

УДК 546.831

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zr-U¹

©2023 г. И.А. Ковалев^{1*}, Г.П. Кочанов^{1*}, Л.О. Львов^{1*}, В.Ю. Зуфман^{1*}, А.И. Огарков^{1*}, Д.П. Шорников^{1*,2*}, Б.А. Тарасов^{1*,2*}, А.А. Коновалов^{1*}, А.В. Шокодько^{1*}, С.С. Стрельникова^{1*}, А.С. Чернявский^{1*}, К.А. Солнцев^{1*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: vankovalskij@mail.ru

^{2*}Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ «МИФИ»), Москва

Поступила в редакцию 13 декабря 2022 г.

После доработки 16 января 2023 г. принята к публикации 22 февраля 2023 г.

Установлены кинетические закономерности образования нитридов и представлена последовательность структурных превращений, характеризующих высокотемпературную (при 1900 °С) нитридизацию сплавов Zr-U, содержащих 2 и 5 мас.% U, в интервале от 3,5 до 60 мин. В ходе высокотемпературного насыщения азотом для каждого состава происходит распад твердого раствора (Zr,U) с образованием композитных структур ZrN-(ZrN_{1-n}/U_xЭ_y/U)-ZrN (где Э — O, N; n, x, y — стехиометрические коэффициенты). При распаде твердого раствора образуется нитрид циркония и выделяется фаза металлического урана, аккумулирующего в центральной части образца содержащиеся в исходном твердом растворе примеси. Кинетические кривые для температуры 1900 °С аппроксимируются экспоненциальным законом и соответствуют нитридизации циркония. Скорость нитридизации твердого раствора (Zr,U) возрастает с увеличением содержания урана. Для завершения процесса образования компактного нитрида твердого раствора (Zr,U)N стехиометрического состава необходимо повышать температуру и увеличивать длительность реакции.

Ключевые слова: нитрид циркония; керамика; твердый раствор (Zr,U); нитридизация; кинетика насыщения; окислительное конструирование.

Тугоплавкие материалы на основе нитридов переходных металлов с высокой жаропрочностью, твердостью, износостойкостью, устойчивые в агрессивных условиях, нашли широкое применение в микроэлектронике, медицине, при изготовлении обрабатываемого инструмента, в аэрокосмической промышленности [1—5]. Создание новых видов топлива и материалов на основе моонитрида урана и плутония с добавками минорных актиноидов (U,Pu,A)N, где актиноид А — Np, Am, Cm, и твердых растворов (Pu,A)N в инертных матрицах на основе ZrC, TiC, ZrN и TiN затруднено в связи со сложностью консолидации порошков нитридов, в том числе содержащих дополнительные компоненты, в высокоплотные материалы [6, 7]. Возросший интерес к

нитридному ядерному топливу [8—10] заставляет исследователей совершенствовать уже известные технологии и искать принципиально новые подходы для получения керамических изделий сложных форм, которые затруднительно получать традиционными методами [11, 12]. Предложенный авторами работы подход, позволяющий синтезировать керамику заданной формы в процессе полной нитридизации металлических заготовок [13], объединяет технологию керамических материалов с процессами, протекающими при высокотемпературной нитридизации металлов и сплавов. Кинетика и закономерности формирования субструктуры компактных нитридов, образующихся при высокотемпературной нитридизации твердых растворов урана в цирконии, мало представлены в доступной литературе и их исследование представляет значительный научный интерес.

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-13-00392).

Цель работы — исследование кинетики и установление структурных превращений в процессе формирования компактных нитридов на основе твердых растворов (Zr,U)N.

Материалы и методика эксперимента. Исследование процесса нитридации проводили на образцах в виде лент длиной 60 мм, сечением $3,0 \times 0,3$ мм, изготовленных из проката сплава на основе твердого раствора урана в цирконии (2 и 5% U)². Шихту, состоящую из смеси урана-238 и иодидного циркония (ТУ 95.46-97) в заданных соотношениях, переплавляли в дуговой печи МИФИ 9.3 (Россия, НИЯУ «МИФИ») в слиток с равномерным составом. Для удаления оксидной пленки слиток травили в смеси (объемное отношение 1:1) азотной и плавиковой кислот и отжигали в вакуумной печи сопротивления при температуре 1000 °С в течение 1 ч, после чего запечатывали в медную тонкостенную трубу для предотвращения окисления, нагревали в индукторе до температуры 800—900 °С и проковывали в пластину толщины ~3 мм. Послековки образец прокатывали в несколько этапов до толщины 0,3 мм. После каждого этапа прокатываемый материал нагревали в вакуумной печи сопротивления до температуры 900 °С (выше температуры фазового перехода циркония).

