

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

С4136

Н-726

23/10-79

6 - 12113

А.Ф.Новгородов, Г.-Ю.Байер, А.С.Ковалев

1601/2-79

ДИФФУЗИЯ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ  
СПАЛОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ  
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ  $\beta$ -ЦИРКОНИИ

1979

6 - 12113

А.Ф.Новгородов, Г.-Ю.Байер, А.С.Ковалев

ДИФФУЗИЯ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ  
СПАЛОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ  
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ  $\beta$ -ЦИРКОНИИ

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Новгородов А.Ф., Байер Г.-Ю., Ковалев А.С.

6 - 12113

Диффузия ультрамикроколичеств спалогенных продуктов  
в поликристаллическом  $\beta$ -цирконии

Изучено высокотемпературное улетучивание следовых количеств радиоактивных изотопов Zn, Y, Sr, Rb и Kr из облученных прото-нами с энергией 660 МэВ фольг циркония. Доли улетучивания (F) этих продуктов из  $\beta$ -Zr уменьшаются в ряду:  $F_{Zn} > F_Y > F_{Sr} > F_{Rb} > F_{Kr}$  (1130-2050 K). Определены температурные зависимости коэффициентов диффузии указанных элементов. Обнаружена необычайно медленная диффузия Rb и Kr в  $\beta$ -Zr, скорость которой приблизительно в 100 и 500 раз ниже скорости самодиффузии циркония.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Novgorodov A.F., Beyer G.-J., Kovalev A.S. 6 - 12113

Trace-Diffusion of Spallation Products in Polycrystalline  
 $\beta$ -Zirconium

The high-temperature release (F) of carrier free isotopes of Zn, Y, Sr, Rb and Kr from the Zr-foils irradiated with 660 MeV protons has been studied. The release of investigated elements from the  $\beta$ -Zr decreases in the following order:  $F_{Zn} > F_Y > F_{Sr} > F_{Rb} > F_{Kr}$ .

The temperature dependences of the diffusion coefficients of these elements have been determined. The extraordinary slow diffusion of Rb and Kr in the  $\beta$ -Zr has been found ( $D_{Rb}/D_{self} \approx 0,01$  and  $D_{Kr}/D_{self} \approx 0,002$ ).

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

## ВВЕДЕНИЕ

Исследованию самодиффузии и диффузии различных элементов в цирконии и его сплавах уделяется особое внимание. Это продиктовано широким применением циркония в ядерной технике и, кроме того, тем, что он принадлежит к группе "аномальных" металлов, диффузия в которых характеризуется более низкими, чем обычно, величинами  $D_0$  и  $E_A^{1/2}$ , входящими в уравнение Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_A/RT), \quad /1/$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $см^2/с$ ,  $D_0$  - предэкспоненциальный фактор,  $см^2/с$ ,  $E_A$  - энергия активации диффузии,  $кал/моль$ .

Для "аномальных" металлов, в частности - для  $\beta$ -Zr, не выполняется также общепринятое эмпирическое соотношение

$$E_{A сам} = (34 \div 36) \cdot T_{плав}, \quad /2/$$

где  $E_{A сам}$  - энергия активации самодиффузии,  $кал/моль$ , и  $T_{плав}$  - температура плавления,  $К$ .

Ранее считалось, что "аномальность" диффузии проявляется и в непостоянстве значения  $E_A$  при изменении температуры, которое обуславливает нелинейную зависимость  $(\log D - 1/T)^{3/2}$ . Однако проведение многочисленных экспериментов в широком диапазоне температур показало, что такая нелинейность присуща не только "аномальным" металлам. Она скорее является общей закономерностью

для всех твердых тел и объясняется изменяющимися с изменением температуры вкладом различных механизмов диффузии: межузельного, дислокационного, моно- и поливакансионных для диффузии в монокристаллах, а также диффузии по границам зерен - в случае поликристаллических твердых тел<sup>/2,4/</sup>.

