

УДК 669.28:54

## Модификация поверхности молибдена ниобием для повышения его эксплуатационной надежности в процессе получения ядерного топлива

Ф. В. МАКАРОВ<sup>1</sup>, В. В. ГУЗЕЕВ<sup>1</sup>, Т. И. ГУЗЕЕВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета МИФИ, проспект Коммунистический, 65, Томская обл., Северск 636036 (Россия)

E-mail: mfedorv@rambler.ru

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 30.03.10; после доработки 12.05.10)

### Аннотация

Приведены результаты исследования причин разрушения молибденовых контейнеров, используемых при спекании таблеток из энергетического диоксида урана. Исследовано влияние модификации поверхности ниобием на изменение микроструктуры и механических свойств молибдена. Показано, что ниобий предотвращает образование на границах зерен молибдена карбидных, нитридных и оксидных фаз, увеличивая тем самым эксплуатационную надежность.

**Ключевые слова:** молибден, диоксид урана, эксплуатационная надежность, карбиды, нитриды, оксиды, ниобий, атомная промышленность

### ВВЕДЕНИЕ

Молибден и сплавы на его основе получили широкое применение в химической, авиационной и атомной промышленности. Распределение молибдена по областям потребления характеризуется следующими данными, %: низколегированные стали 44–45, коррозионно-стойкие стали 21–22, инструментальные стали 8–9, чугуны 6–7, специальные сплавы 3–4, изделия из металлического молибдена 5–6, химикаты 9–10 [1, 2].

В атомной промышленности молибден используется на заключительной стадии получения ядерного топлива – восстановительного спекания таблеток диоксида урана. Процесс протекает в атмосфере водорода с постепенно возрастающей температурой. Максимальная температура в печи составляет 1750 °С (продолжительность периода 6 ч), а общая продолжительность цикла – 36 ч. Такие жесткие условия способен выдерживать молибден, из которого изготавливают оснастку печей и

контейнеры, в которые помещают таблетированный диоксид урана. Молибден, из которого методом порошковой металлургии с последующей прокаткой изготавливают контейнеры, содержит следующие примеси, мас. %: С 0.004, Na 0.003, Ca 0.008, Al 0.004, Fe 0.01, Ni 0.005, W 0.013.

Эксплуатация молибдена при высокой температуре в атмосфере водорода приводит к потере его прочностных характеристик. Значительно уменьшается пластичность материала, в то время как микротвердость повышается несущественно. На поверхности металла появляются трещины, контейнеры изменяют свою геометрическую форму, происходит загрязнение поверхности молибдена оксидами урана, оксидом алюминия, соединениями К, Са, Si, Fe, С, N. Наличие алюминия, кремния, азота и углерода в поверхностном слое металла можно объяснить тем, что при формировании таблетированного топлива из оксидов урана используется пластификатор дистеарилэтилендиамин ( $C_{38}H_{76}O_2N_2$ ) и добавки  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

ТАБЛИЦА 1

Механические характеристики исходного молибдена и после проведения эксплуатационных циклов

Количество циклов	Микротвердость по Виккерсу, МПа	Модуль Юнга, ГПа
0	293	46
19	316	230
50	379	244
100	375	243

В табл. 1 приведены данные о механических характеристиках исходных молибденовых контейнеров и контейнеров, прошедших 19, 50 и 100 эксплуатационных циклов. Механические свойства молибдена определены на приборе фирмы CSM. В качестве индентора использовалась алмазная пирамидка, которая вдавливалась в металл с нагрузкой 300 мН.

На рис. 1 показаны микроструктуры поверхности молибденовых контейнеров после эксплуатации. Определение структуры и локальный элементный анализ осуществляли с помощью электронного микроскопа Philips SEM 515 и электронно-зондового микроанализатора EDAX ECON IV.

Основной причиной разрушения молибдена является зернограничная диффузия газообразных соединений азота и углерода из атмосферы печи, в результате которой на поверхности границ зерен образуются карбиды и нитриды молибдена [3, 4].

