

一种亚共析铀铌合金的凝固特点及显微偏析

陈波¹, 赵秀娟¹, 刘奎¹, 陈世俊², 王震宏²

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 分析了一种亚共析 U-Nb 合金的凝固过程, 获得了该合金的固相线、液相线温度和固-液两相区的残余液相体积。发现凝固末期残余液体不能形成液体网, 凝固枝晶很快互连接, 形成一些较大的孤立的液体池。凝固末期这种不能补缩的液体池易形成严重的疏松, 理论初步计算合金的显微疏松量约为 1.6%。发现合金中铌是严重的负偏析合金元素, 凝固中期和凝固末期偏析系数 k 仅为 0.16 和 0.11, 极易在枝晶干偏聚造成枝晶偏析。

关键词: 亚共析铀铌合金; 凝固; 显微偏析

中图分类号: TG132.3; TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0642-05

为了在工程中获得更好应用, 须有效提高铀的抗腐蚀性能, 添加 Mo、Nb、Zr 和 Ti 等元素形成的固溶体可明显地改进其抗腐蚀性能^[1-3]。含较少 Nb 的亚共析 U-Nb 二元合金具有较好的力学性能和抗腐蚀性能, 是核工程中应用较多的一种结构材料。人们对 U-Nb 合金的热处理和力学性能进行了详细的研究^[4-7], 而对其凝固过程基本没有研究, 但凝固过程直接影响合金的凝固组织和成分偏析, 并决定着材料的综合性能。二元合金凝固过程除遵循液态金属结晶的一般规律外, 由于第二组元的加入, 溶质原子要在溶液中发生重新分布, 这会对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生影响, 还会引起微观偏析或宏观偏析。朱耀宵等研究了高温合金的凝固过程及偏析情况^[8-10], 周尧和、Brian Canter 对金属材料的凝固及过程进行了深入的研究^[11,12], 陈利民通过计算机模拟研究了微量元素在铀铌合金凝固过程中的行为^[13]。本工作通过实验研究了 U-Nb 合金的凝固过程, 旨在提高合金的铸造质量, 改善铸件性能。

1 实验

通过 CaO 坩埚真空感应熔炼获得实验用铀铌母合金, 合金中杂质总含量小于 0.06%。将获得的铀铌母合金加工成 10 mm × 10 mm × 13 mm 凝固实验用样品。针对铀合金化学活性强、易氧化的特点, 在自行研制的双室真空高温淬火炉中进行凝固实验。样品放入表面喷涂 CaZrO₃ 的石墨托架, 在真空条件下通过石墨加热体将实验样品快速加热至 1500 °C, 保温 15 min

后以 50 °C/min 的冷速降到设定温度, 分别为 1340、1330、1300、1270、1240、1210、1200 和 1180 °C, 在设定温度下保温 10 min 后水淬, 获得对应温度下的凝固样品。

不同温度下淬火的凝固样品经研磨、抛光, 通过 MEF-2 金相显微镜和 KYKY-1010B 型扫描电镜观察显微形貌。金相蚀刻条件为: H₂O:H₃PO₄=1:1(体积比), DC 2.5 V, 蚀刻时间 10 s。凝固样品中的固、液相体积分含量通过金相法由软件自动测定。采用扫描电镜附带能谱仪分析微区化学成分。

2 结果与讨论

2.1 合金的凝固组织

铀铌合金样品在 1500 °C 保温 15 min 后淬火, 显微组织为非常细小的枝晶, 如图 1 所示。这是典型的液相水淬组织, 证明样品在 1500 °C 保温时已经完全熔化。

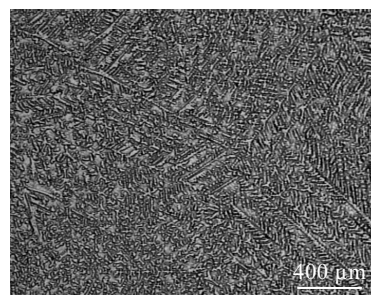


图 1 1500 °C 水淬样品组织

Fig.1 Microstructure of sample water quenched at 1500 °C

收稿日期: 2017-02-16

作者简介: 陈波, 男, 1976 年生, 博士, 副研究员, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971986, E-mail: bchen@imr.ac.cn

