

U 基二元熔体的热力学计算

张新建, 汪小琳, 罗 超

(表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘 要: 采用 Miedema 半经验模型计算了 U-Nb、U-Ti 及 U-Zr 二元熔体的混合热、过剩熵及过剩自由能等热力学性质, 并根据热力学原理计算了组元 U 在不同温度的二元熔体中的活度值。结果表明, U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 熔体相对于拉乌尔定律均呈负偏差, U-Ti 和 U-Zr 合金较 U-Nb 合金更易于形成中间化合物。计算结果与实验相图符合较好。

关键词: U 基合金; 热力学计算; Miedema 模型

中图分类号: TG 111.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0603-04

铀以其高密度及独特的核性质而成为核工程及军工中非常重要的材料, 但未合金化的铀力学性能不佳, 尤其是抗腐蚀性能较差, 为此, 工程中通常采用添加合金元素的方法来弥补这一不足。常用的合金元素有 Mo、Nb、Ti 和 Zr。研究发现, 添加元素 Mo 形成的合金抗氧化能力较差, 使其应用价值大大降低, 因此近年的研究呈下降趋势。迄今为止, U 基合金的制备、力学性能及抗腐蚀性能等均有大量研究^[1-6], 但遗憾的是, 关于合金热力学性质的报道为数很少。众所周知, 热力学数据对于合金的相变、相稳定性、合金理论及本构行为研究等具有重要作用。由于高温下铀极易与各种元素发生反应, 其液态合金溶液理论的研究难度极大, 但对于材料的制备而言, 液态合金的热力学性质具有不可或缺的作用。为此, 本研究拟从 Miedema 半经验模型^[7-10]出发, 利用热力学原理探索 U-Nb、U-Ti 和 U-Zr 二元系高温熔体的热力学行为。

Miedema 模型对于液态合金及金属间化合物混合熵的计算而言是一种较好的途径, 国内有研究者采用该模型计算了含钒二元熔体、Zn-Mn 和 Zn-Ti 溶液及 Al-Mg 溶液等的热力学性质^[11-13]。但由于固溶体的弹性作用能较大等原因, 不适合固溶体的计算。

1 计算模型及方法

组成各种物质的原子或分子之间的相互作用基本可以由离子键、共价键、金属键及 Van der Waals 吸引力来表征。从本质上讲, 上述各类结合键之间具有一定的联系。Miedema 模型是以 Van der Waals 相互作用为基础, 通过对实验数据的分析和总结, 运用现象-

逻辑推理的研究方法得到的一个具有普适性的计算合金系混合热的半经验模型。该模型综合考虑了各元素的摩尔体积、Wigner-Seitz 原胞界面的电子密度及元素的电负性等参数, 并对合金形成前后的原子体积、合金化热效应及合金浓度等做了相应校正, 具体细节参见文献^[7-10]。

根据 Miedema 模型, 可以推导出合金混合热的计算公式如下:

$$\Delta H_{AB} = f_{AB} \frac{x_A x_B [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)]} \rightarrow \frac{[1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]}{+ x_B V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]} \quad (1)$$

式中

$$f_{AB} = 2pV_A^{2/3}V_B^{2/3} \times \frac{[(q/P)(\Delta n_{os}^{1/3})^2 - (\Delta\phi)^2 - \alpha(R/P)]}{(n_{os}^{1/3})_A^{-1} + (n_{os}^{1/3})_B^{-1}} \quad (2)$$

上式中, x_A 和 x_B 分别为元素 A 和 B 的摩尔分数; V_A 和 V_B 分别为元素 A 和 B 的摩尔体积; ϕ_A 和 ϕ_B 分别为元素 A 和 B 经校正后的电负性参数; q , P , R , μ 和 α 均为经验常数。其中, $q/P=9.4$ 。对于 P 值的选择, 存在几种情况, 若两种组元均是过渡金属, 则 $P=14.1$; 若两种组元均为非过渡金属, 则 $P=10.6$; 若一种组元为过渡金属, 另一种组元为非过渡金属, 则 $P=12.3$ 。至于 α , 若为液态合金, 其值为 0.73, 若为固溶体, 其值取为 1。

由热力学方程, 在 A-B 二元系中, 合金系的摩尔过剩自由能 G_{AB}^E 、摩尔过剩熵 S_{AB}^E 及合金混合热 ΔH_{AB} 之间的关系为:

