

U-Nb 合金中夹杂物的纳米压痕表征

陈冬, 李瑞文, 马荣, 陈向林, 王震宏, 苏斌, 张新建, 蒙大桥

(中国工程物理研究院, 四川 江油 621907)

摘要: 采用纳米压痕技术对铸态 U-5.5Nb 合金中 Nb₂C、U(C,N)以及基体力学性能进行了表征, 根据获得的硬度值计算了屈服强度和塑性指数。实验结果表明 Nb₂C 夹杂物的弹性模量和硬度最大, 而 U(C,N)夹杂物的弹性模量和硬度远小于 Nb₂C 但明显高于基体; 计算结果显示 Nb₂C 夹杂物屈服强度最高而塑性指数值最小, 倾向于发生弹性变形, U(C,N)夹杂物强度低但塑性指数值最大, 更容易发生塑性变形并发生断裂。基体多步循环加载获得的弹性模量和硬度值与单次加载基本一致, 并且弹性模量值和文献中报道的单向拉伸实验测得的值相符。

关键词: U-5.5Nb 合金; 纳米压痕; 夹杂物; 力学性能

中图分类号: TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0165-06

U-Nb 合金具有高的密度, 特殊的核性能以及优异的耐腐蚀性能, 可作为潜在的快中子堆用核燃料。Nb 元素主要用于改善 U 材料的耐腐蚀性能^[1,2]。在高温时, U 和 Nb 能完全互溶形成 bcc 结构的 γ 相, 从 γ 相区淬火到室温, 根据不同的 Nb 含量, 能获得不同结构的亚稳相^[3]。当 Nb 含量在 3.8%~6.5%(质量分数)时, 为单斜结构的 α'' 相。 α'' 相合金具有优异的耐腐蚀性, 在实际使用中倍受关注^[4-6]。Nb 和 U 的熔点和密度相差很大, 冶金过程中需要在高温下长时间保温并借助电磁搅拌使 Nb 均匀溶解在 U 中。虽然高温冶金中常采用带保护涂层的石墨坩埚, 但也很难避免 C 元素对 U 熔体的污染。C 很容易与 U 和 Nb 元素形成碳化物夹杂, 在 U-Nb 合金中主要的夹杂物包括 Nb₂C、U(N,C) 以及少量的 UO₂^[7]。

夹杂物的存在会显著降低材料的耐腐蚀性能和力学性能。在氧化和氢化腐蚀过程中夹杂物位置往往是优先形核点, 加速氧化^[8]和氢化腐蚀^[9]。夹杂物对力学性能的影响主要体现在降低材料的断裂强度和延伸率。在 U-Cr 合金中^[10], 随着碳含量的增加, UC 夹杂物数量增加, 室温拉伸断裂强度和延伸率显著降低。断口分析表明 UC 夹杂物破裂导致微裂纹的产生、扩展, 最后引起材料的断裂。在纯 U 的拉伸变形过程中也发现 UC 破裂或者和基体界面分离导致微裂纹的产生, 微裂纹在周围基体的扩展导致最终的断裂^[11]。然而在 U-Nb 合金中除了 UC 夹杂物外还有大量的 Nb₂C 夹杂物, 其在断裂过程中的行为却少有报道。一般来

说硬的夹杂物倾向于和基体界面分离产生微孔, 而软的夹杂物倾向于自身破裂产生微孔。因此, 有必要对 U-Nb 合金中典型夹杂物的力学性能进行表征, 为 U-Nb 合金断裂过程微孔的形核、长大以及聚集等研究提供支撑。

夹杂物由于尺寸小, 传统的力学性能测量手段如显微硬度等很难对其进行表征。最近二十多年发展起来的纳米压痕技术能很好地满足对夹杂物的力学性能(包括硬度和弹性模量)进行准确的测量^[12]。本研究对铸态 U-5.5Nb 合金中典型夹杂物形貌和成分进行表征, 并采用纳米压痕技术对 Nb₂C 和 U(N,C) 夹杂物以及基体的弹性模量、硬度以及载荷-位移曲线进行测量, 根据测量获得的硬度值对夹杂物和基体的强度和塑性指数进行理论计算和讨论。以期能为 U-5.5Nb 合金断裂行为研究以及合金中夹杂物控制提供理论支撑。