在 1500 °C 保温 15 min 后快速降温冷却至 1340 °C，样品淬火后仍然表现为液态淬火形貌 (图 2a)，而在 1330 °C 的凝固样品中出现较大椭圆块组织，这是首先凝固的 γ 固相，如图 2b 所示，大块状的 γ 相周围是剩余液体，由此可知合金的液相线温度为 1330~1340 °C 之间。随着凝固温度的降低， γ 相体积分数迅速增加，并呈现树枝状，个别枝晶已经长出二次枝晶臂。在 1310 °C 时， γ 相体积分数已经达到 43% 左右，如图 2c 所示。图 2d 所示的 1270 °C 样品中 γ 固相体积分数已经达到 70% 左右。随着温度的进一步降低，固相所占的体积愈来愈多，剩余液相逐渐变得不连续。当温度降低到 1240 °C 时，长大的固相枝晶已完全接触，液相补缩仅能通过枝晶间的缝隙通道进行，补缩通道堵塞后易导致显微疏松。到 1210 °C 时，图 2f 中仅能在晶粒和晶粒交汇的地方发现少量的残留液相，残余液相体积仅为 5% 左右。当温度降至 1200 °C 时，凝固样品的组织中已经没有液相，可以确定该合金的终凝温度在 1210~1200 °C 之间。实验获得的固相线、液相线温度与相图基本吻合。

铀铌合金凝固过程，残余液相体积分数与凝固温度的关系如图 3 所示。合金固液两相区温度范围很大，从 1330 到 1210 °C。理论分析认为，较宽的凝固区间易导致严重的凝固偏析。

此外，观察磷酸腐蚀后的凝固样品显微组织中存在一些细小黑点，如图 4a 所示，但在抛光态显微组织中没有发现这些小黑点。这些小黑点大部分存在于固相中，随着凝固温度的降低其数目也逐渐增多。在放

大倍数更高的扫描电镜下观察，发现这些点状物绝大部分是凹坑，直径约 2 μm ，如图 4b 中 A, B 点所示。用扫描电镜能谱分析微区成分，发现凹坑化学成分与基体成分基本相同，如图 5a，但一些微区的成分主要为铌，占 90% 以上，此外还有少量铀，如图 5b。据此判断，这些点状物可能是电解蚀刻的点蚀坑。由于抛光面晶体缺陷的存在，例如位错等缺陷的露头，造成一些区域容易被腐蚀，形成点蚀坑。点状物也有可能是由于母合金熔炼过程铌元素合金化程度不充分，存在未熔的细小铌颗粒。还有可能是在凝固过程中局部铌元素偏析，形成富铌相析出，且析出物的尺寸较小，和基体的结合力较差，容易被腐蚀导致脱落，因此在扫描电镜下呈凹坑腐蚀，在金相观察中呈小黑点。但由 U-Nb 合金平衡相图分析，平衡凝固过程没有铌含量超过 70% 的析出相，是否为快冷过程析出的还未知，这些凝固过程中的细小点状物还需进一步研究。

2.2 凝固过程显微偏析

分析铀铌合金平衡相图可知，当合金处于冷速足够慢的平衡状态凝固时，结晶初期形成的枝晶主干溶质含量最高，随着凝固的进行，枝晶主干外层继续形成溶质浓度逐渐降低的 C_1 、 C_2 、 C_3 ……树枝晶，凝固末期枝晶间溶质含量最少，这就形成了固体晶粒内部浓度的不均匀性。由于偏析呈树枝状分布，又称为树枝偏析。实质上是树枝干与枝晶间溶质浓度的差异，可以用偏析系数 k 来表示： $k = C_L / C_S$ ，其中 C_S 、 C_L 分别为枝晶干和枝晶间溶质浓度。

