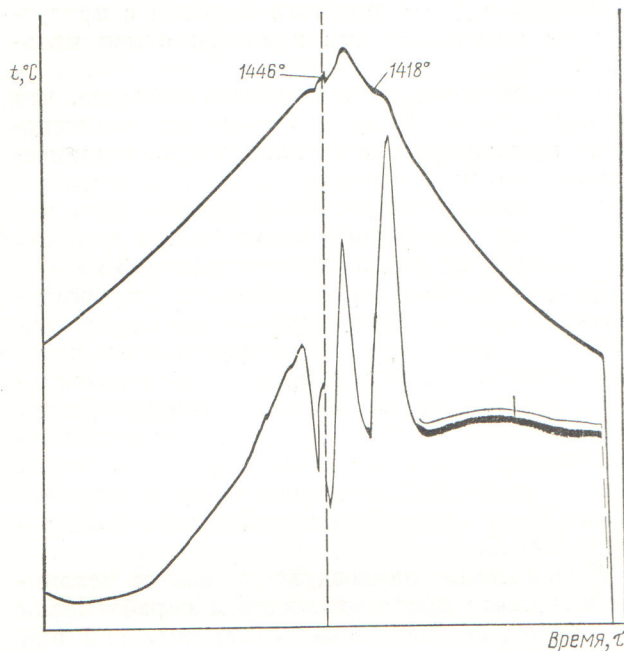




Термограмма сплавления фтористого кальция с 10% закиси урана.

эффект при температуре 1446°C связан с разложением закиси-оксида урана до двуокиси и соответствует максимальной температуре существования шестивалентного урана в расплаве фтористого кальция. (Правда, указанное значение несколько превышает температуру разложения закиси-оксида урана при пониженном давлении [2].)

При охлаждении на воздухе расплава фтористого кальция с примесями различных соединений урана окисление последних до флюоресцирующей формы происходит с поверхности полученного слитка на глубину нескольких миллиметров.

Для выяснения источника окисления урана до шестивалентного состояния были проведены

опыты в атмосфере аргона со сливом жидкого фторидного шлака в воду и в водные растворы различных кислот и солей, а также в ванну с четыреххлористым углеродом. После обработки гранулированного шлака раствором азотной кислоты содержание урана в первом случае составило 0,3%, а во втором — 0,04%.

Таким образом, при грануляции шлаков кальциетермического восстановления тетрафторида урана путем слива в ванну с водой или водными растворами кислот и солей уран окисляется до шестивалентного состояния и образует флюоресцирующие твердые растворы с фтористым кальцием, содержащие примерно 0,3% урана, который не может быть извлечен из шлака без разрушения кристаллической решетки фтористого кальция.

Флюоресцирующие свойства некоторых соединений шестивалентного урана (например, солей уранила, относящихся к безактиваторным люминофорам [3]) давно известны и используются для определения малых количеств урана.

В настоящей работе показано, что твердые растворы шестивалентного урана во фтористом кальции образуются при грануляции урансодержащего фторидного шлака в водных средах. Аналогичный процесс происходит при прокатке на воздухе механических смесей фтористого кальция с различными соединениями урана.

Поступила в Редакцию 22/I 1968 г.
В окончательной редакции 13/VI 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грейджер. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 183.
2. Ч. Харрингтон, А. Рюэле. Технология производства урана. М., Госатомиздат, 1961.
3. А. В. Москвин. Католюминесценция. Т. 1. М.—Л., ОГИЗ, 1948.

Влияние холодной деформации, температуры и продолжительности отжига на термическое расширение сплава циркония с 2,5% ниобия

И. С. ЛУПАКОВ, Ю. С. КУЗЬМИЧЕВ, Б. С. РОДЧЕНКОВ

УДК 620.181:669.296

Свойства сплавов циркония с 2,5% ниобия (механические и коррозионные) в значительной степени зависят от их структуры. Поэтому были разработаны методы и режимы обработки,

обеспечивающие получение требуемого комплекса свойств: отжиг в α -области (в интервале температур $500\text{--}580^{\circ}\text{C}$) [1—3], холодная деформация [4—7], отжиг в $\alpha + \beta$ -области [8].

закалка из β - и $\alpha + \beta$ -областей с последующим старением в α -области [9—11] и др. Однако некоторые характеристики сплава, например коэффициент линейного расширения, не изучались или определялись в ограниченном объеме.

