

YH₂掺杂对粉末冶金 Zr-Nb 合金微观组织和力学性能的影响

谢如玥^{1,3}, 刘兴伟¹, 刘爽¹, 刘金旭^{1,2}

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

(2. 北京理工大学 冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081)

(3. 杭州兵智科技有限公司, 浙江 杭州 310024)

摘要: 粉末冶金法制备的锆基合金具有宏观缺陷少、成本低等优势, 但粉末冶金锆基合金O含量较高、塑性差, 成为制约其应用的主要障碍。本工作通过稀土氢化物掺杂降低合金基体O含量从而改善了粉末冶金锆基合金的塑性。以Zr-Nb合金为研究对象, 研究了YH₂掺杂量对合金微观组织与力学性能的影响规律。结果表明, 掺入的YH₂与合金基体中的O形成Y₂O₃, 使得合金基体中的O含量显著降低。一方面, 基体O含量的减少使合金保留了更多的塑性 β 相, 有利于塑性的提升; 另一方面, Y₂O₃颗粒的弥散分布及其钉扎晶界导致的晶粒细化对合金强度具有一定贡献作用。与未掺杂稀土的合金相比, 添加2.4wt% YH₂的Zr-Nb合金动态压缩强度下降约16%, 塑性提升了约140%。针对合金的O含量、各相含量以及晶粒尺寸对合金强度与塑性的影响进行了解耦分析。

关键词: 粉末冶金; Zr-Nb合金; YH₂掺杂; 动态力学性能; 变形带

中图法分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2017-10

1 引言

Zr-Nb合金由于具有极低的热中子吸收率、优异的抗腐蚀和抗辐射损伤能力、良好的力学性能以及生物相容性, 被广泛应用于核工业、化学工业、航空航天、医疗行业等^[1-5]。例如俄罗斯将Zr-1%Nb(E110)(质量分数, 下同)合金作为主动反应堆中燃料组的基本材料^[6]。加拿大开发了Zr-2.5Nb合金用作CANDU重水反应堆的压力管材料^[7]。我国自主研发了N36锆合金并成功应用于“华龙一号”CF3燃料组件的制造^[8]。此外, 锆合金的磁化率低, 与钛合金一样可以用作人体植入材料^[9-10]。

传统的锆合金制备工艺以熔铸法和粉末冶金法为主。熔铸法是将合金加热至熔点以上再冷却成型的工艺, 在合金元素熔点相差过大时, 易出现成分偏析现象, 而且熔铸法制备锆合金的工艺复杂, 成本较高^[11-12]。粉末冶金法是以金属粉为原料, 可在低于熔点温度进行固相烧结, 并且可在少加工或无加工的条件下得到最终产品。相对于熔铸法来说, 粉末冶金法在制备大批量小尺寸零件方面具有更简单的生产工艺以及更低的生产成本^[13], 但是粉末冶金制备过程中会难以避免地引入较多

的O^[14], 高O含量是导致粉末冶金锆基合金塑性差的主要原因之一。粉末冶金法制备的锆合金, O主要来源于原料粉末中的吸附O以及混粉过程中导致的粉体氧化。为了降低粉末冶金法制备的合金中的O含量, 除了可以将氢化物粉末作为原料粉在烧结过程中脱氢吸氧外^[15], 还可以通过引入更易与O结合的稀土元素及其化合物来吸收基体中的O, 如LaB₆^[16]、Y^[17]、NdB₆^[18]、CeS₂^[19]、YH₂^[20]和LaH₂^[21]等。目前已有许多研究通过稀土掺杂来改善合金塑性, 但大部分关于稀土掺杂合金的研究主要关注稀土颗粒的弥散强化作用以及掺杂稀土导致的细化晶粒作用, 而关于稀土掺杂调控合金O含量进而影响合金微观组织中相组成及相含量的研究尚不全面, 并且仍未见稀土掺杂对粉末冶金Zr-Nb合金微观组织及力学性能影响的深入研究。为了研究稀土元素是否能通过改变粉末冶金Zr-Nb合金O分布来改变合金微观组织, 进而改善合金力学性能, 并进一步研究稀土掺杂量-O分布-组织-性能之间的关系, 本工作利用球磨混粉、冷等静压成型以及常压烧结工艺制备出不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金, 系统研究了YH₂掺杂量对合金微观组织以及静、动态力学性能的影响规律, 并解耦分析了YH₂对Zr-Nb合金微

收稿日期: 2024-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(52001026); 北京理工大学科技创新项目创新人才科技资助专项(2022CX01012); 北京理工大学青年教师启动基金(XSQD202210006)

作者简介: 谢如玥, 女, 1997年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, E-mail: 18260082397@163.com

观组织以及对强度与塑性的作用机制。

2 实验

以 Zr-10Nb 为基体合金,原料粉为 ZrH₂ 粉(粒度 10 μm,纯度 99.9%)、Nb 粉(粒度 5 μm,纯度 99.9%)以及 YH₂ 粉(粒度 8 μm,纯度 99.9%),YH₂ 掺杂量(质量分数)分别为 0、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0% 和 2.4%,通过精密天平按照质量比称取原料粉末,采用 QM-3SP4 行星球磨机将原料粉末混合均匀(转速 200 r/min,时间 6 h,球料质量比 1:1)。将混合好的原料粉放入 D-400 冷等静压机中,以 400 MPa 的压力压制 30 min。最后,将压制成型的坯体放入钼带真空烧结炉在 Ar 气保护气氛下进行常压固相烧结,烧结温度 1550 °C,保温时间为 3 h。所得合金成分如表 1 所示。

利用 Archimedes 排水法测量不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的密度,所用的设备为 MS204S 型电子分析天平。采用 MXP21 VAHF 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)对合金的物相组成进行分析,扫描角度为 20°~90°,步长为 0.02°,扫描速率为 5°/min。按标准金相制备方法和过程制备金相试样,经粗磨、精磨、抛光后采用 AX10 observerA1m 型光学显微镜(OM)进行组织观察并统计晶粒尺寸。采用 Gemini SEM 300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金的微观组织,并使用 Image-Pro 软件计算孔隙率以及各相体积分数。同时,利用 SEM 携带的能谱仪(EDS)分析物相的化学成分。将试样加工为直径 5 mm、长 5 mm 试样进行力学性能测试。采用 Instron 5985 电子万能试验机进行室温准静态压缩力学性能测试,应变率 1×10⁻³ s⁻¹。利用 14.5 mm 分离式 Hopkins 压杆(SHPB)进行室温动态压缩力学性能测试,应变率约为 5×10³ s⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 YH₂ 掺杂量对 Zr-Nb 合金密度以及孔隙率的影响