Элементный состав исходных сплавов определяли и контролировали на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа Bruker S8 Tiger (серия 2) в вакууме по нестандартной методике с применением ПО QUANT-EXPRESSTM.

Нитридизацию проводили резистивным нагревом в среде азота особой чистоты марки 6,0 (ГОСТ 10157—79) при температуре 1900 °С. Для синтеза выбрана температура, близкая к температуре перитектической реакции [14], что наиболее интересно для рассмотрения кинетических реакций при изучении процесса получения керамического материала из сплава на основе твердого раствора урана в цирконии при содержании 2 и 5% U.

Изотермичность процесса контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (Германия) (погрешность 0,1%). Для глубокого понимания процессов, протекающих при

азотировании двойной системы, проведена нитридизация проката иодидного циркония.

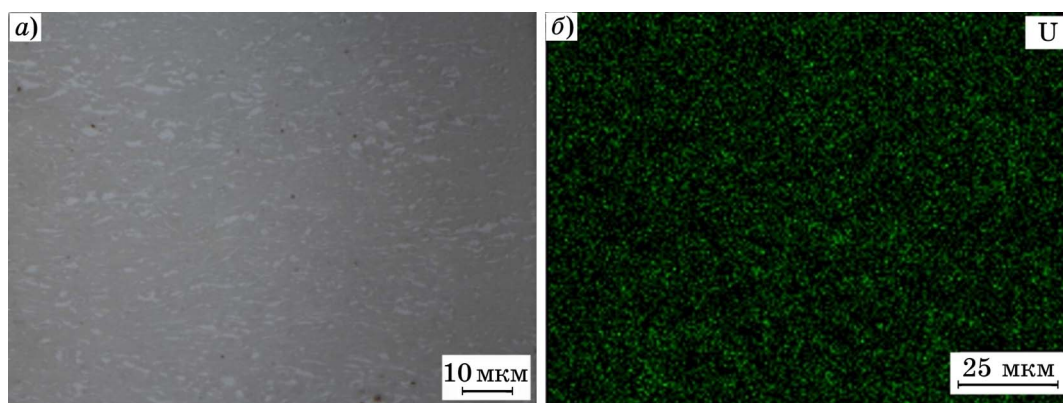
Кинетику насыщения циркония азотом экспериментально определяли по приросту массы образца в течение 60 мин. Погрешность измерения массы составляла $\pm 0,0001$ г. В процессе нагрева оценивали изменение электросопротивления образца.

Фазовый состав приповерхностного слоя (глубиной ~7 мкм) и порошковых проб образцов определяли на дифрактометрах: вертикальном рентгеновском XRD-6000 (θ — 2θ) фирмы Shimadzu и ARL X'TRA (θ — θ) в геометрии Брэгга—Брентанно. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuK_α). Приборы были откалиброваны по стандартному образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси 2θ относительно эталона не превышала $0,005^\circ$. Кристаллические фазы идентифицировали по Банку данных [15]. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к оси $\theta = 90^\circ$ функцией Нельсона—Райли с аппроксимацией прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла $5 \cdot 10^{-5}$ нм.

Морфоструктуру поверхности поперечных сколов и шлифов исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Axio Observer 3 (Carl Zeiss) в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте. Для оценки состава фаз в образцах исследование проведено с помощью электронного микроанализатора Jeol JXA-iSP100, оснащенного детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BED-C) электронов для наблюдения внешнего вида образцов, а также энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводили в режимах «точечный анализ» и «картирование» (построение карты распределения концентраций элементов по поверхности образца).

Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1, а приведена морфоструктура поверхности образца исходного сплава Zr-U после селективного травления в разбавленном водном растворе $\text{HF-NH}_4\text{HF}_2$, а на фиг. 1, б — карта распределения урана по поверхности образца в матрице циркония.

²Здесь и далее в статье содержание компонентов в мас. %.