Знание коэффициента линейного расширения необходимо, в частности, при определении термической стойкости изделий из сплавов циркония и живучести соединений этих сплавов с другими металлами в условиях теплосмен, а также представляет интерес для обнаружения и изучения структурных изменений в сплаве.

Цель настоящей работы — изучение влияния различной степени холодной деформации (30 и 50%), а также температуры (400, 500 и 560° С) и продолжительности (3—14 ч) последующего отжига на коэффициент линейного расширения сплава циркония с 2,5% ниобия в интервале температур 20—500° С.

Образцы изготовлялись из трубы диаметром 36 мм, полученной методом горячего прессования. Вырезанные заготовки подвергали холодной деформации (на 30 и 50%) на лабораторном прокатном стане. Образцы отжигали по соответствующему режиму в вакууме $\sim (5-6) \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. и на дифференциальном dilatометре типа dilatометра Шевенара снимали dilatометрические кривые, по которым рассчитывали средний и истинный коэффициенты линейного расширения исследуемого сплава. Нагрев образца эталона проводили со скоростью $\sim 3^\circ \text{C}/\text{мин}$. Средний коэффициент линейного расширения определяли по формуле

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{\Delta L}{L \Delta T},$$

где ΔL — изменение длины образца при нагреве на ΔT , т. е. от 20° С до температуры T ; L — исходная длина образца. Истинный коэффициент линейного расширения вычисляли по формуле

$$\alpha_{\text{ист}} = \alpha_{\text{эт}} - \frac{dy}{dx} (\alpha_{\text{эт}} - \alpha_{\text{кв}}),$$

где $\alpha_{\text{эт}}$ — истинный коэффициент линейного расширения эталона («пирокса»); $\alpha_{\text{кв}}$ — истинный коэффициент линейного расширения толкателей из кварца; dy/dx — тангенс угла наклона dilatометрической кривой (определялся графически). Полученные в настоящей работе результаты представлены на рис. 1—3 и в таблице.

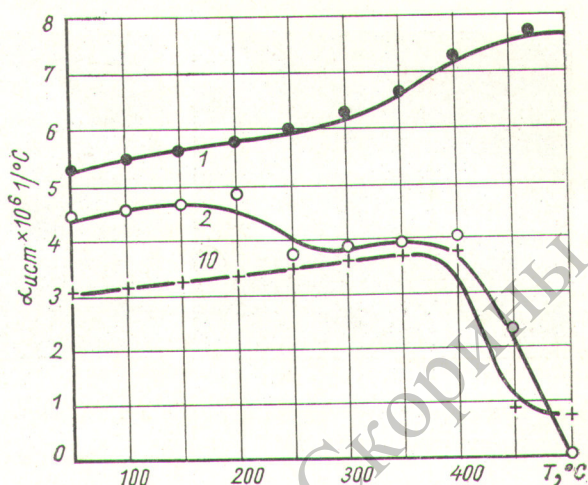


Рис. 1. Влияние холодной деформации на истинный коэффициент линейного расширения горячепрессованного и отожженного при 700° С сплава циркония с 2,5% ниобия:

1 — исходный образец; 2 — холодная деформация на 30%; 10 — холодная деформация на 50%.

Из таблицы следует, что средний коэффициент линейного расширения исследуемого сплава в нагартванном, а также нагартванном и затем отожженном состояниях гораздо меньше, чем в исходном (горячее прессование и отжиг при 700° С в течение 1 ч). Однако сравнение термического расширения различных обработанных образцов, по-видимому, лучше проводить с учетом истинных коэффициентов линейного расширения, отражающих более точно процессы, происходящие в сплаве при незначительных изменениях температуры. Это можно видеть на приведенных в качестве примера рис. 1 и 2.

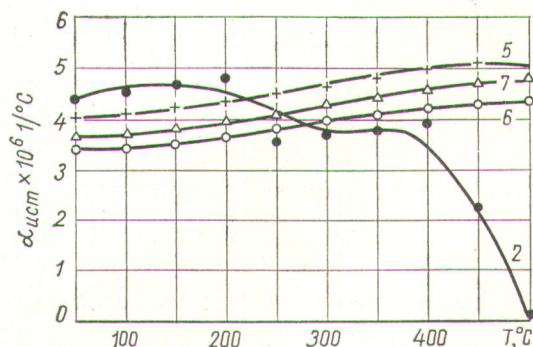


Рис. 2. Влияние отжига при 500° С на истинный коэффициент линейного расширения холоднотемпературного сплава со степенью деформации 30%:

2 — холодная деформация; 5 — отжиг в течение 3 ч; 6 — отжиг в течение 8 ч; 7 — отжиг в течение 14 ч.



