

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720111150110

UDC _____

厦门大学

硕士学位论文

辐照条件下 U-Nb 二元合金的相图计算及其凝固过程的相场法模拟

Phase Diagram Calculation under Irradiation and Phase-field Simulation in the Solidification of U-Nb Binary System

赵怡潞

指导教师姓名: 刘兴军 教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩日期: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

U-Nb 二元合金具有良好的力学性能和抗腐蚀性能，在核工程应用中受到了广泛的关注。然而，该合金在使用过程中会受到辐照的影响，合金体系中的相平衡关系也会随之改变，此时的热力学平衡相图将不再适用于辐照后的 U-Nb 合金。因此，对辐照条件下的 U-Nb 合金相图进行深入的研究是非常重要的。与此同时，U-Nb 合金体系中存在着特殊的同素异构转变，在室温稳定存在的 α U 相因其各向异性导致合金的机械性能变差；而高温下的 γ 相则具有各向同性的 bcc 结构，稳定性相对较好。因此，为了提高 U-Nb 合金的性能，有必要对 γ 相凝固行为进行研究。本研究利用 CALPHAD 技术，对辐照条件下 U-Nb 合金的平衡相图进行计算和分析；通过建立相场动力学模型，对 U-Nb 合金凝固组织的演化过程进行模拟，解明其在不同工艺条件下的组织演变规律，这些研究结果可为 U-Nb 合金的设计提供重要的基础理论指导。本研究的主要研究工作如下：

(1) 基于本实验室优化的最新 U-Nb 二元合金系的热力学参数，建立用于计算辐照条件下平衡相图的有效自由能模型，并首次计算了辐照条件下 U-Nb 二元合金系的平衡相图，分析了不同辐照条件对其扩散系数、自由能及平衡相图的影响。研究发现，在高温区，辐照下平衡相图的相平衡关系与热力学平衡相图基本保持一致， $\gamma(\text{U, Nb})$ 相依然发生相分离，形成富 U 和富 Nb 相，即 $\gamma(\text{U, Nb}) \rightarrow \gamma_1 + \gamma_2$ ；而在低温区，由于辐照的影响， $\gamma(\text{U, Nb})$ 相的溶解度间隙由原来的开口状逐渐变成一个封闭区域，并发生了 $\alpha\text{U} + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma(\text{U, Nb})$ 和 $\gamma_1 + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma(\text{U, Nb})$ 相变反应，形成了连续固溶的 $\gamma(\text{U, Nb})$ 相。该研究结果从热力学角度很好的解释了 Bleiberg 等人的实验结果，即在辐照条件下，原本在高温条件下稳定的 $\gamma(\text{U, Nb})$ 相可以在低温稳定存在。

(2) 将已评估的最新热力学数据引入改进的相场模型，模拟了 U-Nb 合金在不同凝固条件下的组织演变过程。首先，模拟了在等温凝固条件下，U-Nb 二元合金的组织演变过程，获得了典型的枝晶形貌，重现了合金凝固过程中枝晶臂间相互碰撞、竞争的生长过程，并分析了凝固过程固相率及枝晶尖端生长速率的变化。其次，考虑潜热对凝固过程中组织形貌的影响，模拟了非等温条件下的凝固

过程。结果发现，在非等温凝固枝晶生长模拟过程中，固相区温度较液相区温度明显增高，二次枝晶生长变得疏散，生长速度减慢，枝晶间高温液相比等温凝固时增多。

关键词：U-Nb 合金；相图计算；相场法；凝固模拟

厦门大学博硕

Abstract

U-Nb alloy has been used widely in the nuclear engineering with excellent corrosion resistance and mechanical properties. Generally, uranium alloys undergo the detrimental evolutions under irradiation. These evolutions will result in some negative influence on the properties of U alloy and the conventional thermodynamic modeling may not be suitable for studying the irradiated U-Nb alloys. In order to strengthen the understanding of phase evolution of U-Nb alloys under irradiation, the calculation of steady state of U-Nb alloy under irradiation is worth carrying out. Meanwhile, there is a special isomerization change in the U-Nb alloy. The room-temperature α U phase is poor in mechanical properties, while the high temperature γ phase (bcc) has a higher stability due to its isotropic structure. It is necessary to launch an analysis on the solidification behavior of the γ phase. In the present work, it is necessary to assess the steady-state phase diagram of U-Nb alloys by CALPHAD method. Furthermore, it is important to simulate the microstructure evolution of solidification in U-Nb alloys and clarify the characteristics of phase transformation, which can provide theoretical guidance for the design of U-Nb alloys.

