

Из рис. 8 следует, что на средних участках зависимости $\lg C'' = f(t)$ достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что подтверждает справедливость предположения о независимости коэффициента ξ от времени на указанных участках.

Нелинейность $\lg C'' = f(t)$ в начале кривых можно объяснить значительным количеством выделенного водорода в активной зоне непосредственно после остановки реактора и инерционностью измерительной системы. Нелинейность при $t > 40$ — 60 мин вызвана увеличением относительной ошибки измерения величины C'' при малых абсолютных ее значениях.

Среднее значение ξ , определенное по кривым 1, 2 и 3 (см. рис. 8), равно $0,7 \pm 0,2$. Таким образом, для приведенного на рис. 8 (кривая 3) режима работы реактора концентрация водорода в воде первого контура $C_1 = 0,0037 \pm 0,0007$ н.м³/м³ воды. При проектировании величина концентрации водорода в воде первого контура, поступающей в деаэрактор, была принята равной $0,00445$ м³/м³.

Замкнутый контур деаэрации реактора ВВР-М Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе АН СССР был спроектирован и изготовлен по рекомендации и при содействии сотрудников Института атомной энергии АН СССР Е. Н. Бабулевича, В. В. Гончарова и Ю. Г. Николаева, которым авторы настоящей статьи приносят свою искреннюю благодарность. Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Физико-технического

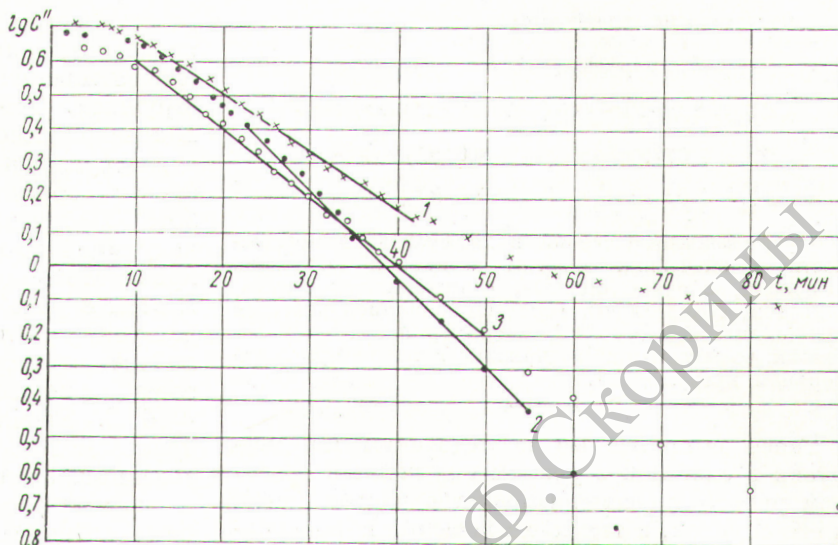


Рис. 8. Зависимость концентрации водорода в воздухе на выходе из деаэрактора от времени t после остановки реактора, работавшего на мощности: 1 — 8,5 Мвт; 2 — 7 Мвт; 3 — 5 Мвт.

института Е. А. Волхонскому, Б. С. Разову, В. А. Соловьеву и И. К. Юрше за ценные советы при проектировании и наладке ЗКД.

Поступила в Редакцию 16/II 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Гончаров и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Докл. советских ученых. Т. 2. М., Атомиздат, 1959, стр. 293.
2. А. О. Аллен. Радиационная химия воды и водных растворов. М., Госатомиздат, 1963.
3. П. П. Долин, Б. В. Эршлер. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 687.
4. Г. О. Монсон. Разложение воды. Техника ядерных реакторов. Материалы КАЭ США. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
5. А. Костырко. Nukleonika, 5, 133 (1960).



УДК 621.039.542/548.526

Диффузия урана в молибдене, ниобии, цирконии и титане

Л. В. Павлинов, А. И. Наконечников, В. Н. Быков

Исследовалась диффузия урана в молибдене, ниобии, цирконии и титане. Коэффициенты диффузии определялись методом измерения интегральной активности источника облучения с использованием α -излучения урана,

обогащенного до 90% изотопом U^{235} , при температурах 1500—2000° С (молибден, ниобий) и 915—1200° С (цирконий, титан).

