

УДК 544.014:621.039.542.33

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСИЛИЦИДА ТРИУРАНА С КЕРАМИКАМИ И ТУГОПЛАВКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2025 г. В. Е. Рукосуев<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Тенишев<sup>a</sup>, А. В. Лысиков<sup>b</sup>, Л. А. Карпюк<sup>b</sup>, Д. П. Шорников<sup>a</sup>, Е. Н. Михеев<sup>b</sup>, В. В. Новиков<sup>b</sup>, Р. Б. Сивов<sup>b</sup>, Г. А. Иванов<sup>a</sup>, А. С. Быканов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

<sup>b</sup>Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, Москва, 123098 Россия

\*E-mail: verukosuev@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 30.07.2024 г.

В статье рассмотрено высокотемпературное взаимодействие дисилицида триурана  $U_3Si_2$  с  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Mo$  и  $Ta$ . Для этого проведен теоретический анализ образования эвтектик в данных системах и эксперименты по нагреву образцов из дисилицида триурана, расположенных на подложках из соответствующих материалов, в вакууме до температуры  $1500^\circ C$ . В результате было показано отсутствие взаимодействия  $U_3Si_2$  с  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $Mo$ . Экспериментально подтверждено образование эвтектики в системе  $U_3Si_2-Al_2O_3$ . Помимо этого, было выявлено сильное взаимодействие  $U_3Si_2$  с  $Ta$  с образованием диффузионных слоев.

**Ключевые слова:** дисилицид триурана, керамика, тугоплавкие материалы, эвтектика

**DOI:** 10.56304/S2079562924060368

### ВВЕДЕНИЕ

Дисилицид триурана  $U_3Si_2$  является перспективным ядерным топливным материалом, предложенным в качестве замены для традиционно используемого в этой области диоксида урана  $UO_2$  [1–3]. Одним из критически важных аспектов при производстве изделий методом спекания из порошков и анализе их высокотемпературных свойств является предотвращение взаимодействия материала с подложкой или оснасткой. В то же время точные данные такого рода о поведении дисилицида триурана отсутствуют, но в некоторых работах сообщается, что порой наблюдается высокотемпературное взаимодействие с материалами оснастки [4].

Имеющиеся литературные данные в основном сосредоточены на взаимодействии дисилицида триурана с материалами оболочки, такими как  $Zr$ , сплавы системы  $Fe-Cr-Al$  и  $SiC$ , в то время как для спекания или высокотемпературных экспериментов используются обычно оксидные керамики и тугоплавкие металлы. Например, оксид алюминия или молибден традиционно используются в качестве оснастки при определении теплофизических свойств. В качестве подложек для спекания часто используют тантал и оксид иттрия. Использование методов порошковой металлургии подразуме-

вает помол материала до состояния порошка, в процессе которого локальные температуры в месте контакта с измельчаемым материалом способны достигать весьма высоких значений. Из-за этого важно установить совместимость дисилицида триурана с такими материалами как оксид циркония и оксид алюминия, которые часто используется в таком качестве.

Таким образом, целью данной работы является теоретический анализ и экспериментальная проверка высокотемпературного взаимодействия при температуре  $0.9T_{\text{плав}}$   $U_3Si_2$  с  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Mo$  и  $Ta$ .

**Предварительный анализ.** Для проверки на взаимодействие с дисилицидом триурана были выбраны материалы, которые часто используются в оснастке для высокотемпературных исследований или спекания: керамика  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , и тугоплавкие металлы  $Mo$  и  $Ta$ . Температура плавления каждого из этих материалов выше, чем у дисилицида триурана, поэтому главную проблему их совместимости должно представлять образование легкоплавкой эвтектики при высокотемпературном взаимодействии.