The main objects are described as follows:

- (1) Based on the latest thermodynamics database, the steady-state dynamical phase diagram of U-Nb alloy under irradiation is calculated for the first time. The diffusion coefficient, the effective free energy and the phase diagram with respect to the irradiation condition are discussed. It is indicated that at high temperature the phase relationships are consistent with the thermodynamical phase diagram. The separation of γ (U, Nb) phase (i.e. $\gamma \rightarrow$ U-rich γ_1 + Nb-rich γ_2) under irradiation still proceeds in a way similar to that in the equilibrium, while its miscibility gap closing down at low temperatures. Additionally, two reactions, including $\alpha\text{U} + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma(\text{U, Nb})$ and $\gamma_1 + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma(\text{U, Nb})$, occur at low temperature and the high-temperature stable $\gamma(\text{U, Nb})$ phase is shown to be stabilized, which gives a reasonable explanation to the experimental results of Bleiberg.
- (2) The optimized thermodynamical parameters are introduced to the improved phase field model. The microstructural evolution of U-Nb alloy under different solidification conditions are simulated. On one hand, the dendritic

microstructure of U-Nb alloy on the isothermal condition is simulated. The classical dendritic morphology is obtained. The collided and competitive growth of the secondary arms in the solidification process are realized, and the changes on the ratio of solid phase and growth rate of the dendrite are investigated. On the other hand, the dendritic growth of alloy solidification is simulated using the non-isothermal model. It is indicated that in the non-isothermal simulation, the temperature in the solid phase areas is higher than that in the liquid phase area, the secondary arms are more sparse than the isothermal one, the growth velocity of the dendrite is enhanced and the high melting point liquid phase between the arms increases compared to the thermal one.

Keywords: U-Nb alloy; Phase Diagram; Phase-field Modeling; Solidification simulation

厦门大学博硕

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 核燃料的研究现状	2
1.2.1 金属型核燃料.....	3
1.2.2 陶瓷型核燃料.....	4
1.2.3 弥散型核燃料.....	5
1.2.4 流体型核燃料.....	5
1.3 U-Nb 合金的研究现状	6
1.4 核材料热力学研究概述	8
1.4.1 CALPHAD 方法概述.....	8
1.4.2 核材料热力学相图的研究现状.....	9
1.4.3 辐照条件下核燃料的研究概述.....	10
1.5 核材料的凝固动力学研究概述	12
1.5.1 凝固动力学研究方法.....	13
1.5.2 相场法在凝固中的应用.....	13
1.6 本研究的研究目的、意义及内容	15
参考文献	16
第二章 热力学和动力学模型	22
2.1 引言	22
2.2 热力学模型	23
2.2.1 纯组元热力学模型.....	23
2.2.2 亚正规溶体模型.....	24
2.2.3 亚点阵模型.....	24
2.2.4 辐照条件下的热力学模型.....	25

2.2.5 本研究中所采用的热力学模型.....	27
2.3 动力学模型	27
2.3.1 相场法的基本原理.....	27
2.3.2 WBM 相场模型.....	28
2.3.3 KKS 相场模型.....	30
2.3.4 基于热力学计算的相场模型.....	30
2.3.5 各项异性及扰动的引入.....	31
2.3.6 数值求解方法.....	32
2.3.7 初始条件和边界条件.....	35
2.3.8 计算稳定性.....	35
2.3.9 程序编程的实现.....	35
2.4 本章小结	37
参考文献	38
第三章 辐照条件下 U-Nb 二元合金的平衡相图计算	39
3.1 U-Nb 二元合金相图研究概述	39
3.1.1 U-Nb 二元合金相图的热力学研究	39
3.1.2 辐照条件下 U-Nb 合金相平衡的实验研究	42
3.2 辐照条件下扩散系数的计算	42
3.2.1 经典扩散理论.....	42
3.2.2 辐照条件下的扩散系数.....	43
3.3 辐照条件下的平衡相图计算	46
3.3.1 辐照条件下体系自由能的计算.....	46
3.3.2 辐照条件下体系相图计算.....	50
3.4 本章小结	54
参考文献	55
第四章 U-Nb 合金凝固组织相场模拟.....	56
4.1 凝固组织中的相分数计算	56
4.2 凝固模拟相关参数的取值和优化	59
4.2.1 自由能密度函数.....	59

