



氢气辅助镁还原-烧结制备 Zr-2.5Nb 合金

董朝望^{1,2}, 赵金龙^{1,2}, 夏 阳¹, 郭学益^{1,2}, 刘汉宁^{1,2}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 资源循环研究院, 长沙 410083)

摘 要: 传统的克劳尔方法制备锆铌合金存在工艺流程长、易被杂质元素污染等问题。本文提出一种利用氢气辅助镁还原-压制烧结直接制备锆铌合金的新工艺。以 Zr-2.5Nb 为目标合金, 在氢气气氛下利用镁粉还原金属氧化物 ZrO_2 和 Nb_2O_5 的混合物, 成功制备出氧质量分数低至 0.038% 的 Zr-2.5Nb 氢化合金粉末, 之后对制备出的合金粉末进行冷等静压-烧结, 制备 Zr-2.5Nb 合金。对制备出的合金粉末的元素含量、形貌及粒度进行了分析, 探究了烧结温度对合金性能的影响。结果表明: 合金粉末中 Nb 质量分数为 2.29%, 平均粒度为 61.88 μm 。当烧结温度为 1400 $^\circ\text{C}$ 时, 合金产品致密度和硬度分别达到最大, 分别为 95.36% 和 250.3 HV, 合金的压缩强度在 1300 $^\circ\text{C}$ 时达到最高值 1059 MPa。制备出的合金硬度和压缩性能均满足美国工业核级锆合金标准。

关键词: 还原; Zr-Nb 合金; 粉末; 烧结

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3306-09

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

引文格式: 董朝望, 赵金龙, 夏 阳, 等. 氢气辅助镁还原-烧结制备 Zr-2.5Nb 合金[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3306-3314. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42823

DONG Zhao-wang, ZHAO Jin-long, XIA Yang, et al. Preparing Zr-2.5Nb alloy by hydrogen assisted magnesium reduction and sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3306-3314. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42823

锆铌合金不仅具有低的热中子俘获截面、良好的加工性能和较好的耐腐蚀性, 且合金中的铌元素能有效减少合金的吸氢量和少量杂质的不利影响, 因此锆铌合金常被选为核反应堆压力管及堆芯等结构材料^[1-3]。目前多数锆合金产品的制备方法和钛合金产品类似, 基于传统的克劳尔工艺得到纯的锆金属, 再经过合金元素掺杂熔炼、铸造、机加工等工艺获得可以应用的锆合金, 在该过程中氯化工艺对设备要求高, 熔炼及铸造加工过程合金产品极易被污染、导致在生产中对环境和设备都提出比较严

格的要求, 因此传统的方法存在能耗高、流程长、材料利用率低等问题^[4-8]。近年来学者提出了多种生产金属锆的方法, 如钙还原法^[9]、钠还原法^[10]、电解法^[11]等。但这些方法对比克劳尔法没有明显优势, 钙还原法需要的还原温度较高, 钠还原法回收 NaCl 能耗高, 电解法产品的氧含量高。粉末冶金^[12]具有近净成型的特点, 可以有效避免合金成分的偏析, 材料利用率高, 很大程度上降低了生产成本, 粉末冶金分为混合元素法和预合金法^[13-14], 无论哪种粉末冶金方法制备锆合金, 前提是要经过克

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004342); 湖南省自然科学基金杰出青年基金资助项目(2021JJ20065)

收稿日期: 2021-12-22; **修订日期:** 2022-02-28

通信作者: 夏 阳, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877863; E-mail: yang.xia@csu.edu.cn

郭学益, 教授, 博士; 电话: 0731-8887625; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

劳尔法制备出锆金属, 无法避免氯化过程。XIA 等^[15-16]研究发现, 利用氢气辅助镁还原 TiO_2 可以制备出氧含量极低的钛粉, 氢气辅助还原高钛渣可以得到氧含量较低的钛合金粉末^[17]。基于此, 本文直接以金属氧化物 ZrO_2 和 Nb_2O_5 为原料, 利用镁粉做还原剂, 在氢气氛围下还原制备 Zr-2.5Nb 合金粉末, 再对合金粉末进行烧结, 制备出 Zr-2.5Nb 合金, 对 Zr-2.5Nb 粉末的制备工艺进行探究, 对烧结粉末的元素含量、形貌、元素分布规律及粒度等进行了表征; 探究了烧结温度对合金物相, 合金元素分布及力学性能的影响。

1 实验

以购买自阿拉丁试剂网的 ZrO_2 和 Nb_2O_5 粉末为原料, 镁粉为还原剂, MgCl_2 为添加剂, 工艺流程如图 1 所示。

以 Zr-2.5Nb 为目标合金, 按照合金中锆铌元素的质量比 97.5:2.5 计算出所需的 ZrO_2 与 Nb_2O_5 的质量比为 131.9:3.57, 按照该比例称取一定量的氧化锆和氧化铌粉末, 并用镁粉作为还原剂, 镁粉的质量为称量好的氧化物的理论还原质量的 120%, 加入氧化物质量的 20% 的氯化镁作为添加剂以增加离子传导速率, 强化反应。将称量好的氧化物、镁粉和氯化镁在滚筒混料机中以 60 r/min 中的转动速率混合 6 h。再将混好的粉末装入钼坩埚后放入管式炉中, 在氢气气氛下升高至 750 °C 保温 4 h 后自然冷却至室温, 取出实验样品放入醋酸溶液中除去过量的镁粉和反应生成的氧化镁。浸出后的粉末干燥后放入刚玉方舟后再置于管式炉中, 在氢气气氛

