

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Осипова, М. И. Пак. «Атомная энергия», № 72 (1969).
 2. М. И. Пак, В. А. Осипова. «Теплоэнергетика», № 12, 68 (1966); № 6, 63 (1967).
 3. В. А. Осипова. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М., «Энергия», 1969.

4. В. И. Одолевский. ЖТФ, XXI, 667 (1951).
 5. Thermophys. Propert. of High Temper. Solid Mater. N. Y.—Lond., 1967.
 6. А. Агте, И. Вацек. Вольфрам и молибден. М., «Энергия», 1964.
 7. И. Н. Макаренко, Л. Н. Труханова, Л. П. Филипов. «Теплофизика высоких температур», 8, 445 (1970).

Электроперенос углерода в бериллии

В. В. ГЛАДКОВ, В. С. ЗОТОВ, Д. М. СКОРОВ

UDC 539.125.525

Изучение электропереноса примесных элементов в твердых металлах дает возможность получить ряд важных характеристик материалов. Например, известно [1], что с помощью пропускания постоянного тока через образец бериллии во время зонной очистки эффективность удаления углерода удалось увеличить. При этом авторы объясняют этот результат влиянием не только электропереноса, но и эффекта Пельтье, создаваемого температурный градиент в расплавленной зоне.

В связи с этим был изучен электроперенос углерода в твердом бериллии с ГПУ-решеткой. Для исследования использовали поликристаллический порошковый металл со средней крупностью зерна 56 мкм. Содержащие примеси по результатам химического анализа (в вес. %): кислорода — 0,15; углерода — 0,06; азота — 0,05; железа — 0,1; кремния — 0,07; хрома — 0,02; меди — 0,03; марганца — 0,02; никеля — 0,05; магния — 0,002.

Образцы диаметром 0,5 см и длиной 0,6 см шлифовали, а затем покрывали суспензией элементарного углерода C¹⁴ в цапонлаке. Пары таких образцов, соединенных активными сторонами, зажимали между бериллиевыми токоподводами и помещали в вакуумную камеру (~10⁻⁴ торр) для отжига. Во время отжига через образцы пропускали постоянный ток плотностью 100 мА/см².

Образцы до рабочих температур производили внешним нагревателем, а температуру опыта контролировали Pt + 10% Rh-термопарой с точностью не хуже ±5° С. После отжига анодные и катодные части образцов послойно анализировали методом типа Т-25-БФЛ (диаметр слюдяного окна 5 мм, толщина слюды 1,0 мг/см²). В результате такого анализа изучали зависимость, характеризующую распределение углерода по глубине образцов.

Количество нанесенного углерода обеспечивало граничные условия, соответствующие диффузии из «постоянного источника».

Уравнение диффузии из постоянного источника в поле вынуждающей силы имеет вид:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \pm \vartheta \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}; \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} c(0, t) &= c_0, \quad t \geq 0; \\ c(x, 0) &= 0, \quad x \geq 0; \\ c(\infty, t) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$c(x, t)$ — концентрация диффундирующего элемента; D — коэффициент диффузии, не зависящий от концентрации; ϑ — направленная скорость перемещения

вещества под воздействием вынуждающей силы; c_0 — постоянная концентрация, соответствующая пределу растворимости изучаемой примеси в металле. В общем случае решение уравнения (1) с крайними условиями (2) имеет вид [2]

$$c(x, 0) = \frac{c_0}{2} \exp\left(\frac{\vartheta}{D} x\right) \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x + \vartheta t}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(-\frac{\vartheta}{D} x\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - \vartheta t}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \quad (3)$$

При изменении направления поля концентрации в полубесконечных пространствах связаны между собой выражением

$$c(x, t)_+ = c(x, t) - \exp\left(\frac{\vartheta}{D} x\right), \quad (4)$$

где $c(x, t)_+$ и $c(x, t)_-$ — концентрация в анодной и катодной частях пары образцов соответственно.

Для расчета эффективного заряда можно воспользоваться выражением [3]

$$z^* = \alpha \frac{kT}{e j \rho} \cdot \frac{\vartheta}{D}, \quad (5)$$

где k и e — постоянная Больцмана и заряд электрона; j — плотность тока; ρ — удельное электросопротивление образца; α — коэффициент, учитывающий кристаллическую структуру металла ($\alpha = 0,78$ [4]). Отношение ϑ/D вычислялось по уравнению (4).

Результаты измерений электропереноса углерода в бериллии при трех температурах приведены в таблице.

Электроперенос углерода в бериллии

Температура опыта, °К	ρ , мком·см [5]	D , см ² /сек	$\vartheta \cdot 10^{-8}$, см/сек	Подвижность U , см/ч в/см	z^*
1473±4	46,0	1,3·10 ⁻⁹	2,34	2,02·10 ⁻⁴	-0,254
1373±5	41,5	2,2·10 ⁻⁹	2,49	3,48·10 ⁻⁴	-0,164
1273	37,5	2,0·10 ⁻¹⁰	2,56	2,71·10 ⁻⁶	-26,5

При выбранных температурах происходит электроперенос углерода к аноду, и, следовательно, эффективный заряд углерода в бериллии отрицателен. Электроперенос вызван взаимодействием электрического поля с электрически заряженными активированными

атомами и увлечением атомов движущимися электронами в результате упругих соударений. Поэтому формула для эффективного заряда включает как параметры диффундирующей примеси, так и характеристики электронов проводимости [6]:

$$z^* = z_i + nle\sigma_i, \quad (6)$$

где z_i — кулоновский заряд атома; n — концентрация электронов проводимости; l — пробег электронов; σ_i — сечение рассеяния примесного атома. К сожалению, полного расчета по формуле (6) произвести невозможно.

