

U-Nb合金相分解行为的相场模拟研究

崔书山, 王勤国, 尹嘉清, 邹东利

(中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907)

摘要: U-Nb合金的双相区分解随着成分、时效温度和保温时间而展现出丰富的微观组织变化。为了深入研究U-Nb合金复杂相分解行为的物理机制,开展了较为系统的相场模拟研究。结果表明,连续析出和不连续析出可能具有相同的热力学条件,当体扩散受到抑制而界面扩散起主导作用时,相分解更倾向于不连续析出。推测U-5Nb合金和U-13Nb合金连续析出产物的明显差异是由不同相变机制导致,U-5Nb合金发生典型的连续析出,而U-13Nb合金先在 γ 相内发生互溶间隙分解,然后形成 α 相析出物。 γ 相在中间Nb含量区间的自由能关系对是否发生互溶间隙分解以及不连续析出组织中富Nb相的成分具有重要影响。

关键词: U-Nb合金; 相分解; 相场模拟

中图法分类号: TG146.8;O792

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)05-1233-09

1 引言

金属铀因其独特的核性能和高密度,被广泛应用于核能和国防等领域。然而,纯铀存在强度低、延展性对热加工工艺敏感、抗腐蚀性差、辐照尺寸稳定性差等缺点。在工程应用中,常通过合金化改善上述缺点。考虑到热处理调控微观组织,需要合金元素在铀中有足够的固溶度。铀的同素异构体在高温下为体心立方结构的 γ 相、在低温下为底心正交结构的 α 相。大多数元素在 α 相中的固溶度都很低,在研发铀合金时通常选择在 γ 相中具有高固溶度的合金元素,主要包括U-Mo合金^[1]、U-Zr合金^[2]、U-Ti合金^[3]和U-Nb合金^[4]。根据平衡相图^[5],U-Nb合金在920 K以下呈现宽范围的双相区,即Nb含量很低的 α 相和U含量较低的 γ 相,无金属间化合物。通过控制合金成分和热处理工艺,U-Nb合金可以获得多种类型的微观组织,从而在抗腐蚀性和力学性能等方面表现迥异^[4]。

U-5Nb合金(本研究均采用原子分数)从高温固溶区淬火至室温,发生结构转变,形成片状马氏体组织^[6]。U-13Nb合金在淬火过程中发生两次结构转变,形成热弹性马氏体组织,内含多层次细密的相变孪晶,具有形状记忆效应^[7]。淬火态U-Nb合金在双相区等温时效将呈现丰富的相分解现象。芮克强等^[8]研究了等温热处理对U-5Nb合金微观组织及力学性能的影响。Yin等^[9]研究了U-5Nb合金在等温热处理过程中的相转变动力学。在908和873 K等温,形成针状组织,内部包含贫Nb的 α 相

和富Nb的 γ 相,同一束针状组织内的片状 α 相具有相同的晶体取向^[10]。在823 K等温,针状组织和胞状组织共存。在783和723 K等温,母相为 α 相马氏体组织,发生不连续析出,分解为双相胞状组织。

Hackenberg等^[11]认为U-13Nb合金有3种双相区分解类型。连续析出覆盖了整个双相温区。在分解初期,析出物细密,利用扫描电镜难以辨识。延长等温时间,析出物尺寸逐渐增大。析出物尺寸随时效温度降低而变得更加细小,导致在力学性能已经出现显著变化的时候,却难以表征出微观组织的变化。延长等温时间,将依次出现不连续析出和不连续粗化。Yin等^[12]利用透射电镜研究了U-13Nb合金在723 K等温的连续析出,发现了纳米尺度复杂的成分分布特征。不连续析出形成的胞状组织内部是片层状双相组织,即贫Nb的 α 相和富Nb的 γ 相。其中一相的成分和晶体结构均不同于母相,另一相与母相具有相同的晶体结构,但成分和晶体取向不同,在界面上存在成分突变。胞状组织通常形核于晶界、夹杂物附近或马氏体界面。双相组织的片层间距随温度降低而逐渐减小,在773 K减小至数十纳米^[13]。

针对U-Nb合金的双相区分解呈现出复杂的成分和温度敏感性,过去的研究多集中在通过实验表征获得不同成分和等温条件下的微观组织特征,较少关注微观组织形成的内在机理。Duong等^[14]利用热力学分析和相场模拟,研究了U-13Nb合金的不连续析出,认为应变能的作用导致了 γ 相成分偏离平衡成分,同时相界面作为快

收稿日期: 2025-05-15

基金项目: 中国工程物理研究院学科发展基金(XKFZ202311)

作者简介: 崔书山,男,1992年生,博士,中国工程物理研究院材料研究所,四川 江油 621907,电话:0816-3626748,E-mail: cuishushan@caep.cn

速扩散通道是胞状组织稳定生长的重要条件。不连续析出广泛存在于多种合金材料中,例如 Mg-Al 合金^[15]、Al-Zn 合金^[16]、U-Ti 合金^[17]和 U-Mo 合金^[18]等。U-3.8Ti 合金在 673 K 的母相为 α 相,析出相为 U_2Ti 。U-21.6Mo 合金在 673 K 的母相为 γ 相,析出相为 α 相。母相内部还同时发生连续析出,U-Ti 合金的析出相为 U_2Ti ,U-Mo 合金的析出相为 U_2Mo 。

当前,相场模拟已经成为开展固态相变理论研究的主流方法^[19-21]。相场法在相变热力学和动力学的基础上,模拟在相变过程中微观组织的演化过程,研究特定条件下的相变类型和微观组织形态^[22-23]。相场法的优点是具有明确的物理基础,即相变朝着体系自由能降低的方向进行。弥散界面描述避免了人为跟踪相界面迁移,提高了计算效率,且减少了对微观组织演化的人为干预。在前期的研究工作中,本文作者利用相场方法探究了 U-13Nb 合金多层级孪晶热弹性马氏体组织的形成过程^[24]和 U-13Nb 合金淬火态在低温时效过程中的相分解^[25]。为了加深对 U-Nb 合金双相区分解的认识,本工作仍采用相场方法,研究 U-Nb 合金在双相区等温过程中的相分解行为,有助于揭示 U-Nb 合金复杂多类微观组织形成的内在原因。

