

# U-Rh 体系非晶合金的成分设计与形成特性

李正飞, 韩录会, 张培, 法涛, 黄火根

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907)

**摘要:** 为了进一步认识 U 合金体系的非晶形成规律, 探究了 U-Rh 体系的非晶形成特性。在富 U 端共晶区 65%~80% U(原子分数)范围内设计了系列 U-Rh 合金, 通过真空电弧熔炼制备母锭样品与甩带技术制备条带样品, 采用 X 射线衍射和热分析手段研究了 2 种样品的相组成与热行为。发现 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 合金在急凝固条件下形成了部分非晶相, 晶化温度为 642 K, 晶化激活能接近 200 kJ/mol, 与之共生的是  $\gamma$ -U 高温固溶体相, 这是 U 基非晶合金通过急冷冻结高温 U 固溶体的首次证据, 反映出 U-Rh 合金非平衡凝固相变行为的独特性。结果表明, U-Rh 是一个新的铀基非晶合金体系, 其非晶形成能力不强, 这很可能与  $\gamma$ -U 高温固溶体被急冷直接捕获有关。

**关键词:** 非晶合金; 金属玻璃; 铀合金; 贵金属

中图分类号: TG146.8; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3126-06

铀 (U) 是很重要的裂变金属元素, 在核工业与能源领域发挥了关键作用。不过, 铀金属具有很高的化学活性, 容易被环境中的氧气、氢气或水气等气氛腐蚀。为了提高其抗腐蚀性和力学强度, 可以进行非晶合金化处理, 因而值得开展铀基非晶合金研究。20 世纪 70、80 年代的研究工作表明<sup>[1-3]</sup>, U 与 Fe、Co、Ni、Pd、Ir 或 Os 等元素组成的二元合金, 在熔体甩带技术等提供的急冷条件下都能够形成非晶结构, 也就是形成了金属玻璃材料。近几年来, 黄火根等人<sup>[4-19]</sup>采用甩带制备技术, 进一步探究了二元、三元乃至四元 U 基非晶合金的形成规律与性能特点, 证实了非晶态铀合金相比于晶态的更耐腐蚀, 且发现这类非晶形成的普遍规律是非晶合金成分都处于富 U 端的共晶区。

铑 (Rh) 是比较重要的工业金属材料, 在工业领域中主要用作催化剂、X 射线靶材与热电偶材料<sup>[20-24]</sup>。它作为元素周期表中第 VIII 副族的过渡族元素, 靠近 Fe、Co、Ni, 也跟 Pd、Ir、Os 一样属于贵金属元素。而且, U-Rh 二元体系在富 U 端也存在共晶区域, 且其适宜的共晶温度有利于非晶相的形成。另外, 从非晶形成的 Inoue 规则<sup>[25]</sup>来看, Rh 与 Ir、Os 原子半径接近且与 U 原子尺寸差超过 12%, U-Rh 混合焓为 -46 kJ/mol, 也基本符合该原则要求。但是, U-Rh 非晶合金却至今未见报道。

因此, 本工作探究了 U-Rh 体系铀基非晶形成的可能性, 通过在富 U 端的共晶区设计系列合金成分,

成功找到了在甩带条件下形成非晶结构的合金成分, 不过此体系的非晶化特性与其他体系不完全一致, 促进了对铀基非晶合金形成规律的进一步认识。

## 1 实验

根据的 U-Rh 二元相图<sup>[26]</sup>, 本研究在 65%~80% U (原子分数) 成分范围内设计 6 个合金, 其具体成分由表 1 列出。合金熔炼使用的原料纯度为: 99.5% 以上的低碳贫铀 (含铀碳化物杂质), 99.9% 的 Rh 金属棒。按照相应成分配料后, 每个合金的质量控制在 10 g 左右。采用 NMS-II 型小型亚稳合金制备炉制备样品。首先, 利用水冷铜模在纯度达 99.999% 以上的 Ar 气氛中熔炼合金锭, 为使其成分均匀, 母合金锭反复熔炼 4 次。然后, 将母合金锭剪成合适尺寸后装入石英玻璃管, 在同样的 Ar 气氛保护下通过感应加热熔化锭子, 再将熔体喷至旋转线速度为 50 m/s 的 Cu 辊 (直径 260 mm, 宽 50 mm) 上进行甩带, 得到急冷条带样品。对于 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 合金, 还采用 75 m/s 的 Cu 辊甩带速率进行了试验。试验得到的系列 U-Rh 条带整体质量较差, 连续性不好, 弯折容易断裂, 部分合金样品碎片化严重, 难以进行 X 射线衍射分析。

