

КИНЕТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УРАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ ПРИ ЦЕНТРОБЕЖНОМ ЛИТЬЕ

Н.Н.Белаш, В.Р.Татаринов, Н.И.Рагулина, Н.А.Семенов, О.В.Данилова
 Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл», Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г.Харьков, Украина,
 e-mail: stcnfc@kipt.kharkov.ua; fax: +38 (0572) 352-754; tel.: +38 (0572) 356-129

Подані результати досліджень впливу центробіжного лиття металевго урану та його сплавів з цирконієм та ніобієм на характер розподілу легуючих елементів у відливках, структуру та склад карбідів. Запропоновано механізм розподілу вуглецю та легуючих елементів в урані та його сплавах при центробіжному литті.

Представлены результаты исследований влияния центробежного литья металлического урана и его сплавов с цирконием и ниобием на характер распределения легирующих элементов в отливках, структуру и состав карбидов. Предложен механизм распределения углерода и легирующих элементов в уране и его сплавах при центробежном литье.

The report presents results of the metallic Uranium and its Zirconium and Niobium alloys centrifugal casting influence on the distribution mode of the alloying elements in casts, structure and carbide composition. Distribution mechanism of carbon and alloying elements in Uranium during centrifugal casting is suggested in the report.

ВВЕДЕНИЕ

Способ получения изделий центробежным литьем представляет интерес с точки зрения получения материалов с улучшенными характеристиками. К преимуществам этого способа относится обеспечение очистки изделий от примесей, возможность получать заданную геометрическую форму без дополнительной механической обработки, формировать необходимую структуру материала, регулируя процесс кристаллизации и т.д. [1]. Оригинальным направлением изготовления изделий является центробежное литье материалов в металлических формах, поскольку в этом случае появляется возможность проводить легирование обрабатываемого материала за счет растворения материала формы. Впервые способ центробежного литья в металлической форме, выполненной из циркония, был использован фирмой "Nuclear metals" для производства топливных элементов ядерных реакторов из урана [2].

В ННЦ ХФТИ этот способ получил дальнейшее развитие в техническом и материаловедческом плане и был использован при создании опытных тепловыделяющих элементов ядерных реакторов [3, 4, 5, 6].

Данная работа посвящена изучению распределения в материале топливного сердечника примеси углерода и легирующих элементов, таких как Zr и Nb, при центробежном литье урана и его сплавов в циркониевой форме.

1. ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исследуемых материалов для центробежного литья использовали уран корректированного состава и два его сплава: U+2,5% мас Zr+1,6% мас Nb и U+2,7% мас Nb.

Состав урана и его сплавов по основным легирующим элементам и элементам, присутствующим в виде примесей, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав центрифугируемых материалов

Вид сплава	Содержание легирующих элементов в мас %							
	Zr	Nb	Fe	Mo	Al	Be	Cr	C
U	-	-	0,02	0,008	0,02	0,04	0,006	0,07-0,09
Сплав №1	-	2,6-2,8	0,02	0,008	0,05	0,04	0,006	0,07-0,09
Сплав №2	2,4-2,6	1,5-1,8	0,02	0,008	0,02	0,04	0,006	0,07-0,09

Характерной особенностью выбранных материалов являлось то, что углерод в них находился в раз-

личных соединениях. В уране корректированного состава он присутствовал в виде карбида урана, в

сплаве урана, легированном ниобием (спл. №1), – в виде карбида NbC, а в сплаве урана, легированном одновременно цирконием и ниобием (спл. №2) – в виде карбида циркония ZrC. Это обусловлено различным сродством элементов к углероду. Расчет свободной энергии образования карбидов: ZrC, NbC, и UC по данным работ [7, 8] для интервала температур 1470°...1570°K, когда уран и его сплавы находятся в виде расплава, дает, соответственно, следующие значения:

$$-171 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, -134 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, -79 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Оболочкой для центробежного литья исследуемых материалов служил циркониевый сплав Э110 (Zr+1% мас Nb).