下, 加热至 1300 °C 保温 2 h 进行热处理, 以减小粉末孔隙率对粉末氧含量的影响。待热处理结束后, 将合金粉末研磨至 45 μm 以下。最后将热处理好的粉末加入合金粉末质量的 20% 的氯化镁及 10% 的氯化镁混合均匀后在管式炉氢气气氛下进行脱氧。脱氧温度为 750 °C, 时间为 4 h。脱氧结束后重复上述浸出步骤, 干燥后得到脱氧后的低氧粉末产品。合金粉末装入 $d\ 10\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ 的聚氨酯模具中, 将模具放入在冷等静压机(型号: 金开源 U100)中, 设置压力为 350 MPa 压力下压制成柱状, 随后在管式炉中氩气气氛下加热至指定温度并保温固定时间进行烧结制备出锆铌合金产品。利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、粒度分析仪(MASTERSIZER 2000)、扫描电镜(MIRA3-TESAN)、固体密度仪(DH-600X)、万能力学试验机(SHK-A101)、维氏硬度计(7MHVS-50A)等对粉末中杂质元素、合金的密度、微观组织、粉末密度、材料的力学性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 合金粉末元素含量分析

氧化物经过还原、热处理及脱氧三个步骤后粉末产品中的金属 Zr 含量较高, 为了准确表征元素含量, 利用 ICP-MS 对含量较低的其他元素进行表征, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 锆铌合金还原粉末中的主要杂质为镁元素, 这主要是因为洗涤过程中镁未被彻底清洗导致的。热处理粉末中镁质量分数降低至 0.002%, 这是因为热处理温度较高, 使粉末中极少

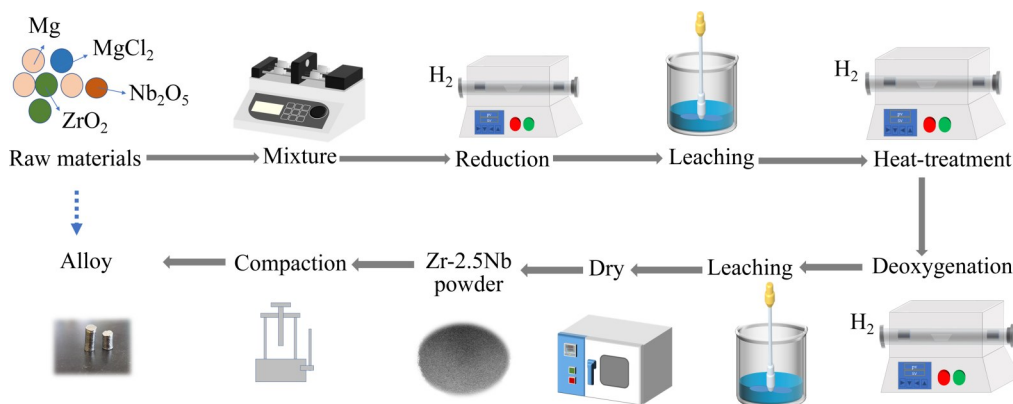


图 1 Zr-2.5Nb 合金制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of preparing Zr-2.5Nb alloy

量的Mg随着温度的升高而挥发，此外因为原料的原因，粉末中含有少量的杂质元素B、Sn、Co、Ti等。原料混合氧化物中的氧含量通过 ZrO_2 与 Nb_2O_5 的质量比131.9:3.57及各自中氧元素的质量分数26.01%和30.07%来计算，计算方法为 $(m_1w_1+m_2w_2)/(m_1+m_2)$ ，式中： m_1 和 m_2 分别取氧化物质量比中的131.9和3.57； w_1 和 w_2 分别指 ZrO_2 与 Nb_2O_5 中氧元素的质量分数。通过计算可知原料中氧元素的质量分数为26.1%。还原后产品粉末的氧质量分数成功降低至约0.685%，氧元素的去除率超过97%。随后将第一步还原的粉末在氢气气氛中在1300℃下

热处理2 h，热处理粉末的氧质量分数仍有小幅下降至0.51%。这可能是因为锆铌金属发生合金化，使得氢气将一部分氧元素脱除。最后，在氢气气氛下以镁为还原剂，在750℃的温度下保温6 h进行第二步还原脱氧。最终的锆铌金属粉末的氧质量分数成功降低到0.038%，远低于美国核级海绵锆标准(ASTM B349/B349M-16)的要求，ASTM B349/B349M-16标准海绵锆含氧量最高为0.14%。

2.2 粉末产品粒度及形貌分析

图2所示为原料、还原粉末及脱氧粉末的

表1 各步骤粉末元素质量分数
Table 1 Elements mass fraction of powder at each step

Element	Mass fraction/%								
	Nb	Mg	Al	As	B	Sn	Co	Ti	O
Reduced	2.290	0.810	0.026	0.2233	0.0097	0.060	0.011	0.019	0.685
Heat-treated	2.271	0.002	0.023	0.001	0.005	0.004	0.001	0.005	0.510
Deoxygenation	2.279	0.002	0.0191	0.001	0.005	0.004	0.001	0.005	0.038