采用差示扫描量热仪 (DSC) 测试系列 U-Rh 条带样品与部分母锭的热稳定性, 从室温加热至 1473 K, 加热速率为 20 K/min。并针对 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 条带样品, 同样在 40、80、120、160 K/min 等 4 个不同升温速率下进

收稿日期: 2022-09-03

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFA1601100); 基础加强计划 (JCJQ20190415)

作者简介: 李正飞, 男, 1991 年生, 博士生, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907, 电话: 0816-3626743, E-mail: lizhengfei20@gascaep.ac.cn

行了 DSC 测试, 温度范围从室温加热至 873 K。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K $\alpha$ ) 测试了 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 条带与母锭样品的相组成, 衍射角 2 $\theta$  扫描范围为 30°~80°。

## 2 实验结果

### 2.1 非晶相的热力学特征

相比于作者之前的研究中制备的 U-Fe<sup>[18]</sup>、U-Co<sup>[6]</sup>、U-Ni<sup>[14]</sup>以及 U-Pd、U-Os 体系条带材料, 本工作获得的 U-Rh 系列合金条带整体效果较差, 连续性不好, 绝大部分呈碎片化效果。为此, 对这些合金的条带样品着重进行了热分析。

图 1a 为所有 U-Rh 合金条带样品在 20 K/min 升温速率下 600~1400 K 温度区间的 DSC 曲线。可以看出, 只有 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 成分显现出 1 个放热的非晶晶化峰, 初始晶化温度  $T_x$  为 642 K (见表 1), 说明仅该成分合金内部形成了非晶相。为了比较, 图 1b 同时给出了 500~1300 K 范围内 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 条带与母锭样品的 DSC 曲线, 可见母锭未出现非晶的晶化信号, 说明慢冷得到的母锭材料 (组织接近准平衡态) 并没有得到非晶相。

由图 1a 还可以看出, 这些 U-Rh 条带样品在 900 K 以上出现了 2~4 个吸热峰, 分别命名为 1#、2#、3#、4#。其中, U<sub>65</sub>Rh<sub>35</sub>、U<sub>67.5</sub>Rh<sub>32.5</sub> 与 U<sub>72.5</sub>Rh<sub>27.5</sub> 3 个样品仅有 2 个峰, U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 样品有 3 个峰, 而另外 2 个 U 含量更高的样品则有 4 个峰。这些吸热峰的峰尖温度  $T_p$  数据在表 1 中列出。结合这些  $T_p$  值与 U-Rh 相图特征, 可以推测 1#、2# 分别对应于铀固溶体的同素异形体转变过程  $\alpha$ -(U,Rh) $\rightarrow\beta$ -(U,Rh) 与  $\beta$ -(U,Rh) $\rightarrow\gamma$ -(U,Rh), 3# 对应于  $\alpha$ -U<sub>4</sub>Rh<sub>3</sub> $\rightarrow\beta$ -U<sub>4</sub>Rh<sub>3</sub> 的同素异形体转变过程, 而 4# 对应于  $\gamma$ -(U,Rh) 与  $\beta$ -U<sub>4</sub>Rh<sub>3</sub> 的共晶熔化过程。为此, 针对 4# 吸热峰测定了这些条带样品的初始熔化温度  $T_m$  与液相线温度  $T_L$ , 并将其数值同样列于表 1 中。不难看出, 这些不同成分的条带样品的  $T_p$  与  $T_m$  数值都出现较大的无规律波动, 尤其是 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 样品, 且它们的  $T_m$  值与 U-Rh 相图中  $\gamma$ -(U,Rh) 与  $\beta$ -U<sub>4</sub>Rh<sub>3</sub> 的平衡态共晶温度 1128 K 有明显差异, 这充分反映出非平衡态凝固合金的特殊热力学行为。另外, 对比图 1b 中的结果, 也可以看出由于内部组织结构接近平衡态, 母锭样品的 DSC 曲线出现完整的 4 个吸热峰, 而不是 3 个峰, 进一步印证了这一观点。不过, 它们的  $T_L$  变化情况却反映出相图的部分平衡态特征, 因为从图 1a 可清晰看到共晶点 U<sub>75.5</sub>Rh<sub>24.5</sub> 及其邻近 U 一侧的 U<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub> 的熔化峰都很敏锐 ( $T_L$  较小), 而共晶点靠近 Rh 一侧的剩余 4 个合金的熔化峰都有明显拖尾现象 ( $T_L$  较大), 这实际上与共晶点左侧的液相线斜率较小而右侧较大有关<sup>[26]</sup>。