表 2 为不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的密度及孔隙率。可知,采用粉末冶金法成功制备出了致密度超过 99% 的 Zr-Nb 合金。并且,随着 YH₂ 掺杂量的增加,Zr-Nb 合金

表 2 不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的实际密度以及孔隙率
Table 2 Actual densities and porosities of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents

Alloy	Actual density/g·cm ⁻³	Porosity/%
Zr-Nb-0.0Y	6.771	0.068
Zr-Nb-0.4Y	6.747	0.073
Zr-Nb-0.8Y	6.678	0.069
Zr-Nb-1.2Y	6.644	0.297
Zr-Nb-1.6Y	6.653	0.490
Zr-Nb-2.0Y	6.642	0.378
Zr-Nb-2.4Y	6.545	0.605

的实际密度呈降低趋势,这主要是由于 Y 的密度(4.47 g/cm³)小于 Zr(6.49 g/cm³)和 Nb(8.57 g/cm³),引入低密度的合金元素导致了合金整体密度的下降。同时,对烧结后的合金孔隙率进行了统计(如表 2 所示)。结果表明,Y 的引入会导致合金中孔隙率的增加,如在不添加 Y 的 Zr-Nb 合金中,其孔隙率仅为 0.068%,而在 Zr-Nb-2.4Y 合金中,其孔隙率为 0.605%。

3.2 YH₂ 掺杂量对 Zr-Nb 合金微观组织的影响

3.2.1 YH₂ 掺杂量对 Zr-Nb 合金相组成及相含量的影响

图 1 为不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的 XRD 图谱。可见,合金由 α 和 β 两相组成,YH₂ 掺杂后出现了 Y₂O₃ 的衍射峰,表明掺杂的 YH₂ 均以 Y₂O₃ 的形式存在。对比分析不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的峰强可知,随着 YH₂ 掺杂量的增加,α 峰强呈下降趋势,说明随着 YH₂ 掺杂量增加,α 相含量减少,β 相含量增多。表明 YH₂ 掺杂对 Zr-Nb 合金中 α 和 β 相的占比有影响,但由于存在重峰现象,从特征峰面积无法准确对相含量进行定量分析,后文将通过 Image-Pro 软件对 SEM 照片中各相占比进行定量统计。

图 2 为不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的 SEM 照片。可见,合金由板条状及针状析出相和基体组成。根据

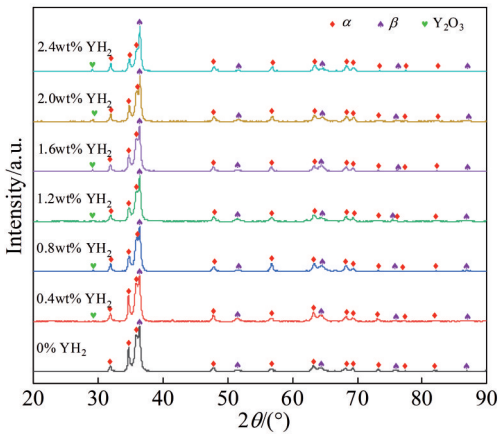


图 1 不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents

表 1 Zr-Nb 合金化学成分
Table 1 Chemical composition of Zr-Nb alloys (wt%)

Alloy	Zr	Nb	Y
Zr-Nb-0.0Y	90.00	10.00	0.0
Zr-Nb-0.4Y	89.64	9.96	0.4
Zr-Nb-0.8Y	89.28	9.92	0.8
Zr-Nb-1.2Y	88.92	9.88	1.2
Zr-Nb-1.6Y	88.56	9.84	1.6
Zr-Nb-2.0Y	88.20	9.80	2.0
Zr-Nb-2.4Y	87.84	9.76	2.4

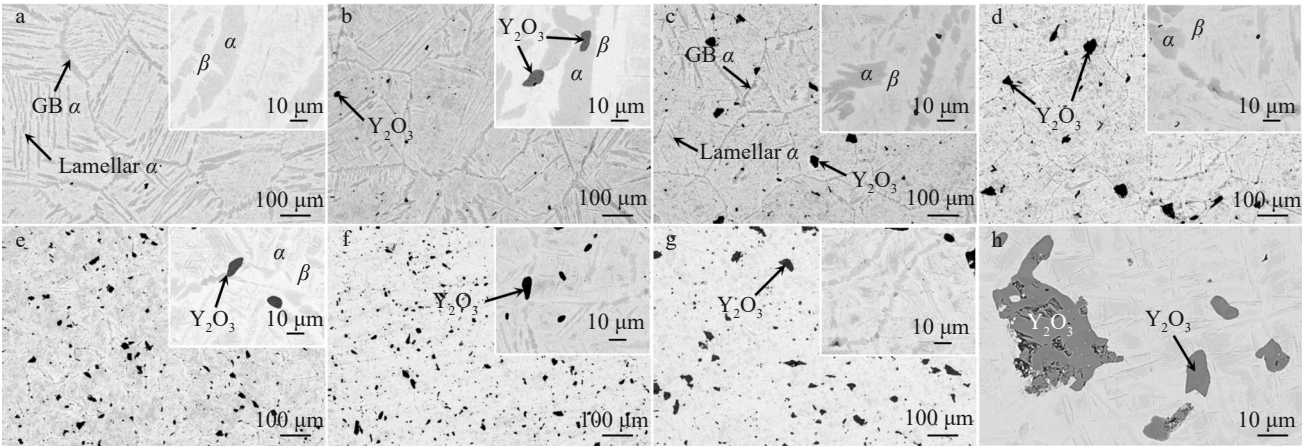


图2 不同YH₂掺杂量Zr-Nb合金的SEM照片

Fig.2 SEM images of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) 0% YH₂, (b) 0.4wt% YH₂, (c) 0.8wt% YH₂, (d) 1.2wt% YH₂, (e) 1.6wt% YH₂, (f) 2.0wt% YH₂, and (g-h) 2.4wt% YH₂ (insets show the enlarged images and GB means grain boundary)

Zr-Nb 二元平衡相图可知,Zr-10Nb 合金在高温区(温度>707 ℃)由β单相构成,随着温度降低,α相逐渐析出。因此可以判断大片连续分布的亮灰色区域为β相基体,分散分布在基体中的暗灰色的条状及针状区域为α析出相。图3为YH₂掺杂量为0、0.4%、1.6%和2.0%的Zr-Nb合金的SEM照片和EDS元素面分布图。可以看出,Zr元素更多地分布在α相中,Nb元素更多地分布在β相中,相同相中元素分布均匀,说明烧结过程中Zr、Nb元素扩散较为充分。未掺杂YH₂时,合金中O元素在各相

