

铌在铀熔体中的溶解扩散行为

邓鸿章, 王震宏, 赵福泽, 宋 衍, 苏 斌

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621907)

摘 要: 为了提高对固态铌在铀熔体中的溶解扩散的认识, 对固态铌在铀熔体中的溶解扩散行为进行了研究。通过溶解扩散实验获得铌在铀熔体中的溶解速率 v 与熔体温度 T 存在 $v=0.3651\exp(-21150/T)$ 关系; 对 U/Nb 溶解扩散界面进行了表征。结果显示, 铌溶解于铀熔体的过程中, U/Nb 溶解扩散界面形成了与固态 Nb 具有位向关系的片状结构; 对比有/无电磁搅拌情况下铌在铀熔体中的溶解行为及 U/Nb 界面结构, 表明电磁搅拌提高了铌在铀中的溶解速率并改变了 U/Nb 界面的片状结构。

关键词: 铀铌合金; 固/液界面; 溶解; 扩散; 电磁搅拌

中图分类号: TL214

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-1984-05

铀铌合金 (U-Nb alloy) 具有优异的综合力学性能和良好的抗腐蚀性能, 是核工程中重要的结构与功能材料^[1-3]。Nb 与 U 的熔点及密度差异较大, 熔点分别为 2470 与 1135 °C, 密度分别为 8.57 与 19.1 g/cm³。熔点及密度的巨大差异给铀铌合金的合金化过程带来较大困难。铌元素的熔点远高于大部分真空感应熔炼用坩埚及涂层材料的使用温度, 真空感应熔炼条件下实现铀铌合金的充分合金化是铀铌合金材料制备的难点。高铌含量的合金大多是通过电弧熔炼制备的^[4,5], 而真空感应熔炼工艺多作为重熔应用^[6]。铀铌合金, 尤其是高铌含量的铀铌合金, 其常规制备流程是先制造铀铌复合电极, 通过真空电弧熔炼使铌元素均匀分布在铀熔体中, 随后采用真空感应熔炼进行精炼^[1]。铀铌合金的常规制备流程较为复杂, 制备周期长且制造成本较高。因此, 开发铀铌合金的直接真空感应熔炼技术对高质量铀铌合金的高效生产意义重大。

目前, 铀铌合金直接真空感应熔炼的主要问题是合金化不充分, 这与铀铌合金材料特性以及真空感应熔炼工艺特点有关。基于真空感应熔炼设备能力以及为安全考虑, 真空感应熔炼温度无法达到铌的熔点, 固态铌是逐渐溶解于液态铀中的。U-Nb 相图为二元匀晶相图^[7], 不会出现共晶体系中互扩散区熔点降低这一利于溶解的现象, 在铀熔体低过热温度下固态铌无法快速溶解。从溶解扩散热力学及动力学角度考虑^[8], 提高铀熔体温度以及增加熔炼时间, 固态铌的充分溶

解是可预期的, 但是此种手段会造成坩埚及涂层材料的耐受性下降, 铀铌合金熔体可能受到污染, 铀铌合金材料的质量难以保证。

精准调控熔炼温度及熔炼时间使铌能均匀溶解扩散于铀熔体中且不对坩埚及涂层造成较大影响, 是解决铀铌合金直接真空感应熔炼工艺问题的关键点。然而, 目前铌在铀熔体中的溶解扩散方面的研究尚未开展, 铌在铀熔体中的溶解速率与熔炼温度的关联数据也未见报道, 铀铌合金真空感应熔炼工艺优化缺乏数据支撑。此外, 应用熔体搅拌技术, 提高铀铌合金感应熔炼过程中的熔体对流, 也是解决当前问题的一个努力方向。而基于铀熔体的高化学活性, 电磁搅拌这种非接触式熔体搅拌技术^[9-11]在铀铌合金直接真空感应熔炼上具有较高的应用潜力。

因此, 本实验针对铌在铀熔体中溶解扩散行为开展研究, 获取铌在不同温度铀熔体中的溶解速率, 探讨铌溶解于铀熔体的过程中 U/Nb 界面微观溶解扩散机制, 并研究电磁搅拌对铌在铀熔体中的溶解扩散行为的影响。

