

Некоторые физические и механические свойства сплавов системы уран — цирконий при низких температурах

Г. Б. ФЕДОРОВ, М. Т. ЗУЕВ, Е. А. СМЕРНОВ, А. Е. КИССИЛЬ

УДК 537.311.31:669.822:539.67

Проведенные ранее исследования термодинамических [1] и диффузионных [1, 2] свойств, а также теплоемкости [3] сплавов урана с цирконием при повышенных температурах показали, что экстремумы концентрационных зависимостей этих свойств приходится на область составов, которые соответствуют при более низких температурах δ_1 -фазе [4]. В этой области составов (22—35 ат. % урана *) наблюдались максимальные отрицательные отклонения интегральных термодинамических функций (молярной свободной энергии и молярной энтальпии) от идеальности [1] и максимальные отклонения теплоемкости от правила Неймана и Коппа [3], а также минимальные значения коэффициентов и максимальная энергия активации взаимной диффузии [1, 2]. Дополнительный анализ данных [3] по теплоемкости сплавов уран — цирконий показал, что и при комнатной температуре наблюдается небольшое отклонение от аддитивности с максимумом в области δ_1 -фазы.

В настоящей работе приведены результаты исследования некоторых физических свойств сплавов системы уран — цирконий при комнатной и отрицательных температурах. Были исследованы следующие свойства: удельное электросопротивление, низкотемпературная интегральная термо-э. д. с., внутреннее трение, модуль Юнга и твердость.

Сплавы и методика исследования. Исследования проводили на образцах из чистых циркония и урана и их сплавов, содержащих (по шихте) 14,1; 27,7; 41,6; 60,5; 87,9 и 94 ат. % урана. Способ приготовления и размеры образцов аналогичны описанным в работе [3]. Образцы исследовались в отожженном состоянии (выдержка в масляном динамическом вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при 1000°C , затем медленное охлаждение).

Электросопротивление измеряли при комнатной температуре $T_K = (295 \pm 3)^\circ\text{K}$, в жидком азоте при $T_A = (77,4 \pm 0,7)^\circ\text{K}$ и в жидком гелии при $T_G = (4,22 \pm 0,02)^\circ\text{K}$ четырехкон-

тактным потенциометрическим методом при двух направлениях тока низкой плотности ($0,1 \text{ а/см}^2$). При расчете удельного электросопротивления при низких температурах геометрия образцов принималась одинаковой.

Низкотемпературную термо-э. д. с. определяли [9] по отношению к меди при постоянном градиенте температуры $\Delta T = T_K - T_A = (216 \pm 5)$, а также с использованием записи предварительно усиленного сигнала.

Модуль упругости и внутреннее трение при температурах от T_A до T_K определяли методом изгибных резонансных колебаний на частоте $\sim 1 \text{ кгц}$ [10]. Твердость измеряли на приборе Роквелла при нагрузке 100 кг. На каждом образце делали не менее 10 замеров.

Электросопротивление. Концентрационная зависимость удельного электросопротивления (рис. 1) как при комнатной, так и при азотной и гелиевой температурах имеет максимум