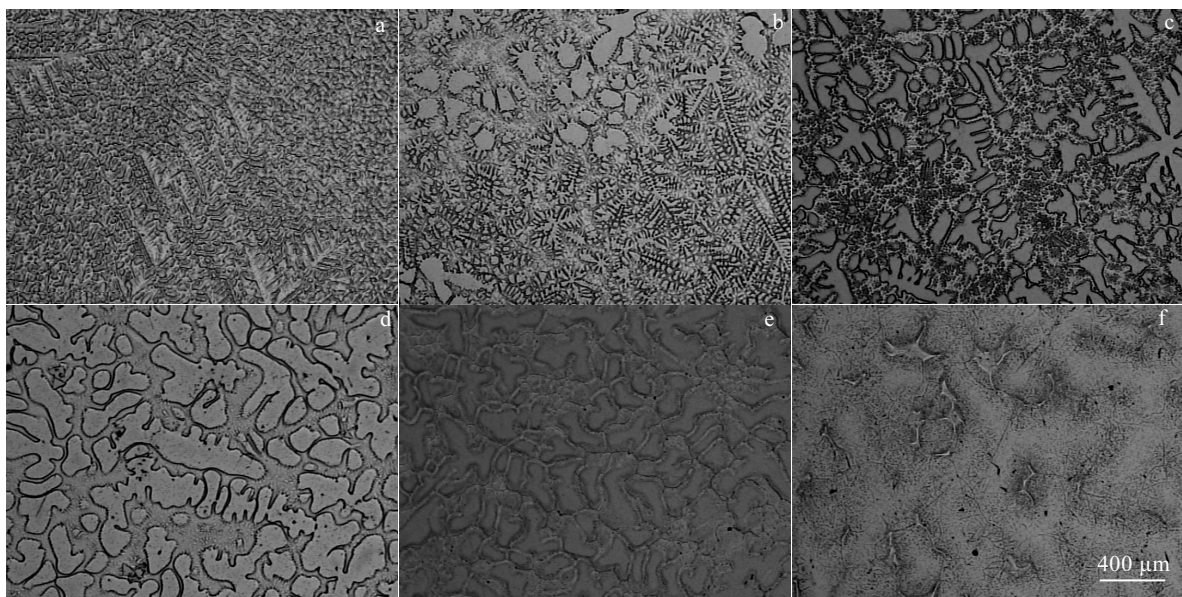


图 2 样品经 1500 °C 保温后冷却到不同温度下的水淬组织

Fig.2 Microstructures of samples water quenched at different temperatures following hoding at 1500 °C :

(a) 1340 °C, (b) 1330 °C, (c) 1310 °C, (d) 1270 °C, (e) 1240 °C, and (f) 1210 °C

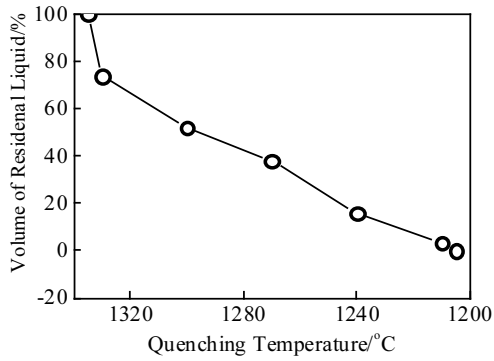


图 3 残余液体体积分数与凝固温度关系

Fig.3 Relationship of volume of residual liquid and solidification temperature

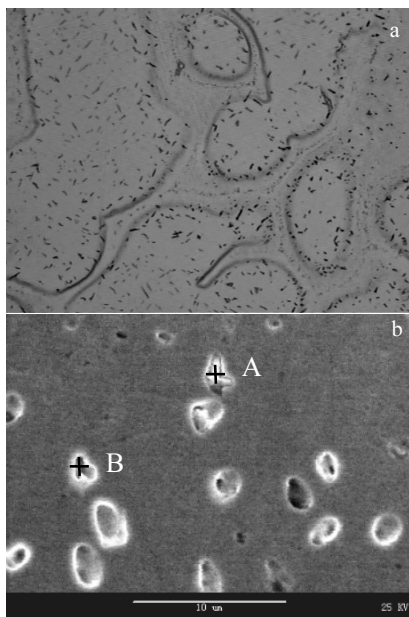


图 4 铀铌合金凝固样品固液两相区中细小点状物形貌

Fig.4 Morphology of dot precipitation in solid phase of solidification U-Nb alloy samples: (a) OM image and (b) SEM image