1 实验

首先采用真空感应熔炼方法制备 U-5.5Nb (质量分数, %) 母合金, 所用原材料为 99.7% 的纯 U 和 99.9% 的纯 Nb, 坩埚为带保护涂层的石墨坩埚。原料锭被切割成 50 g 的小锭, 并采用电弧熔炼炉进行二次精炼, 制备成纽扣锭。对纽扣锭取样并分析 Nb 元素和杂质元素(主要为 C 和 N 元素)含量。Nb 元素采用电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS)(PerkinElmer NexION 2000), 其含量为 5.4%。N 杂质元素采用脉

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 中国工程物理研究院重点项目(TB120301)

作者简介: 陈冬, 男, 1985 年生, 博士生, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621900, 电话: 0816-3626826, E-mail: chendongneu@126.com

冲加热惰性气体熔融热导法测定 (Horiba EMGA-920), C 杂质元素采用高频燃烧-红外吸收法测量 (Horiba EMIA-8200), 2 种杂质元素分别为 400 和 100 μg/g。采用线切割方法对纽扣锭进行截取, 制备金相、扫描电镜以及纳米压痕分析试样。

金相样依次采用 200#、600#、1000#、1500#和 2000#水砂纸进行粗磨, 然后采用 1.5 μm 的三灵高效金相抛光剂精磨至镜面。电化学腐蚀采用 10%的磷酸水溶液, 电压 2 V, 腐蚀时间 8 s。抛光态和腐蚀态组织采用 OLYMPUS (DSX-500) 金相显微镜进行观察。典型夹杂物的形貌和成分采用扫描电镜 (KYKY-EM320) 并结合能谱进行确定。采用 X 射线衍射仪 (Empyrean, PANalytical, Holland) 对铸态 U-5.5Nb 合金相组成进行分析。

采用纳米压痕仪 (Hysitron TI-950 US) 对试样中典型夹杂物和基体进行力学性能表征, 所用压头为三棱锥形金刚石压头, 采用单次加载和多步循环加载 2 种测量方式。单次加载时间为 5 s, 最大载荷时保压 2 s, 卸载 5 s。多步循环加载/卸载过程, 每步最大载荷时保压 2 s, 卸载到最大载荷的 50%后重复加卸载。获得的载荷-位移曲线采用 O&P 法^[12]计算硬度 H 和弹性模量 E , 公式如下:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2)$$

其中, P 为负载; A_c 为接触面积; S 为接触刚度, 用 90%卸载曲线的斜率求得; β 为常数 ($\beta=1.034$); E_r 为约化弹性模量, E_r 与弹性模量 E 之间的关系如下式:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

其中, E 、 ν 和 E_i 、 ν_i 分别为被测材料和金刚石压头的弹性模量和泊松比, 计算时 $E_i=1140$ GPa, $\nu_i=0.07$, 夹杂物 U(N,C) 和 Nb_2C 以及基体的泊松比分别为 0.3、0.3 和 0.35^[13]。

根据 Fischer-Cripps 的理论^[14], 硬度 H 与最大剪切应力 τ_{max} 的关系为:

$$H = 2\tau_{max}(1 + \alpha) \quad (4)$$

其中, $\alpha=70.3^\circ$ 为 Berkovich 压头等效半锥角 (计算时采用弧度)。通过 Von Mises 屈服准则^[15,16]可以得到 τ_{max} 和 σ_y 的关系为:

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_y}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