收稿日期: 2008-03-29

作者简介: 张新建, 男, 1979 年生, 博士生, 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907, 电话: 0816-3626386, E-mail: zxjkef@yahoo.com.cn

$$G_{AB}^E = \Delta H_{AB} - TS_{AB}^E \quad (3)$$

根据 Tanaka^[14]的研究, 过剩熵 S_{AB}^E 与 ΔH_{AB} 之间具有下列关系:

$$S_{AB}^E = 0.1\Delta H_{AB}(1/T_{m_A} + 1/T_{m_B}) \quad (4)$$

式中, T_{m_A} 和 T_{m_B} 分别为组元 A 和 B 的熔点。

合金系中组元 A 的过剩自由能与其活度系数的关系为:

$$G_A^E = RT \ln \gamma_A \quad (5)$$

而组元 A 的过剩自由能与合金系的过剩自由能之间具有以下关系:

$$G_A^E = G_{AB}^E + (1-x_A) \frac{\partial G_{AB}^E}{\partial x_A} \quad (6)$$

联立以上各式, 可求得组元 A 的活度系数随组分 x_A 之间的变化关系。

2 计算结果与分析

通过长期研究, Miedema 给出了元素周期表中多数元素在上述各式中出现的参数, 表 1 给出了本研究计算所需的元素 U、Nb、Ti 和 Zr 的相关参数。

表 1 计算中采用的相关参数

Table 1 Parameters in the computation

Element	$V^{2/3}/\text{cm}^2$	ϕ/V	$n_{os}^{1/3}/\text{d.u.}^{1/3}$	R/P	μ	T_m/K
U	5.57	3.90	1.51	1.0	0.04	1408
Nb	4.89	4.05	1.64	1.0	0.04	2742
Ti	4.8	3.65	1.47	1.0	0.04	1943
Zr	5.81	3.45	1.41	1.0	0.04	2128

图 1 为 U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 二元熔体的混合热与组元 U 的原子百分含量之间的关系。如前所述, Miedema 模型仅考虑电子密度、原子体积及电负性的影响, 而对温度带来的影响忽略不计。由图 1 可以看出, 3 种熔体的混合热均为负值, 相对于组元成分并不完全对称。负的混合热表明 3 种熔体相对于拉乌尔定律均呈负偏差, 这与 3 种二元系的实验相图中液相线呈上凸形状一致。从数值上来看, U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 3 种合金混合热的最大值均在等原子分数处出现, 分别为 -14.95, -21.65 和 -21.38 kJ/mol。在这 3 种合金中, U-Ti 与 U-Zr 合金的混合热相差不大, 其绝对值均大于 U-Nb 合金, 这表明 U-Ti、U-Zr 之间的作用力大于 U-Nb 之间的作用力, 因此, 比 U-Nb 合金更易形成金属间化合物。在实验相图中, U-Ti 二元系中存在 U_2Ti 金属间化合物, U-Zr 二元系中存在成分可变的金属间化合物 δ 相, 而 U-Nb 二元系相图较为简单, 没有化合物存在。这可以定性表明计算结果与实验结果具有较好的吻合。

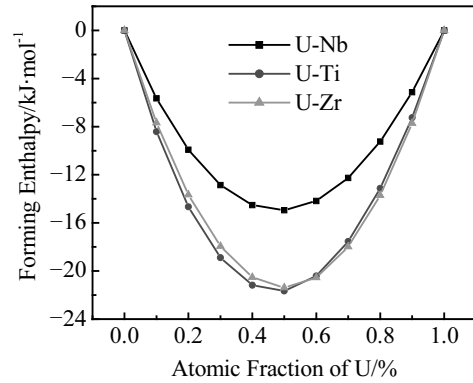


图 1 U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 二元熔体的混合热

Fig.1 Formation enthalpy of U-Nb, U-Ti and U-Zr binary alloy

要计算组元的活度需要获得合金的过剩自由能表达式, 因此, 对 3 种合金的 $\Delta H-x_U$ 曲线进行了二次多项式拟合, 其结果分别如下:

$$\Delta H_{U-Nb} = 59.802x^2 - 59.292x - 0.261 \quad (7)$$

$$\Delta H_{U-Ti} = 86.620x^2 - 86.468x - 0.594 \quad (8)$$

$$\Delta H_{U-Zr} = 85.552x^2 - 85.590x + 0.0194 \quad (9)$$

图 2 为根据 Tanaka 给出的经验关系式得到的二元熔体的过剩熵。由于 Tanaka 的经验关系对组成合金的二组元有相应的要求, 而本研究所涉及的 3 种合金与之偏离较大, 所以, 只能作为一种粗略的评估。但可以看出, 在整个成分范围内, 3 种熔体的过剩熵均小于 0。图 3 给出了 3 种液态合金的过剩自由能变化。

