

В.С. ЕМЕЛЬЯНОВ, А.И. ЕВСТЮКИН

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО

АТОМИЗДАТ-1968

В. С. ЕМЕЛЬЯНОВ, А. И. ЕВСТЮХИН

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО

СВОЙСТВА И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
УРАНА, ПЛУТОНИЯ И ТОРИЯ

*Допущено Министерством высшего  
и среднего специального образования СССР  
в качестве учебника для студентов  
инженерно-физических и металлургических  
высших учебных заведений и факультетов*

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



АТОМИЗДАТ

Москва 1968

Металлургия ядерного горючего. Емельянов В. С., Евстиухин А. И. Учебник для вузов. Изд. 2. М., Атомиздат, 1968, 484 стр.

*В основу книги положен расширенный курс лекций, прочитанных авторами в Московском ордена Трудового Красного Знамени инженерно-физическом институте.*

*Подготовленная для второго издания книга значительно дополнена и исправлена по сравнению с первым изданием; в нее включены все новые данные, появившиеся до 1968 г.*

*В книге после краткого описания истории открытий и применения делящихся изотопов урана и плутония рассматриваются их свойства и методы получения. Дается характеристика природного сырья для получения изотопов урана и плутония. Излагаются теоретические основы гидрометаллургической и пирометаллургической переработки сырья до чистых металлов, сплавов и тугоплавких соединений. Рассматриваются методы разделения (обогащения) изотопов урана и методы выделения плутония из облученных твэлов, а также вопросы очистки плутония от урана и продуктов деления.*

*В книге рассмотрены основы технологии приготовления и обработки различных видов металлического, керамического и дисперсионного ядерного горючего на основе обогащенного урана и плутония. Обсуждаются основные требования, предъявляемые к ядерному горючему, и приводятся сведения о способах его физико-механической и термической обработки, которые применяются для придания радиационной стойкости и живучести твэлам. В книге рассмотрены также вопросы выгорания ядерного горючего, экономики ядерной энергетики и организации производства. Большое внимание уделено новым перспективным соединениям урана, плутония и тория (карбиды, нитриды и др.), их свойствам, методам получения и т. п.*

*Книга является учебником для студентов, аспирантов и слушателей курсов повышения квалификации МИФИ, а также других вузов. Она может служить справочным пособием для широкого круга инженерно-технических работников и научных сотрудников химико-технологических и других институтов и предприятий, занимающихся вопросами металлургии и металловедения ядерных материалов.*

*Таблиц 184, рисунков 264, библиографий 571.*

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Со времени выхода первого издания книги прошло 4 года. За этот период атомная наука и техника продолжали бурно развиваться.

В настоящее время общепризнано, что из всех форм энергии атомная является наиболее концентрированной, транспортабельной и легко сохраняемой.

Происходящая в наши дни революция в энергетике обеспечит не только получение самой дешевой атомной энергии, но и даст возможность развивать экономику труднодоступных районов, позволит очистить воздух промышленных городов, так как атомные электростанции (АЭС) не выделяют дыма и вредных газов, как при сжигании угля и нефти на тепловых электростанциях (ТЭС).

В Программе КПСС сказано: «По мере удешевления производства атомной энергии развернется строительство атомных электростанций, особенно в районах с недостатком других источников энергии». Для улучшения энергообеспечения народного хозяйства в текущей пятилетке будет развернуто интенсивное строительство мощных и экономичных АЭС в Европейской части СССР.

Тепловыделяющие элементы действующих ядерных реакторов содержат около 560 млн. ккал тепловой энергии на 1 кг вес твэла. Использование в твэлах ядерного горючего позволит намного увеличить топливные ресурсы нашей планеты, поскольку природные запасы урана и тория весьма велики по сравнению с истощающимися запасами органического топлива.

При подготовке второго издания были использованы наиболее ценные опубликованные материалы, исправлены допущенные неточности и опечатки, уточнена интерпретация некоторых явлений и процессов. Методическая переработка книги проводилась в направлении улучшения ее как учебника.

В качестве источников новых сведений были использованы наиболее важные результаты последних международных и общесоюзных научно-технических конференций и симпозиумов, а также данные отдельных опубликованных работ, например юбилейного издания «Советская атомная наука и техника» (М., Атомиздат, 1967).

Значительная часть мелких дополнений возникла из ответов на вопросы, заданные студентами на лекциях и в процессе консультаций. Переработка в большей или меньшей степени коснулась всех глав книги.

Наиболее существенно дополнена первая часть книги, посвященная урану. Например, свойствам урана посвящены новые параграфы: 1) самодиффузия в уране; 2) теория радиационного роста урана по Бакли; 3) сложные соединения урана с кислородом, азотом, углеродом и др.

В раздел книги по металлургии включен новый параграф о производстве обогащенного гексафторида урана. Значительным изменениям подверглись параграфы о сорбционных и экстракционных методах извлечения и очистки урана.

Во вторую и третью части книги также внесены изменения, но менее существенные.



Во второй части книги приведены новые данные о масштабах производства и применения плутония, свойствах металлического, окисного и карбидного горючего; написан новый параграф о переработке и захоронении жидких радиоактивных отходов; в то же время некоторые разделы по плутонию сокращены.

В третьей части сокращены разделы о переработке сырья тория и включены дополнительные материалы по применению тория и выделению из облученных твэлов  $U^{233}$ . Общий объем книги сохранен примерно тем же, что вызвано требованиями учебных планов, в соответствии с которыми студентам должны сообщаться необходимые сведения по металлургии и металловедению ядерного горючего.

Авторы книги преследовали также цель осветить в книге проблему в целом, что очень важно для учебника.

Как уже было отмечено в предисловии к первому изданию, настоящая книга, являясь учебником для студентов вузов, может служить также руководством и справочником для инженеров и научных сотрудников, работающих в соответствующих областях.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность за просмотр рукописи книги в целом и ценные замечания по ней д-ру техн. наук проф. А. П. Зефирову. За большой труд написания рецензии по книге авторы приносят благодарность заслуженному деятелю науки и техники, д-ру хим. наук проф. О. Е. Звягинцеву и д-ру техн. наук проф. Б. В. Громову.

Авторы благодарят также чл.-корр. АН СССР, д-ра техн. наук проф. А. С. Займовского за просмотр и замечания по главам II, III, IV, V и VII (часть первая), чл.-корр. АН СССР, д-ра хим. наук проф. Б. Н. Ласкорина за просмотр и замечания по главам VIII, IX, X, XII и XIII (часть первая), д-ра геол.-минерал. наук проф. Д. Я. Суражского за просмотр и замечания по главе XI (часть первая) и канд. геол.-минерал. наук, ст. научного сотрудника И. В. Чиркова за просмотр и замечания по гл. III (часть третья).

# ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

# У Р А Н

## Г Л А В А I

### ВВОДНАЯ

#### § 1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ УРАНА И ЕГО ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Уран был открыт в 1789 г. немецким химиком Клапротом и назван так в честь планеты Уран, открытой пятью годами раньше.

Клапрот безуспешно пытался получить металлический уран восстановлением его окислов углем, приготовленным из сахара. Поэтому он характеризовал его как элемент «полуметаллический» или «псевдометаллический», не имеющий характерных металлических свойств.

Только спустя полстолетия после открытия урана, в 1841 г., французскому химику Пелиго удалось получить этот элемент в чистом виде восстановлением тетрахлорида урана металлическим калием. При этом Пелиго показал, что при восстановлении закиси-окиси урана углем, как это делал Клапрот, получается только низший окисел урана — его двуокись. При восстановлении же тетрахлорида урана калием получается вещество с характерными металлическими свойствами.

Однако вполне достоверно металлическая природа урана была доказана только в 1936 г., когда ученые определили кристаллическую структуру урана рентгеновским методом.

Пелиго изучал соединения урана, принимая его атомный вес равным 120. Он открыл также способ очистки соединений урана, используя растворимость азотнокислого уранила в этиловом эфире.

В конце 60-х годов прошлого столетия изучением урана занимался Д. И. Менделеев. Он установил ошибку Пелиго в определении атомного веса урана и указал, что атомный вес урана равен 240.

Д. И. Менделеев расположил уран в конце своей периодической таблицы в группе хрома, молибдена и вольфрама. Исходя из того, что уран — самый тяжелый, последний элемент в периодической таблице, великий русский ученый впоследствии писал: «Убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет новых предметов для исследований, особо тщательно заниматься урановыми соединениями» [1].

В наше время это предсказание Д. И. Менделеева кажется пророческим, если принять во внимание то значение, которое приобрел уран. Благодаря современным знаниям о строении периодической системы элементов теперь определено истинное положение в ней урана.

В результате исследований атомного спектра паров урана было показано, что в основном состоянии он имеет электронную структуру  $5f^3 6d^7 s^2$  (табл. 1).

Таблица 1

Электронная структура атома урана [2]

| Уровни           | Подуровни  | Число электронов<br>в уровнях и под-<br>уровнях | Уровни           | Подуровни  | Число электронов<br>в уровнях и под-<br>уровнях |
|------------------|------------|-------------------------------------------------|------------------|------------|-------------------------------------------------|
| <i>K</i> , или 1 | 1 <i>s</i> | 2 } 2                                           | <i>O</i> , или 5 | 5 <i>s</i> | 2                                               |
| <i>L</i> , или 2 | 2 <i>s</i> | 2 } 8                                           |                  | 5 <i>p</i> | 6                                               |
|                  | 2 <i>p</i> | 6 } 8                                           |                  | 5 <i>d</i> | 10                                              |
| <i>M</i> , или 3 | 3 <i>s</i> | 2 } 18                                          |                  | 5 <i>f</i> | 2 или 3                                         |
|                  | 3 <i>p</i> | 6 } 18                                          | <i>P</i> , или 6 | 6 <i>s</i> | 2                                               |
|                  | 3 <i>d</i> | 10 } 18                                         |                  | 6 <i>p</i> | 6                                               |
| <i>N</i> , или 4 | 4 <i>s</i> | 2 } 32                                          |                  | 6 <i>d</i> | 2 или 1                                         |
|                  | 4 <i>p</i> | 6 } 32                                          | <i>Q</i> , или 7 | 7 <i>s</i> | 2 } 2                                           |
|                  | 4 <i>d</i> | 10 } 32                                         |                  |            |                                                 |
|                  | 4 <i>f</i> | 14 } 32                                         |                  |            |                                                 |

По числу и строению электронных оболочек атом урана отнесен не к VI группе, а к группе тяжелых актиноидных элементов, аналогов группы лантаноидов.

Однако несомненна также химическая аналогия урана с элементами VI, побочной группы периодической системы. Такая двойственность природы урана обусловлена близостью энергий электронов 5*f* и 6*d*, что делает возможным переход 5*f*-электронов на подуровень 6*d* в процессах химического взаимодействия элементов.

## § 2. ПРИМЕНЕНИЕ УРАНА

В истории применения урана можно отметить три периода. В первый период, с момента открытия до 1896 г., уран представлял интерес только для узкого круга химиков и почти не находил практического применения, если не считать небольшого производства урановой желтой краски (уранат натрия), применявшейся в живописи и при изготовлении стекла, эмалей и глазурей.

Второй период относится к 1896—1941 гг. Он начинается с открытия французским физиком Анри Беккерелем радиоактивности минералов урана, полученных с рудников у г. Яхимова (Чехословакия).

Явление радиоактивности урана привлекло внимание физиков всего мира, и в 1898 г. при анализе яхимовских урановых руд и их переработке Пьером и Марией Кюри были открыты сопровождающие природный уран радиоактивные элементы — радий (Ra) и полоний (Po).

Радий, обладая сильной радиоактивностью, нашел применение в медицине для лечения некоторых болезней. Для производства радия были созданы заводы по переработке урановых руд на территории Чехословакии, в США, Бельгии (из руд Конго) и Канаде. В СССР производство радия из отечественных урановых руд было организовано в 1923 г.

В период с 1906 по 1939 г. всего в мире было добыто около 1000 г радия и примерно 4000 т урана. Таким образом, второй период истории применения урана характеризуется получением из его руд радия. Соли урана при получении радия являлись побочными продуктами и не находили практического применения.

Попытки применить уран для легирования сталей, сделанные в период первой мировой войны, не дали положительных результатов.

Третий, современный период применения урана начинается с 1941 г., когда приступили к исследованию использования атомной энергии урана для военных целей [3]. Он характеризуется тем, что в результате использования цепной реакции деления урана и получаемого из него плутония были

созданы атомные и водородные бомбы, обладающие огромной разрушительной силой.

Благодаря этому спрос на уран сильно возрос. Начались поиски новых месторождений урановых руд, так как известные к тому времени месторождения не могли удовлетворить и малой доли возникшей потребности в уране.

Из-за отсутствия богатых урановых руд начали перерабатывать и так называемые бедные руды, в которых содержание урана не превышало десятых и сотых долей процента.

За чрезвычайно короткий период, измеряемый примерно десятилетием, во многих странах была создана крупная уранодобывающая и уранопере-

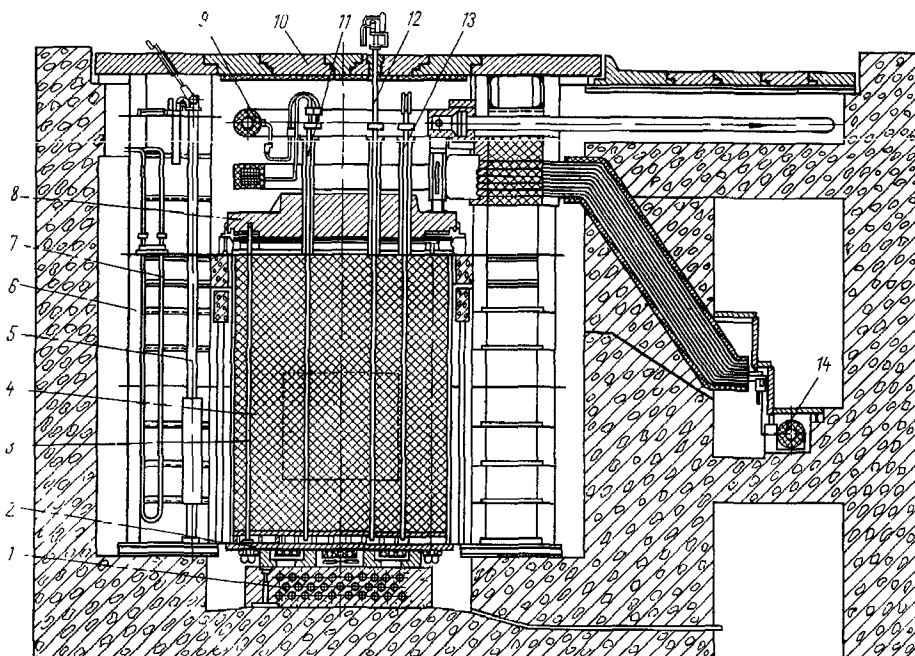


Рис. 1. Реактор Первой в мире атомной электростанции:

1 и 7 — холодильники; 2 — нижняя плита; 3 — охлаждаемая стойка отражателя; 4 — графитовая кладка; 5 — канал минизационной камеры; 6 — водяная защита; 8 — верхняя плита; 9 — отводящий коллектор; 10 — чугунные плиты верхней защиты; 11 — канал тепловыделяющего элемента; 12 — канал регулирующего стержня; 13 — канал аварийного стержня; 14 — подводящий коллектор.

рабатывающая промышленность. По данным на 1960 г. [4], ежегодное производство урана (в пересчете на  $U_3O_8$ ) в США достигало 15 000 т, в Канаде — 13 000 т, в ЮАР — свыше 6000 т, в Конго (со столицей Киншаса) — 1000 т, в Австралии — 1000 т и во Франции — 750 т.

В период с 1943 по 1960 г. США добыли более 150 000 т  $U_3O_8$  и получили из нее свыше 800 т  $U^{235}$  [5].

В последующее пятилетие производство урановых концентратов в этих странах несколько снизилось из-за уменьшения спроса [6]. Но по прогнозам, высказанным на Третьей международной конференции по мирному использованию атомной энергии (1964 г.), оно вскоре снова возрастет в связи с расширением области использования атомной энергии в мирных целях [7].

В настоящее время успешно развивается атомная энергетика, разработаны ядерные двигатели для транспортных и силовых установок; широкое применение получили радиоактивные изотопы.

Первая в мире атомная электростанция (АЭС) промышленного типа мощностью 5000 кВт была пущена в СССР в июле 1954 г. и с тех пор успешно и бесперебойно работает (рис. 1).

В сентябре 1958 г. в нашей стране вступила в строй первая очередь Сибирской АЭС мощностью 100 000 *квт*. К концу 1964 г. мощность реакторов этой станции превысила 600 000 *квт* и в настоящее время она является самой крупной АЭС в мире [8].

В апреле 1964 г. на Урале была введена в действие Белоярская АЭС им. И. В. Курчатова. Уран-графитовый реактор этой станции мощностью 100 000 *квт* работает на малообогатенном уране и обеспечивает получение перегретого пара при давлении 100 ат за счет ядерного перегрева. Благодаря этому стало возможным применить энергетическое оборудование, рассчитанное на современные параметры пара. К 1 мая 1967 г. Белоярская АЭС выработала свыше 1 млрд. *квт·ч* электроэнергии, а к настоящему времени мощность ее увеличена в три раза в связи с пуском нового энергоблока на 200 000 *квт*.

В октябре 1964 г. в СССР начала давать электроэнергию Ново-Воронежская АЭС с водо-водяными реакторами мощностью 210 000 *квт*. Сооружаемый здесь второй энергоблок будет иметь гораздо большую электрическую мощность, чем первый блок, а именно 365—400 тыс. *квт*. Мощность второго энергоблока этой станции увеличивается почти вдвое (при сохранении таким же объема корпуса реактора) за счет модернизации тепловой схемы, изменения активной зоны реактора и форсирования режимов работы оборудования.

В ноябре 1965 г. в г. Мелекессе Ульяновской области вступила в строй АЭС с реактором «кипящего» типа мощностью 50 000 *квт*.

Мощность всех действовавших АЭС в Советском Союзе к концу 1966 г. была немного больше 1 млн. *квт*. Имея в виду реакторы на быстрых нейтронах с расширенным воспроизводством, в которых будет использоваться весь уран и торий, проблему использования атомной энергии в большой энергетике считают решенной. Расчеты показывают, что АЭС с быстрыми реакторами мощностью, например, 100 млн. *квт* будет расходовать менее 1000 т природного урана, тогда как тепловая электростанция на такую же мощность будет потреблять в год 200—300 млн. т каменного угля.

В СССР строится АЭС мощностью 350 000 *квт* на восточном берегу Каспийского моря у г. Шевченко с реактором на быстрых нейтронах БН-350. Эта станция позволит перерабатывать природный уран и торий в ядерное горючее  $Pu^{239}$  и  $U^{233}$ , будет производить электроэнергию и опреснять морскую воду в количестве до 100 000 м<sup>3</sup> пресной воды в сутки.

Для проведения научных исследований в области эксплуатации первых промышленных реакторов на быстрых нейтронах в СССР в г. Мелекессе сооружается опытный реактор мощностью 60 000 *квт*.

Паряду со строительством крупных АЭС в СССР разработаны конструкции станций небольшой мощности для обеспечения энергией труднодоступных районов.

Например, АЭС «Арбус» (атомная реакторная блочная установка) с органическим теплоносителем имеет мощность всего 750 *квт*; она собрана из отдельных блоков, которые легко могут быть доставлены на место монтажа любым видом транспорта.

Разработана также конструкция передвижной атомной электростанции ТЭС-3 мощностью 1500 *квт*. Все ее оборудование смонтировано на гусеничном ходу, что позволяет доставлять ее в любое место [9].

Во всех упомянутых выше АЭС используются многоступенчатые схемы преобразования тепловой энергии в электрическую с помощью турбин (паровых или газовых) и машинных генераторов тока. Такие схемы не позволяют получать высоких к.п.д. в связи с ограничениями максимальной температуры рабочего цикла и большими тепловыми потерями. Кроме того, относительно низкий предел прочности и термостойкости конструкционных материалов, используемых в современном турбостроении, значительно снижает эксплуатационную надежность подобного типа преобразователей.



В целях создания более совершенных преобразователей ученые многих стран сейчас работают над реакторами с прямым преобразованием тепловой энергии в электрическую (минуя турбины и машинные генераторы), которые позволят повысить удельную мощность и к. п. д., т. е. будут более экономичными и надежными.

Разрабатываются три основных типа преобразователей — термоэлектрический, термоэмиссионный и магнетогидродинамический. Наиболее перспективными из них считают термоэлектрические преобразователи, в частности атомные реакторы-преобразователи.

В августе 1964 г. в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова впервые пущен экспериментальный реактор мощностью 500 *вт* с прямым преобразованием тепла в электричество. Этот реактор-термопреобразователь получил название «Ромашка» [10]. Основой преобразовательной установки в нем является высокотемпературный ядерный реактор с обогащенным топливом из диоксида урана, который рассчитан на максимальную рабочую температуру 1800° С. Активная зона реактора собрана из сегментов и имеет форму цилиндра, который со всех сторон окружен бериллиевым отражателем. На наружной поверхности отражателя находится термоэлектрический преобразователь, состоящий из большого числа кремний-германиевых пластин, внутренние стороны которых нагреваются теплом, выделяемым реактором, а наружные стороны охлаждаются.

По данным, приводившимся на Третьей международной конференции по мирному использованию атомной энергии, мощность всех АЭС в мире достигала в 1964 г. 3,5 млн. *квт*, причем треть этой мощности приходилась на СССР [7]. В 1966 г. в 10 странах, включая СССР, работало 72 энергетических реактора, установленных на 55 АЭС. Кроме того, в разных стадиях строительства находилось еще 37 энергетических реакторов, окончание сооружения которых намечено до 1970 г. [8].

Строительство АЭС в настоящее время ведется в 20 государствах Европы, Азии и Америки. Мощность всех действовавших АЭС мира в конце 1966 г. составляла примерно 7 млн. *квт* (см. Приложение 1), а строящихся и намеченных к пуску до 1970 г. — около 9 млн. *квт*. Таким образом, суммарная установленная мощность АЭС во всех странах к концу 1970 г. составит примерно 16 млн. *квт*.

По мнению КАЭ США [11], к 1990 г. весь прирост мощности энергетических систем в этой стране будет осуществляться за счет строительства атомных электростанций.

Большие усилия по развитию атомной энергетики осуществляет Канада. Для экономики этой страны, располагающей почти 40% известных в западных странах запасов урана, развитие атомной энергетики имеет особо важное значение [11а].

Программы развития атомной энергетики Англии и Франции предполагают, что после 1980 г. большая часть электроэнергии будет производиться атомными электростанциями.