Температурная зависимость коэффициентов диффу-

зии представлена уравнениями

$$D_{Mo}^U = 7,60 \cdot 10^3 \exp(-76\,400/RT) \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$D_{Nb}^U = 8,90 \cdot 10^{-2} \exp(-76\,800/RT) \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$D_{Zr}^U = 7,77 \cdot 10^{-5} \exp(-25\,800/RT) \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$D_{Ti}^U = 4,90 \cdot 10^{-4} \exp(-29\,300/RT) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Существенные различия в диффузионной подвижности и значениях энергии активации молибдена и ниобия, с одной стороны, и циркония и титана, с другой, обусловлены, вероятно, влиянием дефектов кристаллической решетки, например избыточных вакансий, возникающих в цирконии и титане при полиморфном превращении.

Ранее выполненные исследования по диффузии в системах с ураном включают в основном работы по самодиффузии в чистом уране и его сплавах, а также химической и реактивной диффузии [1–5]. Результаты этих исследований представляют определенный интерес при разработке урановых сплавов и изучении характера и кинетики взаимодействия урана с другими металлами. Вместе с тем опубликовано сравнительно мало данных по диффузии урана в чистых металлах при малых градиентах концентрации. Результаты подобных исследований могут быть использованы для оценки проникновения урана в условиях, когда на поверхности контактирующих материалов возникают малые градиенты концентрации по урану.

В настоящей работе исследовалась диффузия урана в молибдене, ниобии, цирконии и титане. Коэффициенты диффузии определялись методом интегрального остатка [6] с использованием α -излучения урана, обогащенного до 90% изотопом U^{235} . Для исследования использовались молибден (99,98% Mo; 0,001% Ti; 0,008% Fe; 0,006% Si; 0,001% W), ниобий (99,55% Nb; 0,03% Cu; 0,07% Fe; 0,01% Mo; 0,11% Si), цирконий (99,61% Zr; 0,01% Cu; 0,04% Fe; 0,01% Ni) и титан (99,62% Ti; 0,07% Fe; 0,01% Mo; 0,01% Si). Образцы этих металлов предварительно отжигались при температурах 1500° С (молибден, ниобий) и 1000° С (цирконий, титан). Уран наносился на образцы в виде тонкого слоя толщиной около 0,1 мк распылением в вакууме (вакуум $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.). Диффузионный отжиг циркониевых и титановых образцов при температурах 915–1200° С проводился в печах сопротивления с никромовым и карборундовым нагревателями. Образцы во время отжига находились в герметичной кварцевой ампуле, предварительно откачанной

до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст. Для предотвращения возможного окисления образцы засыпались титановой или циркониевой стружкой. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой с точностью $\pm 5^\circ$ С.

Диффузионный отжиг молибденовых и ниобиевых образцов при температурах 1500–2000° С проводился в высокотемпературной вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем при остаточном давлении $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В этом случае температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой, градуированной по точкам плавления чистых металлов. Точность измерения температуры составляла $\pm 10^\circ$ С. Время диффузионного отжига изменялось от 1 до 20 ч. При этом глубина проникновения урана составляла 50–200 мк. Толщину снимаемых слоев определяли по разности значений толщины образца до и после снятия слоя с точностью 2–3 мк. Активность измерялась на радиометре Б-2 со сцинтилляционной приставкой. Продолжительность измерения была выбрана такой, чтобы относительная ошибка не превышала $\pm 1\%$. При этих условиях относительная ошибка измерения коэффициента диффузии составляла $\sim 12\%$, энергии активации $\sim 5\%$.

Коэффициент диффузии определялся с использованием метода интегрального остатка (метод П. Л. Грузина). Для α -излучения расчетное уравнение имеет вид

$$\ln I_n = A - \frac{x_n^2}{4Dt},$$

где I_n — интегральная активность остатка образца после снятия слоя толщиной x_n ; A — постоянная; D — коэффициент диффузии; t — продолжительность диффузионного отжига.

На рис. 1 и 2 представлены графики температурной зависимости коэффициента диффузии. Ниже приведены вычисленные по этим графикам значения энергии активации ΔH и частотного фактора D_0 :

Металл	Энергия активации, кал/г · атом	Частотный фактор, см ² /сек
Молибден	76 400	$7,60 \cdot 10^{-3}$
Ниобий	76 800	$8,90 \cdot 10^{-2}$
Цирконий	25 800	$7,77 \cdot 10^{-5}$
Титан	29 300	$4,90 \cdot 10^{-4}$

Из приведенных данных видно, что диффузия урана в молибдене и ниобии характеризуется сравнительно высокими значениями энергии активации. Этот результат соответствует высоким значениям температуры плавления

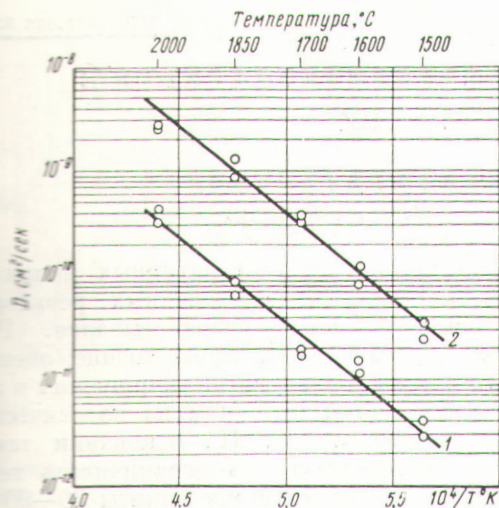


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии урана в молибдене (1) и ниобии (2).