1 实 验

本实验所采用的铀原料为纯度 99.9% 的贫铀棒料, 铌原料为纯度 99.9% 的挤压态铌棒。铌在铀中的溶解扩散实验在配有电磁搅拌装置的真空电阻炉中进行, 该实验装置如图 1 所示。主要由石墨发热体、电

收稿日期: 2019-06-24

基金项目: 中国工程物理研究院材料研究所特聘人才专项基金 (TP02201801)

作者简介: 邓鸿章, 男, 1990 年生, 硕士生, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621907, 电话: 0816-3626503, E-mail: 13778084897@163.com

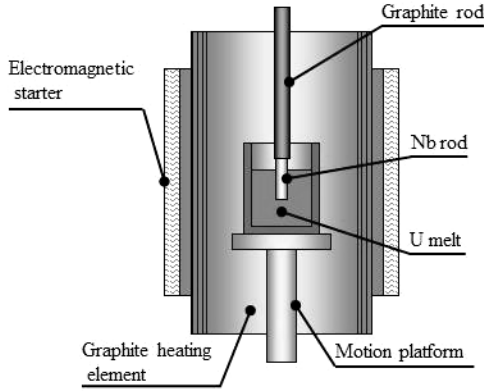


图 1 铌在铀熔体中的溶解扩散实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental equipment for the dissolution and diffusion of Nb in U melt

磁搅拌装置、升降机构组成，并配有真空泵控制炉内真空度。

实验过程如下：① 将棒状铀原料装入带涂层石墨坩埚中，连同坩埚放置于炉内升降机构平台上，通过升降机构将装有铀原料的坩埚移动到石墨发热体中部位置，使熔体温度尽量均匀，其中使用的石墨坩埚内径为 45 mm；② 将石墨连接杆与铌棒通过螺纹连接并固定于炉体中轴线上，铌棒底部靠近石墨坩埚中铀原料，所用铌棒直径为 10 mm；③ 开启真空泵抽取真空，当炉内真空达到 10^{-1} Pa 以下，开启加热电源使贫铀原料完全熔化，并于设定的温度下进行保温，其中设定的温度分别为 1250、1350、1450 °C，控温热电偶位置在液面以下 10 mm 处；④ 通过升降机构将装有贫铀熔体的坩埚垂直向上移动，使铌棒没入铀熔体，没入深度为 35 mm；⑤ 铌棒溶解扩散过程中，可同步施加电磁搅拌，当铌棒没入铀熔体中的时间达到 10 min 后，将铌棒移出铀熔体，测量并观察铌棒的溶解特征，或直接断电进行凝固并解剖样品，观察 U/Nb 界面结构。

通过游标卡尺测量溶解后铌棒直径，应用该数据计算铌棒在铀熔体中溶解量。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察直接凝固样品中的 U/Nb 界面。SEM 观察样品制取方法如下：首先通过线切割在 U 液面以下 20 mm 处截断，将断面以下样品通过车床车削出 $\phi 18$ mm \times 10 mm 圆柱样品，最后进行金相磨抛处理。

2 结果与分析

2.1 铌在不同温度铀熔体中的溶解扩散速率

图 2 为铌棒在不同温度的铀熔体中溶解 10 min 后的整体情况。铌棒没入铀熔体的深度均为 35 mm，其

中 1450 °C 溶解实验样品中螺纹位置发黑是由于铌棒没入铀熔体过程中位置调整导致的，实际没入深度与 1250 及 1350 °C 实验相同，可从铌棒直径变化上端起始位置进行验证。图 2 的结果显示，铀熔体温度越高，溶解实验后铌棒剩余量越少，表明铌棒的溶解速率随铀熔体温度的提升而增大。在不同温度铀熔体中溶解前后铌棒测温点直径数据如表 1 所示。

根据 U-Nb 二元匀晶相图^[7]，U-Nb 之间无化合物形成，铌棒在铀熔体中的溶解是基于 U/Nb 界面互扩散原理所致。如图 3 所示，在互扩散作用下，铌棒表层溶入的 U 元素含量逐渐增加，该处的熔点温度逐渐降低，当低于环境温度 (U 熔体温度) 时即发生熔化；其次，铌棒表层的部分 Nb 原子也存在脱离金属键的束缚向 U 熔体中扩散的趋势。因此，液态 U/固态 Nb 界面向铌棒一侧逐渐移动，宏观上表现为铌棒逐渐溶解于铀熔体中，铌棒直径逐渐减小。

