

УДК 669.28:54

## Влияние высокодозной ионной имплантации ниобием на изменение механических свойств и структуры молибдена, используемого на стадии спекания ядерного топлива из диоксида урана

Ф. В. МАКАРОВ<sup>1</sup>, В. В. ГУЗЕЕВ<sup>1</sup>, В. П. ПИЩУЛИН<sup>1</sup>, А. Я. СВАРОВСКИЙ<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 24.06.11)

### Аннотация

Приведены результаты исследования причин разрушения молибденовых контейнеров, используемых при спекании таблеток из энергетического диоксида урана. Исследовано влияние имплантации ионами ниобия на изменение микроструктуры и механических свойств молибдена. Показано, что ниобий предотвращает образование на границах зерен молибдена карбидных, нитридных и оксидных фаз, сокращает скорость роста зерна металла в процессе рекристаллизации и стабилизирует механические свойства, увеличивая тем самым эксплуатационную надежность на 30–60 %.

**Ключевые слова:** молибден, диоксид урана, разрушение, карбиды молибдена, нитриды молибдена, микроструктура молибдена, ионная имплантация, эксплуатационная надежность

### 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 только 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, Са 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 эксплуатационной надежности. На поверхности металла появляются трещины, геометрическая форма контейнеров изменяется, происходит загрязнение поверхности молибдена оксидами урана, оксидом алюминия, а также соединениями К, Са, Si, Fe. В табл. 1 представлены результаты механических характеристик для исходных молибденовых кон-

тейнеров и контейнеров, прошедших 19, 50 и 100 эксплуатационных циклов. На рис. 1 показаны микроструктуры молибденовых контейнеров после эксплуатации.

Основные причины разрушения молибдена: зернограничная диффузия газообразных соединений азота и углерода из атмосферы печи, в результате которой на поверхности границ зерен образуются карбиды и нитриды молибдена, увеличивается размер зерна вследствие рекристаллизации и наблюдается водородное охрупчивание [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.

Широкие возможности контролируемой модификации химического состава, структуры и свойств сверхтонких (10–100 мкм) поверхностных слоев открывает метод ионной имплантации. С его помощью в поверхностных слоях можно получать сплавы такого состава, которые невозможно получить никаким другим способом. Ионная имплантация приводит к образованию фаз, которые сложно описать равновесной диаграммой состояния. Благодаря сочетанию высокого пересыщения твердого раствора, дисперсного, структурного и субструктурного упрочнения, можно существенно образом повысить прочность, износо- и коррозионностойкость, обеспечить долговременную прочность конструкционных и жаропрочных металлов и сплавов [5–8].

Один из путей увеличения эксплуатационной надежности молибдена – модификация его поверхности тугоплавким металлом или сплавом, который инертен по отношению к спекаемому диоксиду урана и имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов. Для этой цели перспективно использовать ниобий. Известно [5, 6], что ванадий, ниобий, тантал, титан и цирконий используются как легиру-

