

Диффузионные и термодинамические свойства α -фазы системы уран — ниобий

Г. Б. ФЕДОРОВ, Е. А. СМИРНОВ, В. Н. ГУСЕВ

УДК 539.219.3:669.822

Легирование урана тугоплавкими металлами с о. ц. к.-решеткой улучшает его механические и коррозионные свойства и является одним из основных средств борьбы с радиационным распуханием.

Влияние легирующих элементов на сопротивляемость распуханию можно оценить с помощью данных по самодиффузии компонентов в сплавах урана с тугоплавкими о. ц. к.-металлами. Ранее отмечалось [1] уменьшение коэффициентов самодиффузии γ -урана при добавлении молибдена, циркония и ниобия. Однако позднее было показано [2—4], что легирование цирконием повышает коэффициенты самодиффузии урана и лишь только совместное легирование урана цирконием и ниобием (в соотношении 1:1 ат. %) приводит к значительному уменьшению подвижности атомов урана.

В связи с этим были определены коэффициенты объемной диффузии урана и ниобия в сплавах урана с содержанием ниобия 5, 10, 20, 35, 50, 65, 80 и 90 ат. %. Исследования проводились в интервале температур 930—1900° С с помощью радиоактивных изотопов U^{235} и Nb^{95} методом снятия слоев и измерения интегральной радиоактивности оставшейся части образцов. Сплавы готовились путем дуговой плавки из электроннолучевого ниобия и электролитического урана.

Образцы после выплавки подвергались фазовой перекристаллизации с последующим гомогенизационным отжигом с целью ликвидации литой структуры.

Методика измерения коэффициентов объемной диффузии урана и ниобия была описана ранее [2]. Температурные зависимости коэффициентов диффузии урана и ниобия приведены на рис. 1, а значения параметров диффузии компонентов — в таблице. Легирование урана ниобием приводит к значительному снижению коэффициентов самодиффузии компонентов. Так, например, при легировании урана ниобием от 5 до 20 ат. % наблюдается снижение коэффициентов самодиффузии урана в области исследованных температур в 15 и 50 раз соответственно, что хорошо согласуется с предыдущими результатами [1]. Легирование урана практически не изменяет величину энергии активации самодиффузии при содержании ниобия до 20 ат. %. Однако дальнейшее увеличение

легирующего элемента (35 ат. % Nb и выше) значительно повышает энергии активации диффузии как урана, так и ниобия.

Для сравнения было также исследовано по известной методике [4] влияние легирования ниобием на самодиффузию урана в α -фазе при температурах 550—630° С. Введение всего лишь 2 ат. % ниобия снижало коэффициент объемной самодиффузии α -урана примерно в три раза.

Нужно иметь в виду, что самодиффузия в чистом уране идет в пересыщенной вакансии матрице [5, 8, 9]. Поэтому вполне очевидно, что параметры самодиффузии урана и диффузии вакансий близки. Снижение коэффициентов самодиффузии компонентов при легировании урана ниобием, безусловно, увеличивает сопротивление распуханию, ибо основным процессом переноса в объемно-диффузионном механизме движения пузырьков является движение вакансий из одного положения на поверхности

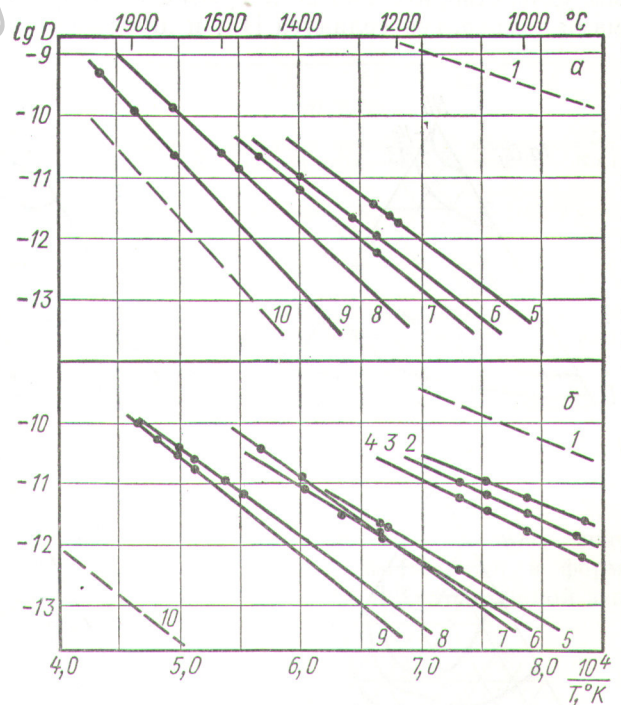


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Nb^{95} (а) и U^{235} (б) в уран-ниобиевых сплавах:

1 — чистый уран; 2 — 5 ат. % Nb; 3 — 10 ат. % Nb; 4 — 20 ат. % Nb; 5 — 35 ат. % Nb; 6 — 50 ат. % Nb; 7 — 65 ат. % Nb; 8 — 80 ат. % Nb; 9 — 90 ат. % Nb; 10 — чистый ниобий.