Р и с. 3. Микроструктуры сплава циркония с 2,5% ниобия:

а — отжиг при температуре 700° С в течение 1 ч; б — отжиг при 700° С в течение 1 ч + холодная деформация на 30%; в — холодная деформация на 30% + отжиг при 400° С в течение 8 ч.

Холодная деформация отожженного при 700° С сплава (см. рис. 1) приводит к снижению его истинного коэффициента линейного расширения при всех исследуемых температурах, причем это снижение зависит от степени деформации и температуры испытания. В интервале температур 20—200° С холодная деформация на 30% весьма мало изменяет $\alpha_{ист}$, в то время как деформация на 50% снижает его более

заметно. В интервале температур 250—400° С $\alpha_{ист}$ после холодной деформации на 30 и 50% практически одинаковы, при более высоких температурах резко уменьшаются.

Отжиг после холодной деформации приводит к изменению истинного коэффициента линейного расширения сплава, причем характер и абсолютные величины этих изменений зависят как от температуры и времени отжига, так и от предшествующей деформации. После холодной деформации на 30% отжиг при 400° С в течение 3 ч незначительно уменьшает $\alpha_{ист}$ в интервале температур 20—200° С и заметно увеличивает при температурах выше 200° С (особенно при температуре ~ 500° С). Увеличение времени отжига (до 8 ч) при этой температуре практически не изменяет $\alpha_{ист}$ в интервале 20—400° С, но заметно повышает его при более высоких температурах. После 14 ч отжига при 400° С $\alpha_{ист}$ исследуемого сплава монотонно возрастает с повышением температуры во всем исследуемом интервале, но по абсолютным величинам мало отличается от полученного после отжига в течение 8 ч. Отжиг при 500 и 560° С в течение 3 ч после холодной деформации на 30% приводит к практически таким же значениям $\alpha_{ист}$ во всем интервале исследуемых температур, как после отжига при 400° С в течение 14 ч. Увеличение времени отжига до 8 ч и далее до 14 ч при этих температурах не вызывает существенных изменений коэффициента линейного расширения (см. рис. 2).

Отжиг после холодной деформации на 50% (при 500° С в течение 8—14 ч) приводит к увеличению $\alpha_{ист}$ во всем исследованном интервале температур. Наблюдаемое для холоднодеформированного состояния резкое падение $\alpha_{ист}$ при температурах выше 400° С практически исче-

Средний коэффициент линейного расширения деформированных и отожженных образцов

Номер образца	Состояние образца			$\alpha_{ср}$ (10 ⁻⁶ /°С) при нагреве от 20° С до температур (°С)				
	Степень холодной деформации, %	Температура отжига, °С	Время выдержки при отжиге, ч					
				100	200	300	400	500
1*	—	—	—	6,6	6,0	6,4	6,6	6,8
2	30	—	—	5,7	4,4	4,2	4,3	4
3	30	560	3	6,3	5,05	4,95	4,8	5,1
4	30	560	8	5,4	4,4	4,1	4,1	4,3
14	30	560	14	6,3	5,36	5,16	5,22	5,18
5	30	500	3	6,0	5,2	5,05	4,8	—
6	30	500	8	5,7	4,76	4,4	4,26	4,35
7	30	500	14	5,68	4,57	4,3	4,4	4,48
8	30	400	3	6,0	5,2	5,05	4,9	4,6
9	30	400	8	6,3	5,35	5,26	6,64	4,98
15	30	400	14	6,63	4,48	4,95	4,82	4,99
10	50	—	—	5,7	4,4	4,2	4,2	3,9
11	50	500	3	6,1	5,1	5,0	4,8	4,7
12	50	500	8	6,0	5,2	5,05	4,9	5,05
13	50	500	14	6,0	4,7	4,6	4,65	—

* Исходное состояние материала: горячепрессованный и отожженный при 700° С в течение 1 ч.

зает уже после ~ 3 ч отжига при этой температуре.

