

机器学习辅助 U-Mo 合金等温分解参数设计

张雪伟, 康世栋, 王兆松, 董青, 刘伟, 董秋实, 乔帅, 杨志远, 刘志华, 陈连重

(中核北方核燃料元件有限公司, 内蒙古 包头 014035)

摘要: 将机器学习方法应用于 U-Mo 合金等温分解参数的快速设计, 以合金硬度为设计指标, 基于少量数据建立了合金硬度与上述参数之间的机器学习支持向量机模型。在对硬度预测的基础上, 比较了基于预测值和基于预期提高的 2 类实验设计算法在优化效率方面的差异。结果表明, 基于预期提高的实验设计算法通过少量迭代试验能够明显提高合金硬度, 而基于预测值的设计算法对硬度提高不明显。应用上述机器学习辅助设计方法, 通过 4 次实验成功地确定了该合金等温分解最佳参数组合为时效温度 565 °C, 时效时间 20 h 以上, 均匀化处理温度为 900~950 °C, Mo 含量为 6%(质量分数), 在该工艺窗口下处理的合金硬度最高, 制粉率最高。本研究对利用机器学习方法快速优化 U 基合金工艺参数进行了初步尝试, 这类基于数据的方法能够有效提高材料研发效率。

关键词: 贫铀合金; U-Mo 合金; 机器学习; 氢化-脱氢; 等温分解

中图分类号: TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3835-06

U-Mo 合金由于具有较高的铀密度、良好的抗辐照稳定性、以及乏燃料易处理等诸多优点, 被认为是一种在研究试验堆中极具发展潜力的弥散燃料^[1-4]。粉末冶金制备方法能够有效调控 U-Mo 合金的各项性能, 是一种理想的设计 U-Mo 弥散燃料的技术方案^[5]。粒度均匀可控的 U-Mo 合金粉是粉末冶金制备弥散燃料的基础, 目前已经提出了机械研磨法^[5,6]、雾化法^[7]等制粉方法。其中, 使用较多的是氢化-脱氢法^[8,9], 其主要原理是利用 α 相的 U-Mo 合金容易和 H_2 发生反应生成 UH_3 , 体积增大 0.75 倍的特点, 能够使 U-Mo 合金沿晶粒边界断裂形成粉末。因此, 得到含有 α 相的 U-Mo 合金, 特别是沿晶界分布有 α 相的 U-Mo 合金, 是应用氢化-脱氢进行高效制粉的前提。

研究表明, U-Mo 合金在共析点温度附近会发生 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ (Mo 富集相) 或 $\gamma \rightarrow \alpha + U_2Mo$ (γ' 相) 的相变, 通过在共析点附近温度进行适当时间的时效, 能将较多的 γ 相转变为 α 相, 从而使氢化脱氢过程中的制粉率提高^[9,10]。

通常, 可以利用合金的等温转变图 (TTT 图) 来设计合金等温时效的温度和时间: 选择 TTT 图中 C 曲线的“鼻温”作为等温时效温度, 在这一温度下, 同样等温时效时间内相转变的量最多。因此, 可以选择这一温度和相应的时间作为最佳的等温时效参数组合。然而, U 基合金的相变行为对杂质含量极为敏感,

文献报道的 U-Mo 合金的 TTT 图并不准确, 不同报道之间存在较大的差异, 无法直接用来指导实际生产中等温分解参数的设计。因此, 亟需一种能够针对特定的 U-Mo 合金 (如特定原料来源以及制备方法制得的合金) 快速设计等温分解参数等处理条件与加工条件的方法。

