

УДК 621.039.542.342:546.77.78

Взаимодействие двуокиси урана с вольфрамом и молибденом

КРЮКОВА Н. С., ПАНОВ А. С.

Характер и степень взаимодействия металлов и сплавов с ядерным топливом определяются температурой и продолжительностью ее влияния, а также составом и структурой материалов [1—5]. В частности, на примере взаимодействия UO_2 с вольфрамом и молибденом можно проследить, как отклонения от стехиометрического состава UO_2 и структурные дефекты вольфрама и молибдена влияют на развитие этих процессов. Для экспериментов использовали образцы плавящихся тугоплавких металлов чистотой 99,99% и спеченные таблетки UO_2 .

Взаимодействие моно- и поликристаллических вольфрама и молибдена с UO_2 , имеющей состав, близкий к стехиометрическому ($O/U = 2,001 \div 2,003$), изучали при 1700 и 1900 °С и продолжительности отжига 7·10³ и 3·10³ ч соответственно. Во всех случаях взаимодействие сводилось лишь к образованию твердых растворов урана и кислорода в тугоплавких металлах и вольфрама или молибдена в UO_2 .

Концентрации кислорода и урана в тугоплавких металлах были невелики; например, концентрация урана не достигала предела растворимости [6] даже у границы с таблеткой UO_2 . Распределение урана (рис. 1) в монокристаллическом вольфраме после диффузионного отжига при 1700 °С в течение 3·10³ — 7·10³ ч и в поликристаллическом вольфраме после отжига в течение 2·10³ — 5·10³ ч характеризуется наличием двух прямолинейных участков. При менее продолжительных испытаниях на кривой распределения наблюдался один прямолинейный участок. Те же закономерности проявлялись и при взаимодействии с молибденом.

При кратковременных испытаниях концентрация урана и глубина его проникновения в поликристаллические образцы были несколько выше, чем в монокристаллы, но по мере увеличения продолжительности испытания эти различия сглаживались. Например, отношение концентрации урана в поли- и монокристаллических образцах вольфрама на расстоянии 20 мкм от границы раздела с UO_2 после 10³ ч составляло ~30 и уменьшилось примерно до 1,5 после отжига в течение 5·10³ ч. Это сближение значений концентрации свидетельствует о постепенном уменьшении вклада диффузии по границам зерен в общий диффузионный поток в поликристаллах за счет развития процессов рекристаллизации и об увеличении влияния путей ускоренной диффузии за счет накопления и локализации структурных дефектов в монокристаллах.

Из рис. 1 видно, что концентрация урана в тугоплавких металлах на границе раздела с UO_2 постепенно росла, приближаясь к постоянному значению. Существенные изменения этой концентрации, наблюдаемые в течение первых тысяч часов (рис. 2), вызваны изменением состава UO_2 в процессе взаимодействия. Так как исходные образцы UO_2 имели небольшой избыток кислорода, а стабильные при 1700 °С составы UO_2 для вольфрама и молибдена характеризуются [1] отношением $O/U = 1,996$ и $O/U = 1,999$ соответственно, то изменение состава UO_2 на начальной стадии отжига могло быть связано с более быстрым уходом кислорода. После достижения стабильного состава отношение потоков урана и кислорода становится пропорциональным их концентрации в топливе. Об изменении состава UO_2 во время отжига в герметичных контейнерах из молибдена сообщалось ранее [2, 3].

По экспериментальным данным и известным решениям уравнений диффузии [1, 7] для постоянного и переменного источников были рассчитаны коэффициенты диффузии урана из UO_2 в вольфрам и молибден. Наиболее близкими к известным [1] оказались коэффициенты, вычисленные

для постоянного источника по вторым прямолинейным участкам и для переменного источника по первым прямолинейным участкам концентрационных кривых. При расчете по вторым участкам коэффициент диффузии урана в вольфрам при 1700 °С составил $(4,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-12}$ см²/с, а по первым участкам $(10,4 \pm 2,1) \cdot 10^{-12}$ см²/с; коэффициент диффузии урана в молибден по этим вариантам равен $(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ и $(4,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-11}$ см²/с. Опубликованные [1] значения коэффициента диффузии урана