中均匀分布,如图3a所示。随着YH₂的掺入,合金中的O会与YH₂分解后形成的Y发生反应,生成Y₂O₃,改变了合金中的O分布,使得合金中O元素主要分布于稀土氧化物中,如图3b~3d所示,且YH₂掺杂量越高,生成的稀土氧化物越多。因此,结合图1和3可以确定图2中深灰色不规则块状区域为Y₂O₃。从图2h可以看出,YH₂掺杂量较多时,Y₂O₃团聚形成较大尺寸不规则颗粒,其内部以及界面是缺陷集中区,易形成微裂纹及微孔,这是由于Y在Zr和Nb中的溶解度很小,且稀土元素具有异常活泼

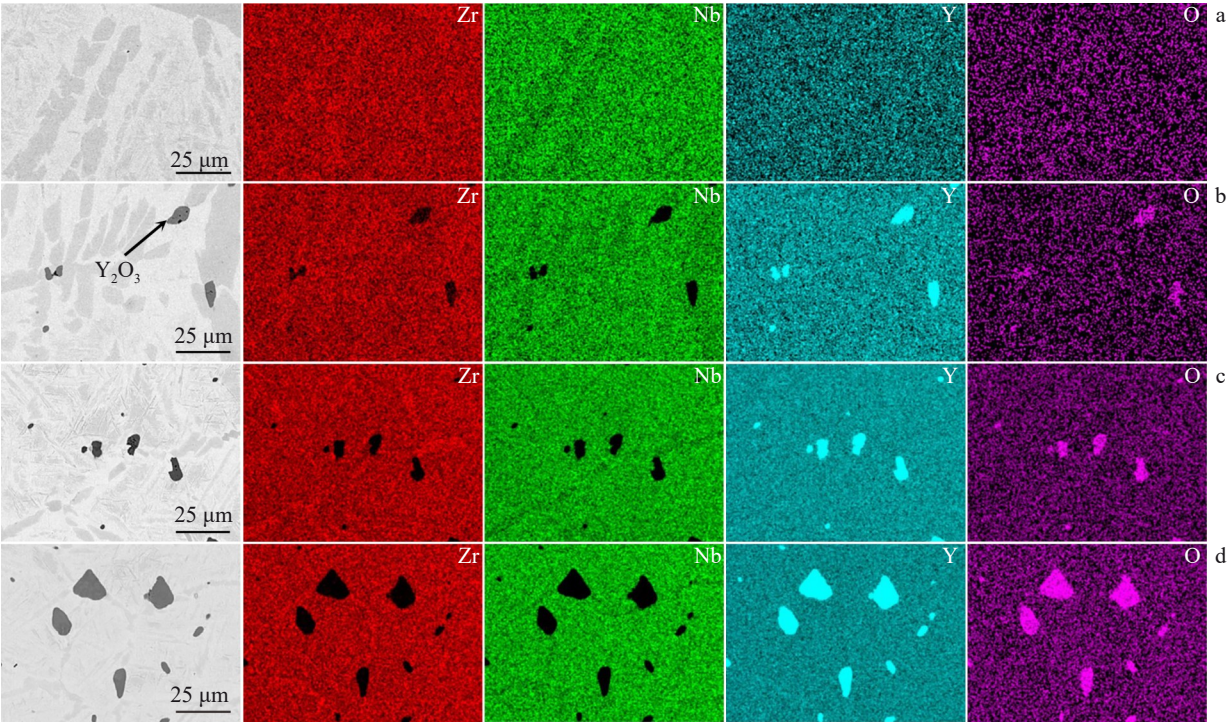


图3 不同YH₂掺杂量Zr-Nb合金的SEM照片及其EDS元素面分布

Fig.3 SEM images and corresponding EDS mappings of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) 0% YH₂, (b) 0.4wt% YH₂, (c) 1.6wt% YH₂, and (d) 2.0wt% YH₂

的化学性质,极易与O反应生成稳定性较高的氧化物。随着YH₂掺杂量的增加,生成的Y₂O₃增多,这些稀土氧化物颗粒与基体界面结合强度较差,烧结过程中易产生应力集中进而产生缺陷,此外,这些稀土氧化物颗粒的存在会阻碍烧结过程中的界面迁移,不利于烧结致密化,从而导致孔隙的产生^[22],因此随着YH₂掺杂量的增加,合金孔隙率增加。由图2a~2g可以看出,未掺入YH₂时,晶界和晶粒内部分布着粗大的板条状 α ,同时还有尺寸较小的针状 α 分布在晶内。随着YH₂掺杂量的增加,粗大板条状 α 相尺寸不断减小。

利用EDS对不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金各相中的元素含量进行了点扫描定量分析,发现Y仅以氧化物的形式存在, α 相与 β 相中不含有Y元素,同样在稀土氧化物中也不含有Zr和Nb,说明Y与Zr、Nb之间并未发生互扩散。不同YH₂掺杂量Zr-Nb合金中 α 相和 β 相中的元素占比列于表3中。可以看出,Nb在 α 相中的溶解度很低,且YH₂掺杂对其影响不大。Nb在 β 相中溶解度随着YH₂掺杂量的增加呈降低趋势,由于Nb元素更多地分布于 β 相中(溶解度12.46%~14.02%,质量分数),在合金Zr:Nb质量比始终保持9:1的前提下,Nb在 β 相中溶解度越低,合金 β 相含量就越高。说明随着YH₂的掺杂,合金

β 相含量增加, α 相含量减少,这与XRD测试结果一致。此外,由于EDS技术对轻元素的定量分析不够精确,因此表3中O元素的含量与真实值存在偏差。尽管EDS无法精确测量各相中的O含量,但是可以进行各材料间的半定量对比分析。

各相中O含量随YH₂掺杂量变化规律如图4所示。结果表明,在不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金中,O元素在 α 相中的含量均略高于在 β 相中的含量,这是由于相比于 β 相的bcc结构, α 相为hcp结构,O极易占据 α 相的八面体间隙^[23],使得O在 α 相中的溶解度较大,也有研究表明O是 α 相的稳定化元素^[24]。随着YH₂掺杂量的增加, α 相中O含量明显降低, β 相中O含量也呈降低趋势。说明Y与合金基体中固溶的O生成Y₂O₃,且更易与 α 相中的O发生反应,使合金基体O含量下降。

为了更加准确地对合金微观组织中的相比比例进行定量分析,对SEM照片中的各部分面积进行了测量。值得注意的是,由于Y₂O₃和孔隙颜色较为接近,在统计各部分占比时要先调整SEM图片对比度,再利用Image-Pro软件对SEM照片中各相占比进行统计,统计结果如表4所示。