结合公式 (4) 和 (5) 可以得到 σ_y 和 H 之间的关系为:

$$\sigma_y = H \frac{\sqrt{3}}{2(1 + \alpha)} \quad (6)$$

另外, 通过载荷-位移曲线还能获得材料的塑性指数 ψ , 塑性指数表征了材料在受外部应力应变时的弹塑性行为。纳米压痕中一种表征塑性指数的方式为^[17]:

$$\psi = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (7)$$

其中, A_1 和 A_2 所表示的面积如图 1 所示^[16]。当 $\psi=1$ 时 ($A_2=0$), 表示完全的塑性变形; 当 $\psi=0$ 时 ($A_1=0$), 表示完全的弹性行为; 当 $0 < \psi < 1$ 时, 表示粘弹塑性行为。

2 结果与讨论

2.1 相结构及组织

图 2 为铸态 U-5.5Nb 合金 XRD 图谱, 由图可知铸态 U-5.5Nb 合金组织由 α'' 相组成。Eckelmeyer^[18]指出 U-6Nb 合金淬火冷却速率大于 20 °C/s 时能得到完全的 α'' 亚稳相组织。本实验中采用电弧熔炼, 水冷铜模冷却, 类似于快冷淬火, 因此同样获得了 α'' 亚稳相组织。图 3 为 U-5.5Nb 合金抛光态和腐蚀态金相组织, 图 4 为 U-5.5Nb 合金中典型夹杂物形貌和成分分析。结果表明 U-5.5Nb 合金中主要形成大量的长条状 Nb_2C 夹杂物和少量方形的 U(N,C) 夹杂物。对抛光态合金中 Nb_2C 夹杂物统计分析表明 Nb_2C 夹杂物面分数为 0.8%, 夹杂物平均长度为 13.4 μm。腐蚀态的组织显示 U-5.5Nb 合金在凝固过程中形成了等轴晶, 平均晶粒尺寸为 24.3 μm。 Nb_2C 夹杂物在液态中形核长大, 并在合金凝固过程中起到异质形核的作用, 组织由树枝晶转变为等轴晶且晶粒得到细化。Sunwoo 和 Goto^[19]也指出在 α -U 中 Si 和 C 元素通过形成铈的硅化物和碳化物细化晶粒。

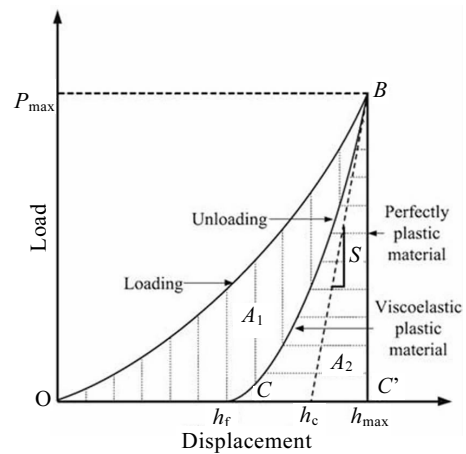


图 1 纳米压痕过程载荷-位移曲线示意图

Fig.1 Schematic diagram of indentation load-displacement curve^[16]

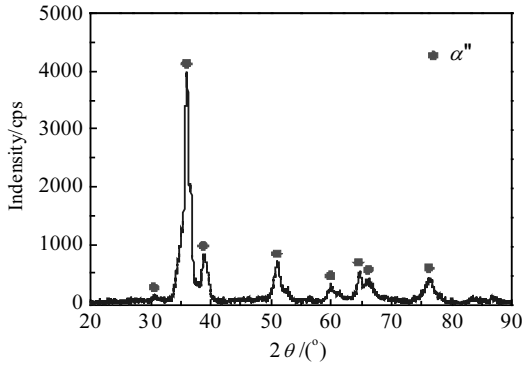


图 2 铸态 U-5.5Nb 合金 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of as-cast U-5.5Nb alloy