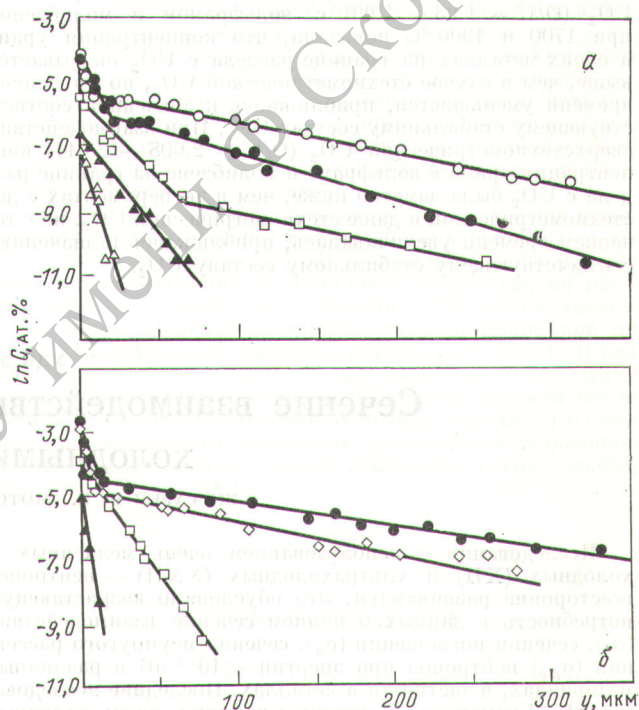


Рис. 1. Распределение урана в поликристаллическом (а) и монокристаллическом (б) вольфраме после взаимодействия с двуокисью урана при 1700 °С в течение 8·10² (△); 10³ (▲); 2·10³ (□); 3·10³ (◇); 5·10³ (●) и 7·10³ ч (○).

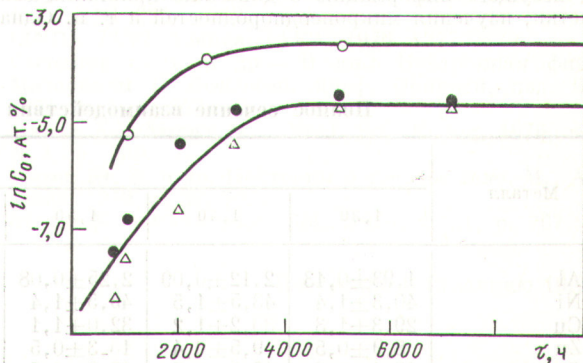


Рис. 2. Изменение концентрации урана на границе раздела двуокиси урана — тугоплавкий металл после диффузионного отжига при 1700 °С для поликристаллического (△) и монокристаллического (●) вольфрама и монокристаллического молибдена (○).

в вольфрам и молибден при такой же температуре составляют $7,9 \cdot 10^{-12}$ и $6,8 \cdot 10^{-11}$ см²/с соответственно.

С увеличением длительности отжига изменение концентрации на границе раздела с UO₂ замедляется, протяженность первого участка концентрационной кривой сокращается, и точка перегиба постепенно смещается к поверхности раздела. Так, для поликристаллического вольфрама после отжига при 1700 °С в течение $2 \cdot 10^3$; $3 \cdot 10^3$; $5 \cdot 10^3$ и $7 \cdot 10^3$ ч точка перегиба располагалась на расстоянии 65, 32, 22 и 10 мкм от границы раздела W — UO₂. Аналогичная картина наблюдалась и при взаимодействии UO₂ с монокристаллическим вольфрамом и молибденом. Таким образом, перенос урана из UO₂ в тугоплавкие металлы в первые тысячи часов (до 4000 ч) соответствовал диффузии из переменного источника, а при более длительных отжигах — диффузии из постоянного источника, что неплохо согласуется с данными рис. 2.

Исследования взаимодействия достехиометрической UO₂ (O/U = 1,93 ÷ 1,99) с вольфрамом и молибденом при 1700 и 1900 °С показали, что концентрация урана в обоих металлах на границе раздела с UO₂ оказывается выше, чем в случае стехиометрической UO₂, но с течением времени уменьшается, приближаясь к значению, соответствующему стабильному составу UO₂. При взаимодействии сверхстехиометрической UO₂ (O/U = 2,008 ÷ 2,014) концентрация урана в вольфраме и молибдене на границе раздела с UO₂ была заметно ниже, чем в экспериментах с достехиометрической и даже стехиометрической UO₂, но с течением времени увеличивалась, приближаясь к значению, соответствующему стабильному составу UO₂.