目前常用的 U-Mo 金属所使用的成分通常在 U-(6%~10%)Mo(质量分数)之间变化。不同组分的 U-Mo 合金的相变势垒不同, 导致在相同的等温时效温度下的分解速率并不相同。此外, 在等温时效处理之前, 一般会对合金进行均匀化处理, 均匀化处理的温度也会影响 U-Mo 合金晶粒的大小, 进而影响其相变行为, 以及影响最终氢化脱氢的制粉率。因此, 在实际生产过程中需要对均匀化处理温度、等温时效温度、等温时效时间以及 Mo 含量这 4 个参数进行优化, 找到最佳的工艺参数组合, 使经过等温时效处理后的 U-Mo 合金中有更多的 α 相, 进而提高氢化脱氢的制粉率。鉴于 U 基合金实验昂贵费时, 能够快速在这样一个四维的空间中优化出目标参数组合的方法显得尤为重要。

近年来, 基于数据的信息学习方法正逐渐融入材料的研发过程中, 特别是利用机器学习以及优化算法能够挖掘隐藏在数据中的规律, 加速开发具有优异性能的新材料^[11-13]。例如, 利用机器学习方法能够进行

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家科技重大专项 (2015ZX06004-001)

作者简介: 张雪伟, 男, 1991 年生, 硕士, 中核北方核燃料元件有限公司, 内蒙古 包头 014035, 电话: 0472-3105040, E-mail: 969647786@qq.com

分子性质、过渡状态的预测，合金结构、相变类型的分类，以及力学性能与功能特性的快速优化。通过机器学习辅助设计 U 基合金的工艺参数，有望大幅减少昂贵耗时的试验次数，提高材料研发效率^[11-13]。

本研究利用机器学习方法调控均匀化处理温度、等温时效温度、等温时效时间、Mo 含量等变量，旨在快速得到最佳的 U-Mo 合金等温分解参数，提高材料研发效率，为 U-Mo 合金燃料的研究提供指导。

1 机器学习策略

本工作采用了 Xue 等^[12]提出的一个自适应设计方案，利用机器学习建立均匀化处理温度、等温时效温度、等温时效时间以及 Mo 含量与 U-Mo 合金硬度之间的映射关系，并利用这一机器学习出的函数关系预测由这 4 个参数排列组合产生的工艺参数空间中合金的硬度，通过优化算法推荐下一步实验的工艺参数组合，按推荐的工艺组合处理样品测试硬度，将实验结果反馈回数据集，重新优化机器学习模型，继续推荐工艺组合，如此循环迭代，最后实现快速设计 U-Mo 合金等温分解参数的目的。这一自适应设计方案的流程图如图 1 所示，主要包括以下几个部分：

(1) 训练数据集。本工作中训练数据集一共有 17 条数据，由不同的工艺参数组合（均匀化处理温度、等温时效温度、等温时效时间以及 Mo 含量）与相应的合金硬度构成。

(2) 建立回归模型。以硬度为目标性质 y ，上述 4 个工艺参数为特征变量 x_i ，建立它们之间的函数关系 $y=f(x_i)$ 。

(3) 将这一机器学习定义的函数关系应用于预测所有未探索的可能工艺参数组合下的 U-Mo 的硬度。

(4) 利用不同的优化算法，推荐下一次实验的工艺参数组合，并依据推荐的工艺参数处理合金样品，测试合金硬度，将试验结果反馈回训练集。进一步优化机器学习模型，预测、推荐、进行实验，循环以上步骤直至找到最优的工艺参数组合。

2 实验

试验原材料为贫铀铸锭（碳含量小于 100 μg/g）和钼粒。为了避免引入过多的夹杂物，贫铀铸锭经过精炼提纯处理，钼粒尺寸为 $\Phi 2 \text{ mm} \times (3\sim 5) \text{ mm}$ 。利用真空感应熔炼技术制备了 U-6%Mo、U-7%Mo、U-8%Mo(质量分数，下同)合金。为了消除合金中存在的微观偏析和合金成分的不均匀性，调控晶粒度，在等温分解热处理前对合金铸锭进行了均匀化热处理，随后开展了等温时效温度分别为 555、560、565、570

℃ 的热处理实验。将样品置于真空管式炉中，真空度为 $3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ，升温指定温度，保温 20 或 40 h，而后随炉冷却。