2.2 弹性模量和硬度

为获得 U-5.5Nb 合金中夹杂物和基体的硬度和弹性模量,采用纳米压痕对典型的 Nb₂C 和 U(N,C)夹杂物和基体进行表征,每种状态测量不少于 5 次并取平均值,结果如表 1 所示。铸态试样中 Nb₂C 夹杂物弹性模量和硬度最大,其平均弹性模量和硬度分别为 233.9 GPa 和 23.2 GPa;基体的弹性模量和硬度最小,其平均弹性模量和硬度分别为 63.7 GPa 和 3.8 GPa。U(N,C)夹杂物的弹性模量和硬度大于基体,分别为 145.9 GPa 和 5.1 GPa。

在 U-5.5Nb 合金中各夹杂物之间距离在几十个微米以上,纳米压痕技术测量的压痕深度在纳米尺度而不是传统硬度测量的压痕深度在微米或者毫米尺度,因此采用纳米压痕测量的结果不受周围夹杂物的

影响。基体可能会成为影响夹杂物测量精度的因素,但 Tsui 和 Pharr^[20]指出当夹杂物尺寸大于 5 μm 时,基体对测量的影响可以忽略。本研究中 Nb₂C 和 U(N,C)夹杂物尺寸都大于 5 μm,因此可以忽略基体对夹杂物力学性能测量精度的影响。夹杂物与基体之间弹性模量和硬度的差别导致材料在变形断裂过程中不同的微孔形成机理,这将在下一部分讨论。

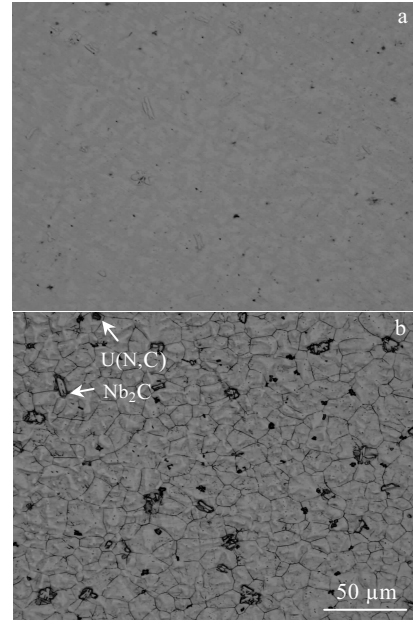


图 3 U-5.5Nb 合金金相组织
Fig.3 Optical micrographs of the U-5.5Nb alloy: (a) as-polished and (b) as-etched

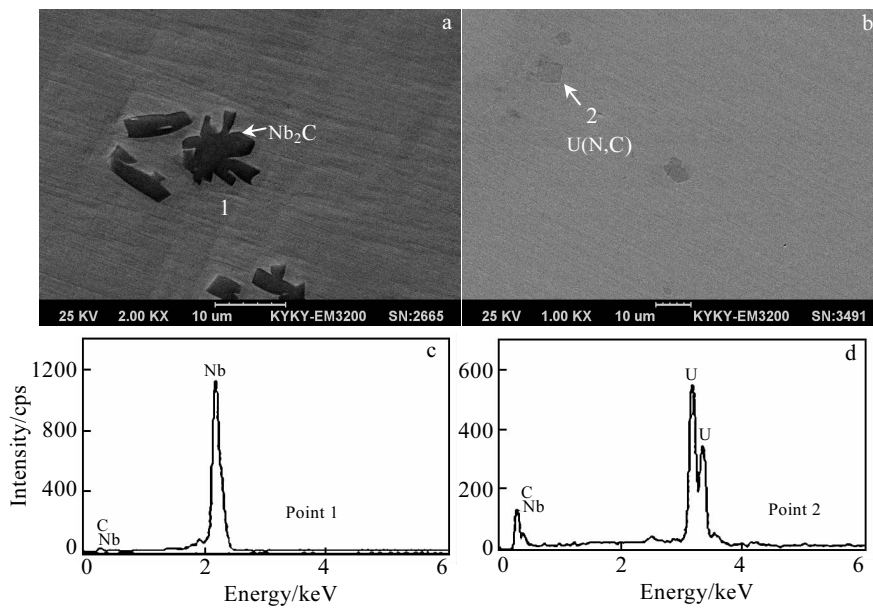


图 4 U-5.5Nb 合金中典型夹杂物形貌及成分
Fig.4 Morphologies (a, b) and EDS spectra (c, d) of typical inclusions in the U-5.5Nb alloy: (a, c) Nb₂C inclusion and (b, d) U(N,C) inclusion