Использование атомной энергии, полученной на основе процессов деления ядер урана, еще более перспективно для энергетики будущего. Это становится очевидным, если сравнить топливные ресурсы нашей планеты и мировое потребление энергии [12, 13] в условных единицах  $Q = 10^{18}$  БТЕ\*:

|                                                                       |         |
|-----------------------------------------------------------------------|---------|
| Мировые запасы угля, которые можно экономично использовать . . . . .  | 30 $Q$  |
| Мировые запасы нефти, которые можно экономично использовать . . . . . | 6 $Q$   |
| Мировые запасы урана, которые можно использовать . . . . .            | 100 $Q$ |
| Мировое потребление энергии (приблизительная оценка)                  |         |
| от I века н. э. до 1860 г. . . . .                                    | 6—9 $Q$ |
| с 1860 по 1950 г. . . . .                                             | 5 $Q$   |
| с 1950 по 2000 г. (вероятное потребление) . . . . .                   | 20 $Q$  |

\* 1 БТЕ — британская тепловая единица, равная 0,252 *ккал*.

Громадные запасы урана имеются также в водах океанов. Среднее содержание урана в них определено равным  $3,4 \text{ мг/м}^3$  [14]. Общие запасы урана в океанической воде оцениваются в 4,16 млрд. *т*. Освоение этого практически беспредельного источника составляет важную научно-техническую проблему, над разрешением которой работают ученые разных стран [15].

Как видно из приведенных цифр, энергии, заключенной в уране, хватит на многие десятилетия. В течение этого времени, несомненно, будет освоено использование термоядерной энергии воды морей и океанов, запасы которой практически безграничны. Академик И. В. Курчатов еще в 1956 г. указал, какую огромную роль для науки и экономики должно сыграть решение проблемы управляемой термоядерной реакции [16]. Работы по изучению процессов управляемого термоядерного синтеза ведутся широким фронтом в СССР и других странах. Весьма перспективно применение ядерных двигателей для судов, самолетов и других транспортных установок.

Атомная энергия начинает практически применяться на судах морского флота. В 1960 г. провел свой первый рейс по Северному морскому пути флагман советского ледокольного флота атомный ледокол «Ленин» [17].

В конце 1967 г. атомный ледокол «Ленин» закончил восьмую навигацию в суровых условиях Арктики. В СССР создан также мощный флот атомных подводных лодок [18]. Атомные энергетические установки подводных лодок позволяют развивать высокую скорость хода и сохранять ее в течение весьма длительного времени. Так, группа таких подводных лодок в апреле 1966 г. успешно совершила под водой кругосветное путешествие, не заходя в порты [19].

В США сооружено торговое судно с атомным двигателем «Саванна» (так назывался первый корабль с паровым двигателем, пересекший Атлантический океан) и создан большой флот атомных подводных лодок и авианосцев [5], намечается также строительство быстроходных атомных судов. К сооружению атомных судов приступили Япония, Италия и ФРГ [20]. Достигнуты успехи в разработке атомных двигателей для ракет и управляемых космических кораблей (ч. III, [129]). Развитие ядерной энергетики в мирной жизни многих стран тесно связано с использованием радиоактивных изотопов и ядерных излучений. Получаемые в ядерных реакторах многочисленные радиоактивные изотопы в руках человека стали новым и чрезвычайно точным инструментом, позволяющим более глубоко изучать процессы, происходящие в живых организмах и неорганической природе. Меченые атомы нашли применение в науке, промышленности, сельском хозяйстве, медицине и биологии. Широкое развитие получили также методы, основанные на проникающей способности ионизирующих излучений, поражающем их действии, энерговыделении, активации излучением других материалов и т. д.

Изотопные источники электричества позволяют создавать компактные, надежные при длительной работе и не требующие специального обслуживания энергетические установки. Такие установки с изотопами, имеющими большой период полураспада (например, с  $\text{Pu}^{238}$ , у которого  $T_{1/2} = 90$  лет), дают возможность получать практически постоянную мощность в течение нескольких десятилетий.

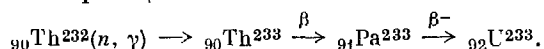
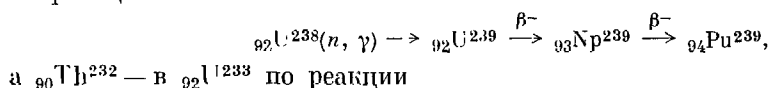
В Советском Союзе прошли успешные испытания и принят к массовому изготовлению изотопный источник «Бета», в котором в качестве источника тепла используется  $\beta$ -радиоактивный изотоп  $\text{Ce}^{144}$  ( $T_{1/2} = 220$  дней). Изотопный источник «Бета» предназначен для питания автоматических метеорологических станций. Он снабжен специальным накопителем, который позволяет получать мощность до 200 *вт* для питания радиопередатчика с большим радиусом действия (до 600 км).

В нашей стране к настоящему времени радиоактивные и стабильные изотопы и ядерные излучения применяются во многих исследовательских

и медицинских учреждениях, а также на некоторых промышленных предприятиях. Общее число организаций в СССР, использующих изотопы, превышает 2500. Практически теперь во всех отраслях народного хозяйства, хотя и в различной мере, используются радиоактивные изотопы. Промышленность СССР производит более 300 радиоактивных и стабильных изотопов и изготавливает на их основе источники излучения и меченые химические соединения. Но для практических целей в настоящее время из них используется пока примерно десятая часть. В недалеком будущем, однако, изотопы, несомненно, найдут более широкое применение.

### § 3. УРАН КАК ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ

В отличие от других металлов уран применяется не как конструкционный материал, а как чрезвычайно эффективное горючее или взрывчатое вещество. Веществами, способными к делению или расщеплению под действием нейтронов, являются некоторые изотопы урана и плутония:  ${}_{92}\text{U}^{235}$ ,  ${}_{92}\text{U}^{233}$  и  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ . Из этих трех изотопов только  ${}_{92}\text{U}^{235}$  встречается в природе, два других получают в ядерных реакторах путем облучения нейтронами природного урана или тория. При этом  ${}_{92}\text{U}^{238}$  частично переходит в  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  по реакции



Поэтому изотоп  ${}_{92}\text{U}^{235}$  называют первичным ядерным горючим, а  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  и  ${}_{92}\text{U}^{233}$  — вторичным.

В процессе «сгорания» или деления изотопов  ${}_{92}\text{U}^{235}$ ,  ${}_{92}\text{U}^{233}$  и  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  освобождается огромное количество энергии. Теплотворная способность 1 кг  $\text{U}^{235}$  как горючего примерно в 50 млн. раз больше теплотворной способности 1 кг каменного угля.

Вероятность ядерных реакций деления выражают обычно величиной эффективного сечения  $\sigma$ , имеющего размерность площади, так как вероятность реакции между ядром и бомбардирующей частицей пропорциональна площади поперечного сечения ядра-мишени.

За единицу сечения принята величина  $\sigma = 10^{-24} \text{ см}^2$ , которая называется барном. Эта величина приблизительно тождественна геометрическому сечению ядер, радиус которых равен  $10^{-12}$ — $10^{-13} \text{ см}$ . Величина  $\sigma$  зависит в основном от природы бомбардирующих частиц и их энергии.

### Ядерные свойства делящихся изотопов

Для большинства изотопов сечения поглощения нейтронов с тепловой энергией меняются примерно обратно пропорционально скорости нейтронов  $v$ . В табл. 2 приведены сечения захвата, поглощения и деления для трех изотопов, делящихся на тепловых нейтронах [22]. В процессе деления образуются две группы нейтронов — мгновенные и запаздывающие [23]. Мгновенные нейтроны составляют примерно 99% общего количества нейтронов деления и вылетают в течение очень короткого промежутка времени (порядка  $10^{-14} \text{ сек}$ ). Запаздывающие нейтроны испускаются осколками деления через сравнительно большие промежутки времени после деления (в среднем от долей секунды до 55 сек).

Существование около 1% запаздывающих нейтронов дает возможность контролировать цепную реакцию в ядерных реакторах. Энергия нейтронов деления лежит в широком интервале от 10 Мэв (быстрые нейтроны) до 0,025 эв (тепловые нейтроны). Скорости нейтронов деления изменяются соответственно от  $1,955 \cdot 10^7$  до  $2200 \text{ м/сек}$ .

Т а б л и ц а 2

**Свойства делящихся ядер для тепловых нейтронов**  
( $v = 2200$  м/сек)

| Характеристика                         | ${}_{92}\text{U}^{235}$ | ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ | ${}_{92}\text{U}^{233}$ |
|----------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Эффективное сечение, <i>барн</i> :     |                         |                          |                         |
| деления $\sigma_f$                     | 508                     | 750                      | 533                     |
| захвата $\sigma_c$                     | 107                     | 315                      | 52                      |
| поглощения $\sigma_a$                  | 687                     | 1065                     | 585                     |
| $\alpha = \sigma_c/\sigma_f$           | 0,184                   | 0,420                    | 0,098                   |
| Выход нейтронов:                       |                         |                          |                         |
| на один акт деления ( $\nu$ )          | 2,46                    | 2,88                     | 2,54                    |
| на один поглощенный нейтрон ( $\eta$ ) | 2,08                    | 2,03                     | 2,31                    |

Изотоп  $\text{U}^{235}$  испытывает деление при захвате как медленных (тепловых) нейтронов, так и быстрых.  $\text{U}^{238}$  испытывает деление только при захвате быстрых нейтронов с энергией не менее 1,1 Мэв. При захвате медленных нейтронов  ${}_{92}\text{U}^{238}$  превращается в  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ , который по своим ядерным свойствам близок к  ${}_{92}\text{U}^{235}$  и может испытывать деление при захвате как быстрых, так и медленных нейтронов.

### Ядерные реакторы на быстрых и тепловых нейтронах

Ядерный реактор не может работать на природном уране без замедлителя, так как  ${}_{92}\text{U}^{238}$  имеет очень большое сечение захвата нейтронов в резонансных максимумах. Энергия нейтронов деления в среднем равна 1 Мэв. При этой энергии сечение рассеяния  $\sigma_s$  природного урана составляет около 4 *барн*, а сечение деления — около 0,015 *барн* [24]. Поэтому в реакторах на природном уране большинство нейтронов деления будет рассеиваться до тех пор, пока не достигнет энергий, соответствующих резонансной области  ${}_{92}\text{U}^{238}$ , а затем они будут поглощаться, не вызывая дальнейшего деления  ${}_{92}\text{U}^{235}$ . Этого можно избежать путем обогащения природного урана ураном-235 или путем замедления нейтронов. Сечение деления урана увеличивается от 0,015 *барн* при энергии 1 Мэв до 3,9 *барн* при энергии тепловых нейтронов. В этом случае захват нейтронов  $\text{U}^{238}$  может быть сведен к минимуму, и благодаря большому сечению деления  $\text{U}^{235}$  при тепловых энергиях цепная реакция становится возможной.

Поскольку вероятность процесса деления  $\text{U}^{235}$  на быстрых нейтронах в сотни раз меньше вероятности деления на медленных нейтронах, то в большинстве ядерных реакторов для поддержания цепной реакции предпочитают использовать процесс замедления нейтронов. Достигается это добавлением в реактор определенного числа атомов с малым сечением и атомным весом, например водорода, дейтерия, бериллия или углерода. Быстрые нейтроны, образуемые при делении, благодаря упругим соударениям с этими легкими ядрами очень скоро приобретают энергию, приблизительно равную средней кинетической энергии вещества-замедлителя. Эта энергия называется тепловой, а нейтроны — тепловыми. Наилучшими замедлителями являются тяжелая вода, графит, бериллий или окись бериллия. Удовлетворительными свойствами как замедлитель нейтронов обладает и обычная вода, которая применяется также и как теплоноситель. Наиболее важные конструктивные схемы ядерных реакторов с различными теплоносителями показаны на рис. 2.

В реакторах на быстрых нейтронах замедлитель отсутствует. Поэтому энергия и скорость нейтронов в них близки к тем, которые они имеют при

делении (около 15 млн. м/сек). Но с увеличением скорости нейтронов растет потеря их за счет утечки в окружающее пространство. Чтобы скомпенсировать весьма большую утечку в реакторе на быстрых нейтронах, для питания его требуется высококонцентрированное горючее — плутоний или сильно обогащенный изотопом  $^{235}\text{U}$  природный уран [25]. От степени обогащения урана и экранирования активной зоны реактора зависит критическая масса горючего, которая, в свою очередь, определяется количеством освобождающихся нейтронов.

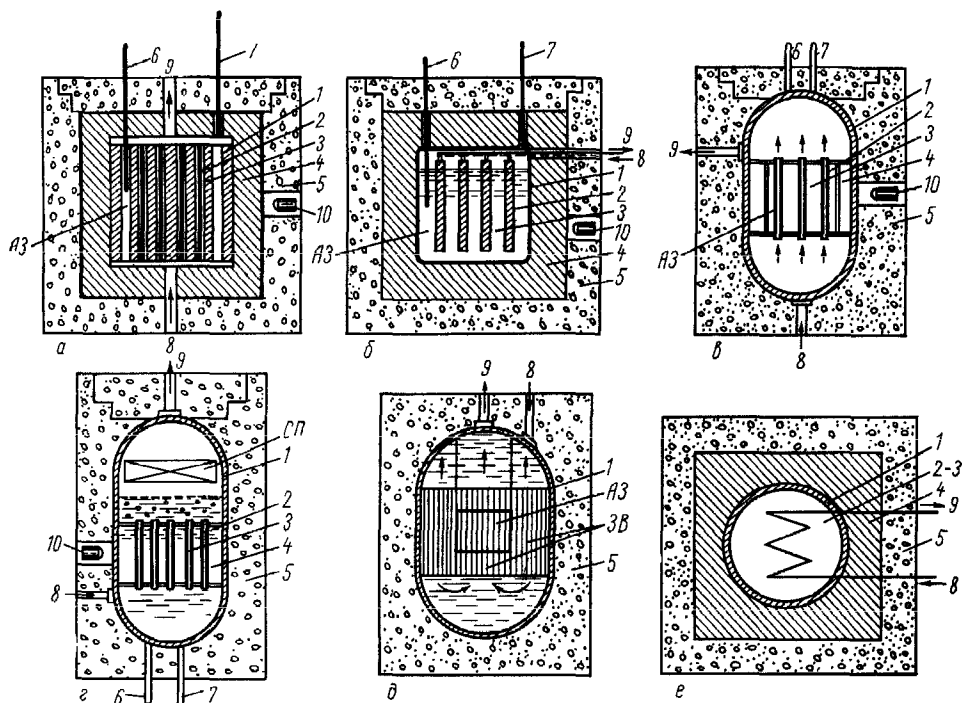


Рис. 2. Конструктивные схемы ядерных реакторов:

а — на тепловых нейтронах (замедлитель и отражатель — графит, охлаждающая среда — вода, газ или расплавленный металл), б — на тепловых нейтронах (замедлитель — тяжелая вода, отражатель — графит, охлаждающая среда — газ), в — на тепловых нейтронах (замедлитель, отражатель и охлаждающая среда — вода ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ )), г — кипящего типа ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ ); д — реактор на быстрых нейтронах (охладитель — расплавленный натрий); е — гомогенный (раствор солей урана в  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$  с графитовым отражателем, 1 — корпус реактора, 2 — тепловыделяющие элементы (уран, торий); 3 — замедлитель нейтронов; 4 — отражатель нейтронов; 5 — биологическая защита, 6 — регулирующие стержни, 7 — стержни аварийной защиты, 8 — выход охлаждающего агента, 9 — выход охлаждающего агента; 10 — изоляционная камера; АЗ — активная зона, СП — сепаратор пара, ЗВ — зона воспроизводства

Если в результате деления освобождается больше одного нейтрона, то реакция будет цепной, самоподдерживающейся. Но если число освобождающихся нейтронов будет точно соответствовать числу захваченных, то такая реакция уже не будет цепной, самоподдерживающейся. Масса делящихся ядер в такой системе называется критической.

### Критическая масса и обогащение

Количество урана, требующегося для поддержания цепной реакции, зависит от различных параметров. Эти параметры определяются следующими величинами: 1) обогащением (концентрацией) делящихся веществ и окружающих их атомов; 2) плотностью и геометрической формой горючего; 3) количеством и характером присутствующих в нем примесей. В табл. 3 и на рис. 3 приведены значения минимальной критической массы при различных степенях обогащения урана и в зависимости от окружающей сре-

ды [5]. Из этих данных следует, что критическая масса урана 95%-ного обогащения в водном растворе меньше 1 кг, а для урана 3%-ного обогащения в тех же условиях она будет больше 100 кг.

Таблица 3

**Минимальная критическая масса (общая) урана  
при различных степенях обогащения**

| Содержание $U^{235}$ , % | Общая критическая масса смеси $U^{235} + U^{238}$ , кг |                            |                                  |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
|                          | водный раствор *                                       | неэкранированный металл ** | металл, экранированный водой *** |
| 90                       | 0,9                                                    | 53                         | 24,5                             |
| 20                       | 5,7                                                    | 750                        | 375                              |
| 5                        | 38,0                                                   | Безгранична                | Безгранична                      |
| 3                        | 114                                                    | »                          | »                                |
| 1,8                      | 708                                                    | »                          | »                                |

\* Отражатель и замедлитель — вода  
 \*\* Сферическая форма  
 \*\*\* Металлическая сфера, экранированная водой.

Для металлического неэкранированного урана в виде цельного слитка природного или слабообогащенного (не выше 5%) металла критическая масса безгранична, т. е. практически недостижима. Однако для металла в виде отдельных слитков (блочков), экранированных графитом и водой,

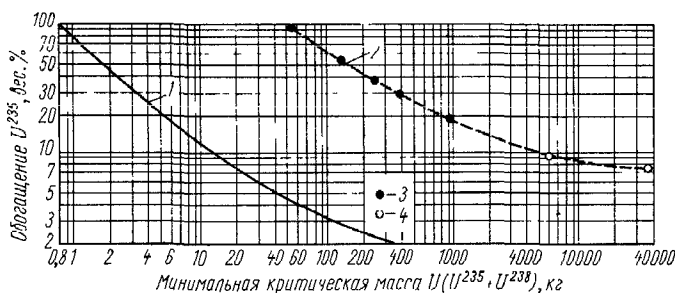


Рис. 3. Зависимость величины минимальной критической массы урана от степени обогащения:

1 — уран в солевых водных растворах, 2 — компактный неэкранированный уран в форме сферы, 3 — данные по критическим сборкам, 4 — расчетные данные.

критическая масса вполне достижима как для слабообогащенного, так и для природного урана. Например, в производящих плутоний уран-графитовых реакторах критическая масса природного урана достигает нескольких сот тонн при размерах ребра кубического объема реактора 6—12 м.

Критическая масса урана 93,5%-ного обогащения уменьшается от 48 кг для открытого шара до 15—23 кг для шара с отражателем почти из любого материала. Критическая масса  $Pu^{239}$  составляет примерно одну треть критической массы урана 93,5%-ного обогащения, причем содержание в нем менее 10% изотопа  $Pu^{240}$  немного увеличивает критическую массу. Критическая масса  $U^{233}$  примерно равна критической массе  $Pu^{239}$ .

### Выгорание ядерного горючего

При оценке использования горючего в любом ядерном реакторе очень важной характеристикой является выгорание ядерного горючего.

Обычно под выгоранием понимается отношение числа выгоревших атомов к полному числу атомов. Если реактор работает на природном

уране, в котором  $U^{235}$  содержится всего 0,714%, то из этого количества делятся не все ядра  $U^{235}$ , а только часть из них, например 40%. В этом случае выгорание составит 0,29% общего числа атомов, или 2,9 кг на каждую тонну загружаемого урана.

В некоторых случаях выгорание удобно выражать числом актов деления в единице объема сердечника твэла (деление/см<sup>3</sup>) или же количеством тепла, выделенного за время облучения в единице массы загруженного ядерного горючего (*Мвт·сутки/т*). Число молекул, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> вещества

$$N = \frac{A\rho}{M},$$

где  $A$  — число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  молекула/моль);  $\rho$  — плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;  $M$  — молекулярный вес вещества, г/моль. Таким образом, зная плотность и молекулярный вес горючего, легко установить, что выгоранию атомов на 1% соответствует

$$\mu_0 = \frac{6,02 \cdot 10^{21} \rho}{M} \text{ делений в } 1 \text{ см}^3 \text{ горючего.}$$

Для горючего из дисперсионной смеси матрицы из неделящегося вещества и  $n$  об.% горючего выгоранию 1 ат.% будет соответствовать  $\mu' = 6,02 \cdot 10^{19} n\rho/M$  делений в 1 см<sup>3</sup> смеси, где  $\rho$  и  $M$  — плотность и молекулярный вес горючего, диспергированного в матрице.

Соотношение между числом делений в 1 см<sup>3</sup> вещества, содержащего делящийся изотоп, и энергетическим выражением выгорания определяется

$$W = 3,7 \cdot 10^{-16} \frac{U}{\rho} [\text{Мвт} \cdot \text{сутки/т}].$$

Приведенные выше соотношения позволяют оценивать выгорание в разных его выражениях для любых композиций горючего.

На практике наиболее часто выгорание выражают числом делений в 1 см<sup>3</sup>, количеством энергии (в *Мвт·сутки/т*) или в относительных процентах выгорания атомов делящегося изотопа. Первая из этих единиц неудобна тем, что зависит от распухания горючего и трудно сопоставима с обычно используемыми экономическими или техническими характеристиками

Таблица 4

Единицы выгорания, эквивалентные 1 г р. в./см<sup>3</sup> делящегося изотопа \* [25а]

| Характеристика горючего и единицы выгорания               | Вид горючего        |                     |                              |                                 |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|---------------------------------|
|                                                           | Двуокись урана      | Моноксид урана      | Металлический уран (твердый) | Металлический плутоний (жидкий) |
| Плотность (теоретическая), г/см <sup>3</sup>              | 10,97               | 13,63               | 19,12                        | 16,5 **                         |
| Плотность горючего, %                                     | 95                  | 95                  | 100                          | 100                             |
| Кажущаяся плотность ***, об.%                             | 95                  | 95                  | 95                           | 24                              |
| Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>                    | 9,4                 | 12,3                | 18,2                         | 4,0 ***                         |
| Плотность делящегося изотопа в горючем, г/см <sup>3</sup> | 8,0                 | 11,6                | 18,2                         | 4,0 *4                          |
| г р. в./см <sup>3</sup> делящегося изотопа                | 1,0                 | 1,0                 | 1,0                          | 1,0                             |
| вс.% выгорания делящегося изотопа                         | 12,5                | 8,6                 | 5,5                          | 25,0                            |
| <i>Мвт·сутки/т</i> делящегося изотопа                     | 116 000             | 80 000              | 51 000                       | 232 000                         |
| деление/см <sup>3</sup>                                   | $2,5 \cdot 10^{21}$ | $2,5 \cdot 10^{21}$ | $2,5 \cdot 10^{21}$          | $2,5 \cdot 10^{21}$             |

\* Единица г р. в./см<sup>3</sup> (грамм разделяющегося вещества в 1 см<sup>3</sup> делящегося изотопа) основана на соотношении  $199 \text{ Мэв/деление} = 32 \cdot 10^{17} \text{ Мвт} \cdot \text{сек/деление} = 8,1 \cdot 10^4 \text{ Мвт} \cdot \text{сек/г}$  разделяющихся атомов =  $937 \text{ 000 Мвт} \cdot \text{сутки/т}$  разделяющихся атомов.

