Полученная диаграмма, рис. 6, описывает изменение состава насыщенного пара в зависимости от состава жидкости. Даная диаграмма может быть использована не только для расчётов процессов разделения системы UF_6-IF_5-BrF_3 методами дистилляции, но и для расчёта других технологических процессов, где необходимы данные о составе паровой фазы, находящейся в равновесии с конденсированной системой UF_6-IF_5-BrF_3 любого состава.

В результате исследований фазового равновесия в системе UF_6-IF_5-BrF_3 при 353,15 K получены зависимости давления насыщенного пара от состава конденсированной и паровой фаз системы, проведён анализ характера отклонений системы от идеального поведения, построены линии постоянного содержания гексафторида урана и пентафторида йода в паровой фазе. Все полученные данные могут быть использованы для расчёта и проектирования процессов разделения системы UF_6-IF_5-BrF_3 дистилляционными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Рудников А.И. и др. Фазовые равновесия в системах на основе UF_6, BrF_3, IF_5, HF // Сб. научных трудов: Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного топливного цикла / Под ред. Б.М. Кербель. – Томск: СТИ ТПУ, 1999. – С. 39–43.
2. Zherin I.I., Amelina G.N., Kalaida R.V. Descriptions of components solubility in the systems UF_6-IF_5 and IF_5-BrF_3 // First Intern. Siberian Workshop (ISIF-2003). – Novosibirsk, 2003. – P. 14–17.
3. Fischer J., Vogel R.C. Phase Equilibrium in the Condensed Systems Uranium hexafluoride – Bromine Trifluoride and Uranium hexafluoride – Bromine Pentafluoride // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – № 19. – P. 4829–4832.
4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
5. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. – М.: Химия, 1968. – 432 с.
6. Машинный расчёт парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей: Пер. с англ. / Под ред. В.М. Платонова. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
7. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром / Под ред. А.Г. Морачевского. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 438 с.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 669.28:54

ЗАЩИТА МОЛИБДЕНОВЫХ КОНТЕЙНЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СПЕКАНИИ ДИОКСИДА УРАНА, ОТ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА И АЗОТА

Ф.В. Макаров, В.В. Гузеев, Т.И. Гузеева*

Северская государственная технологическая академия, г. Северск
E-mail: mfedorv@rambler.ru
*Томский политехнический университет

Приведены результаты исследования причин разрушения молибденовых контейнеров, используемых при спекании энергетических таблеток из диоксида урана. Исследовано влияние защитного покрытия из ниобия на изменение микроструктуры и свойств молибдена. Показано, что защитное покрытие предотвращает образование на границах зерен молибдена карбидных, нитридных и оксидных фаз, увеличивая тем самым долговременную прочность.

Введение

Молибден входит в группу тугоплавких металлов с кубической объемно-центрированной решеткой (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), являющихся одними из важнейших промышленных металлов.

Физико-химические, механические и технологические свойства молибдена в значительной степени зависят от содержания в нем примесей внедрения: кислорода, водорода, азота и углерода, а также от величины зерна, распределения и формы выделения примесных включений.

Благодаря удачному сочетанию ценных физико-химических и механических свойств молибден и сплавы на его основе получили широкое применение в химической, авиационной, ракетной и атомной промышленности [1].

При производстве таблеток энергетического диоксида урана на заключительной стадии их спекания в печах в восстановительной атмосфере используют молибденовые контейнеры. В процессе эксплуатации происходит снижение пластичности, прочности, поверхность загрязняется оксидами урана. В результате молибденовые контейнеры становятся непригодными для дальнейшей эксплуатации, выводятся из производства и складируются на предприятиях атомной промышленности.

Ввиду высокой стоимости молибдена на российском рынке необходимо решить задачу повышения долговременной прочности молибденовых контейнеров.

Основной причиной разрушения молибденовых контейнеров, является зернограничная диффузия газообразных соединений азота и углерода из атмо-

сферы печи, приводящая к образованию на границах зерен карбидов и нитридов молибдена, вызывающая твердометаллическую хрупкость [2].

Один из основных путей увеличения долговременной прочности молибденовых контейнеров является защита поверхности молибдена пленкой из тугоплавкого металла или сплава, который был бы инертен к спекаемому диоксиду урана и имел низкое сечение захвата тепловых нейтронов. Перспективным защитным элементом является ниобий. Известно [3–5], что ванадий, ниобий и тантал используют как легирующие элементы для увеличения жаростойкости, вязкости и прочности многих конструкционных и жаростойких сплавов.