Фиг. 1. Морфоструктура поверхности и карта распределения урана по поверхности образца исходного сплава Zr-5% U

Анализ образцов исходных сплавов подтверждает преимущественно равномерное распределение урана. Морфология поверхности шлифа на оптическом микроскопе показывает распределение включений параллельными слоями вдоль плоскости прокатки. В исходных образцах сплавов, содержащих 2 и 5% U (фиг. 2, дифрактограммы 1, 2), методом рентгенофазового анализа не фиксируется наличие отдельной фазы урана. При этом исходный сплав, содержащий 2% U, в основном однофазный: α -твердый раствор (Zr,U) (ГПУ, пр. гр. №194 — $P/63mmc$). В сплаве, содержащем 5% U, помимо фазы α -твердого раствора (Zr,U) отчетливо определяется пик при $2\theta = 35,6—35,9^\circ$ в сочетании с некоторой неровностью при $51,5^\circ$, что позволяет говорить о присутствии некоторого количества β -твердого раствора (Zr,U) (ОЦК, пр. гр. №229 — $Im\bar{3}m$) (см. фиг. 2, дифрактограмма 2). Так как на дифрактограмме 1 едва фик-

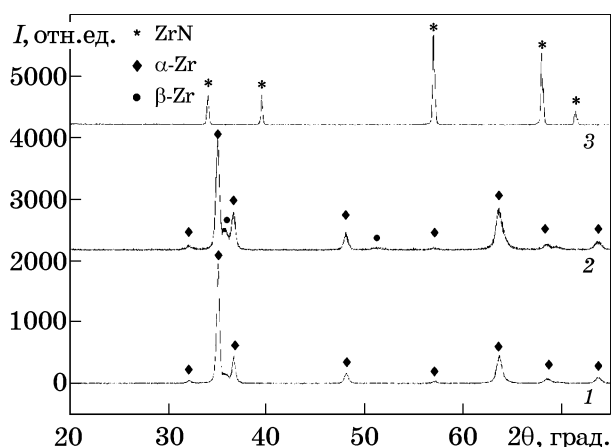
сируются следы, предположительно также относящиеся к фазе β -твердого раствора, можно предположить, что доля β -фазы возрастает с увеличением содержания урана в сплаве, что следует из роста относительной интенсивности соответствующих отражений. Наблюдаемое на дифрактограммах уширение рефлексов обеих фаз свидетельствует о микронапряжениях в исходных сплавах, возникших в результате проката.

На фиг. 3 приведены кинетические зависимости доли W поглощенного азота (отношение увеличения массы образца к исходному ее значению) от времени. Ошибка измерений не превышает 5%.

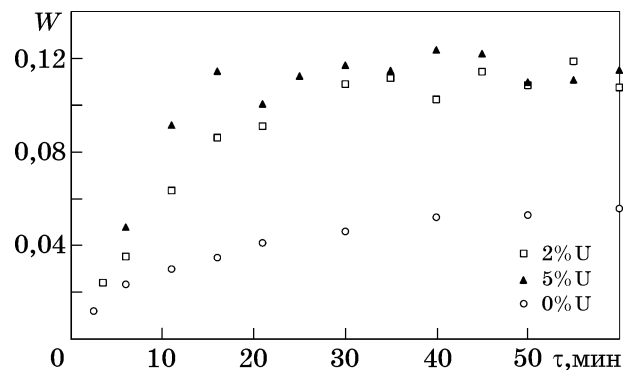
Анализ кривых показал, что кинетика нитридации твердых растворов, содержащих 2 и 5% U, аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$W = W_0[1 - \exp(-kT)],$$

где W_0 — предэкспоненциальный множитель; k — константа скорости, мин^{-1} ; T — температура, К.