\*\* Плотность плутония при температуре плавления.

\*\*\* Кажущаяся плотность — отношение массы горючего к полному внутреннему объему твэла

\*4 Жидкое горючее состава В1 — 4 вес.% Рн.



ками горючего. Две другие единицы зависят от химического состава примененного горючего (например, при использовании горючего в виде  $\text{UO}_2$  выгорание  $10^5 \text{ Мвт} \cdot \text{сутки/т}$  окисла эквивалентно  $8,2 \cdot 10^4 \text{ Мвт} \cdot \text{сутки/т}$  урана) и от того, отнесено выгорание к весу элемента или к весу делящегося изотопа. Выгорание в некоторых случаях выражают также в единицах  $\text{г р. в./см}^3$  (1 г разделившегося вещества на  $1 \text{ см}^3$  горючего).

Для оценки выгорания можно также использовать характеристику, выражающуюся накоплением весового количества продуктов деления в единице объема сердечника. В этом случае пользуются понятием накопления продуктов деления (в  $\text{кг}/\text{т}$  всего горючего или  $\text{кг}/\text{т}$  делящегося изотопа). Из сказанного следует, что такая характеристика будет равноценна выгоранию, выраженному в весовых процентах.

Для облегчения пересчета одних единиц выгорания в другие в табл. 4 приведены соответствующие пересчетные коэффициенты для урана, его соединений и плутония.

#### § 4. РАДИОАКТИВНОСТЬ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УРАНА

Изотопы урана  $U^{238}$  и  $U^{235}$  являются материнскими радиоактивными элементами. Они — родоначальники двух радиоактивных семейств — урана (рис. 4) и актиноурана (рис. 5). Массовое число членов ряда урана имеет

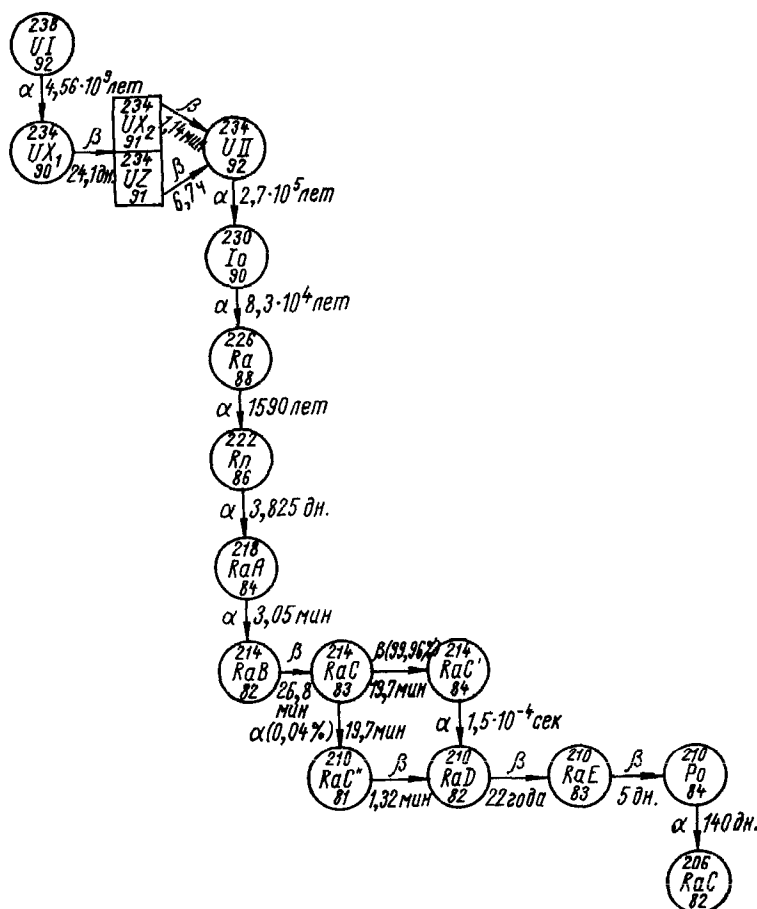


Рис. 4. Радиоактивное семейство урана (ряд  $4n + 2$ ).

четное количество протонов и четное количество нейтронов (нуклонов) [23]. Такие ядра обладают высокой устойчивостью и наиболее распространены

в природе. Массовое число членов ряда актиноурана имеет четное-нечетное число нуклонов. Ядра их менее устойчивы и мало распространены в природе.

В табл. 5 приведено соотношение между продуктами распада в ряду урана и актиноурана в радиоактивном равновесии [26].

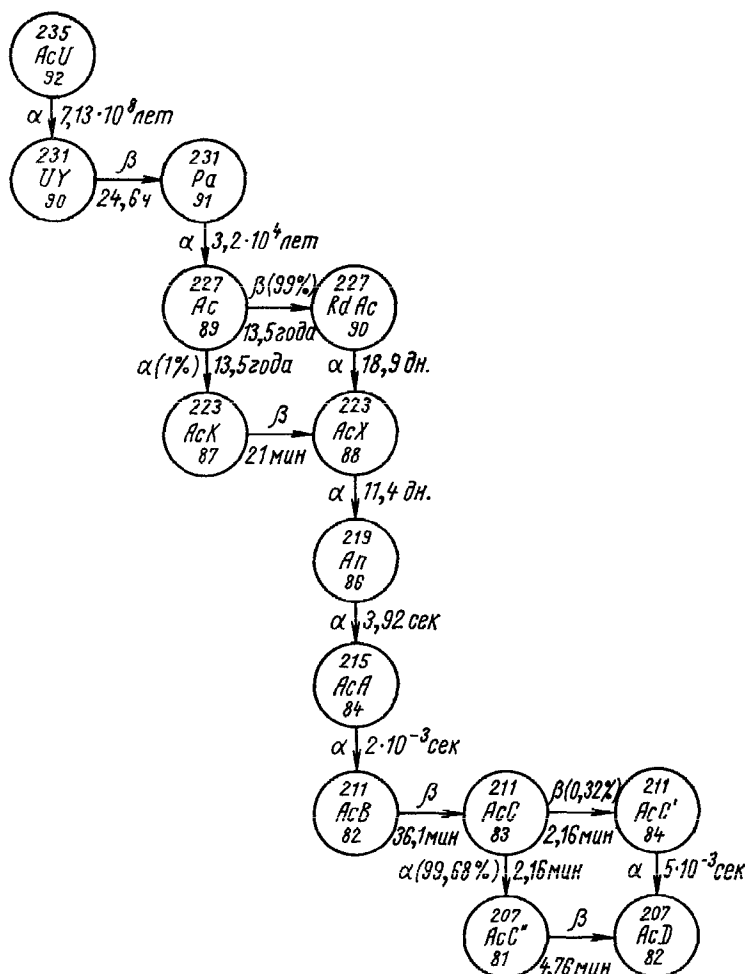
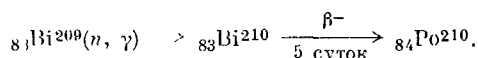


Рис. 5 Радиоактивное семейство актиноурана (ряд 4n + 3).

Урановый ряд заканчивается устойчивым элементом RaG, который представляет собой изотоп свинца  $\text{Pb}^{206}$ . Важнейшими членами этого ряда являются радий  $\text{Ra}^{226}$  с периодом полураспада 1590 лет, радон  $\text{Rn}^{222}$  с периодом полураспада 3,825 дня и полоний  $\text{Po}^{210}$  с периодом полураспада 140 дней. Радий и полоний нашли также важное практическое применение: радий в медицине для лечения некоторых болезней и в научных исследованиях как источник нейтронов (радиево-бериллиевые источники), полоний как мощный источник  $\alpha$  частиц, который можно приготовить искусственно из легко доступного висмута по реакции



Актинураниевый ряд заканчивается устойчивым элементом, представляющим собой изотоп свинца  $_{82}\text{Pb}^{207}$ . К этому ряду относится природный элемент протактиний  $_{91}\text{Pa}^{231}$  с периодом полураспада  $3,2 \cdot 10^4$  лет.

Таблица 5

Весовое количество радиоактивных продуктов распада  
в радиоактивном равновесии, приходящихся на 1 г  $U^{238}$

| Продукт распада            | Элемент     | Атомный номер | Количество, г на 1 г $U^{238}$ | Период полураспада $t$ , сек |
|----------------------------|-------------|---------------|--------------------------------|------------------------------|
| UI                         | Уран        | 92            | 1                              | $1,42 \cdot 10^{17}$         |
| UX <sub>1</sub>            | Торий       | 90            | $1,49 \cdot 10^{-11}$          | $2,12 \cdot 10^8$            |
| UX <sub>2</sub> (99,85%) * | Протактиний | 91            | $4,82 \cdot 10^{-16}$          | 68,4                         |
| UZ (0,15%) *               | »           | 91            | $2,5 \cdot 10^{-16}$           | $2,41 \cdot 10^4$            |
| UII                        | Уран        | 92            | $5,18 \cdot 10^{-5}$           | $7,35 \cdot 10^{12}$         |
| Io                         | Торий       | 90            | $1,85 \cdot 10^{-5}$           | $2,62 \cdot 10^{12}$         |
| Ra                         | Радий       | 88            | $3,53 \cdot 10^{-7}$           | $5,01 \cdot 10^{10}$         |
| Rn                         | Радон       | 86            | $2,32 \cdot 10^{-12}$          | $3,30 \cdot 10^5$            |
| RaA                        | Полоний     | 84            | $1,29 \cdot 10^{-15}$          | 183                          |
| RaB                        | Свинец      | 82            | $1,13 \cdot 10^{-14}$          | $1,61 \cdot 10^3$            |
| RaC                        | Висмут      | 83            | $8,31 \cdot 10^{-15}$          | $1,18 \cdot 10^3$            |
| RaC' (99,96%)              | Полоний     | 84            | $1,06 \cdot 10^{-21}$          | $1,60 \cdot 10^{-4}$         |
| RaC'' (0,04%)              | Таллий      | 81            | $2,28 \cdot 10^{-19}$          | 79,2                         |
| RaD                        | Свинец      | 82            | $1,89 \cdot 10^{-9}$           | $6,94 \cdot 10^8$            |
| RaE                        | Висмут      | 83            | $3,04 \cdot 10^{-12}$          | $4,32 \cdot 10^5$            |
| Po(RaF)                    | Полоний     | 84            | $8,52 \cdot 10^{-11}$          | $1,21 \cdot 10^7$            |
| AcU (0,71%)                | Уран        | 92            | $7,1 \cdot 10^{-3}$            | $2,24 \cdot 10^{16}$         |
| UY                         | Торий       | 90            | $2,9 \cdot 10^{-14}$           | $9,20 \cdot 10^4$            |
| Pa                         | Протактиний | 91            | $3,12 \cdot 10^{-7}$           | $1,01 \cdot 10^{12}$         |
| Ac                         | Актиний     | 89            | $2,06 \cdot 10^{-10}$          | $6,62 \cdot 10^8$            |
| RdAc                       | Торий       | 90            | $5,1 \cdot 10^{-13}$           | $1,63 \cdot 10^9$            |
| AcX                        | Радий       | 88            | $3,0 \cdot 10^{-13}$           | $9,7 \cdot 10^5$             |
| Rn                         | Радон       | 86            | $1,22 \cdot 10^{-18}$          | 3,92                         |
| AcA                        | Франций     | 84            | $5,72 \cdot 10^{-22}$          | $1,83 \cdot 10^{-3}$         |
| AcB                        | Свинец      | 82            | $6,76 \cdot 10^{-16}$          | $2,17 \cdot 10^3$            |
| AcC                        | Висмут      | 83            | $4,08 \cdot 10^{-17}$          | 130                          |
| AcC' (0,32%)               | Франций     | 84            | $5,27 \cdot 10^{-22}$          | 0,52                         |
| AcC'' (99,68%)             | Таллий      | 81            | $8,95 \cdot 10^{-17}$          | 286                          |

\* UX<sub>2</sub> и UZ — ядерные изомеры. Оба претерпевают  $\beta$ -превращение, но с различным периодом полураспада. Явление ядерной изомерии открыто И. В. Курчатовым

К настоящему времени изучены все известные изоотопы урана. Установлено, что встречающийся в природе уран состоит из трех изотопов:  $U^{238}$  (UI),  $U^{234}$  (UII) и  $U^{235}$  (актиноуран AcU). Кроме трех естественных изотопов путем различных ядерных реакций получено 11 искусственных изотопов урана с массовыми числами, указанными в табл. 6 [27].

При облучении в реакторе изотопный состав урана меняется. Часть ядер  $U^{235}$  при захвате нейтронов превращается в ядра  $U^{236}$ , устойчивые к делению (см. часть вторая, рис. 4). Остальные ядра  $U^{235}$  распадаются на два осколка и 2—3 нейтрона каждое, причем деление ядра  $U^{235}$  протекает несимметрично. Отношение масс образующихся осколков равно 3:2. Таким образом, в результате деления образуются две группы осколков: легкая — с массовыми числами от 72 до 117 и тяжелая — с массовыми числами от 118 до 161. Подробное исследование реакций деления на медленных нейтронах показало, что существует более 30 различных способов расщепления  $U^{235}$  [22]. Распад изотопов урана после облучения сопровождается испусканием  $\alpha$ -частиц, причем основным источником  $\alpha$ -активности является изотоп  $U^{234}$  (табл. 7).

Равновесный изотопный состав природного урана изменяется и при обогащении его газодиффузионным методом, основанным на различии в массах изотопов  $U^{235}$  и  $U^{238}$ . Концентрация изотопов  $U^{234}$  и  $U^{236}$  будет изменяться с обогащением  $U^{235}$  (табл. 8). Активность урана с 90%-ным

Т а б л и ц а 6

## Радиоактивные постоянные естественных и искусственных изотопов урана

| Естественные изотопы |                                      |                                        |                                                      |                                                        | Искусственные изотопы  |                                    |                                   |                                           |
|----------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| массовое<br>число    | ха-<br>рак-<br>тер<br>излу-<br>чения | энер-<br>гия<br>излу-<br>чения,<br>Мэв | период<br>полурас-<br>пада<br>Т <sub>1/2</sub> , лет | содер-<br>жание<br>в при-<br>родном<br>уране,<br>вес % | мас-<br>совое<br>число | характер<br>излучения              | энергия<br>излу-<br>чения,<br>Мэв | период<br>полураспада<br>Т <sub>1/2</sub> |
| 234 (U II)           | α                                    | 4,76                                   | 2,70·10 <sup>5</sup>                                 | 0,0054                                                 | 227                    | —                                  | —                                 | 1,3 мин                                   |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 228                    | α(80%) K(20%)                      | 6,72                              | 9,3 мин                                   |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 229                    | α(20%) K(80%)                      | 6,42                              | 58 мин                                    |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 230                    | α                                  | 5,85                              | 20,8 суток                                |
| 235 (Ac U)           | α                                    | 4,52                                   | 7,13·10 <sup>8</sup>                                 | 0,7115                                                 | 231                    | K                                  | —                                 | 4,2 суток                                 |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 232                    | α                                  | 5,3                               | 70 лет                                    |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 233                    | α, γ, e <sup>-</sup>               | 4,8                               | 1,6·10 <sup>5</sup> лет                   |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 236                    | α, γ                               | 4,5                               | 2,39·10 <sup>7</sup> лет                  |
| 238 (U I)            | α                                    | 4,21                                   | 4,56·10 <sup>9</sup>                                 | 99,2831                                                | 237                    | β <sup>-</sup> , γ, e <sup>-</sup> | —                                 | 6,8 суток                                 |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 239                    | β <sup>-</sup> , γ, e <sup>-</sup> | —                                 | 23,5 мин                                  |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | 240                    | β <sup>-</sup>                     | 0,36                              | 14,1 ч                                    |
|                      |                                      |                                        |                                                      |                                                        | —                      | —                                  | —                                 | —                                         |

Т а б л и ц а 7

## Радиоактивные характеристики α-распада изотопов урана [5]

| Изотоп           | Период<br>полу-<br>распада,<br>лет | Удельная<br>α-актив-<br>ность,<br>$\frac{\text{распад}}{\text{мин мкг}}$ | Отношение<br>удельной<br>активности<br>изотопа<br>к удельной<br>активности<br>U <sup>238</sup> | Изотоп           | Период<br>полу-<br>распада,<br>лет | Удельная<br>α-актив-<br>ность,<br>$\frac{\text{распад}}{\text{мин мкг}}$ | Отношение<br>удельной<br>активности<br>изотопа<br>к удельной<br>активности<br>U <sup>238</sup> |
|------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| U <sup>234</sup> | 2,70·10 <sup>5</sup>               | 13 700                                                                   | 185 539                                                                                        | U <sup>236</sup> | 2,39·10 <sup>7</sup>               | 140,6                                                                    | 190                                                                                            |
| U <sup>235</sup> | 7,13·10 <sup>8</sup>               | 4,74                                                                     | 6,4                                                                                            | U <sup>238</sup> | 4,56·10 <sup>9</sup>               | 0,739                                                                    | 1                                                                                              |

обогащением U<sup>235</sup> примерно в 80 раз больше активности природного урана. Однако из этого не следует, что при одних и тех же концентрациях U<sup>235</sup> концентрации других изотопов остаются постоянными.

Т а б л и ц а 8

Примерные доли активности изотопов в уране с различным обогащением U<sup>235</sup>

| Изотоп                                 | Содержание,<br>вес % | Удельная<br>α-актив-<br>ность,<br>$\frac{\text{распад}}{\text{мин мкг}}$ | Общая<br>α-актив-<br>ность,<br>% | Изотоп                                 | Содержание,<br>вес. % | Удельная<br>α-актив-<br>ность,<br>$\frac{\text{распад}}{\text{мин мкг}}$ | Общая<br>α-актив-<br>ность,<br>% |
|----------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Природный уран                         |                      |                                                                          |                                  | U <sup>236</sup>                       | 0,08                  | 0,113                                                                    | 0,6                              |
| U <sup>234</sup>                       | 0,0054               | 0,737                                                                    | 49,07                            | U <sup>238</sup>                       | 79,79                 | 0,591                                                                    | 3,0                              |
| U <sup>235</sup>                       | 0,7115               | 0,028                                                                    | 1,86                             | И т о г о                              | 100,00                | 19,463                                                                   | 100,0                            |
| U <sup>236</sup>                       | —                    | —                                                                        | —                                |                                        |                       |                                                                          |                                  |
| U <sup>238</sup>                       | 99,2831              | 0,737                                                                    | 49,07                            |                                        |                       |                                                                          |                                  |
| И т о г о                              | 100,0000             | 1,502                                                                    | 100,00                           | 90%-ное обогащение по U <sup>235</sup> |                       |                                                                          |                                  |
| 20%-ное обогащение по U <sup>235</sup> |                      |                                                                          |                                  | U <sup>234</sup>                       | 0,87                  | 119,192                                                                  | 96,3                             |
|                                        |                      |                                                                          |                                  | U <sup>235</sup>                       | 90,00                 | 4,285                                                                    | 3,5                              |
|                                        |                      |                                                                          |                                  | U <sup>236</sup>                       | 0,17                  | 0,244                                                                    | 0,2                              |
|                                        |                      |                                                                          |                                  | U <sup>238</sup>                       | 8,96                  | 0,067                                                                    | 0,0                              |
| U <sup>234</sup>                       | 0,13                 | 17,809                                                                   | 91,5                             | И т о г о                              | 100,00                | 123,788                                                                  | 100,0                            |
| U <sup>235</sup>                       | 20,00                | 0,950                                                                    | 4,9                              |                                        |                       |                                                                          |                                  |

Концентрации U<sup>234</sup> и U<sup>236</sup> в обогащенном уране могут изменяться в значительных пределах в зависимости от условий работы газодиффузионных каскадов, в частности при добавочном обогащении ранее облученного материала.

## Г Л А В А II

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

Уран представляет собой очень тяжелый металл плотностью  $19,05 \text{ г/см}^3$ . Свежеотполированная поверхность металлического урана имеет серебристый цвет, но на воздухе она через несколько часов тускнеет и становится сначала золотистой с синеватым оттенком, а затем темной.

Долгое время уран считали весьма тугоплавким металлом с температурой плавления примерно  $1850^\circ \text{C}$  [27]. Позднее было установлено, что указанная температура относилась к окисной пленке на металле и что чистый уран (с содержанием примесей не более  $1 \cdot 10^{-2}$  вес. %) имеет температуру плавления  $1130 \pm 1^\circ \text{C}$  [28].

Как и у других металлов, некоторые физические свойства урана почти не зависят от его чистоты, микроструктуры и способа обработки. К таким свойствам относятся: плотность, теплоемкость и теплопроводность, скрытая теплота плавления и испарения, энтальпия и энтропия, упругость пара, температура фазовых превращений и магнитная восприимчивость.

Другие физические свойства урана, такие, как коэффициенты термического расширения, модули упругости, механические и электрические свойства, сильно зависят от текстуры урана и его состава.

#### § 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УРАНА

При изучении фазовых превращений было установлено, что уран имеет три аллотропические модификации, кристаллические модели которых показаны на рис. 6.

Кристаллографические данные этих модификаций приведены в табл. 9.

Таблица 9

Кристаллографические данные модификаций урана

| Фаза урана                                             | Элементарная ячейка              |                                           |                       | Теоретическая плотность, $\text{г/см}^3$ | Примечание               |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|--------------------------|
|                                                        | тип решетки                      | параметры, Å                              | число атомов в ячейке |                                          |                          |
| $\alpha$ (устойчив до $662^\circ \text{C}$ )           | Орторомбическая                  | $a = 2,852$<br>$b = 5,865$<br>$c = 4,945$ | 4                     | 19,12                                    | —                        |
| $\beta$ (устойчив от $662$ до $769^\circ \text{C}$ )   | Тетрагональная                   | $a = 4,529$<br>$c = 5,656$                | 30                    | 18,11                                    | При $720^\circ \text{C}$ |
| $\gamma$ (устойчив от $769$ до $1130^\circ \text{C}$ ) | Объемноцентрированная кубическая | $a = 3,524$                               | 2                     | 18,06                                    | При $805^\circ \text{C}$ |

Орторомбическая структура  $\alpha$ -урана, аналогичная структуре мышьяка и других пентипичных металлов, устойчива до  $662^\circ \text{C}$  (рис. 7, а). Она может быть представлена в виде «гофрированных» атомных слоев, параллельных плоскости (010). Расстояние между атомами внутри слоя меньше, чем расстояние между разными слоями (соответственно 2,8 и 3,2 Å).