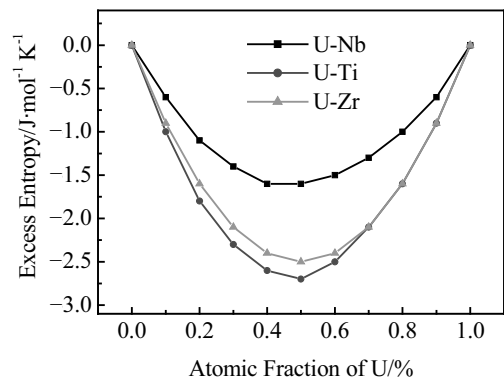


图 2 U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 二元熔体的过剩熵

Fig.2 Excess entropy of U-Nb, U-Ti and U-Zr binary alloy

根据式(3)和式(4), 可以求得 3 种合金熔体的过剩自由能随温度和成分的变化曲线。

$$G_{U-Nb}^E = (1 - 1.0749 \times 10^{-4} T) \times (59.8016x_U^2 - 59.2924x_U - 0.2608) \quad (10)$$

$$G_{U-Ti}^E = (1 - 1.2249 \times 10^{-4} T) \times (86.6200x_U^2 - 86.4684x_U - 0.5944) \quad (11)$$

$$G_{U-Zr}^E = (1 - 1.1802 \times 10^{-4} T) \times (85.5518x_U^2 - 85.5900x_U + 0.0194) \quad (12)$$

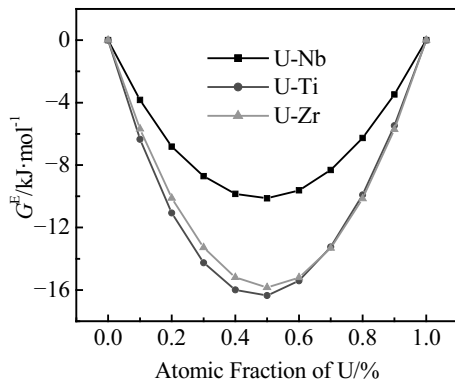


图 3 U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 二元熔体的过剩自由能

Fig.3 Excess free energy of U-Nb, U-Ti and U-Zr binary alloy

众所周知, 在 Redlich-Kister 模型中, 过剩自由能的表达式为:

$$G^{EX} = x_1 x_2 \sum_i^m B_i (x_1 - x_2)^i \quad (13)$$

可见, 本研究得到的过剩自由能表达式可以近似为 Redlich-Kister 模型的第一项。可以将其视为亚规则熔体模型。

根据过剩自由能表达式, 结合式(5)和式(6)可以求出各二元系中各组元在一定温度下的活度值。图 4 给出了组元 U 在 3000 K 的 U-Nb、2000 K 的 U-Ti 和 2200 K 的 U-Zr 二元熔体中的活度值。当原子分数相同时, U 在 U-Nb 二元系中的活度最大, 在 U-Ti 熔体中的活度最小, 且活度值均低于理想溶液, 再次证明了这 3 种铀基二元熔体相对于理想溶液模型呈现负偏差。