4.2.2 枝晶生长参数.....	60
4.2.3 各向异性参数.....	61
4.3 U-Nb 合金等温凝固组织模拟	64
4.3.1 不同初始成分的等温凝固模拟.....	64
4.3.2 不同初始温度的等温凝固模拟.....	72
4.4 U-Nb 合金非等温凝固组织模拟	78
4.5 本章小结	84
参考文献	85
第五章 总 结	86
致 谢.....	87
攻读硕士学位期间论文发表	88

厦门大学博硕

CONTENTS

Abstract (Chinese)	I
Abstract	III
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Investigation of nuclear materials	2
1.2.1 Metallic nuclear fuels.....	3
1.2.2 Ceramic nuclear fuels	4
1.2.3 Dispersion nuclear fuels.....	5
1.2.4 Fluid fuels	5
1.3 Investigation of the U-Nb alloy	6
1.4 Thermodynamic research status of nuclear materials	8
1.4.1 CALPHAD method.....	8
1.4.2 Investigation of nuclear phase diagrams.....	9
1.4.3 Investigation of nuclear materials under irradiation	10
1.5 Kinetic research on solidification of the U-Nb alloy	12
1.5.1 Kinetic method of solidification research.....	13
1.5.2 The application of phase-field method in solidification	13
1.6 Major contents and significance of this work	15
References	16
CHAPTER 2 Introduction of the thermodynamic and kinetic models	22
2.1 Forewords	22
2.2 Thermodynamic models	23
2.2.1 Thermodynamic model for pure elements	23
2.2.2 Sub-regular solution model.....	24
2.2.3 Sublattice model.....	24
2.2.4 Thermodynamic model under irradiation	25
2.2.5 Thermodynamic models used in this work	27
2.3 Kinetic models	27
2.3.1 Basic theory of the phase-field model	27

2.3.2 WBM model.....	28
2.3.3 KKS model.....	30
2.3.4 Phase-field model based on thermodynamic calculation.....	30
2.3.5 Introduce the anisotropy and noise	31
2.3.6 Numerical method.....	32
2.3.7 The initial conditions and boundary conditions.....	35
2.3.8 Computational stability.....	35
2.3.9 Program realization.....	35
2.4 Conclusions.....	37
References.....	38
CHAPTER 3 The steady-state phase diagram of U-Nb alloy under irradiation.....	39
3.1 Investigation on the phase diagram of U-Nb alloy.....	39
3.1.1 Investigation on the thermodynamic phase diagram of U-Nb alloy.....	39
3.1.2 Experimental study on the phase equilibrium of U-Nb alloy under irradiation.....	42
3.2 Calculation of the diffusion coefficients under irradiation.....	42
3.2.1 Classic diffusion theory	42
3.2.2 Diffusion coefficients under irradiation.....	43
3.3 Calculation of the steady-state phase diagram under irradiation.....	46
3.3.1 Calculation of the free energy under irradiation	46
3.3.2 Calculation of the steady-state phase diagram under irradiation.....	50
3.4 Conclusions.....	54
References.....	55
CHAPTER 4 Microstructure simulation of U-Nb alloy using phase-field method.....	56
4.1 Calculation of phase fraction in solidificational macrostructure.....	56
4.2 Evaluation and optimization of related parameters.....	59
4.2.1 The free energy density.....	59
4.2.2 Parameters for the dendrites growing.....	60
4.2.3 Anisotropy factor	61
4.3 Microstructural simulation of U-Nb alloy in isothermal solidification....	64
4.3.1 Isothermal simulation of U-Nb alloy with different initial composition	

.....	64
4.3.2 Isothermal simulation of Al-Cu alloy with different initial temperature	
.....	72
4.4 Microstructural simulation of U-Nb alloy in nonisothermal solidification	
.....	78
4.5 Conclutions	84
Reference	85
CHARPTER 5 Summary	86
Acknowledgements	87
Publications	88