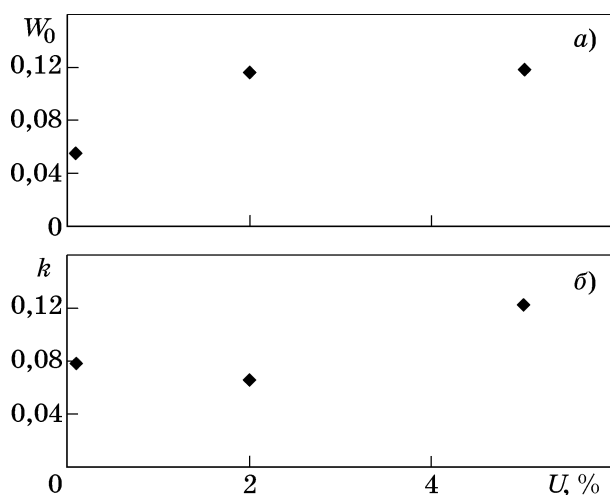


Фиг. 2. Рентгеновские дифрактограммы поверхности образцов: 1 — исходный сплав Zr-2% U; 2 — исходный сплав Zr-5% U; 3 — сплав Zr-2% U после нитридации при 1900 °C в течение 11 мин



Фиг. 3. Кинетика насыщения азотом сплавов Zr-U, содержащих 2 и 5% U, и иодида циркония при температуре нитридации 1900 °C

В отличие от двустадийной кинетики нитридации чистого циркония [16] на кинетической кривой для твердого раствора (Zr,U) ($T = 2173$ К, $\tau = 3,5-60$ мин) второй участок не идентифицируется. Поглощение основного количества азота с образованием нитрида $(\text{Zr,U})\text{N}_{0,8}$ происходит в течение 30 мин для состава, содержащего 2% U, и 16 мин для сплава с 5% U. При увеличении содержания урана возрастает константа скорости

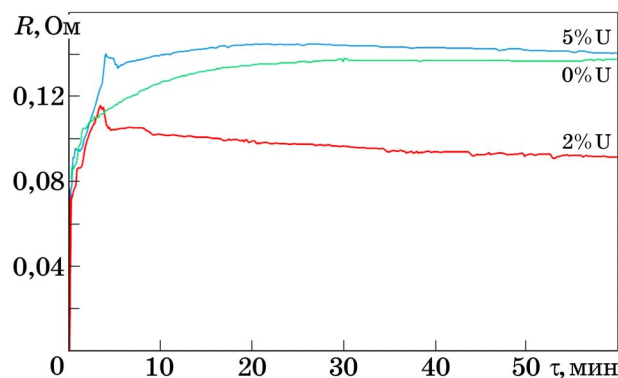


Фиг. 4. Влияние содержания урана в сплаве на предэкспоненциальный множитель (a) и константу скорости реакции нитридации сплава Zr-U (б)

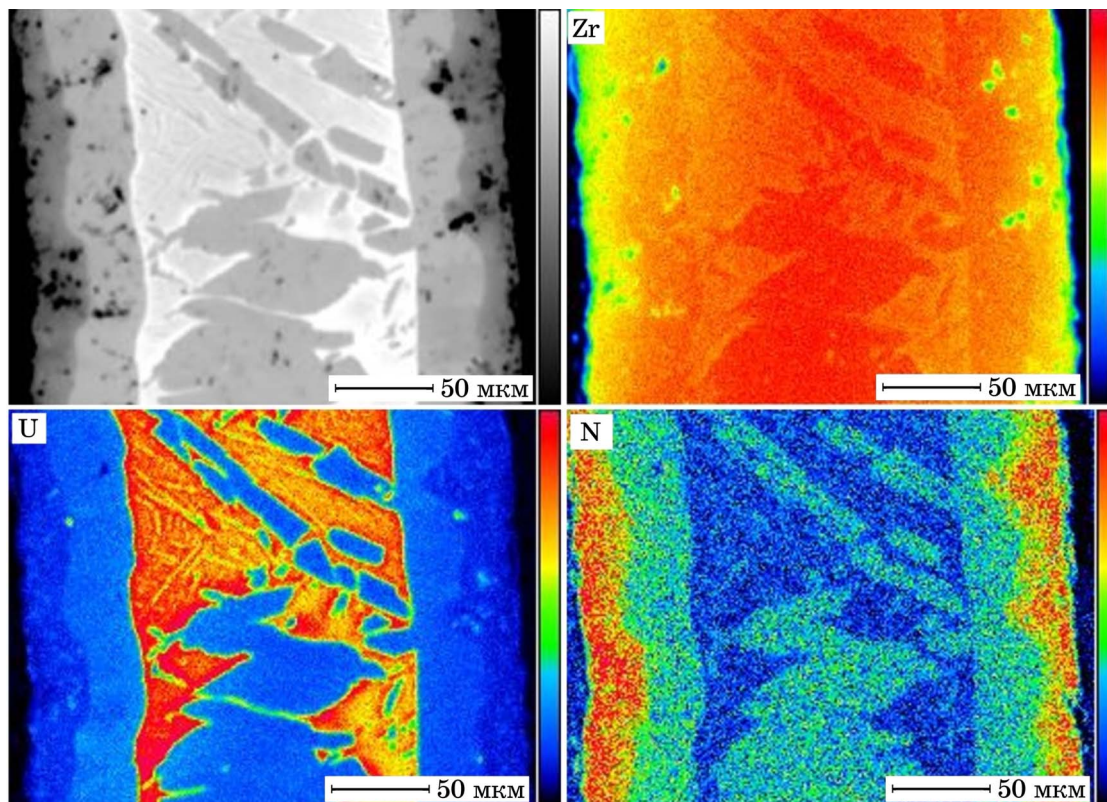
реакции и, следовательно, предельное значение прироста W_0 , одинакового для обоих сплавов, достигается быстрее.