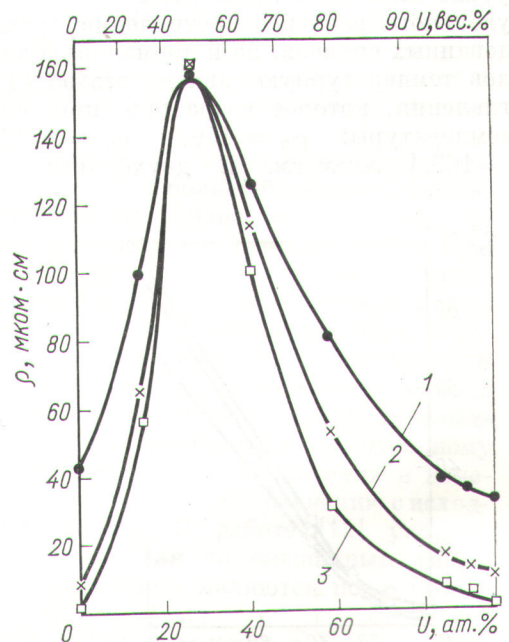
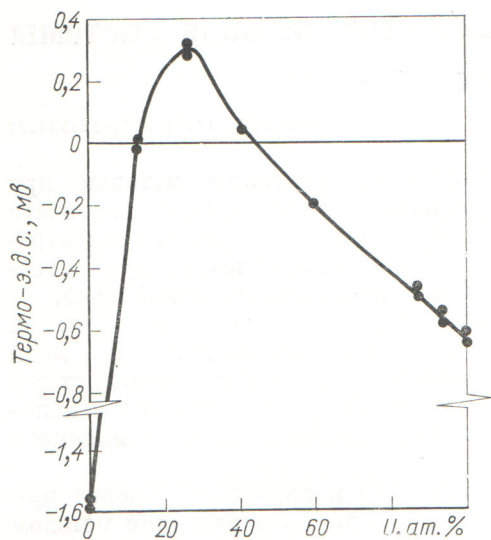


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельного электросопротивления сплавов уран — цирконий при температуре:

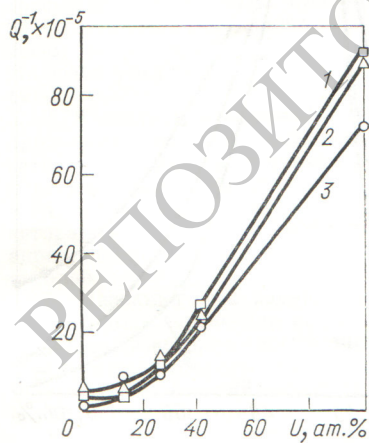
1 — 295°K ; 2 — $77,4^\circ\text{K}$; 3 — $4,2^\circ\text{K}$.

* По данным других работ, область этой фазы (у разных авторов она обозначается по-разному) простирается от $\sim 26,6$ до $\sim 33,4$ [5]; от 24,5—25 до $\sim 31,5$ [6] и от $\sim 24,5$ до 29,5—30 ат. % урана [7, 8].



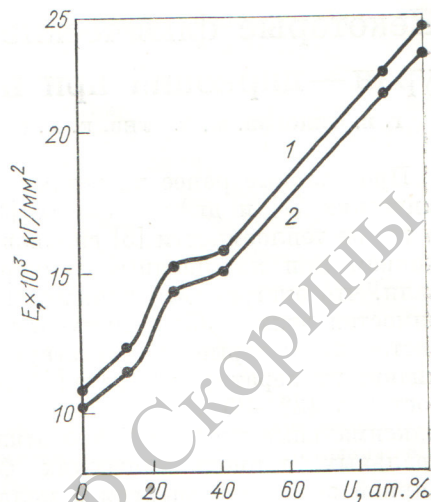
Р и с. 2. Зависимость интегральной термо-э. д. с. сплавов уран — цирконий ($\Delta T = -216^\circ\text{K}$) от концентрации урана.

в области сплавов, содержащих 22—35 ат. % урана, т. е. в области δ_1 -фазы; причем однофазный (δ_1 -фазный) сплав цирконий с 27,7 ат. % урана имел не только самое высокое значение удельного электросопротивления среди исследованных сплавов, но и аномальную для металлов температурную зависимость электросопротивления, которое возрастало при понижении температуры: $\rho_{\text{к}} = 159,5$; $\rho_{\text{а}} = 162,3$; $\rho_{\text{г}} = 163,4$ мком·см. В двухфазных областях



Р и с. 3. Зависимость фона внутреннего трения от состава сплавов уран — цирконий при температуре:

1—273° K; 2—173° K; 3—77,4° K.



Р и с. 4. Значения модуля упругости сплавов уран — цирконий при температуре: 1—77,4° K; 2—295° K.