Продолжительность эксплуатации молибденовых контейнеров составляет 40–60 циклов, после чего их выводят из производства и складывают на предприятиях атомной промышленности. Разрушение контейнера в процессе производства диоксида урана может привести к поломке печи и ее загрязнению ураном. Повышение эксплуатационной надежности контейнеров позволит сократить количество вновь образующихся радиоактивных отходов молибдена, повысить надежность работы печи и уменьшить себестоимость производства ядерного топлива.

Для модификации поверхности металлов используют различные виды химико-термической и механической обработки [5]. Широкое применение для этих целей получили способы высокоэнергетических воздействий:

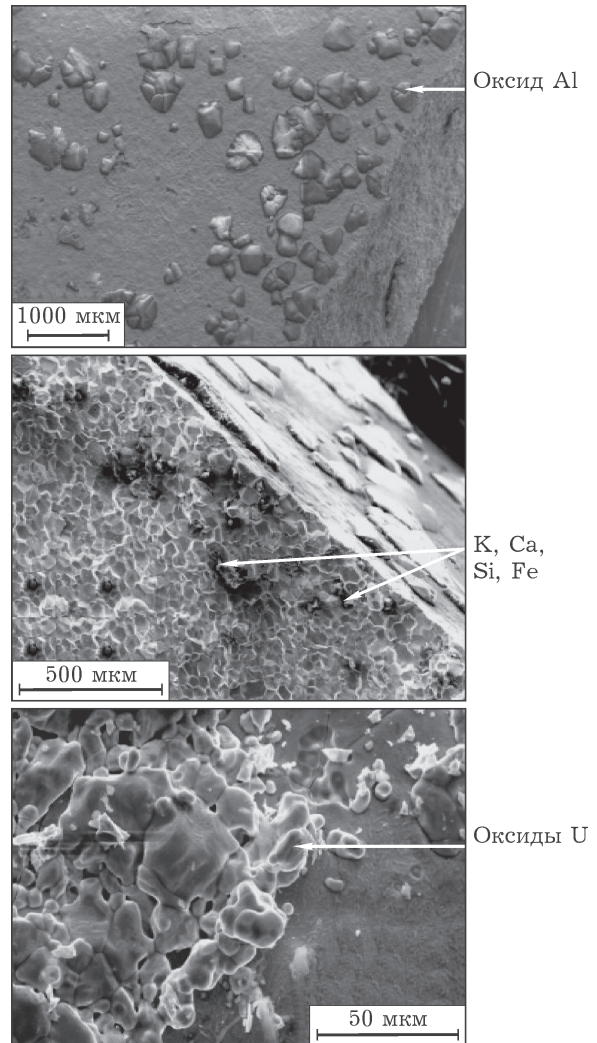


Рис. 1. Микрофотографии поверхности молибдена после эксплуатации.

лазерные, плазменные, ионно-плазменные и др. [6]. Замечательные результаты по упрочнению материалов получены при обработке поверхности пучками релятивистских электронов и мощными пучками заряженных частиц [7]. Однако эти методы сложны и требуют, как правило, дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала.

Один из путей увеличения долговременной прочности молибдена – модификация его поверхности тугоплавким металлом или сплавом, который должен быть инертен к спекаемому диоксиду урана и иметь низкое сечение захвата тепловых нейтронов. Перспективным элементом для этой цели является ниобий. Известно [8–10], что ванадий, ниобий, тантал, титан и цирконий используются как

легирующие элементы для увеличения жаростойкости, вязкости и прочности многих конструкционных и жаростойких сплавов. Введение вышеназванных легирующих элементов способствует формированию мелкокристаллической структуры, а поскольку эксплуатация молибдена происходит при высоких температурах, то предполагается, что термическая обработка и сопутствующее диффузионное насыщение поверхностных слоев молибдена ниобием будут происходить непосредственно в эксплуатационном цикле.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение покрытия осуществляли на лабораторной установке (рис. 2) газотранспортным способом по реакции



Для модификации поверхности молибдена использовали порошок ниобия квалификации “ч.д.а”, йод кристаллический (“ч.д.а”), аргон (“в.ч.”). В качестве материала подложки применяли молибденовые пластинки размерами 20×20×2 мм с содержанием основного элемента 99.95 мас. %.