金相检测主要分析 U-Mo 合金腐蚀态的组织，腐蚀态是在 Cr_2O_3 -乙酸的蚀刻液中进行，电压为 2~3 V，时间根据试样状态为 20 s 到 3 min 不等。金相检测使用的是 Axio Observer Z1m 型万能研究级全自动金相显微镜。

硬度检测主要采用电子布氏硬度仪，型号为 HBE-3000A。对每个试样打 5 个点进行测量，测量结果取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 机器学习模型

得到材料特性 (y , 硬度) 和影响材料特性的特征 (x_i , 这里是均匀化处理温度、等温时效温度、等温时效时间以及 Mo 含量) 之间的定量关系，即 $y=f(x_i)$ 。一般来说这种映射关系 f 是未知的，但是机器学习提供了一系列根据已知训练数据来估计 f 的方法。因此，本工作使用了机器学习线性模型 (Linear)、多项式模型 (Polynomial) 以及径向基函数核支持向量机模型 (SVM.rbf) 来回归估计 f 。这些方法反映了硬度如何随均匀化处理温度 (HT)、等温时效温度 (aT)、等温时效时间 (at) 以及 Mo 含量 (Mo) 而变化。这些工艺参数理论上能够随意组合，利用这些机器学习

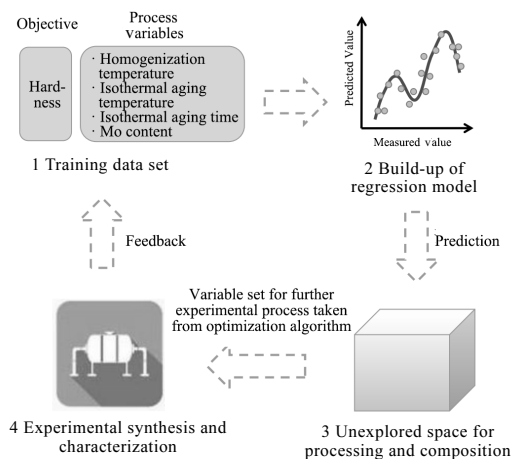


图 1 机器学习流程图

Fig.1 Flowchart of machine learning assisted design strategy, which includes a regression model based on training dataset, prediction of hardness for an unexplored space, heat treatment and measurement. (the iterative design loop is conducted until a good combination of processing conditions is obtained)

模型可以对所有未探索过的工艺组合下的目标性能硬度进行预测, 同时可以得到这些参数是如何影响合金硬度的结论。

线性回归 (Linear) 在工艺参数 (HT , aT , at , Mo) 和与目标性能硬度 HV 之间建立线性关系

$$HV = \alpha_0 + \alpha_1 HT + \alpha_2 aT + \alpha_3 at + \alpha_4 Mo \quad (1)$$

其中, α_i 是不同工艺参数的系数, 一般用最小二乘法估计。

多项式回归 (Polynomial) 将线性模型扩展到特征的更高幂次, 是数据的非线性拟合的一种简单的方法。本工作中, 根据各个工艺参数的因子水平, 确定了多项式模型

$$HV = \alpha_0 + \alpha_1 HT + \alpha_2 aT + \alpha_3 aT^2 + \alpha_4 at + \alpha_5 Mo \quad (2)$$

式中, α_i 是不同工艺参数的系数, 也可以用最小二乘法估计。

支持向量机 (support vector machine, SVM) 是基于核函数的机器学习方法, 广泛应用于模式识别以及图像处理领域。它们利用核函数将输入数据映射到高维特征空间, 然后学习过程在高维特征空间中进行, 数据点只出现在点积和其他点的内部。使用不同的核函数 (如线性核、多项式核和径向基函数核等) 可以建立不同的支持向量机模型, 本工作采用径向基核函数

(radial basis function), 也被称为高斯核, 核函数公式如下:

$$\kappa(x_i, x_j) = \exp\left(-\frac{\|x_i - x_j\|^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3)$$