2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследуемые образцы представляли собой герметичные циркониевые формы со стержнями из урана и его сплавов внутри. Каждая циркониевая форма

состояла из трубы наружным диаметром 13,6 мм, внутренним 11,7 мм, длиной 52 мм. Концы трубы были закрыты пробками длиной по 2 мм и заварены герметично аргонодуговой сваркой при заданном давлении аргона в камере [5]. Стержни, изготовленные из урана и его сплавов, имели размеры: диаметр 11,5 мм, длина 48 мм. Центробежное литье проводили на лабораторной установке, включающей высокочастотный генератор ВЧИ-4.10 и устройство, обеспечивающее фиксацию образцов внутри индуктора и их вращение в индукторе с заданной скоростью. Концы образцов фиксировали в графитовых втулках. Скорость вращения при центробежном литье была оптимизирована экспериментально и составляла 85 об/сек. В процессе центробежного литья контролировали температуру поверхности циркониевой формы оптическим пирометром. Момент расплавления урановых стержней фиксировали по скачкообразному уменьшению температуры на стенках циркониевой формы.

Параметры центробежного литья исследуемых топливных материалов приведены в табл. 2

Таблица 2

Параметры центробежного литья урана и его сплавов. Содержание легирующих элементов в области центрального отверстия топливных стержней

№ серии образцов	Исследуемый материал	Температура центробежного литья, °K	Время выдержки при температуре центробежного литья, с	Концентрация элементов в области центрального отверстия в мас %		
				C	Zr	Nb
1	U	1490±20	7	0,2	0,4	-
2			20	0,25	5,3	-
3			60	0,3	8,8	-
4			100	0,4	10,8	-
6	U+2,7%мас Nb (спл. №1)	1520±20	40	0,7-0,8	0,3	8,4
5	U+2,5%мас Zr+1,6%мас Nb (спл. №2)	1550±20	40	0,7-0,9	8,9	1,6

Для исследования влияния центробежного литья на структуру и распределение легирующих элементов в уране и его сплавах применяли такие методы анализа, как металлографический, микрорентгено-спектральный и химический.

С помощью металлографических исследований определяли вид и твердость карбидов, их распределение по радиусу отливок, а также наличие соединения UC, которое в отличие от ZrC и NbC при травлении в растворе азотной кислоты, меняло цвет с белого на серый. Исследования проводили на полированных шлифах. Для исследований применяли оптический микроскоп МИМ -7 и микротвердомер ПМТ-3.

Микрорентгеноспектральный анализ использовали для изучения характера распределения легиру-

ющих элементов по радиусу отливок и для определения их содержания в карбидах. Исследования выполняли на модернизированной установке «МАР-1» при ускоряющем напряжении 25 кэВ, токе 30 нА и диаметре зонда 2,5...3,5 мкм. Химический анализ применяли для изучения распределения Zr, Nb и C по радиусу отливок исследуемых топливных материалов. Погрешность определения концентрации этих элементов не превышала 5 %

Концентрацию Zr и Nb измеряли, используя фотоколориметрический метод, базирующийся на способности этих элементов образовывать с некоторыми органическими реагентами окрашенные комплексные соединения, оптическая плотность

которых прямо пропорциональна концентрации определяемых элементов [9].

Углерод определяли методом, основанным на сжигании навески исследуемого материала в потоке кислорода при 1273°K. Углекислый газ, образующийся при сгорании углерода, поглощался в предварительно взвешенной трубке, наполненной специальным поглотителем. Привес поглотительной трубки показывал содержание углерода в уране [10].