表 1 夹杂物及基体纳米压痕表征结果

Inclusion	Reduced modulus, E_r /GPa	Elastic modulus, E /GPa	Hardness, H /GPa
Nb ₂ C	212.5 ± 10.3	233.9 ± 13.8	23.2 ± 2.6
U(N,C)	141.8 ± 5.1	145.9 ± 5.0	5.1 ± 0.2
Matrix	68.6 ± 0.4	63.7 ± 0.4	3.8 ± 0.1

2.3 塑性指数和强度计算

为研究 U-5.5Nb 合金中夹杂物和基体的弹塑性变形特征, 分别对夹杂物和基体的载荷-位移曲线进行分析。由图 5 可知在相同的载荷下 Nb₂C 夹杂物的残余压痕深度最小, 这表明其塑性变形最小而弹性回复能力最好。U(N,C)夹杂物和基体的残余压痕深度明显大于 Nb₂C 夹杂物, 说明其塑性变形大而弹性回复能力较差。

通过表 1 中所获得的夹杂物和基体的硬度并结合公式 (6) 和公式 (7) 可以得到夹杂物和基体的屈服强度和塑性指数, 结果如表 2 所示。Nb₂C 夹杂物的屈服强度最高, 为 9.03 GPa, 基体最低, 为 1.48 GPa, 而 U(N,C)夹杂物的屈服强度略高于基体, 为 1.98 GPa。塑性指数计算结果显示 U(N,C)夹杂物的塑性指数值最大, 为 0.78, Nb₂C 夹杂物塑性指数值最小, 为 0.43, 基体的塑性指数值为 0.63。这表明 U(N,C)夹杂物在变形过程中倾向于发生塑性变形而 Nb₂C 夹杂物更倾向于发生弹性变形。

高的硬度和屈服强度以及低的塑性指数表明 Nb₂C 夹杂物在变形过程中不容易发生断裂, 但容易在与基体之间的界面处发生分离而产生微孔。U(N,C)夹杂物由于低的硬度、屈服强度以及容易发生塑性变形的倾向, 在变形过程中应力集中很容易造成其破裂而形成微孔。其他学者的研究也证实了 UC 夹杂物容易在断裂过程中发生破裂而形成微孔^[4,10,11]。本课题组前期的研究工作也证实了 Nb₂C 和 U(N,C)两种夹杂物在 U-5.5Nb 合金变形直至断裂过程中不同的微孔产生行为^[21]。

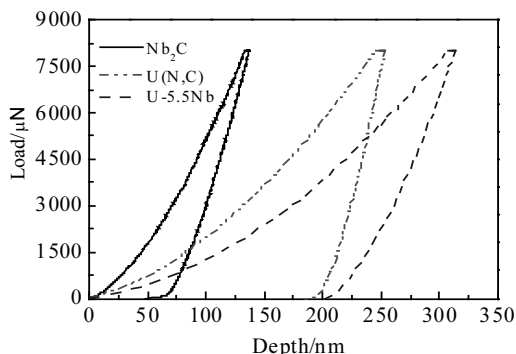


图 5 不同夹杂物和基体载荷-位移曲线

Fig.5 Load-depth curves of inclusions and matrix

2.4 基体弹性模量和硬度随深度的变化

另一种表征基体弹性模量和硬度的方法为采用加载/卸载技术分析弹性模量和硬度随深度的变化。图 6 为多步循环加载/卸载曲线, 图 7 为基体弹性模量和硬

表 2 夹杂物和基体的塑性指数及屈服强度

Property	Nb ₂ C	U(N,C)	Matrix
Yield strength/GPa	9.03	1.98	1.48
Plasticity index	0.43	0.78	0.63