При анализе данных по диффузии следов отдельных элементов с целью выяснения возможных механизмов оказывается полезным сравнение их коэффициентов диффузии  $D$  с коэффициентами самодиффузии  $D_{сам}$ . Значения коэффициентов диффузии  $D$  многих изученных до сих пор элементов в Zr неспецифично варьируют в широкой области  $20 \leq E_A \leq 60$  ккал/моль и  $10^{-5} \leq D_0 \leq 1,3$  см<sup>2</sup>/с. Диффундирующие в Zr примеси могут быть грубо разделены на две группы<sup>/5/</sup>:

- необычайно быстро диффундирующие элементы, для которых  $D$  более чем в  $10^2$  выше, чем  $D_{сам}$  /например, Be<sup>/6/</sup>, Co<sup>/7/</sup> и Fe<sup>/8/</sup> /;

- медленно диффундирующие элементы, для которых выполняется соотношение  $0,1 \leq D/D_{сам} \leq 10$ . Эта группа объединяет основную массу до сих пор исследованных элементов.

К первой группе относятся элементы, отношение радиусов которых к радиусу тетраэдрических пустот в  $\beta$ -Zr позволяет высказать предположение о межузельном механизме диффузии этих элементов<sup>/9/</sup>. Вторая группа элементов диффундирует преимущественно по дислокациям, плотность которых в  $\beta$ -Zr при мартенситном  $\alpha$ - $\beta$  превращении может достигать очень высоких значений /до  $10^{11}$  -  $10^{12}$  линий/см<sup>2</sup>/<sup>/10/</sup>. Следует подчеркнуть необычайную устойчивость дислокаций при повышенных температурах /вплоть до  $T_{плав}$  / в  $\beta$ -Zr, а также в  $\beta$ -Ti и  $\beta$ -Hf<sup>/11/</sup>. Кроме того, при высоких температурах / $0,8 - 1,0 T_{плав}$  / в диффузионном переносе второй группы изученных элементов начинает проявляться моновакансионный механизм. Что же касается дивакансионного механизма, то теоретические оценки<sup>/2/</sup> показывают, что для  $\beta$ -фаз Ti, Zr и Hf он невозможен вплоть до  $T = T_{плав}$ .

Выделение и изучение какого-либо одного механизма диффузии в рафинированном виде невозможно, однако, учитывая, что наиболее существенное влияние на характер

движения примесного атома оказывает его размер /или размер его иона/, интересно провести анализ данных по диффузии элементов, радиусы атомов которых изменяются в широком диапазоне.

Необычайно перспективную возможность для решения поставленной задачи дают ускорители заряженных частиц высоких энергий. Облучение этими частицами различных элементов приводит к образованию продуктов ядерных реакций глубокого расщепления /спалогенных продуктов/, значительно отличающихся атомным номером (Z) от Z материала мишени. Так, при облучении металлического циркония на синхроциклотроне ОИЯИ протонами с энергией 660 МэВ в нем с достаточно высоким выходом образуются элементы от Zn до Y. В табл. 1 представлены радиусы атомов и ионов<sup>/12/</sup> спалогенных продуктов, образующихся в цирконии при облучении его протонами высоких энергий, а также их отношения к радиусу тетраэдрических пустот<sup>/4/</sup> в  $\beta$ -Zr (0,458 Å).

Характерно, что из-за большого пробега протонов высокой энергии спалогенные продукты распределены гомогенно в малых по размеру мишенях. Это облегчает задачу расчета коэффициентов диффузии по долям улетучивания (F). Достоинством метода испарения спалогенных продуктов из материала мишени является возможность сравнения данных по диффузии различных примесных элементов, полученных в одном эксперименте.

Таблица 1

Радиусы атомов /ионов/ некоторых спалогенных продуктов, образующихся при облучении циркония, и их отношение к радиусу тетраэдрических пустот в  $\beta$ -Zr.