Методика эксперимента

Для нанесения на поверхность молибдена защитной ниобиевой пленки использовали порошок ниобия квалификации «чда», йод кристаллический «чда», аргон «чда». В качестве материала подложки брали молибденовую пластинку размерами 20×20×2 мм с содержанием основного элемента 99,9 мас. %. Нанесение покрытия осуществляли газотранспортным способом согласно реакции $Nb+I_2 \leftrightarrow NbI_5$ на лабораторной установке, рис. 1.

Установка представляет собой горизонтальный кварцевый реактор – 3 длиной 1 м и диаметром 0,03 м, с двумя секциями электрообогрева и устройствами измерения температуры. Установка снабжена узлом дозирования и очистки газа от кислорода и паров воды. Она состоит из баллона с аргоном и колонки – 1, заполненной пирогаллолом. Подачу йода осуществляли из испарителя – 2, помещенного в термостат.

Пластинку из молибдена взвешивали, измеряли, а затем помещали в правую часть кварцевого реактора – 3. Навеску ниобиевого порошка в количестве 0,5 г помещали в левую часть реактора – 3. После этого загружали в испаритель – 2 кристаллический йод и герметично соединяли коммуникации между элементами лабораторной установки.

После продувки системы аргоном устанавливали расход последнего равным 1 л/мин; проводили нагрев левой части горизонтального реактора до 800 °С, а правой части – до 1200 °С. Далее осуществляли нагрев термостата до температуры 110 °С, при этом парциальное давление йода составляло 20 кПа. По истечении заданного промежутка времени проводили охлаждение испарителя – 2, горизонтального реактора – 3 и только по достижении температуры в реакторе 50...70 °С отключали подачу аргона.

Молибденовые пластинки, покрытые ниобием, и исходные молибденовые пластинки испытывали на ОАО «НЗХК», г. Новосибирск, где их помещали в молибденовые контейнеры совместно с таблетками из диоксида урана и пропускали через печь спекания UO_2. Процесс спекания диоксида урана протекает в атмосфере водорода с постепенно возрастающей температурой. Максимальная температура в печи составляет 1750 °С (продолжительность – 5...6 ч), а общая продолжительность цикла – 36 ч.

После 20 циклов спекания был произведен сравнительный анализ микроструктуры с использованием растрового электронного микроскопа Philips SEM 515; сравнительный анализ фазового состава – на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены микрофотографии молибденовой пластинки исходной и покрытой ниобиевой пленкой после 20 циклов спекания.

Микроструктура внешней части молибденовой пластинки заметно отличается от внутренней. В результате прохождения образцами термических циклов в печи спекания диоксида урана произошла рекристаллизация молибдена и рост зерна. Внешняя поверхность пластин покрыта большим количеством каналов, преимущественно располагающихся на границах зерна, по которым происходит межкристаллитная диффузия газообразных соединений азота и углерода, приводящая к образованию на границах зерен карбидов и нитридов молибдена. Наличие карбидов и нитридов молибдена на поверхности молибденовой пластинки подтверждено результата-

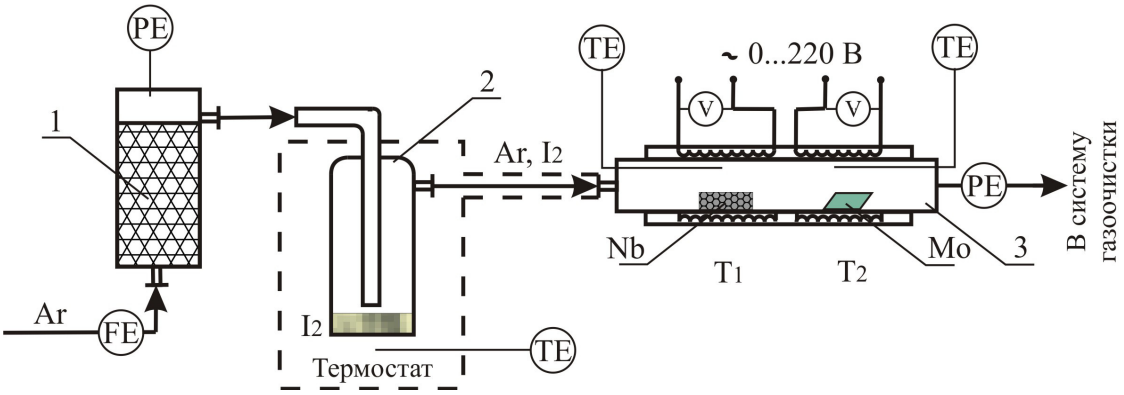

Рис. 1. *Схема лабораторной установки для нанесения газотранспортным способом ниобиевого покрытия на молибден: 1) колонка отчистки аргона от паров воды и кислорода; 2) испаритель йода; 3) реактор газотранспортного нанесения ниобиевого покрытия. PE, FE, TE – датчики давления, расхода и температуры*

ми рентгенофазового анализа. На рис. 3 представлены дифрактограммы исходной молибденовой пластинки (внутренней и внешней поверхностей), прошедшей 20 циклов в печи спекания диоксида урана.

