

## КОМПЛЕКСНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ УРАНА ПРИ ЦЕНТРОБЕЖНОМ ЛИТЬЕ В ЦИРКОНИЕВОЙ ФОРМЕ

*Н.Н. Белаиш<sup>\*</sup>, В.Р. Татариниов<sup>\*</sup>, Н.А. Семенов<sup>\*\*</sup>*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ<sup>\*</sup>,  
Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,  
г. Харьков, Украина*

Представлены результаты исследований структуры и характера распределения легирующих элементов в урановых отливках, полученных центробежным литьем в герметичной циркониевой форме. Рассмотрена возможность комплексного легирования урана цирконием и железом. Приведены величины скорости растворения циркониевой формы в зависимости от времени центробежного литья. Развита предположение о механизме легирования урана элементами, входящими в состав материала формы, при изготовлении топливных стержней методом центробежного литья.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным материалом для топлива ядерных реакторов является таблеточное топливо из  $UO_2$ . Тем не менее среди различных видов перспективных топливных материалов прорабатываются варианты использования металлического топлива в виде сплавов U-Zr, U-Zr-Nb и U-Pu-Zr для реакторов типа LWR, реакторов на быстрых нейтронах, в ядерно-энергетических установках малой мощности типа ENHS и Rapid-A с металлическим теплоносителем [1-5].

Для производства тепловыделяющих элементов с металлическим топливом может быть успешно использован способ центробежного литья урана и его сплавов в герметичной форме (оболочке) [6-8]. Данный способ обеспечивает получение прочного сцепления топливного сердечника с внутренней поверхностью циркониевой формы, образование центрального отверстия для компенсации распухания и уменьшения температуры в центре топлива в процессе работы в реакторе, легирование урана вследствие растворения материала формы. Результаты технологических проработок изготовления топливных стержней с использованием центробежного литья изложены в работах [9-11]. Однако для управления процессом легирования и свойствами отливок представляет интерес более детальное изучение физико-химических явлений при центробежном литье. Частично исследования в указанном направлении выполнены в работах [7, 12], где представлены результаты изучения влияния углерода на распределение легирующих элементов в уране и его сплавах с цирконием и ниобием, а также рассмотрено влияние реакторного облучения на свойства материала топливных стержней, полученных центробежным литьем, которые испытывались в составе тепловыделяющих элементов исследовательской сборки.

Данная работа посвящена изучению возможности комплексного легирования урана при центробежном литье вследствие растворения материала формы и материала, введенного в плотный контакт с внутренней поверхностью формы (например, желе-

за), а также исследованию физических процессов, имеющих место при центробежном литье.

### 1. МАТЕРИАЛЫ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на образцах, изготовленных по двум вариантам. Образцы первого варианта представляли собой герметичные формы из циркониевого сплава Э110 с урановым стержнем корректированного состава внутри [12]. Циркониевая форма образцов представляла собой трубу наружным диаметром 13,6 мм, внутренним – 11,7 мм, длиной 52 мм, концы которой закрыты пробками длиной по 2 мм и заварены герметично аргонодуговой сваркой при заданном давлении аргона в камере [9]. Диаметр урановых стержней равнялся 11,5 мм, длина 48 мм.

Образцы второго варианта отличались тем, что в процессе их подготовки в плотный контакт с внутренней поверхностью формы помещали железную фольгу толщиной 0,07 мм. Циркониевая форма в данном случае представляла собой трубу наружным диаметром 14,2, внутренним – 11,7 мм [10]. Толщина пробок равнялась 4 мм. Пробки были выполнены с коническими углублениями в центральной части. Диаметр уранового стержня составлял 11,3 мм. Концы стержня имели ответные конические поверхности, при помощи которых осуществлялось его центрирование при сборке и герметизации формы. Такая конструкция обеспечивала взаимодействие железной фольги с циркониевой оболочкой в результате образования эвтектики ( $T_{эв}=934^{\circ}C$ ) до начала расплавления уранового стержня. Т. е. урановый стержень был изолирован от взаимодействия с железной фольгой до момента расплавления в процессе центрирования. 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 опти-

мизирована экспериментально и составляла 85 об/с, гравитационный коэффициент  $k$  ( $k=w^2r/g$ , где  $w$  – угловая скорость;  $r$  – радиус внутреннего отверстия отливки;  $g$  – земное ускорение) равнялся 65. В процессе центробежного литья контролировали температуру поверхности циркониевой формы оптическим пирометром. Момент расплавления уранового стержня фиксировали по скачкообразному уменьшению температуры на поверхности циркониевой формы. Температура центробежного литья урана равнялась  $(1250 \pm 25)$  °С. Времена выдержки образцов первого варианта при температуре центробежного литья составляли 10, 20, 40, 60 и 100 с. Образцы второго варианта (содержащие железную фольгу) центрифугировали при этой же температуре в течение 60 с.