2 相场模型

相分解过程涉及成分和晶体结构的变化。根据相场思想,需要建立成分场(c)和结构序参量场(η)的演化方程。对于 U-Nb 合金的双相区分解,结构相包括 α 相和 γ 相,相应的序参量分别设定为 η_α 和 η_γ 。约束条件 $\eta_\alpha + \eta_\gamma = 1$, η_α 等于 1 表示 α 相, η_γ 等于 1 表示 γ 相。相场方程的构建参考了析出型固态相变相场模型^[14,26-27],不考虑弹性应变能项。体系的总自由能 F 分为局部化学能 f_{ch} 和界面梯度能 f_{gr} :

$$F = \int_V (f_{ch} + f_{gr}) dV \quad (1)$$

化学能的表达式为:

$$f_{ch} = \eta_\alpha f_{ch}^\alpha + \eta_\gamma f_{ch}^\gamma \quad (2)$$

梯度能的表达式为:

$$f_{gr} = \frac{\beta}{2} (\nabla \eta_\alpha)^2 + \frac{\beta}{2} (\nabla \eta_\gamma)^2 \quad (3)$$

式中, f_{ch}^α 和 f_{ch}^γ 分别为 α 相和 β 相的局部化学能, β 为梯度能系数,与界面能有关, ∇ 为微分算子。成分场属于守恒变量,采用 Cahn-Hilliard 方程作为控制方程:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla M \nabla \frac{\delta F}{\delta c(\mathbf{r}, t)} \quad (4)$$

式中, \mathbf{r} 为空间位置, t 为时间, M 为原子扩散系数。结构场属于非守恒变量,采用 Allen-Cahn 方程作为控制方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial \eta_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \left(\frac{\delta F}{\delta \eta_\alpha} - \frac{\delta F}{\delta \eta_\gamma} \right) \\ \frac{\partial \eta_\gamma(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \left(\frac{\delta F}{\delta \eta_\gamma} - \frac{\delta F}{\delta \eta_\alpha} \right) \end{cases} \quad (5)$$

式中, L 为动力学系数。

两相的化学能主要参考了基于计算相图方法得到的 U-Nb 二元系热力学模型,具体的自由能关系式及其系数见文献[5]。初步分析发现,基于热力学模型得到的结构转变温度与实验结果^[28]之间存在明显差异。因此,修改了 α 相纯 Nb 的自由能,修正后的表达式为:

$$G_{Nb}^\alpha = G_{Nb}^\gamma + 46162 - 4.488T \quad (6)$$

式中, G_{Nb}^α 和 G_{Nb}^γ 分别为 α 相和 γ 相纯 Nb 的自由能 (J/mol), T 为温度。修正是为了保证模拟时母相类型与实验结果一致,导致了平衡相图中 α -U 单相区的 Nb 溶解度有所降低。修正后两相在 873 K 和 723 K 的自由能-成分曲线如图 1 所示。由于 Nb 在 α 相中的固溶度很差,自由能随 Nb 含量增大而快速升高。相较而言, γ 相的自由能与 Nb 含量的关系更为复杂,存在两个自由能极小值的成分,中间成分即处于互溶间隙内,随温度降低有扩大趋势。在 873 K, U-5Nb 和 U-13Nb 合金的 γ 相自由能低于 α 相,因此在等温转变中母相为 γ 相,析出相为 α 相。在 723 K, U-13Nb 合金的母相仍为 γ 相,而 U-5Nb 合金的母相为 α 相。

原子扩散系数与温度、Nb 含量和相结构有关,本工

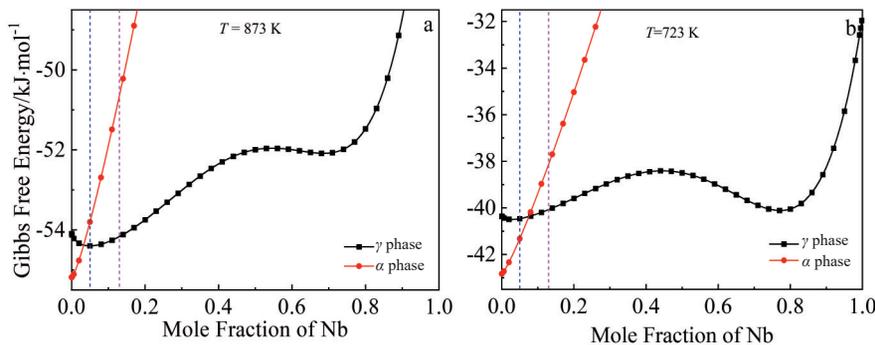


图 1 两相的 Gibbs 自由能曲线

Fig. 1 Gibbs free energy curves of γ and α phases at 873 K (a) and 723 K (b)

作进行了适量的简化处理。受限于未找到 α 相扩散系数和界面扩散系数的相关报道,认为本征扩散常数与相结构无关,界面扩散系数与体扩散系数相同。参考了U-Nb系扩散动力学模型^[5],具体的表达式为:

$$M = M_0 c (1 - c) \quad (7)$$

$$M_0 = \frac{1 \times 10^{-6}}{RT} \exp\left(\frac{-2 \times 10^5}{RT}\right) \quad (8)$$

式中, M 和 M_0 分别为原子扩散系数和本征扩散常数, R 是气体常数。在模拟不连续析出时,考虑了扩散各向异性的情况,认为胞状组织界面垂直方向的扩散系数低于平行方向,缩放因子用 m_{ani} 表示。

采用有限差分法求解成分场和结构场的演化方程,选择周期性边界条件。网格划分为 256×256 ,单网格对应的实际尺寸(l)为2 nm。考虑到约束条件($0 \leq \eta_\alpha \leq 1$; $0 \leq \eta_\gamma \leq 1$; $\eta_\alpha + \eta_\gamma = 1$),在每步演化后对结构序参量进行归一化处理。在扩散各向异性条件下,Cahn-Hilliard方程的具体表达式为^[29]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[M \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[m_{\text{ani}} M \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right) \right] \quad (9)$$