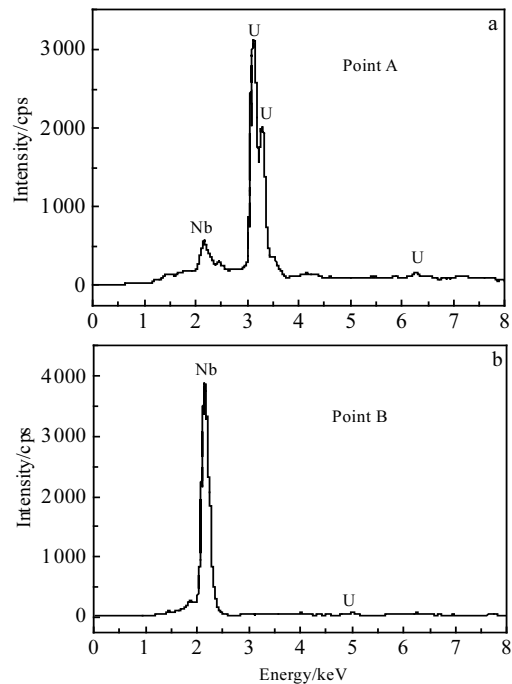


图 5 图 4b 中 A, B 点的 EDS 能谱

Fig.5 EDS spectra of point A (a) and point B (b) in Fig.4b

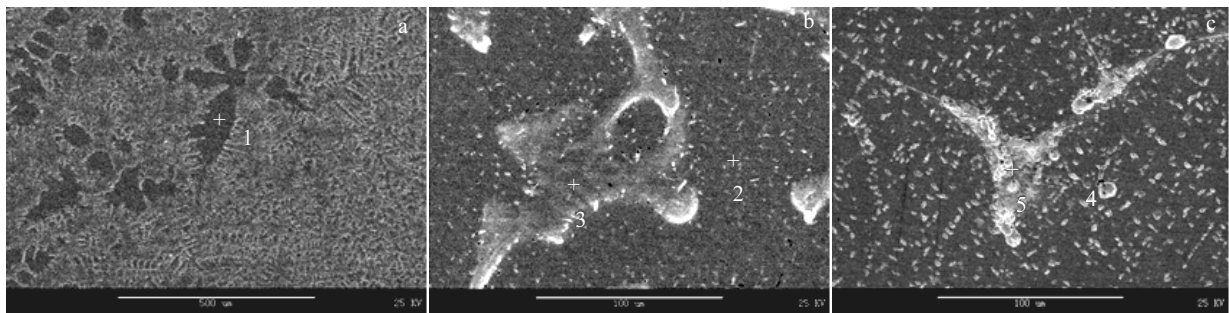


图 6 凝固初期 1330 °C、凝固中期 1270 °C 和凝固末期 1210 °C 铀铌合金样品中固液相的形貌

Fig.6 Morphologies of solidification U-Nb alloy samples at 1330 °C (a), 1270 °C (b), and 1210 °C (c)

分析图 6 中所示的 1330 °C (凝固初期)、1270 °C (凝固中期) 和 1210 °C (凝固末期) 3 个温度下样品, 发现初生固相中溶质 Nb 含量为 10.63%, 而终凝区液相溶质 Nb 含量仅为 1.13%, 具体数据见表 1。即凝固中期和凝固末期偏析系数 k 分别为 0.16 和 0.11, 远小于 1, 即 Nb 为负偏析元素, 严重偏聚于枝晶主干。因此, 初生固相铌含量相对较高, 密度较小, 在熔体中上浮, 容易造成铸件底部和顶部铌的宏观偏析。

但平衡凝固在实际中是不可能实现的, 实际凝固过程冷速较大, 液相中溶质的扩散系数只有平衡凝固扩散系数的 $10^{-3} \sim 10^{-5}$, 特别是溶质在固相中的扩散系

