

левой термопары). Увеличение термо-э. д. с. исследуемых термопар при наличии облучения может быть объяснено локальным нагревом рабочих спаев термопар за счет поглощения γ -излучения. Как показал расчет, этот нагрев может составлять 3–5° С при объемном энерговыделении в стали X18H10T, равном $\sim 10^8$ Вт/м³.

Градуировка термопар ВР-5/20 проводилась при температуре плавления (затвердевания) меди. Конструкция исследуемых термопар: диаметр термоэлектродов 0,2 мм, изоляция — алунд, чехол — из молибдена и тантала диаметром 0,8 мм, рабочий спай выполнен совместно с чехлом. Экспериментальные результаты представлены в таблице [при температуре плавления (затвердевания) меди 1083° С].

Как видно из таблицы, показания всех термопар в пределах погрешности измерения температуры (1%) соответствовали справочному значению температуры плавления (затвердевания) меди.

Таким образом, в экспериментах, проведенных авторами, вклад переходных изменений в термоэлектри-

ческие характеристики термопар не превышал величин, лежащих в пределах стандартного разброса градуировочных зависимостей, устанавливаемых ГОСТом.

Поступило в Редакцию 13/V 1974 г.
В окончательной редакции 13/XII 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrol R., Reagon P. ORNL-p-1066, 1965.
2. Strum W., Jonnes R. «Rev. Sci. Instrum.», v. 25, p. 392.
3. Dau G., Bourassa R., Kuton S. «Nucl. Appl.», 1968, v. 5, N. 5.
4. Bianchi G., Moretti S. «Energ. Nucl.», 1964, v. 11, N. 8.
5. Маркина Н. В., Самсонов Б. В., Цыканов В. А. «Физика металлов и металловедение», 1971, т. 32, вып. 4.
6. Курчатov И. В. и др. III Женевская конф., докл. № 322а.

Окисление твердых растворов монокарбидов урана и ниобия

ВЛАСОВ В. Г., АЛАБУШЕВ В. А., БЕКЕТОВ А. Р.

УДК 546.261(791+882):546.21

Опубликованные данные [1] характеризуют поведение карбида урана с добавками тугоплавких карбидов в основном на воздухе и не содержат выводов относительно механизма процесса окисления.

В настоящей работе изложены результаты исследования окисления твердых растворов UC — NbC при 300—1100° С и давлениях кислорода от 3,6 до 20,2 мм рт. ст. Характеристики исходных образцов приведены в таблице.

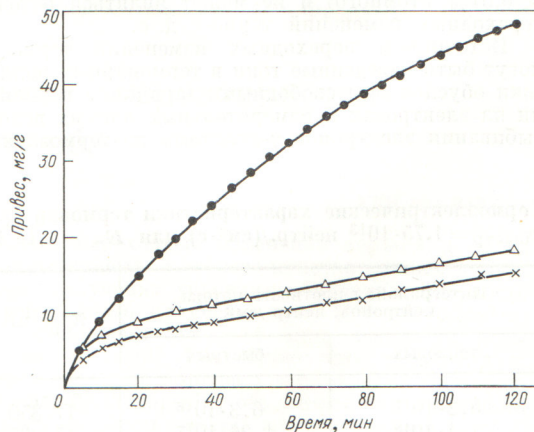
Приготовление образцов, их анализ на содержание компонентов, методика проведения экспериментов описаны в работах [2—8]. Содержание примесей находилось в пределах точности анализов. Однофазность образцов контролировалась рентгенографическим и металлографическим методами.

Предварительно было установлено, что при содержании карбида ниобия менее 30 мол. % сплавы самовоспламеняются, что не позволило детально изучить кинетику окисления карбида урана с малыми добавками NbC.

