

5. С. Т. Конобеевский и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Докл. советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 585.
6. С. Т. Конобеевский и др. «Атомная энергия», 4, 34 (1958).
7. A. Shondy et al. Radiation Damage in Reactor Materials. Vienna, IAEA, 1963, p. 133.
8. M. Englander et al. Доклад № 97, представленный Францией на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
9. G. Colabianchi et al. Там же, доклад № 735, представленный Италией.
10. Н. Ф. Правдюк и др. Там же, доклад № 3386, представленный СССР.
11. Ю. И. Грибанов и др. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 3. М., Госатомиздат, 1963, стр. 228.
12. С. Т. Конобеевский и др. См. [5], стр. 406.

Исследование испарения двуокиси и карбидов урана

Ю. А. ГОРБАНЬ, Л. В. ПАВЛИНОВ, В. Н. БЫКОВ

УДК 536.422.621.039.542.34

В работе определялась упругость пара над двуокисью и карбидом урана дифференциальным вариантом метода Кнудсена. Для двуокиси урана получена зависимость между изменением состава (по кислороду) и температурой изотермической выдержки. По зависимости упругости пара от температуры в области 1600—2300°С определены теплота и свободная энергия испарения.

Испарение карбидов урана в вакууме происходит с потерей углерода, при этом теплота диссоциации не зависит от содержания связанного углерода. Наличие свободного углерода снижает летучесть монокарбида.

Изучением испарения окислов и карбидов урана занимались многие исследователи [1—14]. Наличие нескольких фаз в системе U—O, большинство из которых имеет определенные области гомогенности, существенно затрудняет изучение этой системы. По многим вопросам мнения различных авторов сильно расходятся. Особенно значительные расхождения существуют для области UO_{2,00}—UO_{2,25}. Кац и Рабинович [1], подробно рассматривая систему U—O, из-за противоречивых данных не смогли определить все участки диаграммы. В более поздних работах [2—4] единство мнений не установилось. Имеющиеся противоречия во взглядах на состояние и структурные особенности фазовых составляющих системы U—O в области UO_{2,00}—UO_{2,25} рассмотрены в работе В. М. Жуковского и др. [5]. В частности, в ней отмечается, что 1) не решен вопрос о максимальном содержании кислорода в UO_{2+x}; 2) не определены четко границы области гомогенности фазы U₄O₉; 3) не установлен механизм испарения и состав паровой фазы над нестехиометрической UO_{2+x}.

Анализируя опубликованные данные, нетрудно убедиться, что возникающие противоречия в большой степени зависят как от метода и условий исследования, так и от технологии

приготовления образцов двуокиси урана. Например, в работе [5] при прямом восстановлении U₄O₉ рентгеноаморфной сажой при 700—950°С перераспределение кислорода между фазами UO_{2,23} и UO_{2+x_{макс}} заканчивалось при снижении суммарного содержания кислорода до UO_{2+x_{макс}} (где 0,18 > x > 0,1). Ниже этого содержания фаза UO_{2,23} исчезала. При восстановлении азотно-водородной смесью величина x_{макс} составляла 0,10—0,06. Данные по испарению U₄O₉ отсутствуют.

В некоторых работах по исследованию дикарбида урана [10—13] испарение проводилось из графитовых тиглей. Предварительное изучение испарения методом Ленгмюра шести образцов карбидов состава UC_{1,06}—UC_{1,86} показало [13], что потеря углерода всеми карбидами, за исключением UC_{1,07±0,05}, происходит преимущественно путем испарения. Однако при эффузионных измерениях давление паров оказалось примерно в 10 раз выше рассчитанного по потере веса в предварительных опытах. По мнению авторов, возможной причиной этого является понижение температуры поверхности образцов. Рентгеноструктурный анализ некоторых сублиматов показал присутствие только углерода и карбидов урана. Полученное значение теплоты испарения (диссоциации) UC_{1,86} составляет $\Delta H_{2000}^0 = 133,46$ ккал/моль.

