

Исследование структуры поверхности облученной окиси алюминия, содержащей трехокись урана

НАДЫКТО Б. Т., БОГДАНОВА Е. А.

УДК 541.15

Окислы урана в сочетании с Al_2O_3 и BeO могут представлять интерес в качестве материалов, пригодных для изготовления твэлов. В настоящее время изучаются возможности использования этих материалов. Достаточно подробно изучены плотность, механические и кристаллографические свойства Al_2O_3 и BeO , содержащих окислы урана, после облучения их в ядерном реакторе [1—4]. Однако в результате облучения нейтронами и осколками деления ^{235}U можно ожидать значительные изменения пористой структуры вещества [5].

Поверхностная структура радиационно обработанной γ -окиси алюминия, содержащей 11 вес. % UO_3 , изучалась методом низкотемпературной адсорбции азота ($T = 195,8^\circ C$). Проведен рентгенографический анализ облученных и необлученных образцов промышленной $\gamma-Al_2O_3$, содержащей следующие примеси (вес. %): Fe 0,005, Na 0,1, Cu 0,005, Si 0,007, Mg 0,002. Пропитанный раствором азотнокислого уранила порошок $\gamma-Al_2O_3$ высушивался при $110^\circ C$, затем для разложения уранилнитрата прокаливался при $550^\circ C$ в токе очищенного воздуха. Анализ показал, что приготовленная таким образом $\gamma-Al_2O_3$ содержит 11 вес. % UO_3 .

Облучение проводили в вертикальном «мокроем» канале активной зоны ядерного реактора ВВР-К. Интегральный поток тепловых нейтронов во всех случаях составлял $1 \cdot 10^{18}$ нейтр/см². Поверхностную структуру (удельную поверхность и пористость образцов) изучали на адсорбционной установке «Сорптоматик» по азоту. Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-1 с медным излучением длиной волны $1,541 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота на необлученной и облученной $\gamma-Al_2O_3$ (по оси абсцисс отложено относительное давление равновесия p/p_0 , по оси ординат — величина адсорбции азота V). Начальные участки изотерм практически совпадают, значительно различаются лишь области капиллярной конденсации. Удельная поверхность, рассчитанная методом БЭТ [6], для необлученного образца составляла $162 \text{ м}^2/\text{г}$, для облученного $167 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор рассчитывали по уравнению Кельвина [6]:

$$\lg p/p_0 = \frac{2W\gamma \cos \varphi}{R_h RT},$$

где p — равновесное давление газа-сорбата; p_0 — давление насыщения сорбата при температуре, выраженной в K ; γ — поверхностное натяжение сорбата в жидком состоянии; W — молярный объем сорбированного газа в жидком состоянии; R — универсальная газовая постоянная; R_h — радиус поры, заполненной при давлении p ; φ — краевой угол мениска жидкости со стенкой поры. Если предположить, что жидкость абсолютно смачивает пору, то $\varphi = 0$ и уравнение Кельвина принимает следующий вид:

$$\lg p/p_0 = - \frac{2W\gamma}{R_h RT}.$$

По изотермам десорбции в области капиллярной конденсации (петля гистерезиса) можно рассчитать величину W для соответствующих p/p_0 . Таким образом, уравнение Кельвина позволяет определить радиус поры,

освобождающейся при давлении p от жидкого азота. Однако на стенке поры остается слой адсорбированного азота толщиной

$$t = \sigma \left[\frac{5}{2,303 \lg p_0/p} \right]^{1/3},$$

где σ — толщина монослоя адсорбированных молекул (для азота $\sigma = 4,3 \text{ \AA}$). С учетом толщины адсорбционного слоя радиус поры, освободившейся от жидкого азота при давлении p , равен $R_p = R_h + t$.

Графики зависимости объема жидкого азота W от радиусов освобождающихся пор R_p , представляющие собой структурные кривые для необлученной и облученной $\gamma-Al_2O_3$, приведены на рис. 2. Из рисунка видно,