其中, x 和 y 方向分别平行和垂直于胞状组织与母相的界面。在设置初始条件时,对比了两相在合金成分和模拟温度条件下的化学能,化学能更低的相为母相,另一相即为析出相。关于胞状组织中母相与未分解组织中母相的晶体取向不同,本工作进行了简化处理,即取向相同、采用同一结构序参量表示。摩尔体积为 $1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ^[14]。结构序参量动力学系数的确定主要考虑到与成分场演化相匹配,过大将导致收敛步长太小,过小将导致结构场演化滞后, $L(873 \text{ K}) = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $L(723 \text{ K}) = 1 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。假定梯度能系数与温度无关,取值为 $2 \times 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[13-14]。无量纲化处理将与空间尺寸有关的系数转换成无量纲形式,包括 $\beta^* = \beta/l^2$ 和 $M^* = M/l^2$ 。

3 模拟结果

3.1 扩散各向同性条件

本节不考虑扩散各向异性且采用初步修正后的热力学模型,模拟U-Nb合金的双相区分解。在873 K,基于自由能曲线,分析两相的化学势平衡条件。化学势的计算方法及两相平衡的公切线原理见文献[30]。结果表明,存在3组解, (c_α, c_γ) 分别为:(1.13×10^{-3} , 0.219); (1.14×10^{-3} , 0.314)和(7.63×10^{-4} , 0.741)。第3组解即为体现在相图中自由能最低的平衡态。在双相组织中, α 相的Nb含量都很低,第1和第2组解的 γ 相成分均处于自由能随成分大体呈线性增加的区间,即化学势随成分变化而基本不变。U-5Nb和U-13Nb合金都具备发生相分解的热力学条件,母相为 γ 相。在模型中心设置 α 相析出物核胚,初始成分为 1.13×10^{-3} ,直径为18 nm,模拟得到U-5Nb合金的成分场随时间的演化结果如图2所示。结果表明, α 相析出物顺利长大,Nb含量很低。相界面存在显著的成分突变,母相一侧的Nb含量高于初始成分,向母相内部逐渐降低。相界面的最高成分并不恒定,随析出物长大而逐渐升高,在30 ms时约为0.153,低于热力学分析得到的第1组解的 γ 相成分。对于U-13Nb合金,预设的析出物无法长大,但也不消失。分析自由能曲线,发现U-13Nb合金发生第1组解对应的连续析出的化学驱动力明显低于U-5Nb合金,导致难以克服析出物长大的能垒。

设置初始微观组织为片层组织,成分和相比比例参考热力学分析的第1组解,U-5Nb合金的模拟结果如图3所示。结果表明, α 相析出物可以长大,析出物中间的母相成分明显高于初始成分。然而,在片层组织的前端已经出现了较为明显的成分梯度,不符合不连续析出中片层组织与母相之间存在成分突变的特征。对于U-13Nb合金,析出相仍无法顺利长大。

在723 K,U-5Nb合金的母相为 α 相,设置 γ 相析出物核胚,初始成分为0.15,模拟结果如图4所示。结果表明,核胚的成分快速升高,达到约0.8以后,析出物开始长大。主要受到本征扩散系数随温度降低而显著减小的影响(式(8)),相比于在873 K析出物长大在十毫秒量级,在723 K析出物长大在十秒量级。分析自由能曲线

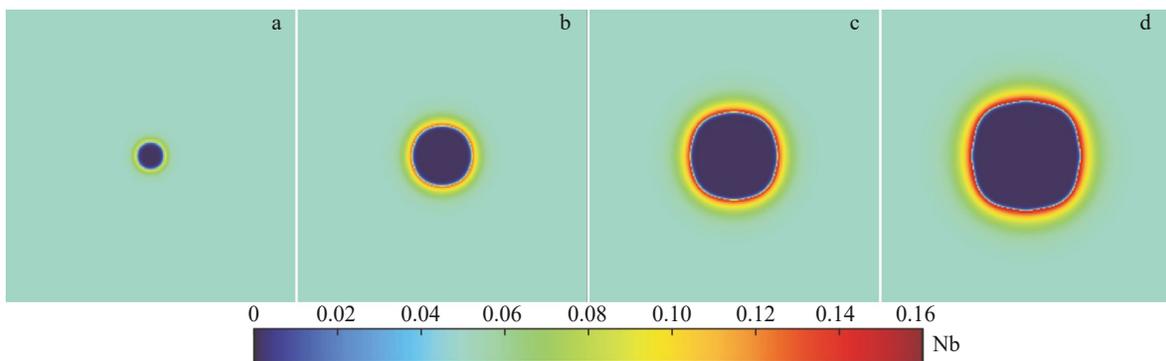


图2 U-5Nb合金在873 K连续析出的Nb成分场

Fig. 2 Nb content distribution of U-5Nb alloy during continuous precipitation at 873 K: (a) 2 ms; (b) 10 ms; (c) 20 ms; (d) 30 ms

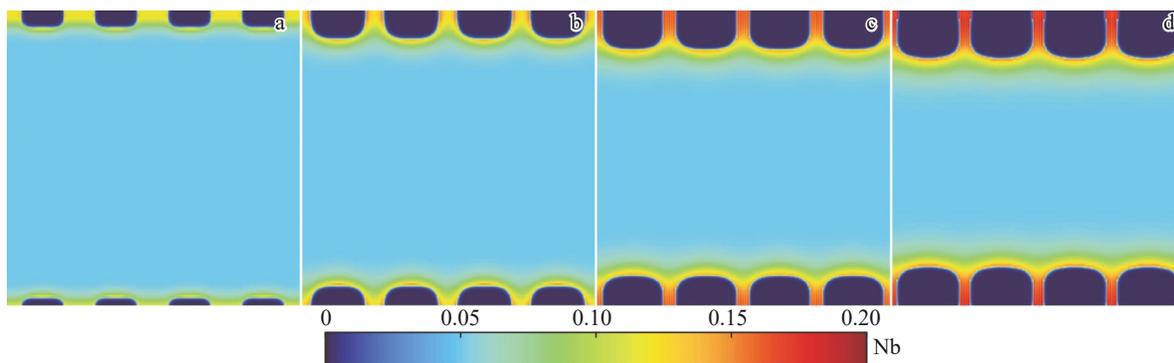


图3 U-5Nb 合金在 873 K 初始片层组织生长的 Nb 成分场

Fig. 3 Nb content distribution of initial lamellar microstructure of U-5Nb alloy at 873 K: (a) 2 ms; (b) 8 ms; (c) 16 ms; (d) 24 ms