Масс-спектрометрические исследования испарения UC_{1,90}, находящегося в равновесии с графитом, указывают [10] на утечку из эффузионной камеры U, C, C₃, UC₂, причем отношение U/UC₂ ≈ 4, что не согласуется с данными анализа сублиматов в работе [13]. Измерения парциального давления паров урана эффузионным методом привели к значению $\Delta H_{2300}^0 = 158$ ккал/моль [10]. По другим данным [11, 12], в аналогичных условиях значения теплоты испарения UC₂ составляют 142,6 и ~130 ккал/моль соответственно.

В. Е. Иванов и др. [9] исследовали эффузионным методом испарение монокарбида урана из танталового тигля. Полученная теплота испарения для температур до 1900°C составляет $\Delta H_T^0 = 224,8$ ккал/моль. При этом отмечалось заметное взаимодействие карбида с танталом выше 1900°C , влияние которого не исследовалось.

Настоящая работа была предпринята с целью получить дополнительные данные по испарению нестехиометрической двуокиси урана и карбидов урана при минимальном взаимодействии исследуемых образцов с материалом тигля.

Методика эксперимента

Исследование испарения проводилось дифференциальным вариантом метода Кнудсена с конденсацией сублимата на мишенях из стали 1Х18Н9Т.

В установку одновременно загружается около 30 мишеней, которые можно напылять без вскрытия установки и ухудшения вакуума. Испарение осуществлялось из окруженной нагревателем разборной эффузионной камеры диаметром 18 мм с эффузионным отверстием диаметром 0,75—1,2 мм. Диаметр внутренней полости составлял 12 мм при высоте 13 мм. Камера заполнялась исследуемым веществом примерно на половину объема.

Содержание кислорода в двуокиси урана определялось весовым методом с точностью $\pm 0,03$ при кислородном коэффициенте (1,4%), а также по изменению параметра кристаллической решетки, согласно работе [5]. Примеси определялись спектральным методом.

Карбиды урана анализировались при помощи газобъемного метода с точностью $\pm 1\%$ от общего содержания.

В процессе напыления в установке поддерживался вакуум порядка $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Изменение вакуума в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. на результатах опыта не отражалось. Изменение отношения площади эффузионного отверстия к площади сечения камеры в пределах 0,004—0,01 также не влияло на результаты, что говорит об установлении в камере равновесного давления. Специальная проверка показала, что коэффициент конденсации в условиях опыта равнялся 1. Температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой с точностью $\pm 15^\circ\text{C}$ и записывалась на ЭПП-09. Количество конденсата на мишенях определялось по α -активности природного урана. При расчете упруго-

сти пара принималось, что $\text{UO}_{2,00}$ испаряется в виде молекулы UO_2 . Максимальная погрешность при определении упругости пара не превышала 15%. Заметного взаимодействия двуокиси урана с материалом камеры (молибден) в процессе опытов не обнаружено.

При исследовании карбидов наблюдалось слабое спекание карбидов с вольфрамом (материалом камеры и диафрагмы), а также взаимодействие паровой фазы со стенками с образованием карбидов вольфрама. Глубина взаимодействия после проведения всей серии опытов не превышала 50 мк.

Исследование двуокиси урана

Исходный порошок двуокиси урана имел следующий состав (%): U — 86,79; O — 12,76; H_2O — 0,357; Fe — 0,03; Mn — 0,06; Al — 0,001; Cu < 0,001. Содержание кислорода соответствовало формуле $\text{UO}_{2,20}$. Рентгенографический анализ показал наличие только сильно размытых линий фазы UO_{2+x} с параметром решетки $a = 5,460$ Å, что соответствует формуле $\text{UO}_{2,09}$ [5].

Образцы в виде спрессованных таблеток помещали в молибденовую камеру с молибденовой диафрагмой, отжигали в течение 5 ч при 1500°C , затем температуру повышали и открывали мишени. Мишени напыляли при ступенчатом повышении температуры и при понижении ее с промежуточным охлаждением между двумя температурами и без охлаждения. Результаты приведены на рис. 2.

Другие образцы подвергались предварительным отжигам начиная с температуры 460°C . Результаты рентгенографического исследования приведены на рис. 5.

