DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.002

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U₈₂V₁₈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 10⁶ 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,U₈₂V₁₈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. 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; 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^[58],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105 ~10° 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, U73V27 合金在甩带工艺条件下(冷却速率10⁵~10⁶ 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_{100x} (X=75-85) 成分范围内设计 4 个合金成分, 分别为 U75V25、U78V22、U82V18、U85V15,其中U82V18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6g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 UssV15 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1mm. 厚度约 40 um。

采用 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu Kα)测试 U-V 条带的相组成,衍射角 2θ 扫描范围为 20°~90°。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 U₈V₁₅ 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 U₇₅V₂₅、U₇₈V₂₂ 合金,U₈₂V₁₈ 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 U₈₅V₁₅ 合金中的 US 相应该更多,这与U含 量越来越高一致。值得注意的是,U₇₅V₂₅ 合金中的 US 相衍射峰(110)、(021)与(111)比 U₇₈V₂₂ 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



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,U82V18合金的晶格体积最 大,达到 0.084 6 nm3, 而 U75V25 与 U78V22 合金接近, 前者的晶格体积为 0.824 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 KS-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	<i>a</i> =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	<i>a</i> =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	<i>a</i> =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U85V15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,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 Us2V18 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900K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 U₈₂V₁₈ 合金中非晶相的稳定 性比 U₇₅V₂₅ 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±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± 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 U₈₅V₁₅ 与 U₈₂V₁₈ 合金的峰宽较小,而 U₇₈V₂₂ 与 U₇₅V₂₅ 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 U₈₅V₁₅ 与 U₈₂V₁₈ 的 T_{P1} 数值接近(相差 5 K),而 U₇₈V₂₂ 与 U₇₅V₂₅ 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 U₈₅V₁₅ 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 U₈₂V₁₈、 U₇₈V₂₂ 与 U₇₅V₂₅ 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 U₈₂V₁₈ 合金的二次 US 相成分接 近初始相,而 U₇₈V₂₂ 与 U₇₅V₂₅ 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,U₇₈V₂₂ 与 U₇₅V₂₅ 两个合金的非晶相成分接近,并与 U₈₂V₁₈ 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 U₇₈V₂₂ 与 U₇₅V₂₅ 非晶相 的晶化温度接近,且与 U₈₂V₁₈ 差别显著。



图 2 U-V 音靈兼带样語的 DSC 曲线 Fig.2 DSC curves of U-V RS-ribbons

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

K 5-11000115							
合金	$T_{\rm X}/{ m K}$	$T_{ m Pl}/ m K$	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 冷凝固条件下(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:

- 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