表1 图6中各区域的Nb含量

Table 1 Nb content of each zone in Fig.6 ($\omega/\%$)

Zone	1	2	3	4	5
Nb content	10.63	8.01	1.67	5.06	1.13

Zone 1: γ solid phase at 1330 °C; Zone 2 and 3: γ solid phase and liquid at 1270 °C; Zone 4 and 5: γ solid phase and residual liquid at 1210 °C

数更小，因此，当溶质还未来得及扩散时，温度早已降低很多。一般采用固相中无扩散、液相完全混合的 Scheil 方程来描述凝固过程中的溶质再分布。

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{(k_0 - 1)} \quad (1)$$

其中， C_s —固/液界面上固相中溶质浓度； C_0 —合金中溶质元素的初始浓度； C_L —固/液界面上液相中溶质浓度； k_0 —溶质分配系数， $k_0 = C_L / C_s$ ； f_s —固相体积分数。

然而，由于 Scheil 方程没有考虑固相中的扩散和合金熔体中的过冷，并把溶质分配系数当做常数来处理，故预测的微观偏析程度几乎总是比实验观测到的结果要大一些。

2.3 合金的凝固疏松倾向性

图3给出了合金凝固过程剩余液体与凝固温度的关系。在凝固初期，即开始凝固的20~30°C温度范围内，大量液体（约50%）凝固为固体，随着凝固温度区间的增加，凝固过程逐渐进行，残余液相逐渐减少，一直到凝固終了。

有人认为^[8,14,15]在凝固后期，较长时间保持较多剩余液体，可以提高补缩能力，从而较少疏松。并认为补缩能力与 (V^2/S^2) 之间成正比关系， V 为剩余液体体积， S 为固/液界面率。虽然较长时间保持较多剩余液体可改善凝固后期的补缩能力，但是判断补缩能力的关键是补缩通道堵死的早晚和不能补缩的剩余液体量。针对本研究的合金，发现温度降低到1240°C时，从图2中观察到晶粒之间与枝晶之间，某些易生长方向很快互相连接，从而使残余液相的补缩通道受阻，其不能补缩的残余液相高达22%左右，这些不能补缩的剩余液体再凝固时，就会形成疏松，疏松主要由液体降温收缩和凝固收缩组成。一般液体降温体积收缩率(α)较小，如钢的数据大约为 1.5×10^{-4} ；而凝固收缩率(β)要大得多，钢的凝固收缩率约为 2×10^{-2} 。因此，一般情况下，疏松主要是凝固收缩而造成的。当不能补缩的剩余液体在较大温度范围内不凝固时，液体收缩的作用也就不能完全忽略。据此，可以按照下式初步估计疏松量：

$$\varepsilon_v = \varepsilon_f + \varepsilon_s$$

$$\text{而 } \varepsilon_f = \alpha \int_{T_1}^{T_2} f(T) dT; \quad \varepsilon_s = L\beta \quad (2)$$

其中， ε_v —疏松体积分数； ε_f —液体降温的体积收缩分数； ε_s —凝固收缩分数； L —不能补缩的剩余液体体积； α —液体收缩率； β —凝固收缩率； $f(T)$ —剩余液体随温度变化的分布函数； T_2 —不能补缩的开始温度； T_1 —凝固終了温度。

在其熔点附近，本研究合金的体积收缩率 β 约为 7.6×10^{-2} ^[16]，而熔体降温的体积收缩率没有相关文献报道，采用钢液的数据 $\alpha = 1.5 \times 10^{-4}$ 粗略计算。根据上面的公式及数据，对本合金进行疏松计算，发现该合金总的疏松量 ε_v 约1.6%，其中固液相的凝固收缩为主要的疏松来源。初步的理论计算显示，该合金疏松远高于一般钢铁和镍基合金凝固过程产生的疏松量，合金的疏松倾向性非常严重。所以对于此亚共析合金，应设计良好的铸造凝固条件，尽量减少铸件中的显微疏松。