Поскольку прочность связей увеличивается с уменьшением расстояния между атомами, то прочность связей атомов в гофрированных плоскостях больше, чем между плоскостями.

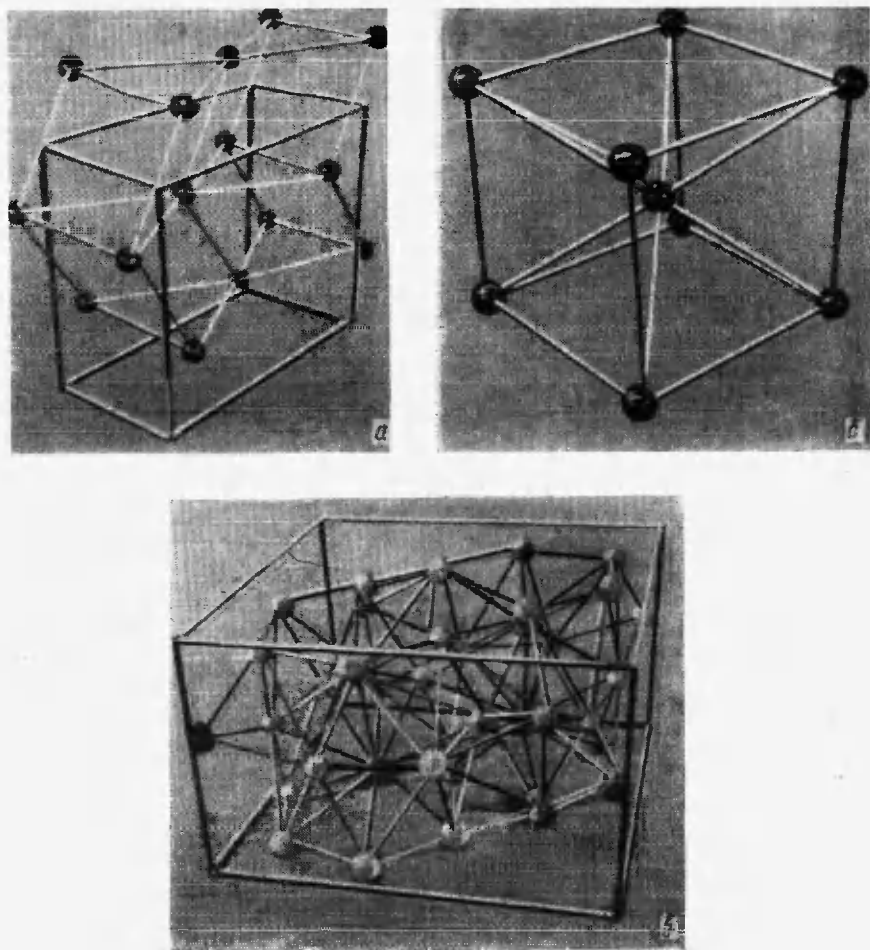


Рис. 6. Модели кристаллических модификаций урана:  
а —  $\alpha$ -фаза; б —  $\gamma$ -фаза;  $\sigma$  —  $\beta$ -фаза.

Связи атомов в гофрированных слоях носят ковалентный характер, а между слоями они значительно слабее и имеют обычную металлическую природу. При повышении температуры гофрированность слоев сильно сглаживается (см. рис. 12).

Такое расположение атомов в решетке  $\alpha$ -урана оказывает сильное влияние на его физические свойства. Так, твердость  $\alpha$ -урана примерно вдвое больше, чем твердость железа, несмотря на то, что температура плавления последнего значительно выше. Большое электрическое сопротивление  $\alpha$ -урана (около  $30 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$  при  $25^\circ \text{C}$ ) указывает на то, что в нем имеется относительно немного свободных электронов. Благодаря своей структуре  $\alpha$ -уран обладает сильной анизотропией свойств.

Тетрагональная модификация  $\beta$ -урана имеет сложную решетку с 30 атомами в элементарной ячейке. Структура  $\beta$ -фазы урана состоит из слоев, перпендикулярных к направлению  $[001]$ . Главные слои, конфигурация которых напоминает гексагональную упаковку, довольно густо заполнены

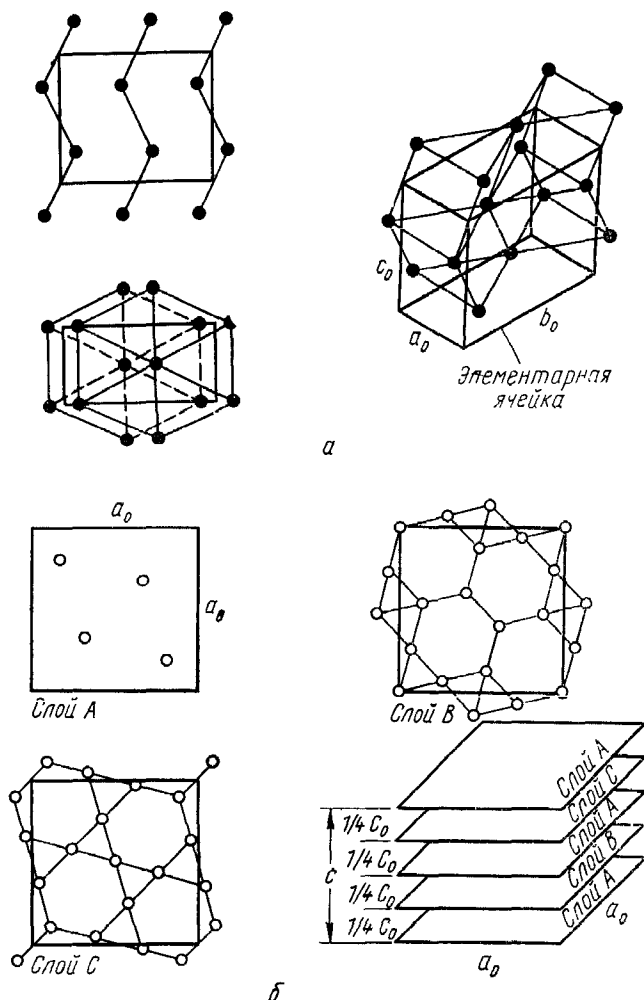


Рис. 7. Схемы кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы (а) и  $\beta$ -фазы (б) урана.

атомами. Вторичные слои являются соединительными и имеют малую плотность заполнения, главные слои — плоскими, а соединительные — волнистыми.

Схема расположения атомов в каждом слое и проекции слоев на плоскость  $(001)$  показаны на рис. 7, б. Слои находятся на расстоянии  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{3}{4}$   $c_0$ .

Модификация  $\beta$ -урана анизотропна, хотя и не в такой степени, как  $\alpha$ -U.

Устойчивая от  $769^\circ\text{C}$  до температуры плавления кубическая объемно-центрированная модификация  $\gamma$ -урана в отличие от двух предыдущих кристаллических форм типична для металлов и обладает изогропными свойствами.

## § 2. ПЛОТНОСТЬ УРАНА

Плотность урана зависит от температуры и кристаллической модификации, в которой он находится. Расчетная плотность и объем атома урана в различных модификациях по рентгеновским параметрам, определенным

Таблица 10

## Параметры решетки, объем и плотность урана по рентгеновским данным [29]

| Температура,<br>°C                                                                          | Параметры решетки, 10-8 см |                                                                                                                                                                                                      |                    | Объем                                         |                                 |                                 | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                             | a <sub>0</sub>             | b <sub>0</sub>                                                                                                                                                                                       | c <sub>0</sub>     | элементарной ячейки,<br>10-24 см <sup>3</sup> | атома,<br>10-24 см <sup>3</sup> | грамм-атома,<br>см <sup>3</sup> |                                 |
| α-Уран, орторомбическая решетка, размерная группа Стст,<br>4 атома в элементарной ячейке    |                            |                                                                                                                                                                                                      |                    |                                               |                                 |                                 |                                 |
| -200                                                                                        | 2,838                      | } 5,864—<br>5,869                                                                                                                                                                                    | 4,935              | 82,20                                         | 20,55                           | 12,38                           | 19,24                           |
| 150                                                                                         | 2,841                      |                                                                                                                                                                                                      | 4,939              | 82,32                                         | 20,58                           | 12,39                           | 19,21                           |
| 100                                                                                         | 2,844                      |                                                                                                                                                                                                      | 4,943              | 82,48                                         | 20,62                           | 12,42                           | 19,17                           |
| -50                                                                                         | 2,848                      | } 5,864 <sub>9</sub><br>5,864 <sub>8</sub><br>5,864 <sub>7</sub><br>5,864 <sub>4</sub><br>5,862 <sub>7</sub><br>5,859 <sub>2</sub><br>5,851 <sub>6</sub><br>5,839 <sub>9</sub><br>5,831 <sub>0</sub> | 4,948              | 82,66                                         | 20,66                           | 12,44                           | 19,13                           |
| 0                                                                                           | 2,852 <sub>3</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 4,952 <sub>2</sub> | 82,84 <sub>3</sub>                            | 20,71                           | 12,47 <sub>3</sub>              | 19,08 <sub>6</sub>              |
| 25                                                                                          | 2,853 <sub>5</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 4,945 <sub>3</sub> | 82,91                                         | 20,72 <sub>8</sub>              | 12,48 <sub>4</sub>              | 19,07 <sub>0</sub>              |
| 100                                                                                         | 2,858 <sub>3</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 4,961 <sub>2</sub> | 83,16 <sub>5</sub>                            | 20,79 <sub>1</sub>              | 12,52 <sub>2</sub>              | 19,01 <sub>2</sub>              |
| 200                                                                                         | 2,866 <sub>0</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 4,972 <sub>2</sub> | 83,56 <sub>5</sub>                            | 20,89 <sub>1</sub>              | 12,58 <sub>2</sub>              | 18,92 <sub>1</sub>              |
| 300                                                                                         | 2,874 <sub>7</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 4,985 <sub>1</sub> | 84,01 <sub>6</sub>                            | 21,00 <sub>4</sub>              | 12,65 <sub>0</sub>              | 18,82 <sub>0</sub>              |
| 400                                                                                         | 2,885 <sub>2</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 5,000 <sub>5</sub> | 84,53 <sub>3</sub>                            | 21,13 <sub>3</sub>              | 12,72 <sub>8</sub>              | 18,70 <sub>4</sub>              |
| 500                                                                                         | 2,896 <sub>9</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 5,018 <sub>7</sub> | 85,07 <sub>5</sub>                            | 21,26 <sub>0</sub>              | 12,80 <sub>0</sub>              | 18,58 <sub>6</sub>              |
| 600                                                                                         | 2,910 <sub>7</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 5,040 <sub>2</sub> | 85,67 <sub>4</sub>                            | 21,41 <sub>9</sub>              | 12,90 <sub>0</sub>              | 18,45 <sub>5</sub>              |
| 662                                                                                         | 2,920 <sub>4</sub>         |                                                                                                                                                                                                      | 5,054 <sub>7</sub> | 86,07 <sub>6</sub>                            | 21,51 <sub>9</sub>              | 12,96 <sub>0</sub>              | 18,36 <sub>9</sub>              |
| β-Уран, тетрагональная решетка, размерная группа P4/mmm,<br>30 атомов в элементарной ячейке |                            |                                                                                                                                                                                                      |                    |                                               |                                 |                                 |                                 |
| 662                                                                                         | 10,74 <sub>5</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | 5,651 <sub>5</sub> | 652,4 <sub>9</sub>                            | 21,75 <sub>0</sub>              | 13,10 <sub>1</sub>              | 18,17 <sub>2</sub>              |
| 675                                                                                         | 10,74 <sub>8</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | 5,651 <sub>8</sub> | 652,8 <sub>9</sub>                            | 21,76 <sub>3</sub>              | 13,10 <sub>9</sub>              | 18,16                           |
| 700                                                                                         | 10,75 <sub>4</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | 5,652 <sub>5</sub> | 653,7 <sub>0</sub>                            | 21,79 <sub>0</sub>              | 13,12 <sub>5</sub>              | 18,13 <sub>9</sub>              |
| 725                                                                                         | 10,76 <sub>1</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | 5,653 <sub>5</sub> | 654,6 <sub>7</sub>                            | 21,82 <sub>2</sub>              | 13,14 <sub>4</sub>              | 18,11 <sub>2</sub>              |
| 750                                                                                         | 10,76 <sub>7</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | 5,654 <sub>3</sub> | 655,4 <sub>9</sub>                            | 21,85 <sub>0</sub>              | 13,16 <sub>1</sub>              | 18,08 <sub>0</sub>              |
| 772                                                                                         | 10,72 <sub>2</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | 5,655 <sub>0</sub> | 656,1 <sub>8</sub>                            | 21,87 <sub>3</sub>              | 13,17 <sub>5</sub>              | 18,07 <sub>0</sub>              |
| γ-Уран, объемноцентрированная решетка, 2 атома<br>в элементарной ячейке                     |                            |                                                                                                                                                                                                      |                    |                                               |                                 |                                 |                                 |
| 772                                                                                         | 3,532 <sub>1</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,06 <sub>5</sub>                            | 22,03 <sub>3</sub>              | 13,27 <sub>0</sub>              | 17,94                           |
| 800                                                                                         | 3,534 <sub>0</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,13 <sub>7</sub>                            | 22,06 <sub>9</sub>              | 13,29 <sub>1</sub>              | 17,91 <sub>2</sub>              |
| 850                                                                                         | 3,538 <sub>0</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,28 <sub>7</sub>                            | 22,14 <sub>4</sub>              | 13,33 <sub>8</sub>              | 17,85 <sub>0</sub>              |
| 900                                                                                         | 3,542 <sub>0</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,43 <sub>7</sub>                            | 22,21 <sub>0</sub>              | 13,35 <sub>9</sub>              | 17,79 <sub>1</sub>              |
| 950                                                                                         | 3,545 <sub>8</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,58 <sub>0</sub>                            | 22,29 <sub>0</sub>              | 13,42 <sub>5</sub>              | 17,73 <sub>4</sub>              |
| 1000                                                                                        | 3,549 <sub>8</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,73 <sub>1</sub>                            | 22,36 <sub>6</sub>              | 13,47 <sub>0</sub>              | 17,67 <sub>4</sub>              |
| 1050                                                                                        | 3,553 <sub>3</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 44,87 <sub>1</sub>                            | 22,43 <sub>8</sub>              | 13,51 <sub>2</sub>              | 17,61 <sub>7</sub>              |
| 1100                                                                                        | 3,557 <sub>2</sub>         | —                                                                                                                                                                                                    | —                  | 45,01 <sub>2</sub>                            | 22,50 <sub>6</sub>              | 13,55 <sub>4</sub>              | 17,56 <sub>5</sub>              |

при указанных температурах, приведены в табл. 10. Экспериментальные значения плотности  $\alpha$ -фазы урана могут существенно отличаться от плотности, рассчитанной по рентгеновским данным.

Эти значения зависят от примесей и пористости урана и меняются обычно от 18,7 до 19,0 г/см<sup>3</sup>.

Плотность жидкого урана при температуре плавления принимается равной 16,63 г/см<sup>3</sup>.

## § 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

## Теплоемкость урана

При 18° С удельная теплоемкость урана равна 0,028 кал/(г·град) (в 3,3 раза меньше, чем у меди). При повышении температуры значения удельной и атомной теплоемкости  $\alpha$ -урана возрастают сначала быстро (примерно до 200° С), а затем медленно до температуры превращения  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  (рис. 8) [28,



30]. При аллотропических переходах  $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$  наблюдаются скачкообразные уменьшения (возрастания) значения теплоемкости, причем в  $\beta$ -

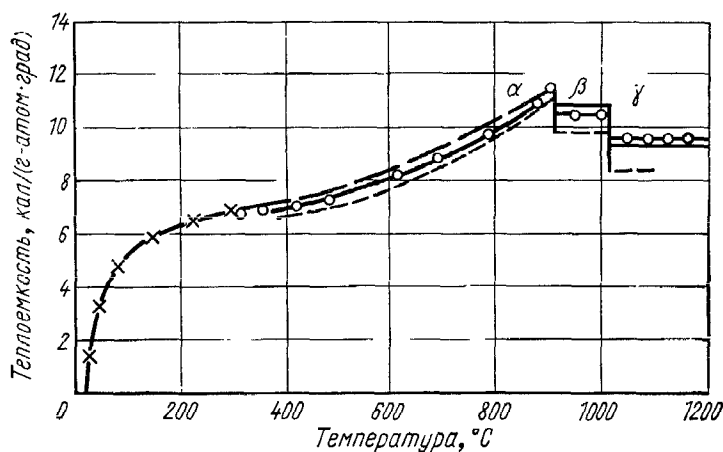


Рис. 8. Атомная теплоемкость урана при постоянном давлении как функция температуры по данным разных исследователей.

и  $\gamma$ -областях атомная теплоемкость урана сохраняется в каждом случае на постоянном уровне, что пока не объяснено.

### Теплопроводность урана

Теплопроводность урана относительно низка; она в два раза меньше, чем у железа, и в 13 раз меньше, чем у меди. При повышенных температурах имеется довольно большой разброс данных по теплопроводности в про-

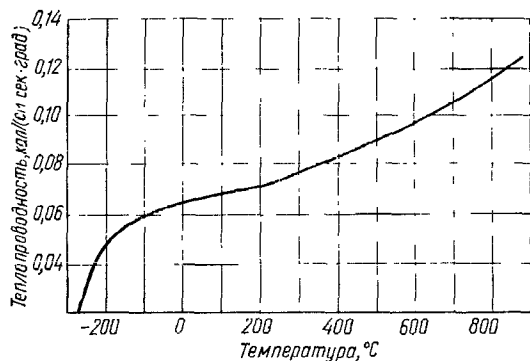


Рис. 9. Зависимость теплопроводности урана от температуры.

дольном и поперечном направлениях для образцов урана, полученного, например, выдавливанием в  $\alpha$ -фазе. Этот разброс объясняется анизотропией коэффициента теплопроводности по различным кристаллографическим направлениям в монокристалле и частично влиянием карбидов, окислов и других примесей в уране, которые вытянуты в продольном направлении. При переходе из области  $\alpha$ -фазы в область  $\beta$ -фазы резких скачков теплопроводности не наблюдается.

На графике зависимости теплопроводности урана от температуры (рис. 9) имеются два перегиба, очень важные для объяснения

механизма теплопроводности. Перегиб при  $-213^\circ\text{C}$  связывают с изменением характера теплопроводности (переход от электронной теплопроводности к теплопроводности решетки). Второй перегиб (в области температуры  $+227^\circ\text{C}$ ) вызывается сильным изменением в этой области температур ковалентных связей атомов урана.

В табл. 11 приводятся экспериментальные значения теплопроводности, измеренные в интервале температур от  $-271,2$  до  $+900^\circ\text{C}$ , по данным работы [29]. В этой же таблице и в том же интервале температур приводятся

Таблица 11

Температурная зависимость теплопроводности, электрического сопротивления, т.-э.д.с. (по отношению к платине) и парамагнитной восприимчивости урана

| Фаза урана | Температура |        | Электрическое сопротивление, мком см | Теплопроводность, $\frac{\text{Мвт}}{\text{см сек град}}$ | Т.-э.д.с. по отношению к Pt, мв | Парамагнитная восприимчивость, $10^{-8}$ э-м ед/г |
|------------|-------------|--------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|
|            | °C          | °K     |                                      |                                                           |                                 |                                                   |
| $\alpha$   | $<-271,8$   | $<4,3$ | Сверхпроводник                       | —                                                         | —                               | —                                                 |
|            | -271,2      | 2      | »                                    | 30                                                        | —                               | —                                                 |
|            | -173        | 100    | 13                                   | 220                                                       | —                               | —                                                 |
|            | -73         | 200    | 23                                   | 260                                                       | —                               | —                                                 |
|            | 0           | 273    | —                                    | —                                                         | 0,0                             | —                                                 |
|            | 27          | 300    | 30                                   | 270                                                       | —                               | 1,66                                              |
|            | 100         | 373    | 39,5                                 | 270                                                       | 1,2                             | 1,68                                              |
|            | 200         | 473    | 45                                   | 290                                                       | 2,8                             | 1,71                                              |
|            | 300         | 573    | 50                                   | 310                                                       | 5,0                             | 1,74                                              |
|            | 400         | 673    | 55                                   | 330                                                       | 7,4                             | 1,77                                              |
|            | 500         | 773    | 57,5                                 | 350                                                       | 10,5                            | 1,81                                              |
|            | 600         | 873    | 59                                   | 380                                                       | 13,8                            | 1,85                                              |
|            | 650         | 923    | —                                    | 390                                                       | —                               | 1,88                                              |
|            | 666         | 939    | 59                                   | 391                                                       | 15,6                            | 1,92                                              |
| $\beta$    | 666         | 939    | 55                                   | 391                                                       | 15,6                            | 2,05                                              |
|            | 700         | 973    | 55,5                                 | 400                                                       | 17,5                            | 2,05                                              |
|            | 750         | 1023   | —                                    | 410                                                       | 19,4                            | 2,05                                              |
|            | 776         | 1049   | 56                                   | 416                                                       | 19,7                            | 2,05                                              |
| $\gamma$   | 776         | 1049   | 53,5                                 | 416                                                       | 19,7                            | 2,10                                              |
|            | 800         | 1073   | —                                    | 423                                                       | 21,4                            | 2,10                                              |
|            | 850         | 1123   | 54                                   | 434                                                       | 23,4                            | 2,11                                              |
|            | 900         | 1173   | —                                    | 446                                                       | 25,4                            | 2,12                                              |

Таблица 12

Теплопроводность урана различной чистоты в зависимости от температуры

| Температура, °C | Теплопроводность, кал/(см сек град) |                                                                                  |                            | Температура, °C | Теплопроводность, кал/(см сек град) |                                                                                  |                            |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
|                 | кальцийтермический литой уран       | магнийтермический уран, закаленный с $\beta$ -фазы и отожженный в $\alpha$ -фазе | литой уран высокой чистоты |                 | кальцийтермический литой уран       | магнийтермический уран, закаленный с $\beta$ -фазы и отожженный в $\alpha$ -фазе | литой уран высокой чистоты |
| 0               | 0,061                               | 0,057                                                                            | 0,063                      | 600             | 0,084                               | 0,080                                                                            | —                          |
| 100             | 0,065                               | 0,061                                                                            | 0,067                      | 680             | 0,086                               | —                                                                                | —                          |
| 200             | 0,069                               | 0,069                                                                            | 0,070                      | 700             | 0,087                               | —                                                                                | —                          |
| 300             | 0,073                               | 0,069                                                                            | 0,073                      | 740             | 0,088                               | —                                                                                | —                          |
| 400             | 0,076                               | 0,073                                                                            | —                          | 760             | 0,089                               | —                                                                                | —                          |
| 500             | 0,080                               | 0,077                                                                            | —                          | —               | —                                   | —                                                                                | —                          |

Таблица 13

Влияние легирующих добавок на теплопроводность

| Сплав                      | Теплопроводность, кал/(см сек град) |        |        |        |
|----------------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|
|                            | 70° C                               | 100° C | 200° C | 300° C |
| U — 1 ат.% Al              | —                                   | 0,056  | 0,060  | 0,063  |
| U — 4 ат.% Al              | —                                   | 0,057  | 0,061  | 0,065  |
| U — 0,5 ат.% Mo            | —                                   | 0,060  | 0,065  | 0,069  |
| U — 4 ат.% Mo              | —                                   | 0,056  | 0,061  | 0,065  |
| U — 28 ат.% Mo             | —                                   | —      | 0,036  | 0,042  |
| U — 2 ат.% V               | —                                   | 0,063  | 0,066  | 0,069  |
| U — 0,5 ат.% Cr            | —                                   | 0,065  | 0,069  | 0,074  |
| U — 2,8 ат.% Zr (прокатан) | 0,060                               | —      | —      | —      |
| U — 5,3 ат.% Zr (прокатан) | 0,057                               | —      | —      | —      |

данные экспериментальных измерений электросопротивления, т.-э.д.с. по отношению к платине и значения магнитной восприимчивости.