Элемент ( ион )	Радиус атома ( иона ), Å.	Отношение радиуса атома ( иона ) к радиусу тетраэдрических пустот.
Zn ( Zn <sup>2+</sup> )	1,37 ( 0,83 )	2,99 ( 1,81 )
Kr	1,98	4,32
Rb ( Rb <sup>+</sup> )	2,48 ( 1,49 )	5,41 ( 3,25 )
Sr ( Sr <sup>2+</sup> )	2,15 ( 1,20 )	4,69 ( 2,62 )
Y ( Y <sup>3+</sup> )	1,81 ( 0,97 )	3,95 ( 2,12 )

В настоящей работе мы изучали диффузию безносительных спалогенных продуктов Zn, Y, Sr, Rb и Kr в  $\beta$ -Zr. Следует упомянуть, что данных по диффузии последних трех элементов в литературе нет.

Целью экспериментов являлось нахождение оптимальных параметров, при которых тот или иной элемент может быть быстро выделен из Zr-фольги, а также оценка условий, при которых эти фольги могут служить материалом мишеней для получения короткоживущих радионуклидов на ISOL-установках (Isotope Separator on-line).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические фольги циркония толщиной 0,1 мм, а также циркониевая жесть толщиной 0,7 мм активировались на внутреннем пучке синхроциклотрона ОИЯИ протонами с энергией 660 МэВ. После соответствующей выдержки для распада короткоживущих радионуклидов из мишеней вырезались пробы размером ~10 мм<sup>2</sup> и нагревались в кварцевой аппаратуре от 5 до 180 мин в условиях "масляного" вакуума  $\leq 10^{-5}$  Тор/ или в атмосфере высокочистого гелия при температурах в диапазоне  $1140 \leq T/K \leq 1375$ . Для защиты от влияния кварцевых стенок цирконий упаковывался в Ta-фольги /геттер/. В области температур  $1400 \leq T/K \leq 2100$  пробы, запечатанные в Ta-фольгу, нагревались в высоком вакууме  $/1 \pm 3 \times 10^{-6}$  Тор/ в установке с нагревом электронной бомбардировкой. Улетучивающаяся при нагревании часть спалогенных продуктов /доля улетучивания/ определялась  $\gamma$ -спектрометрически, для чего излучение пробы до и после нагрева измерялось на Ge(Li)-детекторах. Обработка  $\gamma$ -спектров проводилась на ЭВМ HP-2116 с помощью программ экспресс-обработки спектров ЭПОС-1, ЭПОС-2<sup>/13/</sup> и SUCHE<sup>/14/</sup>. Часть спектров накапливалась на ЭВМ "Минск-2" и обрабатывалась с помощью светового карандаша<sup>/15/</sup> и программы КАТОК<sup>/16/</sup>.

В табл. 2 приведены данные о радионуклидах<sup>/17/</sup>, использовавшихся для определения индивидуальных долей

Таблица 2

Данные о распаде радионуклидов, образующихся при облучении циркония протонами высоких энергий<sup>/17/</sup>.

Нуклид	T <sub>1/2</sub>	Энергия гамма-квантов, кэВ.	Интенсивность гамма-квантов, % на распад.
<sup>65</sup> Zn	243,8 дн	1115,5	49,8
		121,1	16,5
		135,9	58,0
		264,5	58,5
		279,5	25,0
<sup>75</sup> Se	120,0 дн	400,7	12,0
		261,3	11,0
		397,6	8,0
		606,0	8,0
<sup>79</sup> Kr	1,45 дн	520,4	47,0
		529,7	30,4
		552,6	16,6
<sup>83</sup> Rb	83,0 дн	881,5	75,3
		514,0	99,3
		898,0	93,0
<sup>84</sup> Rb	33,0 дн	1836,1	99,4
<sup>85</sup> Sr	64,5 дн		
<sup>88</sup> Y	107,0 дн		

улетучивания. Связь между F и коэффициентом диффузии D дается уравнением /2/, полученным при решении уравнения второго закона Фика:

$$F(\%) = 100 - \frac{800}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot Dt}{d^2}\right), \quad /2/$$

