

Если учесть, что $\rho(0) = \rho_\infty = \frac{K_\infty - 1}{K_\infty}$, то в результате получим выражение для ρ_∞ :

$$\rho_\infty = \rho + \frac{S}{2} + \frac{1}{2} x^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \Big|_0 + \frac{1}{3} x^3 \frac{\partial^3 \rho}{\partial x^3} \Big|_0 + \dots \quad (9)$$

Но, согласно теореме (2),

$$\rho^+ = \rho + \frac{S}{2}. \quad (10)$$

Вычитая из последнего выражения предыдущее, получим искомое соотношение

$$\rho^+ - \rho_\infty = -\frac{1}{2} x^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \Big|_0 + O(x^3), \quad (11)$$

где

$$O(x^3) = -\sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n(n-2)!} x^n \frac{\partial^{(n)} \rho}{\partial x^n} \Big|_0. \quad (12)$$

Зависимость (11) имеет важный физический смысл, выясняющий ценность введенной величины K^+ . Величина ρ^+ или K^+ является характеристикой материала активной зоны (ее состава) и слабо зависит от размера реактора (как $\sim \frac{1}{R^4}$) и состава отражателя, так как производные в (11) берутся при $x = 0$, т. е. для бесконечного реактора, когда отражатель не играет роли.

Для экспериментальных приложений теоремы о статистических весах отличие ρ^+ от ρ_∞ можно учесть, рассматривая правую часть (11) как поправку, вычисляемую по зависимости $\rho(x)$ для реактора без отражателя с такой же активной зоной. Очевидно, что в одногрупповом приближении $\rho^+ = \rho_\infty$ ввиду отсутствия

зависимости от x^2 . Отличие ρ^+ от ρ_∞ появляется начиная с двухгруппового приближения, для которого

$$\rho_\infty = \rho + x \frac{M^2}{K_\infty} + x^2 \frac{L^2 \tau}{K_\infty} \quad (13)$$

и

$$\rho^+ - \rho_\infty = x^2 \frac{L^2 \tau}{K_\infty} \quad (14)$$

в согласии с данными работы [2]. Из выражения (14) видно, что в тех случаях, когда справедливо двухгрупповое приближение, K^+ больше, чем K_∞ .

Для экспериментальных применений теоремы о полном статистическом весе константы ρ^+ можно получить из специальных измерений на «голых» сборках такого же состава. Из сравнения соотношений (13) и (9) следует, что измерение полного статистического веса позволяет приблизительно определить площадь миграции:

$$M^2 \approx \frac{SK_\infty}{2x}. \quad (15)$$

При заметном отличии ρ^+ от ρ_∞ можно оценить величину

$$L^2 \tau \approx \frac{\rho_\infty - \rho - S/2}{x^2} K_\infty. \quad (16)$$

Поступило в Редакцию 20/III 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Могильнер. «Атомная энергия», 21, 127 (1966).
2. А. И. Могильнер. Там же, 24, 78 (1968).
3. А. И. Могильнер, В. А. Осипов, Г. Н. Фоккин. Там же, 24, 42 (1968).
4. Г. Кошай, З. Сатмарп. Nukleonik, 12, 243 (1969).

О характере физико-химического взаимодействия гафния с европием

Е. М. САВИЦКИЙ, Б. Г. АРАБЕЙ, В. И. БАКАРИНОВА, С. Е. САЛИБЕКОВ,
Н. И. ТИМОФЕЕВА, В. М. РОМАШОВ

УДК 543.2

Гафний и европий характеризуются высокой химической активностью, при этом гафний — тугоплавкий элемент, а европий — легкоплавкий с высокой упругостью паров [1, 2]. Этими особенностями и объясняются трудности получения сплавов гафния с европием.

Сплавление элементов методом дуговой плавки, а также совместным нагреванием гафния с европием в гафниевых контейнерах не дало положительных результатов вследствие испарения навески европия. В последнем случае выдержка при температурах 1800—2000°С приводила к появлению трещин на контейнерах, через которые европий, по-видимому, практически полностью испарялся.

Эти элементы удалось сплавить при нагреве в герметичных ампулах из молибдена. Ампулы диаметром 35 мм, высотой 50 мм и толщиной стенки 4 мм заполняли в атмосфере аргона стружкой гафния (~15 г) и металлическим европием (~5 г). Предварительно европий и стружку гафния обезжиривали. Опыты проводились с подидным гафнием чистотой ~98,7%, порошком гафния чистотой ~99,5% и металлическим европием чистотой >99,7%. Крышку ампулы герметич-

но заваривали аргоно-дуговой сваркой. Подготовленные ампулы отжигали в вакуумной печи ТВВ-4 при различных температурах в интервале 850—1600°С с выдержкой до 100 ч.

Исследования сплавов проводили методами спектрального, химического, рентгеноструктурного и микроскопического анализов. Шлифы гафния и его сплавов для микроскопического анализа обрабатывались травящей электрополировкой при напряжении 75—85 в в смеси NH_3COOH и HClO_4 (20 : 1) при интенсивном перемешивании электролита. В качестве катода использовали нержавеющую сталь.