Для многих систем, особенно многокомпонентных, фазовые диаграммы так и не были определены экспериментально. Построение сечений

**Таблица 1.** Энтропийный, температурный и объемный факторы

Материал	$n_s$	$n_t$	$0.55n_v^2$
BeO	1.455	0.320	11.837
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.470	0.285	1.612
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.091	0.167	4.968
ZrO <sub>2</sub>	1.455	0.350	1.599
Mo	3.177	0.331	7.322
Ta	4.017	0.412	1.715

**Таблица 2.** Характеристики образцов

Подложка	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	ТП, %	$\Delta m$ , г
Ta	11.46	93.9	Нельзя измерить
BeO	10.04	82.3	+0.0103
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.16	83.3	+0.0021
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.56	78.4	+0.0353
ZrO <sub>2</sub>	10.28	84.3	+0.0096
Mo	10.22	83.8	+0.0089

многокомпонентных систем в псевдобинарном приближении с помощью вычислительных методов требует специализированного программного обеспечения и обширных баз данных, которых в настоящее время недостаточно для большинства систем, включая рассматриваемые в этой работе. При этом даже расчет простых бинарных фазовых диаграмм для сплавов на основе термодинамических критериев подвержен значительным ошибкам.

В то же время возможность образования эвтектики может быть предположена исходя из статистического анализа бинарных фазовых диаграмм. Для оценки возможности образования эвтектики с достоверностью 94.8% в работе [5] предложено использовать неравенства, которые сравнивают между собой энтропийный, температурный и объемный факторы, поскольку эвтектика формируется в зависимости от типа химической связи между компонентами и сходства их физико-химических свойств:

$$n_s \leq 1.10 \text{ или } n_t \leq 0.55n_v^2,$$

где  $n_s = S_{Am}/S_{Bm}$ ,  $S_m$  – энтропия плавления, при этом  $S_{Am} > S_{Bm}$ ;  $n_t = 1 - T_{Am}/T_{Bm}$ ,  $T_m$  – температура плавления, при этом  $T_{Am} < T_{Bm}$ ;  $n_v = (d_A/d_B)^3 + V_A/V_B - 2 + b$ ,  $d$  – атомный диаметр компонентов,  $V$  – их объем,  $b$  – коррекция различия валентности.

Эвтектика должна образовываться в случае, когда только одно неравенство не выполняется. Рас-

считанные в псевдобинарном приближении с помощью пакета MATLAB факторы приведены в табл. 1. Данные для расчета были взяты из работ [6, 7].

По полученным данным можно предсказать образование эвтектики в случае взаимодействия дисилицида триурана с оксидом алюминия, так как в остальных случаях не выполняются оба неравенства.

**Описание эксперимента.** В качестве исходного сырья для получения дисилицида триурана был использован металлический обедненный уран чистотой 99% в виде прутков и полупроводниковый кремний в форме литых пластин чистотой 99.98%. Плавка силицида осуществлялась в аргоно-дуговой печи способом, указанным в работе [8]. Далее слитки были измельчены в вибрационной мельнице. Из полученного порошка были изготовлены прессовки массой около 2.5 г, диаметром 6.95 мм и высотой 7.3–7.4 мм. Плотность прессовок между собой практически не различалась и составляла  $66 \pm 1\%$  ТП (ТП = 12.2 г/см<sup>3</sup>). Порошковые прессовки были выбраны как материал для эксперимента с целью имитировать спекание.

Для исследования совместимости полученные образцы были размещены на заранее подготовленных подложках из BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mo и Ta, после чего помещены в вакуумную печь сопротивления СНВЭ. В вакууме  $10^{-5}$  Па был произведен нагрев до максимальной температуры 1773 К ( $\approx 0.9T_{\text{плав}}$ ,  $T_{\text{плав}} = 1935$  К) со скоростью 5°C/мин с последующей изотермической выдержкой 2 ч. После охлаждения со скоростью 10°C/мин, образцы были извлечены из вакуумной печи, и их поверхности были исследованы методом электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА), чтобы установить наличие на поверхности химических элементов из подложек.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов после эксперимента приведены в табл. 2. Внешний вид подложек после взаимодействия представлен на рис. 1.

Поверхность образцов, использовавшихся с подложками BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mo представлена на рис. 2, а в табл. 3 приведены соответствующие данные МРСА. Иттрий, цирконий, бериллий и молибден не были обнаружены на поверхности образца, что позволяет сделать вывод об отсутствии существенного взаимодействия этих подложек с дисилицидом триурана в данном диапазоне температур. Этот факт соответствует теоретическим расчетам.

