

急冷 U-V 合金的相组成与热稳定性研究

张鹏国, 张 培, 柯海波, 吴 敏, 黄火根

(中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907)

摘 要: 铀-钒合金在核工业领域具有潜在应用, 为更充分地了解其合金化特性, 需进一步确认这种合金在急冷条件下的相组成和热稳定性。在共晶点 $U_{82}V_{18}$ 附近设计了系列成分的 U-V 合金, 通过甩带技术制备急冷条带样品, 采用 X 射线衍射和差式扫描量热方法研究了其相组成与热稳定性。结果表明, 它们在急冷凝固条件下(冷却速率达 10^6 K/s 量级)形成了 α -U 固溶体、V 固溶体与非晶的组成, 比平衡凝固条件下多生成了非晶相。这些急冷合金在升温过程中, 除了非晶晶化过程外, 其他相转变过程基本符合平衡态相图特征。相比于其它合金, $U_{82}V_{18}$ 合金中的非晶相具有最高的热稳定性, 这应该归功于其共晶成分优势。本研究证实了熔体凝固速率对 U-V 合金的相组成存在影响。

关键词: 铀合金; 钒合金; 非晶相; 非平衡凝固

中图分类号: TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)06-0524-04

Phase Composition and Thermal Stability of Rapidly Solidification U-V Alloys

ZHANG Pengguo, ZHANG Pei, KE Haibo, WU Min, HUANG Huogen

(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, China)

Abstract: Uranium-vanadium (U-V) alloys have potential applications in nuclear industries. The phase composition and thermal stability of the alloy under rapidly solidification condition need to be further confirmed in order to fully understand its alloying characteristics. The U-V alloy with a series of components was designed near eutectic point $U_{82}V_{18}$, and the samples of rapidly solidification ribbons were prepared by single-roller technology. The phase composition and thermal stability of the U-V alloy were studied by XRD and DSC. The results show that the composition of α -U solid solution, V solid solution and amorphous phase is formed under the condition of rapidly solidification (cooling rate up to 10^6 K/s), and the amorphous phase is formed under the condition of equilibrium solidification. In addition to the amorphous crystallization process, other phase transition processes of these rapidly solidification alloys basically conform to the characteristics of equilibrium phase diagrams during the heating process. Compared with other alloys, the amorphous phase thermal stability of $U_{82}V_{18}$ alloy is the best, which is determined by the eutectic composition characteristics.

Key words: uranium alloy; vanadium alloy; amorphous phase; non-equilibrium solidification

铀(U)是典型的裂变金属元素,在军事与能源领域都具有重要应用。通常,为了提高铀金属的抗腐蚀性和力学性能,需要对其进行合金化处理。除了常见的 Ti、Zr、Mo、Nb 金属之外,钒(V)也是一种重要的铀合金化元素。一方面,V 与 U 之间具有较强的相容性,它们经常在某些矿石中共存^[1-3],为此不少研究工作聚焦于二者的分离^[4]。另一方面,V 是典型的高熔点元素,具备较好的耐高温能力,因此将 V 引入到 U 基燃料体系中有望提高后者的抗高温能力,对此核能研究者颇感兴趣^[5,6]。所以常规 U-V 合金的热力学数据、平衡相图特征和基础力学性能得到了广泛的关注^[5-8],不过这种合金在非平衡凝固条件下的行为研究较少。

实际上,非平衡凝固方法可以通过大幅提高金属熔体的冷却速率(即急冷),拓宽合金相的组成,优化合金的微观结构和性能特点。不少合金通过这种方法往往会形成独特的亚稳相和显微组织结构,甚至形成金属玻璃^[9]。这一手段同样适用于铀基二元、三元以及多元合金^[10-14]。不少研究结果表明,U 与 Fe、Co、Ni、Pd、Ir、Os 等元素组成的二元合金在急冷条件下具有较强的玻璃形成能力^[15-18]。早在 20 世纪 70 年代 Ray 与 Musso 率先报道^[19],V 原子百分比含量位于 20%~40%范围的 U-V 合金在快冷条件下(具体工艺包括喷溅法、锤-砧法、甩带,冷却速率 $10^5 \sim 10^6$ K/s)形成了金属玻璃,且在 773 K 以下具有较高的热稳定性。随后 Giessen 与 Elliott 报道, $U_{73}V_{27}$ 合金在甩带工艺条件下(冷却速率 $10^5 \sim 10^6$ K/s)仅得到了少量的非晶相,主要形成了 γ -U 相,且在 658 K 温度下发现了晶化转变现象。可见,这两份研究报道