Уже после 5-часовой выдержки при 460°C на рентгенограммах появлялись линии фазы U_4O_{9+y} . Различие в содержании кислорода в исходной двуокиси и в фазе UO_{2+x} , по-видимому, можно объяснить присутствием фазы U_4O_{9+y} в мелкодисперсном состоянии или, согласно работе [2], присутствием U_3O_7 , переходящей при нагреве в U_4O_{9+y} .

С увеличением температуры (рис. 4) U_4O_{9+y} обогащается кислородом, а UO_{2+x} теряет его, достигая стехиометрического состава при 2170°C . Эта работа подтверждает данные Гронвольда (см. работу [5]) о том, что область гомогенности U_4O_9 простирается до $\text{UO}_{2,26}$. Фаза U_4O_{9+y} исчезает примерно при 1120°C (отмечено стрелкой на рис. 4). В работе [3] указывается, что при 1123°C существует тройная

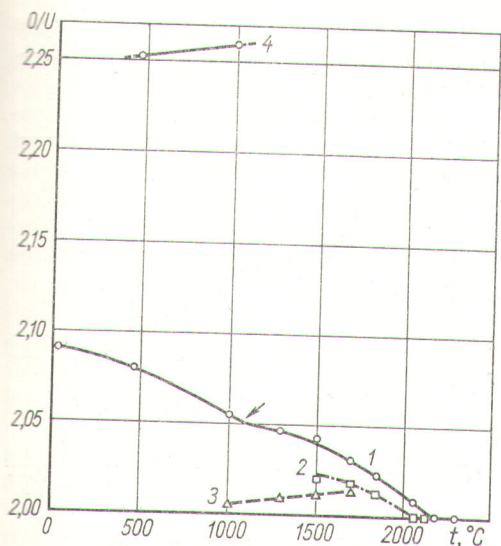


Рис. 1. Зависимость состава UO_{2+x} от температуры:

1 — исходный материал; 2 — конденсат внутри камеры; 3 — $UO_{2,00}$, помещенная в камеру без контакта с исходным материалом; 4 — U_4O_9 .

точка с равновесием фаз $UO_{2,245}(UO_{2+x})$; $UO_{2,25}(U_4O_9)$ и $UO_{2,61}(U_3O_{8-z})$ и что фаза U_4O_9 не может содержать кислорода больше, чем $UO_{2,25}$. Однако это не подтверждается полученными результатами, которые не согласуются также и с предложенной диаграммой состояний. Согласно этой диаграмме, в наших опытах в момент исчезновения фазы U_4O_{9+y} должны были находиться в равновесии не $UO_{2,055}$ и $UO_{2,26}$, а примерно $UO_{2,20}$ и $UO_{2,235}$ при температуре около $1030^\circ C$.

После выдержки при $1300^\circ C$ на боковых стенках эффузионной камеры и диафрагме образовывался конденсат UO_{2+x} с несколько меньшим содержанием кислорода, чем основной образец. При повышении температуры (примерно до $2070^\circ C$) состав конденсата достигал стехиометрического. Количество конденсата уменьшалось с уменьшением скорости нагрева и увеличением температуры (кривая 2 на рис. 1). Отсутствие данных об испарении U_4O_9 не дает возможности судить о механизме испарения в системе $UO_{2+x} - U_4O_{9+y}$, с которым связано образование конденсата.

На рис. 2 представлен график зависимости $\lg P$ от $1/T$. Сплошная линия соответствует упругости пара стехиометрической двуокиси урана. Пунктирной линией соединены точки, полученные при первом измерении после достижения равновесного, точнее, очень близкого к равновесному состояния. Разницу между

содержанием кислорода в основном образце и в конденсате (см. рис. 1), по-видимому, можно объяснить тем, что давление кислорода в камере не было полностью равновесным вследствие взаимодействия с материалом камеры и утечки через эффузионное отверстие. Об этом свидетельствует также медленное понижение упругости пара при изотермических выдержках в первое время. Пересечение сплошной и пунктирной линий соответствует достижению стехиометрического состава при $2170^\circ C$. Ниже этой температуры получить двуокись урана стехиометрического состава увеличением продолжительности отжига до нескольких десятков часов не удалось.