式中, $\sigma > 0$ 为高斯核的带宽。

通过比较训练集数据的硬度测量值和机器学习模型的预测值, 可以评价模型的性能。在图 2a~2c 中, 横坐标为测量值而纵坐标为预测值。对于一个预测准确的模型, 预测值将与测量值完全相同, 所有的数据点将分布在图中的 45° 对角线上。从图中可以看到, 数据点的大致趋势都是沿着 45° 方向分布, 但线性模型和多项式模型预测的结果与对角线的偏差较大, 径向基函数核支持向量机模型 (SVM.rbf) 预测的数据点则大多分布在对角线附近, 这表明径向基函数核支持向量机模型 (SVM.rbf) 在训练集上表现良好。

本工作首先计算了机器学习模型在训练集上的均方误差 (mean square error, MSE^{train}), 用于评估机器学习模型对训练数据的性能。 MSE^{train} 计算了机器学习模型预测值 μ_i 和实验测量值 y_i 之间的差异:

$$MSE^{train} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \mu_i)^2 \quad (4)$$

式中, n 是训练集中的样本个数。

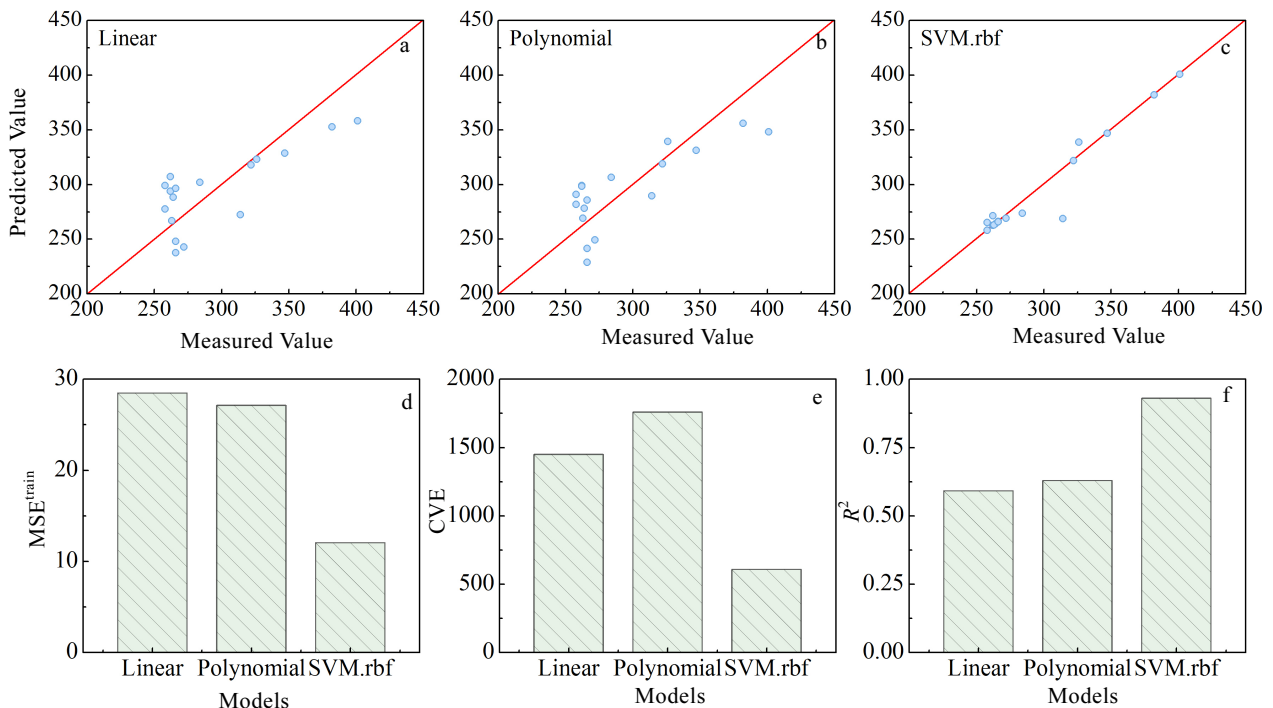


图 2 机器学习模型在 17 个训练数据上的表现

Fig.2 Performance of different machine learning models on the training dataset of 17 observations: (a) linear model, (b) polynomial model, and (c) SVM.rbf model (the predicted values are plotted as a function of measured values; the data distribute along the diagonal line which indicates a good model); (d-f) the MSE^{train} , CVE and R^2 are plotted for the above three models, respectively