Основные результаты исследований кинетики окисления твердых растворов UC—NbC при температурах 400—900° С представлены на рис. 1 и 2. Как следует из приведенных данных, влияние легирующей добавки

зависит не только от ее концентрации, но и от температуры. Если при 900° С изменение содержания NbC от 31 до 67 мол. % почти не влияет на коррозионную стойкость сплава, то при 400° С это наблюдается для содержания NbC не выше 44 мол. %. Коррозионная стойкость образцов заметно увеличивается при значительной концентрации NbC и относительно глубоких степенях окисления (для 900° С, например, при степенях окисления более 20 мг/г).

На рис. 3 показано влияние температуры на окисление образцов состава $U_{0,33}Nb_{0,67}C_{0,97}$ в интервале 300—1100° С при давлении кислорода 7,2 мм рт. ст. Для образцов других составов кинетические зависимости аналогичны. Можно выделить два температурных интервала: 300—800° С, где температурный коэффициент

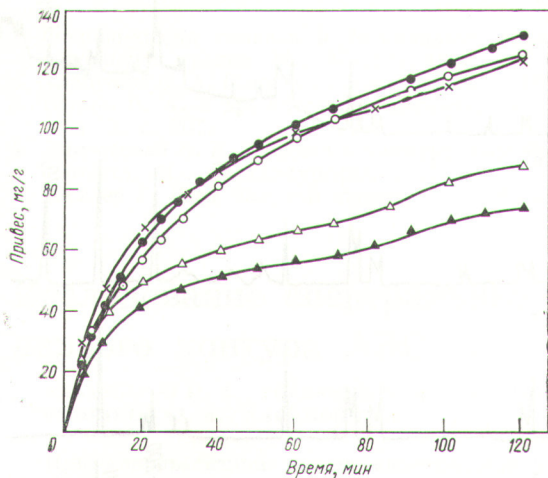


Р и с. 1. Изотермы окисления при 400°С твердых растворов карбидов состава:

● — $U_{0,56}Nb_{0,44}C_{1,00}$; Δ — $U_{0,08}Nb_{0,92}C_{1,00}$; \times — $U_{0,01}Nb_{0,99}C_{1,00}$

Физико-химические свойства исходных образцов

Значения коэффициентов в формуле $U_xNb_yC_z$			Пикнометрическая плотность, г/см ³	Параметры решетки, Å
x	y	z		
0,69	0,31	0,97	11,42	4,805
0,56	0,44	1,00	10,41	—
0,33	0,67	0,99	9,40	4,592
0,08	0,92	1,00	8,19	4,505
0,01	0,99	1,00	7,81	4,477



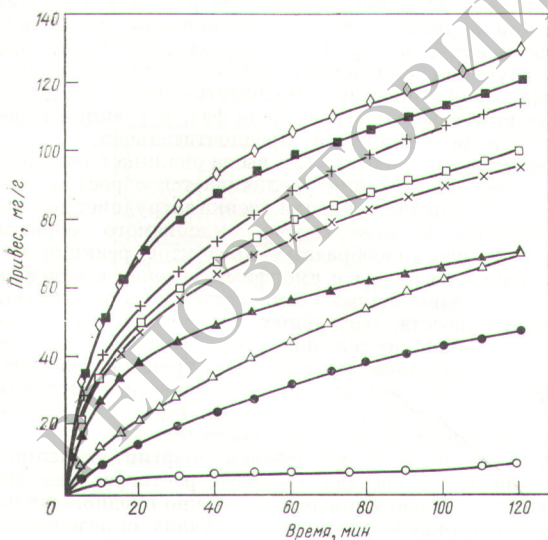
Р и с. 2. Изотермы окисления при 900°С твердых растворов карбидов состава:

● — $U_{0.69}Nb_{0.31}C_{0.97}$; ○ — $U_{0.56}Nb_{0.44}C_{1.00}$; × — $U_{0.33}Nb_{0.67}C_{0.99}$; △ — $U_{0.08}Nb_{0.92}C_{1.00}$; ▲ — $U_{0.01}Nb_{0.99}C_{1.00}$

положителен, и 800—1100°С, где он или отрицателен, или равен нулю. Последнее характерно для окисления твердых растворов, содержащих более 50 вес.% NbС.