Предэкспоненциальный множитель и константа скорости реакции нитридации в зависимости от содержания урана в сплаве Zr-U представлены на фиг. 4.

Электрическое сопротивление образцов зависит от длительности синтеза (фиг. 5). В начале нитридации сопротивление твердых растворов достигает максимума, далее наблюдается плавное снижение с увеличением доли поглощенного азота. Максимальное увеличение электрического сопротивления



Фиг. 5. Изменение электрического сопротивления образца от длительности синтеза разных составов



Фиг. 6. Элементное картирование поверхности шлифа образца сплава Zr-2%U после нитридации при 1900 °C в течение 6 мин

установлено для образца, содержащего 5% U, значения сопротивления для образца сплава с 2% U меньше, чем в случае нитридации чистого циркония. Форма кривых изменения сопротивления для твердых растворов более сложная по сравнению с плавной зависимостью в случае нитридации чистого циркония. Авторы объясняют это началом распада твердых растворов, сопровождающимся выделением металлической фазы в области протекания химической реакции.

Сепарация металлической фазы урана в области протекания химической реакции нитридации подтверждается данными элементного картирования (фиг. 6) поверхности поперечного шлифа образца сплава с 2% U (1900 °C, $\tau = 6$ мин).

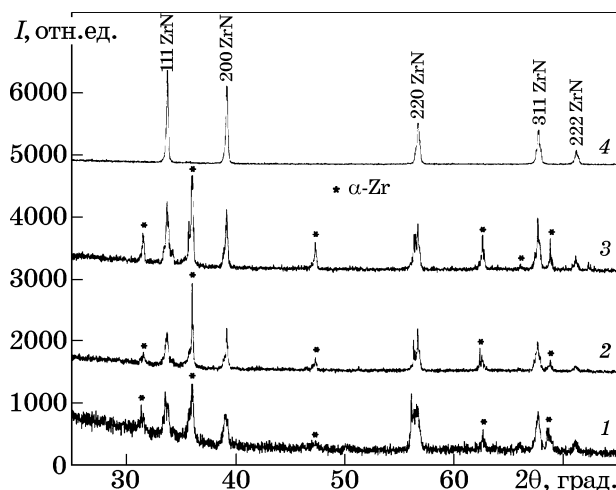
На приведенной на фиг. 2 дифрактограмме 3 представлен спектр для приповерхностного слоя образца в результате нитридации твердого раствора сплава с 2% U при 1900 °C в течение 11 мин. Видно, что уже в начальной стадии нитридации на поверхности образуется нитрид циркония исключительно стехиометричного состава с параметром кристаллической решетки 4,577(3) Å очень близким к параметру решетки нитрида циркония, полученного из иодидного циркония [17].

На фиг. 7, 8 приведены рентгеновские дифрактограммы в объеме нитридной керамики и металлокерамики на основе твердого раствора (Zr,U) с 2,0 и 5,0% U, синтезированной в течение 6—40 мин при температуре 1900 °C.