Исследования проводили с использованием металлографического, микрорентгеноспектрального и химического методов анализа. С помощью металлографических исследований определяли величину зоны взаимодействия на границе раздела, форму включений и характер их распределения по радиусу отливки. Микрорентгеноспектральный анализ применяли для изучения характера распределения Zr и Fe по радиусу отливок и на границе раздела. Иссле-

дования выполняли на модернизированной установке МАР-1. Химический анализ использовали для определения концентрации элементов в объеме отливок. В его основе лежал фотоколориметрический метод [13]. Погрешность измерения концентрации при использовании этого метода анализа не превышала 5 %.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Типичная структура урановых отливок, полученных описанными выше способами, приведена на рис. 1. В большей части объема урановых отливок, легированных цирконием или одновременно цирконием и железом, формировалась игольчатая  $\alpha'$ -фаза урана (см. рис. 1а, в).

В области центрального отверстия происходило образование зоны с повышенным содержанием карбидов циркония округлой формы величиной 0,5...10 мкм (см. рис. 1,а, г).

В отливках, полученных по первому варианту, на границе раздела циркониевой оболочки с ураном после малых времен выдержки при центробежном литье, составляющих от 10 до 20 с, наблюдалась прослойка белого цвета шириной 2...5 мкм.

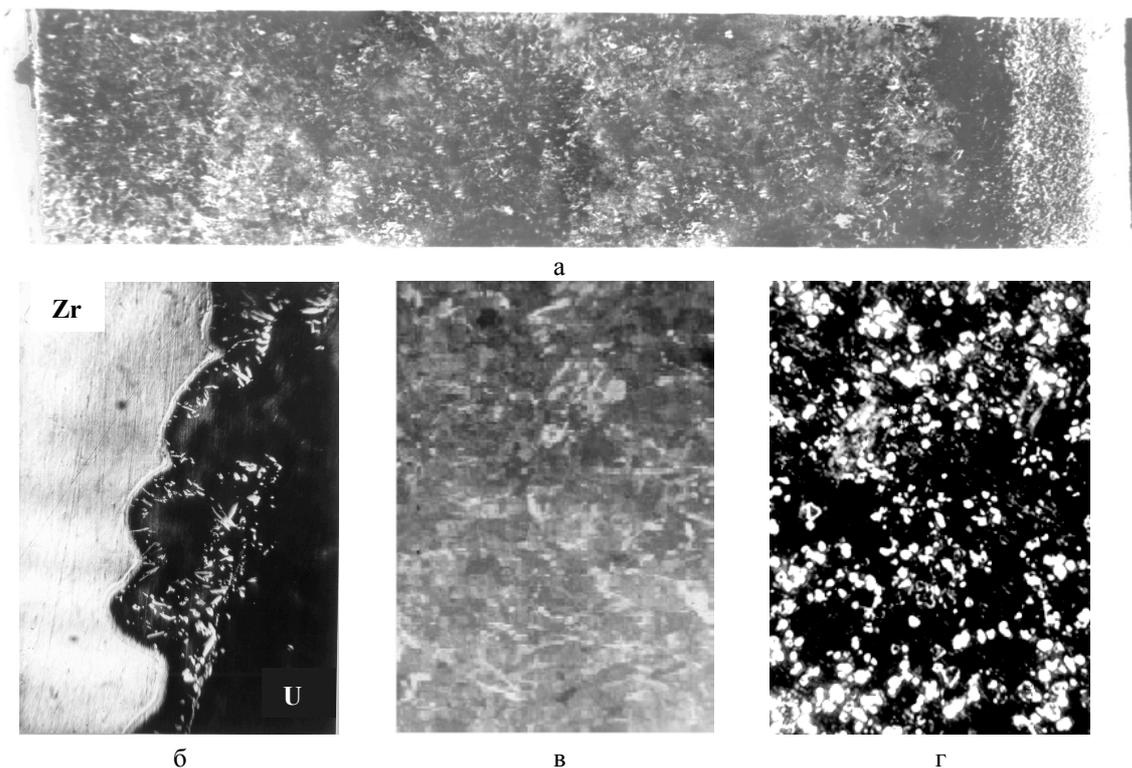


Рис. 1. Структура урановой отливки, полученной центробежным литьем в герметичной циркониевой форме: а – структура по сечению отливки (ув. 70); б – граница раздела цирконий-уран (ув. 200); в – микроструктура в центральной части отливки (ув. 200); г – структура в области центрального отверстия отливки (ув. 200)