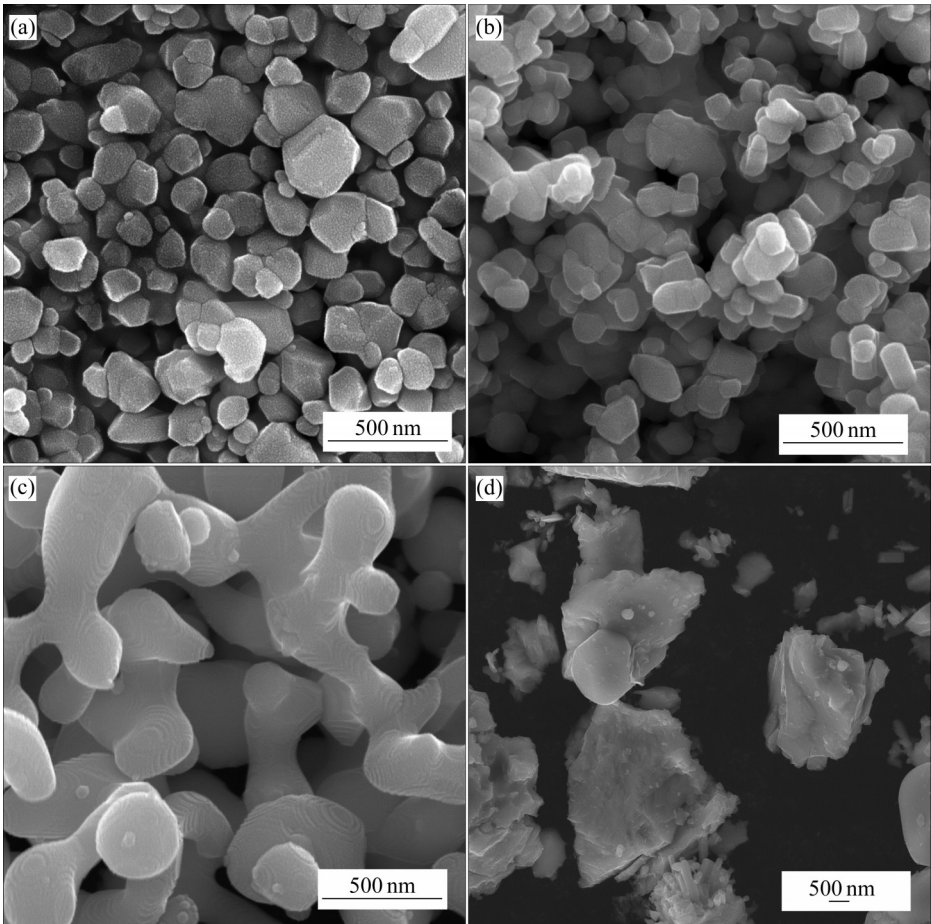


图2 原料、还原粉末及脱氧粉末的SEM像
Fig. 2 SEM images of ZrO_2 powder(a), Nb_2O_5 powder(b), reduced powder(c) and deoxidized powder(d)

SEM像。

由图2(a)和2(b)可知, 原料中颗粒尺寸较小, 呈相互独立不规则的椭球状, 图2(c)所示为氢气气氛下还原后的合金粉末, 由于镁还原氧化物过程为自蔓延过程, 导致系统温度较高, 还原后的合金粉末颗粒有所黏接, 颗粒尺寸相对于原料尺寸增长变大。将热处理后的合金粉末研磨破碎后通过350目筛子再与镁粉混合脱氧, 得到脱氧合金粉末如图2(d)所示, 可以看出由于热处理高温下颗粒发生烧结, 颗粒之间间距变小, 尺寸进一步增大, 导致脱氧后的金属粉末产品表面为无孔洞的致密块状。合金粉末经过磨抛处理后的背散射电子显微图像及元素分布如图3所示。

图3的结果表明, 脱氧后的粉末中Zr和Nb的分布相对比较均匀, 经过高温热处理后的合金粉末中的Nb元素已经固溶进入含量较多的Zr基体中, 经过脱氧阶段的长时间保温, 可能会有部分含Nb元素的晶粒聚集导致部分区域Nb元素略高。

图4所示为最终产品的粒度分布结果, 由图4可知, 产品锆铌金属粉末的平均粒度为61.88 μm , D_{10} =5.897 μm , D_{50} =42.36 μm , D_{90} =147.49 μm 。

D_{10} , D_{50} 和 D_{90} 分别为样品的累积粒度分布数达10%, 50%和90%时对应的粒径。最终产品的粒度主要取决于热处理破碎后的粉末粒度, 既不能破碎太细导致粉末的颗粒尺寸太小而引起比表面积增大, 可能会使粉末表面更易氧化, 粉末氧含量增加。也不能太粗而不利于烧结。

2.3 烧结产品物相及形貌表征

图5所示为1200 $^{\circ}\text{C}$, 1300 $^{\circ}\text{C}$ 及1400 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结产品的产品物相结果。