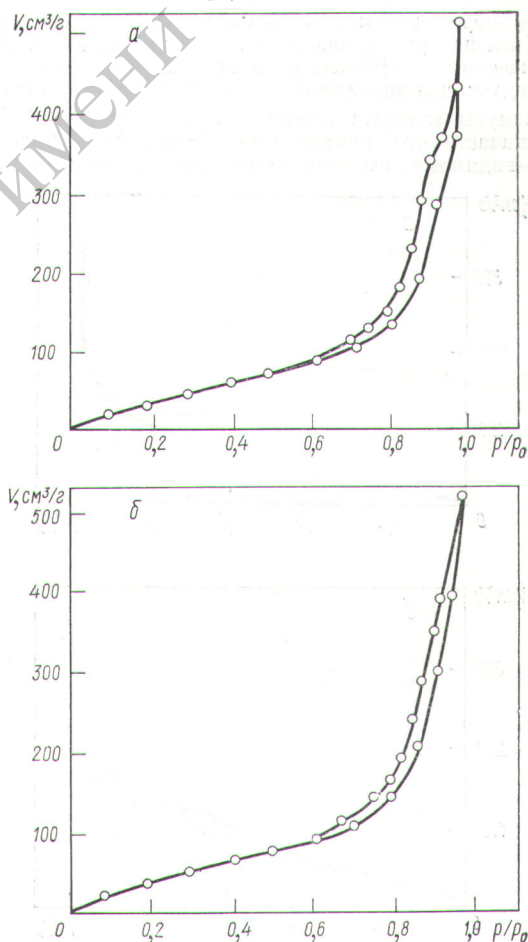


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на промышленной $\gamma-Al_2O_3$, облученной и необлученной потоком $1 \cdot 10^{18}$ нейтр/см² (а и б соответственно).

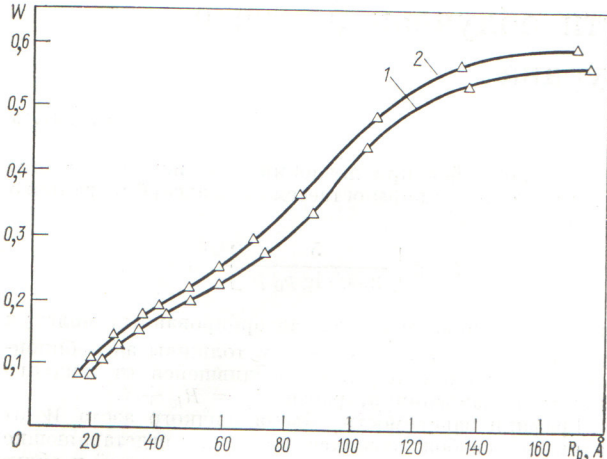


Рис. 2. Структурные кривые немодифицированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1, 2 — необлученная и облученная соответственно).

что образец при облучении равномерно «распухает», объем пор увеличивается от 0,58 до 0,62 $\text{см}^3/\text{г}$. Из графического дифференцирования структурных кривых следует, что увеличение объема происходит за счет пор, радиусы которых лежат в интервале 20—90 Å. Это означает, что приращение объема $\Delta V = 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$, по-видимому, вызвано вакансиями, вышедшими на по-

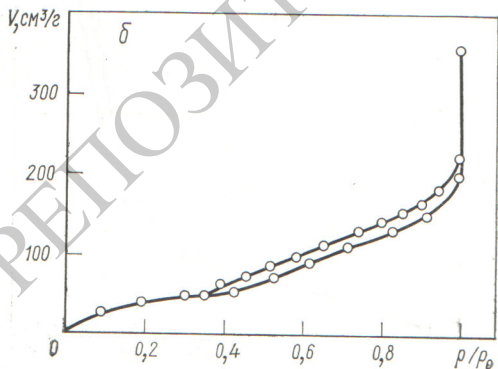
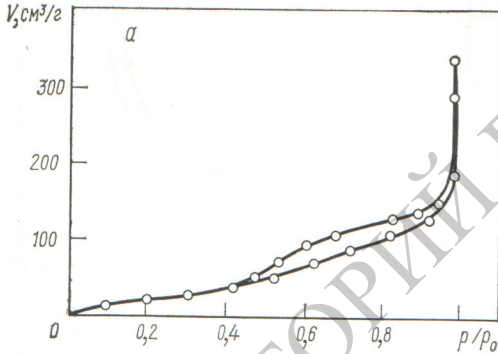


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на промышленной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированной UO_3 : а — Al_2O_3 облучена; б — Al_2O_3 облучена потоком $1 \cdot 10^{18}$ нейтр/см².