Параметры диффузии компонентов в γ -фазе системы уран—ниобий

	Параметры диффузии	Содержание ниобия, ат. %									
		0	5	10	20	35	50	65	80	90	100
U ²³⁵	$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$	36,0 [5]	34	35,2	39,6	53,2	57,2	65,6	67,0	73,0	76,7 [6]
	$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$ [5]	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$ [6]
Nb ⁹⁵	$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$	28,5 [2]	—	—	—	68,8	72,7	77,5	91,5	100,6	100,6 [7]
	$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$ [2]	—	—	—	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	1,1	5,2	0,91 [7]

пузырька к другому через окружающую матрицу [10].

На основании полученных результатов и опубликованных ранее [2—4, 11] были построены изолинии коэффициентов диффузии и энергий активации при 1100° С для системы уран — ниобий — цирконий (рис. 2). Концентрационные зависимости характеристик диффузии в уран-ниобиевой части тройной диаграммы удовлетворительно согласуются с диаграммами температур солидуса [12] и диаграммами

твердости и ползучести [13] сплавов системы уран — ниобий — цирконий в γ -состоянии, что является экспериментальным доказательством существования корреляции между характеристиками диффузии компонентов и жаропрочностью.

В связи с этим представляет значительный интерес исследование взаимной диффузии в системе уран — ниобий, так как параметры взаимной диффузии в еще большей степени характеризуют жаропрочные свойства сплавов [4].

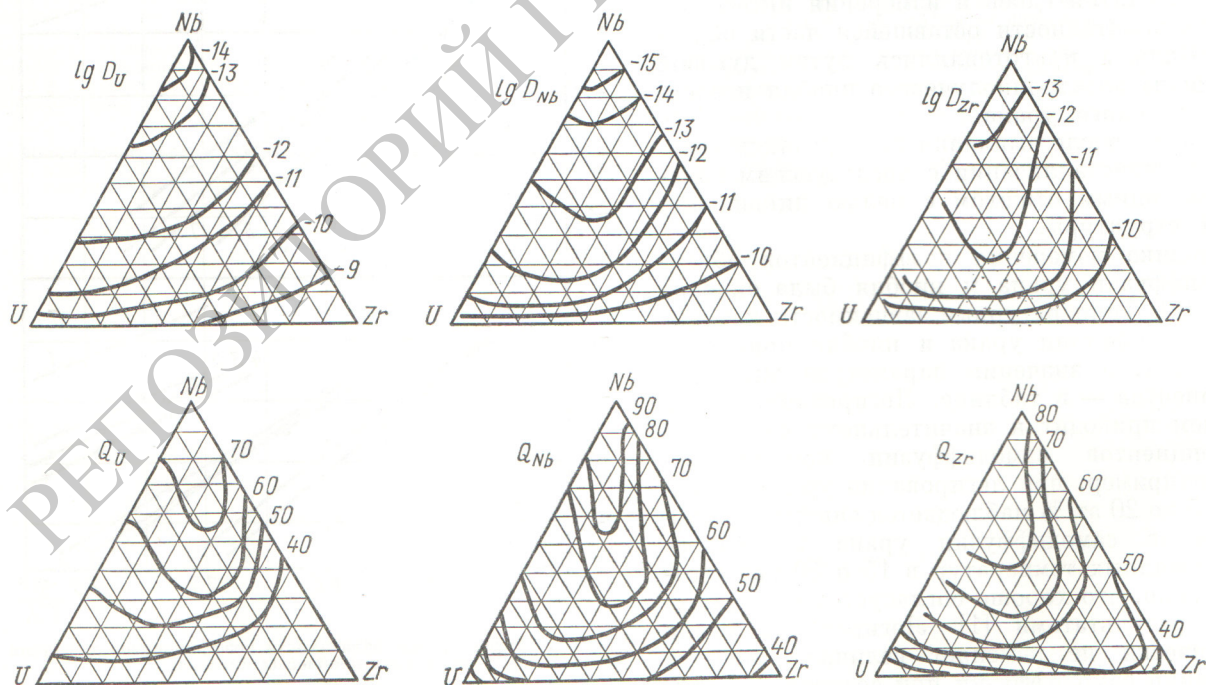


Рис. 2. Изолинии коэффициентов и энергий активаций диффузии компонентов в системе U — Nb — Zr при 1100° С.