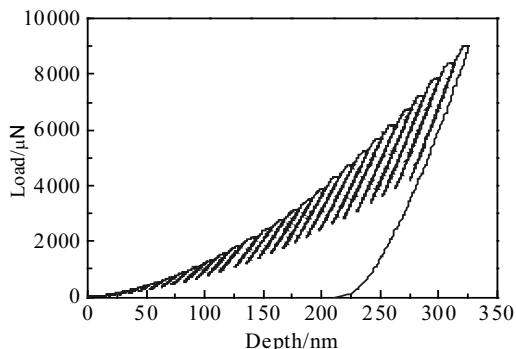


图 6 U-5.5Nb 合金基体加卸载曲线

Fig.6 Load-depth curve for the load/partial unload nanoindentation test of matrix in the U-5.5Nb alloy

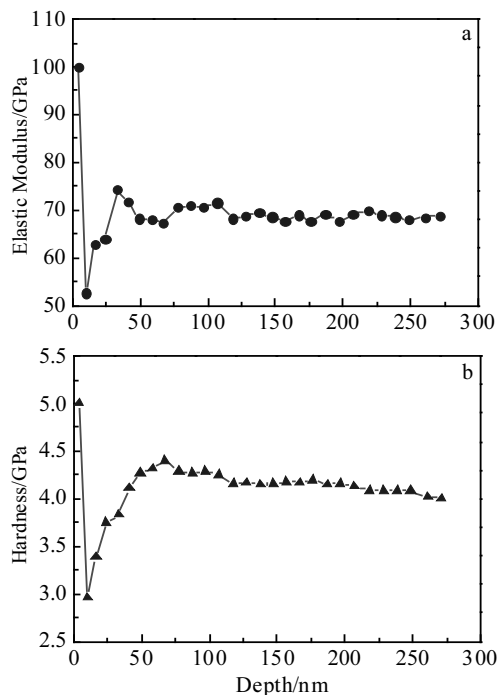


图 7 U-5.5Nb 合金基体弹性模量和硬度随深度的变化曲线

Fig.7 Variation of elastic modulus (a) and hardness (b) with depth of matrix in the U-5.5Nb alloy

度随深度的变化。起始加卸载步时受表面 UO_2 的影响其弹性模量和硬度值均偏高^[13], 当压痕深度增加时, 弹性模量和硬度值均明显降低, 且进一步随深度的增加而增加, 在位移超过 100 nm 后趋于一个稳定值, 弹性模量稳定在 67 GPa, 硬度稳定在 4.2 GPa。Hackenberg 等^[22]采用单向拉伸实验测得 U-5.6Nb 合金的平均弹性模量为 65.3 GPa。Wheeler 等^[13]同样采用单向拉伸实验测得 U-6Nb 合金的弹性模量为 62 GPa。本研究中采用纳米压痕技术测得的基体弹性模量和拉伸实验结果基本吻合。因此, 纳米压痕技术能准确测量 U-5.5Nb 合金基体的弹性模量。

3 结 论

1) 电弧熔炼铸态 U-5.5Nb 合金中为 α'' 亚稳相组织, 合金中主要夹杂物为长条状的 Nb_2C , 其面分数为 0.8%, 夹杂物平均长度为 13.4 μm , 在基体中还观察到了少量方形的 U(N,C) 夹杂物。

2) 纳米压痕技术分析表明 Nb_2C 夹杂物的平均弹性模量和硬度分别为 233.9 GPa 和 23.2 GPa, U(N,C) 夹杂物的平均弹性模量和硬度分别为 145.9 GPa 和 5.1 GPa, 基体的平均弹性模量和硬度分别为 63.7 GPa 和 3.8 GPa。 Nb_2C 夹杂物的弹性模量和硬度明显高于 U(N,C) 夹杂物和基体。

3) 计算结果表明 Nb_2C 夹杂物的屈服强度最高, 而塑性指数最低, Nb_2C 夹杂物更倾向于弹性变形。U(N,C) 夹杂物的强度低而塑性指数最高, 表明其在变形过程中更倾向于塑性变形并容易发生破裂。