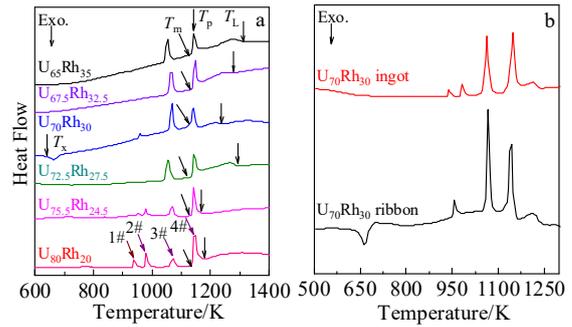


图 1 U-Rh 合金的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of U-Rh alloys: (a) the ribbon samples with different compositions and (b) the ingot and ribbon samples with the amorphous composition

表 1 U-Rh 合金母锭和条带样品的热力学温度参数

Table 1 Thermodynamic temperatures parameters of U-Rh alloy ingot and ribbon samples

Alloy	Sample type	$T_x/K$ / $\Delta H/J\cdot g^{-1}$	$T_p/K/\Delta H/J\cdot g^{-1}$				$T_m/K$	$T_L/K$
			1#	2#	3#	4#		
U <sub>65</sub> Rh <sub>35</sub>	Ribbon	-	-	-	1053/ 19.4	1143/ 32.0	1130	1311
U <sub>67.5</sub> Rh <sub>32.5</sub>	Ribbon	-	-	-	1066/ 22.8	1148/ 46.7	1136	1274
U <sub>70</sub> Rh <sub>30</sub>	Ribbon	642/ 8.5	-	958/ 2.0	1068/ 13.2	1142/ 25.4	1115	1237
U <sub>70</sub> Rh <sub>30</sub>	Ingot	-	938/ 1.4	983/ 2.5	1063/ 15.3	1148/ 24.3	1125	1235
U <sub>72.5</sub> Rh <sub>27.5</sub>	Ribbon	-	-	-	1053/ 21.7	1143/ 55.2	1132	1293
U <sub>75.5</sub> Rh <sub>24.5</sub>	Ribbon	-	953/ 2.6	978/ 5.7	1068/ 13.0	1143/ 33.0	1132	1169
U <sub>80</sub> Rh <sub>20</sub>	Ribbon	-	938/ 4.2	978/ 11	1073/ 8	1148/ 30.3	1133	1178

表 1 还列出了图 1 中所有特征峰的吸放热焓值 ( $\Delta H$ ) 数据。首先, U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 条带样品的非晶放热焓为 8.5 J/g (约为 1.7 kJ/mol), 显著低于 U-Co、U-Fe 纯非晶条带的 6.2~8.5 kJ/mol<sup>[6]</sup> 与 3.7~5.0 kJ/mol<sup>[18]</sup>。其次, 基于 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 母锭与 U<sub>75.5</sub>Rh<sub>24.5</sub>、U<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub> 条带的结果, 可见 2# 峰的吸热焓  $\Delta H_{\beta-(U,Rh)\rightarrow\gamma-(U,Rh)}$  几乎都达到 1# 的  $\Delta H_{\alpha-(U,Rh)\rightarrow\beta-(U,Rh)}$  的 2 倍, 说明  $\beta$ -(U,Rh) $\rightarrow\gamma$ -(U,Rh) 反应的热效应明显强于  $\alpha$ -(U,Rh) $\rightarrow\beta$ -(U,Rh), 与纯铀金属的实际情况相似, 这意味着表 1 的数据比较可靠。结合图 1 与表 1 来看, U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 条带的第 1 个吸热峰位于 1#~2# 之间, 但考虑到  $\beta$ -(U,Rh) $\rightarrow\gamma$ -(U,Rh) 的热效应更强, 所以有理由认为该峰应该属于 2#, 否则如果该峰为 1#, 那么 2# 峰必然出现, 而既然该峰就是 2#, 则 1# 峰有可能不出现, 也许由于其热效应较小, 低于热分析仪器的检测限。第三, 从系列条带样品 (U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 成分除外) 的 3# 峰来看,