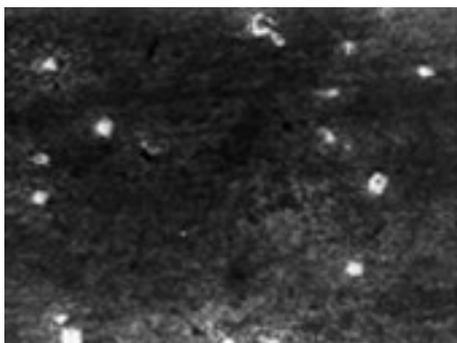
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Уран корректированного состава

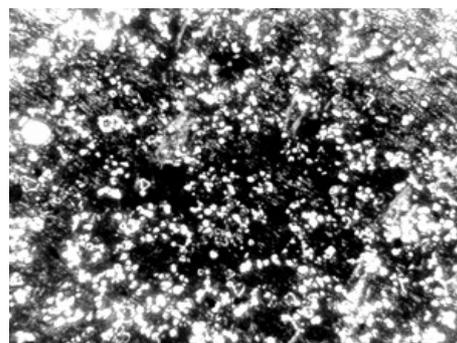
Металлографические исследования структуры урана корректированного состава в исходном состо-

янии показали, что большинство включений, присутствующих в матрице, представляли собой карбиды урана. Об этом свидетельствовало потемнение включений после травления полированных шлифов в растворе азотной кислоты и значения микротвердости, равное 9,0...9,6 ГПа. Карбиды имели угловатую форму. Их размер находился в пределах значений 7...20 мкм (рис. 1,а).

После центробежного литья урана в герметичной циркониевой форме при температуре 1490±20°K в течение различных времен выдержки наблюдалось постепенное изменение размеров, формы и состава карбидов.



а



б

Рис. 1. Структура металлического урана в исходном состоянии (а) и после центробежного литья в области центрального отверстия (б), ув. 200

На образцах, прошедших центробежное литье в течение 7 с, наблюдалось в области центрального отверстия повышенное содержание карбидов урана, близких по форме и размерам к аналогичным частицам в исходном материале. Однако наряду с этими карбидами присутствовали более мелкие частицы округлой формы размером до 1 мкм (рис. 2).

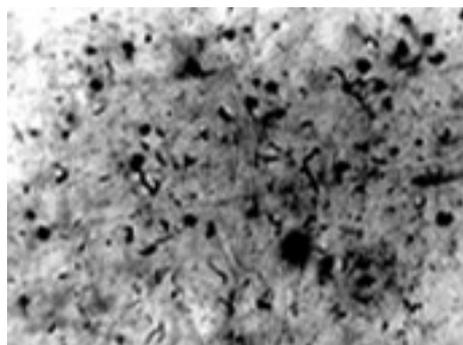


Рис. 2. Вид карбидов в области центрального отверстия в металлическом уране после центробежного литья в течение 7 с, ув. 200

На образцах урана, полученных в результате центробежного литья в течение 20 с в области центрального отверстия шириной 0,5...0,8 мм происхо-

дило формирование зоны с повышенным содержанием частиц округлой формы размером 0,5...10 мкм (рис. 1,б).

Травление полированных шлифов не приводило к изменению цвета этих включений. Измерение содержания углерода в средней части отливок показало, что его концентрация уменьшается от 0,07...0,09 % мас, в исходном состоянии, до 0,03...0,05 % мас после центробежного литья в течение 20...100 с. В области центрального отверстия шириной 0,5...1,0 мм концентрация углерода в отливках после центробежного литья в течение 7 с, 20 с, 60 с и 100 с равнялась, соответственно, 0,2 % мас, 0,25 % мас, 0,3 % мас и 0,4 % мас (табл. 2). Измерения концентрации Zr в области центрального отверстия после этих времен выдержки при центробежном литье дали следующие результаты: 0,4 % мас, 5,3 % мас, 8,8 % мас и 10,8 % мас.

Распределение циркония по радиусу отливок, полученных в результате центробежного литья при временах 20 с, 60 с и 100 с в зависимости от расстояния приведено на рис. 3.

Как видно из рисунка концентрация Zr увеличивается в направлении центрального отверстия по закону, близкому к экспоненте.

3.2. Сплав U+2,7% мас Nb (спл. № 1)

В исходном состоянии в сплаве U+2,7% мас Nb карбиды ниобия имели вид сферических частиц размером 0,5...10 мкм (рис. 4а). В результате центробежного литья сплава урана с ниобием при температуре 1520 °К в течение 40 с в области центрального отверстия произошло скопление карбидов ниобия и легирование сплава цирконием за счет растворения оболочки. Причем, как и в случае центробежного литья урана, часть карбидов поменяли размер и форму.