Прослойка в некоторых местах была отделена от оболочки слоем урана, проникшим к оболочке через дефекты в прослойке (см. рис. 1,а). Согласно данным работы [12], данная прослойка представляет собой карбид циркония. При более длительных временах выдержки при центробежном литье урана кар-

бидная прослойка, сформированная в начальный период времени, разрушалась (см. рис. 1,б), а материал прослойки в виде включений перемещался в область центрального отверстия, которая для образцов данного варианта имела ширину 0,3...0,5 мм. После разрушения прослойки процесс растворения цирко-

ниевой формы происходил более интенсивно. Причем если в начальный момент на стадии разрушения карбидной прослойки граница раздела имела пилообразную форму (см. рис. 1,б), то с увеличением времени центробежного литья происходило выравнивание ее поверхности. Согласно данным металлографических исследований, процесс образования светлых игольчатых включений, напоминающих карбиды циркония, продолжался и после разрушения карбидной прослойки.

По данным микрорентгеноспектрального анализа, на границе раздела циркониевой оболочки с ураном после кристаллизации отливок наблюдалась зона диффузионного взаимодействия толщиной около 20 мкм, представляющая собой непрерывный твердый раствор урана в цирконии [7].

Распределение циркония по радиусу урановых отливок удовлетворительно описывалось экспоненциальным законом (рис. 2).

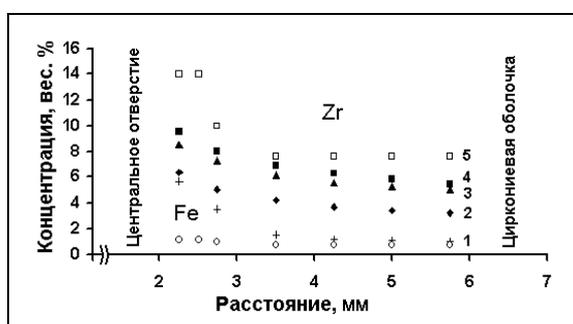


Рис. 2. Распределение элементов по радиусу отливок в зависимости от времени центробежного литья урана: первый вариант: распределение Zr при временах: + – 20 с (1); ◆ – 40 с (2); ▲ – 60 с (3); ■ – 100 с (4); комплексное легирование: распределение: □ – Zr (5); ○ – Fe

Его концентрация увеличивалась по направлению к центральному отверстию. В области центрального отверстия концентрация циркония зависела от времени центробежного литья и равнялась соответственно: 0,6, 5,7, 6,4, 8,5 и 9,5 вес. % при временах выдержки, составляющих 10, 20, 40, 60 и 100 с. Такое распределение циркония согласно механизму, предложенному в работе [12], обусловлено образованием и перераспределением в процессе центробежного литья мелких частиц карбида циркония.

Путем интегрирования кривых зависимости концентрации от расстояния по радиусу отливок было определено общее содержание циркония в отливках и рассчитаны средние значения скорости растворения стенки циркониевой формы при центробежном литье. Полученные результаты свидетельствовали, что с увеличением времени центробежного литья от 20 до 100 с скорость растворения стенки формы снижается с 7,2 до 4,3 мкм/с (рис. 3).

При использовании метода комплексного легирования (второй вариант) формировались отливки, в которых граница раздела была ровной, что свиде-

тельствовало о равномерном ее растворении в процессе центробежного литья. Следов образования прослойки из карбида циркония на границе раздела не наблюдалось. В области центрального отверстия формировалась зона с повышенным содержанием включений шириной около 1 мм, что в два раза больше, чем в отливках, полученных по первому варианту.

Цирконий и железо распределялись равномерно по сечению отливки (см. рис. 2). Их концентрация после центробежного литья при температуре (1250±25) °С в течение 60 с равнялась соответственно 7,8 и 0,7 вес. %.

