ Si	0.28	0	99.72	3.10	27.94	68.96	-	-	-	

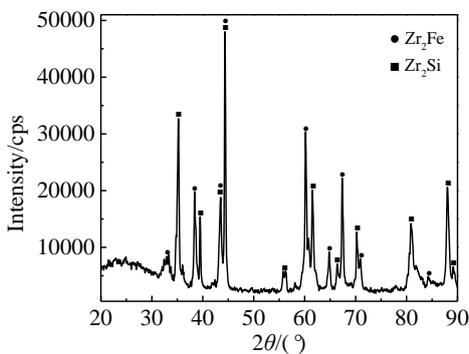


图 3 3 号合金的 X 射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of the No.3 alloy

可以判断 7 号样品由白色的 α -Zr、灰白色的 Zr₃Fe 和灰色的 Zr₂Fe 3 相组成, Zr₃Fe 为基体相, 与图 5c XRD 谱图所显示相结构一致。

图 6a 是 8 号合金样品扫描电镜背散射电子照片, 结合能谱成分分析可以判断 8 号样品由灰色的 Zr₂Fe 和黑色的 ZrFe₂ 两相组成。图 6b 是 9 号合金样品扫描电镜背散射电子照片, 9 号样品由两相组成, 能谱显示成分为 Zr_{63.72}Fe_{0.75}Si_{35.53} 和 Zr_{67.43}Fe_{2.42}Si_{30.12}, Zr 与 Si 原子分别为 1.79:1 与 2.24:1。对 9 号样品再进行 XRD 测试, 结果如图 7a 所示, 表明 9 号样品含有 Zr₅Si₃ 和 Zr₂Si 两相。Okamoto^[11]认为, Zr₅Si₃ 属于高温相, 只有温度达到

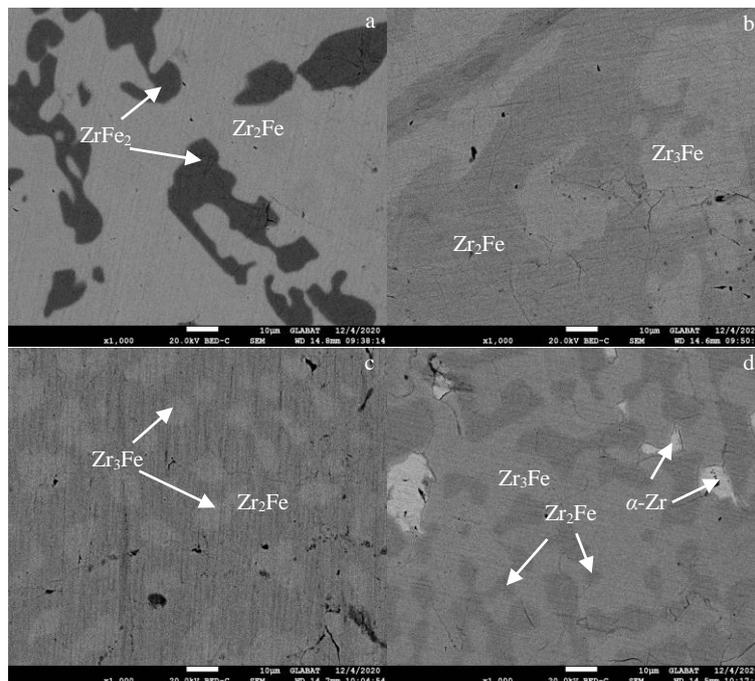


图 4 4~7 号合金样品扫描电镜背散射电子照片

Fig.4 SEM backscattered electron images of No.4 alloy (a), No.5 alloy (b), No.6 alloy (c), and No.7 alloy (d)