可见,随着YH₂掺杂量的增加,合金中Y₂O₃体积分

表3 不同YH₂掺杂量Zr-Nb合金中 α 相和 β 相中元素占比的EDS分析结果

Table 3 EDS analysis results of element proportions in α and β phases of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents (wt%)

Alloy	α phase				β phase			
	Zr	Nb	Y	O	Zr	Nb	Y	O
Zr-Nb-0.0Y	94.09	2.00	0.14	3.77	83.85	13.55	0.06	2.54
Zr-Nb-0.4Y	94.58	1.95	0.04	3.43	83.78	14.02	0.03	2.17
Zr-Nb-0.8Y	95.13	1.57	0.07	3.23	84.45	13.40	0.00	2.15
Zr-Nb-1.2Y	95.04	1.87	0.09	3.00	84.50	13.33	0.01	2.16
Zr-Nb-1.6Y	95.74	1.50	0.00	2.76	84.40	13.44	0.00	2.16
Zr-Nb-2.0Y	95.53	1.93	0.05	2.49	84.90	12.93	0.04	2.13
Zr-Nb-2.4Y	96.02	1.72	0.12	2.14	85.69	12.46	0.00	1.85

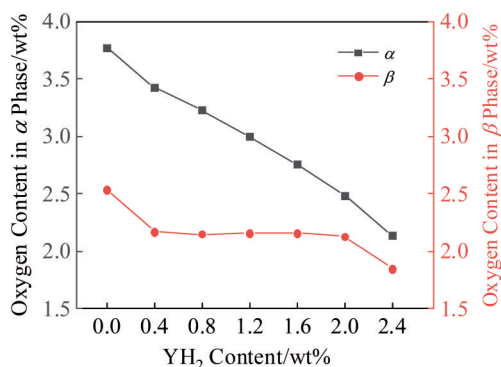


图4 Zr-Nb合金中 α 相和 β 相中O含量与YH₂掺杂量的关系曲线

Fig.4 Relationship curves between oxygen content in α and β phases and YH₂ content in Zr-Nb alloys

数逐渐增加, α 相体积分数逐渐减少, β 相体积分数逐渐增多。随YH₂掺杂量由0增加至2.4%,合金中的hcp结构 α 相体积分数由33.48%下降至10.74%,bcc结构的 β 相体积分数由66.45%增加至85.66%。结合YH₂掺杂对合金基体O含量的影响结果分析相含量变化的原因:在锆合金中, α 相是室温稳定相,O作为 α 相稳定元素,在粉末冶金的较快冷却速率下,O含量较高时会促使合金生成更多的 α 相,随着YH₂掺杂,其与合金基体中的固溶O作用形成Y₂O₃,降低了合金基体O含量,O含量较低的合金中保留了较多的 β 相。 β 相体积分数的增加有利于合金塑性的提升^[25-26]。上述结果表明,通过微量YH₂掺杂可以调控Zr-Nb合金中的固溶O含量,进而实现对合金微观组织中相组成及相含量的调控。

表 4 不同 YH₂ 掺杂量的 Zr-Nb 合金中各相及 Y₂O₃ 体积分数
Table 4 Contents of each phase and Y₂O₃ in Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents (vol%)

Alloy	α phase	β phase	Y ₂ O ₃
Zr-Nb-0.0Y	33.48	66.45	0.00
Zr-Nb-0.4Y	30.47	69.13	0.32
Zr-Nb-0.8Y	27.06	71.62	1.25
Zr-Nb-1.2Y	24.62	73.34	1.74
Zr-Nb-1.6Y	21.16	76.36	1.99
Zr-Nb-2.0Y	12.53	84.73	2.37
Zr-Nb-2.4Y	10.74	85.66	3.00

3.2.2 YH₂ 掺杂量对 Zr-Nb 合金晶粒尺寸的影响

图 5 为不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的 OM 照片, 可以观察到多边形等轴 β 晶粒, 插图为 β 晶粒尺寸分布。平均晶粒尺寸与 YH₂ 掺杂量关系如图 6 所示。可见, 随着 YH₂ 掺杂量的增加, Zr-Nb 合金的平均晶粒尺寸逐渐减小。其中, 未掺杂 YH₂ 的 Zr-Nb 合金平均晶粒尺寸最大, 为 313 μm 。掺杂 2.0% YH₂ 的 Zr-Nb 合金平均晶粒尺寸最小, 为 104 μm , 相比于未掺杂 YH₂ 的合金, 平均晶粒尺寸减小了 66.8%。当 YH₂ 掺杂量大于 2.0% 时, 晶粒尺寸差别不大。弥散析出的稀土相在合金中可以起到细化晶粒的作用^[27]。随着 YH₂ 掺杂量的增多, Y₂O₃ 颗粒也逐渐增多。YH₂ 掺杂量较少时, 细小的稀土氧化物颗粒弥散分布在晶界及晶粒内部, 当 YH₂ 掺杂量 $\geq 0.8\%$ 时, 稀土氧化物颗粒主要分布在晶界处。YH₂ 掺杂后合金的晶粒细化主要与分布于晶界处的稀土氧化物颗粒有关, 位于晶界处的 Y₂O₃ 颗粒对晶界运动具有强烈的钉扎效果, 阻碍了烧结过程中的晶界迁移, 使晶粒尺寸减小。

3.3 YH₂ 掺杂量对 Zr-Nb 合金力学性能的影响以及破坏机制分析

3.3.1 YH₂ 掺杂对 Zr-Nb 合金准静态压缩力学性能的影响

图 7 为不同 YH₂ 掺杂量的 Zr-Nb 合金在准静态压缩条件下的应力-应变曲线以及合金屈服强度和临界断裂应变随 YH₂ 掺杂量的变化规律。

可见, 合金的抗压强度均在 1200 MPa 以上, 临界断裂应变在 15%~26% 之间。随 YH₂ 掺杂量的增加, 合金的屈服强度呈先增高再下降的趋势, YH₂ 掺杂量为 0.4% 时屈服强度最高, 达到了 1005 \pm 15 MPa, YH₂ 掺杂量为 2.4% 时屈服强度最低, 为 782 \pm 21 MPa, 比未掺杂 YH₂ 时降低了约 21%。随 YH₂ 掺杂量的增加, 合金的临界断裂应变呈现出先减小随后增大的特征, 与强度的变化规律相反, YH₂ 掺杂量为 2.4% 时合金塑性最好, 临界断裂应变达 25% \pm 0.5%, 比未掺杂 YH₂ 时提升了约 60%。说明通过微量稀土掺杂可以改善准静态加载条件下 Zr-Nb 合金的塑性。