Установка состоит из горизонтального кварцевого реактора 3 длиной 1 м и диаметром 0.03 м, имеющего две зоны электрообогрева и устройства для измерения температуры. В качестве газа-носителя использовали аргон, который очищали от кислорода в колонке 1 с раствором пирогаллола. Подачу йода осуществляли из испарителя 2.

Пластинку из молибдена взвешивали и помещали в правую часть кварцевого реакто-

ра 3. Навеску из порошка ниобия 0.5 г загружали в левую часть реактора 3. Кристаллический йод помещали в испаритель 2 и герметично соединяли коммуникации между элементами лабораторной установки.

После продувки системы аргоном расход последнего устанавливали равным 1 л/мин. Температура в зоне синтеза (левой части) составляла 770–800 °С, а в зоне разложения йодида ниобия на молибдене (правой части) – 1150–1200 °С. Воздушный термостат нагревали до 110 °С, парциальное давление йода при этой температуре достигает 20 кПа. Эксперимент проводили в течение 4 ч. По окончании эксперимента отключали электронагрев термостата и реактора. Охлаждали образец молибдена в токе аргона до 50–70 °С и отключали подачу аргона.

Образцы молибдена, модифицированные ниобием, и исходные молибденовые пластинки испытывали на ОАО “Новосибирский завод химконцентратов”. Образцы молибдена помещали в молибденовые контейнеры совместно с таблетками из диоксида урана и проводили испытания в промышленной печи восстановительного спекания таблеток диоксида урана в течение 720 ч (20 эксплуатационных циклов).

После испытаний был выполнен сравнительный анализ микроструктуры образцов молибдена с использованием растрового электронного микроскопа Philips SEM 515, исследован фазовый состав на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, измерены микротвердость и модуль Юнга на приборе фирмы CSM (в качестве индентора исполь-

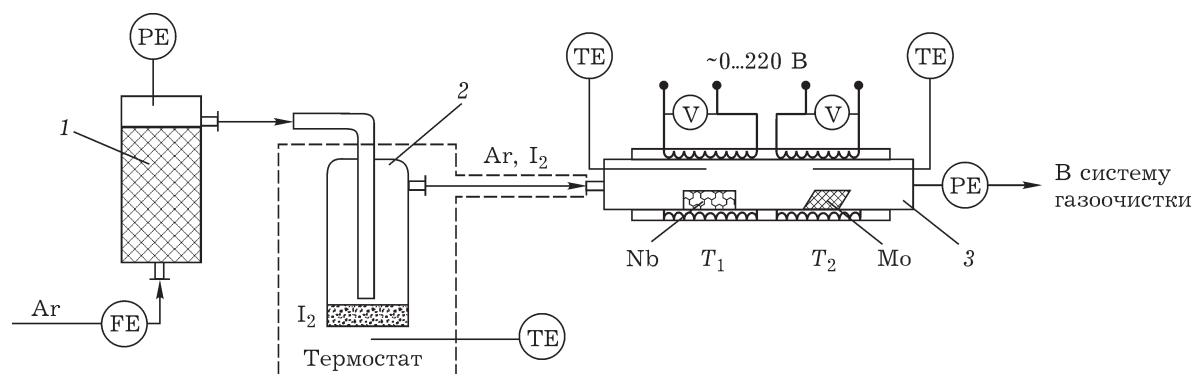


Рис. 2. Схема лабораторной установки для модификации поверхности молибдена ниобием: 1 – колонка очистки аргона от кислорода; 2 – испаритель йода; 3 – реактор газотранспортного нанесения ниобиевого покрытия.

зовалась алмазная пирамидка, которая вдавливалась в металл с нагрузкой 300 мН).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены микрофотографии исходной и модифицированной ниобием молибденовых пластинок после 720 ч испытаний в печи восстановительного спекания диоксида урана.