铌棒在铀熔体中的溶解速率可用溶解通量 J 表示，即

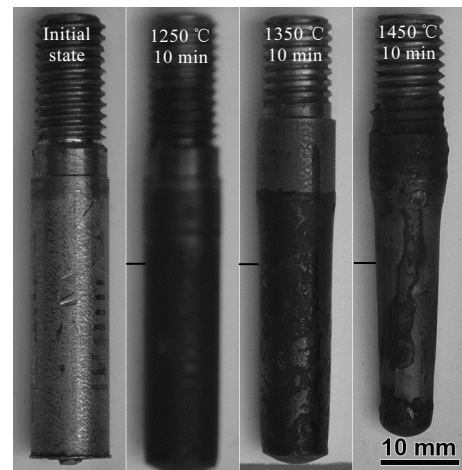


图 2 在不同温度的铀熔体中溶解 10 min 后的铌棒 (黑线处为直径测量位置)

Fig.2 Niobium rod dissolved in U melt at different temperatures (black line refers to the measure position)

表 1 在不同温度铀熔体中溶解前后铌棒测温点直径数据
Table 1 Diameter data of Nb rod before and after dissolution in U melt with different temperatures

Temperature of U melt/°C	Diameter of Nb rod before dissolution/mm	Diameter of Nb rod after dissolution/mm
1250	10.0 \pm 0	9.6 \pm 0.05
1350	10.0 \pm 0	9.0 \pm 0.05
1450	10.0 \pm 0	8.0 \pm 0.05

Note: data measured at the same height with thermal couple position

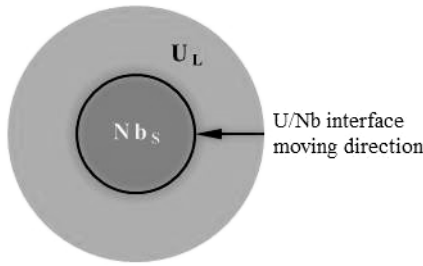


图 3 铌棒在铀熔体中的溶解示意图

Fig.3 Schematic diagram of the dissolution of Nb rod in U melt

$$J = -\dot{m}/A = -(\rho_{Nb} dV/dt)/A \quad (1)$$

其中, \dot{m} 为铌棒溶解质量速率, A 为扩散界面面积, ρ_{Nb} 为铌的密度, V 为铌棒体积, t 为时间。根据轴对称圆柱溶解模型 (图 4), 铌棒体积变化量 dV 及扩散界面面积 A 可表示为:

$$dV = 2\pi r l \cdot dr \quad (2)$$

$$A = 2\pi r l \quad (3)$$

其中, r 为铌棒半径, l 为铌棒计算长度。将式 (2), (3) 代入式 (1), 则铌棒在铀熔体中的溶解通量可表示为:

$$J_{dissolution} = -\rho_{Nb} dr/dt = -\rho_{Nb} v \quad (4)$$

其中, dr/dt 为铌棒半径变化速率, v 为 U/Nb 界面迁移速率, 可理解为铌在铀熔体中的溶解速率。

利用表 1 数据, 可计算不同温度条件下 U/Nb 界面迁移速率以及铌棒的溶解通量, 结果如图 5 所示。1250、1350、1450 °C 条件下 U/Nb 界面迁移速率分别为 -0.02、-0.05、-0.10 mm/min, Nb 棒溶解通量分别为 2.8、7.1、14.3 g/(m²·s)。