Известно, что холодная деформация чистых металлов и однофазных сплавов в стабильном состоянии, как правило, снижает их коэффициент линейного расширения по сравнению с измеренным в отожженном состоянии [12], при этом сохраняется характер зависимости коэффициента линейного расширения от температуры (монотонное повышение с ростом температуры). В холоднодеформированных гетерофазных и метастабильных сплавах характер изменения коэффициента линейного расширения с повышением температуры будет, по-видимому, несколько другим, чем в отожженных, поскольку деформация инициирует и облегчает процессы перераспределения легирующих элементов и связанные с ними изменения фазового состава. Сплав циркония с 2,5% ниобия в отожженном состоянии (в $\alpha + \beta$ -области) по фазовому составу является смесью двух твердых растворов: твердого раствора Nb в Zr (α_{Zr}) и твердого раствора Zr в Nb (β_{Nb}) [13]. Заметное различие предельных растворимостей легирующих элементов в твердых растворах при уменьшении температуры дает основание предположить при определенных условиях возможность их перераспределения и соответствующего изменения относительного количества выделений имеющихся фаз.

Наблюдаемое в настоящей работе уменьшение истинного коэффициента линейного расширения сплава после холодной деформации в интервале температур 20–400°С (с сохранением монотонно возрастающей зависимости от температуры, характерной для отожженного состояния) может быть объяснено так же, как и для чистого циркония [14], увеличением степени текстурованности материала. Резкое же падение $\alpha_{ист}$ при температурах выше 400° является, очевидно, результатом протекания процессов перераспределения ниобия и соответствующего изменения количества выделений богатой ниобием второй фазы. Появление большого количества дефектов кристаллической решетки (смещенных атомов, вакансий, дислокаций и их скоплений) после холодной деформации создает легкие пути диффузии, и она начинает играть заметную роль уже при весьма незначительных выдержках при температурах выше 400°С. Во время нагрева и выдержки при этих температурах происходит, по-видимому, растворение выделений богатой ниобием второй фазы (β_{Nb}) и обогащение α -твердого раствора циркония ниобием, что и приводит

к резкому уменьшению $\alpha_{ист}$ в данном интервале температур. Эти процессы являются, по-видимому, ответственным за наблюдаемый характер изменения истинного коэффициента линейного расширения в зависимости от температуры и времени отжига, проводимого после холодной деформации.

Результаты металлографического анализа, проведенного на образцах-свидетелях, подтверждают наличие структурных изменений. На рис. 3 достаточно четко отражены изменения количества выделений богатой ниобием второй фазы (β_{Nb}) в зависимости от режима обработки.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) холодная деформация сплава циркония с 2,5% ниобия приводит к снижению коэффициента линейного расширения, особенно при температуре выше 400°С;

2) отжиг в α -области (400–560°С) после холодной деформации вызывает повышение коэффициента линейного расширения сплава, однако его абсолютная величина остается все-таки более низкой, чем после отжига в $\alpha + \beta$ -области во всем исследованном интервале температур;

3) характер изменений истинного коэффициента линейного расширения холоднодеформированного сплава в процессе отжига в α -области (400–560°) свидетельствует о происходящих в нем структурных изменениях.

Поступила в Редакцию 22/XII 1967 г.
В окончательной редакции 18/III 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Anderko et al. Z. Metallkunde, 53, 503 (1962).
2. H. Klepfer. J. Nucl. Materials, 9, 65 (1963).
3. K. Anderko et al. Патент № 1207096, ФРГ, 1961.
4. И. С. Лупаков и др. «Атомная энергия», 24, 91 (1968).
5. И. С. Лупаков и др. «Атомная энергия», 20, 330 (1966).
6. B. Cox. Report UK AERE-R4459, 1963.
7. B. Watkins, R. Cosaday. TRG-Report 998(c), 1965.
8. А. А. Киселев и др. In: «Corrosion of Reactor Materials». Vol. 2. Vienna, IAEA, 1962, p. 67.
9. D. Lees. Corros. Sci. 5, 565 (1965).
10. S. Dolgard. См. [8], стр. 159.
11. C. Ellis et al. Доклад № 22, представленный Канадой на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
12. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике. М., «Энергия», 1967.
13. W. Jung-König, H. Richter. См. [11], доклад № 477 (ФРГ).
14. K. Adenstet. Trans. ASM, 44, 949 (1967).