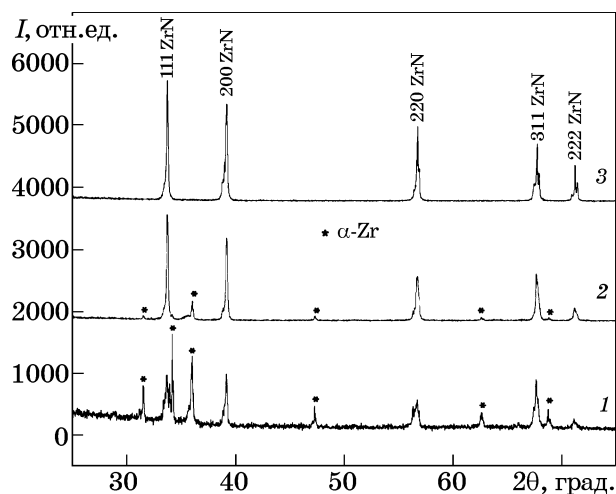
Установлено, что увеличение содержания урана в исходном сплаве приводит к росту скорости исчезновения фазы α -твердого раствора (Zr,U), что полностью согласуется с данными кинетических закономерностей нитридации этих сплавов.

На фиг. 9 представлено изменение параметра a кристаллической решетки ZrN в зависимости от длительности синтеза и состава сплава.

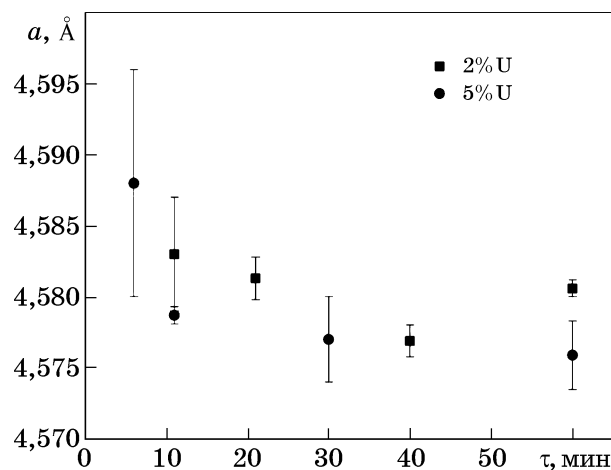
На начальной стадии формирования нитрида циркония уран не участвует в химической реакции с азотом. Параметр кристаллической решетки образовавшегося ZrN в объеме образца в момент выхода кинетики процесса нитридации на плато (см. фиг. 3) соответствует параметру решетки нитрида циркония, синтезированного из иодидного циркония ($a = 4,5783$ Å) [17], и не зависит от количества урана в исходном сплаве.



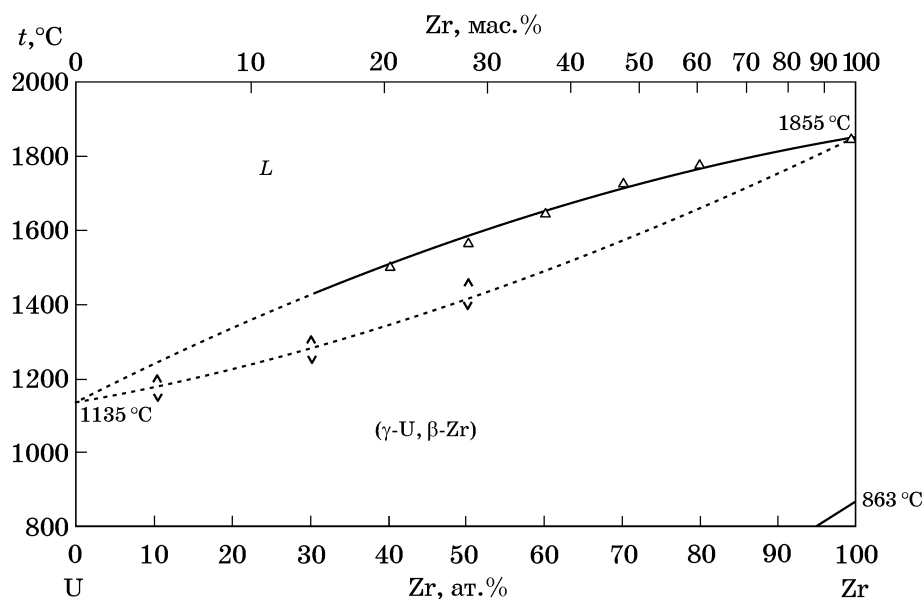
Фиг. 7. Рентгеновские дифрактограммы в объеме сплава на основе твердого раствора (Zr,U) с 2% U после нитридации при 1900 °C в течение 6 (1), 11 (2), 21 (3) и 40 мин (4)