对上述结果进行进一步数据处理, 可以获得固态铌在铀熔体中的溶解速率与熔体温度的关系。铌在铀熔体中的溶解行为是基于热激活机制的, 因此溶解通量可以采用阿伦尼乌斯方程 (Arrhenius equation) 描述, 即

$$J = J_0 \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

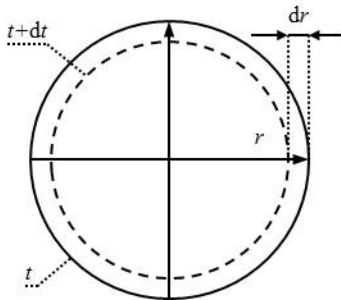


图 4 铌棒在铀熔体中的溶解数学模型

Fig.4 Mathematical model of the dissolution of Nb rod in U melt

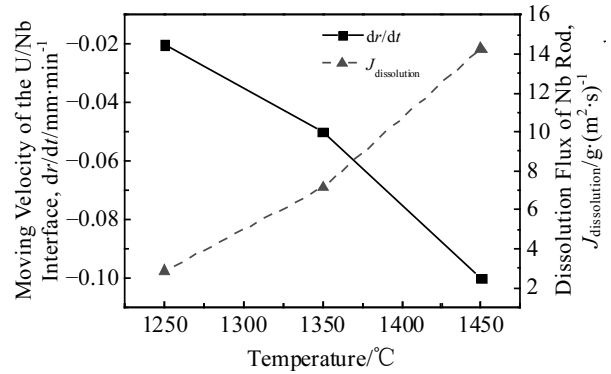


图 5 不同温度下 U/Nb 界面迁移速率以及铌棒的溶解通量

Fig.5 Moving velocity of the U/Nb interface and the dissolution flux of Nb rod at different temperatures

其中, J_0 为表观溶解扩散通量常数。两边取对数, 得到

$$\ln J = \ln J_0 + (-Q/R) \cdot (1/T) \quad (6)$$

即 $\ln J$ 与 $1/T$ 成正比关系, 运用不同铀熔体温度条件下的溶解通量数据, 作出的 $\ln J-1/T$ 曲线如图 6 所示, 线性拟合后得到 $\ln J=8.0485-21150/T$ 。表观溶解扩散通量常数 $J_0=3129 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 表观溶解扩散激活能 $Q=176 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

根据式 (4) 和 (5), 可得到铌在铀熔体中的溶解速率与铀熔体温度的关系为:

$$v = J_0 / \rho_{Nb} \exp(Q/RT) \quad (6)$$

代入铌的密度 ρ_{Nb} 以及计算得到的 J_0 与 Q 的数值, 可得到铌在铀熔体中的溶解速率表达式 $v=0.3651 \exp(-21150/T)$ 。

2.2 U/Nb 界面微观形貌及溶解机制分析

图 7 为铌棒在 1450 °C 铀熔体中溶解 10 min 后的 U/Nb 溶解扩散界面 SEM 照片。由于 Nb 的原子序数低于 U 原子, 因此在背散射电子模式下, 左侧铌棒区

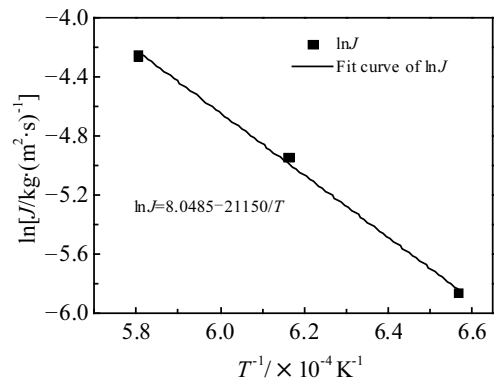


图 6 lnJ-1/T 曲线

Fig.6 lnJ-1/T curve

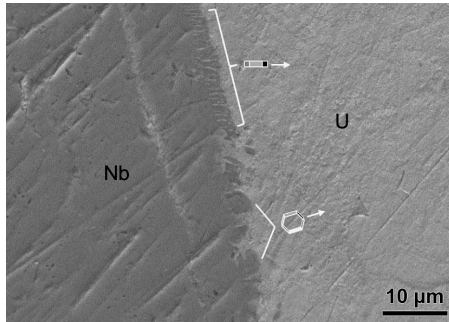


图 7 铌棒在 1450 °C 铀熔体中溶解 10 min 后的 U/Nb 溶解扩散界面 SEM 照片

Fig.7 SEM image of the U/Nb interface after 10 min dissolution of Nb rod in 1450 °C U melt

域表现为暗色, 右侧原铀熔体区域表现为亮色。比较独特的是, U/Nb 界面并不是平面结构, 而是存在约 3 μm 厚的片状结构层, 且片层方向与 Nb 基体具有一定的位向关系。