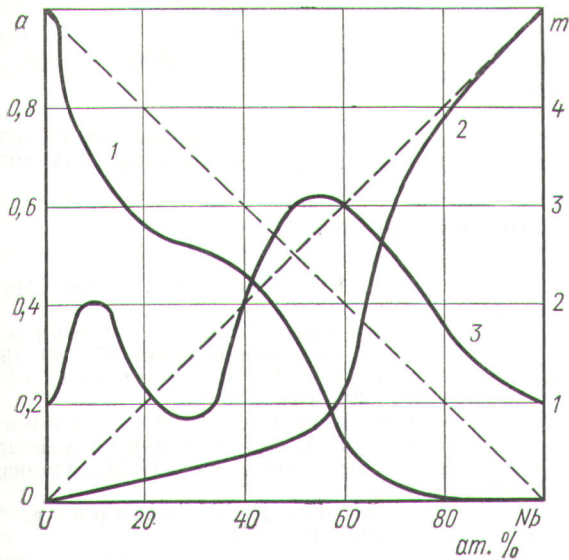


Рис. 3. Термодинамические свойства системы U — Nb при 1000° С:
1 — активность урана; 2 — активность ниобия; 3 — термодинамический множитель.

Коэффициенты взаимной диффузии рассчитывались по формуле Даркена [14]:

$$\tilde{D} = (D_1^*x_2 + D_2^*x_1) \left(1 + \frac{\partial \lg f_1}{\partial \lg x_1} \right), \quad (4)$$

где D_i^* — коэффициент диффузии i -го компонента, измеренный с помощью радиоактивных изотопов; x_i — концентрация i -го компонента; f_i — коэффициент термодинамической активности.

Термодинамические свойства системы изучались методом измерения электродвижущих сил (э. д. с.) концентрационных элементов [3] в интервале температур 750—900° С с использованием в качестве одного из электродов сплавов урана с содержанием 5; 11,7; 20; 32; 47; 72 и 87 ат.% Nb. При этом были получены температурные зависимости э. д. с. концентрационного элемента типа



Потенциалообразующим процессом в ячейке является перенос урана. Термодинамические активности урана были определены из формулы

$$\lg a_U = -\frac{Z_U EF}{2,3RT} = -15120 \frac{E}{T}, \quad (2)$$

где Z_U — валентность урана; F — число Фарадея; E — э. д. с. ячейки.

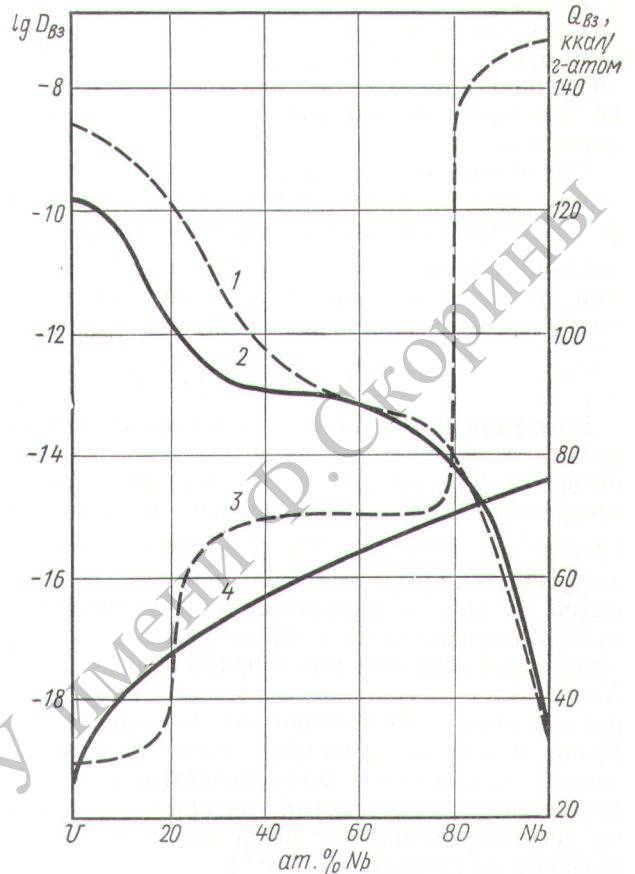


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов и энергий активаций взаимной диффузии в системе U — Nb при 1000° С:
1 — \tilde{D} [15]; 2 — \tilde{D} — настоящая работа; 3 — \tilde{Q} [15]; 4 — \tilde{Q} — настоящая работа.