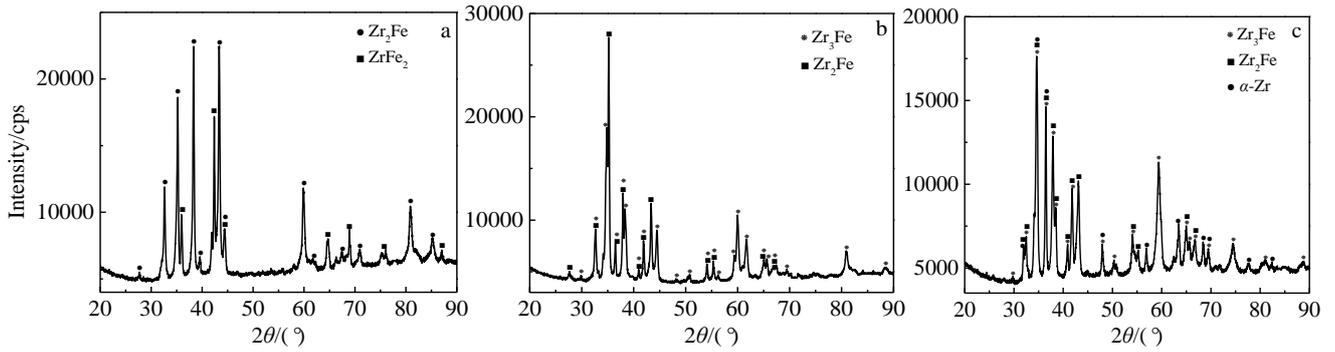


图 5 4、5 和 7 号合金 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of No.4 (a), No.5 (b) and No.7 (c) alloys

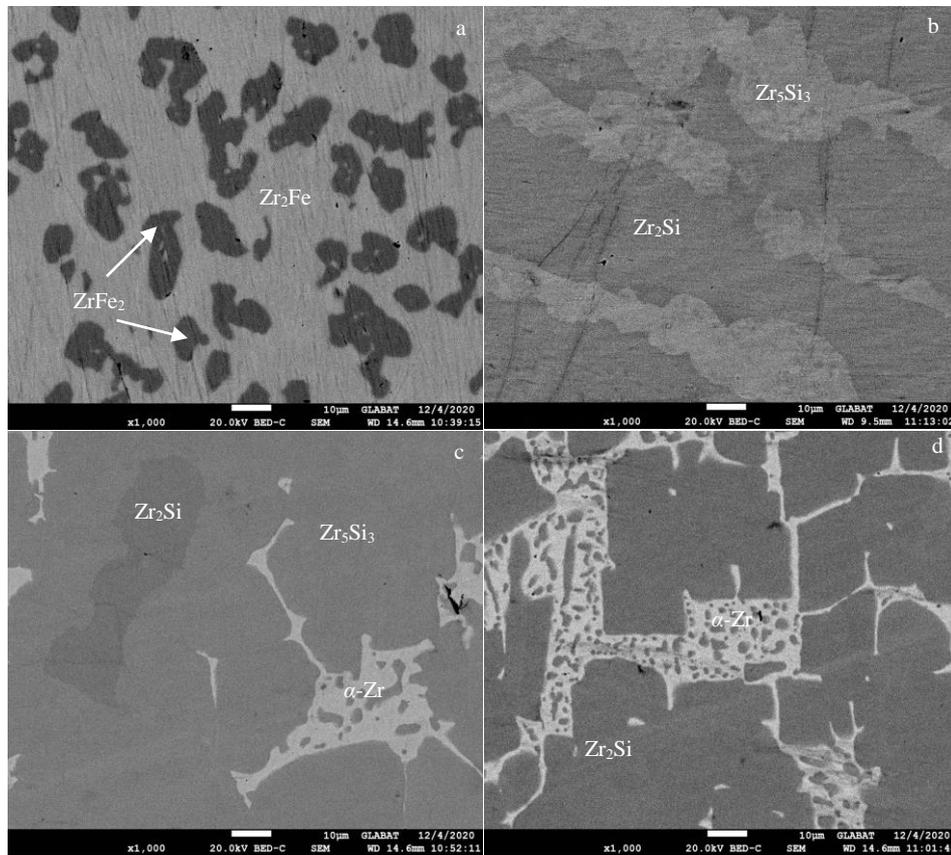


图 6 8~11 号合金样品扫描电镜背散射电子照片

Fig.6 SEM backscattered electron images of No.8 alloy (a), No.9 alloy (b), No.10 alloy (c), and No.11 alloy (d)