U-Nb 为二元匀晶体系, 界面上不可能出现二元扩散偶显现的反应相层^[12-14]。形成此种结构与固态铌在液态铀中溶解行为实质有关。U/Nb 界面的此种结构表明, 1450 °C 条件下 U 向 Nb 的内扩散占 U/Nb 互扩散中的主导地位, 铌棒在铀熔体中的溶解行为是基于“扩散-熔化”机制。若该条件下 Nb 向 U 中的扩散更占优势, 那么基于不同晶面的 Nb 原子活度不同, U/Nb 溶解扩散界面应沿晶粒取向的不一致呈现出凹凸状, 而实际状态下的 U/Nb 界面较为平整。由于本实验中所使用的铌棒为挤压态的铌棒, 晶粒内部存在由挤压变形引起的方向性的晶体缺陷。而根据扩散理论^[8], 原子更易在沿晶体缺陷扩散, 因此 U 向 Nb 的内扩散占主导时在表层的 Nb 晶体内部形成条状的 U 元素富集。且根据位错熔化理论^[15-17], 晶体熔化也是由晶体缺陷引起的, 铌棒表面熔化可能始于这些条状的 U 元素富集区。此种“扩散-熔化”机制使得 U/Nb 溶解界面出现与 Nb 晶体具有一定位向关系的片状结构。

2.3 电磁搅拌对铌在铀熔体中溶解行为的影响

图 8a 为无电磁搅拌条件下铌棒在 1450 °C 铀熔体中溶解 10 min 后的截面照片 (为方便金相磨抛, 试样经过车圆, 截面位置在铀液面以下 20 mm)。图 8b 为有电磁搅拌作用下的对比样。溶解 10 min 后, 无电磁搅拌作用的铌棒在该截面的直径约为 6 mm, 而有电磁搅拌作用的铌棒直径仅为 5.1 mm, 表明电磁搅拌对铌棒在铀熔体中的溶解具有促进作用。图 8c 为电磁搅拌下的 U/Nb 溶解扩散界面 SEM 照片。与无电磁搅拌下

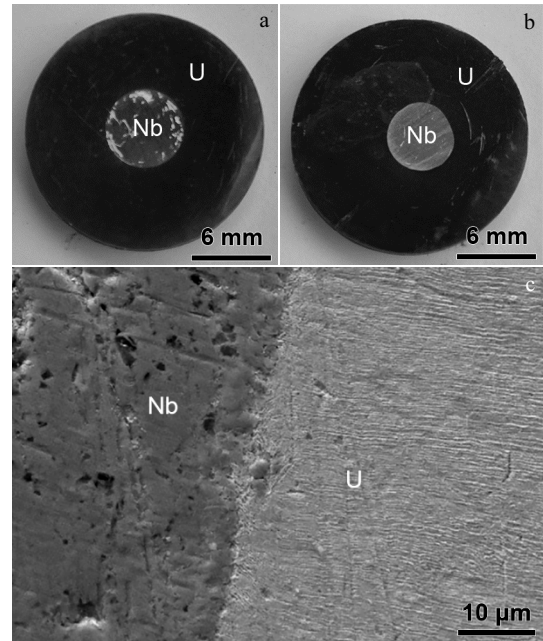


图 8 有/无电磁搅拌下铌棒在铀熔体中的溶解照片及电磁搅拌下的 U/Nb 溶解扩散界面 SEM 照片

Fig.8 Dissolution of Nb rod in U melt: (a) without magnetic stirring; (b) with magnetic stirring; (c) SEM image of the U/Nb interface with magnetic stirring

的 U/Nb 溶解扩散界面 (图 7) 相比, 电磁搅拌下的 U/Nb 溶解扩散界面的片状结构发生弱化, 基本消失。电磁搅拌对溶解速率及 U/Nb 界面形貌的影响可能与电磁搅拌的强迫对流效应有关。本实验中铌棒是固定于熔体内部的, 电磁搅拌引起的熔体强迫对流效应会使铌棒表面的 Nb 元素富集层厚度变薄, 铌棒表面的 U 元素浓度较无搅拌时更高, 提高了固态 Nb 表层的 U 元素的浓度梯度, 增大了扩散通量, 受扩散控制的铌棒溶解速率随之增大。其次, 强迫对流对铌棒表面的冲刷作用可能增大了铌棒表面的片状结构发生脱落的几率, 间接促进了铌棒在铀熔体中的溶解, 电磁搅拌下的片状结构发生弱化也在一定程度上证实了这一点。

