

# О влиянии высокотемпературного облучения нейтронами на механические свойства и хладноломкость монокристаллического и поликристаллического молибдена

В. А. НИКОЛАЕВ, Ю. И. ПАТРИКЕЕВ, С. К. МИХАЙЛОВ

УДК 539.2:539.12.04:546.77.661.877

Монокристаллический и поликристаллический молибден с содержанием 0,02% углерода облучали в реакторе при температурах 800—1000, 1400—1500 и 150°С. Во всех случаях замечено повышение прочности и температуры хладноломкости облученного материала. Облучение не меняет пластичность монокристаллического молибдена в области вязкого разрушения. Сохраняются также характерные для монокристаллов особенности деформации.

По данным работ [1—3], нейтронное облучение при сравнительно невысоких температурах (50—550°С) приводит к повышению прочности и усилению склонности к хрупкости молибдена. На основании опытов по отжигу [4, 5] можно предполагать, что радиационное упрочнение молибдена будет иметь место при температурах облучения по крайней мере до 800—1000°С.

В настоящей работе сообщается о результатах определения механических свойств молибдена после нейтронного облучения при температурах 800—1000 и 1400—1500°С. Для сравнения приводятся результаты облучения при 150°С.

## Методика

Поликристаллический молибден был получен плавкой металллокерамических штабиков в вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом. Слитки ковались на воздухе при температуре 1400—1600°С, а затем отжигались в течение 1 ч при 1000°С. Монокристаллический молибден (три прутка длиной по 300 мм) получали зонной плавкой металллокерамиче-

Химический состав исследованных материалов (вес.%)

	C	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	W	Fe	Si	Zr	Ti
Монокристаллический молибден	0,001—0,002	6·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-5</sup> —8·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-5</sup> —1·10 <sup>-4</sup>	0,1	10 <sup>4</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	—	—
Поликристаллический молибден	0,02	3·10 <sup>-3</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	0,1	2·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,01	0,4

ских штабиков. Содержание примесей в использованных материалах приведено в таблице.

Для испытаний на растяжение применялись образцы с диаметром рабочей части 3 мм. Образцы поликристаллического молибдена перед испытаниями были подвергнуты рекристаллизационному отжигу при температуре 1600°С в течение 2 ч.

Облучение проводили в активной зоне реактора ВВР-М при температурах 800—1000°С (в атмосфере очищенного аргона), 1400—1500°С (в вакууме 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.) и 150°С (в воздушной среде). Нагрев образцов осуществлялся за счет реакторного излучения. Температуру определяли по рентгеновским и плавким индикаторам после окончания облучения [6].

Интегральные дозы облучения рассчитывали по времени облучения и известной интенсивности нейтронных потоков. Дозы составляли 2—2,5·10<sup>19</sup> нейтр/см<sup>2</sup> ( $E > 1$  Мэв) для образцов, облученных при высоких температурах, 5·10<sup>18</sup> и 5·10<sup>19</sup> нейтр/см<sup>2</sup> в случае облучения при 150°С.

Облученные и исходные образцы испытывали растяжением на воздухе при повышенных и отрицательных температурах на машинах ФМ-1000 и ИМ-4А со скоростью деформации 1,6·10<sup>-3</sup> сек<sup>-1</sup>. Твердость измеряли на твердомере МПВ-1 при нагрузке 15 кг на головках образцов, испытанных на разрыв.

## Результаты

Молибден принадлежит к числу металлов с резко выраженной хладноломкостью, причем



переход из вязкого состояния в хрупкое для металла технической чистоты часто может быть обнаружен вблизи комнатной температуры даже при растяжении гладких образцов. Поэтому интервал температур испытания выбирали с таким расчетом, чтобы иметь возможность определить переходную температуру молибдена в исходном состоянии и после облучения и сравнить прочностные и пластические свойства облученного и необлученного молибдена в условиях вязкого разрушения.

За критическую температуру хрупкости  $T_K$  принимали максимальную температуру, при которой разрушение происходит без признаков макропластической деформации, т. е. при нулевом относительном удлинении  $\delta_5$  и поперечном сужении  $\psi$ .

В соответствии с этим критерием  $T_K$  у исходных образцов монокристаллического молибдена составляет  $-60 \div -40^\circ \text{C}$ , а после облучения при температуре  $800-1000^\circ \text{C}$  повышается на  $20-30^\circ$ , т. е. примерно до  $-35^\circ \text{C}$ .