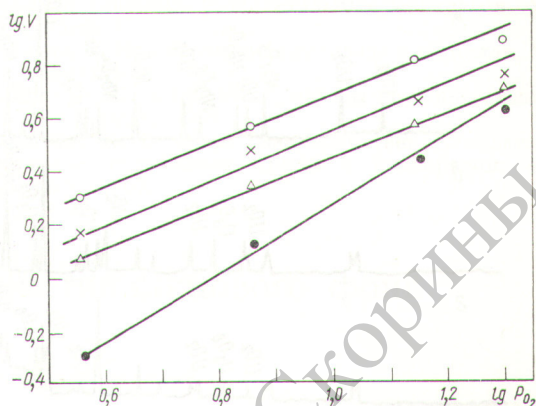
Значения кажущейся энергии активации, определенные для всех составов твердых растворов и при различных давлениях кислорода, колеблются от 12 до 16 ккал/моль.

Влияние давления кислорода на скорость окисления исследовали на образцах состава $U_{0.33}Nb_{0.67}C_{0.99}$ (рис. 4). При 600°С увеличение давления кислорода вызывает ускорение реакции в соответствии



Р и с. 3. Изотермы окисления образцов состава $U_{0.33}Nb_{0.67}C_{0.99}$ при $P_{O_2} = 7,2$ мм рт. ст.:

○ — 300; ● — 400; △ — 500; ▲ — 600; □ — 700; ◇ — 800; ■ — 900; + — 1000; × — 1100°С



Р и с. 4. Влияние изменения давления кислорода на окисление образцов состава $U_{0.33}Nb_{0.67}C_{0.99}$ при 600°С для различных степеней окисления, мг/г:

○ — 5; × — 10; △ — 20; ● — 30

с уравнением

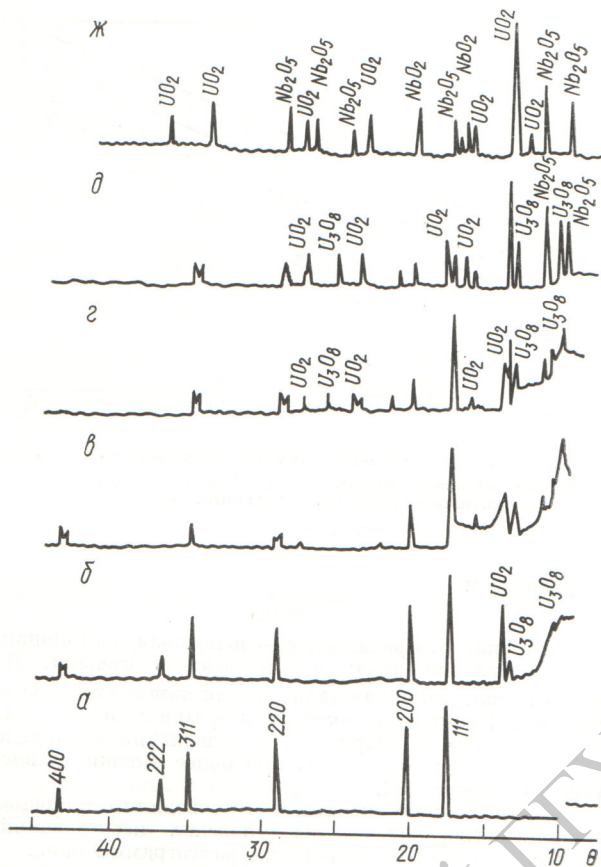
$$V = kP_{O_2}^n,$$

где V — скорость реакции; k — некоторая постоянная, P_{O_2} — давление газа; n — показатель степени. Из рис. 4 видно, что показатель степени изменяется в ходе реакции. Для степеней окисления 5; 10 и 20 мг/г $n = 1$, для 30 мг/г — 1,3. При 900°С и давлении кислорода менее 7,2 мм рт. ст. $n = 1$, при более высоких давлениях составляет 0,22.