Теплопроводность литого урана, закаленного из  $\gamma$ -фазы, и урана, спеченного из порошков плотностью  $18,7 \text{ г/см}^3$ , практически одинакова. Однако металлокерамический уран плотностью  $18,0$  и  $18,3 \text{ г/см}^3$  имеет теплопроводность, значительно меньшую, чем остальные образцы. Это объясняется наличием в нем пористости и окисленностью частиц урана до спекания. В табл. 12 приводятся значения теплопроводности урана, полученного различными методами (по данным американских исследователей [4]), которые вполне подтверждают вышесказанное.

При легировании урана небольшим количеством других элементов теплопроводность его меняется незначительно, что можно видеть из табл. 13. Однако при легировании урана большим количеством молибдена (28%) теплопроводность его уменьшается при  $200^\circ \text{C}$  в два раза, а при  $300^\circ \text{C}$  — приблизительно в 1,5 раза.

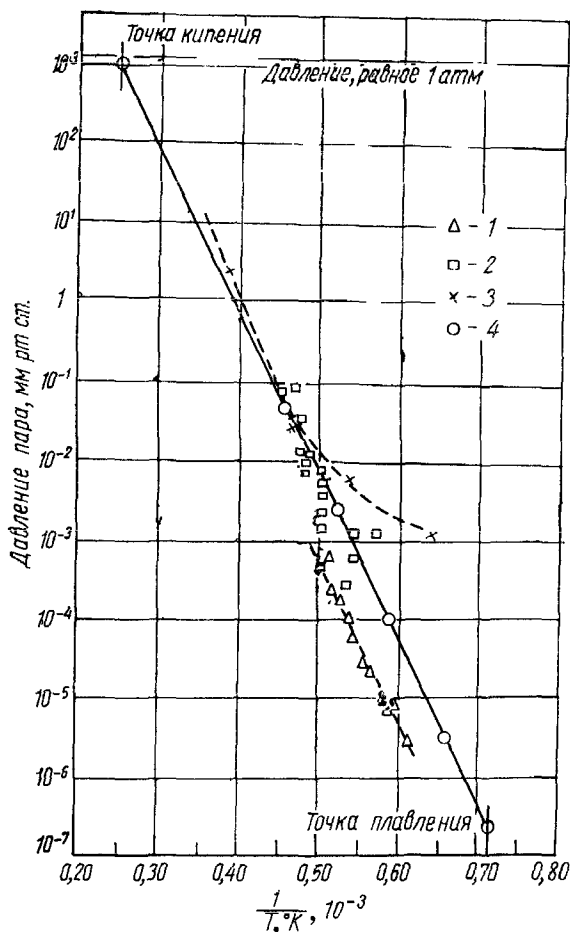


Рис. 10 Зависимость давления пара урана от температуры:

1 — данные Ро и Торпа (эксперимент), 2 — данные Андерсона (эксперимент), 3 — данные Крауча (эксперимент), 4 — данные Симона (расчет).

Давление пара урана при температуре ниже  $1500^\circ \text{C}$  практически ничтожно мало, и определить его весьма трудно. Экспериментальные данные, представленные в виде кривой на рис. 10, а также в табл. 15, получены главным образом в интервале температур  $1500-2000^\circ \text{C}$ . При температуре выше  $2000^\circ \text{C}$  определение давления пара урана с достаточной точностью

### Теплота превращения урана

В табл. 14 приводятся наиболее надежные данные по теплоте всех превращений урана [31].

### Точка кипения и давление пара урана

Точка кипения урана экспериментально не определена. Ее значение ( $3813^\circ \text{C}$ ) было найдено путем экстраполяции кривой давления пара [32].

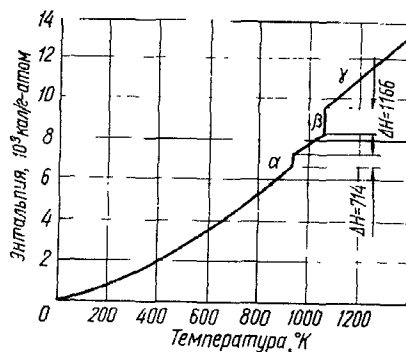


Рис. 11. Зависимость теплосодержания (энтальпии) урана от температуры.

Таблица 14

| Теплота превращений урана  |                     |           |
|----------------------------|---------------------|-----------|
| Превращение                | Теплота превращения |           |
|                            | кал/г               | ккал/моль |
| $\alpha \rightarrow \beta$ | 2,86—2,99           | 0,68—0,71 |
| $\beta \rightarrow \gamma$ | 4,80—4,89           | 1,14—1,17 |
| Плавление                  | 19,8—20,0           | 4,72—4,76 |
| Парообразование            | 450                 | 107       |
| Сублимация                 | 490                 | 117       |

Таблица 15

| Давление пара урана при высоких температурах |             |      |                          |             |                               |
|----------------------------------------------|-------------|------|--------------------------|-------------|-------------------------------|
| Давление пара, мм рт.ст.                     | Температура |      | Давление пара, мм рт.ст. | Температура |                               |
|                                              | °K          | °C   |                          | °K          | °C                            |
| $10^{-6}$                                    | 1598        | 1325 | $10^{-3}$                | 2013        | 1740                          |
| $10^{-5}$                                    | 1713        | 1440 | $10^{-1}$                | 2433        | 2160                          |
| $10^{-4}$                                    | 1853        | 1580 | 760                      | 4086        | (расчет) 3813 (точка кипения) |

весьма сложно. Для расчета давления пара урана в работе [33] дано следующее уравнение (для интервала температур 1630—1970° K):

$$\lg P = -\frac{23\,300}{T} - 8,583,$$

где  $P$  — давление пара, мм. рт. ст.;  $T$  — температура, °K.

Энтродпия урана при 25° C равна  $11,99 \pm 0,02$  кал/(град·моль); энтальпия его при той же температуре равна  $1521,4 \pm 1,6$  кал/г-атом. Изменение энтальпии при возрастании температуры показало на рис. 11.

#### § 4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ УРАНА

Коэффициенты термического расширения модификаций урана зависят от кристаллографического направления. Для анизотропных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз урана их определяют по данным рентгеноструктурного анализа, используя зависимость параметров решетки от температуры, или по результатам dilatометрических измерений монокристалла. Коэффициенты термического расширения изотропной  $\gamma$ -фазы урана определяются dilatометрическим методом поликристаллических образцов. Коэффициенты термического расширения  $\alpha$ -урана по трем основным кристаллографическим направлениям приводятся в табл. 16 [34].

Таблица 16

Значения коэффициентов термического расширения по трем основным кристаллографическим осям

| Температурный интервал, °C | Коэффициент термического расширения, $10^6$ град $^{-1}$ |             |             | $\alpha_v, 10^{-6}$ | $\frac{\alpha}{l}, 10^{-6}$ |
|----------------------------|----------------------------------------------------------|-------------|-------------|---------------------|-----------------------------|
|                            | $a_0$ [100]                                              | $b_0$ [010] | $c_0$ [001] |                     |                             |
| 20—100                     | $23,9 \pm 1,0$                                           | —5,4        | 19,5        | 48,8                | 16,3                        |
| 20—300                     | $28,8 \pm 1,0$                                           | —0,4        | 23,5        | 51,7                | 17,2                        |
| 20—500                     | $39,2 \pm 1,0$                                           | —6,3        | 27,6        | 54,2                | 18,1                        |
| 300—500                    | $43,0 \pm 1,0$                                           | —16,2       | 33,6        | 63,6                | 21,2                        |

В работе [35] изучалось термическое расширение  $\alpha$ -урана при температурах от —253 до +640° C. Результаты этой работы приведены в виде кривых на рис. 12. Эти кривые иллюстрируют термическое расширение  $\alpha$ -урана по трем основным кристаллографическим направлениям, наблюдающееся при возрастании температуры. Для оси  $a_0$  отмечается аномальное изменение при низких температурах, заключающееся в том, что в этом направлении происходит нормальное сжатие до 63° K, тогда как при снижении температуры до 20° K наблюдается расширение [36]. Причина такого изменения

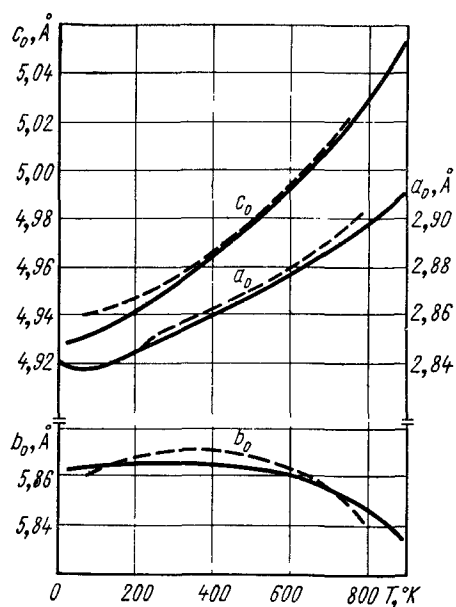


Рис. 12 Зависимость параметров решетки  $\alpha$ -фазы урана от температуры: — — по данным советских авторов [34], — — по данным Бриджмана и др. [35]

параметра  $a_0$  при низких температурах пока не установлена.

На рис. 12 приведены также результаты измерений параметров решетки  $\alpha$ -урана в интервале от  $-200$  до  $-500^\circ\text{C}$ , по данным советских исследователей [34]. Эти результаты совпадают с данными работы [35].

В результате исследований советские ученые получили следующие выражения для определения параметров решетки  $\alpha$ -урана в интервале температур от  $0$  до  $500^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} a_0 &= 2,852 (1 + 21,7 \cdot 10^{-6} T - 2,2 \cdot 10^{-8} T^2), \\ b_0 &= 5,865 (1 - 8,5 \cdot 10^{-6} T - 2,8 \cdot 10^{-8} T^2), \\ c_0 &= 4,953 (1 + 16,7 \cdot 10^{-6} T - 2,1 \cdot 10^{-8} T^2) \end{aligned}$$

Поскольку оси  $a_0$  и  $c_0$  удлиняются при увеличении температуры, а ось  $b_0$  сокращается, это приводит к уменьшению степени волнистости плоскостей  $a_0c_0$ .

В табл. 17 приведены объемные и линейные изменения в уране, наблюдаемые при фазовых переходах в процессе нагревания и охлаждения [29].

В табл. 18 даны коэффициенты для подсчета линейного расширения беспорядочно ориентированного поликристаллического урана и некоторых его сплавов в интервале температур от  $0$  до  $600^\circ\text{C}$ , по данным работы [4].

Таблица 17

Объемные и линейные изменения в уране (%), наблюдаемые при фазовых переходах в процессе нагревания и охлаждения ( $V$  — объем;  $l$  — длина)

| Метод измерения                             | $\alpha \rightleftharpoons \beta$ |              |              |              | $\beta \rightleftharpoons \gamma$ |              |              |              |
|---------------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                                             | нагревание                        |              | охлаждение   |              | нагревание                        |              | охлаждение   |              |
|                                             | $\Delta V/V$                      | $\Delta l/l$ | $\Delta V/V$ | $\Delta l/l$ | $\Delta V/V$                      | $\Delta l/l$ | $\Delta V/V$ | $\Delta l/l$ |
| Высокотемпературные рентгеновские измерения | 1,06                              | 0,35         | -1,06        | -0,35        | 0,736                             | 0,245        | -0,736       | -0,245       |
| Дилатометрические измерения                 | 0,90*                             | 0,30         | -0,87*       | -0,29        | 0,39*                             | 0,13         | -0,39*       | -0,13        |

\* Подсчитано из данных линейных изменений.

Таблица 18

Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  для подсчета линейного расширения беспорядочно ориентированного поликристаллического урана и некоторых его сплавов по формуле  $L_t = L_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$  для температуры от  $0$  до  $600^\circ\text{C}$

| Материал                                                                       | $\alpha, 10^{-6}$ | $\beta, 10^{-9}$ | Материал        | $\alpha, 10^{-6}$ | $\beta, 10^{-9}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| U, спрессованный из порошков [26]                                              | 14,2              | 5,5              | U — 4 ат.% Al   | 13,8              | 4,0              |
| U, магнийтермический, закаленный с $\beta$ -фазы и отожженный в $\gamma$ -фазе | 14,7              | 5,9              | U — 0,5 ат.% Mo | 12,5              | 9,5              |
| U — 1 ат.% Al                                                                  | 13,4              | 5,8              | U — 4 ат.% Mo   | 13,0              | 7,3              |
|                                                                                |                   |                  | U — 28 ат.% Mo  | 9,9               | 6,7              |
|                                                                                |                   |                  | U — 2 ат.% V    | 12,6              | 8,8              |
|                                                                                |                   |                  | U — 0,5 ат.% Cr | 13,1              | 8,2              |

## § 5. УПРУГИЕ СВОЙСТВА УРАНА

В отличие от монокристаллического урана поликристаллический не дает четко выраженной области упругой деформации на кривой напряжение — деформация. Это объясняется тем, что в поликристаллическом уране

Таблица 19

Упругие константы монокристалла  $\alpha$ -урана при 25 °С.

| Константа упругости,<br>$10^{12}$ дин/см <sup>2</sup> | Модуль упругости,<br>$10^{12}$ см <sup>2</sup> /дин | Константа упругости,<br>$10^{-12}$ дин/г·м <sup>2</sup> | Модуль упругости,<br>$10^{12}$ см <sup>2</sup> /дин |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $C_{11} = 2,1474 (\pm 0,14\%)$                        | $S_{11} = 0,4907$                                   | $C_{66} = 0,7433 (\pm 0,1\%)$                           | $S_{66} = 1,3453$                                   |
| $C_{22} = 1,9857 (\pm 0,14\%)$                        | $S_{22} = 0,6743$                                   | $C_{12} = 0,4649 (\pm 0,58\%)$                          | $S_{12} = 0,1194$                                   |
| $C_{33} = 2,6711 (\pm 0,14\%)$                        | $S_{33} = 0,4798$                                   | $C_{13} = 0,2177 (\pm 1,47\%)$                          | $S_{13} = 0,0082$                                   |
| $C_{44} = 2,2444 (\pm 0,1\%)$                         | $S_{44} = 0,8036$                                   | $C_{23} = 1,0791 (\pm 0,71\%)$                          | $S_{23} = 0,2627$                                   |
| $C_{55} = 0,7342 (\pm 0,1\%)$                         | $S_{55} = 1,3620$                                   |                                                         |                                                     |

имеются значительные внутренние напряжения, развивающиеся в процессе охлаждения металла в анизотропной  $\alpha$ -фазе до температуры окружающей среды. Если эти напряжения превысят предел упругости металла, то для поликристаллических образцов на кривой напряжение — деформация предел упругости вообще будет отсутствовать. Вследствие этих причин модуль упругости урана не может быть достаточно точно определен по результатам испытаний на растяжение. Он определяется обычно путем измерения скорости распространения звука в этом металле.

Для характеристики упругих свойств решетки  $\alpha$ -урана требуется девять констант упругости. Эти константы приведены в табл. 19 по данным работы [36]. Все они получены с помощью ультразвуковых импульсных методов.

Упругие константы  $\alpha$ -урана по основным кристаллографическим направлениям даны в табл. 20.

Для растягивающего напряжения в направлении  $i$  индексы 1, 2 и 3 обозначают соответственно направления [100], [010] и [001].

Из приведенных данных видно, что минимальное значение модуль упругости  $E$  имеет в направлении [010], а максимальное в направлении, лежащем под углом 38° к направлению [001] в плоскости (100).

Для поликристаллического урана с беспорядочной ориентацией в работе [36] приводятся следующие значения:

Модуль упругости  $E = 19,9 \cdot 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>  
 Модуль сдвига  $G = 8,22 \cdot 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>  
 Модуль объемной упругости  $K = 11,36 \cdot 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>  
 Коэффициент Пуассона  $\sigma = 0,2087$

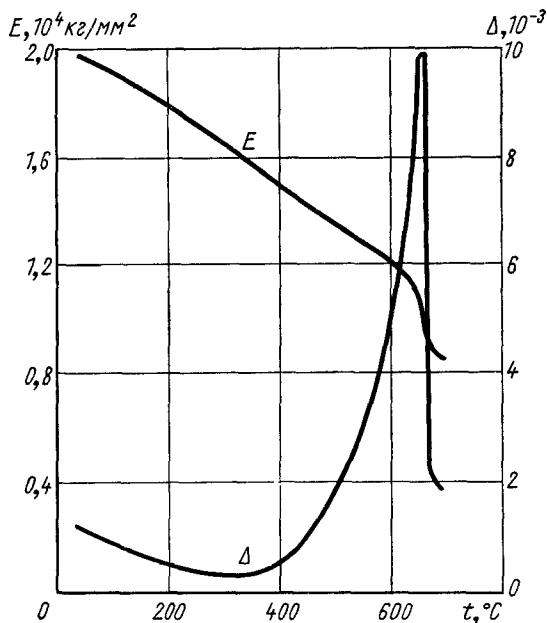


Рис. 13. Зависимость модуля упругости  $E$  и коэффициента внутреннего трения  $\Delta$  от температуры.

Константы упругости монокристалла  $\alpha$ -урана

| Модуль Юнга $E$ , $10^6$ кг/см <sup>2</sup>     | Линейная сжимаемость,<br>$10^{-6}$ см <sup>2</sup> /кг |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $E [100] = 2,079$                               | $\beta [100] = 0,373$                                  |
| $E [010] = 1,513$                               | $\beta [010] = 0,286$                                  |
| $E [001] = 2,126$                               | $\beta [001] = 0,221$                                  |
| Коэффициент Пуассона $\sigma^*$                 | Объемная сжимаемость                                   |
| $\sigma_{12} = +0,243$ ; $\sigma_{21} = -0,177$ | $\beta_V = 0,879 \cdot 10^{-6}$ см <sup>2</sup> /кг    |
| $\sigma_{13} = -0,017$ ; $\sigma_{31} = -0,017$ | Модуль объемной упругости                              |
| $\sigma_{23} = +0,390$ ; $\sigma_{32} = +0,548$ | $K = 1,137 \cdot 10^6$ кг/см <sup>2</sup>              |

$$* \sigma_{ij} = \frac{\text{Деформация сжатия в направлении } j}{\text{Деформация растяжения в направлении } i}.$$

С повышением температуры модуль упругости резко падает, особенно в области превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ , а на кривой внутреннего трения это фиксируется острым максимумом (рис. 13).

## § 6. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УРАНА

## Электрическое сопротивление урана

Уран является плохим проводником электричества. Электрическое сопротивление его в 17 раз больше, чем у меди, и в 11 раз больше, чем у алюминия. Оно сильно зависит от кристаллографического направления зерен урана, а следовательно, от текстуры, возникающей при обработке металла.

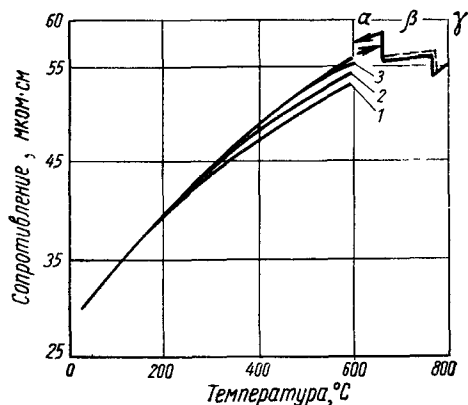


Рис. 14. Зависимость электрического сопротивления урана от температуры (цифрами 1—3 указаны следующие один за другим подъемы температуры до 600° С)

Удельное электрическое сопротивление урана по основным кристаллографическим направлениям при температурах 273 и 4,2° К приведено в табл. 21 [36].

Электрическое сопротивление поликристаллического урана возрастает с увеличением температуры и резко падает при аллотропических превращениях в  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификацию (см. табл. 11 и рис. 14).

Таблица 21

Удельное электрическое сопротивление урана по основным кристаллографическим направлениям

| Направление | $\rho$ при 273° К,<br>мком·см | $\frac{\rho_{4,2^\circ \text{ К}}}{\rho_{273^\circ \text{ К}}}$ $10^{-2}$ |
|-------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| [100]       | 39,4( $\pm 10\%$ )            | 3,39                                                                      |
| [010]       | 25,5( $\pm 5\%$ )             | 4,26                                                                      |
| [001]       | 26,2( $\pm 10\%$ )            | 4,45                                                                      |

Прокатанный при 300° С и отожженный в течение 2 ч при 575° С уран имеет удельное электрическое сопротивление 26,4 мком·см. Если текстурированную таким образом структуру его нарушить путем термической обработки, то удельное

Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления урана остается положительным во всех трех модификациях. В области  $\alpha$ -фазы он уменьшается от  $2,39 \cdot 10^{-3}$  при  $0^\circ \text{C}$  до  $0,51 \cdot 10^{-3}$  при  $650^\circ \text{C}$ .