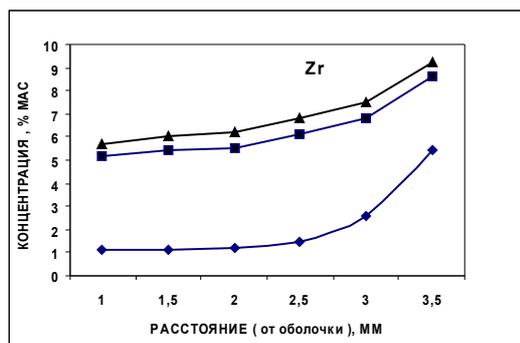
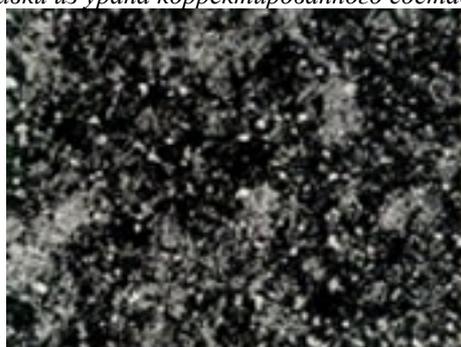
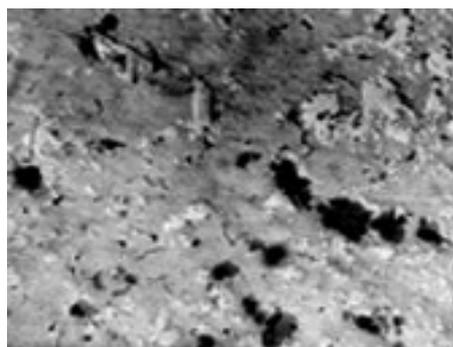


Рис. 3. Зависимость распределения Zr по радиусу отливки из урана корректированного состава после



а



б

Рис. 4. Структура сплава U+2,7% мас Nb в исходном состоянии (а) и после центробежного литья в области центрального отверстия (б), ув. 200

В зоне скопления карбидов ниобия наблюдалось локальное повышение концентрации циркония до 3,2 % мас, а затем его снижение до 0,3 % мас у центрального отверстия (рис. 5).

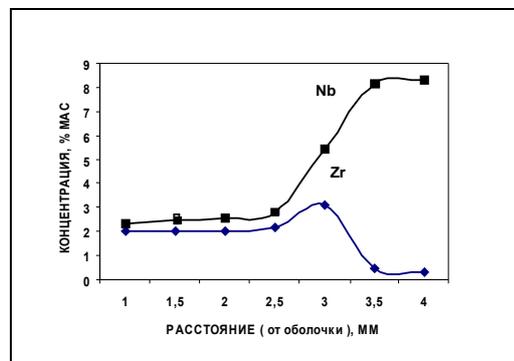


Рис. 5. Зависимость распределения Nb и Zr по радиусу отливки из сплава состава

центробежного литья в циркониевой форме при временах выдержки: 20 с (◆); 60 с (■); 100 с (▲)

Наряду с мелкими включениями появились включения эллипсоидной и угловатой форм величиной до 25 мкм (рис. 4, б), имеющие повышенное (до 88 % мас) содержание Nb. Микротвердость включений составляла 20 ... 26 ГПа, что соответствует микротвердости карбида ниобия [11].

Результаты исследования распределения Nb и Zr по радиусу отливок, полученные при помощи химического анализа, приведены на рис. 5.

Из рисунка следует, что в области центрального отверстия наблюдается повышение концентрации Nb. Также, согласно данным химического анализа, в области центрального отверстия наблюдается резкое повышение концентрации углерода. Максимальное содержание этих элементов, соответственно, равнялось 8,4 % мас и 0,7...0,8 % мас (табл. 2). В основной массе отливок концентрация ниобия равномерно повышалась в направлении центрального отверстия. Цирконий распределялся равномерно по большей части объема отливки. Его концентрация составляла около 2 % мас.