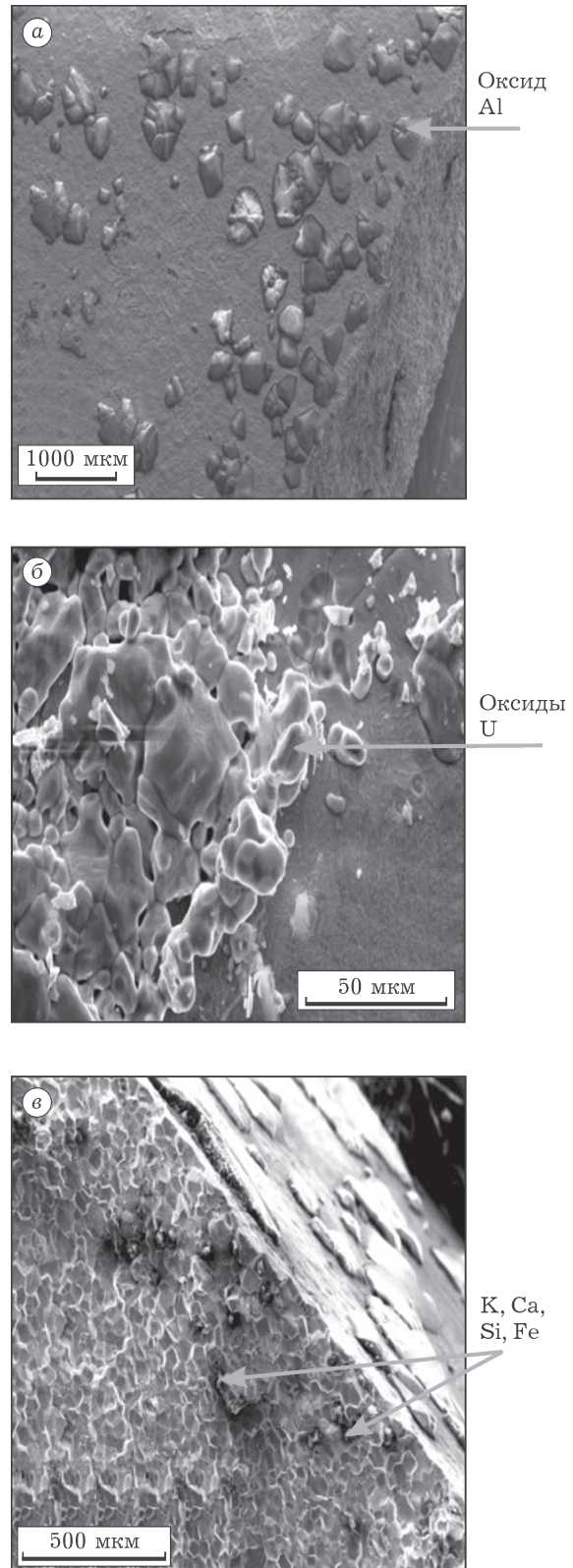


Рис. 1. Микрофотографии поверхности молибдена после эксплуатации: а – наружная поверхность контейнера, б – внутренняя поверхность, в – торцевая поверхность разлома.

ТАБЛИЦА 1

Микротвердость и модуль Юнга ( $E$ ) для исходного молибдена и после эксплуатации

Число эксплуатационных циклов	Микротвердость по Виккерсу (VН)	$E$ , ГПа
0	293	46
19	316	230
50	379	244
100	375	243

ющие элементы для увеличения жаростойкости, вязкости и прочности многих конструкционных и жаростойких сплавов.

Таким образом, для повышения надежности работы участка по производству энергетического топлива и сокращения вновь образующихся радиоактивных отходов необходимо разработать технологию повышения эксплуатационной надежности молибденовых контейнеров, используемых на стадии восстановительного спекания диоксида урана.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации поверхности молибдена ионной имплантацией ниобием использовали технологический ускоритель “Диана-3” (рис. 2). Данный источник ионов наиболее перспективен для обработки металлических конструкционных материалов, где требуются высокие дозы облучения при средних энергиях. Источник позволяет генерировать ионные пучки с высокой плотностью ионного тока и может обеспечивать многоэлементную, высокодозовую, высококонцентрированную и другие виды ионной имплантации. Режим работы ускорителя частотно-импульсный, ускоряющее напряжение 60 кВ, частота следования импульсов 50 Гц, длительность 200 мкс, сила ионного тока в импульсе до 300 мА, флюенс  $10^{17}$  ионов/см<sup>2</sup>. Диаметр ионного пучка на мишени составляет 0,3 м. Имплантацию проводили ионами ниобия.

В качестве мишеней для имплантации ионов ниобия использовали элементы молибденового контейнера (лодочки) прямоугольной и цилиндрической формы, которые помещали в вакуумную камеру ВУ1-Б. Модифицирование поверхности проводили с двух сторон.

Температура обрабатываемых образцов не превышала 150 °С.

Далее немодифицированные и модифицированные ниобием молибденовые образцы испытывали на “Новосибирском заводе химконцентратов” (НЗХК). Образцы 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 выполнен сравнительный анализ микроструктуры образцов молибдена с использованием растрового электронного микроскопа Philips SEM 515, исследован фа-

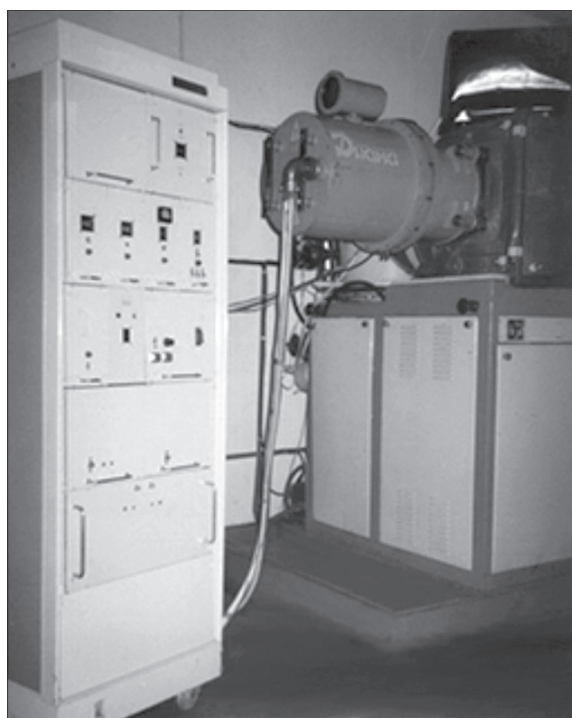


Рис. 2. Технологический имплантер “Диана-3”, расположенный на вакуумной камере.