3 结论

1) 铌合金的凝固主要在1330~1210°C温度区间内完成，合金的终凝温度在1200~1210°C之间。1330°C凝固时，液体中开始析出块状 γ 固相，随温度的降低，固相体积迅速增加，到1240°C时，固相体积约为78%，凝固的枝晶互相连接，形成一些孤立残余液体池。

2) Nb是严重的负偏析合金元素，凝固中期和凝固末期凝固系数 k 仅为0.16和0.11，铌在枝晶干偏聚造成枝晶偏析；此外由于枝晶干密度小的原因，还易造成铸件的宏观偏析。

3) 该合金疏松倾向性非常严重，理论初步计算该合金总的疏松量 ε_v 约为1.6%，其中液相/固相的凝固收缩为主要的疏松来源。

参考文献 References

- [1] Wilkinson W D. *Uranium Metallurgy, Vol.2*[M]. New York: Interscience Publishers, 1962
- [2] Eckelmeyer K H. *Microstructural Science*[J], 1979, 7: 133
- [3] Holden A N. *Physical Metallurgy of Uranium*[M]. Reading, MA: Addison-wesley Publishing Co, 1958
- [4] Jackson R J, Miley D V. *ASM, Trans Quart*[J], 1968, 61: 363
- [5] Jackson R J, Boland J F. *Mechanical Properties of Uranium Based Niobium Alloys, RFP-1703*[R]. Colorado: Rocky Flats Plant, 1971
- [6] Jackson R J. *Mechanical Properties of Continuously Cooled Uranium-2.4wt% Niobium Alloy, RFP-3040*[R]. Colorado: Rocky Flats plant, 1981
- [7] Eckelmeyer K H, Romig A D, Weirick L J. *Metall Trans A*[J],

- 1984, 15A: 1319
- [8] Zhu Yaoxiao(朱耀宵), Zhang Shunnan(张顺男), Xu Leying(徐乐英) *et al. Acta Metall Sinica*(金属学报)[J], 1985, 21(1): 1
- [9] Pan Xiaolin(潘晓林), Sun Wenru(孙文儒), Li Zhan(李战) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 55
- [10] Sun W R, Guo S R, Lu D Z *et al. Materials Letters*[J], 1997, 31(6): 195
- [11] Zhou Yaohe(周尧和), Hu Zhuangqi(胡壮麒), Jie Wanqi(介万奇). *Solidification Technology*(凝固技术)[M]. Beijing: China Machine Press, 1998
- [12] Cantor Brian, O'Reilly Keyna. *Solidification and Casting* [M]. London: Institute of Physics Publishing, 2003
- [13] Chen Limin(陈利民). *The Preparation, Solidification Process and Mechanical Properties of U-5Nb Alloy*(U-5Nb合金的制备、凝固过程与力学性能)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006
- [14] Ouichou L, Lavaud F, Lesoult G. *Superalloys 1980*[C]. Warrendale: TMS, 1980: 235
- [15] D'Souza N, Dong H B. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(1): 41
- [16] Francis E L, *Uranium Data Manual*[M]. Risley: Industrial Group, 1958: 10

Solidification Characteristics and Micro-Segregation of Sub-Eutectoid U-Nb Alloy

Chen Bo¹, Zhao Xiujuan¹, Liu Kui¹, Chen Shijun², Wang Zhenhong²

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The solidus, liquidus and volume of residual liquid were achieved by analyzing the solidification behavior of a sub-eutectoid U-Nb alloy. Results show that the dendritic crystal connects with each other and residual liquid is separated by solid phase during terminal solidification. Thus, serious micro-porosity form easily in isolated residual liquid area for the filling channels plugging and residual liquid unable to fill the pore, and the amount of porosity in casting is about 1.6% derived from theoretical calculation. The segregation coefficients of niobium at intermediate and terminal solidification are 0.16 and 0.11, respectively, which indicates that Nb is a strong negative segregation element and it severely clusters in the dendritic area.

Key words: sub-eutectoid U-Nb alloy; solidification; micro-segregation

Corresponding author: Chen Bo, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971986, E-mail: bchen@imr.ac.cn