U+2,7% мас Nb после центробежного литья в циркониевой форме

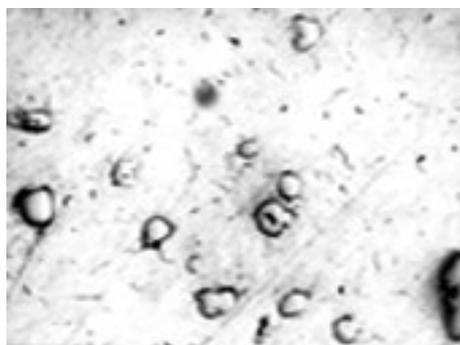
3.3. Сплав U+2,5% мас Zr+1,6% мас Nb (спл. №2)

В сплаве U+2,5% мас Zr+1,6 % мас Nb карбиды имели сферическую и угловатую формы. Их размер колебался от 5 мкм до 25 мкм (рис. 6,а). При помощи микрорентгеноспектрального анализа в самых крупных карбидах фиксировали от 80 до 88 % мас Zr. Ниобий в составе карбидов обнаружен не был. Микротвердость карбидов находилась в пределах значений 23...33 ГПа. Эти значения близки к значениям микротвердости карбида циркония, приведенным в работе [11]. В результате центробежного литья при температуре 1550 °К в течение 40 с в области отливок, примыкающей к центральному отверстию, наблюдалось скопление карбидов циркония. В отличие от урана и сплава U+2,7 % мас Nb, размеры и форма карбидов в

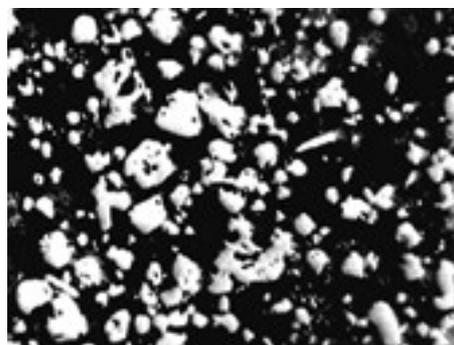
этом случае не изменились, по сравнению с исходным состоянием (рис. 6,б).

Повышенное количество карбидов у центрального отверстия привело к увеличению концентрации углерода до 0,7...0,9 % мас, и циркония до 8,9 % мас.

Результаты измерения распределения концентрации Zr и Nb по радиусу отливок, приведенные на рис. 7, свидетельствуют, что в основной массе отливок Zr и Nb распределились равномерно. Сохранение концентрации Zr на уровне исходного значения и наличие зоны с повышенным содержанием Zr у центрального отверстия свидетельствовали о том, что в процессе центробежного литья произошло дополнительное легирование сплава цирконием в количестве, приблизительно равном 1,0 % мас, за счет растворения циркониевой формы.



а



б

Рис. 6. Структура сплава U+2,5% мас Zr+1,6 % мас Nb в исходном состоянии (а) и после центробежного литья в области центрального отверстия (б), увеличение 200

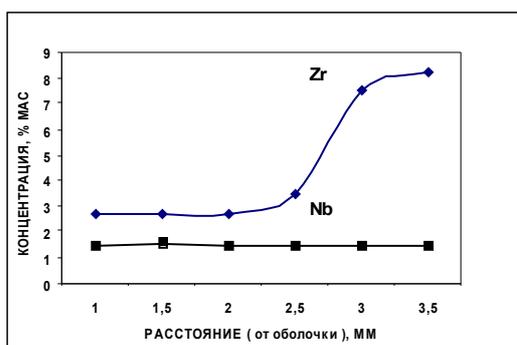


Рис. 7. Зависимость распределения Nb и Zr по радиусу отливки из сплава состава U+2,5% мас Zr+1,6 % мас Nb после центробежного литья в циркониевой форме

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов свидетельствует об определенных закономерностях, характерных для исследуемых материалов. В сплаве U+2,5% мас Zr+1,6 % мас Nb (спл. № 2), где углерод связан в стабильное соединение, представляющее собой карбид циркония, и, следовательно, форма и

размер карбидов в результате центробежного литья не изменяются, Zr и Nb распределяются равномерно в большей части объема отливок (рис. 7). Лишь в области центрального отверстия наблюдалось повышение концентрации Zr до 8,9 % мас за счет накопления карбидов циркония.