Так же, как и ранее [3], валентность урана принималась равной 3. Активности ниобия рассчитывались путем графического интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема:

$$\lg a_{Nb} = -\int_0^{x_U} \frac{\lg a_U}{x_{Nb}^2} dx_U - \frac{x_U}{x_{Nb}} \lg a_U. \quad (3)$$

Результаты расчета приведены на рис. 3.

Принимая во внимание, что $f_U = a_U/x_U$, значения термодинамического множителя в формуле (4) рассчитывали из концентрационной зависимости э. д. с.:

$$m = 1 + \frac{\partial \lg f_U}{\partial \lg x_U} = -\frac{15120}{T} \cdot \frac{\partial E}{\partial \lg x_U}. \quad (4)$$

На рис. 3 также представлена концентрационная зависимость термодинамического множителя для 1000° С.

Как видно из рассмотрения термодинамических свойств системы уран — ниобий, отрицательные отклонения термодинамической активности компонентов от идеальности свидетельствуют об усилении межатомной связи в γ -твердом растворе.

На основе соотношения Даркена (1) были определены коэффициенты взаимной диффузии \bar{D} для 1000° С (рис. 4). Зависимость энергии активации взаимной диффузии \bar{Q} от концентрации вычислялась в предположении, что температурная зависимость D имеет вид

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \exp \left(-\frac{\bar{Q}}{RT} \right). \quad (5)$$

Коэффициенты взаимной диффузии в системе уран — ниобий определялись также другими авторами [15] по методу Матано. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости энергий активации \bar{Q} и коэффициентов взаимной диффузии \bar{D} , пересчитанные для 1000° С. Как видно из рис. 4, рассчитанные и экспериментально определенные коэффициенты взаимной диффузии в области концентраций 50—100 ат. % Nb удовлетворительно совпадают. Некоторое расхождение в коэффициентах взаимной диффузии в области составов, богатых ураном, возможно, связано с аномальностью его диффузионных характеристик, которые, по нашему мнению, возникают из-за пересыщенности матрицы вакансиями [5, 8, 9].

Полученные концентрационные зависимости энергии активации взаимной диффузии удовлетворительно согласуются с опубликованными данными [15], за исключением области 80—100 ат. % Nb, где опубликованные значения энергий активации представляются весьма завышенными.

Таким образом, увеличение энергии активации и уменьшение коэффициентов взаимной диффузии при легировании урана ниобием

свидетельствуют о повышении жаропрочности, что, как сказано выше, также должно повышать сопротивляемость сплавов газовому распуханию.

Поступила в Редакцию 23/XI 1970 г.
В окончательной редакции 12/IV 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Adda, A. Kirianenko. J. Nucl. Mater., 6, 135 (1962).
2. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, В. Н. Гусев. «Атомная энергия», 27, 149 (1969).
3. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов. «Атомная энергия», 21, 189 (1966).
4. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, Ф. И. Жомов. В сб. «Металлургия и металлостроение чистых металлов». Вып. VII, М., Атомиздат, 1968, стр. 166.
5. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов. Там же, вып. VI, 1967, стр. 181.
6. Г. Б. Федоров и др. «Атомная энергия», 31, 516 (1971).
7. Г. Б. Федоров, Ф. И. Жомов, Е. А. Смирнов. «Металлургия и металлостроение чистых металлов». М., Атомиздат. Вып. VIII, 1969, стр. 145.
8. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, Ф. И. Жомов. Там же, вып. V, 1966, стр. 92.
9. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, С. С. Моисеенко. Там же, вып. VII, 1968, стр. 124.
10. P. Shewmon. Trans. Met. Soc. AIME, 230, 1134 (1964).
11. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, С. М. Новиков. В сб. «Металлургия и металлостроение чистых металлов». Вып. VIII, М., Атомиздат, 1969, стр. 41.
12. Е. М. Тарараева и др. Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М., «Наука», 1968, стр. 266.
13. В. А. Бугров, О. С. Иванов. Физикохимия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. М., «Наука», 1968, стр. 86 и 92.
14. L. Darken. Trans. AIME, 175, 184 (1948).
15. N. Peterson, R. Ogilvie. Trans. AIME, 227, 1083 (1963).