где d - толщина фольги в см, t - время нагрева в с. Это уравнение действительно, если стадией, определяющей скорость процесса улетучивания, является транспорт к поверхности фольги, а не испарение /десорбция/. Из температурной зависимости коэффициента диффузии определялись энергия активации E<sub>A</sub> и фактор D<sub>0</sub>. Более детально проведение экспериментов и обработка результатов даны в ранней публикации<sup>/18/</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена характерная часть  $\gamma$ -спектра пробы Zr, выдержанной в течение двух месяцев с конца облучения и измеренной до нагрева (А), а также после нагрева при различных температурах /Б и В/. Доля улетучивания отдельных элементов в зависимости от температуры нагрева представлена на рис. 2, из которого следует, что F уменьшается в следующем ряду:

$$F_{Zn} > F_Y > F_{Sr} > F_{Rb} > F_{Kf}, \quad /3/$$

На рис. 3 показаны температурные зависимости /в координатах  $\log D - 1/T$  / коэффициентов диффузии некоторых спалогенных продуктов. Для Kf из-за особых трудностей проведения  $\gamma$ -спектрометрического анализа рассчитанные значения имеют большие ошибки, что, с одной стороны, не позволило представить температурную зависимость в виде достаточно надежной кривой, а с другой - рассчитать коэффициенты зависимости Аррениуса /1/. Для других изученных элементов эти коэффициенты даны в табл. 3. На рис. 3 кривой 1 представлена также температурная зависимость самодиффузии циркония /3/. Пределы изменения соотношений коэффициентов диффузии изученных спалогенных продуктов в  $\beta$ -Zr и коэффициентов самодиффузии даны в табл. 4.

Таблица 3

Коэффициенты зависимости Аррениуса для диффузии безносительных спалогенных продуктов в  $\beta$ -цирконии

Диффундирующий элемент	Область температур, К	$\log D_0$ ( $D_0$ в $\text{см}^2/\text{с}$ )	$E_A$ , ккал/моль
Zn	I175 - I470	$1,16 \pm 0,30$	$54,9 \pm 2,0$
Y	I130 - I200	$53,4 \pm 3,6$	$346 \pm 20$
Y	I200 - I470	$0,57 \pm 0,48$	$53,0 \pm 2,8$
Sr	I250 - I900	$2,06 \pm 0,43$	$69,4 \pm 3,0$
Rb	I170 - I700	$-6,63 \pm 0,70$	$21,6 \pm 4,7$
Rb	I700 - 2050	$-2,14 \pm 0,84$	$55,2 \pm 6,8$