$U_{65}Rh_{35}$ 、 $U_{67.5}Rh_{32.5}$  与  $U_{72.5}Rh_{27.5}$  成分的吸热焓都大于 19 J/g，而  $U_{75.5}Rh_{24.5}$ 、 $U_{80}Rh_{20}$  成分的焓值都不大于 13 J/g，前者的热效应明显强于后者，这应该与前者缺失了铀固溶体的同素异形体转变有关。最后，基于合金的吸热熔化峰（4#）数据来看， $U_{70}Rh_{30}$  合金的熔化焓最低（24~26 J/g），尤其是几乎仅为邻近合金  $U_{67.5}Rh_{32.5}$ （46.7 J/g）与  $U_{72.5}Rh_{27.5}$ （55.2 J/g）的一半，这暗示着  $U_{70}Rh_{30}$  合金的非晶形成能力很可能同其熔化焓显著偏低有重大关联。

### 2.2 非晶相的 XRD 分析

为了确认  $U_{70}Rh_{30}$  合金条带的非晶相形成，对其在 2 个不同甩带速率下制备的条带样品进行 XRD 测试，同时为了比较结构差异，还对其母锭样品进行了测试。相应的 XRD 结果见图 2。从图 2a 可知，50 m/s 甩带速率下的  $U_{70}Rh_{30}$  条带在衍射角  $2\theta=37^\circ$  附近的确得到了非晶漫散包，与 U-Fe、U-Co 等非晶合金现象一致<sup>[6,12,14,18]</sup>。不过，该条带样品还出现几个晶体衍射峰，其主峰接近非晶漫散峰位置且强度很高，严重影响了非晶漫散峰的观察效果。与之相比，母锭样品则完全得到了晶体衍射峰，根据 U-Rh 相图的相组成特点，准平衡态的母锭应该是形成了底心正交结构  $\alpha$ -U 固溶体与未知结构的  $\alpha$ - $U_4Rh_3$  2 种相，但是仅仅前一个相可以标定出来，后一个无法标定，这可能与  $\alpha$ - $U_4Rh_3$  相的存在仍有争议<sup>[27-28]</sup>，结构尚未彻底揭露有关。从图

2b 可看出，当甩带速率由 50 m/s 提高到 75 m/s 时， $U_{70}Rh_{30}$  合金仍未得到完全的非晶相，而得到相同的相组成，不过所有衍射峰都往高角端偏移。通过标定可知，这些条带样品中的晶体相都属于 bcc 结构的  $\gamma$ -U 固溶体相  $\gamma$ -(U, Rh)，主峰为(110)晶面，据此计算得到晶格参数分别为  $a=0.3435$  nm 与  $a=0.3393$  nm，与其衍射峰偏移趋势相吻合。对于高温下的纯  $\gamma$ -U 相，在 1033 K 温度下测定的晶格参数为 0.3474 nm。显然，U-Rh 条带样品的室温数值显著小于纯  $\gamma$ -U 相的结果，这种差别一方面归功于测试温度的不同，另一方面也必然与前者引入了 Rh 原子有关。实际上，75 m/s 条带样品的晶格参数小于 50 m/s 条带样品，也与 Rh 原子引入量不同有关，因为甩带速率越高则冷却速率越大，则越能冻住更高温的  $\gamma$ -U 固溶体相，捕获更高 Rh 含量的固溶体，也就是说 75 m/s 条带样品的  $\gamma$ -(U,Rh)相含有更多的 Rh 原子。Rh 元素的原子半径为 0.134 nm，而 U 原子半径为 0.156 nm，前者的确显著小于后者，所以才会出现上述晶格尺寸的变化现象。

根据图 2 所给出的结果与图 1 所表现的特征，可以推断  $U_{65}Rh_{35}$ 、 $U_{67.5}Rh_{32.5}$  与  $U_{72.5}Rh_{27.5}$  3 个合金的条带中应该也形成了  $\gamma$ -(U,Rh)相，因为它们 DSC 曲线都缺失了 U 固溶体的同素异形转变信号，即 1#、2# 峰； $U_{75.5}Rh_{24.5}$  与  $U_{80}Rh_{20}$  条带是否得到了  $\gamma$ -(U,Rh)难以判断，不过既然 Rh 含量较少，那么即便二者得到了此相，含量必然较少。