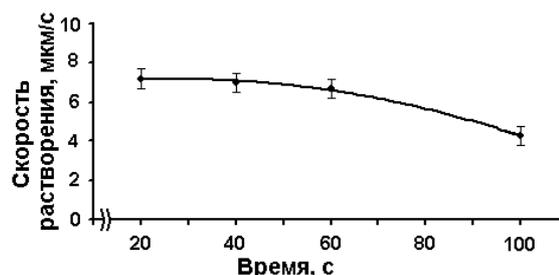


Рис. 3. Зависимость скорости растворения циркониевой формы от времени центробежного литья урана

В области центрального отверстия содержание Zr увеличивалось до 14 вес. %, а железа – до 1,2 вес. %. Средняя скорость растворения стенки циркониевой формы равнялась 9,2 мкм/с.

Полученные результаты свидетельствуют, что использование железной фольги приводит к увеличению скорости легирования в 1,4 раза по сравнению с отливками, изготовленными по первому способу. При этом цирконий и железо распределялись равномерно по объему основной части отливки.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения твердого вещества в жидкости относится к числу гетерогенных реакций и протекает в две стадии [14]. На первой стадии в результате диффузионного взаимодействия на границе раздела фаз, происходит образование легкоплавких твердых растворов, которые преобразуются в жидкую фазу в результате флуктуационного образования зародышей жидкой фазы и их роста на поверхности контакта [15]. Данный процесс сопровождается переходом атомов твердого вещества через межфазную границу, где, согласно теории Нернста, в слое жидкости, непосредственно прилегающем к поверхности растворяющегося твердого тела, всегда возникает пограничный диффузионный слой, в пределах которого концентрация раствора быстро изменяется.

Согласно данным, приведенным в работах [14, 16], ширина такого переходного слоя в неподвижных расплавах составляет 0,3...2,5 мм. Скорость

растворения металлов в неподвижных расплавах находится в интервале значений от 0,6 до 2,7 мкм/с. Например, скорость растворения Cu в расплавах Bi, Pb и Sn равняется 0,6...2,2 мкм/с, а никрома в расплавах (Ni-Si) и (Ni-Si-B-Mo) 1,4...2,7 мкм/с.

В результате взаимодействия циркониевой формы с расплавом урана при центробежном литье толщина пограничного диффузионного слоя значительно меньше (20 мкм), а скорость растворения циркониевой формы в 2...4 раза выше по сравнению с приведенными данными. Это, по-видимому, обусловлено более интенсивным протеканием диффузионных процессов на границе раздела и ускоренным отводом атомов циркония из пограничного диффузионного слоя в результате трения между стенками формы и расплавленным ураном.

Вторая стадия заключается в отводе атомов растворенного вещества от межфазной границы. Перенос вещества в движущейся жидкости может осуществляться двумя механизмами. Первым из них является молекулярная диффузия, движущая сила которой – градиент концентрации, вторым – конвективный перенос вещества вместе с жидкостью, обусловленный перемещением слоев в жидкости друг относительно друга, флуктуациями плотности и температуры. Для вязких жидкостей, к которым относится и расплав урана, доминирующим процессом в переносе вещества является второй механизм.

Одним из вероятных способов переноса вещества в расплаве урана при конвективной диффузии может быть перемещение циркония в составе капель или «колоний», представляющих собой насыщенный раствор циркония в уране (U+(12...14) вес. % Zr [17]), из пограничного диффузионного слоя к центральной части отливки.

Согласно представлению Г.М. Бартеньева [18], который исследовал эвтектические расплавы, вблизи их температуры плавления должны присутствовать «колонии», состоящие из  $10^3...10^4$  атомов. По данным, полученным А.А. Вертманом [19], в жидком эвтектическом сплаве частицы перемещаются в виде «колоний», содержащих  $\sim 10^3$  атомов. Существование «колоний» с таким количеством частиц и имеющих размеры около  $\sim 10^{-6}$  мм, вероятно, обусловлено влиянием ван-дер-ваальсовых сил [20], радиус действия которых совпадает по величине с размерами «колоний».