4) 基体弹性模量和硬度随着加载深度的变化而趋于稳定值, 弹性模量稳定在 67 GPa, 硬度稳定在 4.2 GPa, 这和单次加载获得的弹性模量和硬度基本一致, 也和文献中报道的单向拉伸实验测得的弹性模量相符。

参考文献 References

- [1] Wu Yanpin, Wu Quanwen, Zhu Shengfa *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 478: 7
- [2] Li Yubin(李玉斌), Wang Xiangdong(王向东), Wang Wei(王巍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 391
- [3] Anagnostidis M, Colombié M, Monti H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 11(1): 67
- [4] Sunwoo A J, Hiromoto D S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 327: 37
- [5] Zhao Yawen(赵雅文), Xiao Dawu(肖大武), He Lifeng(何立峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 484
- [6] Qiu Zhicong(邱志聪), He Lifeng(何立峰), Xiao Dawu(肖大武) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2829
- [7] Kelly A M, Field R D, Thoma D J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 429: 118
- [8] Venkert A, Aizenshtein M, Arkush R *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 231: 254
- [9] Scotta T B, Petherbridge J R, Harkera N J *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2011, 195: 115
- [10] Zalkind S, Sabag O, Makove I *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 2002, 21: 551
- [11] Davies D M, Martin J W. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1961, 3: 156
- [12] Oliver W C, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7: 1564
- [13] Wheeler D W, Morris S T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 385: 122
- [14] Fischer-Cripps A C. *Nanoindentation*[M]. New York: Springer, 2011: 14
- [15] Albrecht H J, Hannach T, Häse A *et al.* *Archive of Applied Mechanics*[J], 2005, 74: 728
- [16] Wang Yunnan, Yang Jian, Bao Yanping. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46A: 281
- [17] Briscoe B J, Fiori L, Pelillo E. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 1998, 31: 2395
- [18] Eckelmeyer K H, Romig A D, Weirlick J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1984, 15A: 1319
- [19] Sunwoo A, Goto D. *Scripta Materialia*[J], 2002, 47: 261
- [20] Tsui T Y, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1999, 14: 292
- [21] Chen Dong, Chen Xianglin, Ma Rong *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2018, 34(1): 12
- [22] Hackenberg R E, Brown D W, Clarke A J *et al.* *U-Nb Aging Final Report LA-14327*[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2007

Nanoindentation Characterization of Inclusions in U-Nb Alloy

Chen Dong, Li Ruiwen, Ma Rong, Chen Xianglin, Wang Zhenhong, Su Bin, Zhang Xinjian, Meng Daqiao
(China Academy of Engineering Physics, Jianguyou 621907, China)

Abstract: Mechanical properties of the Nb₂C and U(N,C) inclusions and matrix in the U-5.5Nb alloy were characterized by nanoindentation and the yield strength and plasticity index were calculated from the obtained hardness. The result from experiment shows that the Nb₂C inclusion has the highest elastic modulus and hardness, while the corresponding values of the U(N,C) inclusion are far less than those in the Nb₂C inclusion but higher than those of matrix. Moreover, the result calculated from hardness shows that the yield strength of the Nb₂C inclusion is the highest, but the plasticity index is the lowest, which reveals that the Nb₂C inclusion inclines to elastic deformation. However, the yield strength of the U(N,C) inclusion is low and the plasticity index of the U(N,C) is the highest, which reveals that the U(N,C) inclusion prefers to plastic deformation and also can break easily. Elastic modulus and hardness from multi-cycle load/unload test are close to those obtained by single load/unload test. In addition, the elastic modulus obtained from nanoindentation accord with the value obtained by tensile test in the literature.

Key words: U-5.5Nb alloy; nanoindentation; inclusions; mechanical property

Corresponding author: Chen Dong, Candidate for Ph. D., Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguyou 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626826, E-mail: chendongneu@126.com