特别需要指出：一方面，在多年的 U 基非晶合金研究中，不论是二元体系还是多元体系，都未能在 U 合金条带中得到高温  $\gamma$ -U 固溶体相，本研究结果是首次发现；另一方面，前面提到  $U_{70}Rh_{30}$  条带（对应 50 m/s 甩带速率）的非晶晶化焓为 8.5 J/g（约为 1.7 kJ/mol），低于 U-Co、U-Fe 纯非晶条带的数值（同样对应 50 m/s 甩带速率），这显然与前者未形成单一的非晶相有关，而  $U_{70}Rh_{30}$  合金的 75 m/s 条带样品（本研究未给出 DSC 曲线）的晶化焓测试结果为 15.2 J/g（约 3.0 kJ/mol），接近其 50 m/s 样品的 2 倍，且靠近 U-Fe 纯非晶条带的较小值 3.7 kJ/mol，说明当甩带速率提高时  $U_{70}Rh_{30}$  合金得到了更多的非晶相，也意味着  $U_{70}Rh_{30}$  纯非晶相的晶化焓值可能并不低。

### 2.3 非晶晶化激活能

为了解  $U_{70}Rh_{30}$  合金中非晶晶化转变的难易程度，进一步测试了其条带样品在 40、80、120、160 K/min 等 4 个升温速率下的晶化 DSC 曲线。图 3a 给出了 550~825 K 温度区间的晶化特征曲线。可见伴随升温速率的提高，非晶相的  $T_x$  与  $T_p$  都逐渐向高温端移动，表现出晶化过程的动力学特征，与其它铀基体系的非

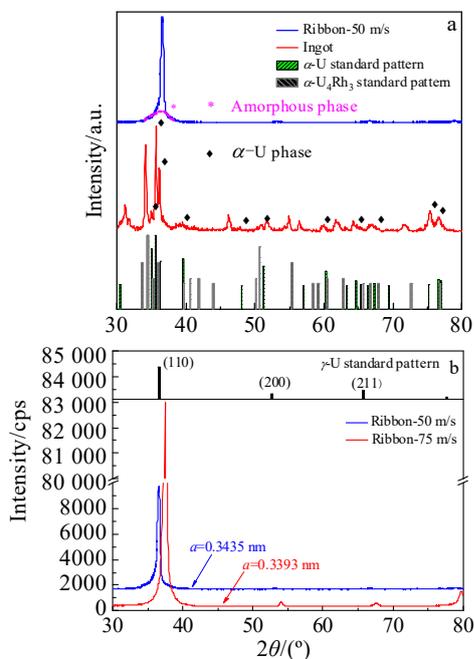


图 2  $U_{70}Rh_{30}$  合金条带与母锭样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of  $U_{70}Rh_{30}$  ribbon and ingot samples: (a) ribbon and ingot samples at the strip rate of 50 m/s; (b) ribbon samples at the strip rate of 50 and 75 m/s

晶合金以及常规体系的非晶合金行为一致<sup>[9,14,17]</sup>。T<sub>x</sub>、T<sub>p</sub> 随升温速率变化的具体数值见表 2。

对这种动力学行为, 可以采取 Kissinger 方程<sup>[29]</sup>

(1) 进行处理分析, 即:

$$\ln \frac{T^2}{\theta} = \frac{E}{RT} + \ln \frac{E}{k_0 R} \quad (1)$$

式中, T(K)为开尔文温度,  $\theta$ (K/s)为升温速率, E(J/mol)为激活能, R(取值 8.314 J/mol·K)为理想气体常数,  $k_0$ (s<sup>-1</sup>)为描述特定过程中原子运动能力的频率因子。图 3b 给出了 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 合金中非晶相的特征温度 T<sub>x</sub> 和 T<sub>p</sub> 的  $\ln(T^2/\theta)$ -1000/T 分布结果, 通过拟合获得了对应的晶化激活能 E<sub>x</sub> 和 E<sub>p</sub>, 分别为 189.4 与 176.0 kJ/mol, 且拟合因子 r<sup>2</sup> 分别为 0.93 与 0.98。

另外, 这种动力学行为也可采用另一种广泛应用的 Ozawa 方法<sup>[30]</sup>进行分析, 其表达式如下:

$$\ln \theta = -1.0516 \frac{E}{RT} + C \quad (2)$$

式中, C 为常数。

图 3c 给出了 2 个特征温度 T<sub>x</sub> 和 T<sub>p</sub> 的  $-\ln \theta$ -1000/T 分布关系, 并拟合得到对应的 E<sub>x</sub>、E<sub>p</sub> 和 r<sup>2</sup> 参数, 分别为 200.6 kJ/mol、0.95 和 187.5 kJ/mol、0.99。