3.3.2 YH₂ 掺杂对 Zr-Nb 合金动态压缩力学性能的影响

图 8 为不同 YH₂ 掺杂量的 Zr-Nb 合金在动态压缩条件下的应力-应变曲线以及合金屈服强度和临界断裂应变随 YH₂ 掺杂量的变化规律。

可见, 动态压缩性能与准静态压缩性能的规律一致。合金的抗压强度均在 1490 MPa 以上, 动态抗压强度相比准静态抗压强度增加了约 300 MPa, 产生了应变率硬化效应。动态压缩的临界断裂应变在 7%~17% 之间。随 YH₂ 掺杂量的增加, 合金的屈服强度呈先增高再下降的趋势, YH₂ 掺杂量为 0.4% 时屈服强度最高, 达到了 1552 \pm 28 MPa, YH₂ 掺杂量为 2.4% 时屈服强度最低, 为 1259 \pm 29 MPa, 比未掺杂 YH₂ 时降低了约 16%。随 YH₂ 掺杂量的增加, 合金的临界断裂应变整体呈增大趋势, YH₂

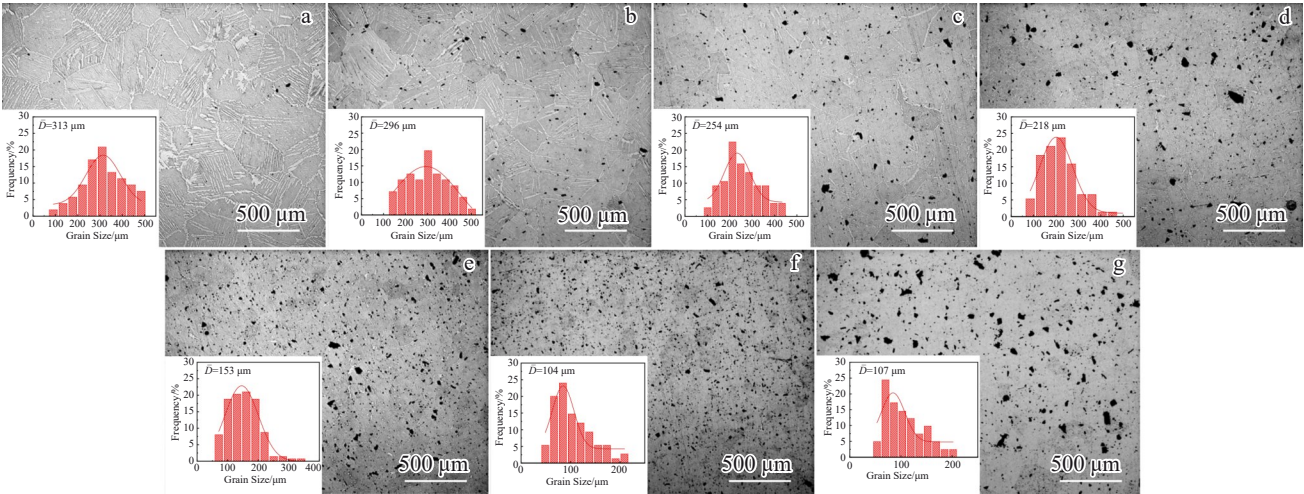
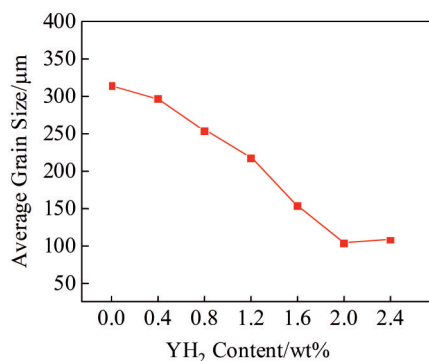


图 5 不同 YH₂ 掺杂量 Zr-Nb 合金的 OM 照片及晶粒尺寸分布

Fig.5 OM images and equiaxed β grain size distributions (insets) of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) 0% YH₂, (b) 0.4wt% YH₂, (c) 0.8wt% YH₂, (d) 1.2wt% YH₂, (e) 1.6wt% YH₂, (f) 2.0wt% YH₂, and (g) 2.4wt% YH₂

图6 Zr-Nb合金的平均晶粒尺寸与YH₂掺杂量的关系曲线Fig.6 Relationship curve between average grain size and YH₂ content of Zr-Nb alloys

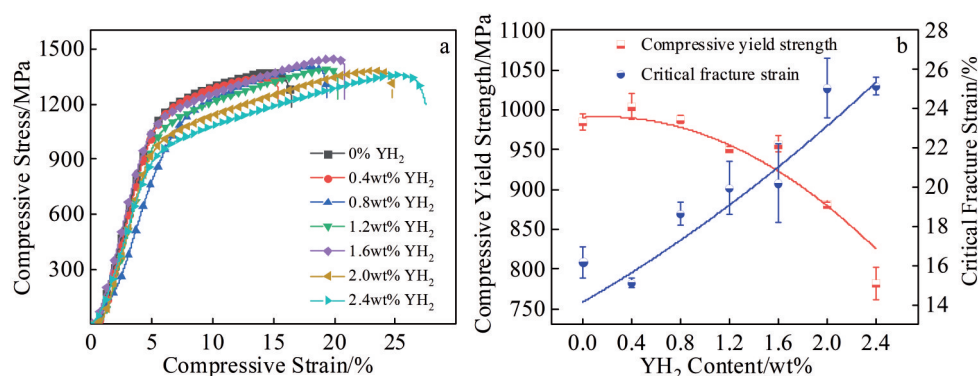
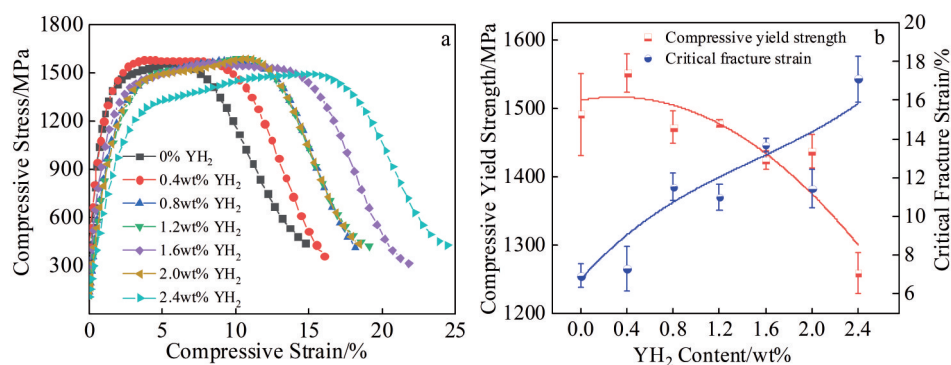
掺杂量为2.4%时合金塑性最好,断裂应变达 $17\%\pm 1.2\%$,比未掺杂YH₂时提升了约140%,说明通过微量YH₂掺杂可以显著改善Zr-Nb合金的动态塑性。