В приближении двухзонной модели твердого тела эффективный заряд связан с температурой [7]:

$$z^* = z_i + \frac{b}{T + \rho_0/\alpha}, \quad (7)$$

где ρ_0 и α — параметры температурной зависимости сопротивления, а b — некоторая константа. Оценка z_i по выражению (7), дает $z_i = -233$ (1273—1473° К) и $z_i = -2$ (1373—1473° К). Значение собственного заряда (-233) не имеет, очевидно, физического смысла, и в этом температурном интервале выбранное приближение несправедливо. Но в интервале температур 1373—1473° К заряд углерода в бериллии имеет вполне приемлемое значение. Отрицательная ионизация атомов углерода должна привести к увеличению их размеров, поэтому вряд ли справедливо мнение о том, что углерод с бериллием образует твердые растворы внедрения [5].

В работе [8] проанализированы результаты изучения электропереноса в 26 двойных системах. Оказывается, что значения подвижности и механизм миграции связаны друг с другом, причем для примесей внедрения

$$U = 0,01 \div 7,2 \frac{\text{см/ч}}{\text{в/см}}, \text{ а для примесей замещения}$$

$$U = 3 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см/ч}}{\text{в/см}}. \text{ В нашей работе полу-}$$

чено значение $U \approx 10^{-4}$ и ниже (см. таблицу). Таким образом, вероятно, углерод в бериллии является примесью замещения.

Из изложенного можно сделать следующие выводы: 1) изучен электроперенос углерода в поликристаллическом бериллии с крупностью зерна 56 мкм;

2) определены эффективные заряды в бериллии при 1273, 1373 и 1473° К, равные -26,5; -0,154 и -0,264 соответственно;

3) в приближении двухзонной модели твердого тела рассчитан собственный заряд углерода в бериллии ($z_i = -2$ для интервала 1373—1473° К);

4) предполагается, что в системе бериллий — углерод могут быть твердые растворы замещения.

Поступило в Редакцию 9/IV 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

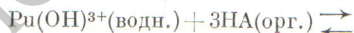
1. В. Н. Гринюк и др. «Изв. АН СССР. Металлы», 4, 77 (1967).
2. Б. И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961.
3. В. Зайт. Диффузия в металлах. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
4. П. П. Бузьменко, Г. П. Гриневич. В сб. «Диффузионные процессы в металлах». Киев, 1968, стр. 5.
5. И. И. Папиоров, Г. Ф. Тихинский. Физическое металловедение бериллия. М., Изд-во АН СССР, 1968.
6. В. Б. Фикс. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М., Физматгиз, 1969.
7. Д. Ф. Калинович и др. «Физика твердого тела», 10, 8, 1480 (1968).
8. J. Verhoeven. J. Metals, 26, 4 (1966).

Термодинамика экстракции плутония (IV) из хлорно- и азотнокислых растворов в присутствии щавелевой кислоты

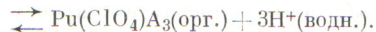
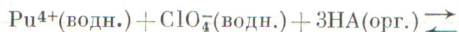
А. С. СОЛОВКИН, А. И. ИВАНЦОВ

УДК 66.061.5:546.799.4

Как показал анализ литературных [1] и собственных данных, проведенный по методикам работ [2—4], экстракция Pu (IV) из азотнокислых сред растворами 2-теоиолтрифторацетона (НА) в C_6H_6 описывается уравнениями:



а экстракция из хлорнокислых сред — также уравнением



В соответствии с этим зависимость коэффициента распределения от состава водной и органической фаз вы-

разится уравнением

$$D = \frac{a_{НА}^3}{a_{H^+}^3} \left(K_0^0 \frac{M'_{Pu^{4+}} \gamma_{Pu^{4+}} a_{НА}}{a_{H^+}} + K_{ClO_4}^0 M'_{Pu^{4+}} \gamma_{Pu^{4+}} a_{ClO_4} + K_{OH}^0 M'_{Pu(OH)^{3+}} \gamma_{Pu(OH)^{3+}} \right), \quad (1)$$

где a_i и γ_i — активности и коэффициенты активности соответствующих ионов и молекул; M'_i — доли i ионов в водной фазе; K_0^0 , K_{OH}^0 и $K_{ClO_4}^0$ — термодинамические константы равновесия указанных выше реакций.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных значений D следует (табл. 1), что уравнение (1) позволяет удовлетворительно описать распределение Pu (IV) в широком интервале составов водной и органической фаз.

При введении в систему щавелевой кислоты коэффициент распределения Pu (IV) уменьшается, причем