Таблица 22

Электрическое сопротивление спеченного и литого урана

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Электрическое сопротивление, $\text{мКОМ} \cdot \text{см}$ |            | Температура, $^\circ\text{C}$ | Электрическое сопротивление, $\text{мКОМ} \cdot \text{см}$ |            |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|------------|
|                               | спеченный уран ( $\rho=18,64 \text{ г/см}^3$ )             | литой уран |                               | спеченный уран ( $\rho=18,64 \text{ г/см}^3$ )             | литой уран |
| 0                             | 32,2                                                       | —          | 600                           | 59,8                                                       | 58,4       |
| 100                           | 38,8                                                       | 37,3       | 650                           | 57,4                                                       | 58,9       |
| 200                           | 45,3                                                       | 43,8       | 700                           | 57,8                                                       | 56,8       |
| 300                           | 50,5                                                       | 49,4       | 750                           | 58,3                                                       | 56,8       |
| 400                           | 55,0                                                       | 53,4       | 800                           | 56,9                                                       | —          |
| 500                           | 58,2                                                       | 56,5       | 900                           | 58,7                                                       | —          |

Графики на рис. 14 показывают, что при последовательных нагревах образцов до  $600^\circ \text{C}$  кривые 1, 2 и 3 смещаются в сторону большего сопротивления. Резкие переходы, наблюдаемые при аллотропических превращениях урана, имеют гистерезис. После перехода критических точек значения электрического сопротивления отличаются от значений до перехода. Эти отличия объясняют анизотропией электрического сопротивления урана по различным кристаллографическим направлениям в связи с изменением ориентировки и размера зерна. При температурах ниже  $1,3^\circ \text{K}$  уран ведет себя как сверхпроводник.

В табл. 22 приводятся результаты измерения электрического сопротивления кальцийтермического литого и спеченного из порошков урана при различных температурах, по данным работы [4].

Магнитная восприимчивость урана

Уран относится к слабопарамагнитным мегаллам. В табл. 11 и на рис. 15 указана зависимость магнитной восприимчивости урана от температуры, по данным работ [29, 30]. Как видно из графика на рис. 15, магнитная восприимчивость урана скачкообразно изменяется при фазовых переходах. В работе [37] было найдено, что магнитная восприимчивость урана (с содержанием 0,07% железа и 0,006% никеля) при  $20^\circ \text{C}$  равна  $1,74 \cdot 10^{-6} \text{ э.-м. ед./г}$ . Было установлено, что уран образует ферромагнитные сплавы со многими ферромагнитными элементами. Сплавы его с железом (5 и 10 ат.%) не имеют следов ферромагнетизма.

Из рис. 15 и табл. 11 следует, что величина магнитной восприимчивости  $\alpha$ -урана незначительно увеличивается с ростом температуры. В температурном диапазоне  $\alpha$ -фазы урана она практически не меняется, а в интервале  $\gamma$ -фазы меняется очень мало.

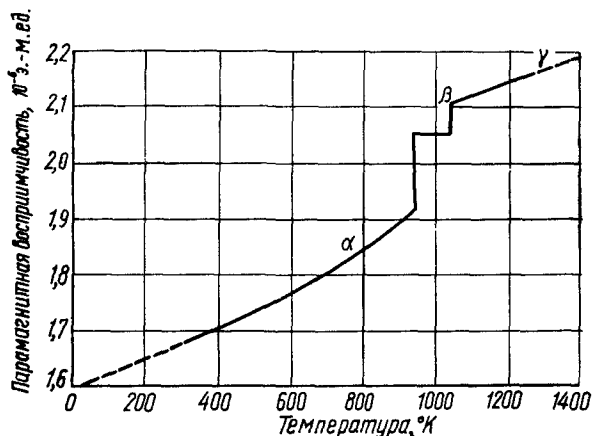


Рис. 15. Зависимость магнитной восприимчивости урана от температуры.



## ГЛАВА III

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

### § 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В ядерных реакторах твэлы из урана находятся в течение продолжительного времени в условиях сложноподвиженного состояния при повышенных температурах. Поэтому механические свойства урана, такие, как прочность при растяжении, твердость, хрупкость, ударная вязкость и сопротивление ползучести при длительном нагружении, являются очень важными характеристиками для конструирования и изготовления металлических твэлов.

Сохранение механической прочности конструкций твэлов под действием коррозии, термических напряжений и радиации определяет надежность работы реактора и его экономичность. При этом возникают три главные проблемы, которые еще полностью не решены и всегда встают на пути использования металлических теплоделяющих элементов. К этим проблемам относятся: 1) необычайно большой рост ползучести облученного урана даже под ничтожной нагрузкой; 2) охрупчивание облученного урана, практически не снимаемое отжигом, и 3) радиационный рост урана, приводящий к формоизменению твэла в процессе работы реактора и обуславливающий ползучесть и охрупчивание.

По сравнению с конструкционными металлами уран обладает плохими механическими свойствами. Он относительно трудно обрабатывается и на его механические характеристики сильно влияет текстура, которая в свою очередь определяется технологией изготовления изделий и режимом термической обработки. Как и в других металлах, незначительные колебания содержания неметаллических примесей в уране также могут влиять на его механические характеристики.

Наиболее характерным свойством урана является его сильно выраженная склонность к наклепу, затрудняющая обработку резанием. С этой точки зрения уран напоминает аустенитную сталь с 13 вес.% марганца, хотя при низких температурах он значительно менее пластичен.

Второй характерной особенностью урана является очень сильная зависимость большинства механических свойств, особенно пластичности, от температуры.

Механические свойства отожженного крупнозернистого урана могут быть улучшены путем его термической обработки [30]. Основным видом термической обработки является закалка, которая осуществляется путем нагрева металла до температур  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз, выдержки при этих температурах и последующего быстрого охлаждения в воде или масле.

Закалка урана технической чистоты не приводит к фиксации  $\gamma$ - или  $\beta$ -фазы, но она вызывает более или менее резкое изменение макро- и микроструктуры [38], а также измельчение зерна. На степень измельчения

зерна закаленного урана влияют химический состав металла и содержание в нем примесей, в первую очередь таких, как железо, кремний, никель и алюминий. В результате закалки урана при температурах  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз значительно улучшаются его прочностные характеристики как при кратковременных, так и при длительных выдержках в интервале температур от 0 до 400° С. При этом скорость охлаждения сильно влияет на свойства закаленного урана. Так, горячекатаный уран с пределом прочности  $\sigma_s = 40 \text{ кг/мм}^2$  после закалки в воду с 900° С приобретает прочность ( $\sigma_s$ ) более 60 кг/мм<sup>2</sup>, после закалки в масло — около 55 кг/мм<sup>2</sup>, а после закалки в аргоне предел прочности его остается прежним.

Механические свойства урана могут быть улучшены также пластической деформацией с последующим рекристаллизационным отжигом при

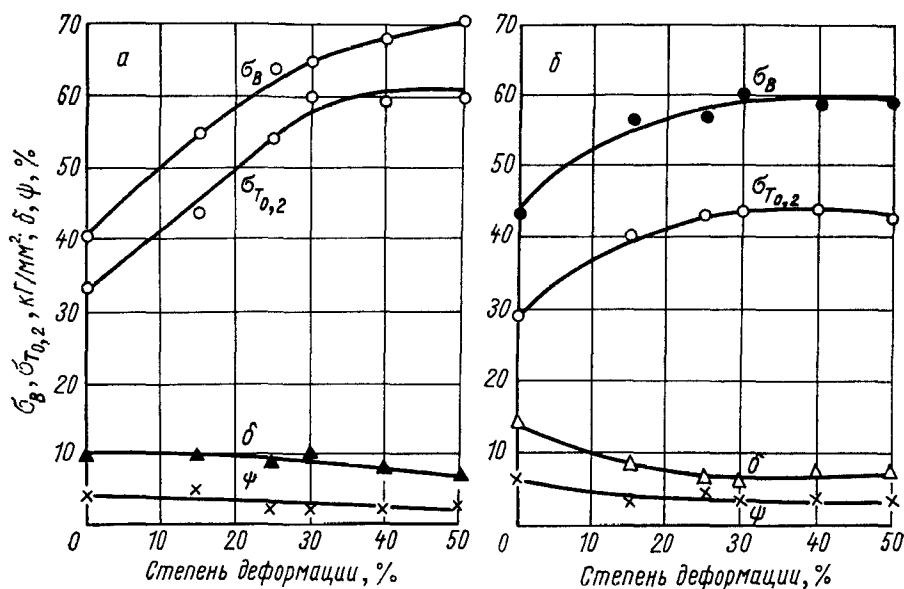


Рис. 16. Зависимость механических свойств урана от степени деформации при прокатке:

а — без отжига; б — после отжига при 600° С в течение 2 ч.

температуре  $\alpha$ -фазы (рис. 16). Мелкозернистый уран, полученный методом деформации и рекристаллизации, обладает значительно большей прочностью при той же пластичности, чем горячекатаный металл. Так, горячекатаный металл имеет предел прочности  $\sigma_s = 40 \text{ кг/мм}^2$ , предел текучести  $\sigma_{T0.2} \approx 30 \text{ кг/мм}^2$  и удлинение  $\delta \approx 10\%$ , в то время как деформированный и рекристаллизованный уран имеет пределы прочности и текучести в 1,5 раза больше ( $\sigma_s \approx 80 \text{ кг/мм}^2$  и  $\sigma_{T0.2} \approx 60 \text{ кг/мм}^2$ ) почти при том же удлинении ( $\delta \approx 10\%$ ) \*.

## § 2. ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УРАНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Прочностные свойства урана при растяжении сильно зависят от температуры как при кратковременных, так и при длительных испытаниях. На рис. 17 приведены результаты кратковременных испытаний прокатанного в состоянии  $\gamma$ -фазы и быстро охлажденного до комнатной температуры урана

\* Необходимо помнить, что упрочненный деформацией и рекристаллизацией уран имеет обычную текстуру и для сердечников твэлов непригоден из-за сильного продольного радиационного роста.

по данным советских исследователей [38], а в табл. 23 — данные испытаний  $\beta$ -обработанного урана, полученные американскими учеными [39].

Таблица 23

Изменение механических свойств  $\beta$ -обработанного (закаленного из  $\beta$ -фазы) урана в зависимости от температуры

| Фаза урана | Температура испытания, °C | Предел текучести $\sigma_{T0,2}$ , кг/мм <sup>2</sup> | Предел прочности $\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup> | Удлинение $\delta$ , % | Сужение $\psi$ , % |
|------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|--------------------|
| $\alpha$   | —73                       | 29,5                                                  | 61,8                                             | 4                      | 5                  |
|            | —45                       | 28,2                                                  | 64,5                                             | 5                      | 6                  |
|            | 25                        | 24,6                                                  | 59,8                                             | 10                     | 12                 |
|            | 100                       | 21,8                                                  | 53,5                                             | 28                     | 21                 |
|            | 200                       | 18,5                                                  | 40,8                                             | 31                     | 34                 |
|            | 300                       | 15,5                                                  | 29,5                                             | 32                     | 40                 |
|            | 400                       | 11,95                                                 | 19,7                                             | 33                     | 50                 |
|            | 500                       | 8,42                                                  | 11,4                                             | 34                     | 60                 |
|            | 600                       | 4,82                                                  | 5,62                                             | 34                     | 72                 |
|            | 660                       | 2,81                                                  | 2,81                                             | 35                     | 79                 |
| $\beta$    | 666                       | 4,82                                                  | 6,33                                             | 35                     | 79                 |
|            | 700                       | 4,22                                                  | 6,33                                             | 35,5                   | 85                 |
|            | 776                       | 3,51                                                  | 6,33                                             | 36                     | 94                 |
| $\gamma$   | 776                       | <0,7                                                  | <0,7                                             | 36                     | 94                 |
|            | 800                       | <0,7                                                  | <0,7                                             | 36                     | 99                 |

Как видно из этих данных, существует определенная зависимость прочностных свойств урана от температуры в интервале от минусовых температур до 850° C. При повышении температуры предел прочности урана быстро падает с 60 кг/мм<sup>2</sup> при 20° C до 8 кг/мм<sup>2</sup> при 662° C.

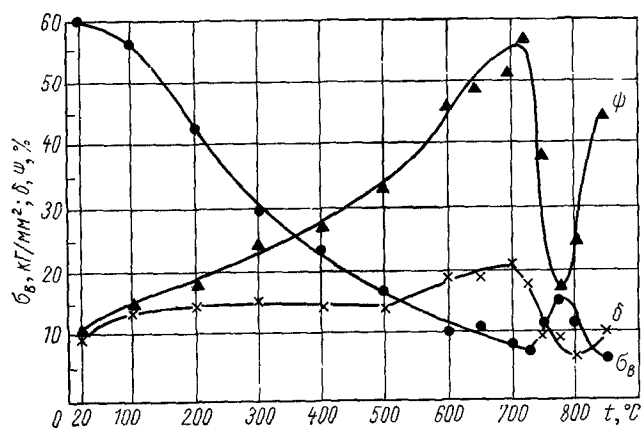
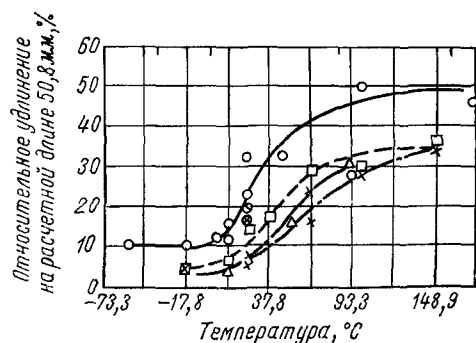
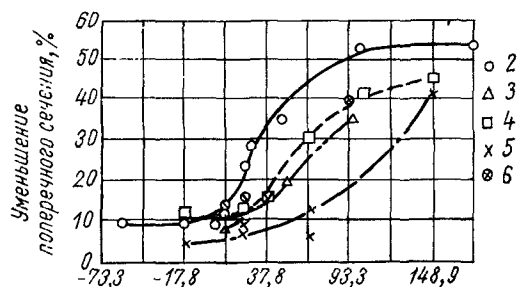
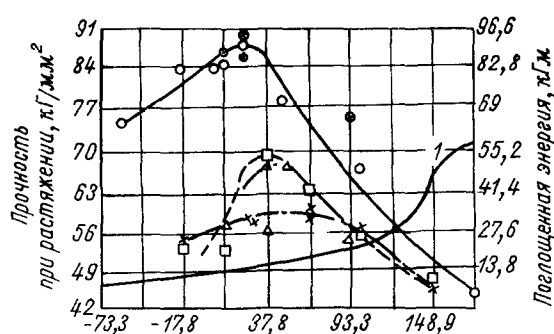


Рис. 17. Влияние температуры на механические свойства урана, прокатанного в  $\gamma$ -области с последующим быстрым охлаждением.

и уменьшает пластичность. Особенно велико влияние на механические свойства урана примеси углерода [32]. При увеличении содержания углерода от 0,01 до 0,24% пределы прочности и текучести урана возрастают примерно на 40—45%. В то же время удлинение и сужение поперечного сечения при комнатной температуре меняются незначительно.

Водород в уране при комнатной температуре вызывает охрупчивание металла, но этот эффект снижается при повышенной температуре.

На рис. 18 приведены графики зависимости ударной вязкости, прочностных и пластических свойств урана от содержания в нем водорода и температуры испытания по данным работы [40]. Из графика удлинения следует, что примесь водорода в количестве уже 0,0005% сдвигает зону охрупчивания урана от комнатной температуры примерно до 100° С. Удаление водорода лишь сдвигает эту зону, но не уничтожает ее.



Из кривых рис. 18 также следует, что при достаточно высоких температурах испытания все три образца урана, содержащие различные количества водорода, имеют примерно одинаковую пластичность.

При легировании урана растворимыми в нем металлами происходит измельчение его зерен и прочность резко возрастает

Рис. 18. Зависимость ударной вязкости и механических свойств при растяжении от температуры испытания для урана с различным содержанием водорода:

1 — испытание на копке Шарпи надрезанного образца из металла, подвергнутого горячей прокатке при 550° С и закаленного в воду, 2 — исходный материал (после горячей прокатки при 550° С и закали в воду), содержащий 8 10-5% водорода, 3 — отожжен в α-фазе (10 ч при 600° С); 4 — обезгажен (отжиг в вакууме при 600° С для удаления водорода, закалка в воду, старение при 350° С в течение 1 ч), содержание водорода 3·10-5%, 5 — насыщенный водородом (отжиг в вакууме при 600° С); насыщение водородом при 600° С под давлением 12 атм, закалка в воду, старение при 350° С в течение 1 ч, содержание водорода 4,7·10-4, 6 — исходный материал (скорость деформации 75%/мин).

при сохранении высокой пластичности. Это можно видеть из табл. 24 и 25, в которых приводятся результаты определения механических свойств урана,

Таблица 24  
Прочностные свойства урана, легированного хромом и цирконием, при температуре испытания 500° С

| Содержание легирующего компонента | Размер зерна, мм | Предел прочности $\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup> | Предел текучести $\sigma_T$ , кг/мм <sup>2</sup> | Удлинение на образце длиной 50 мм, % | Сужение, % |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| Исходный U (менее 0,01 вес.% С)   | 0,118            | 7,87                                             | 5,83                                             | 26,0                                 | 78         |
| U — 0,1 вес.% Сг                  | 0,057            | 8,81                                             | 5,51                                             | 29,0                                 | 87         |
| U — 0,42 вес.% Сг                 | 0,025            | 22,2                                             | 16,4                                             | 24,5                                 | 57         |
| U — 1,41 вес.% Zr                 | 0,033            | 18,3                                             | 10,7                                             | 25,5                                 | 85         |
| U — 2,21 вес.% Zr                 | 0,009            | 27,2                                             | 17,3                                             | 23,0                                 | 82         |
|                                   |                  | 26,2                                             | 16,7                                             | 23,0                                 | 82         |
|                                   |                  | 30,6                                             | 22,0                                             | 11,3                                 | 61         |
|                                   |                  | 42,6                                             | 33,8                                             | 21,0                                 | 94         |
|                                   |                  | 32,4                                             | 29,2                                             | 18,0                                 | 85         |
|                                   |                  | 36,9                                             | 31,7                                             | 24,0                                 | 94         |

**Предельные значения механических характеристик  
различно обработанных сплавов урана с небольшими добавками молибдена  
при температуре испытания 20° С**

| Характеристика                                           | Исходный U | U — 0,5 вес. %<br>Mo | U — 1 вес % Mo | U — 2 вес % Mo |
|----------------------------------------------------------|------------|----------------------|----------------|----------------|
| Предел прочности $\sigma_v$ ,<br>кг/мм <sup>2</sup>      | 41,7—73,3  | 70,0—130,1           | 81,0—137,0     | 76,5—135,0     |
| Предел текучести $\sigma_{T0,2}$ ,<br>кг/мм <sup>2</sup> | 15—28,4    | 33,8—65,4            | 37,8—97,5      | 37,8—135,0     |
| Удлинение, %                                             | 1,8—18     | 6—43                 | 2—31           | 0,2—21,0       |
| Ударная вязкость,<br>кгм/см <sup>2</sup>                 | 1,26—2,66  | 0,21—1,05            | 0,28—0,91      | 0,14—1,26      |

легированного хромом и цирконием (при 500° С) [41] и молибденом (при 20° С) [4]. В последнем случае указываются предельные значения характеристик, наблюдающиеся при различном содержании примесей (особенно углерода) и разных методах термической обработки.

### § 3. ПРОЧНОСТЬ УРАНА ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

При длительных испытаниях урана определяют сопротивляемость его ползучести, т. е. способность к деформации под воздействием напряжений,

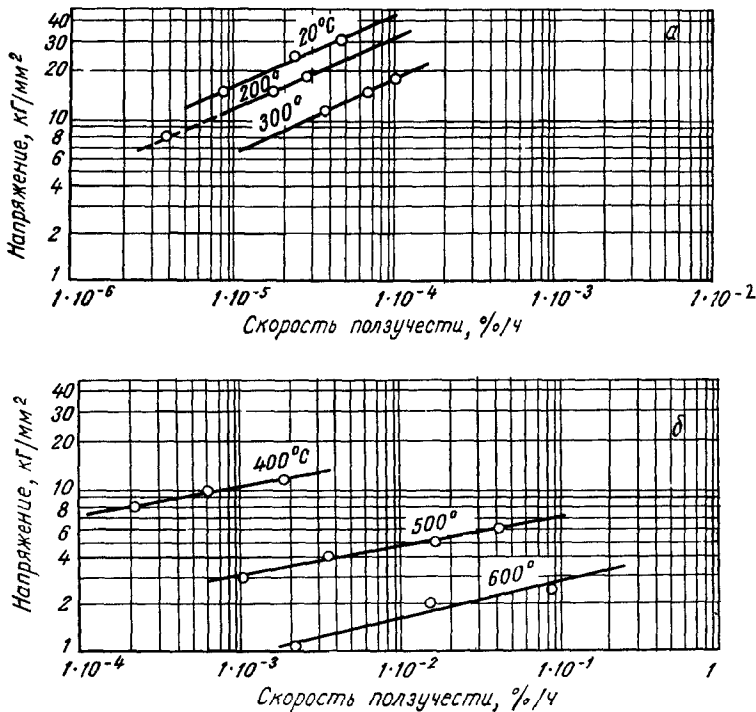


Рис. 19. Зависимость скорости ползучести горячекатаного урана от температуры и напряжения (содержание основных примесей в уране: Fe —  $4,8 \cdot 10^{-3}\%$ ; Si —  $1,4 \cdot 10^{-3}\%$ ; Ni —  $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ ; C — 0,01%).

не превышающих предел текучести при температуре испытания. Сопротивление ползучести урана, так же как и кратковременная прочность, зависит от текстуры металла и от содержания в нем примесей.

В работе [38] ползучесть литого и горячекатаного урана исследована в интервале температур от 20 до 600° С при различных нагрузках. Продолжительность испытаний составляла 700—1000 ч при повышенных температурах и 6000 ч при комнатной температуре. Исследование ползучести при высоких температурах проводилось в атмосфере очищенного гелия.

На рис. 19 показана зависимость скорости ползучести горячекатаного урана от напряжения при температуре от 20 до 600° С. Как видно из этого рисунка, скорость ползучести урана резко возрастает с повышением температуры, особенно выше 400° С. Термическая обработка урана закалкой из β- и γ-фаз повышает сопротивляемость урана ползучести при температурах ниже 400° С и уменьшает ее при более высоких температурах по сравнению с сопротивляемостью ползучести литого или горячекатаного металла.

Это объясняется тем, что при температурах выше 400° С в процессе деформации урана значительную роль начинает играть течение по границам зерен. В этом случае деформация мелкозернистого закаленного урана с большой поверхностью границ протекает значительно легче, чем деформация крупнозернистого литого или горячекатаного металла.

При низких температурах деформация урана в основном осуществляется путем двойникования. При этом упрочненный закалкой мелкозернистый уран обладает значительно большей сопротивляемостью деформации.

Закалка повышает на 30—40° С температурный интервал, в котором наблюдается резкое увеличение скорости ползучести. Так, например, для горячекатаного урана область начала ускоренной ползучести находится в диапазоне температур 300—350° С, а для закаленного урана — в интервале 350—375° С.

Значительное влияние на сопротивление ползучести урана оказывают пластическая деформация и рекристаллизация. Это видно из табл. 26, в которой приведены результаты испытаний на ползучесть деформированного и рекристаллизованного урана [38].