Микроструктура поверхности образца после отжига на подложке из оксида алюминия представлена на рис. 3. Результаты МРСА приведены

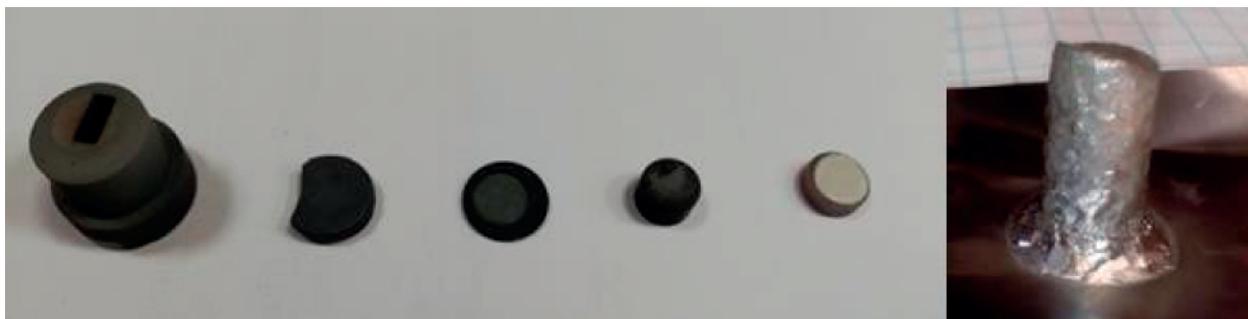


Рис. 1. Внешний вид подложек после выдержки в печи, слева направо: BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mo, Ta.