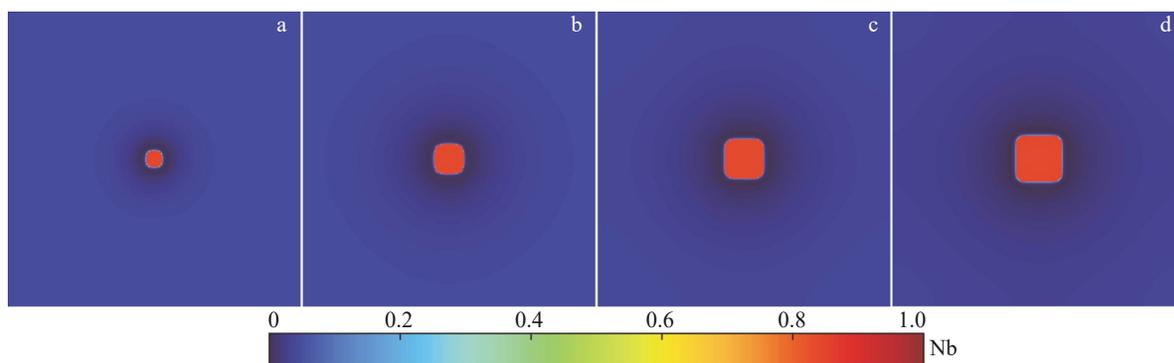


图4 U-5Nb 合金在 723 K 的连续析出的 Nb 成分场

Fig. 4 Nb content distribution of U-5Nb alloy during continuous precipitation at 723 K: (a) 6 s; (b) 30 s; (c) 60 s; (d) 90 s

(图 1b), 化学势平衡态两相的成分 c_a 和 c_γ 分别为 2.23×10^{-4} 和 0.793, 不再有中间成分 γ 相的亚稳过渡态。母相的化学势很高, γ 相核胚的化学势低, 导致母相的 Nb 元素持续聚集到析出相。随着 Nb 含量升高, 析出相的化学势在经过降低过程后又逐渐升高, 直至与母相达到平衡, 随后开始长大。从相界面到母相内部存在负的成分梯度, 最低 Nb 含量约 2.7×10^{-3} , 与热力学分析结果存在少量偏差。

在 723 K, U-13Nb 合金的母相为 γ 相, 设置 α 相核胚, 模拟结果如图 5 所示。析出物长大伴随着高 Nb 含量 γ 相的出现, 形成了类似于胞状组织的双相组织。Nb 元素的

分配在局部区域完成, 导致了成分场的长程扩散特征较弱。析出相的化学势高, 与其平衡的母相 Nb 含量在 0.8 左右, 因此在析出物长大过程中 Nb 元素将持续向母相扩散。然而, γ 相的化学势并不随成分而单调变化, 导致析出物附近高浓度母相的 Nb 元素无法向低浓度母相扩散, 从而形成了颗粒状高浓度 γ 相。该组织与不连续析出组织的差异主要在于富 Nb 母相与析出相并不以片层的形式协同生长。

将初始微观组织设置为片层状, 分析在 723 K 片层组织是否可以稳态生长, 模拟结果如图 6 所示。对于

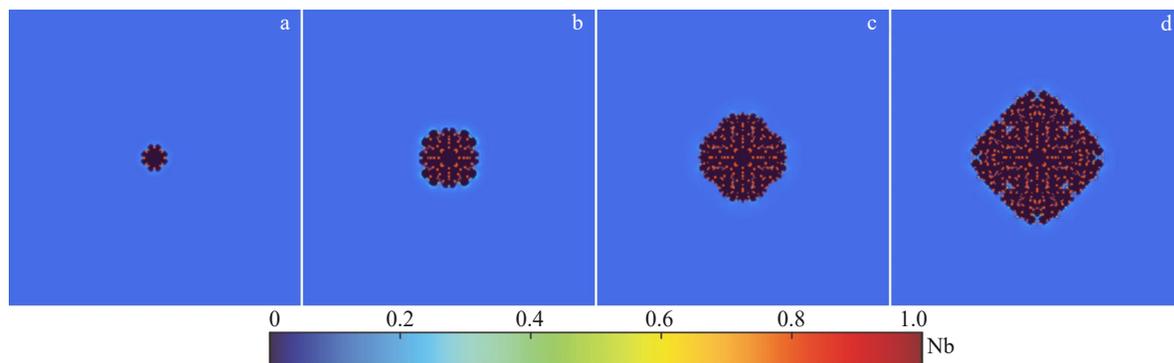


图5 U-13Nb 合金在 723 K 的析出反应的 Nb 成分场

Fig. 5 Nb content distribution of U-13Nb alloy during precipitation reaction at 723 K: (a) 0.6 s; (b) 3 s; (c) 6 s; (d) 9 s