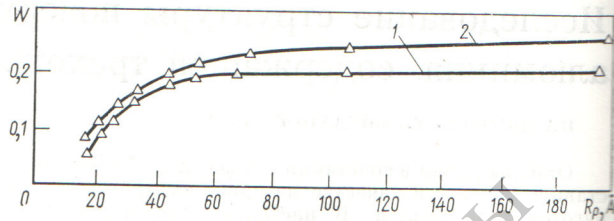


Рис. 4. Структурные кривые модифицированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1, 2 — необлученная и облученная соответственно).

верхность. Исходя из особенностей кристаллической структуры γ -окси алюминия [7, 8], предполагаем, что в решетке, облученной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, преобладают катионные вакансии Al^{3+} , октаэдрические пустоты, радиусы которых составляют $\sim 2 \text{ Å}$. Тогда объем одной вакансии $\sim 32 \text{ Å}^3$, а зная изменение объема ΔV после облучения, определяем число вакансий

$$n = \frac{0,04 \cdot 10^{24} \text{ Å}^3}{32 \text{ Å}^3 \cdot 1 \text{ г}} = 1,25 \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}.$$

Таким образом, изменение объема при облучении на 0,04 $\text{см}^3/\text{г}$ соответствует выходу на поверхность $1,25 \cdot 10^{21}$ вакансий в 1 г γ -окси алюминия.

Изотермы адсорбции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащей 11 вес. % трехокси урана, приведены на рис. 3. Модифицирование существенно изменяет вид изотермы как в начальной, так и в области капиллярной конденсации (см. рис. 1, а и 3, а). Удельная поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 11$ вес. % UO_3 составляет 130 $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем переходных пор и микропор 0,21 $\text{см}^3/\text{г}$. Из рис. 3 видно, что облучение изменяет изотерму адсорбции азота на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 11$ вес. % UO_3 , удельная поверхность возрастает до 140 $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем пор увеличивается до 0,26 $\text{см}^3/\text{г}$. Структурные кривые этих образцов показаны на рис. 4. Из сравнения кривых, представленных на 2 (а) и 4 (а), можно сделать вывод, что UO_3 закупоривает поры с радиусами больше 60 Å. При облучении образцов, содержащих UO_3 , общий объем пор увеличивается на 25% больше по сравнению с образцами, не содержащими UO_3 . Это объясняется тем, что образцы наряду с нейтронами облучаются также осколками деления ^{235}U . При облучении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащей UO_3 , в радиационных повреждениях возрастает роль примесных атомов, образующихся в результате ядерных превращений.

Данные рентгенографического анализа показывают, что облучение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшает размер первичных блоков кристаллитов с 67 до 63 Å, не изменяя постоянной решетки, которая равна 7,84 Å. Облучение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащей трехокись урана, приводит к значительному уменьшению размера блоков (с 61 до 43 Å); период решетки при этом несколько возрастает — с 7,85 до 7,90 Å. Увеличение периода решетки также косвенно подтверждает образование примесных атомов, которые могут располагаться как в узлах, так и в междоузлиях. Уменьшение размеров блоков при облучении подтверждает разрушающее действие радиации, приводящее к изменению пористой структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, облучение γ -окси алюминия интегральным потоком тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{18}$ нейтр/см² существенно изменяет структуру ее поверхности. Для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих UO_3 , эти изменения еще более значительны.

Поступило в Редакцию 13/VIII 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bleiberg M. Venice Conf. 1963, № 3, p. 319.
2. Berman R. J. Nucl. Materials, 1960, № 2, p. 129.
3. Конобеевский С. Т. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
4. Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М., Атомиздат, 1964.
5. Кекельберг Р., Крук А., Френе А. В сб.: Катализ.

6. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., «Мир», 1971.
7. Ерофеев Б. В. Переходные металлы и их свойства. М., «Знание», 1966.
8. Lippens V. In.: Proc. Phys. and Chem. Asp. of Adsorb. and Catalysts. London-New-York, Acad. Press, 1970.

Антифрикционные свойства некоторых облученных сталей в среде натрия

КРАСНОЩЕКОВ М. М., ЛЫСЯК С. Д., МАРКОВСКИЙ Е. А.

УДК 621.891:669.14:621.039

Цель настоящей работы заключалась в определении антифрикционных характеристик ряда облученных материалов в условиях одновременного воздействия нагрузки, натриевой среды и повышенных температур. Исследованы сталь Х18Н9, эта же сталь после поверхностного упрочнения (хромирование и азотирование при 1150° С), стали Р18 и ЭИ-347Ш после стандартной термообработки (закалка и отпуск), а также сплавы ЦН-2 и ЦН-12.