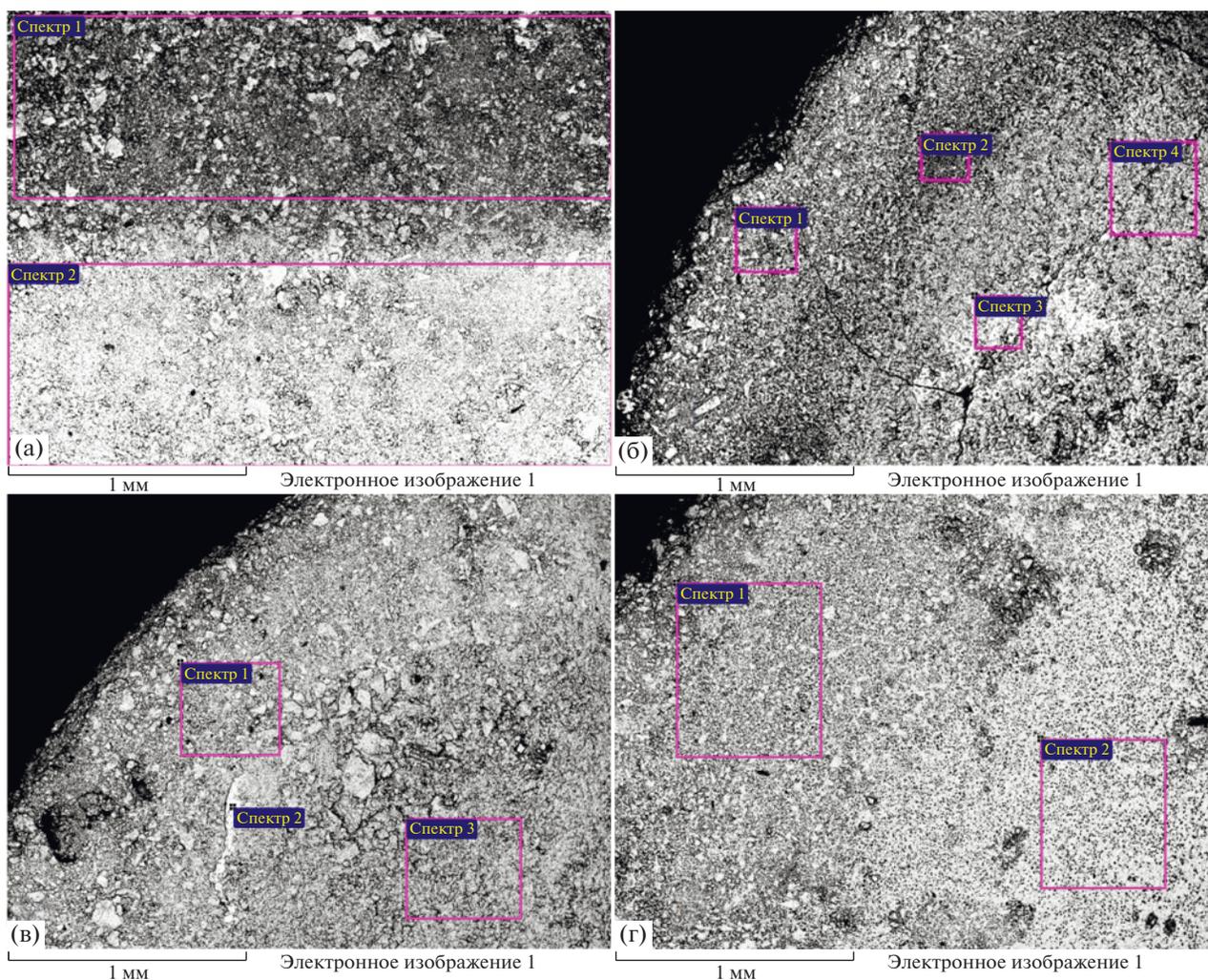


Рис. 2. Поверхность спеченных таблеток в месте контакта: (а) BeO, (б) Mo, (в) ZrO<sub>2</sub>, (г) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

в табл. 4. Можно отметить наличие сильного взаимодействия между U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> и оксидом алюминия. Образец расширяется к низу, на подложке остался характерный след провала. Тем не менее, прилипание образца и подложки не произошло. Можно

сделать вывод об образовании легкоплавкого эвтектического соединения системы U–Si–Al–O, что и было предсказано теоретически по данным табл. 1.

**Таблица 3.** Результаты МРСА для рис. 2

Спектр	O, мас.%	Si, мас.%	U, мас.%
1a	17.5	5.1	77.4
2a	17.3	5.2	77.5
1б	—	7.6	92.4
2б	—	7.5	92.5
3б	—	8.2	91.8
4б	—	7.2	92.8
1в	17.1	4.9	78.0
2в	22.5	—	77.6
3в	17.2	5.5	77.4
1г	18.5	4.7	76.8
2г	17.9	4.9	77.2

**Таблица 4.** Результаты МРСА в месте взаимодействия  $U_3Si_2$  с  $Al_2O_3$ 

Спектр	O, мас.%	Al, мас.%	Si, мас.%	U, мас.%
1	19.3	10.4	5.6	64.7
2	21.1	10.7	5.4	62.8
3	22.2	11.6	5.1	61.1
4	19.2	10.1	5.7	65.0

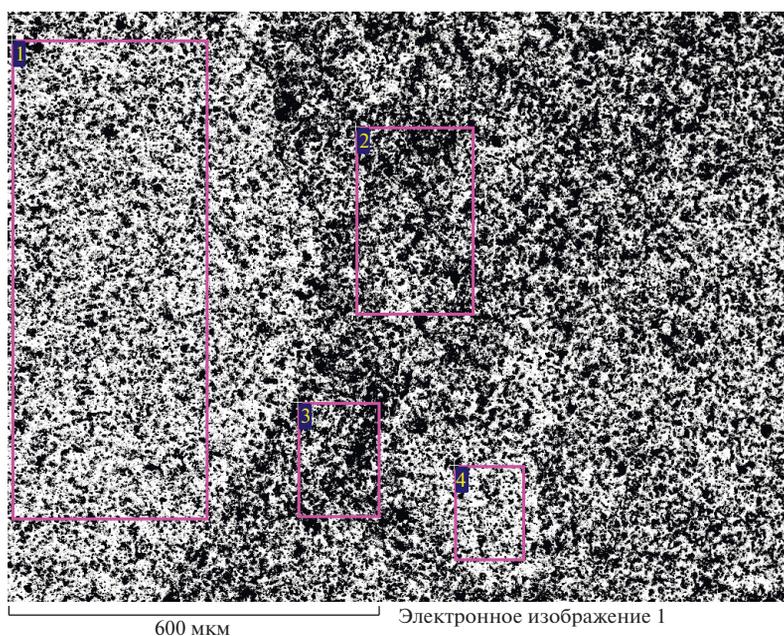
Незначительные вариации в концентрации элементов могут быть связаны с микроструктурными особенностями образца, но в целом распределение компонентов по поверхности материала од-