Идентификацию окисных фаз проводили с помощью металлографических и рентгеновских исследований. На рис. 5 и 6 представлены дифрактограммы окисных слоев, образующихся на образцах составов $U_{0.08}Nb_{0.92}C_{1.00}$; $U_{0.33}Nb_{0.67}C_{0.99}$. Расшифровка дифрактограмм показывает, что внедрение кислорода в решетку смешанного карбида приводит к расслоению твердого раствора с образованием оксикарбидов урана и ниобия. Появление плохо кристаллизованной пентоксида ниобия обнаруживается после образования значительных количеств UO_2 и U_3O_8 . На фоне размытых пиков Nb_2O_5 отмечены пики неизвестной фазы, идентификация которой в соответствии с данными, приведенными в работе [9], показала, что ее можно отнести к субокислам ниобия, в частности к NbO_x . Кристаллическая фаза Nb_2O_5 образуется на начальных стадиях процесса при температурах выше 600°С. При 800°С и выше в первичных окисных слоях обнаружены фазы NbO_2 , UO_2 , Nb_2O_5 и отсутствует фаза U_3O_8 .

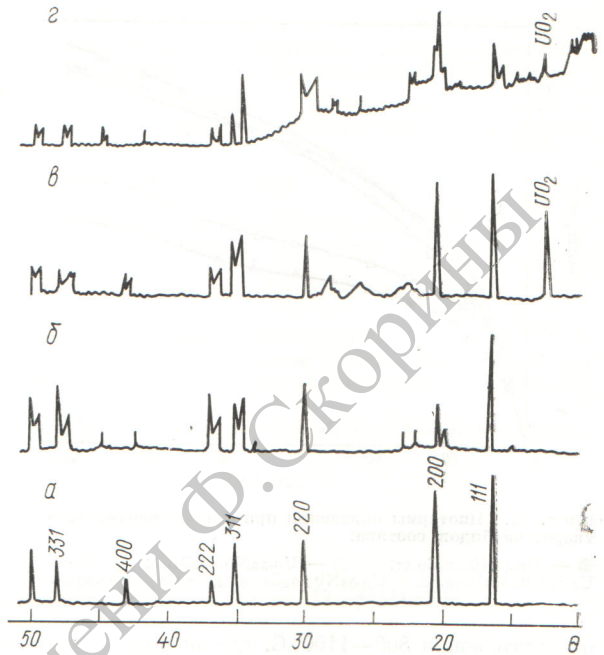
Увеличение содержания NbС в сплаве способствует меньшему разрушению образцов. На изломе образцов, окисленных при температурах выше 800°С, можно выделить несколько слоев. Сверху, как правило, образуется спеченный окисный слой фиолетового цвета, прилегающий к черной плотной пленке, под которой находятся слои с интерференционным окрашиванием.

Обсуждение экспериментальных результатов. Окисление твердых растворов карбидов урана и ниобия начинается с адсорбции кислорода и образования на поверхности оксикарбидов урана и ниобия. Внедрение атомов кислорода в решетку твердого раствора сопровождается выделением эквивалентного количества свободного углерода. Дальнейшее присоединение кислоро-



Р и с 5. Дифрактограммы окисных слоев, образующихся на образцах состава $U_{0,33}Nb_{0,67}C_{0,99}$: а — исходный образец; б — отслаивающийся порошок при $300^{\circ}C$; в, г, д — подложка под слоем окисла при 400, 500 и $600^{\circ}C$; ж — верхний спеченный слой при $800^{\circ}C$