При температурах выше  $T_K$  особенности деформации и разрушения монокристаллических образцов (зеркальный вид поверхности скола, эллипсное сечение шейки) у облученного и необлученного молибдена одинаковы.

Кривые температурной зависимости прочностных свойств необлученного и облученного монокристаллического молибдена типичны для металлов с о. ц. к.-решеткой и соответствуют обобщенной схеме разрушения [7]. В согласии с этой схемой временное сопротивление  $\sigma_b$  при понижении температуры сначала возрастает, а затем с момента, соответствующего началу переходной области, начинает уменьшаться вследствие снижения способности к деформации материала, достигая значения предела текучести при температуре, принятой за кристаллическую. Из рис. 1, а следует, что при температуре выше  $T_K$  временное сопротивление и особенно предел текучести молибдена, облученного при  $800-1000^\circ \text{C}$ , превышают значения соответствующих характеристик необлученного молибдена. После облучения заметно повысилась и твердость (со  $122$  до  $144 \text{ кг/мм}^2$ ). В то же время, если судить по относительному удлинению и сужению (рис. 1, б, в), характеристики пластичности облученного молибдена в области вязкого разрушения не ниже, чем в исходном состоянии.

Образцы монокристаллического молибдена, облученные при температуре  $1400-1500^\circ \text{C}$ , были испытаны при температурах  $20$  и  $300^\circ \text{C}$ . При  $20^\circ \text{C}$  разрушение было почти полностью

хрупким — относительное удлинение  $\delta_5$  составляло всего  $3\%$ , сосредоточенное сужение отсутствовало. Однако испытания при температуре  $300^\circ \text{C}$  показали, что запас пластичности облученного молибдена почти такой же, как у исходного: удлинение составляет  $45-46\%$ , а сужение почти  $100\%$ . При этом сохранилась характерная для монокристаллического образца форма шейки (в виде зубильца). Следовательно, хрупкое разрушение при  $20^\circ \text{C}$  можно объяснить повышением критической температуры хрупкости. Поскольку для металла данной плавки  $T_K$  до облучения была равна  $-40 \div -50^\circ \text{C}$ , то смещение  $T_K$  вследствие облучения, по-видимому, составит в данном случае около  $60^\circ$ , т. е. вдвое больше, чем после облучения при температуре  $800-1000^\circ \text{C}$ . В то же время облучение при  $1400-1500^\circ \text{C}$  в меньшей степени, чем при  $800-1000^\circ \text{C}$ , изменило прочностные свойства молибдена. Можно отметить лишь некоторое увеличение предела текучести.

Интересно сравнить результаты, полученные при высокотемпературном облучении, с данными испытаний при комнатной температуре после облучения при  $150^\circ \text{C}$ .

Доза  $5 \cdot 10^{18}$  нейтр/см<sup>2</sup> вызвала лишь увеличение предела текучести на  $4-6 \text{ кг/мм}^2$  при сохранении значений временного сопротивления и относительного удлинения на исходном уровне. После облучения дозой  $5 \cdot 10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup> из двух испытанных образцов один разрушился без остаточной деформации при напряжении  $48 \text{ кг/мм}^2$ . Удлинение второго образца составило  $13\%$ , временное сопротивление  $51 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. осталось на уровне первоначального, а предел текучести почти достиг по величине временного сопротивления ( $49 \text{ кг/мм}^2$ ). Эти результаты можно расценивать как свидетельство того, что  $T_K$  данного материала близка к  $+20^\circ \text{C}$  и, следовательно, изменилась примерно на  $60^\circ$ .

Приведенные данные показывают, что основное воздействие облучения на монокристаллический молибден при температурах  $150, 800-1000$  и  $1400-1500^\circ \text{C}$  сводится к увеличению предела текучести и повышению критической температуры хрупкости. Однозначной связи между изменением этих характеристик, чего следовало бы ожидать, установить не удается. Предел текучести, например, возрастает тем меньше, чем выше температура облучения, а  $T_K$  примерно одинакова после облучения при температурах как  $150$ , так и  $1400-1500^\circ \text{C}$ . Временное сопротивление и относительное