3 结 论

1) 铌在铀熔体中的溶解速率随着铀熔体的温度升高而增大, 铌在铀熔体中的表观溶解扩散通量常数 J_0 约为 3129 kg/(m²·s), 其表观扩散激活能 Q 约为 176 kJ/mol, 铌在铀熔体中溶解速率与铀熔体温度的关系式为 $v=0.3651\exp(-21150/T)$ 。

2) 铌在铀熔体的溶解扩散过程中, U/Nb 界面上形成了片状结构, 表明 U/Nb 扩散是以 U 向 Nb 中的

内扩散为主导, 铌在铀熔体的溶解是基于“扩散-溶解”机制的。

3) 电磁搅拌可明显提高铌在铀熔体中的溶解速率, 且对 U/Nb 溶解扩散界面的片状结构形貌产生显著影响。

参考文献 References

- [1] Zhang Wenxiang(张文祥), Wang Chunsheng(王春生), Hu Xiaodan(胡晓丹). *Uranium Metallurgy Technology*(铀冶金工艺学)[M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 2013
- [2] Morrell J S, Jacksom M J. *Uranium Processing and Properties* [M]. Berlin: Springer, 2013
- [3] Yemel Yanov V S, Yevstyukhin A L. *The Metallurgy of Uranium, Thorium and Plutonium*[M]. London: Pergamon Press, 1964
- [4] Tetsui T. *Intermetallics*[J], 2002, 10(3): 239
- [5] Sha J, Hirai H, Tabaru T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 364(1-2): 151
- [6] Wu Xingjun(武兴君). *Preparation of Niobium-Based Ultrahigh Temperature Alloy Ingot & Selection of Crucibles for Directional Solidification*(Nb 基超高温合金母合金锭的制备及定向凝固用坩埚的选择)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006
- [7] Koike J, Kassner M E, Tate R E *et al. Journal of Phase Equilibria*[J], 1998, 19(3): 253
- [8] Sun Zhenyan(孙振岩), Liu Chunming(刘春明). *Diffusion and Transformation in Alloy*(合金中的扩散与相变)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2002
- [9] Yang Guang(杨光), Zhao Endi(赵恩迪), Qin Lanyun(钦兰云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 966
- [10] Zhang Junkai(张俊凯), Zhang Qin(张勤), Li Ying(厉英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 274
- [11] He Yanjie, Li Qiulin, Liu Wei. *Materials Letters*[J], 2011, 65(8): 1226
- [12] Van Loo F J J, Rieck G D. *Acta Metallurgica*[J], 1973, 21(1): 61
- [13] Jiang S Y, Li S C, Zhang L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(12): 3545
- [14] Lopez G A, Sommadossi S, Gust W *et al. Interface Science* [J], 2002, 10(1): 13
- [15] Dash J G. *Reviews of Modern Physics*[J], 1999, 71(5): 1737
- [16] Chou T, Nelson D R. *Physical Review E*[J], 1996, 53(3): 2560
- [17] Burakovsky L, Preston D L, Silbar R R. *Physical Review B*[J], 2000, 61(22): 15 011

Dissolution and Diffusion of Niobium in Uranium Melt

Deng Hongzhang, Wang Zhenhong, Zhao Fuze, Song Kan, Su Bin

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: The dissolution and diffusion of Nb in U melt was investigated using experimental method. The actual dissolution rate of Nb in U melt with different temperatures was obtained. The dissolution rate of Nb in U melt v and the melt temperature T have a relation of $v=0.3651\exp(-21150/T)$. Scanning electron microscope observation shows that sheet structure forms at the U/Nb interface during the dissolution process of Nb in U melt. When electromagnetic stirring is used, the dissolution rate of Nb in U melt increases obviously and the morphology of sheet structure at the U/Nb interface changes.

Key words: uranium-niobium alloy; solid-liquid interface; dissolution; diffusion; electromagnetic stirring

Corresponding author: Zhao Fuze, Ph. D., Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626328, E-mail: fzzhao11s@alum.imr.ac.cn