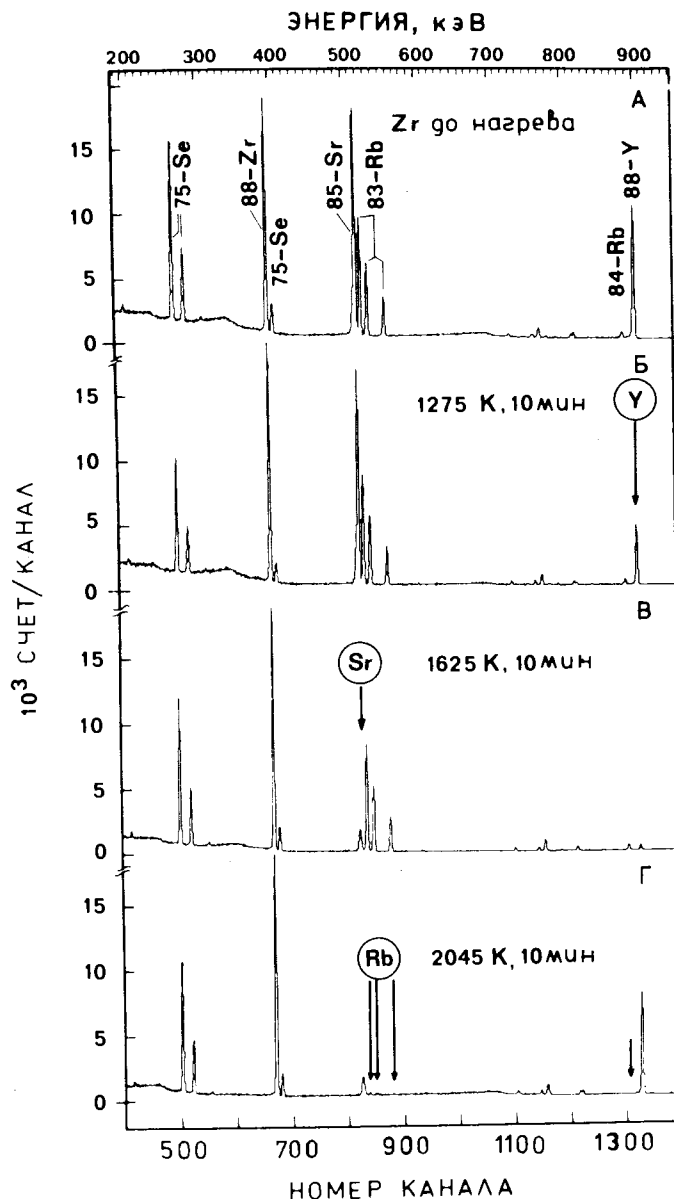


Рис. 1. Участок  $\gamma$ -спектра Zr-проб одинаковой исходной активности: А - до нагрева, Б и В - после нагрева в течение 10 мин при 1275 и 1625 К, соответственно, и Г - участок спектра  $\gamma$ -излучения Та-фольги, в которую был упакован цирконий.

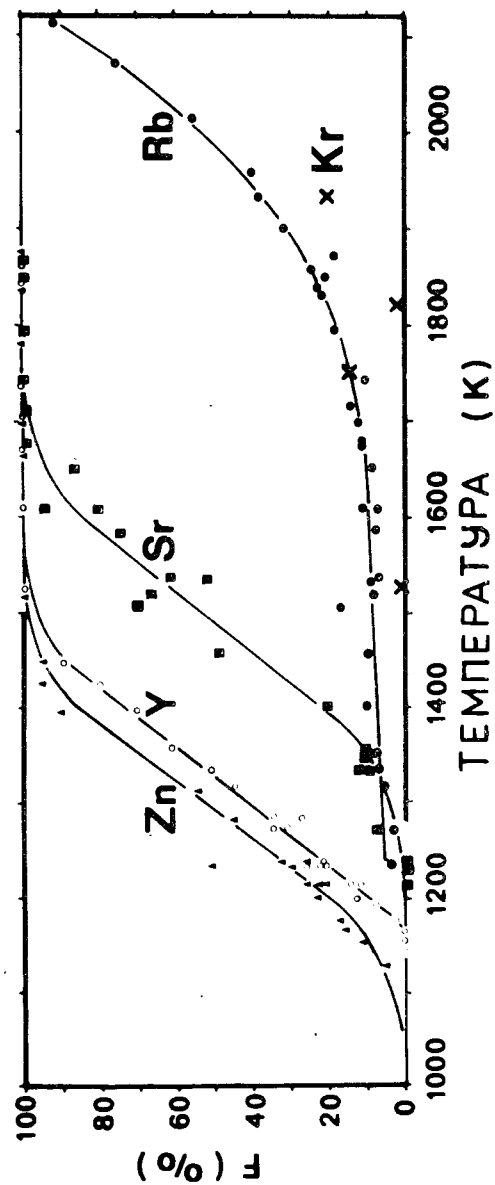


Рис. 2. Зависимость доли улучивания следовых коли-  
честве спалогенных продуктов из Zr - фольги толщиной  
0,1 мм от температуры нагрева, время нагрева - 10 мин.