В целях снижения взаимодействия окисного топлива с вольфрамом или молибденом предпочтительнее использовать достехиометрическую UO₂ с составом, близким к стабильному. При больших выгораниях, когда в результате деления атомов урана заметно возрастает отношение O/U [8], целесообразнее применить достехиометрическую UO₂, у которой отношение O/U меньше значения, соответствующего стабильному составу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загрязкин В. Н. и др.— In: Thermodynamics Nuclear Materials. Vienna, IAEA, 1975, v. 2, p. 198.
2. Grossman L.— In: High Temperature Nuclear Fuels. N.Y.— London — Paris, 1968, p. 501.
3. Kaznoff A. e.a.— Trans. Amer. Nucl. Soc., 1964, v. 7, N 1, p. 100; 1965, v. 8, N 1, p. 32.
4. Fryxell R. e.a.— [2], p. 211.
5. Adamson M. e.a.— In: Proc. Intern. Symp. on Thermodynamics Nuclear Materials. Jülich, 1979, IAEA-SM-236-63.
6. Кузайцев В. И. Сплавы урана, тория и плутония. М., Атомиздат, 1962.
7. Барпер Р. Диффузия в твердых телах. М., Изд. иностр. лит., 1948.
8. Schumacher G.— J. Nucl. Mater., 1979, v. 81, N 1-2, p. 53.

Поступило в Редакцию 13.05.80
В окончательной редакции 28.08.80

УДК 539.125.5.162.2

Сечение взаимодействия некоторых металлов с холодными нейтронами

ЖИТАРЕВ В. Е., МОТОРИН А. М., СТЕПАНОВ С. Б.

Исследования с использованием очень медленных — холодных (ХН) и ультрахолодных (УХН) — нейтронов всесторонне развиваются. Это обусловило возрастающую потребность в данных о полном сечении взаимодействия (σ_t), сечении поглощения (σ_a), сечений неупругого рассеяния (σ_{ne}) нейтронов при энергии $< 10^{-3}$ эВ в различных материалах, в частности в металлах. Последние исследования [1, 2] некоторых металлов с помощью очень холодных нейтронов и УХН ($10^{-7} \leq E \leq 10^{-5}$ эВ) показали возможность использовать результаты измерения σ_t для достаточно точного определения σ_a , выделения компонента σ_{ne} , несущего информацию о динамике кристаллической решетки, изучения микронеоднородностей и т. п. Однако

число подобных работ невелико, а экспериментальных данных о сечениях в области энергии $10^{-4} - 10^{-3}$ эВ еще меньше [3, 4]. Для некоторых элементов таких данных нет вообще. Экстраполяция сечения из области тепловых нейтронов или УХН может привести к погрешности как за счет неточности использованных данных, так и из-за возможного отклонения от закона $\sigma_{ne} \sim \lambda$ при длине волны нейтронов $\lambda \leq 2$ нм [1].

В настоящей работе полное сечение σ_t измерено в нескольких металлах при комнатной температуре (22 ± 3) °С для нейтронов с длиной волны 1,3—1,9 нм. Измерения выполнены на кристаллическом спектрометре [5] с разрешением по длине волны $\Delta\lambda/\lambda \approx 0,03$. В качестве

Таблица 1

Полное сечение взаимодействия холодных нейтронов в металлах, 10^{28} м²

Металл	λ , нм							
	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,06
Al	1,93±0,13	2,12±0,09	2,25±0,08	2,38±0,07	2,54±0,06	2,61±0,06	2,82±0,08	3,15±0,06
Ni	40,3±1,4	43,5±1,5	45,5±1,4	48,3±1,5	50,8±1,9	53,1±1,6	57,1±1,5	61,0±1,0
Cu	29,3±1,3	30,2±1,2	32,0±1,1	34,0±1,0	36,8±0,8	40,0±1,1	41,0±1,3	—
Zn	8,9±0,5	9,5±0,4	10,3±0,5	11,4±0,4	11,4±0,4	11,9±0,4	12,7±0,3	13,6±0,4
Ge	17,4±0,6	18,2±0,5	18,9±0,5	21,6±0,5	22,1±0,4	23,2±0,4	23,8±0,6	26,3±0,7
Sn	4,3±0,5	4,5±0,5	4,7±0,3	5,0±0,3	5,3±0,3	5,6±0,3	6,1±0,3	6,5±0,4
Pb	2,42±0,10	2,55±0,31	2,79±0,36	2,91±0,23	3,27±0,23	3,07±0,20	3,31±0,20	3,55±0,15