由图5可知, 当烧结温度为1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 合金产品中的主要物相为Zr物相, 由于Zr和Nb不均匀固溶, 物相中有少量的Zr-Nb化合物相出现, 随着温度的升高, Nb在锆基体中的固溶度增加, 当温度为1400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 仅可以检测出 β -Zr相。合金横截面形貌如图6所示。

由图6可以看出, 烧结温度为1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 合金断面存在较为明显的孔隙, 合金中有明显的两相组成, 灰色区域的金属Nb含量高于深色区域, Nb固溶于 α -Zr中形成 β 相, 随着温度的升高, 合金的致密度增加, 孔隙明显降低, 当温度为升高至

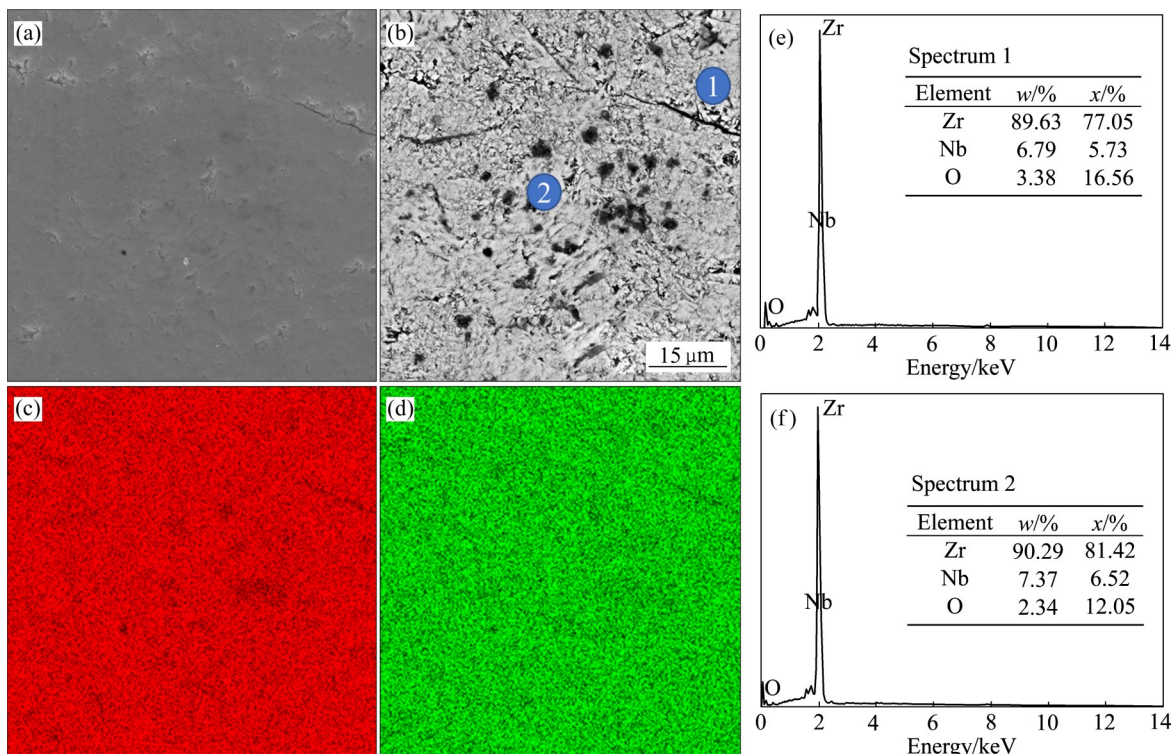


图3 脱氧粉末元素分布结果

Fig. 3 SEM-mapping of deoxidized powder: (a) SEM image; (b) BSE image; (c) EDS elemental mapping of Zr; (d) EDS elemental mapping of Nb; (e) Element content of point 1; (f) Element content of point 2

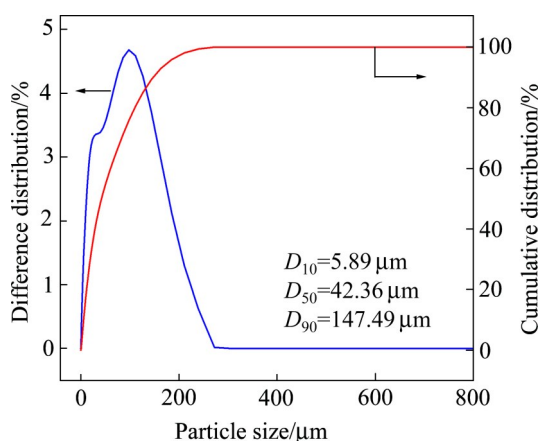


图4 脱氧粉末粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of deoxidized powder

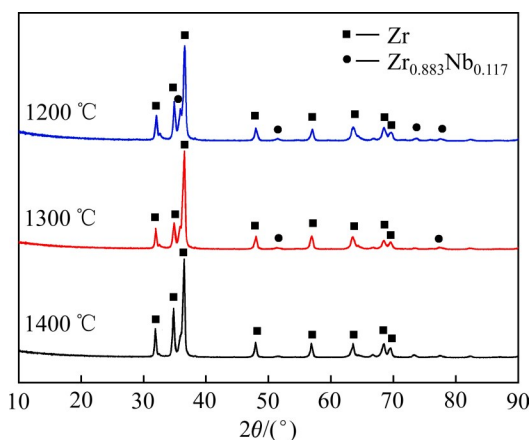


图5 在 1200 °C、1300 °C 和 1400 °C 下烧结合金的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of sintering alloy at 1200 °C, 1300 °C and 1400 °C