Для стехиометрической двуокиси урана зависимость упругости пара от температуры описывается уравнением

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{32\,258}{T} + 12,183,$$

откуда были найдены свободная энергия испарения

$$\Delta F_T = 147\,500 \pm 500 - 42,5 \pm 0,5T \text{ кал/моль}$$

и теплота испарения

$$\Delta H_T = 147,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

Полученные результаты для стехиометрической двуокиси хорошо согласуются с данными работ [7—9].

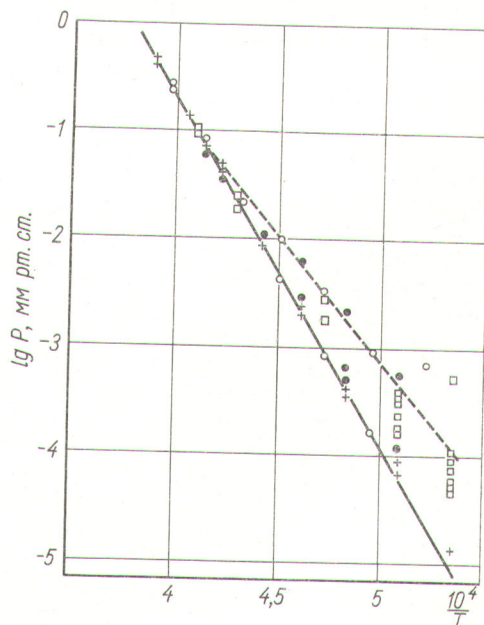


Рис. 2. Зависимость $\lg P$ двуокиси урана от $1/T$.

Исследование карбидов

Исследовались приготовленные восстановлением UO_2 углеродом карбиды трех составов: $UC_{1,03}$; $UC_{1,05}$ и $UC_{1,95}$. Карбид $UC_{1,03}$ содержал 0,04 вес. % свободного углерода. Два других карбида были переплавлены в дуговой печи и свободного углерода не содержали.

Образцы помещали в вольфрамовую камеру Кнудсена с вольфрамовой диафрагмой, отжигали при $1700^\circ C$ в течение 4–5 ч, затем температуру повышали и открывали мишени. Мишени напыляли при ступенчатом нагреве и охлаждении. При $2280^\circ C$ карбид $UC_{1,03}$ сплавлялся с материалом камеры, поэтому в дальнейшем температура опыта ограничивалась $2200^\circ C$. Для карбида $UC_{1,05}$ проверяли изменение упругости пара в изотермических условиях при $2000^\circ C$ в течение 25 ч. За это время напыляли 14 мишеней. Упругость пара над карбидом оставалась постоянной за исключением периода напыления первой мишени, когда она была меньше примерно в 3,8 раза.

Результаты исследования представлены на рис. 3–5. При первичном нагреве карбида $UC_{1,03}$ экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, описываемую уравнением