($\alpha_{\text{Zr}} + \delta_1$ и $\delta_1 + \alpha_{\text{U}}$) удельное электросопротивление сплавов изменялось в зависимости от состава по кривым, близким к гиперболическим; с увеличением объемной доли δ_1 -фазы электросопротивление возрастало. Двухфазные сплавы имели нормальный (положительный) температурный коэффициент электросопротивления, убывающий с увеличением δ_1 -фазы. Измерения при 4,2° K показали (см. рис. 1), что равновесные сплавы системы уран — цирконий при этой температуре не являются сверхпроводящими.

Результаты настоящей работы по удельному электросопротивлению сплавов уран — цирконий при комнатной температуре хорошо согласуются как с результатами, полученными нами ранее на образцах, отожженных при 580° C в течение 500 ч [3], так и с данными работы [4] для образцов, отожженных в течение 1000 ч при 500° C.

Исследование электросопротивления сплавов циркония с 26 и 30 ат. % урана [11] показало, что δ -фаза этих сплавов в интервале температур 90—870° K имеет отрицательный термический коэффициент электросопротивления. Данные по удельному электросопротивлению двойных сплавов уран — цирконий в области очень низких ($<90^\circ\text{K}$) температур отсутствуют.

Термо-э. д. с. Кривая зависимости низко-температурной интегральной термо-э. д. с. от

состава (рис. 2) аналогична кривой электро-сопротивления: максимум термо-э. д. с. также приходится на область δ_1 -фазы, причем сплавы, содержащие большое количество δ_1 -фазы, имеют знак термо-э. д. с., отличный от знака исходных компонентов. Так как $\varepsilon \approx \frac{k}{e} \Delta T \ln \frac{n_1}{n_2}$ (где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; ΔT — градиент температуры; n_1 и n_2 — число электронов проводимости в единицах объема контактирующих металлов), то изменение знака термо-э. д. с. указывает, в частности, на изменение концентрации электронов проводимости в исследуемом сплаве.

Внутреннее трение. На кривой температурной зависимости внутреннего трения урана, циркония и сплавов циркония с 14,1; 27,7 и 41,6 ат. % урана (исследовались только эти сплавы) в интервале температур от T_a до T_k не наблюдается каких-либо резко выраженных пиков, однако фон внутреннего трения как при низких, так и при комнатной температуре сильно зависит от состава сплава. Из кривых зависимости фона внутреннего трения от концентрации урана (рис. 3), построенных для трех температур (77,4; 173 и 273° К), видно, что наибольшее отклонение (уменьшение) от закона аддитивности среди исследованных сплавов наблюдается во всех случаях у сплавов, содержащих 27,7 ат. % урана, т. е. в области δ_1 -фазы.

Модуль Юнга. При измерении модуля упругости при 293 и 77,4° К также было обнаружено небольшое отклонение от закона аддитивности в сторону увеличения модуля Юнга сплава, соответствующего по составу δ_1 -фазе (рис. 4).

Твердость. Зависимость твердости сплавов уран — цирконий от состава (рис. 5) не имеет резко выраженных пиков. Пологий максимум твердости наблюдается у сплавов, содержащих 40—90 ат. % урана; в области же δ_1 -фазы наблюдается небольшое отклонение значений твердости от плавного хода кривой в сторону уменьшения, что согласуется с данными работы [4].

На основании полученных результатов можно сделать некоторые выводы о природе химической связи в δ_1 -фазе уран-циркониевых сплавов. Эту фазу нельзя отнести к упорядочивающимся твердым растворам. О справедливости такого утверждения свидетельствует увеличение электропроводности и некоторое уменьшение твердости отожженных δ_1 -сплавов.

Высокое удельное электропроводителние, изменение знака термо-э. д. с., аномальная для

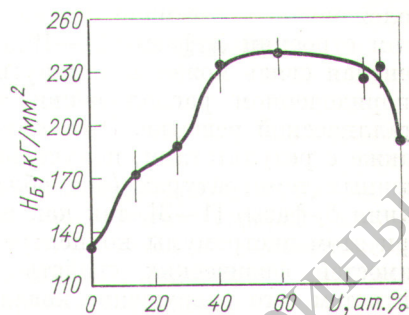
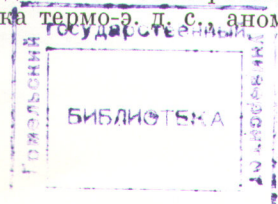


Рис. 5. Зависимость твердости от состава сплавов уран — цирконий ($T=295$ °К).