Установлено, что микроструктура поверхности молибденовых пластинок заметно отличается от микроструктуры в объеме образца. В результате испытаний в печи восстановительного спекания произошла рекристаллизация молибдена и рост зерна. Из деформированной структуры [4] образовались равноосные зерна. В поверхностном слое молибдена (см. рис. 3, а) наблюдается большое количество каналов, преимущественно располагающихся на границах зерна, по которым происходит межкристаллитная диффузия кислорода, азота и углерода в объем метал-

ла, приводящая к образованию на границах зерен карбидов и нитридов молибдена. Наличие карбидов и нитридов молибдена на поверхности металла подтверждено результатами рентгенофазового анализа. На рис. 4 представлены дифрактограммы исходной молибденовой пластинки (внутреннего объема и поверхности) после 720 ч испытаний. Среднее содержание карбидов и нитрида молибдена в поверхностном слое составляет, об. %:  $\text{Mo}_2\text{C}$  тригональной модификации ( $a = 0.5090$ ,  $c = 0.4732$  нм) 12,  $\text{Mo}_2\text{C}$  орторомбической модификации ( $a = 0.4745$ ,  $b = 0.6012$ ,  $c = 0.5304$  нм) 8,  $\text{Mo}_2\text{N}$  тетрагональной модификации ( $a = 0.4295$ ,  $c = 0.7900$  нм) 7.5. На глубине 0.2 мм от поверхности карбиды и нитрид молибдена не обнаружены.

На рис. 5 представлена дифрактограмма поверхности молибдена, модифицированного ниобием после испытаний. Поверхностный слой содержит до 1 об. % Nb, который представляет собой твердый раствор замещения в молибдене; до 1 об. % Mo ( $a = 0.3146$  нм); до 58 об. %  $\text{MoO}_3$  ( $a = 0.7113$ ,  $b = 0.537$ ,

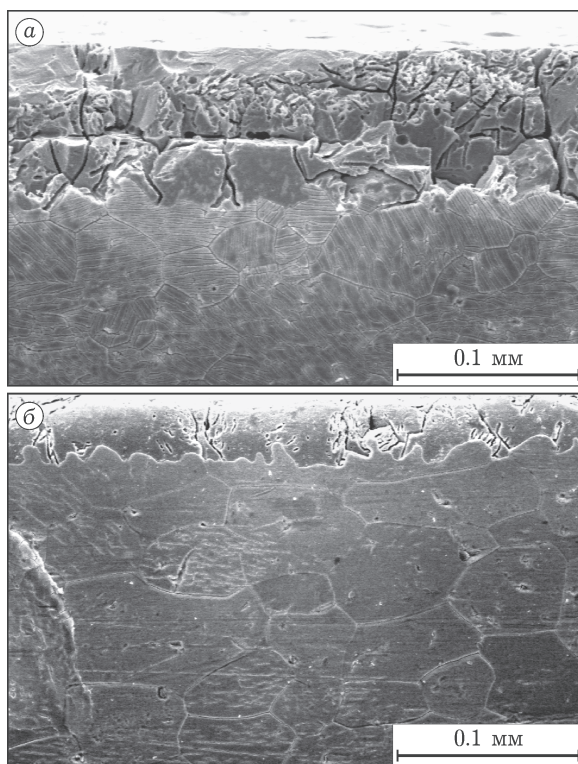


Рис. 3. Микрофотографии торцевой поверхности молибдена после 720 ч испытаний: а – исходная; б – модифицированная ниобием.