да приводит к преимущественному окислению оксикарбида урана с образованием UO_2 и U_3O_8 . Оксикарбид ниобия устойчивее по отношению к кислороду и окисляется на более поздних стадиях процесса. Большая коррозионная стойкость оксикарбида ниобия, по-видимому, связана с образованием на его поверхности субокислов ниобия переменного состава. На основании металлографических и рентгеновских исследований можно предположить, что фаза Nb_2O_5 образуется непосредственно из субокислов, минуя другие стабильные низшие окислы. При окислении смешанных карбидов урана и ниобия в рассматриваемом интервале температур и давлений кислорода образуется окалина, состоящая из отдельных фаз — окислов урана и ниобия, что особенно сказывается при малых содержаниях NbC и относительно низких температурах. В этом случае самовозгорание образцов происходит в результате плотных защитных свойств окислов, тем более что на границе соприкосновения окисных фаз образец практически не защищен от прямого воздействия кислорода. При повышенных температурах субокислы ниобия неустойчивы и различие скоростей образования Nb_2O_5 и окислов урана незначительно. Вследствие этого образуется слой



Р и с 6. Дифрактограммы окисных слоев на образцах состава $U_{0,88}Nb_{0,92}C_{1,00}$:

а — исходный образец; б, в — пленка окисла с фиолетовым оттенком при 400 и $500^{\circ}C$; г — пленка окисла зеленого цвета при $500^{\circ}C$

окалина равномерной толщины и условия для самовозгорания образцов отсутствуют.

При температуре $600^{\circ}C$ и выше находящийся в окалине углерод взаимодействует с кислородом. Изменение показателя n в уравнении по мере развития процесса окисления и данные химического анализа указывают, что интенсивное выгорание углерода происходит при более глубоком окислении, когда образуется значительный слой окислов, препятствующий доставке кислорода к поверхности раздела фаз, и реакция горения углерода становится предпочтительней.

При температурах $800^{\circ}C$ и выше окалина спекается, причем степень спекания увеличивается с ростом температуры. Спекшаяся окисная пленка затрудняет доставку кислорода к поверхности окисляемого образца и отвод от нее газообразных продуктов реакции CO и CO_2 . Окись углерода и аморфный углерод в окисных слоях при повышенных температурах способствуют протеканию восстановительных реакций. Этим, по-видимому, и объясняются появление низших окислов ниобия и отсутствие закиси-окиси урана в окалине, а также уменьшение суммарной скорости окисления с повышением температуры. Фаза U_3O_8 появляется только на конечных стадиях процесса.

Так как значение кажущейся энергии активации мало зависит от состава твердого раствора, степени окисления и давления кислорода, можно предположить, что скорость окисления во всех случаях определяется доставкой газа-окислителя через пористую окалину, т. е. образование окисла происходит на границе карбида в результате преимущественной диффузии кислорода через окалину.

Поступило в Редакцию 17/VI 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. М., «Наука», 1968.
2. Алабушев В. А. Канд. дисс. Свердловск, УПИ, 1974.
3. Власов В. А. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 3, с. 207.
4. Линчевский Б. В. Техника металлургического эксперимента. М., «Металлургия», 1967.
5. Мюллер Г. Газы высокой чистоты. М., «Мир», 1968.

6. Салтыкова В. С. и др. Методы полного химического анализа сложных редкометалльных минералов. М., «Наука», 1972.
7. Яковлев П. Я. Определение углерода в металлах. М., «Металлургия», 1972.
8. Марков В. К. и др. Уран, методы его определения. М., Атомиздат, 1964.
9. Корнилов И. И. и др. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М., «Наука», 1967.