Фиг. 8. Рентгеновские дифрактограммы в объеме сплава на основе твердого раствора (Zr,U) с 5% U после нитридации при 1900 °C в течение 6 (1), 11 (2) и 30 мин (3)



Фиг. 9. Изменение параметра a кристаллической решетки ZrN в нитридах твердого раствора (Zr,U)N в зависимости от содержания урана после нитридации при 1900 °C



Фиг. 10. Фрагмент диаграммы состояния Zr-U [14]

Из диаграммы состояния Zr-U (фиг. 10) следует, что в процессе концентрации урана в центре образца температура плавления металлического остатка снижается [14], что приводит к образованию нитрида из жидкой фазы. Протекание синтеза выше температуры перитектической реакции подтверждается анализом микроструктуры керамики и морфоструктурой поверхности поперечных шлифов (фиг. 11).

Несмотря на то, что уран в отличие от ниобия [17] на начальной стадии нитридации не участвует в образовании компактного нитрида циркония, формирование кера-



Фиг. 11. Морфоструктура поверхности шлифа нитридной керамики, синтезированной при температуре 1900 °C как пример формирования нитридной фазы из расплава твердого раствора (Zr,U)

мики протекает с более высокой скоростью. Внедрение в решетку циркония массивных атомов урана приводит к ее искажениям и образованию точечных дефектов, ускоряющих диффузию атомов азота. Увеличение доли урана в твердом растворе соответственно ускоряет процесс нитридации. Имеющий значительно меньшее, чем цирконий, сродство к азоту, уран выделяется в виде расплава, концентрируется в геометрическом центре образца и вступает в реакцию с азотом на завершающем (более 60 мин) этапе процесса.

Установлены кинетические закономерности образования нитридов и представлена последовательность структурных превращений, характеризующих высокотемпературную нитридацию сплавов на основе твердого раствора (Zr,U) с содержанием 2 и 5% U при температуре 1900 °C в интервале длительности синтеза от 3,5 до 60 мин. Для завершения процесса образования компактного нитрида твердого раствора (Zr,U)N стехиометрического состава необходимо повышать температуру и увеличивать длительность реакции.

Выводы. 1. Установлено, что кинетика нитридации твердых растворов (Zr,U) при температуре 1900 °C аппроксимируется экспоненциальным законом и соответствует кинетике нитридации циркония.

2. Обнаружено, что процесс нитридации сопровождается распадом твердого раствора (Zr,U) с образованием композитных

структур $\text{ZrN}-(\text{ZrN}_{1-n}/\text{U}_x\text{Э}_y/\text{U})-\text{ZrN}$ (где Э — О, N; n, x, y — стехиометрические коэффициенты).