收稿日期: 2018-10-10

作者简介: 张鹏国(1991-),陕西咸阳人,技术员. 研究方向: 合金熔炼与铸造. 电话: 18381680316

存在显著分歧。本文的目的就是进一步确认 U-V 合金体系在急冷条件下的相组成及其热力学稳定性,为更全面地了解 U-V 合金的冶金行为与性能特点提供实验依据。

1 实验方法

基于 U-V 二元相图^[6],本研究在 U_xV_{100-x} ($x=75-85$) 成分范围内设计 4 个合金成分,分别为 $U_{75}V_{25}$ 、 $U_{78}V_{22}$ 、 $U_{82}V_{18}$ 、 $U_{85}V_{15}$,其中 $U_{82}V_{18}$ 为共晶点成分。合金熔炼使用的原料纯度为:99.5%以上的低碳贫铀(含铀碳化物杂质),99.9%的钒料。按照相应成分配料后,每个合金的质量控制在 6 g 左右。采用 NMS-II 型小型亚稳合金制备炉制备样品。首先,利用水冷铜模在纯度达 99.999%以上的 Ar 气氛中熔炼合金锭,为使其成分均匀,母合金锭反复熔炼 4 次。然后,将母合金锭剪成合适尺寸后装入石英玻璃管,在同样的 Ar 气氛保护下通过感应加热熔化锭子,再将熔体喷至旋转线速度为 50 m/s 的 Cu 辊(直径 260 mm,宽 50 mm)上进行甩带,得到急冷条带样品。实验得到的系列 U-V 条带样品具有较高的脆性,弯折容易断裂,其中 $U_{85}V_{15}$ 合金没有形成连续的条带样品,脆性最明显。这些样品宽度约 1 mm,厚度约 40 μm 。

采用 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu $K\alpha$)测试 U-V 条带的相组成,衍射角 2θ 扫描范围为 $20^\circ\sim90^\circ$ 。采用 STA-409 型差示扫描量热仪(DSC)测试条带的热稳定性,从室温加热至 1 473 K,加热速率为 20 K/min。

2 实验结果与讨论

图 1 为 U-V 合金条带样品的 XRD 图谱。由于 $U_{85}V_{15}$ 合金的样品未成连续条带,且极脆,难以粘贴用于衍射分析,所以未能进行 XRD 测试。由图 1 可知,其它 3 个合金都含有两种晶体相,其中一种为与底心正交结构的 α -U 同型的固溶体(简称为 US 相),另一种为与 bcc 结构的 V 同型的固溶体(简称 VS 相)。相比于 $U_{75}V_{25}$ 、 $U_{78}V_{22}$ 合金, $U_{82}V_{18}$ 合金中的 US 相衍射峰明显增多,且(110)、(021)与(111)3 个峰显著增高,意味着该相的体积分数有所增加,由此推断 $U_{85}V_{15}$ 合金中的 US 相应更多,这与 U 含量越来越高一致。值得注意的是, $U_{75}V_{25}$ 合金中的 US 相衍射峰(110)、(021)与(111)比 $U_{78}V_{22}$ 合金明显。另外,可以看出几个合金中 VS 相的(100)峰都很突出,意味着 VS 相在急冷形成时存在择优取向。

表 1 列出了几个 U-V 合金的相组成和晶体学

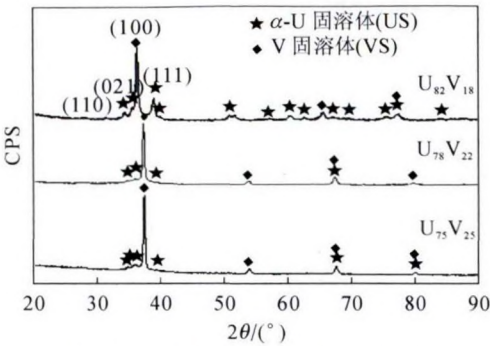


图 1 U-V 合金条带样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of U-V RS-ribbons