由表 2 中 2 种不同理论下得到的激活能值可见, 在拟合因子都超过 0.9 的前提下, 2 种方法拟合的同一种激活能结果相近, 同时, 单独一种方法得到的 E<sub>x</sub> 都大于 E<sub>p</sub>, 跟 U-Ni、U-Co-Al 非晶合金<sup>[14,17]</sup>的分析结果相同, 也符合实际的物理过程, 因为 E<sub>x</sub> 与 E<sub>p</sub> 分别反映了初始晶化阶段与晶化中间阶段的阻力, 显然晶化启动时的阻力会更大。因此, 此拟合结果意味着采用 Kissinger 与 Ozawa 方法分析理解非晶材料的晶化动力学行为都是可靠的。另外, U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 非晶的晶化激活能约为 200 kJ/mol, 略低于 U<sub>69.2</sub>Ni<sub>30.8</sub> 合金(E<sub>x</sub>、E<sub>p</sub> 分别为 209、204 kJ/mol)<sup>[14]</sup>, 但是显著低于 U<sub>64</sub>Co<sub>28.5</sub>Al<sub>7.5</sub>(E<sub>x</sub>、E<sub>p</sub> 分别为 234、228 kJ/mol)<sup>[17]</sup>与 U<sub>60</sub>Fe<sub>27.5</sub>Al<sub>12.5</sub>(E<sub>x</sub> 为 237 kJ/mol)<sup>[9]</sup>合金, 体现出 U-Rh 非晶相比较容易发生晶化, 动力学稳定性不高。

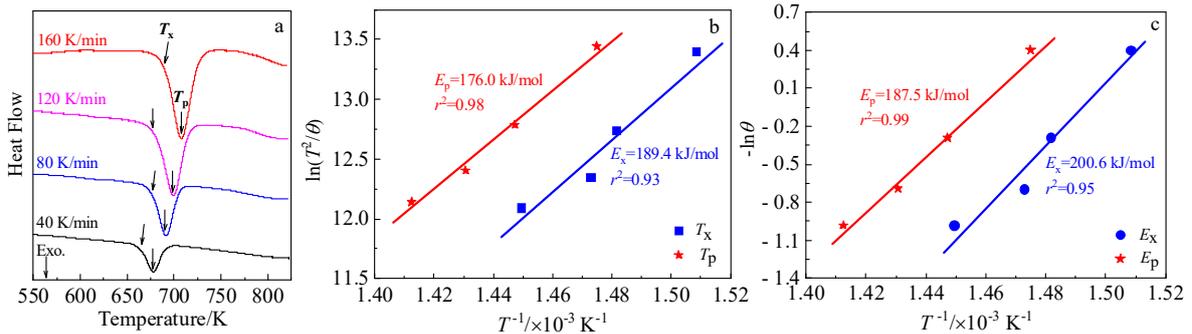


图 3 不同升温速率下 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 非晶合金的 DSC 曲线、不同特征温度的 Kissinger 图及不同特征温度的 Ozawa 图

Fig.3 DSC curves of U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> amorphous alloy at different heating rates (a); Kissinger plots to calculate the activation energies relative to E<sub>x</sub>, E<sub>p</sub> (b); Ozawa plots to calculate the activation energies relative to E<sub>x</sub>, E<sub>p</sub> (c)

表 2 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 非晶合金样品的热力学温度参数

Table 2 Thermodynamic temperatures parameters of U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> amorphous alloy samples

Heat rate, $\theta$ / K·min <sup>-1</sup>	T <sub>x</sub> /K	T <sub>p</sub> /K	E <sub>x</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	E <sub>p</sub> / kJ·mol <sup>-1</sup>
40	663	678		
80	675	691	189.4(Ki)	176.0(Ki)
120	679	699	200.6(Oz)	187.5(Oz)
160	690	708		