нородно. Относительно стехиометрического состава дисилицида триурана наблюдается значительный недостаток урана, что говорит о на то, что часть его может образовывать новые фазы из металлического урана или обедненных кремнием фаз  $U_3Si$ , дополнительно снижая температуру плавления. Большой по сравнению с другими привес и самая низкая плотность данного образца указывают на значительную диффузию оксида алюминия в ходе реакции, что и приводит к образованию провала на подложке из-за потери материала.

Размещенный на танталовой подложке образец дисилицида триурана оказался полностью к ней приплавлен. Так как поверхность в месте контакта исследовать не представлялось возможным, образец с подложкой были разрезаны вертикально и срез в месте контакта был исследован методами электронной микроскопии, что представлено на рис. 4. Соответствующие данные МРСА приведены в табл. 5.

Образование сложной многослойной структуры с различными фазами и химическими составами указывает на диффузионный характер взаимодействия тантала и дисилицида триурана, при этом диффузия является взаимной, так как значительное количество урана было обнаружено в материале подложки. Из диаграммы состояния U-Ta [9] видно, что при таких концентрациях элементов на поверхности тантала была образована перитектическая смесь.

Можно заключить, что диффузия урана в тантал создает широкую (1.8 мм) обедненную им область, что приводит к образованию фазы USi в со-

**Рис. 3.** Результат взаимодействия дисилицида триурана с оксидом алюминия.

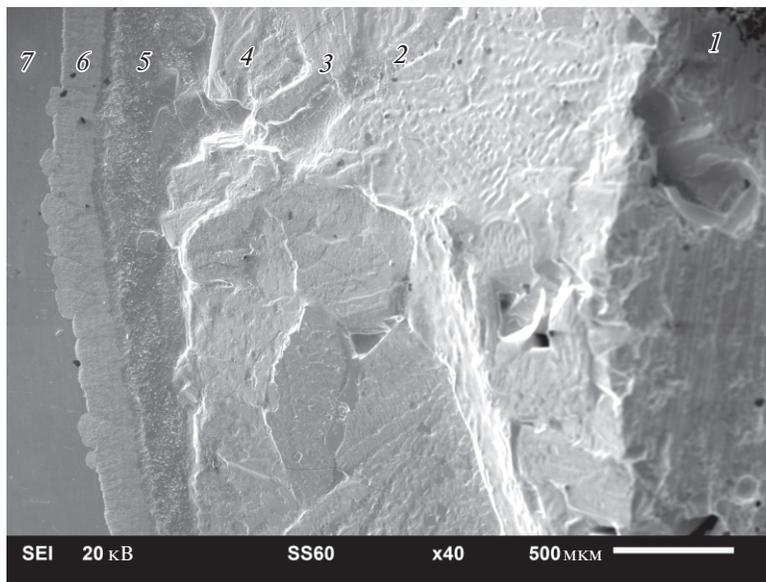


Рис. 4. Вертикальный срез приплавившегося к Та подложке образца  $U_3Si_2$ .

ответствии с диаграммой состояния уран–кремний. В этой фазе в дальнейшем растворяется диффундировавший тантал, что явно отличает ее от так же заметной на рис. 4 фазы чистого дисилицида триурана, так как в нем металлы практически не растворяются [10]. Также возможно образование сложных интерметаллидных фаз системы U–Ta–Si, доля которых при приближении к поверхности тантала должна значительно возрастать.

Более низкая температура плавления фазы USi (1833 К) из-за порошковой структуры может привести к частичному образованию жидкой фазы на поверхности образца при температуре эксперимента 1773 К, что объясняет внешний вид образца на рис. 1. Помимо этого, взаимодействие жидкой фазы с танталом также приведет к увеличенному формированию интерметаллидов на границе раздела с танталом и интенсифицирует диффузию, что соответствует рис. 4. Скачкообразное изменение концентраций элементов между более глубокими слоями скорее соответствует уже твердофазной диффузии, дополнительно подтверждая предпо-

ложение о том, что жидкая фаза образуется исключительно в поверхностном слое.