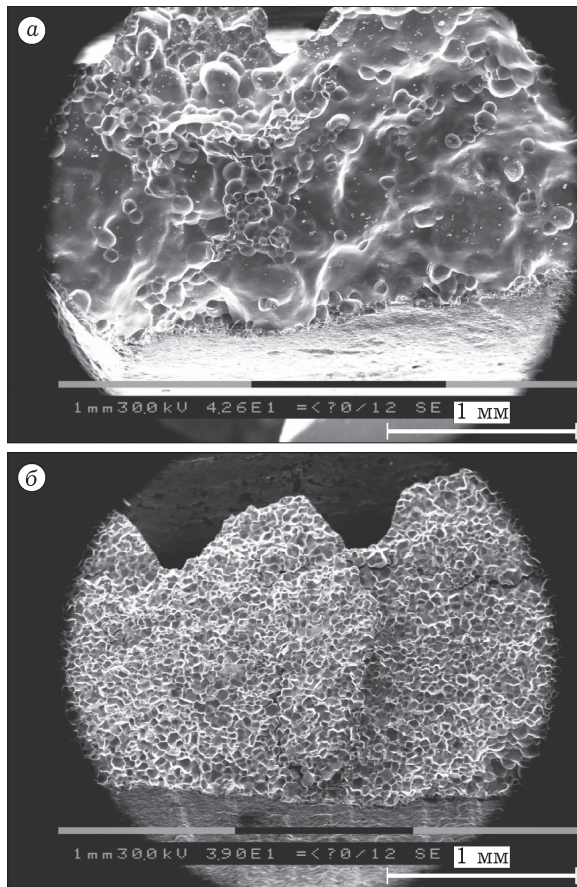


Рис. 3. Микроструктура поверхности разлома образцов немодифицированного (а) и модифицированного ниобием молибдена после 720 ч испытаний (б).

зовый состава на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, измерены микротвердость и модуль Юнга на приборе фирмы CSM. В качестве индентора использовалась алмаз-

ная пирамидка, которая вдавливалась в металл с нагрузкой 300 мН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены микроструктуры немодифицированного и модифицированного ниобием молибдена после 720 ч испытаний в печи восстановительного спекания диоксида урана.

В результате испытаний произошла рекристаллизация молибдена и рост зерна. Из деформированной структуры [4] образовались равноосные зерна. Микроструктуры немодифицированных и модифицированных образцов ниобием молибдена имеют существенное различие: для первых характерна крупнозернистая структура, причем линейный размер зерна варьируется в диапазоне от 50 мкм до 1 мм, а для вторых – равномерная по всему объему мелкозернистая структура со средним размером зерна 30–60 мкм.

В поверхностном слое образцов немодифицированного и модифицированного ионами ниобия молибдена наблюдается большое количество каналов, преимущественно располагающихся на границах зерен, по которым происходит межкристаллитная диффузия кислорода, азота и углерода в объем металла. В результате на границах зерен образуются карбиды и нитриды молибдена. Их наличие на поверхности металла подтверждено результатами рентгенофазового анализа. На рис. 4, а представлена рентгенограмма по-

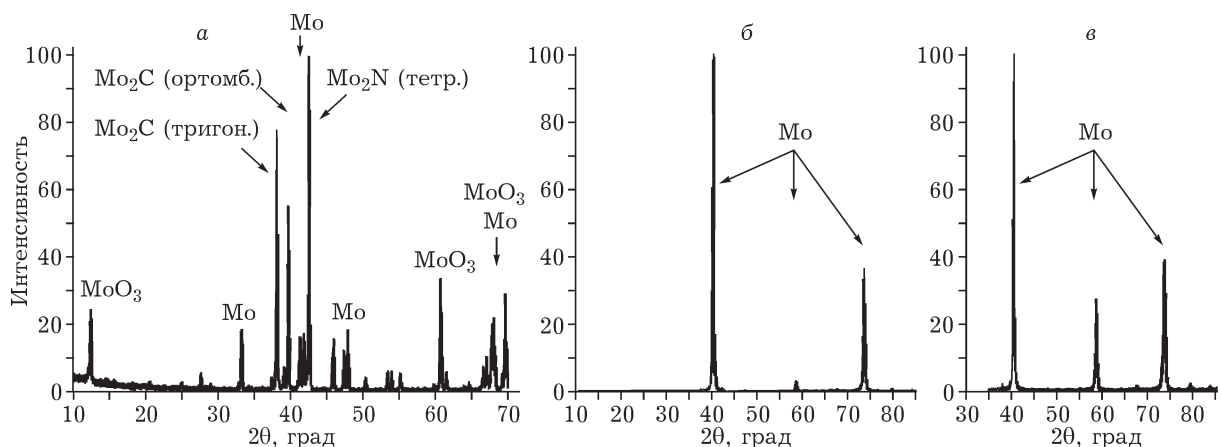


Рис. 4. Дифрактограммы поверхностного слоя образца модифицированного ниобием молибдена (а), внутренних слоев образцов немодифицированного (б) и модифицированного ниобием молибдена (в) после 720 ч испытаний.