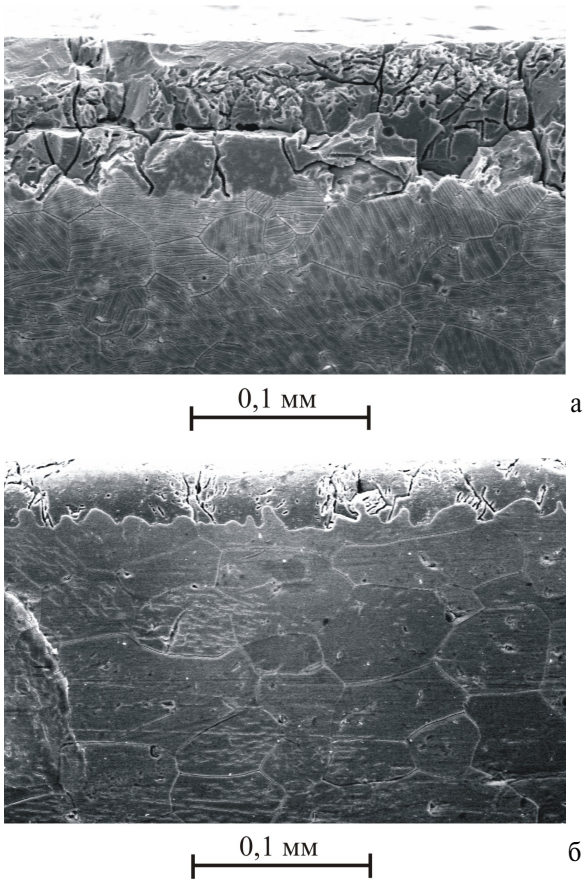

Рис. 2. *Микрофотография торцевой поверхности образца молибденовой пластинки: а) исходной; б) с нанесенной защитной пленкой ниобия*

При сравнении микрофотографий молибденовых пластинок видно, что толщина поверхностного слоя, в котором присутствует большое количество дефектов строения, каналов и выделившихся на поверхности зерен молибдена карбидных и нитридных фаз, для исходной молибденовой пластинки составляет 0,1 мм, а для молибдена, поверхность которого была защищена пленкой из ниобия – 0,03 мм. Внутренняя поверхность молибдена, защищенная ниобием, содержит меньшее количество дефектов строения.

Обсуждение результатов

Молибден, который используется в атомной промышленности при спекании таблеток из диоксида урана, представляет из себя 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 пласти-

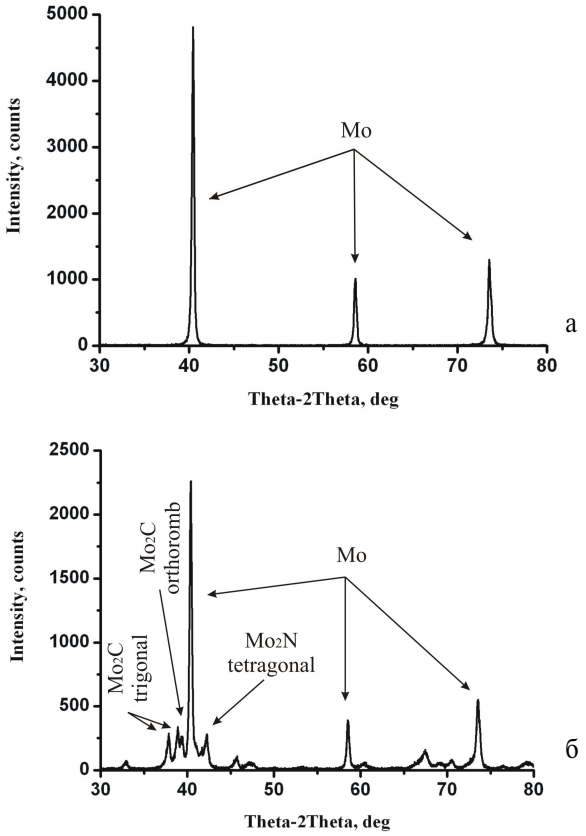

Рис. 3. *Дифрактограмма молибденовой пластинки: а) внутренней и б) внешней поверхности*

ческой деформации, деградации структуры и разрушения металлических поликристаллов. Последнее явно прослеживается при высоких температурах, когда пластическая деформация и разрушение поликристаллов связаны с внутренними поверхностями раздела, прежде всего, с границами зерен. 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 [4, 5].