Т а б л и ц а 26

Влияние степени деформации при прокатке на ползучесть урана  
при температуре испытания 300° С

| Вид обработки<br>урана                                    | Напря-<br>жение,<br>кг/см <sup>2</sup> | Деформа-<br>ция в мо-<br>мент на-<br>грузки,<br>% | Скорость<br>ползучести,<br>%/ч | Интервал<br>замера<br>скорости<br>ползуче-<br>сти, ч | Суммарная дефор-<br>мация ползучести |      |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|
|                                                           |                                        |                                                   |                                |                                                      | ч                                    | % *  |
| Исходный горячекатаный                                    | 15                                     | 0,25                                              | $3,6 \cdot 10^{-5}$            | 200—475                                              | 475                                  | 0,33 |
|                                                           | 18                                     | 0,45                                              | $7,0 \cdot 10^{-5}$            | 100—475                                              | 475                                  | 0,59 |
|                                                           | 22                                     | 0,19                                              | $2,3 \cdot 10^{-4}$            | 100—455                                              | 460                                  | 1,72 |
| Прокатанный при 500° С<br>со степенью деформа-<br>ции 45% | 15                                     | 0,12                                              | $1,0 \cdot 10^{-4}$            | 100—500                                              | 500                                  | 0,30 |
|                                                           | 18                                     | 0,18                                              | $1,4 \cdot 10^{-4}$            | 210—540                                              | 540                                  | 0,45 |
|                                                           | 22                                     | 0,20                                              | $2,5 \cdot 10^{-3}$            | 100—540                                              | 540                                  | 0,55 |
| То же и отжиг при<br>600° С в течение 2 ч                 | 15                                     | 0,18                                              | $9,7 \cdot 10^{-5}$            | 160—550                                              | 550                                  | 0,36 |
|                                                           | 18                                     | 0,20                                              | $5,1 \cdot 10^{-4}$            | 330—550                                              | 550                                  | 0,97 |
|                                                           | 22                                     | 0,56                                              | $1,9 \cdot 10^{-3}$            | 440—550                                              | 550                                  | 3,58 |
| Прокатанный при 500° С<br>со степенью деформа-<br>ции 60% | 15                                     | 0,15                                              | $1,8 \cdot 10^{-4}$            | 400—475                                              | 475                                  | 0,35 |
|                                                           | 18                                     | 0,19                                              | $2,9 \cdot 10^{-4}$            | 200—500                                              | 500                                  | 0,57 |
|                                                           | 22                                     | 0,22                                              | $4,0 \cdot 10^{-4}$            | 200—400                                              | 500                                  | 0,67 |
| То же и отжиг при<br>600° С в течение 2 ч                 | 15                                     | 0,18                                              | $1,4 \cdot 10^{-4}$            | 220—455                                              | 460                                  | 0,47 |
|                                                           | 18                                     | 0,24                                              | $4,0 \cdot 10^{-4}$            | 200—455                                              | 460                                  | 0,79 |
|                                                           | 22                                     | 0,54                                              | $1,2 \cdot 10^{-3}$            | 320—455                                              | 460                                  | 3,00 |

\* Образцы не разрывались.

Из данных табл. 26 следует, что наибольшая скорость ползучести при  $300^{\circ}\text{C}$  наблюдается у мелкозернистого рекристаллизованного урана. При напряжении  $22 \text{ кг/мм}^2$  скорость ползучести рекристаллизованного урана в 3—4 раза больше скорости ползучести прокатанного при  $500^{\circ}\text{C}$  урана и примерно в 5 раз больше, чем скорость ползучести исходного горячекатаного урана.

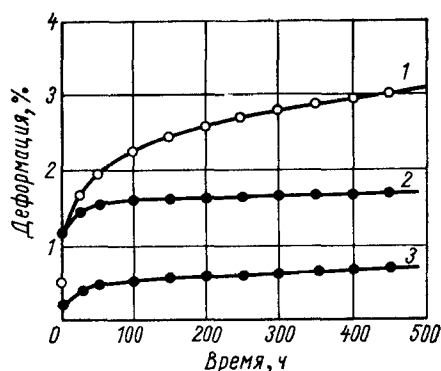


Рис. 20. Влияние режима термомеханической обработки в  $\alpha$ -фазе на сопротивляемость урана ползучести при  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma = 22 \text{ кг/мм}^2$ :

1 — прокатанный в  $\alpha$ -фазе со степенью деформации 60% и отожженный при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч; 2 — горячекатаный; 3 — прокатанный в  $\alpha$ -фазе со степенью деформации 60%.

Для рекристаллизованного урана характерна большая деформация в период неустановившейся ползучести (рис. 20). Сопротивление ползучести рекристаллизованного урана зависит также от степени деформации при прокатке. Так, при  $300^{\circ}\text{C}$  и напряжении  $22 \text{ кг/мм}^2$  для деформированного на 15 и 50% урана с последующей рекристаллизацией при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч скорость ползучести равна соответственно  $4,2 \cdot 10^{-4}$  и  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ %/ч}$ . При этом остаточная деформация равна 1,55 и 3,05% соответственно.

Рекристаллизованный уран имеет более низкую температуру начала ускоренной ползучести ( $225\text{—}275^{\circ}\text{C}$ ). Для горячекатаного урана эта область расположена в температурном интервале  $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ , а для закаленного урана — при еще более высокой температуре.

#### § 4. ТВЕРДОСТЬ УРАНА

Твердость литого урана весьма сильно снижается с повышением температуры. На кривой изменения твердости с температурой (рис. 21) первый перелом наблюдается при  $350\text{—}370^{\circ}\text{C}$ . Он в точности соответствует температуре пика внутреннего трения, показывающего на начало релаксации по границам зерен [28]. В этой области температур происходит также изменение механизма деформации, т. е. переход от преимущественно двойниковой деформации к преобладанию скольжения. При переходе через температуру  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения твердость  $\beta$ -урана резко возрастает с  $13 \text{ кг/мм}^2$  при  $660^{\circ}\text{C}$  до  $30 \text{ кг/мм}^2$  при  $663^{\circ}\text{C}$ , а при переходе через  $\beta \rightarrow \gamma$ -превращение она снова скачкообразно падает до очень низкой величины (меньше 1 единицы по Виккерсу при нагрузке  $10 \text{ кг}$ ).

Твердость  $\gamma$ -урана при  $800^{\circ}\text{C}$  близка к твердости чистого свинца при комнатной температуре.

Твердость деформированного урана зависит от температуры прокатки в области  $\alpha$ -фазы и от температуры последующего отжига. Обычно после горячей деформации твердость урана возрастает по мере увеличения степени обжатия [40]. Отклонение от этой закономерности при более высоких температу-

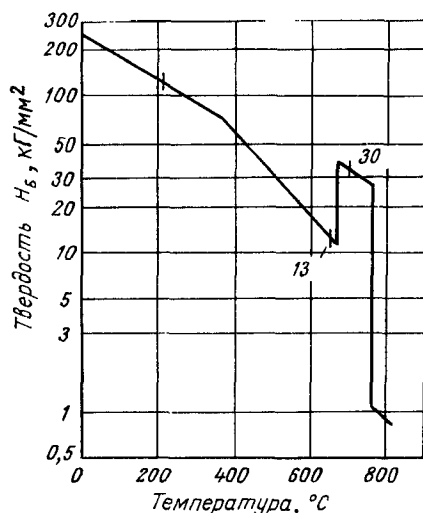


Рис. 21. Зависимость твердости литого технического урана от температуры.

рах может наблюдаться в результате рекристаллизации и роста зерна. Это объясняется тем, что увеличение степени обжатия снижает температуру рекристаллизации, поэтому при повторном нагреве металла до заданной температуры испытания происходит дополнительный рост зерна.

Таблица 27

Изменение твердости нагартованного урана при отжиге

| Температура отжига (длительность отжига 1 ч), °C | $H_{RC}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $H_{KB}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $H_B$ , кг/мм <sup>2</sup> |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 310                                              | 36,6                          | 109                           | 341                        |
| 490                                              | 24                            | 101                           | 247                        |
| 600                                              | 22                            | 99                            | 240                        |
| 720                                              | 9                             | 90                            | 185                        |
| 770                                              | —                             | 82                            | 152                        |

Влияние на твердость деформированного урана температуры отжига видно из данных табл. 27 [32] и графика возврата твердости при изохрональном отжиге (рис. 22) [41].

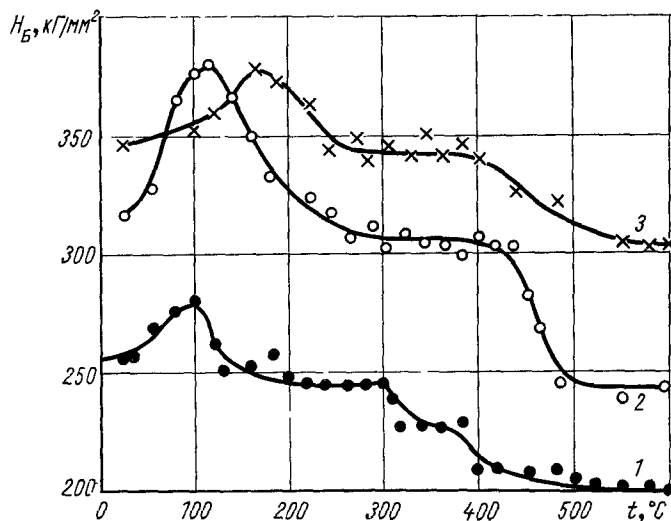


Рис. 22. Возврат твердости при изохрональном отжиге деформированного урана с различным содержанием примесей (продолжительность отжига 30 мин):

| Кривая | Образец              | Примеси, вес % |       |       |      |
|--------|----------------------|----------------|-------|-------|------|
|        |                      | Fe             | Al    | Si    | C    |
| 1      | Чистый уран          | 0,002          | 0,001 | 0,004 | 0,05 |
| 2      | Технический уран № 1 | 0,008          | 0,005 | 0,007 | 0,08 |
| 3      | Технический уран № 2 | 0,022          | 0,005 | 0,046 | 0,07 |

В работе [41] установлено, что на всех кривых возврата твердости при изохрональном отжиге наблюдаются низкотемпературные пики при 100—140° С. По мере увеличения температуры отжига твердость урана снижается



до исходного значения в деформированном состоянии, а затем падает начиная с определенной для каждого сорта урана температуры. Увеличение содержания примесей в уране повышает температуру начала снятия искажений.

Наличие на кривых возврата твердости низкотемпературных пиков авторы работы [41] связывают с деформационным старением, в частности с малой скоростью диффузии примесей замещения в упруго искаженные области, возникшие при деформации. Облегчение диффузии примесей в эти области обусловлено наличием равновесной концентрации вакансий, которые в уране становятся подвижными в области температур 100—150° С.

При легировании урана другими элементами твердость его возрастает так же, как и прочность (см. табл. 24 и 25).

## § 5. УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ УРАНА

Очень важной характеристикой механических свойств урана является его ударная вязкость. Она характеризует работу разрушения при ударном изгибе образца с надрезом, т. е. чувствительность к концентрации напряжений. Иными словами, она обуславливает способность металла к быстрой деформации, особенно при наличии надрезов, резких переходов сечения от тонкого к толстому и т. д.

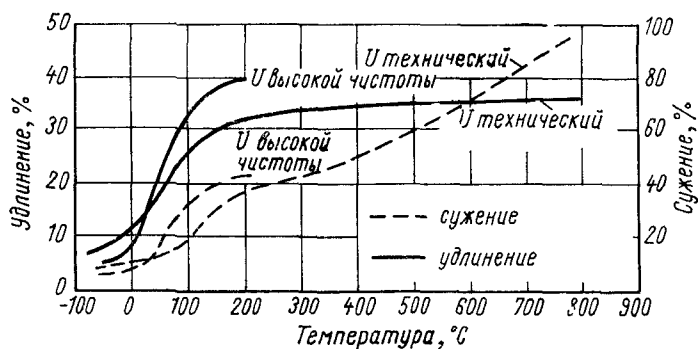


Рис. 23. Влияние температуры испытания на ковкость обработанного в β-состоянии и закаленного урана (образец 5 см).

Как и другие механические свойства урана, ударная вязкость сильно зависит от температуры испытания. На рис. 18 [39] изображены кривые, характеризующие влияние температуры на ударную вязкость α-урана. Они показывают, что в противоположность обычным термообработанным сталям температура перехода α-урана из хрупкого состояния в пластичное оказывается значительно выше комнатной и лежит в диапазоне от 50 до 150° С. Это значение температуры не совпадает с температурой перехода из хруп-

Т а б л и ц а 28

Зависимость ударной вязкости урана от температуры испытаний  
(содержание углерода 0,03 вес.%)

| Температура<br>испытания,<br>°С | Ударная<br>вязкость,<br>кгМ | Температура<br>испытания,<br>°С | Ударная<br>вязкость,<br>кгМ | Температура<br>испытания,<br>°С | Ударная<br>вязкость,<br>кгМ |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 20                              | 1,4                         | 300                             | 5,8                         | 660                             | 2,7                         |
| 100                             | 2,3                         | 400                             | 8,0                         | 700                             | 2,0                         |
| 200                             | 4,0                         | 500                             | 11,7                        | 750                             | 2,4                         |

кого состояния в пластичное, определенной по температурной зависимости удлинения и сужения (рис. 23). Причина такого несовпадения точно не установлена, и это явление пока остается необъясненным, хотя оно характерно и для других металлов, особенно металлов с решеткой объемноцентрированного куба.

Советскими исследователями [30] установлено, что в области  $\alpha$ -фазы с повышением температур испытания ударная вязкость урана увеличивается. При переходе в  $\beta$ -фазу температурная кривая ударной вязкости урана резко падает, а  $\gamma$ -фаза урана настолько пластична, что ударную вязкость ее определить нельзя. Это подтверждается данными табл. 28.

Т а б л и ц а 29

**Ударная вязкость урана в зависимости от температуры испытания и способа обработки**

| Температура<br>испытания,<br>°С | Ударная вязкость урана, кгМ       |       |                                |                                                                   |                                 |
|---------------------------------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                                 | прокатан-<br>ный в $\alpha$ -фазе | литой | закаленный<br>из $\beta$ -фазы | закаленный из<br>$\beta$ -фазы и отож-<br>женный в $\alpha$ -фазе | закаленный<br>из $\gamma$ -фазы |
| —73                             | 0,42                              | 0,56  | 0,35                           | 0,42                                                              | 0,56                            |
| —60                             | 0,56                              | 0,70  | 0,42                           | 0,49                                                              | 0,56                            |
| —45                             | 0,70                              | 0,84  | 0,49                           | 0,49                                                              | 0,70                            |
| —32                             | 0,70                              | 0,84  | 0,49                           | 0,56                                                              | 0,77                            |
| 0                               | 0,84                              | 0,84  | 0,56                           | 0,63                                                              | 0,91                            |
| 10                              | 0,98                              | 0,91  | 0,63                           | 0,70                                                              | 1,12                            |
| 24                              | 0,98                              | 0,98  | 0,77                           | 0,84                                                              | 1,12                            |
| 38                              | 1,05                              | 1,05  | 0,84                           | 0,98                                                              | 1,19                            |
| 65                              | 1,26                              | 1,19  | 1,05                           | 1,40                                                              | 1,54                            |
| 93                              | 1,75                              | 1,62  | 1,26                           | 1,89                                                              | 1,96                            |
| 150                             | 2,24                              | 1,88  | 2,03                           | 3,64                                                              | 3,50                            |

Переход урана из хрупкого состояния в пластичное и его ударная вязкость могут значительно изменяться в зависимости от чистоты металла и его обработки. В табл. 29 приводятся результаты испытания на ударную вязкость урана, обработанного различными способами [48].

# ГЛАВА IV

## ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА МЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Свойства урана при деформации в последнее время усиленно изучаются в связи с необходимостью увеличить его устойчивость при облучении. Проблема повышения устойчивости урана и живучести твэлов при высоких температурах и в условиях облучения в реакторе имеет большое практическое значение. Она в значительной степени будет определять стоимость электроэнергии атомных электростанций и стоимость производства плутония

### § 1. СВОЙСТВА УРАНА ПРИ СЖАТИИ

Характер зависимости между пределом текучести урана при сжатии и температурой показан на рис. 24 [40]. Кривые наглядно показывают значительное изменение предела текучести при переходе к  $\beta$ -урану. Поэтому при переходе хотя бы части обрабатываемого урана в  $\beta$ -фазу возникают затруднения при проведении технологических операций из-за неравномерности пластического течения металла.

Таблица 30

Усилие на валки во время прокатки урана при различных температурах

| Температура прокатки, °C | Среднее обжатие, % | Усилия на валки, т | Среднее вертикальное давление, кг/мм <sup>2</sup> | $H_{RВ}$ , кг/мм <sup>2</sup> | Температура прокатки, °C | Среднее обжатие, % | Усилия на валки, т | Среднее вертикальное давление, кг/мм <sup>2</sup> | $H_{RВ}$ , кг/мм <sup>2</sup> |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------|
| 300                      | 13,5               | 25,8               | 72,0                                              | —                             | 700                      | 26,0               | 19,9               | 38,3                                              | 100                           |
|                          | 22,3               | 40,1               | 81,9                                              | 100,5                         |                          | 37,0               | 26,6               | 37,9                                              | —                             |
|                          | 33,5               | 53,5               | 82,2                                              | —                             |                          | 45,8               | 33,1               | 37,3                                              | 102                           |
|                          | 42,0               | 68,9               | 86,5                                              | 104                           |                          | 8,5                | 16,0               | 60,0                                              | 97                            |
| 400                      | 15,6               | 21,4               | 55,5                                              | —                             | 800                      | 17,0               | 26,5               | 65,2                                              | —                             |
|                          | 24,0               | 31,3               | 61,5                                              | —                             |                          | 26,2               | 29,8               | 55,0                                              | 98,5                          |
|                          | 35,0               | 39,4               | 58,4                                              | —                             |                          | 36,7               | 37,4               | 53,6                                              | —                             |
|                          | 44,0               | 53,4               | 63,2                                              | —                             |                          | 47,0               | 40,2               | 45,7                                              | 99                            |
| 500                      | 17,7               | 15,1               | 37,3                                              | —                             |                          | 13,7               | 1,34               | 3,96                                              | 100                           |
|                          | 26,2               | 22,5               | 42,2                                              | —                             |                          | 21,7               | 1,55               | 3,40                                              | —                             |
|                          | 36,8               | 31,6               | 43,4                                              | —                             |                          | 29,3               | 2,25               | 3,82                                              | 99                            |
|                          | 45,7               | 39,2               | 45,0                                              | —                             |                          | 40,6               | 3,23               | 4,20                                              | —                             |
| 600                      | 8,3                | 7,93               | 27,1                                              | 97                            |                          | 49,5               | 4,24               | 4,44                                              | 99                            |
|                          | 17,7               | 11,8               | 29,1                                              | —                             |                          |                    |                    |                                                   |                               |

В табл. 30 приводятся значения усилий на валки во время прокатки урана при различных температурах, характеризующие сопротивление его сжатию при различных степенях обжатия и фазовых превращениях. Эти данные показывают, что рабочие давления при прокатке изменяются постепенно по мере завершения фазовых превращений. Особенно снижаются они, когда исчезает  $\beta$ -фаза в  $\gamma$ -уране, что соответствует температуре примерно  $800^\circ\text{C}$ .

В  $\gamma$ -состоянии уран чрезвычайно мягок и обработка его ковкой крайне затруднена. Однако обработка прессованием при этом происходит легко.

Прессование порошка урана при повышенных температурах протекает в условиях, приближающих процесс пластического течения порошка к пластическому течению металлического урана.

## § 2. ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И СТРУКТУРА ЗЕРНА УРАНА

### Деформация монокристалла урана

Монокристаллы  $\alpha$ -урана, полученные рекристаллизацией в  $\alpha$ -фазе и методом фазового  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, легко деформируются при комнатной температуре [43].

При больших удлинениях (50% и более) независимо от кристаллографической ориентации оси растяжения в исходном состоянии образуется аксиальная текстура с осью  $[001]$ . Появление и развитие текстуры объясняется действием систем деформации: скольжения  $(010) \rightarrow [100]$  и двойникования  $\{130\} \rightarrow \{3\bar{1}0\}$ .

Методами рентгеноструктурного и металлографического анализа показано, что в начальной стадии растяжения монокристалл  $\alpha$ -урана деформируется двойникованием по системе  $(130) \rightarrow [3\bar{1}0]$  (рис. 25, а).

Дальнейшая деформация в монокристаллах осуществляется усилением двойникования по  $(130)$  и скольжением по системе  $(010) \rightarrow [100]$ , так как при двойниковании происходит поворот решетки на угол около  $70^\circ$  в положение, благоприятное для скольжения по плоскости  $(010)$ . На рис. 25, б видно искривление двойниковых прослоек за счет поворота микрообластей при деформации скольжением.

Сочетание процессов двойникования по  $(130)$  и скольжения по  $(010)$  обуславливает большие удлинения в монокристаллах (до 140% и более).

Рентгенографические исследования изменения структуры в монокристаллах  $\alpha$ -урана после различной деформации показали, что при малых деформациях на лауэграммах все пятна вытянуты (рис. 26, а, б). Дальнейшее растяжение приводит к исчезновению лауэвских пятен и появлению на рентгенограммах разрозненных максимумов от характеристического излучения, располагающегося беспорядочно на дебаевских кольцах (см. рис. 26, в и 27, б). Продолжающаяся деформация приводит к упорядочению на рентгенограммах максимумов от характеристического излучения, и при максимальной деформации, близкой к разрыву, рентгенограммы показывают наличие в образцах аксиальной текстуры (см. рис. 26, г; 27, в и 28).

Рентгенограммы, приведенные на рис. 26, 27 и 28, а получены при направлении рентгеновского луча почти перпендикулярно к направлению  $[001]$  в монокристалле до деформации.

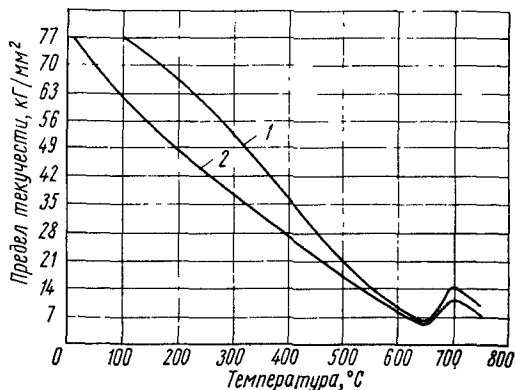


Рис. 24. Зависимость предела текучести при сжатии для урана от температуры испытания: 1 - степень обжатия 20%; 2 - степень обжатия 10%.