参数,其中 US 相参数的计算基于 (110)、(021)与 (111)3 个晶面,而 VS 相基于(100)晶面。不难看出,这些合金中 VS 相的部分晶体学参数呈现规律性的变化,随着 V 含量的减少,晶格常数和晶格体积越来越大,分别由 0.339 8 nm 升至 0.349 5 nm 和由 0.039 2 nm³ 升至 0.042 7 nm³,其中晶格体积的变化程度超过 8%。通常,合金在急冷凝固条件下容易形成较多的晶体缺陷,尤其是空位缺陷,从而造成晶格畸变。不过,图 1 中(100)衍射峰宽化不明显,说明 VS 相的晶格畸变也不明显,这意味着 VS 相的 8% 以上的晶格体积变化应该是由其原子组成发生变化所导致。由于 U 原子半径为 0.156 nm,而 V 原子半径为 0.134 nm,前者比后者大了 14%以上。因此,导致 VS 相这种变化趋势的原因应该是,随着 V 含量的减少,合金中该相固溶的 U 原子越来越多。对于 US 相,从晶格常数角度难以判断几个合金的变化特点,而从晶格体积可看出, $U_{82}V_{18}$ 合金的晶格体积最大,达到 0.084 6 nm³,而 $U_{75}V_{25}$ 与 $U_{78}V_{22}$ 合金接近,前者的晶格体积为 0.082 4 nm³,后者为 0.082 3 nm³,其变化没有规律性。而且,这几个合金的 US 晶格体积相差还不到 3%。考虑到图 1 所示的 US 相的晶体峰存在明显的宽化,说明其晶格发生了一定程度的畸变。由此推测,这几个 U-V 合金的 US 晶格中原子组成可能比较接近,而晶格畸变导致了晶体学参数的无规律性变化。另外,通过表 1 对比 US 与 VS 晶格体积大小,不难看出这两种晶格成分存在显著差

表1 U-V合金条带样品的相组成与晶体学参数
Tab.1 Phase composition and crystallographic parameters of U-V RS-ribbons

合金	相	晶格参数 /nm	晶格体积 /nm ³
$U_{82}V_{18}$	US	$a=0.291\ 0, b=0.587\ 9, c=0.494\ 3$	0.084 6
	VS	$a=0.349\ 5$	0.042 7
$U_{78}V_{22}$	US	$a=0.287\ 6, b=0.577\ 7, c=0.495\ 3$	0.082 3
	VS	$a=0.340\ 5$	0.039 5
$U_{75}V_{25}$	US	$a=0.288\ 0, b=0.575\ 4, c=0.497\ 5$	0.082 4
	VS	$a=0.339\ 8$	0.039 2

异,与实际情况相符。

图2为所有U-V合金条带样品在20 K/min升温速率下的DSC曲线。如图2(a)所给出的晶化曲线所示,这些样品在400~900 K范围内都出现了晶化峰,其中 $U_{85}V_{15}$ 为单峰晶化模式,其它均为双峰晶化模式,且随着U含量的减少,初始晶化温度 T_x 先增大后减小。这说明在这些急冷U-V合金中,除了US与VS晶体相外,还都形成了非晶相,其中 $U_{82}V_{18}$ 合金中的非晶相具有最高的热稳定性。但是,整体来看,这些合金中的非晶相都未表现出玻璃化转变特征,意味着它们的玻璃形成能力较差,这与XRD结果一致。图2(b)给出了U-V合金条带样品的熔化曲线。可以看出在900~1 473 K温度区间内,它们都呈现3个明显的吸热峰。根据U-V相图特征可知,这个体系的非晶相在完全晶化后(此时温度低于900 K)都会形成US与VS相,不过其成分与图1中对应的同型相不一样。因此,在900 K温度下这些条带样品中都只有US与VS两相,这说明图2(b)中的吸热峰对应于这两相的相转变和熔化过程。

表2给出了U-V合金条带样品DSC曲线中的热力学温度参数。可以看出,它们的 T_x 位于566~648 K之间,这反映出 $U_{82}V_{18}$ 合金中非晶相的稳定性比 $U_{75}V_{25}$ 中的非晶相高不少。第一个吸热峰的峰尖温度(T_{p1})位于933~968 K范围,且随着U含量的减少先降低后增高。由相图可知, α -U固溶体在 925 ± 5 K温度下向 β -U相转变。该温度与 T_{p1} 接近,因此可认为 T_{p1} 处的吸热峰对应于样品中US相向 β -U结构发生了转变。第二个吸热峰的峰尖温度(T_{p2})都等于1 008 K,与U-V相图中 α -U向 γ -U的转变温度 $1\,000\pm 5$ K很接近,说明该峰对应着相应的相转变过程。第三个吸热峰的峰尖温度(T_{p3})都等于1 329 K,与U-V相图中 γ -U的熔化温度 $1\,313\pm 5$ K很接近,说明该峰对应着同样的过程。由于纯V