厦门大学博硕

第一章 绪论

1.1 引言

随着能源和环境问题的日趋严峻，核能作为一种经济、可靠的清洁能源，成为了我国乃至世界可持续发展规划中的战略能源。目前，核能技术日趋成熟，安全性也大大提高，成为了可大规模替代常规能源的最佳选择。近年来，为了倡导绿色环保主义，国务院在《新中国建国 60 周年能源报告》中提出我做未来核电发展的中长期规划。根据我国国情，2014 年后 6 年间，中国将建立 13 座核电站（依次由沿海延伸至内陆），拥有 58 台百万千瓦级核电机组，实现比 2010 年同期翻两翻（达 $4 \times 10^7 \text{KW}$ ），核电发电比 2012 年的 1.97% 至少增加 4 个百分点。但是，由于我国核电起步较晚，整个国家的核电产业还处于初级发展阶段，要实现核能的可持续发展，解决我国的能源问题，还需进行大量的工作。其中，核材料的开发研究不仅是实现核能可持续发展的重要基础保障，而且是振兴具有中国自主知识产权的核能工业的关键。

日本 7 级重大核事故的爆发，将核能隐患问题再次浮现出来，向全世界吹响了警笛，核反应堆安全性问题升华到国际层面，各国纷纷调整核电政策。在我国，核安全的重要性被着重提出并制定了一系列关于核电发展、防、治多管齐下的方针政策^[1]。为了达到这个目标，加强核材料等基础科学技术研究成为了提高核安全性，保证我国核电事业高效、安全、有序地发展的重要条件。

核能源于大规模可控制裂变链式反应产生的巨大能量，这种能量的释放需要在可控装置下进行，我们把这种装置叫做裂变反应堆或核反应堆。核反应堆是核电站的起搏器，构造十分复杂。其中核燃料元件（核燃料+包壳）是核反应堆中的最小独立部件（如图 1.1 所示），也是反应堆中最关键的构件。而核燃料又是关键的关键，因此，开展核燃料特性的研究是非常迫切和重要的。

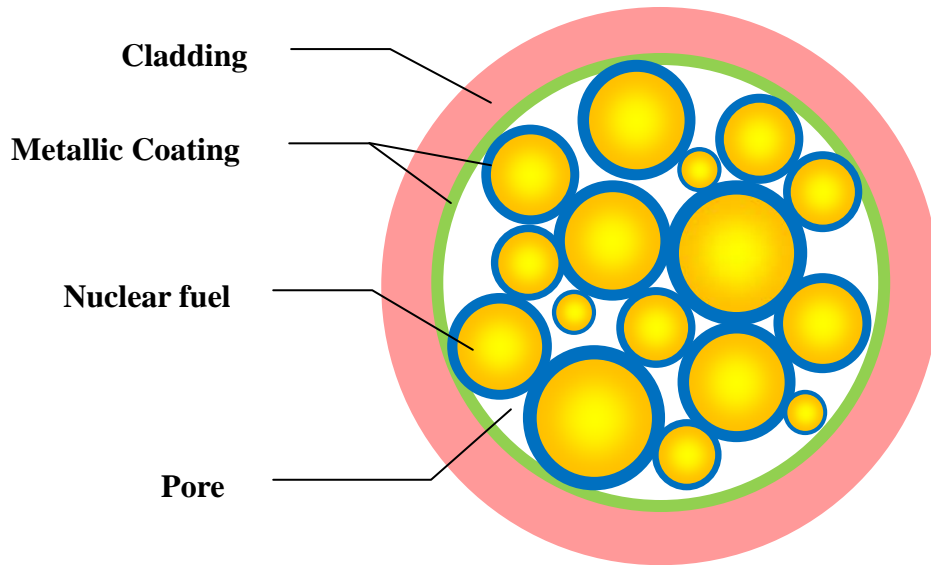


图 1.1 核燃料元件示意图

Fig. 1.1 Schematic representation of a nuclear fuel element

1.2 核燃料的研究现状

目前，U (铀)，Pu (钚) 和 Th (钍) 是最为常见的核燃料的元素^[2,3]。

U (铀) 在热力学上具有很高的反应活性，能与很多物质发生反应 (如铁、铝、镍)^[4]。铀对卤素和氧具有很强的亲和力形成卤化物，在空气中极易氧化而在表面形成发暗的氧化层，且铀具有可燃性，能与氢气和氮气等气体发生反应。事实上，天然存在的铀具有两种同位素，其中 ^{235}U 可直接发生裂变反应，是一种重要的核素；而铀的另外一种同位素 ^{238}U 虽然具有很高的丰度 (99.28%)，但它几乎不发生裂变而不能直接加以利用^[3]，是一种可转换核素。