ТАБЛИЦА 2

Микротвердость и модуль Юнга ( $E$ ) поверхностных и внутренних слоев образцов немодифицированного и модифицированного ниобием молибдена после 720 ч испытаний

Образцы молибдена	Микротвердость по Виккерсу (VN), кгс/мм <sup>2</sup>	Микротвердость, ГПа	$E$ , ГПа
Немодифицированный (поверхностный слой)	1102	11.677	103
Модифицированный (поверхностный слой)	718	7.612	47
Немодифицированный (внутренний слой)	285	3.028	256
Модифицированный (внутренний слой)	216	2.287	80

верхностного слоя модифицированного ниобием молибдена после 720 ч испытаний, а на рис. 4, б, в – дифрактограммы внутренних слоев немодифицированных и модифицированных образцов молибдена после испытаний. Поверхностный слой образца (см. рис. 4, а) содержит триоксид молибдена (55–60 %), карбид молибдена (30–35 %), нитрид молибдена (5–10 %), остальное – молибден. Химический состав внутренних слоев немодифицированного и модифицированного ионами ниобия молибдена одинаков (см. рис. 4, б, в).

В табл. 2 представлены результаты измерения микротвердости и модуля Юнга поверхностных и внутренних слоев немодифицированного и модифицированного ниобием образцов молибдена после 720 ч испытаний.

По результатам исследования механических характеристик образцов молибдена, поверхность которых модифицирована ионами ниобия, происходит существенное снижение микротвердости и модуля Юнга. При этом по механическим свойствам образцы молибдена (см. табл. 2) сопоставимы с молибденовыми контейнерами до эксплуатации ( $VN = 290$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $E = 46$  ГПа [4]).

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, дегградации структуры и разрушении металличе-

ских 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 [5].

Воздействие диффузионных потоков из внешней среды (водород, который используется в качестве восстановителя оксидов урана; газообразные соединения 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) изменяет состояние тонких поверхностных слоев молибдена, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на развитие процессов деформации и разрушения на макроуровне. Изменение структуры поверхностных слоев очень хорошо заметно для всех образцов после 720 ч испытаний (см. рис. 3) по сравнению с исходной деформированной структурой [4].

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 [5].

Присутствие микроколичеств ниобия в поверхностном слое позволяет уменьшить скорость роста зерна, значительно сократить количество внутренних дефектов строения и глубину деградированного поверхностного слоя молибдена, а также уменьшить хрупкость. В результате испытаний образцов на

НЗХК установлено, что ресурс работы модифицированного ниобием молибдена, используемого при восстановительном спекании диоксида урана, увеличивается до 30–60 %.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионной имплантацией модифицирована поверхность молибдена ниобием, и проведены испытания образцов в промышленных условиях в печи восстановительного спекания энергетического диоксида урана.

По данным РФА образцов молибдена после испытаний, состав молибдена на поверхности существенно отличается от состава в объеме образца. Так, для поверхности характерно наличие различных модификаций  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{N}$ , а в объеме образца молибдена (на глубине 0,3 мм) эти фазы не обнаружены.

Наличие микроколичеств ниобия в молибдене приводит к сокращению поверхностного дефектного слоя, уменьшению скорости роста зерна, значительному сокращению ко-

личества внутренних дефектов строения, фаз внедрения и, как следствие, к уменьшению хрупкости металла. Исследованиями установлено, что ресурс работы модифицированного ниобием молибдена, используемого при восстановительном спекании диоксида урана, увеличивается до 30–60 %.

#### 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. Б. // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47, № 12. С. 219–223.
- 4 Макаров Ф. В. // Цв. металлы. 2008. № 6. С. 64–67.
- 5 Колобов Ю. Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
- 6 Мальцев М. В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1971. 488 с.
- 7 Гриценко Б. П., Кашин О. А. // Изв. ТПУ. 2004. Т. 307, № 4. С. 121–125.
- 8 Брюхов В. В. Повышение стойкости инструмента методом ионной имплантации. Томск: НТЛ, 2003. 120 с.