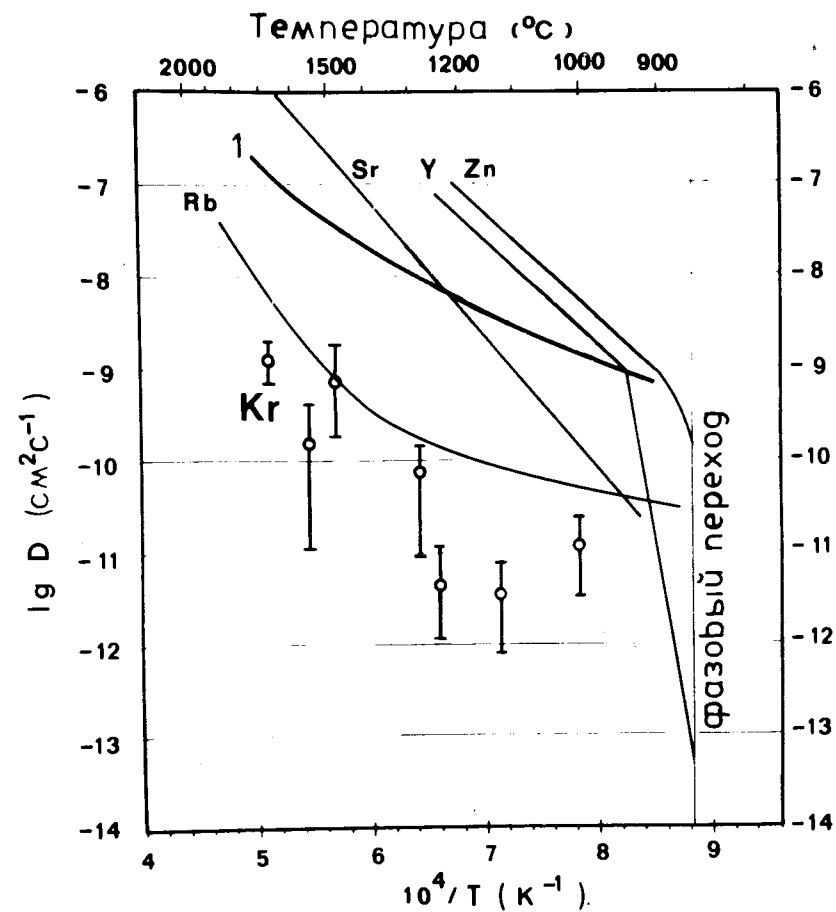


Рис. 3. Зависимости Аррениуса для диффузии изученных  
спалогенных продуктов. Кривая 1 представляет самодиф-  
фузию Zr <sup>137</sup>, а экспериментальные точки - диффузию Kr.

Высокие скорость диффузии Y и чувствительность  $\gamma$ -  
спектрометрического определения его изотопа <sup>88</sup>Y позво-  
лили обнаружить резкое изменение коэффициента диффузии  
этого элемента в области температур 1130-1200 К. По-  
добный эффект наблюдался в работе <sup>19/</sup>, посвященной изуче-  
нию диффузии Се в  $\beta$ -Zr, а также в наших ранних  
исследованиях диффузии спалогенных продуктов в гаф-  
нии <sup>20/</sup>. Наблюдаемое во всех этих случаях скачкообразное

Таблица 4

Отношение коэффициентов диффузии следовых количеств спалогенных продуктов к коэффициентам самодиффузии в  $\beta$ -цирконии.

Элемент	Область температур, К	$D / D_{сам}$
Zn	1200 - 1500	1,8 - 18
Y	1200 - 1500	1 - 8,5
Sr	1200 - 1750	0,03 - 7,1
Rb	1750 - 2000	0,01 - 0,04
Kr	1200 - 1900	0,002 - 0,003

увеличение коэффициентов диффузии редкоземельных элементов /а в данной работе - их аналога - Y / при температурах, несколько выше температуры фазового перехода, не может быть в настоящее время сколько-нибудь удовлетворительно объяснено. Во всяком случае, ни одному из возможных для этих температур механизмов /диффузия по границам зерен, межузельный и дислокационный/ нельзя отдать предпочтение, учитывая огромную энергию активации диффузии  $Y / E_A = 346 \pm 20$  ккал/моль/.

Линейность зависимости Аррениуса для Sr в широком диапазоне температур также трудно объяснить, тем более, что при температурах выше 1700 К /0,8  $T_{плав}$  / должен становиться существенным и вклад моноакансионного механизма в  $\beta$ -Zr.

Как уже отмечалось выше, в данной работе обнаружена необычайно медленная диффузия Rb и Kr в  $\beta$ -Zr, скорость которой в 100-500 раз ниже скорости самодиффузии Zr /табл. 4/. Основным механизмом диффузионного переноса этих элементов при  $T \geq 1700$  К, учитывая уменьшение плотности дислокаций в этой области температур, можно считать моноакансионный.