металлов величина температурного коэффициента электропроводности (слабо выраженная полупроводниковая проводимость в области низких температур) указывает на то, что, по-видимому, часть валентных электронов в δ_1 -фазе оказывается связанной. Уменьшение числа свободных электронов возможно при образовании более сильных направленных связей. Действительно, термодинамические и диффузионные характеристики уран-циркониевых сплавов [1—3] свидетельствуют об увеличении прочности межатомной связи в δ_1 -фазе по сравнению с твердыми растворами на основе циркония и урана. На это же указывает снижение фона внутреннего трения (см. рис. 3) и некоторое увеличение модуля упругости (см. рис. 4) в δ_1 -фазе по сравнению с законом аддитивности.

Так как появление ионной составляющей маловероятно из-за небольшой разницы в электроотрицательностях урана и циркония, то можно предположить, что взаимодействие компонентов в δ_1 -фазе характеризуется не чисто металлическим типом химической связи, а смешанным металлическо-ковалентным. При образовании ковалентных связей концентрация электронов проводимости уменьшается и даже может перейти в область «полупроводниковых» концентраций, что приведет к значительному росту удельного электропроводности и изменению знака термо-э. д. с. по сравнению с исходными компонентами. В работе [12] указано на то, что соединения со смешанным типом химической связи часто являются полупроводниками.

Сделанный вывод о наличии в δ_1 -фазе уран-циркониевых сплавов химической связи металлическо-ковалентного типа не противоречит ни физической природе урана, для которого характерны ковалентные связи [13], ни пред-



34.8794

положению о частично упорядоченном слое строении δ_1 -фазы [14—16], так как ковалентная связь может возникнуть при частично упорядоченном расположении атомов в кристаллической решетке. Этот вывод согласуется также с результатами, полученными при повышенных температурах (вне области существования δ_1 -фазы) [1—3], так как наблюдающиеся при этом экстремумы концентрационных зависимостей физических свойств можно объяснить тем, что разрушение ковалентных связей и частичного порядка происходит, по-видимому, постепенно в широком интервале температур.

Поступила в Редакцию 30/XII 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов. «Атомная энергия», **21**, вып. 3, 189 (1966).
2. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, Ф. И. Жомов. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. VII. М., Атомиздат, 1968, стр. 116.
3. Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов. «Атомная энергия», **25**, вып. 1, 54 (1968).

4. О. С. Иванов, Г. Н. Багров. В сб. «Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием». М., Госатомиздат, 1961, стр. 5.
5. J. Duffey, C. A. Bruch. Trans. AIME, **212**, 17 (1958).
6. H. Saller, F. Rough. Nucl. Enghg, part 1, **56** (1954); *Металлургия пиркония*. М., Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 269.
7. H. Saller. Second. Nucl. Eng. and Sci. Conference. paper 57-NESC-20, 1957; «Атомная энергия», **3**, вып. 8, 176 (1957).
8. В. И. Кутайцев. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962, стр. 130.
9. М. Т. Зуев, Ю. Ф. Бычков, А. Н. Розанов. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. VI. М., Атомиздат, 1967, стр. 75.
10. Г. Ф. Федоров. Там же, стр. 68.
11. R. D. Wagner. Proc. Phys. Soc., **78**, No. 503, 722 (1961).
12. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. М., Машгиз, 1959, стр. 215.
13. А. Н. Холден. Физическое металловедение урана. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 38.
14. E. Voiko. Acta Cryst., **10**, 712 (1957).
15. J. Silcock. Trans. AIME, **209**, 521 (1957).
16. Ю. Н. Сокурский, А. Я. Стерлици, В. А. Федорченко. Уран и его сплавы. М., Атомиздат, 1971, стр. 215.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНА С. С. КУКУШКИНА