3.3.3 YH₂掺杂量对Zr-Nb合金动态压缩破坏机制的影响

为了进一步研究YH₂掺杂对Zr-Nb合金强度及塑性的影响机制,对合金动态压缩条件下的断裂方式以及裂

纹扩展路径进行了分析。图9为不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金动态压缩断口横截面裂纹特征的OM照片。可以看出,YH₂掺杂量为0~0.8%的Zr-Nb合金动态压缩断口横截面的晶粒没有表现出明显的塑性变形特征,裂纹主要在晶界 α 相中形核和扩展,导致合金断裂方式为沿晶断裂。这是因为具有bcc结构的 β 相塑性变形能力更强,随变形量增加,应力易在塑性较差的hcp结构 α 相内集中,导致裂纹在 α 相内萌生及扩展。

图10为不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金动态压缩断口纵截面裂纹特征的OM照片。未掺杂YH₂时,如图10a所示,合金裂纹大致沿45°扩展并贯穿整个试样,裂纹集中在晶界 α 相内,合金断裂方式为典型的脆性沿晶断裂,各相未发生明显的塑性变形,与横向截面结果(图9a)一致。当YH₂掺杂量为0.4%时,如图10b所示,裂纹仍集中在晶界 α 相内,与未添加稀土的样品相比,裂纹数量明显减少, β 晶粒呈现出塑性变形特征。当YH₂掺杂量为0.8%时,如图10c所示,除了可以观察到沿晶界 α 相扩展的裂纹,同时出现了剪切变形局域化现象,相比于脆性沿晶断裂,剪切局域化现象的发生也说明了合金塑性的提

图7 不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金的准静态压缩力学性能Fig.7 Quasi-static compressive mechanical properties of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) compressive stress-strain curves and (b) relationship curves between compressive yield strength, critical fracture strain and YH₂ content图8 不同YH₂掺杂量的Zr-Nb合金的动态压缩力学性能Fig.8 Dynamic compressive mechanical properties of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) compressive stress-strain curve and (b) relationship curves between compressive yield strength, critical fracture strain and YH₂ content

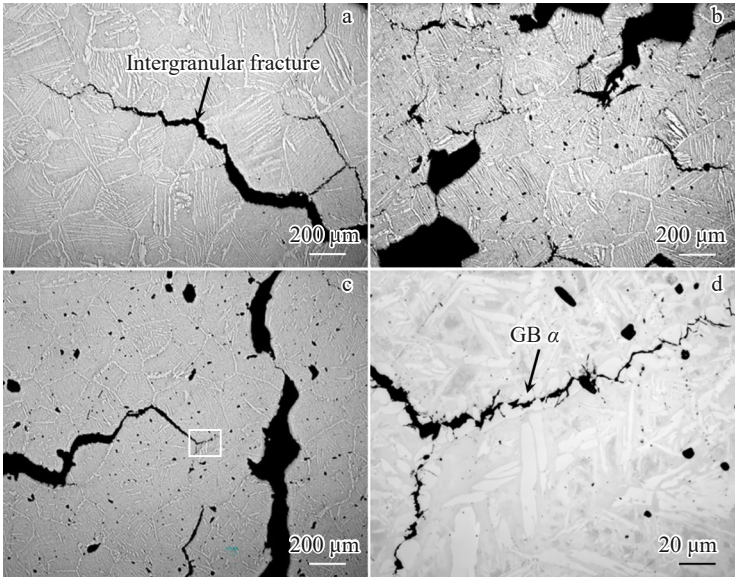


图 9 不同 YH₂ 掺杂量的 Zr-Nb 合金动态压缩断口横截面裂纹特征的 OM 照片

Fig.9 OM images of crack characteristic in the cross section of dynamic compression fracture of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) 0% YH₂, (b) 0.4wt% YH₂, and (c) 0.8wt% YH₂; (d) magnified image of the box area in Fig.9c

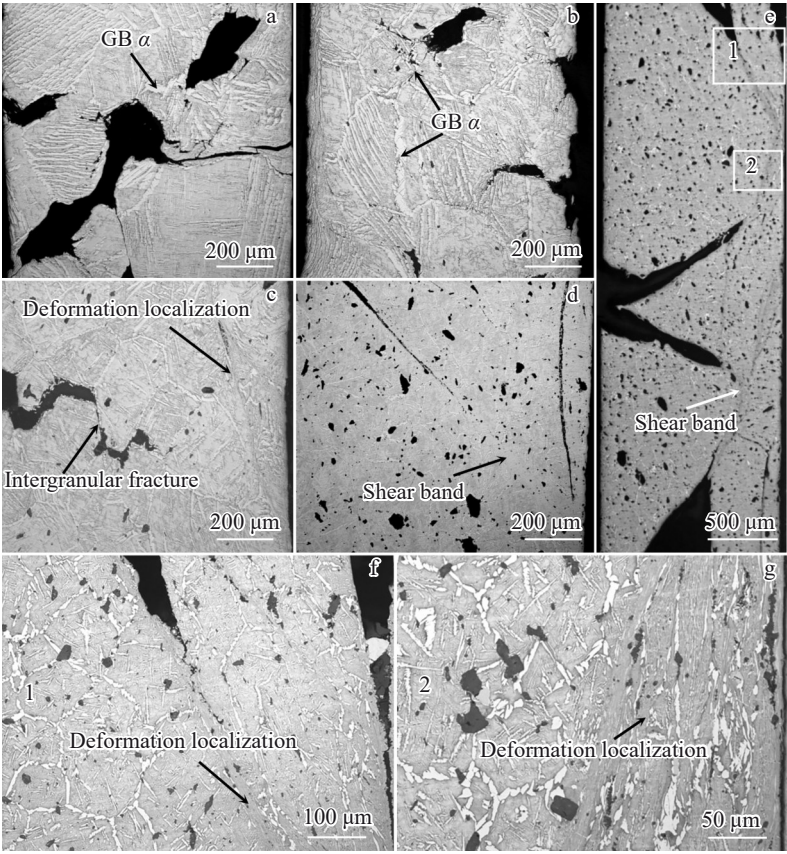


图 10 不同 YH₂ 掺杂量的 Zr-Nb 合金动态压缩断口纵截面裂纹特征的 OM 照片

Fig.10 OM images of crack characteristic in the longitudinal section of dynamic compression fracture of Zr-Nb alloys with different YH₂ addition contents: (a) 0% YH₂, (b) 0.4wt% YH₂, (c) 0.8wt% YH₂, (d) 1.6wt% YH₂, and (e) 2.0wt% YH₂; (f-g) magnified images of regions 1 and 2 in Fig.10e