1300 °C 和 1400 °C 时, 铌在锆基体中的固溶度加强, 两相差异变小, 从 SEM 合金断面放大图中可以观察到 Nb 含量分布的变化规律, 随着温度逐渐升高, 明显观察到含 Nb 的 β 相晶粒长大, 这对力学性能可能会有影响。对合金进行维氏硬度测试, 结果如图 7(a) 所示, Average 对应的数值指五个点的平均硬度。由图 7(a) 可以看出, 随着温度的升高, 合金的致密度增加, 从而合金的硬度逐渐升高。图 7(b) 所示为合金的压缩强度变化, 合金的压缩强度先增加后减小, 1300 °C 时合金的压缩强度最高为 1059 MPa, 1400 °C 强度降低是因为温度的升高引起晶粒的粗大导致的。硬度和强度的变化不一致, 这可能是因为硬度主要和合金的致密度相关, 致密度越高, 合金的硬度越高, 而影响强度的

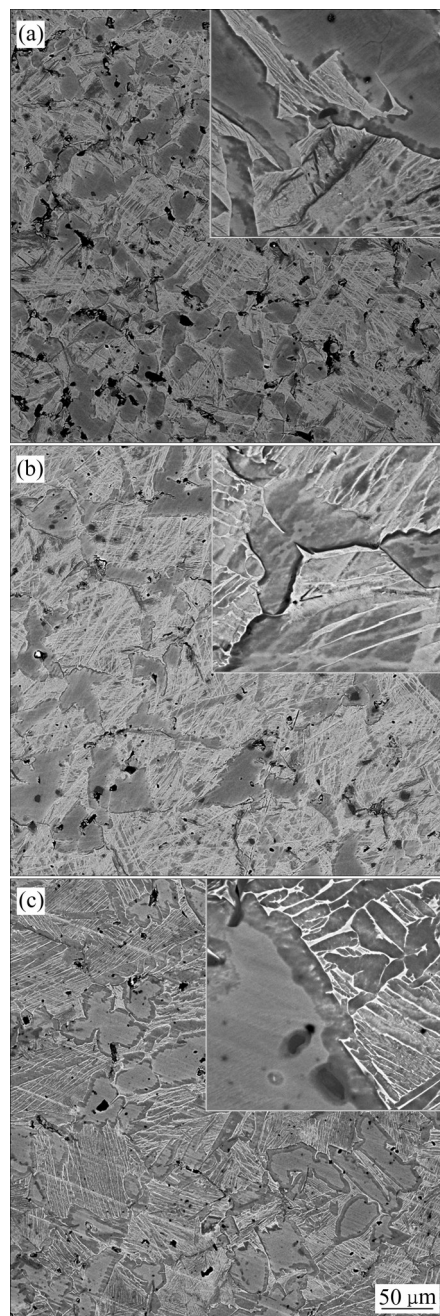


图6 在 1200 °C、1300 °C 和 1400 °C 下烧结合金的横截面 SEM 像

Fig. 6 SEM image of cross section of sintering alloy at different temperatures: (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C

因素不仅和致密度相关, 还与合金中晶粒的均匀化、粗细及分布等相关。

2.4 合金的密度

合金的理论密度^[18]计算公式如下: $\rho_{th} = 100 / \left(\frac{w_{Zr}}{\rho_{Zr}} + \frac{w_{Nb}}{\rho_{Nb}} \right)$, 式中, w_i 和 ρ_i ($i = \text{Zr, Nb}$) 分别为

金属组分 i 的质量分数和相应金属的密度。计算得到本研究中 Zr-2.5Nb 合金的理论密度为 6.529 g/cm^3 。利用密度仪测量了烧结合金的密度, 结果如图 8 所示。

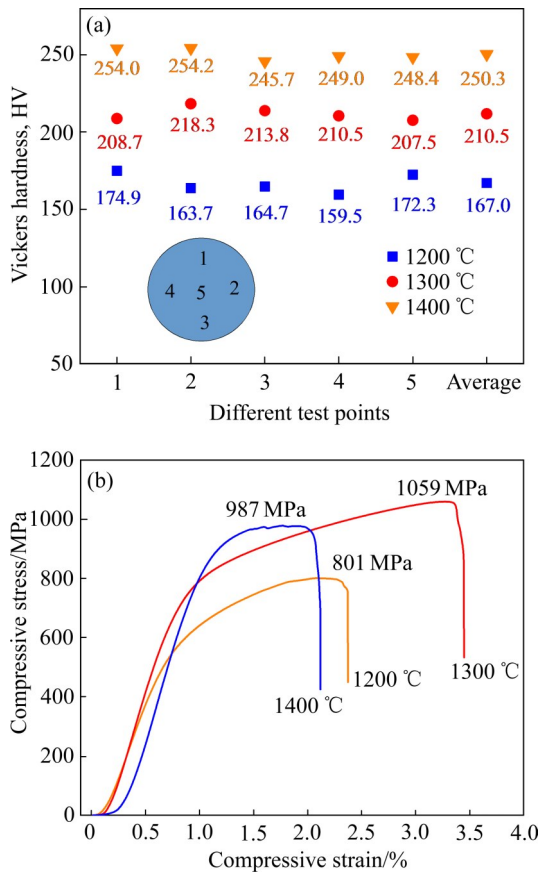


图 7 在 1200 °C、1300 °C 和 1400 °C 下烧结合金的维氏硬度和压缩强度

Fig. 7 Vickers hardness(a) and compressive strength(b) of sintering alloy at 1200 °C, 1300 °C and 1400 °C