Диффузионный характер взаимодействия объясняет, почему его не получилось предсказать теоретически, так как расчеты выполнялись для возможности образования эвтектики. Таким образом, в высокотемпературных экспериментах и в процессе спекания стоит избегать использования тантала как материала для оснастки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было экспериментально подтверждено, что между дисилицидом триурана и  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $Mo$  отсутствует значимое взаимодействие до  $1500^\circ C$ . Таким образом, перечисленные вещества рекомендуются в качестве материалов подложек при спекании или оснастки оборудования для высокотемпературных исследований свойств дисилицида триурана.

Экспериментально подтверждено, что между дисилицидом триурана и  $Al_2O_3$  или Та существует значимое взаимодействие до  $1500^\circ C$ . Подтвержден факт того, что дисилицид триурана образует легкоплавкое эвтектическое соединение с оксидом алюминия. Обнаружено сильное вплоть до прилипания образца к подложке диффузионное взаимодействие дисилицида триурана с танталом, сопровождающееся образованием отчетливо заметных диффузионных слоев и жидкой фазы на поверхности образца.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Antonio D.J. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 508. P. 154–158.

Таблица 5. Результаты МРСА для среза  $U_3Si_2$ –Та

Спектр	Si, мас. %	Ta, мас. %	U, мас. %
1	7.1	–	92.9
2	8.9	3.0	88.1
3	9.0	3.0	88.0
4	8.9	4.3	86.8
5	8.4	10.6	81.0
6	5.3	16.6	78.1
7	–	89.3	10.7

2. *Johnson K.D. et al.* // J. Nucl. Mater. 2016. V. 477. P. 18–23.
3. *Kaloni T.P., Torres E.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 533. P. 152090.
4. *Ulrich T.L. et al.* // Materialia. 2019. V. 9. P. 100580.
5. *Воздвиженский В.М.* Прогноз двойных диаграмм состояния. 1975. Москва: Металлургия.
6. *Гурвич Л.В. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. 1978. Москва: Наука. Т. 1–4.
7. *Mohamad A. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. V. 55 (10). P. 1141–1150.
8. *Рукосуев В.Е. и др.* Сб. тр. XXII Междун. конф. мол. спец. по яд. энерг. уст. 13–14 апр. 2022, Подольск, Россия. 2022. Подольск: Гидропресс. С. 220–225.
9. *Chandrasekharaiah M.S., Dharwadkar S.R., Das D.* // Z. Metallkd. 1986. V. 77 (8). P. 509–514.
10. *Yuan Y. et al.* // J. Nucl. Mater. 2021. V. 547. P. 152770.

## High-Temperature Interaction of Triuranium Disilicide with Ceramics and Refractory Materials

**V. E. Rukosuev<sup>1,2,\*</sup>, A. V. Tenyshev<sup>1</sup>, A. V. Lysikov<sup>2</sup>, L. A. Karpyuk<sup>2</sup>, D. P. Shornykov<sup>1</sup>, E. N. Mikheev<sup>2</sup>,  
V. V. Novikov<sup>2</sup>, R. B. Sivov<sup>2</sup>, G. A. Ivanov<sup>1</sup>, and A. S. Bykanov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

<sup>2</sup> *Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123098 Russia*

*\*e-mail: verukosuev@mail.ru*

Received February 25, 2024; revised July 29, 2024; accepted July 30, 2024

**Abstract**—The high-temperature interaction of triuranium disilicide  $U_3Si_2$  with  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Mo$ , and  $Ta$  has been considered. The formation of eutectics in these systems has been analyzed theoretically and experiments on heating samples of triuranium disilicide located on substrates of appropriate materials in vacuum to a temperature of  $1500^\circ C$  have been carried out. The result shows the absence of interaction between  $U_3Si_2$  with  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , and  $Mo$ . The formation of eutectic in the  $U_3Si_2$ – $Al_2O_3$  system has been experimentally confirmed. In addition, the strong interaction of  $U_3Si_2$  with  $Ta$  with the formation of diffusion layers has been revealed. The possibility of using the materials under study in contact with triuranium disilicide at high temperatures is concluded.

**Keywords:** triuranium disilicide, ceramics, refractory materials, eutectic