Поскольку в нашем случае, при центробежном литье уже после 10 с цирконий фиксируется по всему объему отливки, то, вероятно, скорость перемещения «колоний» (капель) не должна быть ниже, чем 0,36 мм/с ( $L/t=3,6\text{мм}/10\text{с}$ , где  $L$  – расстояние от оболочки до центрального отверстия;  $t$  – длительность центробежного литья). Оценка величины «колоний» для случая движения капли одной жидкости в среде другой жидкости рассчитывается по формуле, рекомендованной в работах [14, 21]:

$$r = \frac{3\nu^2 C \rho_{жс}}{2(\rho_{жс} - \rho_{к})kg} \quad (1)$$

где  $r$  – радиус капли;  $\nu$  – скорость перемещения;  $C \approx 1$  – коэффициент сопротивления;  $\rho_{жс}$  – плотность жидкого урана;  $\rho_{к}$  – плотность капли (сплав U+(12...14) вес. % Zr);  $k$  – гравитационный коэффициент;  $g$  – земное ускорение, показала, что радиус «колоний» при указанных условиях не должен превышать  $2 \times 10^{-6}$  мм. «Колония» такого размера вмещает приблизительно  $10^3$  атомов циркония.

Следовательно, выполненные оценки свидетельствуют о возможности перемещения атомов циркония и железа в процессе центробежного литья в составе «колоний» размером  $\sim 2 \times 10^{-6}$  мм, характерных для эвтектических систем.

Введение в контакт с внутренней поверхностью циркониевой формы железной фольги приводит к образованию к моменту расплавления урана жидкой прослойки эвтектического состава. В работе [22] для оценки ширины эвтектической прослойки рекомендуется формула

$$h_{жс} = h_{Fe} \left[ 1 + \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{Zr}} \left( \frac{1 - C_{Fe}}{C_{Fe}} \right) \right], \quad (2)$$

где  $h_{жс}$  – толщина слоя жидкости на границе раздела;  $h_{Fe}$  – толщина железной фольги;  $\rho_{Fe}$  и  $\rho_{Zr}$  – соответственно плотности железа и циркония;  $C_{Fe}$  – концентрация железа в точке эвтектики. Расчет по формуле (2) показал, что в результате взаимодействия циркониевой формы с железной фольгой толщиной 0,07 мм при температуре центробежного литья должно происходить ее оплавление на глубину 0,6 мм.

Растворение в уране материала формы такой толщины является достаточным для обеспечения концентрации циркония в отливке около 8 вес. %, что соответствует значениям, полученным в результате анализа отливок после центробежного литья в течение 60 с. Следовательно, наличие такого количества расплава циркония в начальный момент центробежного литья приводит к увеличению скорости легирования урановых отливок в 1,4 раза по сравнению с первым вариантом их получения.

Отсутствие наклона на кривой зависимости концентрации циркония от расстояния по радиусу отливок, характерного для отливок полученных по первому варианту, вероятно, связано с тем, что слой жидкости эвтектического состава тормозит диффузию растворенного в уране углерода к границе раздела со стенкой циркониевой формы, препятствуя процессу образования карбидов циркония на ее поверхности.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован характер распределения Zr и Fe в урановых отливках, полученных при использовании комплексного легирования в процессе центробежного литья.
2. Определены значения скорости растворения циркониевой формы в расплавленном уране в зависимости от времени центробежного литья.