的熔点为2 183 K,因此VS相的熔化温度应该不低(具体数值不清楚)。受限于DSC测试仪器的最高温度要求,本实验中样品仅加热到1 473 K,远低于V金属的熔点。由此可见,这些合金中的VS相的熔化温度至少高于1 473 K,然而在本实验中无法测到。

值得注意的是,成分不同的4个U-V合金具有相同的 T_{p2} 与 T_{p3} ,这说明它们由 α -U结构的US相转变得到的 β -U固溶体成分相同。不过,它们的 T_{p1} 数值存在差别,最大差值达到35 K,这揭示出这些合金中的US相(包括急冷凝固时得到的初始US相和非晶相晶化形成的二次US相)具有不同成分。由于 T_{p1} 对应的相转变峰峰宽存在明显不同,其中 $U_{85}V_{15}$ 与 $U_{82}V_{18}$ 合金的峰宽较小,而 $U_{78}V_{22}$ 与 $U_{75}V_{25}$ 合金的峰宽较大,这意味着前两个合金中各自的不同US相成分相差不大,而后两个合金中各自的US相成分差异较大。另外,由于 $U_{85}V_{15}$ 与 $U_{82}V_{18}$ 的 T_{p1} 数值接近(相差5 K),而 $U_{78}V_{22}$ 与 $U_{75}V_{25}$ 的 T_{p1} 数值接近(相差2 K),可以进一步反映出前两者具有相近的US相平均成分,而后两者亦如此。

考虑到本实验没有得到 $U_{85}V_{15}$ 合金的相组成数据,接下来结合图1与表1结果进一步分析 $U_{82}V_{18}$ 、 $U_{78}V_{22}$ 与 $U_{75}V_{25}$ 合金的相成分差异。从图1与表1可推测这3个合金的初始US相成分接近,结合前面的分析结果可知 $U_{82}V_{18}$ 合金的二次US相成分接近初始相,而 $U_{78}V_{22}$ 与 $U_{75}V_{25}$ 两个合金的二次US相显著偏离初始相。既然后两个合金中初始US相与二次US相的平均成分相近,那么说明它们的二次US相成分也接近。由于二次US相是由非晶相发生相变得到的,因而进一步推断可认为, $U_{78}V_{22}$ 与 $U_{75}V_{25}$ 两个合金的非晶相成分接近,并与 $U_{82}V_{18}$ 合金的非晶成分存在明显不同。显然,这种推测跟图2(a)的测试结果相吻合,因为 $U_{78}V_{22}$ 与 $U_{75}V_{25}$ 非晶相的晶化温度接近,且与 $U_{82}V_{18}$ 差别显著。

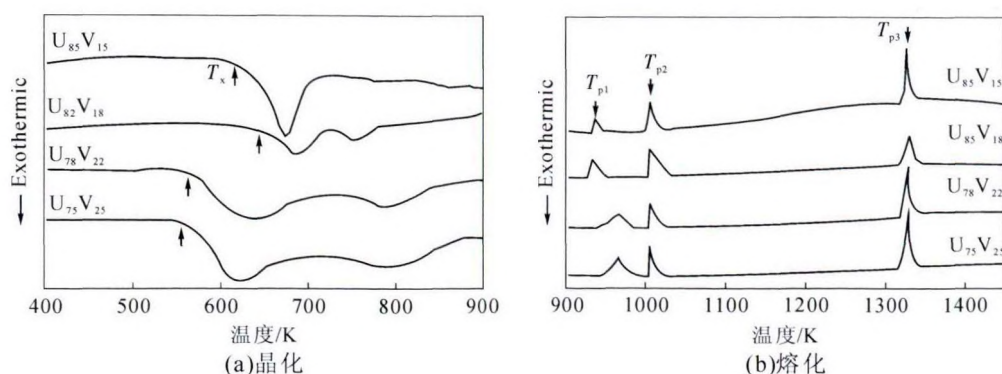


图2 U-V合金条带样品的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of U-V RS-ribbons

表2 U-V合金条带样品的热力学温度参数
Tab.2 Thermodynamic temperature parameters of U-V RS-ribbons