Pu (钚) 是一种核工业的重要原料，其的结构对温度很敏感，熔点一下的低温温度区间内存在 6 种同素异形体^[2]，分别是各向异性相的 $\alpha\text{-Pu}$ 、 $\beta\text{-Pu}$ 相和各向同性相的 $\gamma\text{-Pu}$ 、 $\delta\text{-Pu}$ 、 $\delta'\text{-Pu}$ 、 $\epsilon\text{-Pu}$ 相。由于结构的不同，钚元素的六种同素异形体间的性质也大相径庭，各形体间的相互转换可引起很大的体积变化，最大达 9% 之多，密度变化可达 25%。钚的 α 相脆得像玻璃，而 δ 相又像铝一样柔软具有很好的可塑性和延展性^[2]。此外，钚自身能发生辐照效应，发射 α 粒子，形成氦泡，导致晶格畸变，使其加工、运输和存储变得十分困难。钚的这种特性引起了人们的兴趣，并同时发现钚的同位素 ^{239}Pu 在裂变时能产生很高的中子数，具有优异核性能。

Th (钍) 虽然不是裂变材料, 但它在热中子的轰击, 可转化成裂变材料 ^{233}U , 是一种再生材料, 在是热中子反应堆和快中子增殖堆中被广泛使用^[3]。与铀相比, 钍在热力学上的反应活性有所降低, 但仍能与绝大多数非金属元素形成二元化合物。通常, 自然界的钍以 ^{232}U 化合形式存在, 且储量丰富。纯度较高的钍具有银白色的金属光泽, 具有良好的加工性能, 且在绝大多数温度下, 钍的原子排列呈面心立方排列, 各向同性, 被广泛用作结构材料^[2]。

综上所述, 能直接作为裂变材料的核素只有三种 (^{235}U 、 ^{233}U 和 ^{239}Pu)。 ^{235}U 来自天然铀, ^{239}Pu 和 ^{233}U 分别由 ^{238}U 和 ^{232}Th 俘获中子而形成。常用的核燃料主要包括金属型核燃料、陶瓷型核燃料, 弥散型核燃料和流体型核燃料^[2]。

1.2.1 金属型核燃料

金属型核燃料主要包括铀 (U)、钚 (Pu)、钍 (Th) 及其相应的合金^[2]。其中金属铀 (如 ^{235}U 、 ^{233}U) 作为天然存在的锕系元素, 兼具结构与核性能两方面的优势^[5], 是核工程中一种十分重要的材料, 其核性能以及应用也一直备受科学家的关注。早在 20 世纪 30 年代, 铀就被应用到核裂变的研究中, Fermi 发现铀特别是 ^{235}U 、 ^{233}U 在核反应过程中能产生大量的中子, 促进裂变反应的持续进行。进一步的研究发现 ^{235}U 在自然状态下就能发生裂变反应, 而其同位素元素 ^{238}U 储量丰富, 可通过 (n, γ) 反应形成其他可裂变物质, 如 ^{235}U 和 ^{239}Pu 等。此外, 铀及其合金具有高的密度及热导率, 易于加工处理, 因此受到了各国的广泛关注^[6, 7]。

早期核反应堆研究中, 铀及铀合金燃料引起具有高的能量密度而被大量使用, 比如 U-Pu^[8]、U-Pu-Zr^[8]、U-Mo^[9]、U-Nb^[10] 等燃料, 其中 U-Pu 及 U-Pu-Zr 合金是十分具有发展前景的核燃料。钚在不同结构铀中的溶解度不同, 较高浓度 Pu 的添加能有效的消除各向异性的 αU 相, 从而减弱空隙肿胀等辐照损伤。同时在此基础上加入过渡金属 Zr 元素能提高 U-Pu 合金的固相线温度, 从而满足高温液态金属反应堆的却求, 扩大了 U-Pu 基合金燃料的适用范围。U-Pu 合金的实验相图^[8]如图 1.2 所示。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士