1745 °C 才会稳定存在, 虽然 0.75%(原子分数)的 Fe 固溶会扩大 Zr_5Si_3 相的稳定温度, 但本试验温度与 1745 °C 相差甚远, 判断纯 Zr_5Si_3 相的稳定温度应该是比较低的, 这与文献[14]的讨论一致。图 6c 是 10 号合金样品扫描电镜背散射电子照片, 可以判断 10 号样品由白色的 $\alpha-Zr$ 、灰色的 Zr_5Si_3 和淡黑色的 Zr_2Si 3 相组成。图 6d 是 11 号合金样品扫描电镜背散射电子照片, 判断 11 号

样品由白色的 $\alpha-Zr$ 和淡黑色的 Zr_2Si 两相组成, 和图 7b XRD 谱图所得相结构一致。11 号样品原始成分在 Zr_3Si 附近, 但测试结果中没有发现 Zr_3Si 。

依据表 3 的各相能谱成分, 绘制出 Zr-Fe-Si 体系富锆端 580 °C 等温截面, 如图 8 所示, 图中合金样品的合金成分、相成分和联结线分别用正方形点, 圆点和虚线表示。

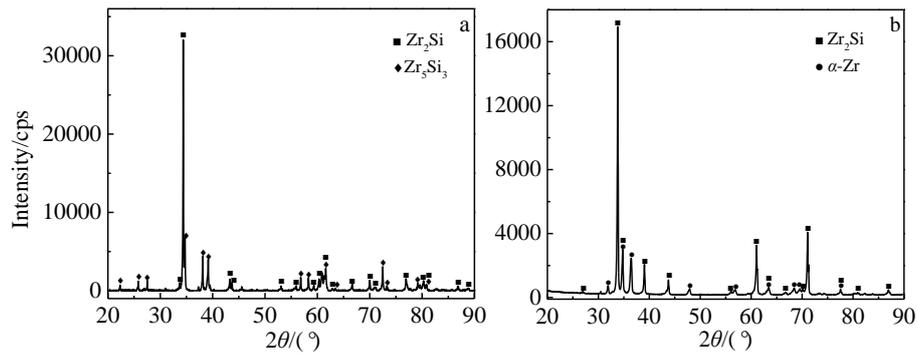


图 7 9、11 号合金 X 射线衍射图谱

Fig.7 X-ray diffraction patterns of No.9 (a) and No.11 (b) alloys

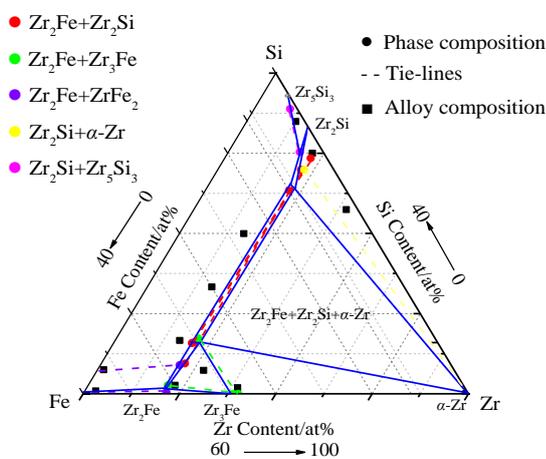


图 8 Zr-Fe-Si 体系富 Zr 端 580 °C 等温截面

Fig.8 Isothermal section in Zr-rich region of Zr-Fe-Si system at 580 °C

3 结 论

1) 本工作观察到已有 Zr-Fe 和 Zr-Si 相图中在 580 °C 下为不稳定相的 Zr_2Fe 和 Zr_5Si_3 , 第 3 组元 Si 的溶入使 Zr_2Fe 稳定温度范围扩大; 第 3 组元 Fe 溶入 Zr_5Si_3 的含量仅 1% 左右, 不太可能使此相稳定温度扩大到如此幅度, Zr_5Si_3 的稳定温度应重新测量和评估。