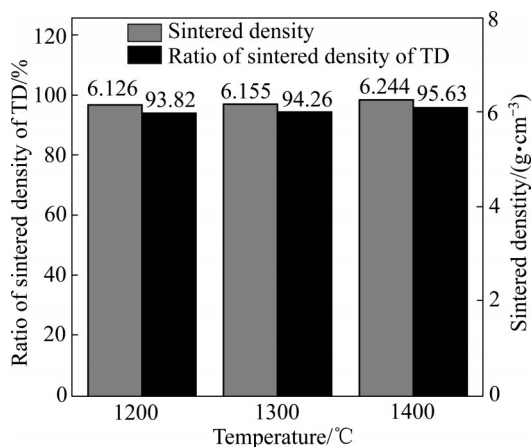


图 8 在 1200 °C、1300 °C 和 1400 °C 下烧结合金致密度及密度与温度的关系

Fig. 8 Relationship of densification and density of sintered alloy at 1200 °C, 1300 °C and 1400 °C

如图 8 所示, 实际密度均达到理论密度的 93% 以上。烧结合金的密度在 1200~1400 °C 温度范围内, 随温度升高而增加。在 1400 °C 时, 钨钼合金的密度最高为 6.244 g/cm^3 , 达到理论密度的 95.63%。

3 理论分析

实验所用 Nb_2O_5 质量较少, 氧化铌被还原成 Nb 后不会和氧元素形成固溶体, 该研究只探究氢气下镁粉还原 ZrO_2 的可行性及氢气的辅助还原机理。利用 HSC Chemistry 商业软件模拟了氩气与氢气气氛下镁还原氧化锆的还原反应过程。图 9(a) 中为氩气气氛下镁还原氧化锆反应平衡成分图, 该反应过程以氧化锆与镁金属为原料, 所需镁金属的质量为镁还原氧化锆化学反应理论质量的 1.2 倍, 结果表明在低于 800 °C 时生成了氧化镁与锆金属单质, 图 9(b) 所示为氢气气氛下镁还原氧化锆的反应平衡成分图, 同样的该反应过程以氧化锆与镁金属为原料, 所需镁金属的质量同样为理论值的 1.2 倍。模拟结果显示还原反应在低于 650 °C 时生成了氢化锆 (ZrH_2) 及氧化镁。当温度高于 800 °C 时, 氢化锆发生脱氢反应生成锆金属单质。氢气的引入使得镁金属热还原反应在更低的温度达到平衡, 并且由于氢气的脱氢反应在 700 °C 以上进行, 所以在氢气气氛下中选择反应温度应 $\leq 750 \text{ °C}$ 。利用 Pandat 的 PanPhaseDiagram 模块计算 Zr-H 二元系统的相平衡和 $\text{Zr-H}_x\text{-O}_y$ 固溶体热力学性质。图 9(c) 为 Zr-H 二元系统相平衡图, 在 750 °C 时随着氢含量的增加, 氢元素的固溶度约为 0.1% 时, Zr-H 固溶体从 α 相转变为 $\alpha+\beta$ 相。氢元素的固溶度为 2% 以上时, 稳定相为 δ 相的 ZrH_2 。同时, 利用 Pandat 的焓的数据库对 $\text{Zr-H}_x\text{-O}_{0.01}$ 固溶体的吉布斯自由能进行了计算, 其中 x 为氢元素的固溶度。结果如图 9(d) 所示, 在 750 °C 下, 当氢元素固溶度为 0.1% 时, $\text{Zr-H}_{0.1}\text{-O}_{0.01}$ 固溶体的吉布斯自由能, 相比 $\text{Zr-O}_{0.01}$ 固溶体的值升高了 10 倍以上, 并且随着氢元素固溶度的升高, $\text{Zr-H}_x\text{-O}_{0.01}$ 固溶体的吉布斯自由能不断升高, 说明了氢元素的引入使 Zr-O 固溶体失稳, 增强了镁粉的脱氧能力, 可以获得氧含量更低的粉末。