升,主要原因是脆性 α 相减少,塑性 β 相增加,合金整体塑性变形能力提升。当YH₂掺杂量为1.6%时,如图10d所示,未发现合金沿晶断裂,在与轴向大致呈45°方向的剪切带内合金发生变形局域化,裂纹最终在剪切带内部萌

生并扩展,最终导致合金发生绝热剪切破坏。当 YH_2 掺杂量为 2.0% 时,如图 10e 所示,合金纵截面断口出现多条剪切带,大部分剪切带的方向与压缩载荷方向约成 45° 角。图 10f 和 10g 为图 10e 中剪切带内局域非均匀变形区 1、2 位置的局部放大像。可以看出,剪切带内的晶粒被严重地拉长变形,且具有明显的塑性变形特征。综上所述, YH_2 掺杂使 Zr-Nb 合金的破坏形式从典型的脆性沿晶断裂转变为具有一定塑性特征的绝热剪切破坏。

3.4 Zr-Nb 合金的稀土掺杂量-氧分布-组织-性能关系分析

Zr-Nb 合金强度与塑性的影响机制取决于 α/β 相占比、固溶 O 含量、 Y_2O_3 含量以及晶粒细化等因素。前文阐明了 YH_2 掺杂量对 Zr-Nb 合金微观组织以及力学性能

的影响规律,并且对不同 YH_2 掺杂量合金的微观组织进行了定量表征。接下来,根据定量的微观组织数据对 Zr-Nb 合金的力学性能演变规律进行分析并建立稀土掺杂量-O 分布-组织-性能关系。

如图 11 所示为合金力学性能、微观组织参数和 YH_2 掺杂量的关系。 YH_2 掺杂量为 0.4% 时,合金具有较高的准静态压缩以及动态压缩屈服强度,这是因为少量的稀土掺杂在合金中形成均匀细小的稀土氧化物颗粒,起到弥散强化的作用,同时晶粒尺寸的减小也起到细晶强化的作用。 YH_2 掺杂量 $> 0.4\%$ 时,随着 YH_2 掺杂量增加,合金的准静态压缩屈服强度以及动态压缩屈服强度不断下降,塑性不断提升。主要原因有两点,首先, YH_2 掺杂降

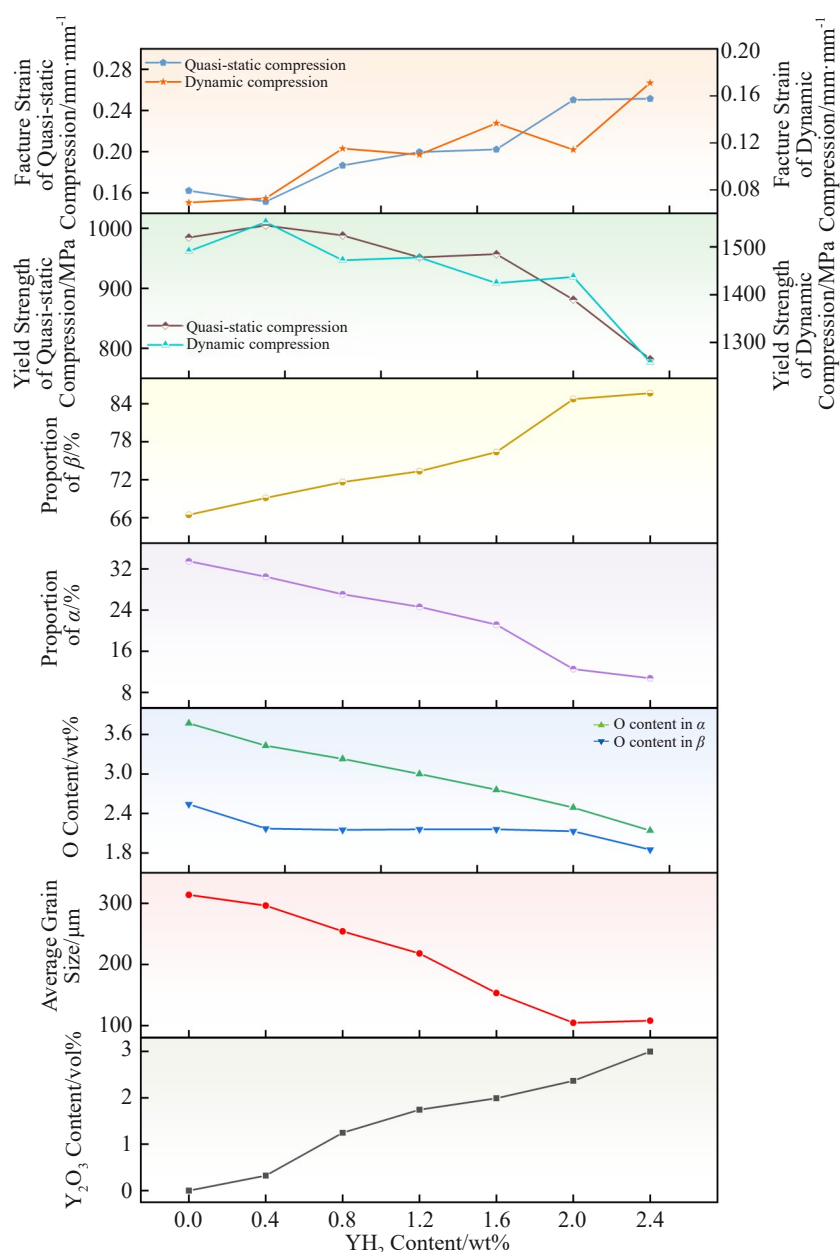


图 11 不同 YH_2 掺杂量的 Zr-Nb 合金中力学性能、微观组织参数和 YH_2 掺杂量的关系曲线

Fig.11 Relationship curves between mechanical properties, microstructure parameters and YH_2 content in Zr-Nb alloys with different YH_2 addition contents

低了基体中O含量,因为O是重要的 α 相稳定化元素,O含量的降低导致脆性 α 相减少、塑性 β 相增加,合金整体强度降低,塑性提高;其次,O在 α 相与 β 相合金中通常以固溶态的形式存在,O含量的减少使得O固溶强化作用减弱,也会导致合金屈服强度降低。此外,文献中分析,合金中固溶氧含量较高时会阻碍 α 相中的孪生变形及 α 相和 β 相中的位错运动^[28],对合金的塑性变形产生不利影响。综上所述,本工作通过YH₂掺杂,实现了Zr-Nb合金基体O含量的降低,增加了合金中塑性 β 相比比例,导致合金强度下降,但塑性显著提升。