2) 相同晶体结构的 Zr_2Si 和 Zr_2Fe 部分固溶, 580 °C 下 Fe 在 Zr_2Si 中的固溶度达到 5.95at%, Si 在 Zr_2Fe 中的固溶度达到 6.38at%, 立方结构 $ZrFe_2$ 能固溶 3.11at%Si。

参考文献 References

[1] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 5
 [2] Hong H S, Moon J S, Kim S J *et al. Journal of Nuclear*

Materials[J], 2001, 297(2): 113
 [3] Lee J H, Hwang S K, Yasuda K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 289(3): 334
 [4] Murty K L, Charit I. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2006, 48(4): 325
 [5] Hong H S, Kim S J, Lee K S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 304(1): 13
 [6] Chu Linhua(储林华), Yuan Gaihan(袁改焕), Zhou Bangxin(周邦新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3340
 [7] Chen L Y, Li J X, Zhang D *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 100: 653
 [8] Zou N, Shen J Y, Lu X G *et al. Calphad*[J], 2019, 64: 176
 [9] Lu H J, Zhao X S, He Y L *et al. Intermetallics*[J], 2017, 88: 96
 [10] Cui S L, Jung I H. *Calphad*[J], 2017, 56: 120
 [11] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1990, 11(5): 514
 [12] Chen H M, Zheng F, Jin Z P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 11(1): 214
 [13] Brewer L, Krikorian O. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1956, 103(1): 41
 [14] Ling Miaoran(零妙然), Ouyang Yifang(欧阳义芳), Li Shenling(李沈玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 112
 [15] Lisenko L A, Ban Z, Gladiševskii E I. *Croatica Chemica Acta*[J], 1971, 43(2): 116
 [16] Du Y, Xiong W, Chen H L *et al. Springer Materials*[J], 2009, 11: 10
 [17] Wang C P, Jiang Q W, Liu X J *et al. Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2013, 34: 26
 [18] Cui J X, Shen Y S, Liu X J. *Calphad*[J], 2019, 65: 398

Study on the Phase Relations in Zr-Rich Region of Zr-Fe-Si System at 580 °C

Wei Jie^{1,2,3}, Shen Jianyun³, Wu Gang^{1,2,3}, He Zilong^{1,2,3}, Cheng Zhuqing⁴, Huang Yongzhang^{1,2,3}

(1. National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, GRINM Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(2. China GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd, Beijing 101407, China)

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

(4. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: Phase equilibria in the Zr-rich region of Zr-Fe-Si system at 580 °C was determined by equilibrated alloy method using X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive x-ray analysis (EDS). Five two-phase equilibria Zr_2Si+Zr_2Fe , $Zr_2Fe+ZrFe_2$, Zr_2Fe+Zr_3Fe , $Zr_2Si+Zr_5Si_3$, $\alpha-Zr+Zr_2Si$ and two three-phase equilibria $\alpha-Zr+Zr_2Fe+Zr_3Fe$, $\alpha-Zr+Zr_2Si+Zr_5Si_3$ were included. The compounds Zr_2Fe and Zr_5Si_3 which were marked as unstable phases at 580 °C in the available Zr-Fe and Zr-Si phase diagrams are observed. The dissolution of Si enlarges the stable temperature range of Zr_2Fe . The content of Fe dissolved in Zr_5Si_3 is only about 1%, it is unlikely that the phase stabilization temperature range will be greatly expanded and the stable temperature of Zr_5Si_3 can be re-measured and evaluated. It is shown that Zr_2Fe and Zr_2Si with same crystal structure are partially miscible. Solubility of Fe in Zr_2Si is up to 5.95at% and solubility of Si in Zr_2Fe is up to 6.38at%. $ZrFe_2$ (cubic crystal structure) dissolves 3.11at% of Si.

Corresponding author: Huang Yongzhang, Ph. D., Professor, National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, GRINM Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, P. R. China, E-mail: huangyongzhang@grinm.com