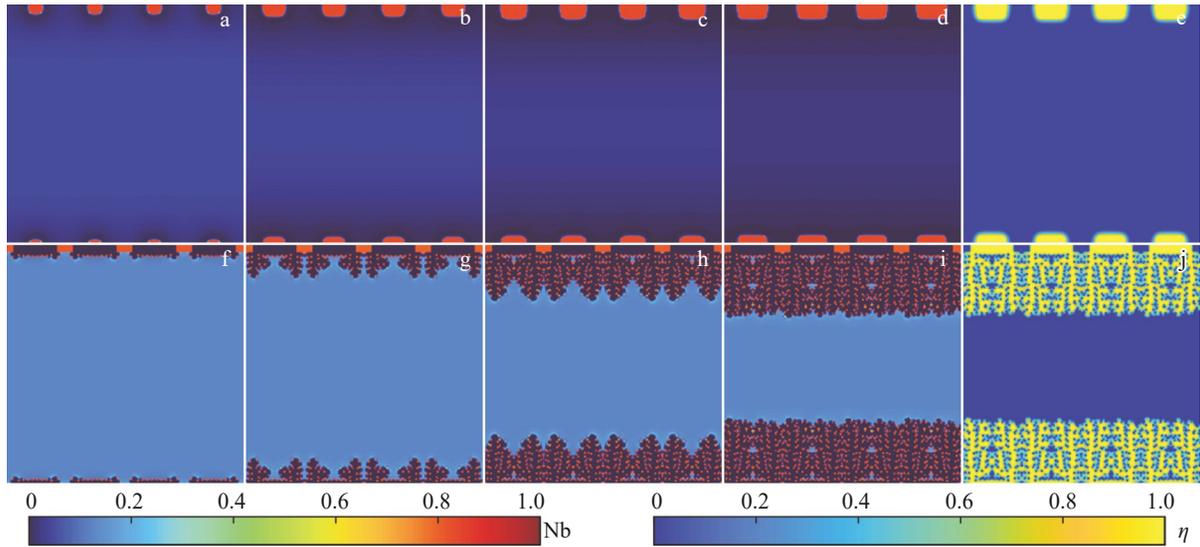


图6 在723 K初始片层组织生长的Nb成分场

Fig. 6 Nb content distribution of initial lamellar microstructure of U-5Nb (a-d) and U-13Nb (f-i) alloys at 723 K: (a) 6 s; (b) 30 s; (c) 60 s; (d) 90 s; (f) 0.6 s; (g) 3 s; (h) 6 s; (i) 9 s; (e) phase field of η_γ corresponding to Fig.6d; (j) phase field of η_α corresponding to Fig.6i

U-5Nb合金,仍是形成高浓度的 γ 相并逐渐长大,相界面与基体内部存在成分梯度。对于U-13Nb合金,预设的片层组织未长大,分解形式仍是在析出物长大的过程中伴随有颗粒状高浓度 γ 相。这说明预设初始片层组织不能保证不连续析出组织的稳定生长。

3.2 扩散各向异性条件

实验结果表明:U-5Nb合金在823~723 K温区发生不连续析出^[10];U-13Nb合金在873~623 K温区发生不连续析出^[11]。上一节的结果表明,仅改变初始态微观组织,并不能保证片层组织的稳定生长,片层组织前端的析出相和母相之间未能进行有效的溶质分配。在不连续析出

中,溶质更倾向于向两侧扩散。因此,在本节的相场模型中考虑扩散各向异性,认为平行于胞状组织边界的扩散系数高于垂直方向的扩散系数。上一节的结果表明,U-5Nb合金在873和723 K均发生了连续析出,本节开展相应的模拟,研究扩散各向异性条件下片层组织是否稳定生长。

设置初始片层组织时,两相的成分参考了平衡态成分,根据杠杆法则确定两相比例。U-5Nb合金在873 K等温(缩放因子 m_{ani} 为0.1),模拟结果如图7所示,片层组织可以稳定生长。在片层组织中,析出相的比例高于 γ 相, γ 相的Nb含量明显高于基体的Nb含量。与图3对

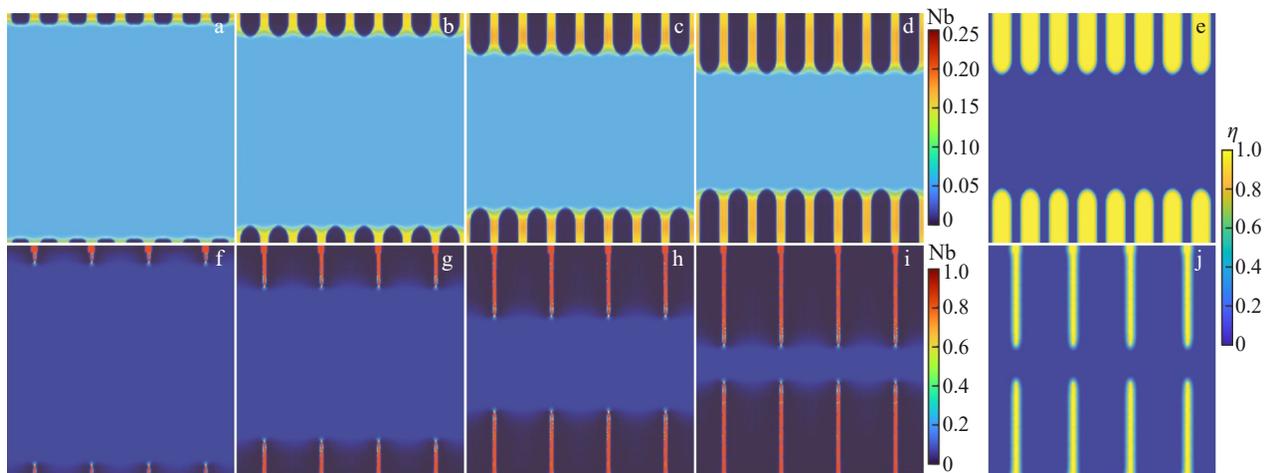


图7 扩散各向异性条件下U-5Nb合金片层组织生长的Nb成分场

Fig. 7 Nb content distribution of lamellar microstructure of U-5Nb alloy at 873 K (a-d) and 723 K (f-i) under the condition of anisotropic diffusion: (a) 3 ms; (b) 12 ms; (c) 24 ms; (d) 36 ms; (f) 3 s; (g) 15 s; (h) 30 s; (i) 45 s; (e) phase field of η_α corresponding to Fig.7d; (j) phase field of η_γ corresponding to Fig.7i

比,已分解区前端附近基体的溶质富集现象已不明显,而且降低垂直方向的扩散系数并没有影响片层组织的生长速率。U-5Nb 合金在 723 K 等温(缩放因子 m_{ani} 为 0.02),在片层组织中, γ 相析出物的成分很高,所占比例较小。在析出物前端存在小范围的高浓度母相区域,但不随片层组织的生长而扩大,是因为溶质分配主要集中在片层组织前端较窄的范围内。如果不考虑扩散各向异性,则析出物的长大也呈现各向同性,片层同时发生长大和粗化。考虑扩散各向异性后,片层组织在长大过程中未出现明显粗化。