合金	T_N/K	T_{P1}/K	T_{P2}/K	T_{P3}/K
U ₈₅ V ₁₅	638	938	1 008	1 329
U ₈₂ V ₁₈	648	933	1 008	1 329
U ₇₈ V ₂₂	567	966	1 008	1 329
U ₇₅ V ₂₅	566	968	1 008	1 329

3 结论

位于共晶点附近的 U₈₂V₁₈ 系列 U-V 合金,在急凝固条件下(冷却速率达 10⁶ K/s 量级)形成了 α-U 固溶体、V 固溶体与非晶相的 3 相组成,比平衡凝固条件下多生成了非晶相。这些急冷合金在升温过程中,除了非晶相的晶化过程外,其它相转变过程基本符合平衡态相图特征。在这些合金中,U₈₂V₁₈ 合金的非晶相具有最高的热稳定性,这应该与其共晶成分优势有关。这些结果证实了熔体冷却速率对 U-V 合金的相组成存在影响。

参考文献:

[1] Chenoweth W L, The uranium-vanadium deposits of the uravan mineral belt and adjacent areas,Colorado and Utah [C] //The 32nd Field Conference. Western Slope Colorado, America, 1981: 165-170.

[2] Shawe D R, Uranium-vanadium deposits of the Slick Roch District, Colorado [M] //Geologic Investigations in the Slick Rock District, San Miguel and Dolores Counties, Colorado, W.L. Chenoweth, Editor. United States Department of the Interior, 2011: 1-80.

[3] Bowell R J, Davies A A. Assessment of supergene uranium-vanadium anomalies, Meob Bay deposit, Namibia [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2017(17): 101-111.

[4] Judd J C, Sandberg R G, Huiatt J L, Recovery of vanadium, uranium and phosphate from Idaho phosphorite ores, in Bureau of Mines Report of Investigations [R]. United States Department of the Interior, 1986: 1-15.

[5] Noel H, Rogl P F. The ternary system: silicon-uranium-vanadium

[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010(404): 77-81.

[6] Berche A, Alpettaz T, Chatain S, et al. Thermodynamic study of the uranium-vanadium system [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2011(43): 458-466.

[7] Bourgeois L, Nadal M H, Clement F, et al. Determination of elastic moduli at high temperatures for uranium-vanadium alloy and pure plutonium by an ultrasonic method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444-445: 261-264.

[8] Staker M R, Stakalloy: A uranium-vanadium-niobium alloy [P]. The Secretary of the Army, America, 2004.

[9] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. Nature, 1960, 187: 869-970.

[10] Xu H Y, Ke H B, Huang H G, et al. U-based metallic glasses with superior glass forming ability [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018(499): 372-376.

[11] Huang H G, Ke H B, Zhang P, et al. U-involved sphere-dispersed metallic glass matrix composites [J]. Materials and Design, 2018 (157): 371-376.

[12] Huang H G, Xu H Y, Zhang P G, et al. U-Cr binary alloys with anomalous glass-forming ability [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(2): 233-238.

[13] Huang H G, Ke H B, Wang Y M, et al. Stable U-based metallic glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 75-83.

[14] Gambino R J, McElfresh M W, McGuire T R, et al. Amorphous uranium alloy and use thereof [P]. America, 1996, US5534360.

[15] Giessen B C, Elliott R O. Properties of metallic glasses containing actinide metals: I. Thermal properties of U-M glasses (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) [C] //Proceedings of the 3rd International Conference on Rapid Quenching. Sussex, Brighton, England, 1978: 406-415.

[16] Elliot R O, Giessen B C. On the formation of metallic glasses based on U, Np or Pu [J]. Acta Metallurgica, 1982(30): 785-789.

[17] Huang H G, Ke H B, Zhang P, et al. Effect of minor alloying on the glass formation of U-based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016(688): 599-604.

[18] Huang H G, Wang Y M, Chen L, et al. Study on formation and corrosion resistance of amorphous alloy in U-Co system [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(5): 623-630.

[19] Ray R, Musso E, Amorphous alloys in the U-Cr-V system [P]. Allied Chemical Corporation: America, 1976, US3981772.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共 8 章:1、铸铁件均衡凝固与有限补缩;2、铸铁件冒口补缩设计及应用;3、压边浇冒口系统;4、浇注系统大孔出流理论与设计;5、铸件均衡凝固工艺;6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺;7、浇注系统当冒口补缩设计方法;8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书 320 页,特快专递邮购价 226 元。

邮购咨询:李巧凤 029-83222071,技术咨询:13609155628