模型质量的另一表征指标是拟合优度的确定系数 R^2 ，其公式如下：

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \mu_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

式中， \bar{y} 是 y_i 的平均值。 R^2 的值在 0~1 之间，当确定系数 R^2 越趋近于 1 时，模型拟合程度越高。但一般来说，模型在训练数据上的拟合效果如何并不重要，而将机器学习模型应用于未探索工艺参数组合时，预测结果的准确性更加重要。交叉验证是估计这种预测误差或测试误差的一种有效方法，这一方法通常选取训练集中的子集拟合机器学习模型，再利用机器学习模型预测保留数据的目标性能。

具体的，本工作的训练数据包含 17 个观测值，在 $n-1$ 个训练观测值上拟合模型，并用训练后的模型对排除的一个观测值进行预测，被称为留一交叉验证法。由于这个排除的数据点在拟合过程中未使用，因此这个数据的真实值与预测值之间的平方误差为测试误差提供了一个近似无偏估计。依次在所有数据点上重复此方法 n 次，产生 n 个平方误差，这些误差的平均值就是交叉验证误差 (cross validation error, CVE)：

$$CVE = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^n (y_m - \mu_m)^2 \quad (6)$$

使用以上 3 个评估机器学习模型质量的方程计算了上述模型的训练误差，测试误差和 R^2 ，即 MSE^{train} 、CVE 和 R^2 ，结果如图 2d~2f 所示，径向基函数核支持向量机的模型拟合程度较高，误差较小，同时具有较优的泛化能力。

3.2 自适应设计

基于上述结果，本工作选择了径向基函数核支持向量机模型对目标性能硬度进行预测，目标是在各种不同工艺参数组合构成的这个探索空间中快速找到具有最高硬度的合金的最优工艺参数组合。本研究进一步采用了 Xue 等^[12]提出的自适应设计循环，利用模型的不确定性和模型的预测值，来指导下一次实验，并反馈建模。

预测值 (μ) 和标准差 (s) 是通过自助法重采样 (bootstrap) 的方法获得。重采样方法重复地从训练数据集中提取样本，并在每个样本上重新调整模型，以获得关于所拟合模型的附加信息，也可以用于评估模型在未测试数据上的性能的信息。自助法重采样通常依赖于可重复的抽样，本工作利用它来量化学习模型预测结果相关的不确定性，即获得与模型结果相关

的 μ 和 s 。本工作的训练集包含 17 个观测值，从中随机选择 n 个观测值生成自主重采样数据集。采样是可重复的，这意味着相同的观察值可能会出现多次，即自主重采样数据集是原始训练数据集的子集。在这个自主重采样数据集上训练一个径向基函数核支持向量机模型，并对搜索空间中所有数据点进行预测，重复了这一过程 100 次，得到 100 组数据的预测值的平均值即为该数据点的 μ 和 s 。

优化算法利用 μ 和 s ，计算每个数据的效能函数值，从而推荐下一个实验点。本工作采用了 2 种优化算法用于推荐下一个实验中所需的工艺参数组合，定义如下：

(1) 纯开发型效能函数。这种效能函数只依赖于预测的平均值，直接选取预测值的最大值进行实验反馈。这种效能函数在模型建立得很好的情况下，即能够实现精确预测的情况下，能够高效地指导实验，并很快地寻找到最值。但当数据量较小，模型的不确定性很大时，往往表现很差。