Сравнивая данные табл. 1 и 4, можно обнаружить четкую зависимость коэффициентов диффузии от размеров ионов диффундирующих элементов. Следует отметить, что ионный характер диффузии, на который указывалось в работах<sup>/21,22/</sup>, подтвердился в данном исследовании крайне

медленным диффузионным переносом криптона. Без этой "точки отсчета" - поведения неонизированного атома криптона - можно было бы обнаружить "зависимость" коэффициента диффузии от радиуса атомов примесей, а Kr расположить по скоростям диффузии между Y и Sr.

Подтверждение ионного характера диффузии стало возможным в основном из-за использования гомогенной активации мишеней протонами высокой энергии на синхротроне. В дальнейшем этот метод испарения может быть распространен на более широкий круг элементов, образующихся при облучении циркония в виде их достаточно долгоживущих изотопов /например, Be, Na, Ar, K, Ca, Sc, Co, Cu, Ga /. Получение такой обширной информации, а также проведение металлографических исследований облученного материала до и после нагрева должны дать возможность более глубокого анализа, учитывающего, например, электронное строение диффундирующих частиц.

Данное исследование оказалось полезным при выборе условий работы системы мишень - ионный источник на ISOL-установках. На основании результатов этой работы предложена конструкция такой системы, позволяющая получить короткоживущие моноизотопные препараты Sr<sup>/23/</sup>.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. В.А.Халкину за постоянный интерес к работе и ряд ценных замечаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gibbs G.V. *Acta Met.*, 1967, 15, p.1551.
2. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах.* Изд-во "Металлургия", М., 1974.
3. Ле Клер А.Д. *Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой.* Изд-во "Металлургия", М., 1969, с.11.
4. Шиняев А.Я. *Диффузионные процессы в сплавах.* "Наука", М., 1975, с.64-74.
5. Tendler R., Santos E. *Thermodynamics of Nuclear Mater.*, vol. 2, IAEA, 1975, p.71.



6. Павлинов Л.В. и др. Изв. АН СССР, сер. Металлы, 1969, №3, с.207.
7. Kidson G.V., Kirkaldy J.S. *Phil.Mag.*, 1969, 20, p.1057.
8. Блинкин А.М., Воробьев Б.Б. *Укр.физ.журн.*, 1964, 9, с.191.
9. Anthony T.R. *Vacancies and Interstitials in Metals.* North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969, p.935.
10. Nowick A.S. *Comments of Solid State Phys.*, 1969, 11, p.30.
11. Neumann G.M. *Diffusion Processes.* Ldn - N.-Y., Cordon and Breach Publ., 1971, p.329.
12. Физико-химические свойства элементов. Под ред. Г.В.Самсонова. "Наукова думка", Киев, 1965.
13. Элс Г. и др. ПТЭ, 1973, 5, с.253.
14. Фромм В.-Д. ОИЯИ, 10-9094, Дубна, 1975.
15. Дуда Ф. и др. ОИЯИ, 10-4977, Дубна, 1970.
16. Гаджоков В. ОИЯИ, Р10-5035, Дубна, 1970.
17. Erdtmann G., Soyka W. *Die Gamma-Linien der Radionuklide, Jul-1003-AC, April, 1974.*
18. Beyer G.-J., Nougorodov A.F. *ZfK-328, Rossendorf, 1977.*
19. Paul A.R., Agarwala R.P. *Thermodynamics of Nucl. Mater, vol. 1, IAEA-SM 190/31, 1975, p.109.*
20. Beyer G.-J., Nougorodov A.F. *ZfK-303, Rossendorf, 1976.*
21. Cohen R.L., Beyer G.-J., Deutch B.I. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 33, p.518.
22. Beyer G.-J., Fromm W.-D., Nougorodov A.F. *Nucl. Instr. Meth.*, 1977, 146, p.419.
23. Beyer G.-J. et al. *Nucl. Instr. Meth.*, 1978, 148, p.543.

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 декабря 1978 года.