4 结论

1)通过YH₂掺杂,利用球磨混粉+高压冷等静压成型+常压烧结的粉末冶金工艺,成功制备出了致密度超过99%的Zr-Nb合金。掺杂的YH₂分解后通过吸附基体中的O形成Y₂O₃,降低了合金基体中固溶O含量。随YH₂掺杂量由0增加至2.4wt%,合金中的hcp结构 α 相体积分数由33.48%下降至10.74%,bcc结构的 β 相体积分数由66.45%增加至85.66%。此外,由于Y₂O₃颗粒能够钉扎晶界从而细化晶粒,使合金的平均晶粒尺寸由313 μm 减小至104 μm 。

2)在YH₂掺杂量为0.4wt%时,合金强度最大,准静态压缩屈服强度为1005 \pm 15 MPa,动态压缩屈服强度为1552 \pm 28 MPa,随着YH₂掺杂量的进一步增加,合金临界断裂应变增大、强度降低。在YH₂掺杂量为2.4wt%时合金塑性最好、强度最低,准静态和动态断裂应变分别为25% \pm 0.5%和17% \pm 1.2%,分别比未掺杂YH₂时提升了约60%和140%,准静态和动态屈服强度分别为782 \pm 21 MPa和1259 \pm 29 MPa,分别比未掺杂YH₂时降低了约21%和16%。

3)Zr-Nb合金强度与塑性的影响机制取决于 α/β 相占比、固溶O含量、Y₂O₃含量以及晶粒细化等因素。YH₂掺杂量为0.4wt%时,合金强度出现少量提升的现象,此时Y₂O₃颗粒的弥散强化以及细晶强化占主导作用;随着YH₂掺杂量的进一步增加(YH₂掺杂量>0.4wt%时),合金塑性随YH₂掺杂出现了大幅度的提升,同时合金强度下降,此时 β 相体积分数的增加和O固溶强化的减弱占主导作用。说明YH₂掺杂主要通过改变合金O分布,降低合金基体O含量,进而降低 α 相含量,提升 β 相含量,最终实现合金塑性提升。

参考文献 References

- [1] Yang H L, Kano S, Mcgrady J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 542: 152523
- [2] Yang Huilong, Kano Sho, Shen Jingjie et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 732: 333
- [3] Liu Xueqiang(刘学强), Zuo Jiadong(左家栋), Wang Yaqiang(王亚强) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(12): 1125

- [4] Yang Z N, Zhang F C, Liu F C et al. *Materials & Design*[J], 2012, 40: 400
- [5] Daniel C S, Garner A, Honniball P D et al. *Acta Materialia*[J], 2021, 205: 116538
- [6] Gostariani R, Asadabad M A. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2023, 32: 2151
- [7] Gou Yuan, Li Yanrong, Liu Yanzhang et al. *Materials & Design* [J], 2009, 30(4): 1231
- [8] Cheng Zhuqing(程竹青), Shen Jianyun(沈剑韵), Chen Boquan(陈波全) et al. *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2020, 41(S1): 147
- [9] Zhou F Y, Wang B L, Qiu K J et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2012, 32(4): 851
- [10] Basova T V, Vikulova E S, Dorovskikh S I et al. *Materials & Design*[J], 2021, 204: 109672
- [11] Dong Qingshan, Qin Hong, Yao Zhongwen et al. *Materials & Design*[J], 2019, 161: 147
- [12] Guguloth K, Mitra R, Chowdhury S G et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 721: 286
- [13] Chen Yuyong(陈玉勇), Ye Yuan(叶园), Zhang Yu(张宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 4002
- [14] Shen J, Chen B, Umeda J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 716: 1
- [15] Zheng Yifeng, Yao Xun, Liang Jiamiao et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(4): 1842
- [16] Lou J, Gabbitas B, Yang F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 674: 116
- [17] Li Qiang, Yang Zhidao, Xia Chaoqun et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 748: 236
- [18] Yang Y F, Li S F, Qian M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 467
- [19] Yang Y F, Luo S D, Schaffer G B et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 573: 166
- [20] Yan M, Liu Y, Schaffer G B et al. *Scripta Materialia*[J], 2013, 68(1): 63
- [21] Yan M, Liu Y, Liu Y B et al. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(5): 491
- [22] Liu Yanbin, Liu Yong, Wang Bin et al. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2010, 25(8): 735
- [23] Tahara M, Inamura T, Kim H Y et al. *Scripta Materialia*[J], 2016, 112: 15
- [24] Kathleen C, Marquis E A. *Acta Materialia*[J], 2019, 181: 367
- [25] Zhao Yongxing, Li Hao, Huang Yuanchun. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 862: 158029
- [26] Cai S, Daymond M R, Holt R A. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(8): 3355
- [27] Zhang Liang(张亮), Long Weimin(龙伟民), Zhong Sujuan(钟素娟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3905
- [28] Chaari N, Rodney D, Clouet E. *Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 200

Effect of YH_2 Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Zr-Nb Alloy Prepared by Powder Metallurgy

Xie Ruyue^{1,3}, Liu Xingwei¹, Liu Shuang¹, Liu Jinxu^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials Under Shock and Impact,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(3. Hangzhou Witlance Technology Company Limited, Hangzhou 310024, China)

Abstract: Zr-based alloys prepared by powder metallurgy have the advantages of few macroscopic defects and low cost. However, the high content of oxygen and poor plasticity of this alloy have become the main obstacles restricting its applications. The plasticity of Zr-based alloys prepared by powder metallurgy was improved by doping rare earth hydrides to reduce the O content in alloy matrix. The effects of YH_2 addition content on the microstructure and mechanical properties of Zr-Nb alloys were investigated. The results show that the O content in the matrix is significantly decreased due to the Y_2O_3 formed by doped YH_2 with O in the matrix. On the one hand, more plastic β phase can be retained by the reduction of O content in matrix, which is beneficial to the improvement of plasticity. On the other hand, effects of the dispersion strengthening of Y_2O_3 particles and the grain refinement caused by dislocation pinning by formed Y_2O_3 can both contribute to the improvement of strength. Taking the Zr-Nb alloy added with 2.4wt% YH_2 as an example, the dynamic compressive strength is decreased by 16% and the plasticity is increased by 140% compared with the alloy without YH_2 addition. Decoupling analyses were conducted on the effects of oxygen content, phase composition and grain size on the strength and plasticity of the alloy.

Key words: powder metallurgy; Zr-Nb alloy; YH_2 addition; dynamic mechanical property; deformation band

Corresponding author: Liu Jinxu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: liujinxu@bit.edu.cn