3. Показано, что высокотемпературное азотирование твердого раствора (Zr,U) протекает с образованием нитрида циркония и сепарацией фазы металлического урана в центральной части образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wuchina, E. Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB_2 , HfC_x , HfN_x and $\alpha\text{Hf(N)}$ / E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort, F. Guitierrez-Mora // *J. Mater. Sci.* 2004. V.39. №19. P.5939—5949.
2. Dong, Sh. Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage / Dong Sh., Chen X., Gu L., Zhou X., Xu H., Wang H., Liu Zh., Han P., Yao J., Wang L., Cui G., Chen L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V.3. №1. P.93—98. DOI : 10.1021/am100951h.
3. Bläß, U.W. Bulk titanium nitride ceramics-Significant enhancement of hardness by silicon nitride addition, nanostructuring and high pressure sintering / U.W. Bläß, T. Barsukova, M.R. Schwarz, A. Köhler, C. Schimpf, D. Rafaja, E.1. Kroke, U. Mühle, I.A. Petruscha // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V.35. №10. P.2733—2744. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.005
4. Hollmer, T. Manufacturing methods for (U-Zr)N-fuels: student thesis / T. Hollmer. — Stockholm : AlbaNova University Centre. 2011. 80 p.
5. Li, J.Y. Zirconium nitride (ZrN) fibers prepared by carbothermal reduction and nitridation of electrospun PVP/zirconium oxychloride composite fibers / J.Y. Li, Y. Sun, Y. Tan, F.M. Xu, X.L. Shi, N. Ren // *Chem. Eng. J.* 2008. V.144. №1. P.149—152.
6. Xin, X. Photochemical synthesis of transition metal-stabilized uranium(VI) nitride complexes / Xin X., Douair I., Rajeshkumar T., Zhao Y., Wang S., Maron L., Zhu C. // *Nature Communications.* 2022. V.13(1). Art.3809.
7. Turner, J. UN-UB₂ composite fuel material ; improved water tolerance with integral burnable absorber / J. Turner, J. Buckley, R.N. Worth, M. Salata-Barnett, M.J.J. Schmidt, T.J. Abram // *J. Nucl. Mater.* 2022. V.559. Art.153471.
8. Zheng, L. Layer-structured Cr/Cr_xN coating via electroplating-based nitridation achieving high deuterium resistance as the hydrogen permeation barrier / Zheng L., Li H., Zhou J., Tian X., Zheng Z., Wang L., Wang X., Yan Y. // *J. Advanc. Ceram.* 2022. V.11(12). P.1944—1955.
9. Кривов, М.П. Влияние структурно-фазового состояния нитридного ядерного топлива на ресурс ТВЭЛА / М.П. Кривов, Г.А. Киреев, А.В. Тенишев // *Атомная энергия.* 2019. Т.127. №1. С.25—29.
10. Кинёв, Е.А. Методики материаловедческих исследований нитридного ядерного топлива / Е.А. Кинёв, А.В. Барыбин, В.Л. Панченко, В.А. Цыгвинцев // *Вопр. атомн. науки и техники. Серия : Материаловедение и новые материалы.* 2021. №3 (109). С.85—95.
11. Solntsev, K.A. Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTWC) / K.A. Solntsev, E.M. Shustorovich, Y.A. Buslaev // *Dokl. Chem.* 2001. V.378. №4—6. P.143—149.
12. Солнцев, К.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокон Al и его сплава / К.А. Солнцев, Е.М. Шусторович, А.С. Чернявский, И.В. Дуденков // *ДАН.* 2002. Т.385. №3. С.372—377.
13. Кузнецов, К.Б. Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги / К.Б. Кузнецов, К.А. Шашкеев, С.В. Шевцов, А.И. Огарков, Н.Н. Третьяков, М.П. Саприна, А.В. Костюченко, А.С. Чернявский, В.М. Иевлев, К.А. Солнцев // *Неорган. матер.* 2015. Т.51. №8. С.893—900. DOI : 10.7868/S0002337X15080126 (Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Tretyakov N.N., Saprina M.P., Kostyuchenko A.V., Chernyavskii A.S., Ievlev V.M., Solntsev K.A. Structure and hardness of ceramics produced through high-temperature nitridation of zirconium foil // *Inorg. Mater.* 2015. V.51. №8. P.820—827. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080129>)
14. Sheldon, R.I. The U-Zr (uranium-zirconium) system / R.I. Sheldon, D.E. Peterson // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. V.10. №2. P.165—171.
15. Powder diffraction file. Alphabetical index inorganic compounds. — Pensilvania : ICPDS, 1997.
16. Кузнецов, К.Б. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридации / К.Б. Кузнецов, И.А. Ковалев, В.Ю. Зуфман, А.И. Огарков, С.В. Шевцов, А.А. Ашмарин, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // *Неорган. матер.* 2016. Т.52. №6. С.609—611. DOI : 10.7868/S0002337X16060075. — (Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Zufman V.Yu., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Kinetics of zirconium saturation with nitrogen during high-temperature nitridation // *Inorg. Mater.* 2016. V.52. №6. P.558—560. DOI : 10.1134/S0020168516060078.)
17. Kovalev, I.A. Compositional evolution of zirconium and niobium in the process of high-temperature nitridation of Zr-Nb alloys / I.A. Kovalev, G.P. Kochanov, L.O. L'vov, S.V. Shevtsov, S.V. Kannikin, A.N. Sitnikov, S.S. Strel'nikova, A.S. Chernyavskii, K.A. Solntsev // *Mendelev Communications.* 2022. V.32. Is.4. P.498—500. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.022>.