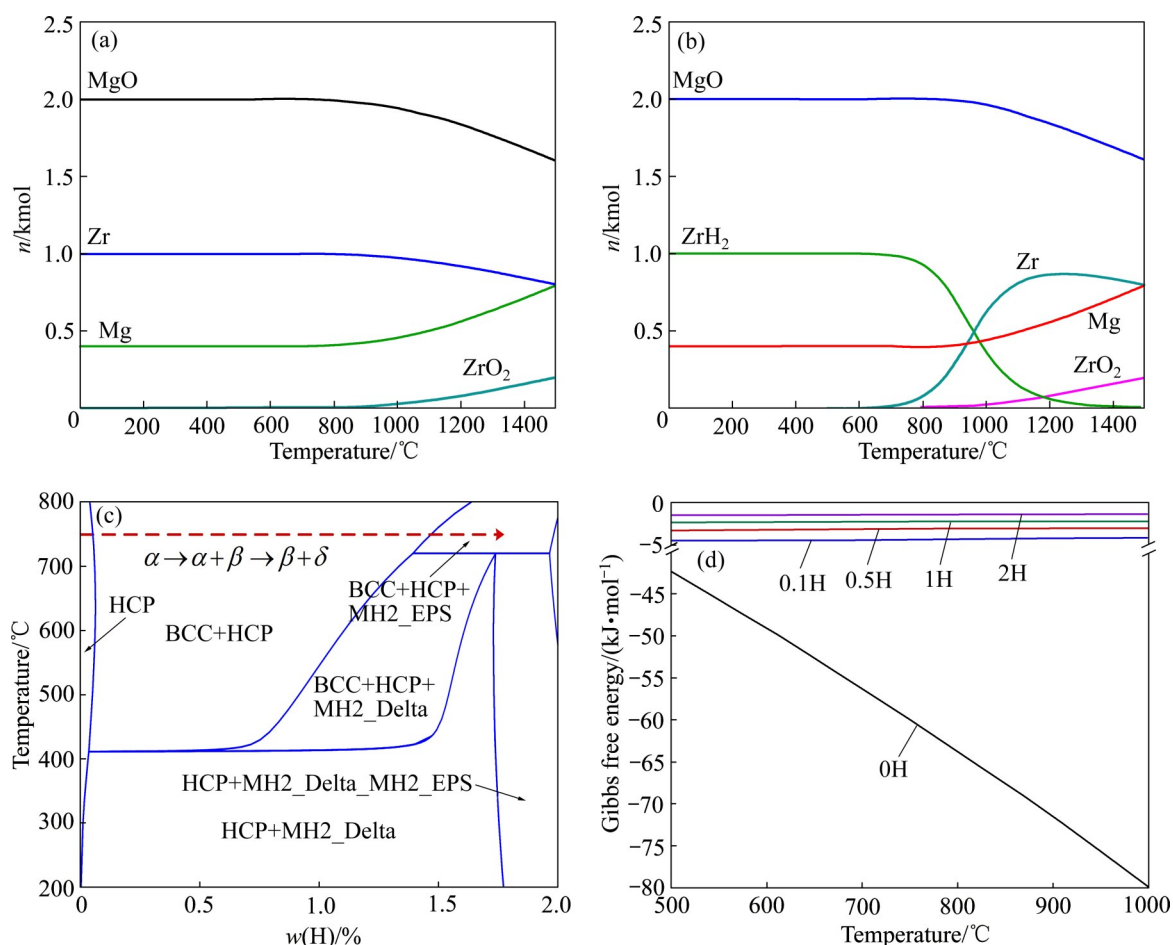


图9 对Ar和H₂中氧化锆与镁反应的热力学建模结果及Zr-H相图分析和氢元素对Zr-H_x-O_{0.01}固溶体吉布斯能的影响
Fig. 9 Thermodynamic simulation of ZrO₂ reduced by Mg in argon(a) and in hydrogen(b), Zr-H phase diagram(c), and Gibbs free energy(d) of Zr-H_x-O_{0.01}

4 结论

1) 氢气气氛下, 以镁粉作为还原剂, 可以制备得到氧含量低至0.038%的锆铌合金粉末, 合金粉末中的铌含量为2.279%, 平均粒度为61.88 μm。

2) 通过烧结合金粉末制备得到了锆铌合金, 随着烧结温度从1200 °C升高至1400 °C, 合金的致密度增加, 硬度增加, 提高烧结温度既可以增加致密度, 促进合金化, 又可以使晶粒粗化, 但温度过高, 晶粒粗化不利于合金的强度。因此当温度为1300 °C和1400 °C时合金硬度和强度分别达到最大。该方法制备得到的合金满足ASTM核级标准锆合金要求, 即压缩强度最小为345 MPa(R60706)或380 MPa(R60705)和ASTM核级锆合金标准(R60901,

R60902)的维氏硬度范围(150~500 HV)。

3) 通过理论计算表明了氢气的存在削弱了Zr-O固溶体的结合力, 使Zr-O固溶体的吉布斯自由能扩大, 增强了镁粉的还原脱氧极限, 有利于获得氧含量更低的合金粉末。

REFERENCES

- [1] 张夫恩, 栾佰峰, 王 轩, 等. Zr合金设计方法的研究现状及发展趋势[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(5): 1819-1824.
ZHANG Fu-en, LUAN Bai-feng, WANG Xu-an, et al. Research status and prospect of Zr alloys design methods[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(5): 1819-1824.
- [2] 柴林江, 栾佰峰, 周 宇, 等. 锆合金第二相研究述评(I): Zircalloys合金[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6):