3.3 调整热力学模型

第一节的模拟结果表明,U-13Nb 合金在 873 K 难以发生相分解,在 723 K 则形成由 Nb 含量很低的 α 相和 Nb 含量很高的 γ 相组成的双相组织。实验结果却表明,U-13Nb 合金发生了连续析出和不连续析出,且富溶质 γ 相的 Nb 含量低于平衡态成分^[11]。在 873 K 等温,形成亚稳态的驱动力偏小,导致析出物无法长大。在 723 K 等温,不具有亚稳条件,直接形成平衡组织。Djurić^[31]认为 γ 相与 α 相之间存在亚稳的化学势平衡态,从而解释了中间成分的 γ 相片层。Duong 等^[14]将应变能考虑到自由能曲线中,同样获得了中间成分的 γ 相,同时考虑到界面扩散速率高于基体扩散,从而模拟出片层组织的稳定生长。为了研究自由能曲线对双相区分解的影响,本节假定 873 K 的自由能(kJ/mol)-成分关系为:

$$G^r = 200(c - 0.06)^2(1 - 3c)^2 + 3c - 54.6 \quad (10)$$

原始曲线在 0.05~0.5 成分范围内的自由能单调增大,新曲线则是先升高后降低,在 0.33 左右存在局部极小值,如图 8 所示。新曲线在 0.06~0.33 成分范围内属于互溶间隙,满足调幅分解条件的成分范围为 0.118~0.275。

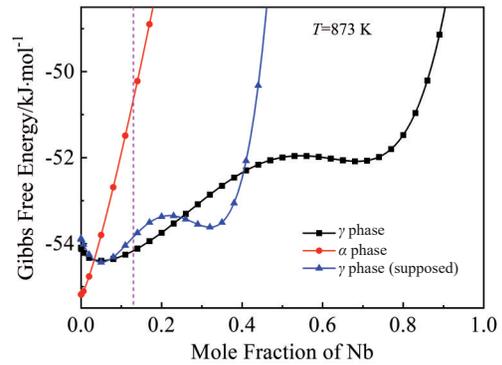


图 8 调整后的自由能曲线

Fig. 8 Curves of modified Gibbs free energy

U-5Nb 合金在互溶间隙之外,而 U-13Nb 合金在调幅分解区间内。因此,将 U-13Nb 合金在 873 K 的相分解分为两步,首先模拟 γ 相的调幅分解,随后在调幅组织的基础上模拟不连续析出。在均匀成分场的基础上添加微小的随机扰动作为初始条件,从而诱发调幅分解,形成富 Nb 区和贫 Nb 区,成分分别为 0.34 和 0.07 左右。根据杠杆法则,富 Nb 区的比例约为 22%,因此调幅组织体现为细密的富 Nb 颗粒均匀分布于贫 Nb 基体内。

然后,在相场模型中考虑 α 相,将片层组织作为初始条件,模拟结果如图 9 所示。在扩散各向同性条件下,片层组织出现了少量长大,随后基本停止。在扩散各向异性(缩放因子 m_{ani} 为 0.002)条件下,片层组织表现为稳定生长,低浓度析出相和高浓度母相都与基体之间保持尖锐的成分梯度,符合不连续析出特征。调幅组织中的高浓度区域并非直接作为高浓度母相保留在片层组织中,而是重新发生了溶质分配,也可能转变为低浓度析出相。局部的溶质扩散过程受到调幅组织的影响,导致了片层

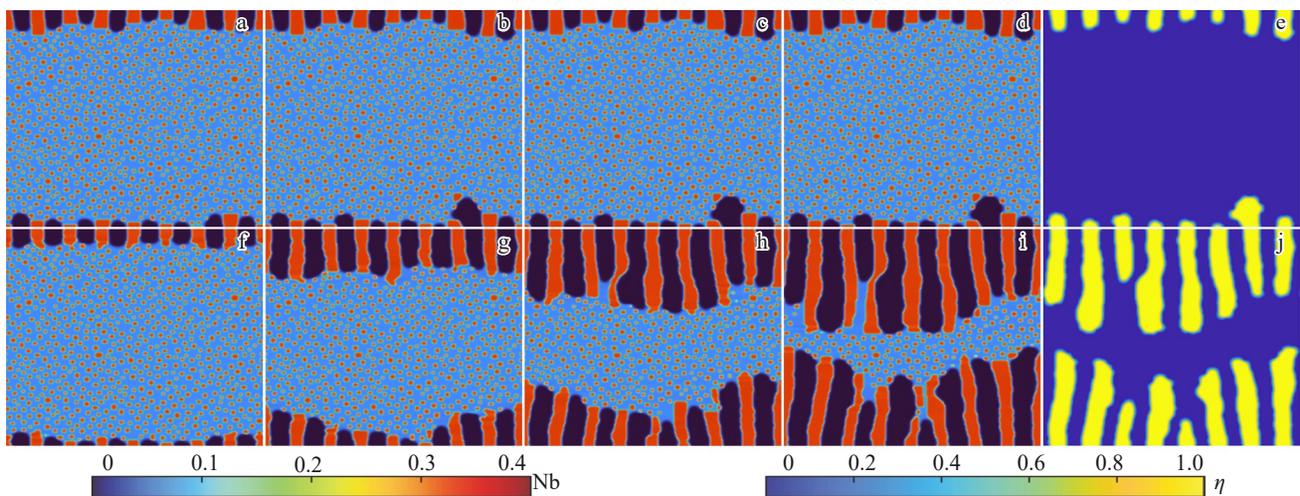


图 9 调整热力学模型后 U-13Nb 合金片层组织生长的 Nb 成分场

Fig. 9 Nb content distribution of lamellar microstructure of U-13Nb alloy at 873 K using modified free energy without (a–d) and with (f–i) anisotropic diffusion: (a) 0.06 s; (b) 0.27 s; (c) 0.48 s; (d) 0.69 s; (f) 0.06 s; (g) 0.3 s; (h) 0.6 s; (i) 0.9 s; (e) phase field of η_α corresponding to Fig.9d; (j) phase field of η_α corresponding to Fig.9i

间界面呈现不规则特征,即片层间距并不恒定,这有别于基体未分解情况下形成的片层组织(图7)。实际上,调幅组织中的富Nb部分已经是平衡成分,而贫Nb部分将转变为富Nb部分和Nb含量更低的 α 相。因此,相比于调幅组织,在片层组织中富Nb相的比例升高至38%左右。本节的不连续析出与共析转变具有相似性,调幅组织的贫Nb部分作为母相,处于局部极小值点,母相、新相和高浓度母相之间都满足化学势平衡条件。这解释了即使在扩散各向同性条件下成分场的突变特征仍非常明显。