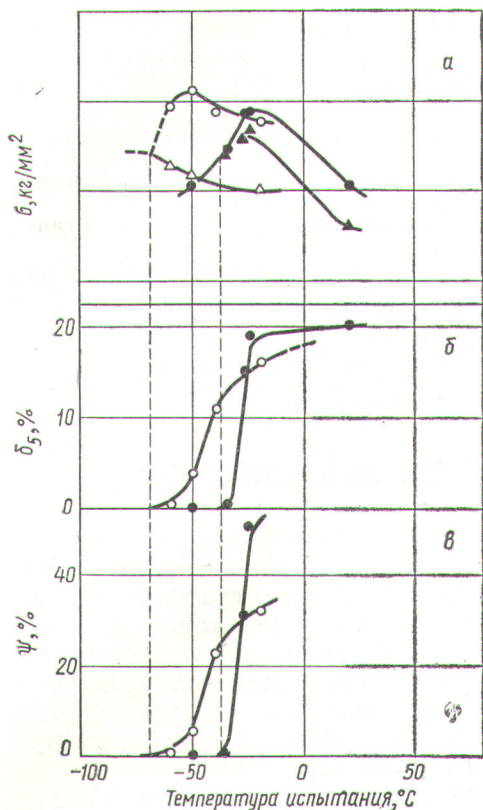


Рис. 1. Механические свойства монокристаллического молибдена в исходном состоянии (светлые значки) и после облучения при температуре 800—1000° С (темные значки):

а ○● — временное сопротивление  $\sigma_B$ ,  $\Delta\Delta$  — предел текучести  $\sigma_{0,2}$ ; б — относительное удлинение  $\delta_5$ ; в — относительное сужение  $\psi$ .

удлинение в области вязкого разрушения при всех упомянутых условиях облучения изменяются незначительно.

Образцы поликристаллического молибдена для испытаний на растяжение облучались лишь при температуре 800—1000° С. Полученные результаты приведены на рис. 2. Как и для монокристаллического молибдена, интервал температур испытания (+20 ÷ +300° С) охватывал область перехода из хрупкого состояния в вязкое. Эта область у поликристаллического молибдена более растянута, и  $T_K$ , определяемая по признаку  $\delta_5 = \psi = 0$ , значительно отличается от температуры, соответствующей порогу на кривых температурной зависимости относительного удлинения и сужения (рис. 2, б, в). Грубая оценка позволяет считать, что смещение критической температуры хрупкости после облучения составляет около 15—

30°, т. е. примерно такое же, как и у монокристаллического молибдена при аналогичных условиях облучения. Прочностные свойства поликристаллического молибдена в облученном и необлученном состояниях практически одинаковы. Пластичность в области вязкого разрушения после облучения несколько понижена.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Нейтронное облучение дозой  $2 \times 10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup> при температурах 800—1000 и 1400—1500° С повышает предел текучести и порог хладноломкости монокристаллического молибдена. Эти изменения сопоставимы по величине с возникающими после облучения подобными дозами при температуре 150° С. Временное сопротивление и пластичность в области вязкого разрушения практически не меняются.

2. У облученного молибдена сохраняются все особенности деформации, характерные для монокристалла.

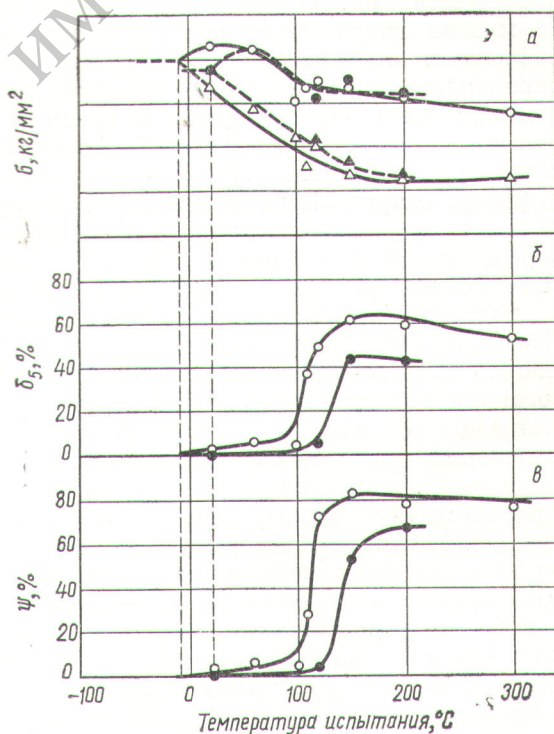


Рис. 2. Механические свойства поликристаллического молибдена в исходном состоянии (светлые значки) и после облучения при температуре 800—1000° С (темные значки):

а ○● — временное сопротивление  $\sigma_B$ ,  $\Delta\Delta$  — предел текучести  $\sigma_{0,2}$ ; б — относительное удлинение  $\delta_5$ ; в — относительное сужение  $\psi$ .