$$\lg P_{мм} = -\frac{35000}{T} + 11,7.$$

При этом свободная энергия испарения

$$\Delta F_T = 160000 \pm 1000 - (40,3 \pm 1)T \text{ кал/моль}$$

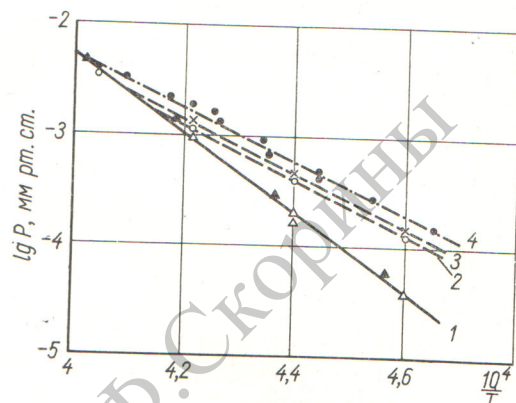
и теплота испарения

$$\Delta H_T = 160000 \pm 1000 \text{ кал/моль},$$

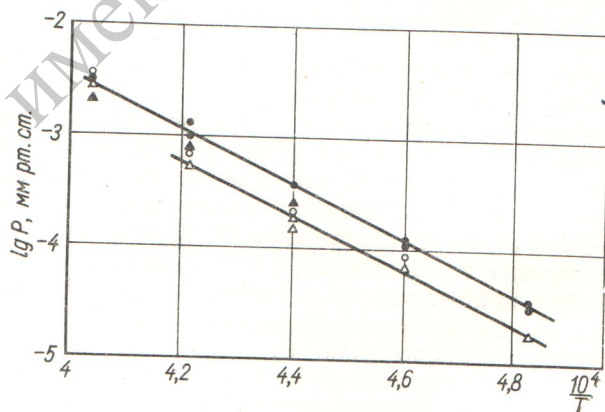
что совпадает со значением 158 ккал/моль, полученным для дикарбида урана $UC_{1,90}$ в равновесии с углеродом [10].

При расчете упругости пара принималось, что карбид $UC_{1,03}$ испаряется в виде молекул UC [13]. Для карбидов $UC_{1,05}$ и $UC_{1,95}$ расчет велся по урану. При охлаждениях и повторных нагревах наклон прямой на графике был другим и соответствовал теплоте испарения $\Delta H_T = 108,7 \pm 1$ ккал/моль (прямые 2, 3, 4 на рис. 3). Испарение карбида $UC_{1,05}$, не имеющего свободного углерода, характеризуется теплотой испарения $\Delta H_T = 108,7 \pm 1$ ккал/моль (см. рис. 4). Результаты исследования $UC_{1,95}$ приведены на рис. 5. Для этого карбида наблюдался значительный разброс экспериментальных точек. Теплота испарения, вычисленная

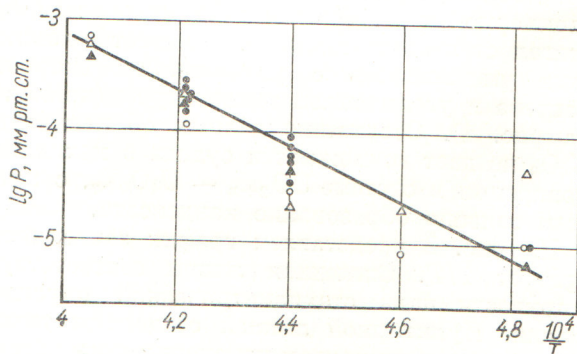
по результатам, которые были получены после нагрева до $2200^\circ C$, составляет $\Delta H_T = 110 \pm 3,5$ ккал/моль.



Р и с. 3. Зависимость $\lg P$ карбида $UC_{1,03}$ от $1/T$: Δ , \blacktriangle — первый нагрев образцов 2 и 3 соответственно (прямая 1); \circ , \times — второй и третий нагрев образца 2 соответственно (прямые 2, 3); \bullet — охлаждение и второй нагрев образца 3 (прямая 4).



Р и с. 4. Зависимость $\lg P$ урана над карбидом $UC_{1,05}$ от $1/T$: Δ — первый нагрев; \circ — охлаждение; \blacktriangle — второй нагрев; \bullet — последующие нагрев и охлаждение.



Р и с. 5. Зависимость $\lg P$ урана над карбидом $UC_{1,95}$ от $1/T$. Порядок напыления мишеней: Δ — 1; \circ — 2; \blacktriangle — 3; \bullet — 4 и последующие.

* Индексы при C в дальнейшем будут использоваться для обозначения исходных карбидов.