(2) 平衡开发与探索型效能函数。有效全局优化是这种类型效能函数的典型代表，其目标是实现最大期望提高 (expected improvement, EI)，它同时考虑预测值和预测不确定性的影响，其公式如下：

$$EI(\mu, s) = s[\varphi(z) + z \Phi(z)] \quad (7)$$

式中， $z = (\mu - y^*)/s$ ， y^* 是训练集中的最大值， $\varphi(z)$ 和 $\Phi(z)$ 分别是标准正态密度函数和分布函数。

本工作利用这 2 个效能函数来从虚拟空间中选具有最大硬度的合金及其工艺参数。结果如图所示，图 3a 是实验测量值随迭代次数增加的变化图。迭代数为 0 的这些点是训练集的数据结果值，从这些数据开始学习，通过不同的效能方程推荐下一次实验点进行迭代。可以看出，由于原始训练集数据量较小，建立的模型具有较大的不确定性，因此用纯开发型效能函数推荐的点与最大值差距较大，经过 4 次实验之后得到的测量值均处于一个较低的水平。而对于平衡开发与探索型效能函数这种同时考虑模型预测值与不确定的方法，开始由于数据量小，算法评估偏向于模型不确定性大的区域，前 2 次循环推荐的实验对应的硬度测量值也是处于较低水平，但当对数据库进行 2 次针对性的补充之后，模型得到了一定程度的改善。因此，在第 3 次循环时，模型能够找到相对更好的硬度值，再进行第 4 次迭代，硬度趋于稳定。图 3b 中展示了经过 4 次迭代后，硬度测量值与预测值之间的关系，数据点的大都沿着 45° 方向分布，表明迭代后，径向基函数核支持向量机模型能够准确描述该材料的硬度。

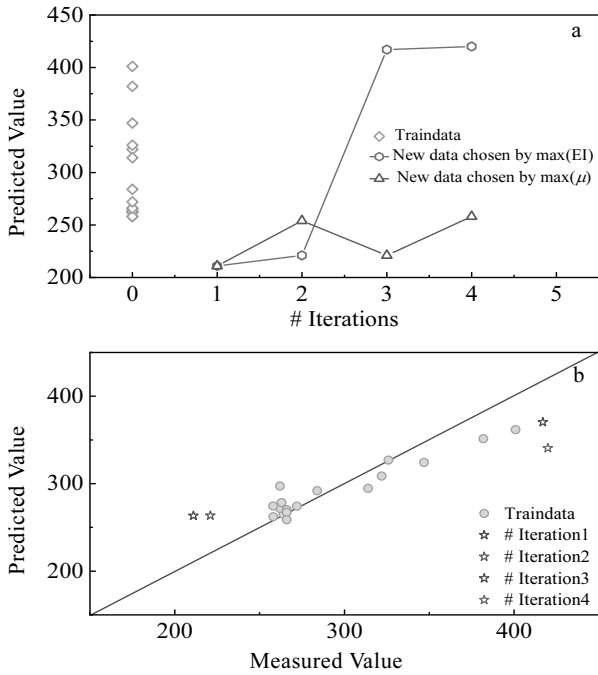


图 3 适应性设计结果图

Fig.3 Results of the adaptive design strategy: (a) the measured hardness of alloy as a function of iterations (the utility function of efficient global optimization performs better); (b) the SVR.rbf can predict the hardness fairly good as the data points distribute along the diagonal line

进一步确定该 U-Mo 合金的最佳工艺参数组合为时效温度为 565 °C，时效时间 20 h 以上，均匀化处理温度为 900~950 °C，Mo 含量为 6% (质量分数)。在该工艺窗口下处理的合金硬度最高。利用这一处理方法在合金中得到了较多的 α 相，后续氢化-脱氢反应后得到了较高的制粉率。