Также наблюдалось равномерное распределение Zr, появившегося в результате растворения циркониевой формы, в сплаве U+2,7% мас Nb (спл. № 1), где углерод в исходном состоянии был связан ниобием.

Цирконий в уране корректированного состава и ниобий в сплаве U+2,7% мас Nb распределялись неравномерно по радиусу отливок. Наблюдалось повышение их концентрации в направлении к центральному отверстию. Характерным для обоих этих материалов являлось изменение размеров и формы карбидов в результате центробежного литья и наличие очень мелких карбидов. В уране корректированного состава карбиды урана величиной 7...20 мкм, присутствующие в исходной заготовке после центробежного литья в течение времени, превышающего 20 с, распались, и произошло образование карбидов циркония величиной 0,5...10 мкм. В спла-

ве U+2,7% мас Nb углерод первоначально был связан в карбиды ниобия величиной 0,5...10 мкм. После центробежного литья произошло образование крупных карбидов ниобия. Величина отдельных из них достигала 25 мкм. Т.е. наблюдался процесс слияния мелких карбидов в крупные частицы. Кроме того, в области центрального отверстия, вероятно, начался процесс образования карбидов типа (ZrNb)C, о чем свидетельствует локальное повышение концентрации Zr в этой области.

Отмеченные выше особенности обусловлены тем, что в процессе нагрева и расплавления урана корректированного состава и сплава U+2,7% мас Nb происходит растворение части карбидов, поскольку в системе U-UC существует эвтектика при $T = 1116,6^{\circ}\text{C}$, а в системе U-C-Nb происходит образование жидкой фазы при $T = 1130^{\circ}\text{C}$ [7]. Причем, согласно литературным данным [12], растворимость углерода в уране при температуре центробежного литья 1490°K составляет 0,05...0,07 % мас.

Металлографические исследования и химический анализ проб, взятых из средней части отливок и из области центрального отверстия, свидетельствуют, что уже в первые 7 с центробежного литья большая часть нерастворившихся карбидов урана перемещается в область центрального отверстия. В результате чего в этой области наблюдается повышение концентрации углерода до 0,2 % мас. Если предположить, что в уране растворилось в первоначальный момент 0,05...0,07 % мас углерода, а оставшийся углерод (0,01...0,02% мас), в составе карбидов переместился из всего объема отливки диаметром 11,7 мм в объем у центрального отверстия наружным диаметром 4,5 мм, а внутренним - 3,0 мм, то его концентрация должна составлять 0,16...0,29 % мас, что близко к значению, полученному экспериментально. Такое количество углерода может связать в карбиды циркония 1,2...2,2 % мас циркония. Фактическое содержание Zr, измеренное экспериментально, равнялось 0,4 % мас. Данные расчеты согласуются с результатами металлографических исследований, свидетельствующих, что в начальный момент времени в процессе центробежного литья происходит перенос в область центрального отверстия карбидов урана. В дальнейшем, при увеличении концентрации циркония в области центрального отверстия происходит процесс преобразования карбидов урана в карбиды Zr (рис. 1,б и рис. 2,а). Постепенное повышение концентрации углерода и циркония в области центрального отверстия с увеличением времени центробежного литья подтверждает факт образования карбидов циркония не только в области центрального отверстия, а и в средней части отливок и последующего их перемещения к центральной части. Этот процесс образования карбидов циркония приведен на рис. 2,б. Оценка максимального количества углерода, который может переместиться со всего объема отливки в область центрального отверстия диаметром от 4,5 мм, до 3,0 мм составляет 0,7...1,0 % мас. Это значение также является близким к полученному экспериментально на от-

ливках из сплавов урана U+2,7% мас Nb и U+2,5% мас Zr+1,6 % мас Nb и подтверждает факт перемещения большей части углерода в виде карбидов циркония и ниобия в область центрального отверстия в результате центробежного литья при указанных параметрах.