Note: Ki and Oz represent the Kissinger and the Ozawa method, respectively

### 3 讨论

根据以上的测试分析结果, 可知 U-Rh 体系得到

铀基非晶相并不容易, 在本研究设计的一系列合金中, 仅 U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> 合金在极高的冷速条件下 (约 10<sup>6</sup> K/s 的冷速) 实现了部分非晶化, 尽管提高甩带速率可以增加非晶含量。不仅如此, 其非晶相在晶化之前也没有观察到常见的吸热玻璃化转变特征, 即便在很高的升温速率下, 如图 1a 与图 3a 所示。此外, 该非晶相的 T<sub>x</sub> 值为 642 K, 相应的约化晶化温度 T<sub>x</sub>/T<sub>m</sub>、T<sub>x</sub>/T<sub>L</sub> 分别为 0.576 与 0.519, 跟 U-Fe、U-Co 体系中较差的非晶合金如 U<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub><sup>[18]</sup>与 U<sub>62.5</sub>Co<sub>37.5</sub><sup>[6]</sup>接近。另外, 该非晶相的晶化激活能也不高, 容易发生结晶。这些都说明 U-Rh 体系的非晶形成能力的确一般, 可能这就是为何早期有 U-Ir、U-Os 非晶报道而无 U-Rh 非晶报道的原因, 尽管 Rh 与 Ir、Os 都属于 Pt 族贵金属。

表 3 不同 U 二元合金体系的  $\gamma$ -U 相最大固溶度与固溶温度Table 3 The maximum solution solubility in  $\gamma$ -U and its solution temperature in different uranium binary alloy systems

	U-Rh	U-V	U-Cr	U-Fe	U-Co	U-Ni	U-Pd	U-Os
The maximum solution solubility in $\gamma$ -U/at%	~8	12	~4	1.3	< 2	2	~5	18
The maximum solution solubility temperature/K	1128	1313±5	1133	1083	1099	1063	1271	1243±5

另一方面,在作者多年的大量 U 基非晶体系研究工作中, U-Rh 是 U 基合金经过甩带而捕获高温  $\gamma$ -U 固溶体相的唯一特例,在本研究首次被发现。表 3 比较了 U-Rh 与其他二元体系的  $\gamma$ -U 相最大溶解度及其溶解温度,可以看出 U-Rh 体系溶解度低于 U-V 与 U-Os 却高于其他体系,而其溶解温度却明显低于 U-V、U-Pd 与 U-Os,这很可能是 U-Rh 体系的独特性发现的缘由之一。也就是说, U-Cr、U-Fe、U-Co、U-Ni 体系的最大溶质溶解度较低,其  $\gamma$ -U 固溶体相很难在急冷条件下被冻住,而 U-Pd 具有接近的固溶度, U-V 与 U-Os 具有更大的固溶度,但它们的溶解温度过高,导致其  $\gamma$ -U 固溶体相同样难以冻结到室温。另外,有研究<sup>[31-32]</sup>表明 U-Rh 形成的键合非常独特,是 U 与过渡族金属元素成键最短的一类,意味着 U 原子与 Rh 原子之间具有很强的化合作用,这可能也是 U-Rh 体系的  $\gamma$ -U 固溶体相能被冻住的原因之一。

综合来看, U-Rh 合金体系拥有普通的非晶形成能力与能够冻住高温 U 固溶体之间也许存在内在的关联,其本质原因可能跟 Rh 元素自身的原子结构或电子结构特殊性有关,不过仍有待深入研究。

## 4 结 论

1) 通过研究 U-Rh 体系的富 U 端共晶区中 65%~80%(原子分数) U 含量的系列合金的相形成特点,发现仅  $U_{70}Rh_{30}$  合金在甩带急冷条件下可形成部分的非晶相,其晶化温度为 642 K,晶化激活能接近 200 kJ/mol。

2) 该合金中的非晶相与  $\gamma$ -U 高温固溶体相共存,且部分的其他 U-Rh 合金也应该通过甩带得到了此固溶体相,这是 U 基非晶合金通过急冷捕获高温固溶体的首次发现,可能归功于 Rh 在  $\gamma$ -U 中有适宜的最大溶解度及其溶解温度,以及 U 与 Rh 之间存在较强的化合作用。

3) 本研究证实了 U-Rh 也是一个 U 基非晶形成体系,且非晶成分处于共晶区,与其他 U 基非晶体系的规律一致,但是它的非晶形成能力一般,或许恰跟其能冻结  $\gamma$ -U 高温固溶体相有一定的内在关系。

## 参考文献 References

- [1] Elliot R O, Giessen B C. *Acta Metallurgica*[J], 1982, 30: 785  
 [2] Giessen B C, Elliott R O. *Proceedings of the 3rd International*