- 1594-1604.
- CHAI Lin-jiang, LUAN Bai-feng, ZHOU Yu, et al. Review of second phase particles on zirconium alloys(I): zircaloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1594-1604.
- [3] 张福全, 黄阳正, 周帖武, 等. 退火对新型锆合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 140-149.
- ZHANG Fu-quan, HUANG Yang-zheng, ZHOU Dian-wu, et al. Influence of annealing on microstructure and properties of a novel zirconium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(1): 140-149.
- [4] DONG Q S, QIN H, YAO Z W, et al. Irradiation damage and hardening in pure Zr and Zr-Nb alloys at 573 K from self-ion irradiation[J]. Materials & Design, 2019, 161: 147-159.
- [5] GUGULOTH K, MITRA R, CHOWDHURY S G, et al. Mechanism of creep deformation with evolution of microstructure and texture of Zr-2.5Nb alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 721: 286-302.
- [6] KROLL W J, SCHLECHTEN A W, YERKESL A. Ductile zirconium from zircon sand[J]. Transactions of the Electrochemical Society, 1946, 89(1): 263-276.
- [7] 张 楷, 徐 亮. 锆冶金技术的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(6): 30-37, 55.
- ZHANG kai, XU Liang. Research progress in zirconium metallurgical technology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(6): 30-37, 55.
- [8] 谢珊珊, 李 慧, 张士宪, 等. 金属锆的制备工艺[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 27-29.
- XIE Shan-shan, LI Hui, ZHANG Shi-xian, et al. Preparation process of metal zirconium[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 27-29.
- [9] 郭春芳, 董云会. 金属锆制备方法的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(2): 63-67.
- GUO Chun-fang, DONG Yun-hui. Development of zirconium metal preparation method[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2008, 36(2): 63-67.
- [10] 黄景存, 刘 海, 马朝辉, 等. 铝热法直接还原氧化锆制备金属锆的研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(9): 1103-1110.
- HUANG Jing-cun, LIU Hai, MA Zhao-hui, et al. Perpetration of Zr from ZrO_2 by aluminothermic reduction[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(9): 1103-1110.
- [11] 郭春芳, 董云会, 于先进, 等. 直接电脱氧法制备金属锆[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 1019-1023.
- GUO Chun-fang, DONG Yun-hui, YU Xian-jin, et al. Preparation of zirconium by direct electrode oxidation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 1019-1023.
- [12] GUO X Y, DONG W D, XIA Y, et al. Preparation of low-oxygen-containing Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy powder by direct reduction of oxides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(4): 1351-1361.
- [13] 许 德, 高华兵, 董 涛, 等. 增材制造用金属粉末研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 245-257.
- XU De, GAO Hua-bing, DONG Tao, et al. Research progress of metal powder for additive manufacturing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 245-257.
- [14] LI H Z, CHE Y X, LIANG X P, et al. Microstructure and high-temperature mechanical properties of near net shaped Ti-45Al-7Nb-0.3W alloy by hot isostatic pressing process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(11): 3006-3015.
- [15] XIA Y, FANG Z Z, ZHANG Y, et al. Hydrogen assisted magnesiothermic reduction (HAMR) of commercial TiO_2 to produce titanium powder with controlled morphology and particle size[J]. Materials Transactions, 2017, 58(3): 355-360.
- [16] FANG Z Z, SUN P. Pathways to optimize performance/cost ratio of powder metallurgy titanium: a perspective[J]. Key Engineering Materials, 2012, 520: 15-23.
- [17] DONG Z W, XIA Y, GUO X Y, et al. Direct reduction of upgraded titania slag by magnesium for making low-oxygen containing titanium alloy hydride powder[J]. Powder Technology, 2020, 368: 160-169.
- [18] XIA Y, LUO S D, WU X, et al. The sintering densification, microstructure and mechanical properties of gamma Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy with a small addition of copper[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 559: 293-300.

Preparing Zr-2.5Nb alloy by hydrogen assisted magnesium reduction and sintering

DONG Zhao-wang^{1,2}, ZHAO Jin-long^{1,2}, XIA Yang¹, GUO Xue-yi^{1,2}, LIU Han-ning^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Research Institute of Resource Recycling, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The traditional Kroll method for preparing zirconium alloy has a long process and is easy to be polluted by impurity elements. In this paper, a new method for directly preparing alloy by sintering Zr-Nb alloy powder via hydrogen assisted magnesium thermal reduction of metal oxide was proposed. Taking Zr-2.5Nb as the target alloy, Zr-2.5Nb hydrogenated alloy powder with 0.038% oxygen content was successfully prepared by reducing the mixture of ZrO_2 and Nb_2O_5 with magnesium powder in hydrogen atmosphere first. After that, Zr-2.5Nb alloy was prepared by cold isostatic and sintering. The results show that the oxygen content in the alloy powder is only 0.038% and the Nb content is 2.29%. At a sintering temperature of 1400 °C, the maximum densification degree of alloy products is 95.36% and the maximum hardness is 250.3 HV. However, the compressive strength of the alloy decreased from 1059 MPa sintered at 1300 °C to 978 MPa sintered at 1400 °C. The hardness and compressibility of the prepared alloy meet the American Standard of nuclear grade industrial zirconium alloy.

Key words: reduction; Zr-Nb alloy; powder; sintering

Foundation item: Project(52004342) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2021JJ20065) supported by the Outstanding Youth Fund of Hunan Natural Science Foundation, China

Received date: 2021-12-22; **Accepted date:** 2022-02-28

Corresponding author: XIA Yang; Tel: +86-731-88877863; E-mail: yang.xia@csu.edu.cn

GUO Xue-yi; Tel: +86-731-8887625; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

(编辑 刘锦伟)