3.3 工艺参数对 U-Mo 合金 α 相含量的影响

本工作进一步通过金相显微观察研究了上述工艺参数对 U-Mo 合金 α 相含量的影响规律。如图 4a~4c 所示,对于同种成分的 U-Mo 合金(图中为 U-7%Mo),随着均匀化处理的温度的提高,合金的晶粒逐渐长大。如图 4d~4f 所示,在相同的等温时效温度(560 °C)和等温时效时间(20 h)处理后,不同 Mo 含量的 U-Mo 合金中 α 相的含量有显著的变化, U-6%Mo 合金几乎完全转变为 α 相,而随着 Mo 含量的增加, α 相沿晶界析出的程度逐渐降低, U-8%Mo 合金中 α 相含量几乎为零, Mo 对 U 合金发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变起到阻碍的作用。如图 4g~4i 所示,在均匀化处理温度 900 °C、等温时效温度 565 °C、以及 Mo 含量 6% 的工艺组合下,等温时效时间 20 与 40 h 的合金 α 相的含量几乎不发生太大的改变。由此可以看出,机器学习优化得到的工艺参数组合与金相显微观察实验的结果保持一致,即 α 相含量的增加对应着硬度的增加,会提高制粉率;同时晶粒变小、晶界增加也有利于制粉率的提高。

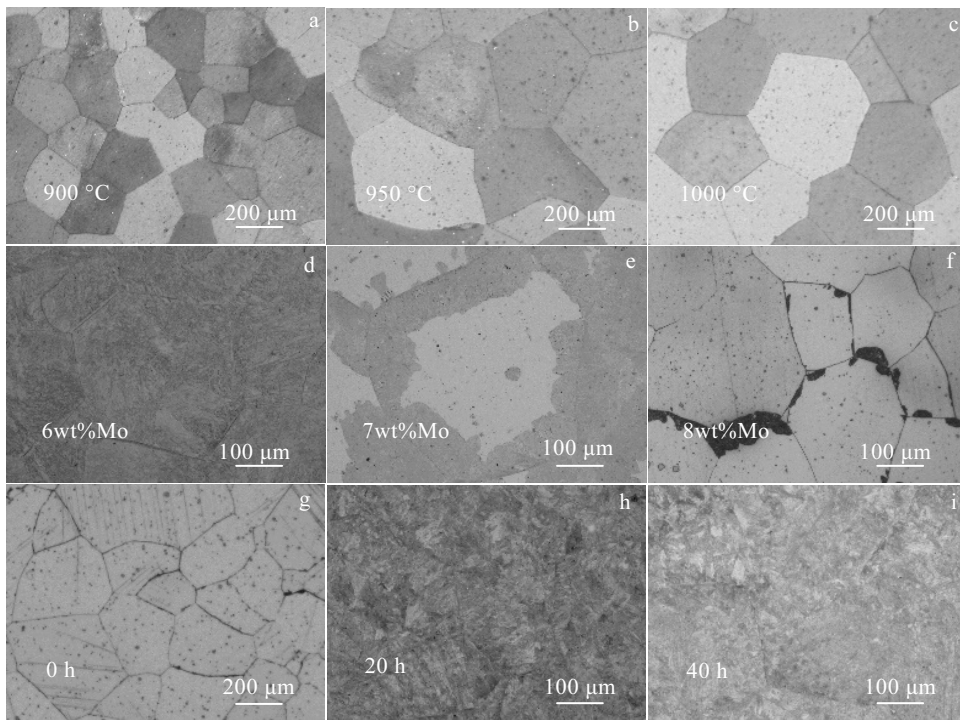


图 4 不同工艺参数下 U-Mo 合金 α 相含量的 OM 照片

Fig.4 OM images of α phase content of U-Mo alloy with different processing parameters: (a) 900 °C, (b) 950 °C, and (c) 1000 °C; (d) 6% Mo, (e) 7% Mo, and (c) 8% Mo; (g) 0 h, (h) 20 h, and (i) 40 h