Во всех трех карбидах наблюдалась потеря образцами углерода. Содержание углерода в карбидах снизилось с 4,95; 5,04 и 8,97 вес. % до 4,73; 4,62 и 6,32 вес. % соответственно. Наблюдавшееся увеличение летучести при повторных нагревах и охлаждениях, по-видимому, объясняется изменением состава карбидов, причем теплота испарения для всех карбидов остается неизменной и близкой к теплоте испарения металлического урана, для которого $\Delta H_v = 116,6 \pm 0,1$ ккал/моль [14]. Это дает основание предполагать, что процесс испарения сопровождается разложением карбидов с образованием металлического урана и что теплота диссоциации не зависит от содержания связанного углерода. Наличие свободного углерода в карбиде $UC_{1,03}$, видимо, препятствует разложению монокарбида, и в этом смысле можно говорить о стабилизирующем действии свободного углерода.

Наблюдавшееся сильное увеличение летучести после хранения образцов в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 150—500 ч, видимо, можно объяснить загрязнением карбида кислородом [10].

Исследование состава остаточных газов в установке показало, что в начальный период нагрева резко увеличивалось содержание кислорода и водорода при уменьшении количества паров воды и выделялся гелий. Со временем количество кислорода, гелия и водорода резко снижалось, но увеличивался процент атомарного азота. После прогрева эффузионной камеры в течение 4 ч при 1820° С остаточные газы в установке имели примерно следующий состав: H_2 — 43%; He — 1,2%; O_2 — 13%; $N + N_2$ —

33%; H_2O — 16%; C — 1,4%, остальное CO_2 и пары масла, причем давление, измеренное при помощи манометрической лампы ЛМ-2, было равно $3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В расчете не учитывался атомарный водород, количество которого может быть значительным. Причина первоначального увеличения количества кислорода осталась невыясненной.

Специфические условия эксперимента в данной работе затрудняют сопоставление полученных результатов с данными других исследователей.

Поступила в Редакцию 1/VIII 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
2. Constitution of Uranium and Thorium alloys. Battelle Memorial Institute, Columbus Ohio, 1958.
3. L. Roberts, A. Walter. J. Inorg. and Nucl. Chem., 22, 213 (1961).
4. E. Aukrust et al. Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna; IAEA, 1962, p. 713.
5. В. М. Жуковский и др. «Физ. металлов и металловедение», 15, 210 (1963).
6. G. De Maria et al. J. Chem. Phys., 32, 1373 (1960).
7. R. Askermann et al. J. Chem. Phys., 25, 1089 (1956).
8. Н. М. Воронов и др. Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna, IAEA, 1962, p. 789.
9. В. Е. Иванов и др. Там же, стр. 735.
10. H. Eick et al. Ibid., p. 549.
11. C. Alcock, P. Griewson. Ibid., p. 563.
12. H. Lonsdale, J. Graves. Ibid., p. 601.
13. J. Leitnaker, W. Wittmann. J. Chem. Phys., 36, 1445 (1962).
14. E. Rauh, R. Thorn. J. Chem. Phys., 22, 1414 (1954).

Коррозионные свойства некоторых двойных сплавов гафния

Р. В. ГРЕБЕННИКОВ, Ф. П. ШАМАШОВ

УДК 621.039.548.5:546.832

Приводятся данные коррозионных испытаний в паро-водяной среде при 350—450° С. Влияние легирующих элементов зависит от их содержания и температуры испытаний. Рост окисной пленки происходит в два этапа и подчиняется вначале параболическому закону, а после перегиба кинетической кривой, как правило, линейной закономерности.

Рост пленки увеличивается в основном при повышении содержания легирующих элементов более 0,5%. Растворимые в α -гафнии элементы интенсивнее влияют на скорость роста пленки по сравнению с элементами, образующими с гафнием интерметаллические соединения.

С повышением температуры испытаний влияние легирующих элементов усложняется и изменяется их относительная эффективность.

Нелегированный гафний по сравнению с цирконием и циркониевым сплавом циркалой-2 имеет более высокую коррозионную стойкость в воде при температуре до 360° С [1]. Однако в паре при 400° С коррозионная стойкость гафния непостоянна и зависит от ряда факторов, в том числе от содержания примесей. В ряде случаев после выдержки в течение 700—2000 ч в паре при 400° С наблюдалось образование непрочных белых продуктов коррозии на темной окисной пленке [2, 3].

К настоящему времени опубликовано весьма мало сведений о коррозионной стойкости спла-