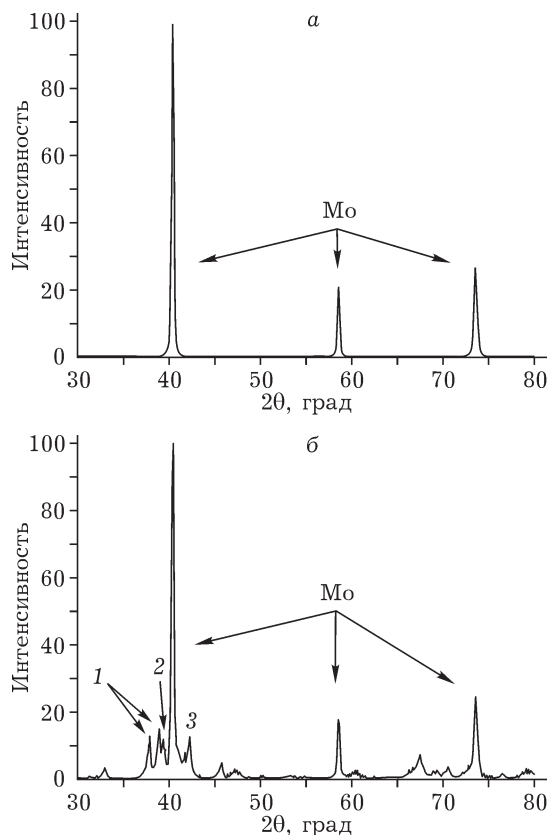


Рис. 4. Дифрактограммы исходного молибдена после 720 ч испытаний: а – внутренний объем; б – поверхностный слой.

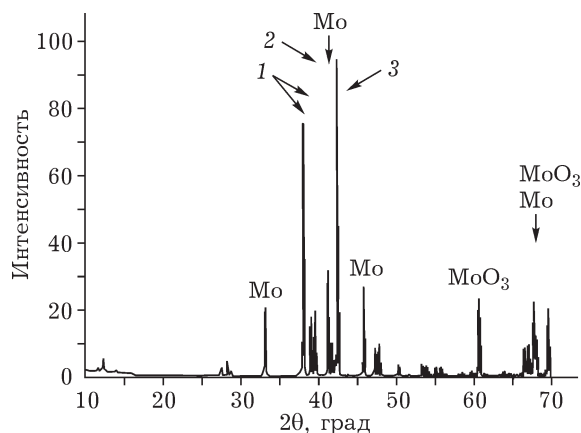


Рис. 5. Дифрактограмма поверхности молибдена, модифицированного ниобием, после 720 ч испытаний.

$c = 0.557$  нм), 20 об. %  $\text{Mo}_2\text{N}$  ( $a = 0.4295$ ,  $c = 0.7900$  нм), 20 об. %  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $a = 0.4745$ ,  $b = 0.6012$ ,  $c = 0.5304$  нм).

По данным анализа микрофотографий образцов исходного и модифицированного молибдена, толщина дефектного слоя молибдена, модифицированного ниобием (см. рис. 3, б), в три раза меньше по сравнению с таковой для исходного молибдена (см. рис. 3, а): 0.03 и 0.1 мм соответственно. Кроме того, молибден, модифицированный ниобием, характеризуется меньшим количеством дефектов строения в поверхностном слое.

Для образцов молибдена, модифицированного ниобием, после 720 ч испытаний наблюдается относительно низкое значение модуля Юнга (147 ГПа) при возросшей более чем в три раза микротвердости (1437 МПа) по сравнению с исходным образцом, для которого эти параметры составляют 161 ГПа и 423 МПа соответственно. Этот факт указывает на эффективное упрочнение поверхности, при этом способность к пластической деформации уменьшается незначительно.

Молибден, который используется в атомной промышленности при спекании энергетического топлива из диоксида урана, представляет собой поликристаллический металл. Наличие развитой системы внутренних поверхностей раздела (границ зерен, субзерен и вторичных фаз) во многом определяет его физико-химические, механические, электрофизические и другие свойства. Зернограничные процессы, контролируемые диффузией, играют важную или даже определяющую роль

в развитии пластической деформации, деградации структуры и разрушении металлических поликристаллов. В таких условиях пластическое формоизменение реализуется путем совместного действия различных механизмов: дислокационного скольжения, диффузионного переноса массы, скольжения по границам зерен и движения зерен как целого [9, 10].

Воздействие диффузионных потоков из внешней среды (водорода, который используется в качестве восстановителя оксидов урана; газообразных соединений азота и углерода, которые образовались при термическом разложении материалов связки; паров воды, которая в небольшом количестве добавляется в восстановительную атмосферу печи; кислорода, выделившегося из оксидов урана) выражается в изменении состояния тонких поверхностных слоев молибдена. Последние, в свою очередь, оказывают существенное влияние на развитие процессов деформации и разрушения на макроуровне. Изменение структуры поверхностных слоев очень хорошо заметно на всех образцах после 720 ч испытаний (см. рис. 3).