Образцы облучали в вакуумно-гелиевых каналах ядерного реактора типа ВВР-М интегральной дозой быстрых нейтронов $2,7 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² и тепловых нейтронов $9 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² в течение 998,5 ч при температуре 650° С. Исследованы три группы образцов — исходные, термостатированные и облученные. Термостатирование проводили в аргоне при 650° С в течение 998,5 ч. Горячую твердость определяли на переоборудованном приборе Виккерса в интервале 20—600° С в потоке аргона. Испытания на трение и износ в жидком натрии и в смеси аргона и паров натрия проводили в герметичной камере при температуре 350° С, удельном давлении 25 кг/см² и скорости скольжения 5 м/мин; путь трения составлял 1,2 км в каждой среде.

В результате облучения и термостатирования горячая твердость хромированно-азотированного слоя стали Х18Н9 и сплава ЦН-12 растет, причем облученные материалы имеют относительно более высокую твер-

дость. Эти данные подтверждаются результатами измерения микротвердости в сечении образца, свидетельствующими об упрочнении этих материалов.

Термостатирование сталей Р18 и ЭИ-347Ш (рис. 1) приводит к резкому падению горячей твердости; облучение вызывает еще большее ее снижение, что указывает на значительные изменения микроструктуры. Металлографическим анализом установлено, что мартенсит термостатированных образцов, распавшаяся при нагреве, превращается в сорбит отпуска (рис. 2). Облучение способствует более интенсивной коагуляции феррито-цементитной смеси и дальнейшему разупрочнению закаленных сталей. Эти данные подтверждают наблюдавшийся ранее эффект разупрочнения закаленных сталей под облучением [1].

Результаты испытаний образцов на машине трения (рис. 3) указывают на значительное влияние среды: коэффициенты трения и износ меньше в жидком натрии, чем в аргоне с парами натрия. В ряде опытов в жидком натрии наблюдалось некоторое увеличение суммарной толщины образцов, что вызвано, по-видимому, образованием на их поверхности новых хемосорбированных соединений в начале испытания.

Натрий как высокотемпературная смазка характеризуется адсорбционным, диффузионным и коррозионным действием [2]. Антифрикционные свойства материалов в натрии зависят также от интенсивности химических реакций на границе раздела. Термодинамический расчет показывает, что взаимодействие окислов хрома с натрием и окиси натрия с хромом и окисью хрома приводит к образованию соединения Na_2CrO_3 . Этот хемосорбированный двойной окисел стабилен вплоть до 600° С и является высокотемпературной твердой смазкой, снижающей коэффициент трения. Видимо, при трении в жидком натрии протекают одновременно два процесса: износ материала и образование пленки окисла, причем в начале испытания превалирует второй процесс.

Изменение износостойкости при облучении прямо связано с изменением твердости (см. рис. 3). Так, при испытании образцов ХА в парах натрия износостойкость и твердость увеличиваются после термостатирования и особенно облучения. Прямая зависимость между износостойкостью и твердостью обнаруживается и для образцов ХА-С и ЦН-12. Но, если отсутствуют необратимые структурные превращения, износостойкость материалов при облучении изменяется мало. Резкое снижение износостойкости облученных сталей Р18 и ЭИ-347Ш связано с распадом мартенсита в условиях повышенной диффузионной подвижности атомов при терморadiационной обработке. В данных температурных условиях облуче-

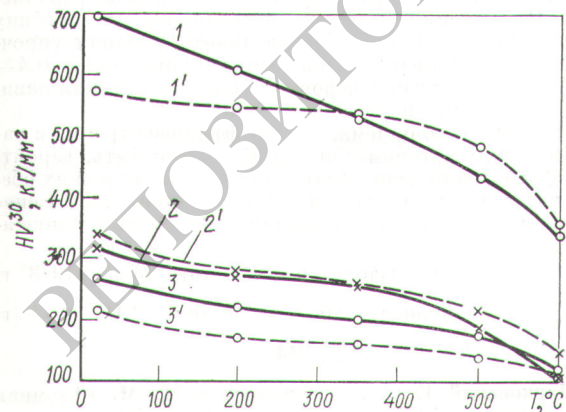


Рис. 1. Горячая твердость сталей ЭИ-347Ш (1, 2, 3) и Р18 (1', 2', 3'):

1 и 1' — исходная; 2 и 2' — термостатированная; 3 и 3' — облученная.