4 讨论

4.1 U-5Nb合金的相分解规律

现有实验结果表明,U-5Nb合金在873 K等温时效,母相为 γ 相,发生连续析出。形成的针状组织内部包括同一晶体取向的多条 α 相析出物及其间的富Nb母相,析出物与母相之间还具有特定的取向关系。针状组织的形核位置通常在夹杂物四周,长大则具有择优晶向,长度可达百微米量级。U-5Nb合金在723 K等温时效,母相为 α 相,发生不连续析出,形成片层间距在百纳米尺度的胞状组织。模拟结果表明,在扩散各向同性条件下,U-5Nb合金在873和723 K都发生连续析出(图2和图4),以片层组织作为初始条件并没有出现稳定生长(图3和图6)。在扩散各向异性条件下,以片层组织作为初始条件,不连续析出在873和723 K都可以顺利进行(图7)。

考虑到不连续析出存在于众多合金体系中^[32],且在实验中经常发现不连续析出和连续析出共存的现象^[15],发生不连续析出很可能并不需要特定的热力学条件。这有别于在共析转变中片层状珠光体组织形成的热力学机制。共析转变的母相与两个新相之间均可以达到化学势平衡条件。本工作的模拟结果表明,降低垂直于层片组织界面的扩散系数,有利于片层组织的稳定生长。不连续析出一方面涉及晶体结构转变,另一方面也涉及溶质的重新分配过程。通常认为,胞状组织与母相之间的相界面属于非共格界面,胞状组织内的母相与基体母相的取向并不相同,其界面类似于大角晶界。晶界与基体扩散速率的差异在数量级以上^[33]。因此,界面快速扩散条件可能导致溶质分配主要集中在胞状组织与母相间由数原子层组成的界面内,从而保证了片层组织的稳定生长和片层与母相之间的成分突变。本工作相场模型采用的扩散各向异性条件在一定程度上与界面快速扩散条件等效,都是将溶质分配集中在界面附近。也注意到,由于没有直接地将界面扩散特征引入相场模型中,模拟得到的片层组织与母相之间未体现出严格的成分突变(图7)。需要说明的是,本工作引入的扩散各向异性条件是针对界面扩散条件的近似处理,采用直接考虑到界面扩散特

征的相场模型,模拟得到的界面状态及动力学结果可能更加准确。

上述分析表明,从相分解动力学的角度分析发生不连续析出的条件较为合理,不连续析出与连续析出之间具有竞争关系。U-5Nb合金在873 K的体扩散能力较为充足, α 相析出物倾向于直接同基体之间进行溶质交换,基体内部发生长程扩散,从而保证析出物顺利长大。U-5Nb合金在723 K的体扩散能力有限, γ 相析出物优先在高能量缺陷处形成,包括大角晶界、夹杂物四周和马氏体相界面等。在形核阶段,溶质分配被局限在缺陷内部,在长大阶段则是在片层组织与基体的相界面上,从而保证了片层组织的稳定生长。当前,针对连续和不连续析出的形核及长大动力学的认识还不够充分,还不能明确给出相分解模式从连续型变为不连续型的临界条件,在此只进行了定性分析。另外,关于针状组织的各向异性长大行为,可能来源于两个方面:析出转变涉及晶体结构转变,伴随着本征应变,析出物朝着特定方向长大引起的应变能最小;析出物尖端的特殊状态导致溶质分配主要向两侧扩散,而不是向前端。

4.2 U-13Nb合金的相分解规律

现有实验结果表明,U-13Nb合金在873和723 K等温时效的相分解过程相似:基体内发生连续析出,细密析出物随等温时间延长而逐渐粗化;不连续析出在晶界和夹杂物四周形核,逐渐吞并掉已发生连续析出的基体,胞状组织内富Nb相的Nb含量低于平衡态Nb含量。模拟结果表明:U-13Nb合金在873 K等温时效,预设的 α 相析出物无法顺利长大;在723 K等温时效,分解为由 α 相和平衡态Nb含量 γ 相组成的双相组织(图5)。实验结果和模拟结果之间存在明显差异。在873 K,析出转变的化学驱动力偏小,析出相无法克服能垒实现长大;在723 K,无化学势平衡的过渡态,加之 γ 相存在互溶间隙, α 相析出物在长大过程中排出的Nb元素不断富集在周边,导致颗粒状平衡态 γ 相的形成。

U-13Nb合金的连续析出接近于在晶内均匀形核,形成亚微米尺度的混乱双相组织,且在573至873 K温区都出现^[11]。一种可能的原因是U-13Nb合金处在互溶间隙内,先在 γ 相内部发生溶质偏析,形成贫Nb区和富Nb区,随后在贫Nb区发生 α 相析出物的形核和长大。高分辨透射电镜实验发现了U-13Nb合金在数十纳米空间尺度下即表现出复杂的溶质分布特征^[12],基于常规的连续析出机制难以解释如此细密复杂相分解组织的形成,这进一步支持了上述猜测。U-13Nb合金不连续析出组织中 γ 相的Nb含量在50%附近^[13],在连续析出组织中 γ 相的最高Nb含量也接近50%^[12]。然而,在现有的自由能关系式中(图1),50%Nb成分处于互溶间隙的中心不稳定区域,将自发分解为贫Nb区和富Nb区。

上述分析表明,当前基于计算相图方法得到的 γ 相自由能关系式难以解释U-13Nb合金在双相区的相分解行为。因此,尝试了通过修改自由能关系式,从而减小模拟结果与实验结果之间的偏离。对于假定的 γ 相自由能关系式,U-13Nb合金处于调幅分解区,平衡态 γ 相的Nb含量在0.33左右。模拟结果与热力学分析结果相符:在基体内发生调幅分解,形成细密的调幅组织;在扩散各向异性条件下,由平衡态双相组成的片层组织可以稳定长大,逐渐吞并调幅组织。采用上述调整思路,推测 γ 相自由能关系式在50%Nb成分附近还存在一个自由能极小值点,即在互溶间隙内自由能出现了两次转折,U-13Nb合金基体内的连续析出起源于 γ 相内部的互溶间隙分解,胞状组织中 γ 相片层的Nb含量在0.5左右,属于局部化学势平衡的过渡态。虽然大多认为U-Nb体系不存在金属间化合物,但不排除 γ 相在中间Nb含量附近出现局部自由能极小值的可能性。关于 γ 相自由能调整思路,从相分解实验结果的角度提出了这种可能性,其理论支撑仍显不足,还需要未来通过相关实验或理论研究进行证明。