3. Показано, что при комплексном легировании урана в процессе центробежного литья, скорость легирования цирконием возрастает в 1,4 раза по сравнению с известными способами; Zr и Fe распределяются равномерно по большей части объема отливки, а в области центрального отверстия образуется зона шириной 1 мм, легированная цирконием до 14 вес. %.
4. Развито представление о механизме легирования урана элементами, входящими в состав материала формы, при изготовлении топливных стержней центробежным литьем.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.G. Zorzoli. Future potential of metallic fuels for water reactors // *Journal of the British Nuclear Energy Society*. 1974, v. 13, № 1, p. 63–68.
- 2.А.П. Сироткин. Повышение эффективности использования топлива в LWR // *Атомная техника за рубежом*. 1984, № 3, с. 3–13.
- 3.А.Д. Жирнов, А.П. Сироткин, С.В. Брюнин и др. К вопросу об использовании металлического урана в энергетических канальных уран-графитовых реакторах // *Атомная энергия*. 1973, т. 34, в. 6, с. 479–481.
- 4.Kim Sang-Ji, Kim Young-Jin, Kim Young-H, Park Chang-Kue. Optimization study of nuclear design for a 150 MWe fast reactor with uranium metallic-fuel // *J. Nucl. Sci. and Technol*. 1999, v. 36, N 5, p. 459–469.
- 5.Возвращение реакторов малой мощности // *Атомная техника за рубежом*. 2003, № 3, с. 25–28.
- 6.*Материаловедение реакторных материалов: Обзоры института им. Беттла. Кн. 2. Конструкционные материалы и технология твэлов*. М.: «Госатомиздат», 1968, с. 11–25.
- 7.В.С. Красноруцкий, Н.Н. Белаш, В.Р. Татаринев. Исходные характеристики и результаты послереакторных исследований тепловыделяющих элементов с металлическим топливом // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (82). 2002, № 6 с. 120–140.
- 8.В.С. Красноруцкий, В.Р. Татаринев. Разработка твэлов с топливом на основе металлического урана для энергетических реакторов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, в. 1 (73), 2 (74), с. 87–94.
- 9.А.с. № 245514 от 09.01.84, МКИ G 21 C 3/00 /Н.Н. Белаш, В.С. Красноруцкий, В.Р. Татаринев.
- 10.А.с. № 304377 от 10.06.88, МКИ G 21C 3/00 /Н.Н. Белаш, В.С. Красноруцкий, В.Р. Татаринев, Н.А. Семенов.
- 11.А.с. № 330322 от 10.07.88, МКИ G 21C 3/00 /Н.Н. Белаш, В.С. Красноруцкий, В.Р. Татаринев, В.А. Пузик.
- 12.Н.Н. Белаш, В.Р. Татаринев, Н.И. Рагулина, О.В. Данилова, Н.А. Семенов. Кинетика распределения углерода и легирующих элементов в уране и его сплавах при центробежном литье // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (81). 2002, № 3, с. 88–93.
- 13.С.С. Мухина, Е.И. Никитина, Л.М. Буданова и др. *Методы анализа металлов и сплавов*. М.: «Гос. издательство оборонной промышленности», 1959, с. 68–70.
- 14.В.Г. Левич. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: «Физматгиз», 1959, 699 с.
- 15.Ю.С. Долгов, Ю.Ф. Сидохин. *Вопросы формирования паяного шва*. М.: «Машиностроение», 1973, с. 34–46.
- 16.П.А. Савинцев, А.А. Шебзухов, Х.Т. Шидов. О контактном плавлении в системах с малой растворимостью в твердом состоянии // *Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах*. Киев: «Наукова думка», 1971, с. 196–200.
- 17.М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Т. 2. М.: «Металлургиздат», 1962, с. 1323–1325.
- 18.Г.М. Бартедьев. *Структура и свойства жидких металлов*. Институт металлургии АН СССР, 1959, с. 5–7.
- 19.А.А. Вертман, А.М. Самарин, А. М. Якобсон. О строении жидких эвтектик // *Известия АН СССР, отделение технических наук, металлургия и топливо*. 1960, № 3, с. 17–21.
- 20.Р.В. Телеснин. *Молекулярная физика*. М.: «Высшая школа», 1973, с. 226–229.
- 21.С.Б. Юдин, М.М. Левин, С.Е. Розенфельд. *Центробежное литье*. М.: «Машиностроение», 1972, с. 23–25.
- 22.Г.Г. Вишневьский, В.А. Ермолов. *Расчет количества жидкой фазы при контактно-реактивной пайке меди через прослойку марганца*: Сб. МДНТП, 1973, с. 32.

#### КОМПЛЕКСНЕ ЛЕГУВАННЯ УРАНУ ПРИ ЦЕНТРОБІЖНОМУ ЛИТТІ В ЦИРКОНІЄВІЙ ФОРМІ

*М.М. Бєлаш, В.Р. Татарінов, М.О. Семьонов*

Представлені результати досліджень структури та характеру розподілення легуючих елементів в уранових відливках, одержаних центробіжним литтям в герметичній цирконієвій формі. Розглянута можливість комплексного легування урану цирконієм та залізом. Приведені величини швидкості розчинення цирконієвої форми в залежності від тривалості центробіжного лиття. Розвинуто уявлення про механізм легування урану елементами, які входять до складу матеріалу форми, при виготовленні паливних стержнів методом центробіжного лиття.

#### COMPLEX DOPING OF URANIUM UNDER CENTRIFUGAL CASTING IN ZIRCOUNIUM MOLD

*M.M. Belash, V.R. Tatarinov, N.A. Semenov*

The paper presents the results of the investigation on the structure and distribution pattern of the doping elements in uranium castings, produced by the centrifugal casting in a sealed zirconium mold. The paper investigates the possibility of complex zirconium and iron doping of uranium. The values of the zirconium mold dissolution rate against the centrifugal casting time are provided. A mechanism is suggested for doping uranium with the elements included in the mold material during the fuel rod fabrication by the centrifugal casting.