Воздействие диффузионными потоками из внешней среды (водород, который используется в качестве восстановителя оксидов урана; газообразные соединения азота и углерода, которые образовались при термическом разложении нитрата алюминия и поливинилового спирта материалов связки; паров воды, которая в небольшом количестве добавляется в атмосферу водорода; кислород, выделившийся из оксидов урана) изменяет состояние тонких приповерхностных слоев молибдена, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на развитие процессов деформации и разрушения на макроуровне. Изменение структуры поверхностных слоев очень хорошо видно на всех образцах, прошедших 20 циклов спекания диоксида урана, рис. 2.

Диффузия атомов примесей по границам зерен из тонких приповерхностных слоев приводит к

значительному снижению длительной прочности вследствие преждевременного разрушения по границам зерен. Это явление, вызывающую твердометаллическую хрупкость, также обнаружено на целом ряде поликристаллических металлов [4].

Проведенные исследования позволяют сказать, что ниобиевая защитная пленка препятствует образованию на границах зерен молибдена карбидных и нитридных фаз, поверхность зерен имеет меньшее число дефектов.

Выводы

Методом газотранспортных реакций на лабораторной установке получены покрытия ниобия на молибдене при температурах: в зоне образования иодидов ниобия – 800 °С и в зоне осаждения ниобия – 1200 °С.

Электронно-микроскопическим анализом установлено, что толщина поверхностного слоя молибдена с большим количеством дефектов для чистого молибдена составляет 0,1 мм, а для молибдена с защитным покрытием из ниобия – 0,03 мм.

Рентгенофазовый анализ образцов молибдена после испытаний в промышленных условиях показал, что состав молибдена на внешней поверхности существенно отличается от объемного состава. Для внешней поверхности характерно наличие различных модификаций Mo_2C и Mo_2N, а в объеме образца молибдена эти фазы не были обнаружены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молибден в ядерной энергетике / Под ред. В.С. Емельянова, А.И. Евстюхина. – М.: Атомиздат, 1977. – 160 с.
2. Андреев Г.Г., Гузеева Т.И., Макаров Ф.В., Иванов М.Б. Состояние поверхностных слоев молибденовых лодочек, используемых для восстановления диоксида урана // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 219–223.
3. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 320 с.
4. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1998. – 184 с.
5. Мальцев М.В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 488 с.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АППАРАТА КОМБИНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ХВОСТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

В.Н. Береза, В.Ф. Дядик, С.А. Байдали

Томский политехнический университет
E-mail: baidaly@phtd.tpu.ru

Представлена математическая модель аппарата улавливания ценных компонентов из хвостовых газов сублиматного производства, учитывающая гидродинамику, термодинамику и кинетику процесса взаимодействия твердой и газообразной фаз, реализованная в пакете MATLAB. Получены и проанализированы статические и динамические характеристики аппарата как объекта управления, необходимые для синтеза алгоритма управления.

Одним из направлений федеральной программы развития энергопромышленного комплекса России на 2007–2010 гг. и на перспективу до 2015 г. является ускоренное развитие ядерной энергетики страны (постановление Правительства РФ от 6 октября 2006 г. № 605). В связи с этим возникает задача повышения производительности и эффективности работы предприятий по производству ядерного топлива для АЭС и улучшения их показателей по безопасности и экологичности.

В настоящее время гексафторид урана (ГФУ) является одним из основных промежуточных продуктов в ядерном топливном цикле. Уникальные свойства ГФУ, единственного легколетучего газообразного соединения этого элемента, успешно применяются в газодиффузионных и центробежных процессах разделения изотопов урана с целью получения продукта, обогащенного изотопом U^{235}.

В производстве ГФУ можно выделить три основных стадии:

– синтез ГФУ в пламенном реакторе фторирования;
– выделение твердого ГФУ в узле десублимации;
– улавливание фтора, фтористого водорода и ГФУ из хвостовых технологических газов в узле улавливания [1].