Таким образом, можно заключить, что в процессе центробежного литья урана и его сплавов при условии, что углерод связан в стабильные соединения, растворенный из материала оболочки цирконий распределяется равномерно в объеме отливки, образуя при их кристаллизации твердый раствор. Отклонение от равномерного распределения легирующих элементов обусловлено процессом преобразования карбидов. Основная часть карбидов перемещается в область центрального отверстия уже в начальный момент центробежного литья. В уране корректированного состава первоначально часть углерода из карбидов урана переходит в раствор, а часть в составе карбидов урана перемещается в область центрального отверстия. В дальнейшем, с увеличением времени центробежного литья и повышением концентрации циркония в уране за счет растворения оболочки происходит преобразование карбидов урана в карбиды циркония. Процесс образования карбидов циркония происходит одновременно в основном объеме отливки и в области центрального отверстия за счет взаимодействия растворенного в уране углерода и карбидов урана с цирконием.

ВЫВОДЫ

1. Определена роль углерода в распределении легирующих элементов в уране и его сплавах с цирконием и ниобием при центробежном литье в циркониевой форме.

2. Показано, что в процессе центробежного литья металлического урана наряду с процессом легирования урана цирконием происходит распад карбидов урана и образование карбидов циркония как в области центрального отверстия, так и в основной части отливок.

3. Установлено, что практически весь углерод в результате центробежного литья сплавов урана скапливается в области центрального отверстия в сплаве U+2,5% мас Zr+1,6 % мас Nb в виде карбида циркония, а в сплаве U+2,7% мас Nb - в виде карбида ниобия. В отливках урана корректированного состава, полученных при временах центробежного литья, превышающих 20 с, углерод, находящийся в области центрального отверстия, связан в карбиды циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Б.Юдин, М.М.Левин, С.Е.Розенфельд. *Центробежное литье*. М.: «Машиностроение», 1972.
2. *Материаловедение реакторных материалов. Обзоры института имени Беттла*. Книга вторая. *Конструкционные материалы и технология твэлов*. М.: «Госатомиздат», 1968, с.11–25.
3. Н.Н.Белаш, В.С.Красноручский, В.Р.Татаринов. А.С. № 245514 от 09.01.84, МКИ G 21 C 3/00.

4. Н.Н.Белаш, В.С.Красноруцкий, В.Р.Татаринов, Н.А.Семенов. А.С. № 304377 от 10.06.88, МКИ G 21C 3/00.
5. Н.Н.Белаш, В.С.Красноруцкий, В.Р.Татаринов, В.А.Пузик. А.С. № 330322 от 10.07.88, МКИ G 21C 3/00.
6. В.С.Красноруцкий, В.Р.Татаринов. Разработка твэлов с топливом на основе металлического урана для энергетических реакторов. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 1999, вып.1(73)-2(74), Харьков: с.87–94.
7. Ю.С.Виргильев. Неметаллические включения в сплавах урана с цирконием, ниобием, молибденом. / *Сб. трудов под редакцией О.С. Иванова. «Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием.* М.: «Госатомиздат», 1961, с.307–311.
8. Т.В.Самсонов, И.М.Винницкий. *Тугоплавкие соединения.* Справочник. М.: «Металлургия», 1976.
9. В.К.Марков и др. *Уран, методы его определения.* М.: «Атомиздат», 1964, с. 442.
10. З.С.Мухина, Е.И.Никитина, Л.М.Буданова и др. *Методы анализа металлов и сплавов.* М.: Гос. издательство оборонной промышленности, 1959, с.68–70.
11. А.А.Иванько. *Твердость.* Справочник. Киев: «Наукова думка», 1968, с. 82–83.
12. *Диаграммы состояния и фазовые превращения сплавов урана.* М.: «Наука», 1972.