Диффузия атомов примесей по границам зерен из поверхностных слоев в объем металла приводит к значительному снижению эксплуатационной надежности вследствие преждевременного разрушения по границам зерен. Это явление, определяющее твердометаллическую хрупкость, также обнаружено для целого ряда поликристаллических металлов [4].

Положительное влияние ниобия на механические свойства молибдена при модификации поверхности определяется удачным сочетанием его свойств. Ниобий обладает удовлетворительной прочностью, высокой жаропрочностью, пластичностью, высокой коррозионной стойкостью в различных химических средах, высокой температурой плавления, низким температурным интервалом перехода из пластичного состояния в хрупкое, практически одинаковым коэффициентом линейного расширения, низким сечением захвата тепловых нейтронов и инертностью по отношению к диоксиду урана. Благодаря одинаковому типу и примерно одинаковыми параметрам кристаллических решеток, молибден и ниобий образуют твердый раствор замещения с неограниченной растворимостью компонентов.

Ниобий характеризуется немного большим пределом растворимости и химической активности к кислороду, азоту и углероду по сравнению с молибденом [9, 10]. В результате молибден, модифицированный ниобием, в процессе эксплуатации при повышенных температурах будет взаимодействовать с атмосферой печи, растворяя в несколько большем количестве углерод, азот и кислород и препятствуя образованию пересыщенных твердых растворов, а также образовывать дисперсные частицы карбидов, нитридов и оксидов ниобия и молибдена. При этом карбиды и нитриды ниобия более стабильны по сравнению с карбидами и нитридами молибдена, обладают высокой твердостью, прочностью и температурой плавления.

Эффект дисперсионного упрочнения молибдена с использованием методов химико-термической обработки, приводящей к увеличению жаропрочности, предела длительной прочности и уменьшению предела хрупко-вязкого перехода, также упоминается во многих работах. Так, молибден упрочняют карбидами титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, вольфрама, рения; оксидами циркония, гафния; нитридами титана [9, 10].

Также было установлено, что микроколичества ниобия препятствуют увеличению размеров зерна в результате рекристаллизации, что также уменьшает склонность к хрупкому разрушению молибдена.

Таким образом, модифицирование поверхности молибдена ниобием приводит к образованию твердого раствора замещения, который служит эффективным диффузионным барьером, препятствуя выделению фаз внедрения по границам зерен молибдена и уменьшая количество внутренних дефектов строения и хрупкость. Интерполирование основных прочностных характеристик показало, что возможно увеличение ресурса работы молибдена, модифицированного ниобием, до 40–60 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом газотранспортных реакций модифицирована поверхность молибдена ниобием и проведены испытания образцов в условиях восстановительного спекания диоксида урана.

По данным рентгенофазового анализа образцов молибдена после испытаний, состав молибдена на поверхности существенно отличается от такового в объеме образца. На поверхности характерно наличие различных модификаций  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{N}$ , а в объеме образца молибдена (на глубине 0.2 мм) эти фазы не обнаружены.

Установлено, что ниобий на поверхности молибдена создает диффузионный барьер, который улучшает эксплуатационную надежность металла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высш. шк., 1976. 360 с.
- 2 Молибден в ядерной энергетике / под ред. В. С. Емельянова, А. И. Евстюхина. М.: Атомиздат, 1977. 160 с.
- 3 Андреев Г. Г., Гузеева Т. И., Макаров Ф. В., Иванов М. В. // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47, № 12. С. 219–223.
- 4 Макаров Ф. В. // Цв. металлы. 2008. № 6. С. 64–67.
- 5 Елисеев Ю. С., Абраимов Н. В., Крымов В. В. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении. М.: Высш. шк., 1999. 525 с.
- 6 Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д. К. Джекобсона, А. А. Углова. пер. с англ. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
- 7 Диденко А. Н., Лигачев А. Е., Куракин И. Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Высш. шк., 1987. 152 с.
- 8 Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
- 9 Колобов Ю. Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
- 10 Мальцев М. В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1971. 488 с.