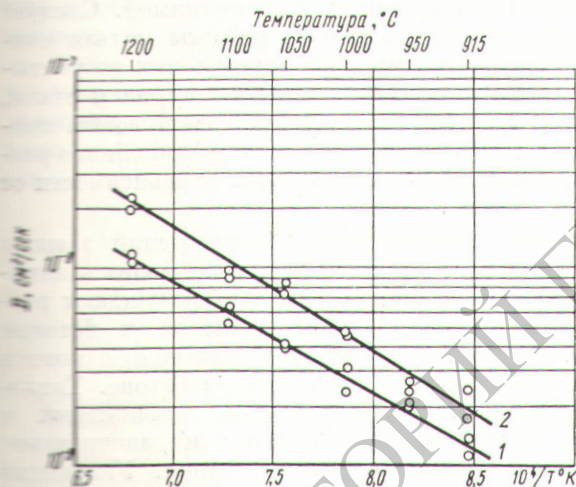


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии урана в цирконии (1) и титане (2).

ния и энергии активации самодиффузии в молибдене ($T_{пл} = 2620^\circ\text{C}$; $\Delta H = 92\,400 \div 115\,000 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}$) [7, 8] и ниобии ($T_{пл} = 2470^\circ\text{C}$; $\Delta H = 84\,000 \div 105\,000 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}$) [9, 10]. Однако энергия активации диффузии урана в молибдене и ниобии ниже соответствующих величин для самодиффузии в этих металлах. Это указывает на то, что атомы урана менее прочно связаны в решетке молибдена и ниобия, чем атомы основного металла. Этому соответствует и тот факт, что легирование молибдена и ниобия ураном ведет к снижению температуры плавления.

Энергия активации диффузии урана в цирконии и титане значительно меньше указанных выше значений для молибдена и ниобия. Цирконий и титан, несмотря на сравнительно высокую температуру плавления, имеют аномально низкие значения энергии активации самодиффузии и диффузии металлических примесей. Так, для интервала температур $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ экспериментальные значения энергии активации самодиффузии в β -цирконии ($24\,000\text{--}38\,000 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}$) [11, 12] и β -титане ($31\,200 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}$) [13] в два-три раза меньше рассчитанной величины ($70\,000\text{--}80\,000 \text{ кал/г}\cdot\text{атом}$).

Из сказанного следует, что полученные в настоящей работе низкие значения энергии активации диффузии урана в цирконии и титане соответствуют данным о самодиффузии в этих металлах. По нашему мнению, наблюдающиеся аномалии обусловлены влиянием полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в цирконии и титане, которое вызывает появление атомных дефектов, например избыточных вакансий. Следствием этого является снижение энергии активации и повышение диффузионной подвижности.

Поступила в Редакцию 2/IV 1965 г.
В окончательной редакции 19/VII 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Бочвар, В. Г. Кузнецова, В. С. Сергеев. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Докл. советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 370.
2. А. А. Бочвар и др. Доклад № 333, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
3. Y. Adda, A. Kirianenko. J. Nucl. Materials, 1, 120 (1959).
4. Y. Adda et al. C. r. Acad. Sci., 250, 536 (1960).
5. Y. Philibert, Y. Adda. Colloque sur la diffusion a l'etat solide. Saclay, France, 1958, p. 163.
6. П. Л. Грузин. «Докл. АН СССР», 86, 289 (1952).
7. Л. В. Павлинов, В. Н. Быков. «Физика металлов и металловед.», 18, 459 (1964).
8. R. Resnik, L. Gastleman. Trans. AIME, 218, 436 (1960).
9. П. В. Гельд, В. Д. Любимов. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливо», 6, 119 (1961).
10. R. Peart, D. Graham, D. Tomlin. Acta metallurgica, 10, 519 (1962).
11. Е. Б. Борисов и др. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 291.
12. В. С. Ляшенко, В. Н. Быков, Л. В. Павлинов. «Физика металлов и металловед.», 8, 362 (1959).
13. I. Murdock, T. Lundy, E. Stansbury. Acta metallurgica, 12, 1033 (1964).