3. Не обнаружено большого различия во влиянии нейтронного облучения при температуре 800—1000° С на механические свойства и склонность к хрупкости монокристаллического и поликристаллического молибдена, сильно различающихся по содержанию примесей внедрения.

Авторы выражают признательность И. А. Разову и Ю. В. Соломко за помощь и интерес к работе, а также В. А. Николаенко и В. И. Карпухину за выполненное определение температур по «алмазным» индикаторам.

Поступила в Редакцию 8/VI 1967 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Bruch et al. J. Metals, 7, 281 (1955).
2. M. Makin, E. Gillies. J. Inst. Metals, 86, 108 (1958).
3. И. М. Воронин и др. «Атомная энергия», 8, 514 (1960).
4. Ш. Ш. Ибрагимов и др. «Атомная энергия», 8, 413 (1960).
5. Ш. Ш. Ибрагимов и др. «Атомная энергия», 11, 65 (1961).
6. Н. Ф. Правдюк, В. А. Николаенко, В. И. Карпухин. В сб. «Действие ядерных излучений на материалы». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 184.
7. Е. М. Шевандин, И. А. Разов. Хладноломкость и предельная пластичность металлов в судостроении. Л., «Судостроение», 1965.

## Влияние восстановительных свойств пород на локализацию гидротермального уранового оруденения

Л. С. ЕВСЕЕВА, Н. П. ФОМИНА, Г. Е. ОРДЫНЕЦ

УДК 550.4.553.495

Важная роль вещественного состава вмещающих пород в локализации эндогенных руд, в частности урановых, отмечается многими исследователями. По данным Пелымского [1, 2], во многих гидротермальных урановых месторождениях оруденение приурочено к местам пересечения жилами пород, богатых двухвалентным железом, кальцием, магнием и натрием, а также сульфидами, особенно пиритом. К таким породам относятся биотитовые сланцы, туффиты, скарны, амфиболиты и пр. В других случаях оруденение приурочено к участкам пересечения жилами кварц-углистых сланцев, содержащих до 20% пирита, и отсутствует в породах, лишенных сульфидов железа. Известны месторождения, в которых аналогичную роль играют магнетитовые скарны или роговики с пирротинном. Янишевский и Константинов [3] отмечают, что в Рудных горах отложению урана способствуют скарны, амфиболовые сланцы, графитизированные и слюдястые пиритизированные сланцы. В урановых месторождениях, образование которых связано с процессами метасоматоза, одно из главных условий осаждения урана — присутствие в породах двухвалентного железа, органических веществ, сульфидов или других осадителей типа  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{SiO}_4$  [4].

Анализируя приведенные данные, нетрудно заметить, что избирательная приуроченность урановых руд к породам определенного состава в большинстве случаев объясняется присутствием в этих породах веществ, которые восстанавливали U(VI) до U(IV) и осаждали его из растворов. Восстановителями урана

были двухвалентное железо, сульфидная сера, органические вещества и некоторые металлы, находящиеся в состоянии низших валентностей. Возможность восстановления урана при повышенных температурах перечисленными компонентами вмещающих пород подтверждена экспериментально [5].

Разработанный авторами экспрессный метод определения восстановительной емкости пород [6] дал возможность более детально изучить литолого-геохимический контроль оруденения путем получения сравнительной количественной характеристики восстановительных свойств вмещающих пород, руд и отдельных минералов. Восстановительная емкость породы характеризуется снижением окислительно-восстановительного потенциала раствора-окислителя при его реакции с анализируемым образцом. В качестве окислителя применяется 0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$  с добавкой КОН (для стабилизации pH). Восстановительная емкость  $\Delta E/h$  при этом выражается в милливольтгах. Ход анализа подробно описан в работе [6].

Исследования, проведенные авторами работы [5] на экзогенных месторождениях урана в кластических породах, показали, что распределение оруденения в них четко контролируется их восстановительной емкостью. Промышленные урановые руды, как правило, локализованы только в породах с восстановительной емкостью выше 40 мв.

В данной статье изложены первые результаты изучения зависимости распределения урановых руд от вещественного состава и восстановительной емкости вмещающих пород на