4 结 论

1) 基于预期提高的实验设计算法通过少量迭代试验能够明显提高硬度,而基于预测值的设计算法对硬度提高不明显。

2) 应用上述机器学习辅助设计方法,通过 4 次实验成功地确定了该合金等温分解最佳参数组合:时效温度为 565 °C,时效时间 20 h 以上,均匀化处理温度为 900~950 °C,Mo 含量为 6%(质量分数),在该工艺窗口下处理的合金硬度最高,制粉率最高。

3) 本次研究利用机器学习方法对快速优化 U 基合金工艺参数进行了初步尝试,这类基于数据的方法能够有效提高材料研发效率。

参考文献 References

- [1] Yin Changgeng(尹昌耕). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2005, 39(S1): 94
- [2] Li Guanxing(李冠兴). *Manufacturing Technology of Fuel Elements for Research Reactors*(研究试验堆燃料元件制造技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 4
- [3] Jarousse C H, Durand J P, Lavastre Y *et al.* *7th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management*[C]. Aix-en-Provence, France: European Nuclear Society, 2003
- [4] Yin Bangyue(尹邦跃), Qu Zhehao(屈哲昊). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2012, 46(5): 596
- [5] Leal Neto R M, Rocha C J, Urano D C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 445: 218
- [6] Clark C R, Meyer M K. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*[C]. Sao Paulo, Brazil: Argonne National Laboratory-West Engineering Division, 1998
- [7] Kim K H, Lee D B, Chang K K *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 245: 179
- [8] Balart S, Bruzzoni P, Granovsky M *et al.* *2000 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*[C]. San Martín, Argentina: CAC, 2000
- [9] Oliveira F B V, Durazzo M, Urano Carvalho E F *et al.* *The RERTR-2007 International Meeting On Reduced Enrichment For Research And Test Reactors*[C]. Prague: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Centro do Combustível Nuclear, 2007
- [10] Chen M, Xiong Y F, Jing W Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 400: 69
- [11] Ren F, Ward L, Williams T *et al.* *Science Advances*[J], 2018, 4(4): 156
- [12] Xue D, Balachandran P V, Hogden J *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7: 11 241
- [13] Pilania G, Wang C, Jiang X *et al.* *Scientific Reports*[J], 2013, 3: 2810

Machine Learning Assisted Design of Isothermal Decomposition Parameters of U-Mo Alloy

Zhang Xuwei, Kang Shidong, Wang Zhaosong, Dong Qing, Liu Wei, Dong Qiushi, Qiao Shuai, Yang Zhiyuan,
Liu Zhihua, Chen Lianzhong
(China North Nuclear Fuel Co., Ltd, Baotou 014035, China)

Abstract: A machine learning method was applied to the rapid design of isothermal decomposition parameters of U-Mo alloys. With the hardness of the alloy as a design index, a machine learning support vector machine (SVM) model between the alloy hardness and the above parameters was established based on a small amount of data. Based on the prediction of hardness, the differences in optimization efficiency between the two types of experimental design algorithms based on predicted values and based on expected improvement were compared. The results show that the experimental design algorithm based on the expected improvement can significantly improve the hardness through a small number of iterative experiments, while the design algorithm based on the predicted value does not significantly improve the hardness. Using the above-mentioned machine learning aided design method, the optimal parameter combination for isothermal decomposition of the alloy was successfully determined through four experiments. When the aging temperature is 565 °C, the aging time is more than 20 h, the homogenization temperature is 900~950 °C, and the Mo content is 6wt%, the hardness of the alloy processed is the highest, and the powder rate is the highest. This study makes a preliminary attempt to use machine learning methods to quickly optimize U-based alloy process parameters. Such data-based methods can effectively improve the efficiency of material development.

Key words: depleted uranium alloy; U-Mo alloy; machine learning; hydride-dehydride; isothermal decomposition

Corresponding author: Zhang Xuwei, Master, China North Nuclear Fuel Co., Ltd, Baotou 014035, P. R. China, Tel: 0086-472-3105040, E-mail: 969647786@qq.com