5 结论

1)相比于连续析出,发生不连续析出并不需要额外的热力学条件。在体扩散受到抑制而界面扩散起主导作用的条件下,溶质分配过程主要集中在胞状组织的界面层,不连续析出将占据优势。扩散各向异性条件作为界面扩散的简化处理,可以促进不连续析出组织的稳定生长。上述机制可解释U-5Nb合金在较高温度发生连续析出,在较低温度发生不连续析出。

2) γ 相在中间Nb含量区间的自由能-成分关系对U-Nb合金的相分解行为具有重要影响。 γ 相内部的互溶间隙分解可以解释U-13Nb合金在发生不连续析出之前已经出现的细密复杂的溶质偏析现象, γ 相在中间Nb含量附近存在局部自由能极小值可以解释U-Nb合金不连续析出片层组织中 γ 相的Nb含量明显低于最终平衡态的Nb含量。

参考文献 References

- [1] Zhang Xuewei(张雪伟), Kang Shidong(康世栋), Wang Zhaosong(王兆松) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3835
- [2] Basak C B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(3): 280
- [3] Eckelmeyer K H, Romig A D, Ludtka G M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 562: 153578
- [4] Meng Daqiao(蒙大桥), Chen Xianglin(陈向林), Chen Dong(陈冬) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2020, 28(3): 31
- [5] Duong T C, Hackenberg R E, Landa A *et al. Calphad*[J], 2016, 55: 219
- [6] Field R D, Thoma D J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 436(1-3): 105
- [7] Field R D, Thoma D J, Dunn P S *et al. Philosophical Magazine A*[J], 2001, 81(7): 1691
- [8] Rui Keqiang(芮克强), Yin Jiaqing(尹嘉清), Mo Wenlin(莫文林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 271
- [9] Yin Jiaqing, Cui Shushan, Mo Wenlin *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(12): 4508
- [10] Yin J Q, Rui K Q, Wu M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 540: 152397
- [11] Hackenberg R E, Emigh M G, Kelly A M *et al. Nuclear Fuel Cycle: State-of-the-Art Report, LA-UR-12-25218*[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2012
- [12] Yin J Q, Zhao Y W, Shi T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 588: 154774
- [13] Hackenberg R E, Volz H M, Papin P A *et al. Solid State Phenomena*[J], 2011, 172-174: 555
- [14] Duong T C, Hackenberg R E, Attari V *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 175: 109573
- [15] Braszczyńska-Malik K N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477(1-2): 870
- [16] Yang C F, Sarkar G, Fournelle R A. *Acta Metallurgica*[J], 1988, 36(6): 1511
- [17] Shi T, Li Y F, Zhao Y W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 934: 167816
- [18] Jana S, Overman N, Devaraj A *et al. JOM*[J], 2019, 71: 2770
- [19] Xin T Z, Zhao Y H, Mahjoub R *et al. Science Advances*[J], 2021, 7: eabf3039
- [20] Xin T Z, Tang S, Ji F *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 239: 118248
- [21] Zhao Y H. *npj Computational Materials*[J], 2023, 9: 94
- [22] Zhao Y H, Xing H, Zhang L J *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2023, 36(11): 1749
- [23] Chen L Q, Zhao Y H. *Progress in Materials Science*[J], 2022, 124: 100868
- [24] Cui S S, Zhang L, Fa T. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(2): 452
- [25] Cui S S, Shi T, Lu C *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(10): 3374
- [26] Ji Y Z, Ghaffari B, Li M *et al. Computational Materials Science*[J], 2018, 151: 84
- [27] Sun Y Y, Zhao Y H, Zhao B J *et al. Journal of Materials Science*[J], 2019, 54: 11263
- [28] Hackenberg R E, Brown D W, Clarke A J *et al. Nondestructive Evaluation and Characterization of Composite Overwrapped Pressure Vessels at Los Alamos, LA-14327*[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2007
- [29] L'vov P E, Sibatov R T, Svetukhin V V. *Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 106209
- [30] Porter D, Easterling K, Sherif M. *Phase Transformations in Metals and Alloys*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2009: 16

- [31] Djurić B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1972, 44(2): 207
- [32] Manna I, Pabi S K, Gust W. *International Materials Reviews*[J], 2001, 46(2): 53
- [33] Xu Yongqiang(徐勇强), Qin Zonghui(秦宗慧), Zhou Haiting(周海婷) *et al. Journal of East China University of Science and Technology*(华东理工大学学报,自然科学版)[J], 2017, 43: 436

Phase-Field Simulation Study on Phase Decomposition Behavior of U-Nb Alloys

Cui Shushan, Wang Qinguo, Yin Jiaqing, Zou Dongli

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

Abstract: The phase decomposition of U-Nb alloys exhibits significant microstructure changes with composition, aging temperature, and holding time. To study the physical mechanism of complex phase decompositions behavior of U-Nb alloys, systematic phase-field simulations were conducted. The results show that continuous and discontinuous precipitations may have the same thermodynamic condition. When the volume diffusion is inhibited and the interface diffusion plays a leading role, the phase decomposition is more inclined to discontinuous precipitation. It is speculated that the obvious difference of continuous precipitates between U-5Nb alloy and U-13Nb alloy is caused by different phase transformation mechanisms. U-5Nb alloy exhibits typical continuous precipitation, while U-13Nb alloy first undergoes miscibility gap decomposition within the γ phase, followed by the precipitate of α phase. The free energy relationship of γ phase in the middle Nb content range has an important influence on the occurrence of miscibility gap decomposition and the composition of the Nb-rich phase in the discontinuous precipitation product.

Key words: U-Nb alloys; phase decomposition; phase-field simulation

Corresponding author: Zou Dongli, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626748, E-mail: zoudongli@caep.cn