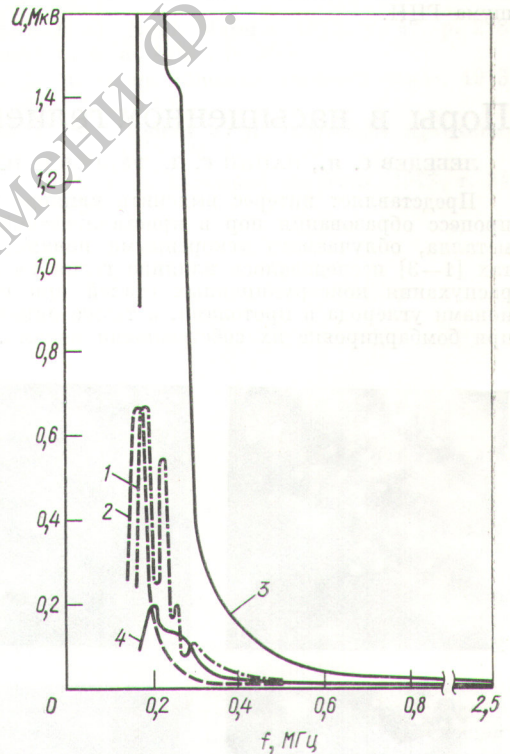
Исследование спектральных характеристик шумового фона первого контура АЭС

АДАМЕНКОВ К. А., ГОРБАЧЕВ В. И., ЗАХАРОВ Ю. В., КРУГЛОВ В. П., ПАРАЕВ С. А., РЕЗНИКОВ Ю. А., ХАСЯНОВ Р. Ф.

УДК 621.039.564.2

При использовании метода акустической эмиссии [1—3] как метода неразрушающего контроля оборудования важным условием является выбор диапазона частот, в котором возможна надежная регистрация сигналов акустической эмиссии в присутствии шумового фона контролируемого изделия и его вспомогательных устройств. В настоящей работе изучен шумовой фон ВВЭР-440 III блока Нововоронежской АЭС. Исследования проводились в диапазоне частот 0,2—2,5 МГц при работе реактора на полной мощности.

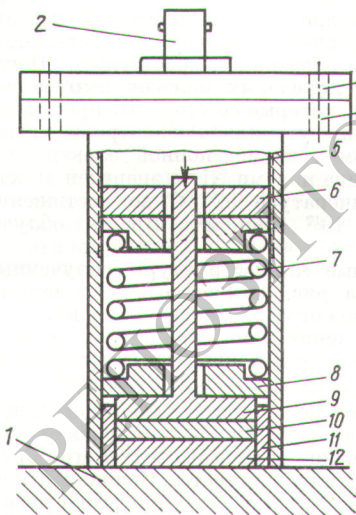
Для регистрации шумового фона использовались пьезопреобразователи, установленные с помощью постоянного магнита на крышке главного циркуляционного насоса (ГЦН) и бугеле задвижки первой петли. На рис. 1 показана конструкция пьезопреобразователя. Применялись пьезопреобразователи с двумя типами пьезоэлементов — серийными из керамики ЦТС-19, имеющими резонансную частоту 0,2 и 2,0 МГц, и спе-



Р и с. 2. Спектр шумового фона первого контура:

1 — на крышке ГЦН (установлен широкополосный пьезопреобразователь); 2 — на бугеле задвижки (установлен широкополосный пьезопреобразователь); 3, 4 — на крышке ГЦН (пьезопреобразователи с резонансной частотой 0,2 и 2,0 МГц соответственно)

циально разработанными широкополосными пьезоэлементами из той же керамики с полосой пропускания 0,6—2,5 МГц на уровне 0,7. Широкополосные пьезоэлементы позволили регистрировать акустические шумы первого контура с одинаковой чувствительностью в широком диапазоне частот, а резонансные пьезоэлементы — оценить уровень шумов, принимаемых ими



Р и с. 1. Конструкция пьезопреобразователя:

1 — изделие; 2 — разъем; 3 — крышка; 4 — корпус; 5 — проводник; 6 — регулирующая гайка; 7 — пружина; 8 — втулка из фторопласта; 9 — токосъемник; 10 — демпфер; 11 — оправка из фторопласта; 12 — пьезоэлемент