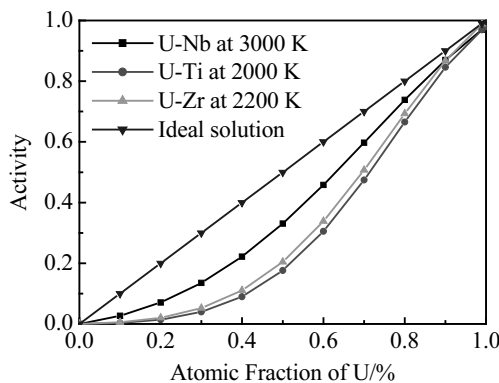


图 4 组元 U 在 U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 二元熔体中的活度

Fig.4 Activity of U in the U-Nb, U-Ti and U-Zr binary melts

图 5 给出了组元 U 在不同温度的 U-Nb 熔体中的活度值。可以看出, 随温度升高, 组元 U 的活度也不断升高, 逐渐向理想溶液模型接近。但即使温度高达

6000 K (假定仍为液态), 与理想溶液之间仍存在一定偏差。

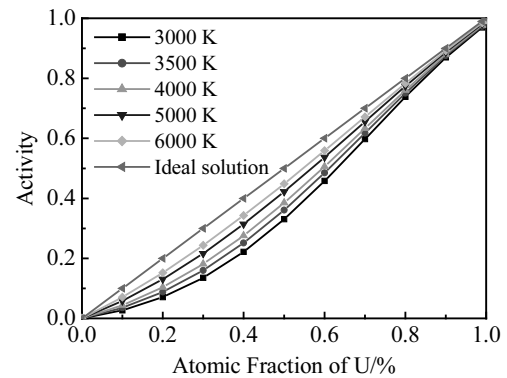


图 5 组元 U 在不同温度下的 U-Nb 熔体中的活度

Fig.5 Activity of U in the U-Nb at different temperature

3 结 论

1) U-Nb, U-Ti 和 U-Zr 液态合金的混合热均为负值, 且在等原子分数处的混合热最大, 分别为 -14.95, -21.65 和 -21.38 kJ/mol。

2) 在整个成分范围内, U-Ti 和 U-Zr 的混合热大于 U-Nb, 表明该两种熔体更易形成金属间化合物, 这与 3 种二元系的实验相图是一致的。

3) 组元 U 在 3 种熔体中的活度均低于理想溶液的活度, 表明相对于拉乌尔定律呈现负偏差, 与实验相图中液相线形状呈上凸相符。

参考文献 References

[1] Vandemeer R A. *Acta Metallurgica*[J], 1980, 28: 383
 [2] Erickson W C, Janes G E, Sandstrom D J *et al. Evaluation of Uranium Alloys, LA-5002*[R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1972
 [3] Federer J I. *The Effect of Alloy Additions and Heat Treatment on the Mechanical Properties of U-0.5Ti Alloy, ORNL-TM-2842*[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1969
 [4] Sandstrom D J. *Some Mechanical and Physical Properties of Heat-Treated Alloys of Uranium with Small Additions of Ti or Mo, LA-4781*[R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1971
 [5] Jackson R J, Miley D V. *ASM Trans Quart*[J], 1968, 61: 363
 [6] Wood D H, Dini J W. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1983, 114: 199
 [7] Miedema A R, Room R. *Z Metallkde*[J], 1978, 69: 183
 [8] Miedema A R, de Chatel P F, de Boer F R. *Physica B*[J], 1980, 100: 1

- [9] Weeber A W. *J Phys F: Met Phys*[J], 1987, 17: 809
- [10] JiaWei Shen. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2002, 21(17): 1319
- [11] Lu Guimin(路贵民), Liu Xueshan(刘学山), Jiang Dongmei(蒋冬梅) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1999, 19(2): 382
- [12] Lu Guimin(路贵民), Le Qichi(乐启炽), Cui Jianzhong(崔建忠). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(1): 95
- [13] Liu Yang(刘 杨), Jiang Zhouhua(姜周华), Li Yang(李 阳) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2005, 17(4): 17
- [14] Tanaka T, Gokcen N A, Zen-Ichira M. *Z Metallkde*[J], 1993, 84: 192

Thermodynamic Calculation of U-based Binary Melts

Zhang Xinjian, Wang Xiaolin, Luo Chao

(National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China)

Abstract: The semiempirical Miedema model was used to calculate the formation enthalpy, the excess entropy and excess Gibbs free energy of U-Nb, U-Ti and U-Zr binary alloy melts. The activities of uranium in different melts at different temperatures were then computed according to the thermodynamical equations. The results indicate that U-Nb, U-Ti and U-Zr binary melts show negative deviation from Raoult law. The U-Ti and U-Zr binary alloys are more inclined to form intermetallic compounds than U-Nb binary alloy according to the results obtained, which is in agreement with experimental binary phase diagram.

Key words: U-based alloy; thermodynamic calculation; Miedema model

Biography: Zhang Xinjian, Candidate for Ph. D., National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626386, E-mail: zxj kf@yahoo.com.cn