*Conference on Rapid Quenching*[C]. England, Brighton: The Metals Society, 1978

- [3] Drehman A J, Poon S J. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1985, 76: 321  
 [4] Ke Haibo(柯海波), Pu Zhen(蒲朕), Zhang Pei(张培) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(17): 176 104  
 [5] Huang Huogen(黄火根), Ke Haibo(柯海波), Liu Tianwei(刘天伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 990  
 [6] Huang Huogen(黄火根), Wang Yingmin(王英敏), Chen Liang(陈亮) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(5): 623  
 [7] Huang Huogen(黄火根), Xu Hongyang(徐宏扬), Zhang Pengguo(张鹏国) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(2): 233  
 [8] Huang Huogen(黄火根), Zhang Pengguo(张鹏国), Zhang Pei(张培) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(6): 849  
 [9] Han Luhui(韩录会), Ke Haibo(柯海波), Zhang Pei(张培) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(10): 1316  
 [10] Zhang Lei(张雷), Shi Tao(施韬), Huang Huogen(黄火根) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(2): 225  
 [11] Zhang J Y, Zhou Z Q, Zhang Z B *et al. Materials Futures*[J], 2022, 1(1): 012 001  
 [12] Zhang P, Pu Z, Zhang P G *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 6209  
 [13] Ke H B, Zhang P, Sun B A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 788: 391  
 [14] Huang H G, Ke H B, Zhang P *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 511: 68  
 [15] Xu H Y, Ke H B, Huang H G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 499: 372  
 [16] Huang H G, Ke H B, Zhang P *et al. Materials & Design*[J], 2018, 157: 371  
 [17] Ke H B, Xu H Y, Huang H G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 691: 436  
 [18] Huang H G, Ke H B, Zhang P *et al. Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2016, 688: 599
- [19] Huang H G, Ke H B, Wang Y M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 684: 75
- [20] Li Jun(李 军), Liu Yue(刘 悦), Fang Maodong(方茂东). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 871
- [21] Fu Guangqiang(付光强), Fan Xingxiang(范兴祥), Dong Haigang(董海刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1423
- [22] Dong Haigang(董海刚), Chen Jialin(陈家林), Zhao Jiachun(赵家春) *et al.* *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2014, 45 (11): 3746
- [23] Fang Wei(方 卫), Ma Yuan(马 媛), Lu Jun(卢 军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2254
- [24] Liu Qingbin(刘庆宾). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(5): 357
- [25] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48: 279
- [26] Kottcamp E H, Langer E L. *Alloy Phase Diagrams*[M]. US: ASM International, 1992
- [27] Park J J. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A Physics and Chemistry*[J], 1968, 72A (1): 11
- [28] Naraine M G, Bell H B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1974, 50: 83
- [29] Kissinger H E. *Analytical Chemistry*[J], 1957, 29: 1702
- [30] Ozawa T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*[J], 1965, 38(11): 1881
- [31] Feng G F, Zhang M X, Wang P L *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2019, 116(36): 17 654
- [32] Hlina J A, Wells J A L, Pankhurst J R *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2017, 46: 5540

## Composition Design and Forming Characteristics of Amorphous Alloys in U-Rh System

Li Zhengfei, Han Luhui, Zhang Pei, Fa Tao, Huang Huogen

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

**Abstract:** In order to further understand glass forming rules of uranium alloy systems, the characteristics of glass formation in U-Rh system were studied. A series of U-Rh alloys with 65at%-80at% U were designed in the U-rich eutectic zone, and then shaped into ingot samples by vacuum arc melting and into ribbon samples by melt-spinning. Their phase constitutions and thermal behaviors were studied by XRD and thermal analysis. It is found that upon rapid solidification, partial amorphous phase is formed in U<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> alloy, whose crystallization temperature is 642 K and whose crystallization activation energy is nearly 200 kJ/mol. The coexisting phase is high temperature  $\gamma$ -U solid solution. It is the first evidence of this kind of phase forming in U-based amorphous alloys by rapid quenching, implying unique non-equilibrium solidification phase transformation of U-Rh alloys. It is concluded that U-Rh is a new amorphous alloy system with weak glass forming ability, which is probably relevant to the capability of directly arresting high temperature  $\gamma$ -U solid solution during rapid cooling.

**Key words:** amorphous alloy; metallic glass; uranium alloy; noble metal

---

Corresponding author: Huang Huogen, Ph. D., Professor, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguyou 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626743, E-mail: hhgeng2002@sina.com