Взаимная растворимость гафния и европия при исследованных температурах определялась на основании данных фазового химического анализа. Исследуемый материал вместе с молибденовой ампулой сразу же после вскрытия обрабатывали раствором соляной кислоты (1 : 2) с выдержкой в течение 24 ч при комнатной температуре и затем при нагревании в течение 2 ч. В первый момент наблюдалась бурная реакция, указывающая на наличие европия, который хорошо растворим в кислотах. При этом металлический гафний практиче-

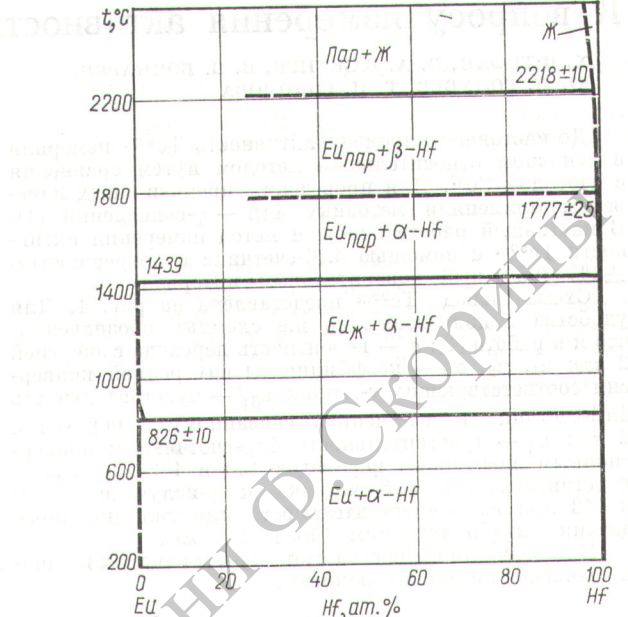
ски не растворялся. Раствор использовали для определения содержания европия и гафния весовыми методами анализа (европий — осаждением щавелевой кислотой, гафний — фениларсоновой кислотой). Для определения европия, растворенного в гафнии, навеску стружки сплава весом ~10 г после обработки соляной кислотой, как указано выше, растворяли в концентрированной плавиковой кислоте при нагревании в течение 1 ч. Осадок фторида европия после прокаливании при 1000°С обрабатывали HCl (1:1) при нагревании, и из раствора европий осаждался щавелевой кислотой в виде оксалата. В таблице представлены результаты фазового химического анализа европия и гафния после изотермических выдержек.

Растворимость европия и гафния друг в друге незначительна. Максимальная растворимость гафния в европии составляла ~1,7 вес.% при температуре 850°С и ~0,7 вес.% при более высоких температурах. Растворимость европия в гафнии при всех исследованных температурах составляла около 0,03 вес.%.

При рентгеноструктурном и микроскопическом анализе полученных сплавов на основе гафния после их обработки в соляной кислоте возникновения каких-либо новых фаз или структурных составляющих не обнаружено. Периоды решетки у сплавов были почти такими же, как у исходного гафния, и не изменялись после нагрева при различных температурах, причем повышение температуры нагрева приводило только к росту зерен.

Растворимость гафния и европия друг в друге при более высоких температурах не исследовалась ввиду возможного взаимодействия компонентов с материалом ампулы. Микроскопический и спектральный анализы показали, что при температурах > 1800°С происходит взаимодействие в тройной системе Eu — Hf — Mo.

На основании полученных результатов и имеющихся данных о чистых компонентах [2, 3] и взаимодействии в аналогичных системах [4—7] с учетом значительных различий атомных радиусов и температур



Гипотетическая диаграмма состояния системы европий — гафний.

плавления, электрохимических свойств и кристаллических решеток гафния и европия предложен гипотетический вид диаграммы состояния системы европий — гафний (см. рисунок), согласно которой европий и гафний не образуют промежуточных фаз и незначительно растворяются друг в друге.

Поступило в Редакцию 27/IV 1970 г.
В окончательной редакции 3/VIII 1970 г.

Взаимная растворимость элементов системы европий — гафний по данным химического анализа

Температура нагрева, °С (выдержка 100 ч)	Исходный состав, г		Содержание по анализу, г				Растворимость, %	
	гафний	европий	гафний		европий		гафния в европии	европия в гафнии
			свободный	связанный	свободный	связанный		
850	15	4,05	14,83	0,067	3,96	0,0035	1,66	0,025
1200	15	5,17	13,79	0,034	4,97	0,0036	0,68	0,026
1450	15	6,83	13,85	0,045	6,72	~ 0,0047	0,65	~ 0,034
1600	14	4,61	12,89	0,020	2,80	0,0032	0,71	0,025

ЛИТЕРАТУРА

- F. Spedding et al. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 212, 379 (1958); «Проблемы современной металлургии», № 3, 130 (1959).
- F. Spedding, A. D a n e. Metallurgical Reviews, 5, № 19, 297 (1960).
- Д. Е. Томас, Е. Т. Хейс. Металлургия гафния. Пер. с англ. под ред. Ф. М. Перельмана. М., «Металлургия», 1967.
- R. Lesser. E. Erben. Metall, 15, 30 (1961); «Проблемы современной металлургии», № 3, 146 (1961).
- M. Wright et al. Paper No. P/696 in «Proc. of the Second United Nations Intern. Conf. the Peaceful Uses of Atomic Energy». Vol. 5. Geneva, IAEA, 1958, p. 390.
- R. Elliott. Constitution of Binary Alloys. I Suppl. McGraw-Hill Book Co., 1965, p. 412.
- I. Obinata et al. Trans. Amer. Soc. Metals, 52, 1097, 1072 (1960).