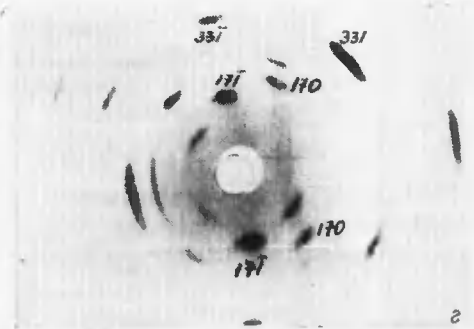
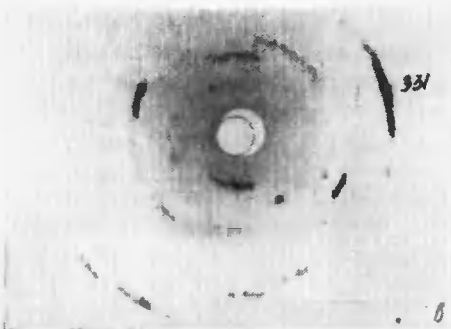
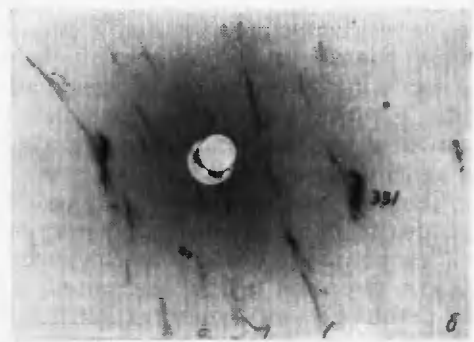
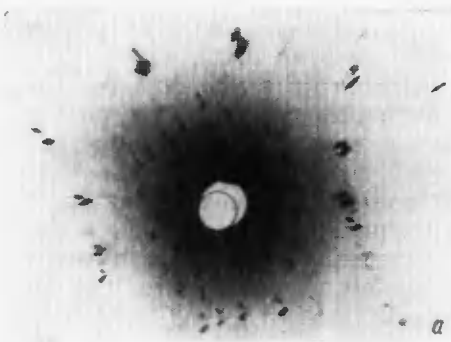
Рис. 25. Микрофотографии монокристалла  $\alpha$ -урана после удлинения ( $\times 200$ ):

а — удлинение на 3%; б — удлинение на 14%.



Рис. 26. Рентгенограммы обратной съемки монокристалла  $\alpha$ -урана после деформации растяжением:

а — исходное состояние; б — удлинение на 5%; в — удлинение на 55%; г — удлинение на 134%.



На рентгенограмме рис. 28, б рентгеновский луч имел направление, близкое к  $[001]$  монокристалла в исходном состоянии. Рентгенограммы, снятые после разрыва образца с участков на расстоянии 1—4 мм от места разрыва, свидетельствуют о хорошо выраженной аксиальной текстуре (см. рис. 28).

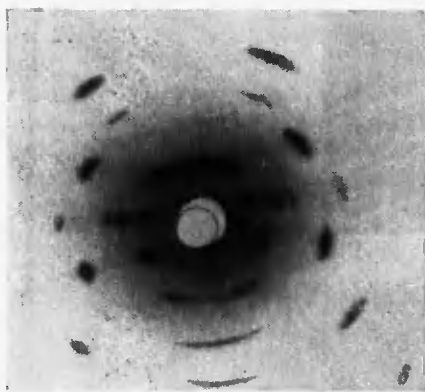
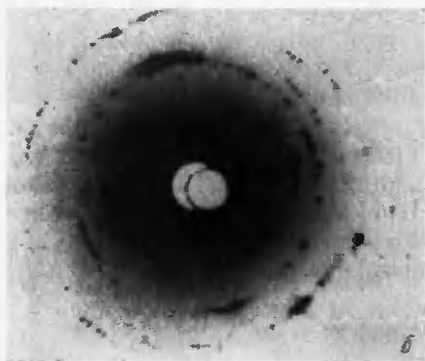
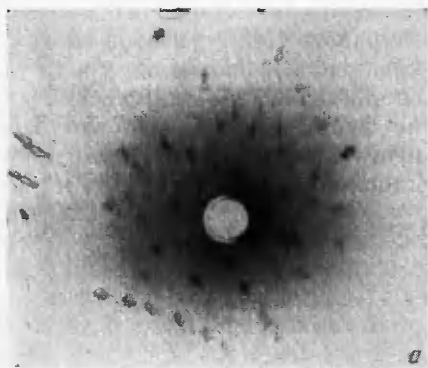


Рис. 27. Рентгенограммы обратной съемки монокристалла  $\alpha$ -урана: а — исходное состояние; б — промежуточное состояние; в — после максимальной деформации (60 %).

### Деформация поликристаллического урана

Процесс деформации поликристаллического урана имеет более сложный механизм, так как на свойства отдельных кристаллов влияют границы зерен, примеси и другие факторы.

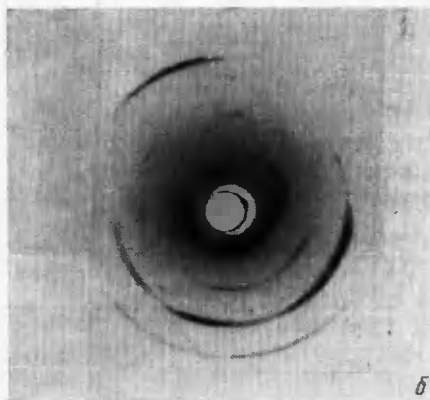
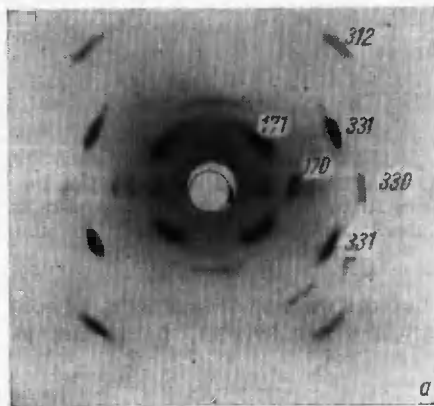


Рис. 28. Текстураграммы образца  $\alpha$ -урана:

а — луч, перпендикулярный к  $[001]$ ; б — луч, параллельный  $[001]$ .

В поликристаллическом уране наблюдаются все основные элементы пластической деформации металлов: скольжение, двойникование и образование полос излома [30].

В уране установлено существование следующих систем плоскостей скольжения:  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{011\}$ . Из них наиболее легкой системой скольжения является плоскость  $\{010\}$  и направление  $[100]$ . Путем расчета

было определено критическое напряжение скалывания для этой плоскости в трех кристаллах. Оно оказалось равным 0,32; 0,35 и 0,36 кГ/мм<sup>2</sup> [44].

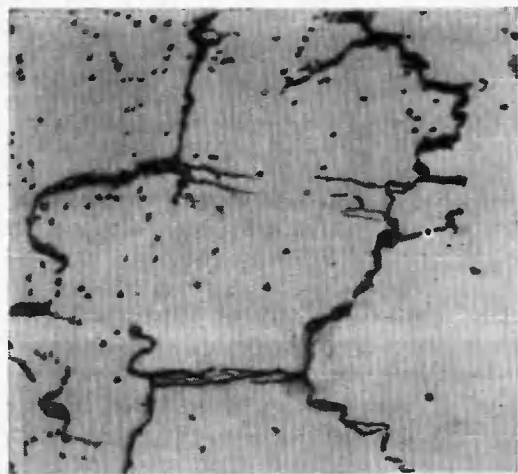


Рис. 29. Поперечное скольжение в уране. Горизонтальные линии скольжения по плоскостям (010) соединяются короткими вертикальными линиями скольжения по плоскостям (001).  $\times 250$ .

Низкое значение предела текучести для урана объясняется легкостью скольжения по плоскостям {010}. В работе [45] указывается, что ковалентные связи в уране при скольжении по плоскости {010} не разрываются, как это имеет место при скольжении по другим плоскостям — {001}, {110} и {011}.

Линии скольжения в уране могут быть получены не только приложением внешней нагрузки на образец, но и циклическим изменением температуры от комнатной до 630° С. Линии скольжения, полученные при повышенных температурах, более грубы и волнисты. Предполагается, что в этом случае имеет место и поперечное скольжение (рис. 29).

Двойникование — более важный механизм пластической деформации в уране, чем скольжение.

При двойниковании остаются неискаженными две плоскости. Двойники в уране образуются в результате деформации сжатием, растяжением, изгибом и т. д., а также при шлифо-

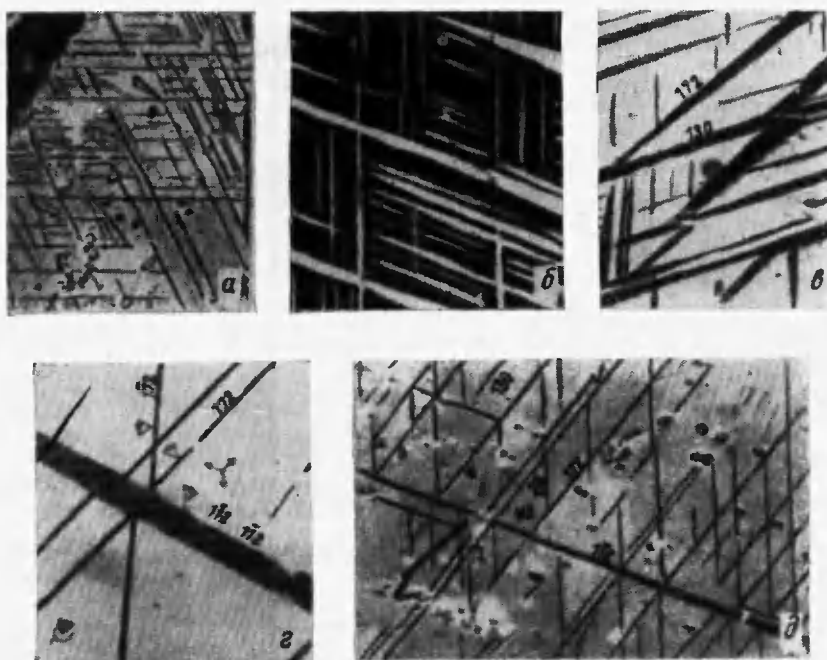


Рис. 30. Двойники в уране:

а — микроструктура образца с большим количеством двойников ( $\times 200$ ); б — две системы двойников, образовавшихся при сжатии ( $\times 1200$ ); в — пересечение двойников {172} и {130} ( $\times 240$ ); г — тройное пересечение двойников ( $\times 1050$ ); д — пересечение двойников {172} и {172} между двойниками {112} ( $\times 200$ ).

вании с последующим охлаждением. Образование двойников при нагревании и охлаждении объясняется большой анизотропией коэффициента линейного расширения  $\alpha$ -фазы урана по трем кристаллографическим направлениям. Это приводит к возникновению значительных внутренних напряжений в двух смежных, различно ориентированных кристаллах при изменении температуры. Эти напряжения снимаются за счет двойникового или скольжения.

Деформация при комнатной температуре всегда приводит к возникновению двойников, сопровождаемых следами скольжения. На рис. 30 представлены микроструктуры образцов урана с различными видами двойников,



Рис. 31. Полосы излома в уране:

а — линии скольжения плоскости  $\{010\}$ , проходящие через полосу излома ( $\times 680$ );  
б — полосы излома в растянутом образце (образец перешлифован) ( $\times 230$ ).

образующихся в этом металле. В ряде работ по изучению механизма пластической деформации урана было установлено, что при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  двойникование почти полностью заменяется скольжением.

Деформация урана с образованием полос излома наблюдается при приложении сжимающей нагрузки параллельно направлению основного скольжения, когда возникающие напряжения не могут быть сняты двойникованием. Это приводит к изгибу плоскостей скольжения и появлению полос излома.

Полосы излома могут возникнуть и при растяжении. В этом случае направление скольжения и ось приложения нагрузок имеют большой угол, в результате чего полосы излома образуются за счет сжимающих напряжений, вызванных соседними зернами. На рис. 31 показаны полосы излома при деформации урана.

### Текстура урана

Знание механизмов пластической деформации урана необходимо для изучения его текстуры, образующейся при обработке металла давлением. Текстура урана существенно зависит от вида и температуры деформации. Применяемые для деформации урана прокатка или прессование приводят к образованию значительной преимущественной ориентировки зерен металла. Поэтому при изучении предпочтительных ориентировок урана необходимо точно знать вид, степень и температуру деформации.

Степень выраженности текстуры можно приблизительно характеризовать степенью обжатия металла прокаткой при данной температуре, хотя достаточно точное выражение ее возможно лишь с помощью полюсных фигур [28].

После прокатки  $\alpha$ -урана при температуре приблизительно  $300^\circ\text{C}$  или ниже на большие степени обжатия (70% и более) образуется определенная текстура независимо от предыдущей обработки металла. При обжатиях, меньших 70%, возникающие преимущественные ориентировки зависят от



предыдущей обработки металла. В этом случае структура  $\alpha$ -урана, подвергнутого пластической деформации в области высоких температур, будет характеризоваться очень мелким зерном (рис. 32) и волокнистостью вдоль направления пластического течения. Обычно такой структуре свойственна преимущественная ориентировка текстуры, при которой полюса плоскостей  $\{010\}$  и  $\{110\}$  располагаются параллельно продольной оси прутка.

Прокатка при  $600^\circ\text{C}$  создаст текстуру с ярко выраженным компонентом  $\{110\}$ . После прокатки при  $300^\circ\text{C}$  основной компонент соответствует полюсу  $\{010\}$ . Компонент  $\{010\}$  сохраняется и после рекристаллизационного отжига в интервале высоких температур  $\alpha$ -фазы, тогда как компонент  $\{110\}$  заменяется на  $\{140\}$  со значительным разбросом. После ротационнойковки при  $300^\circ\text{C}$  и отжига при  $575^\circ\text{C}$  в прутках полюсы плоскостей  $\{002\}$  перпендикулярны к направлению прокатки [46].

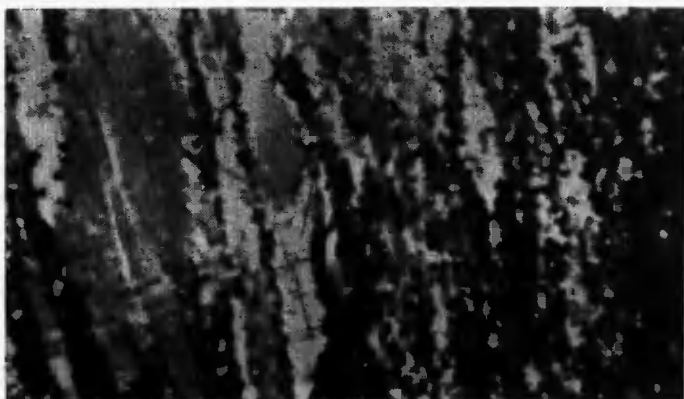


Рис. 32. Структура холоднообработанного  $\alpha$ -урана (видна полосчатость, возникшая в результате пластического течения; металл прямого восстановления обжат одним ударом на 80% при  $640^\circ\text{C}$  и закален в воду; электрополировка в ортофосфорной кислоте; поляризованный свет).  $\times 100$ .

Если холоднообработанный уран подвергнуть нагреву при температуре, близкой к температуре  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, то в металле будут протекать процессы снятия напряжений, рекристаллизации и роста зерна. Получающаяся в результате такой обработки однородная структура с равноосными зернами показана на рис. 33. Хотя эта структура внешне кажется весьма однородной, ей далеко не всегда соответствует совершенно беспорядочная ориентировка кристаллов. Достижение такой беспорядочной ориентировки обычно зависит от тщательного соблюдения режима термообработки, сопровождающейся фазовыми превращениями.

При обработке урана очень важно учитывать существование  $\beta$ -фазы, образующейся в интервале температур от  $662$  до  $769^\circ\text{C}$ . Термообработка с нагревом в этом интервале температур производится как заключительная операция технологического процесса для того, чтобы уничтожить преимущественную ориентировку, возникшую во время предыдущих операций.

После быстрого или медленного охлаждения из  $\beta$ -фазы деформированного урана текстура в нем практически отсутствует. Микроструктура такого образца неоднородна, в ней обычно присутствуют как мелкие, так и крупные зерна. При вращении образцов в поляризованном свете зерна урана меняют свою окраску, однако они все время остаются четко выявленными независимо от угла поворота. Кроме того, в этих зернах обнаруживаются более мелкие области, называемые субзернами. Диаметр субзерен около  $20\text{ мкм}$ , и при наблюдении в поляризованном свете они могут быть видимыми

или невидимыми в зависимости от их ориентировки по отношению к плоскости поляризации.

Некоторые исследователи полагают, что это не истинные зерна урана, а скорее кристаллиты, имеющие почти одинаковую общую ориентировку и различающиеся лишь в результате незначительного расхождения ориентировок соответствующих плоскостей решетки.

Особенностью структуры  $\beta$ -закаленного урана является также наличие большого числа двойников (см. рис. 30), совершенно не похожих на характерные двойники  $\alpha$ -латуни, отожженной после холодной обработки.

Двойники в структуре урана несколько напоминают следы скольжения, такие возникающие в результате пластической деформации. Наиболее часто наблюдаются две системы двойников урана, которые характеризуют

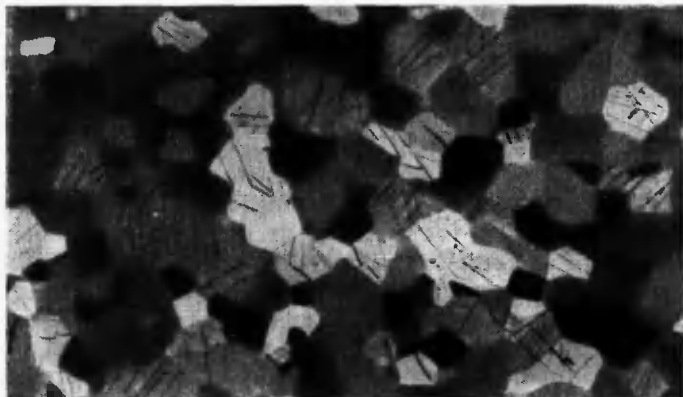


Рис. 33. Структура отожженного после холодной обработки  $\alpha$ -урана с равноосными однородными зернами. Металл прямого восстановления деформирован на 80% при  $640^\circ\text{C}$  и закален в воду, затем отожжен при  $640^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и вновь закален в воду. Электрополировка в ортофосфорной кислоте. Поляризованный свет. Размер зерен примерно  $0,05\text{ м.м.} \times 100$ .

деформацию по плоскостям с резко различающейся ориентировкой. Как уже указывалось,  $\beta$ -фаза урана не может быть зафиксирована закалкой при комнатной температуре. Ее истинную структуру можно наблюдать с помощью высокотемпературного микроскопа.

Такие наблюдения показывают, что существует различие между истинной структурой  $\beta$ -фазы, структурой  $\alpha$ -фазы в области высоких температур и структурой закаленной  $\beta$ -фазы, которая по существу является структурой  $\alpha$ -фазы, возникшей в результате превращения из  $\beta$ -фазы.

В начальный период изучения фазовых превращений в уране полагали, что  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение происходит практически мгновенно и никаким способом не может быть подавлено. Однако в более поздних исследованиях было показано, что это превращение происходит за счет сдвига и в результате образования зародышей новой фазы и диффузии.

В работе [47] показано, что  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение происходит изотермически и что могут возникать две разновидности структур  $\alpha$ -фазы, которые можно различить путем измерения твердости образца после закалки, так как разница в их твердости достигает 5 единиц по шкале Роквелла.

Уран, нагретый до температур  $\gamma$ -области и закаленный в воду, имеет крупнозернистую структуру независимо от способа его обработки.

В результате превращений при охлаждении из  $\gamma$ -фазы образуются зерна  $\alpha$ -урана. Однако это двойное превращение не всегда приводит к образова-

нию возникающей при  $\beta$ -закалке сложной структуры с субзернами. Иногда при этом получают практически равноосные крупные зерна.

Кристаллическая структура закаленного из  $\gamma$ -фазы урана практически квазиизотропна, т. е. беспорядочно ориентирована. Металлические твэлы, прошедшие горячую обработку в  $\gamma$ -фазе, наименее склонны к короблению под облучением. Однако наличие крупнозернистой структуры нежелательно, так как крупные зерна часто являются причиной появления «жеваности» на поверхности твэла. Поэтому при создании металлических твэлов стремятся применить такой метод термообработки, который позволил бы измельчить зерно урана, возникающее после горячей обработки в  $\gamma$ -фазе, и в то же время сохранить желаемую беспорядочную (квазиизотропную) кристаллическую структуру. Этого можно достигнуть отжигом (или отпуском) закаленного из  $\gamma$ -фазы урана.

### § 3. ТЕРМООБРАБОТКА УРАНА

Все виды горячей и холодной обработки урана оставляют в нем следы пластического течения элементов структуры, определенную степень искажения решетки, вызывают направленную ориентировку зерна и создают внутренние напряжения.

Главная цель термообработки — так изменить эти остаточные явления, чтобы получить металл с максимально изотропными свойствами, с нужной прочностью, пластичностью, твердостью, стабильностью размеров и величиной зерна. Эти требования оказываются трудно выполнимыми, так как  $\alpha$ -уран имеет резко выраженную анизотропию решетки и подвергается специфическому воздействию окружающей среды в реакторе, например облучению нейтронами, циклическому нагреву, коррозии и т. п.

Основное требование, предъявляемое к урану в реакторе, заключается в том, чтобы он сохранял стабильность размеров и формы в процессе облучения нейтронами и циклических изменений температуры. Уран должен иметь такую структуру, чтобы она не только препятствовала значительному короблению, но также и сохраняла свою поверхность неискаженной. Идеальным было бы такое состояние, при котором урановый блок сохранял бы также достаточную пластичность в течение всего времени облучения. Однако этого, по-видимому, трудно достигнуть, так как образующиеся в процессе деления осколки (по отношению к урану являющиеся сторонними атомами) внедряются в кристаллическую решетку урана и искажают ее.

Горячую обработку урана желательно производить в  $\gamma$ -фазе, когда он мягок и позволяет вести обработку при малых давлениях. Кубическая структура урана в этой фазе способна деформироваться без разрушения.

Однако, как указано выше, в результате нагрева в области температур  $\gamma$ -фазы после охлаждения обычно образуются очень крупные зерна  $\alpha$ -урана, что приводит к искажению поверхности его во время службы в реакторе. В этом случае всегда возникает вопрос, можно ли внести такие изменения в режим термообработки, которые позволили бы измельчить этот размер зерна  $\alpha$ -урана. Как показали исследования, фактором, который может оказать заметное воздействие на структуру зерна урана, является скорость охлаждения его из  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз.

Закалка в воду (или в масло) из  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз технического урана, содержащего обычно небольшое количество примесей железа, алюминия, кремния, марганца и никеля, приводит к измельчению зерна, изменению текстуры, упрочнению тела зерна и диспергированию интерметаллических соединений.

При правильно подобранных скорости закалки и продолжительности промежуточной выдержки можно достигнуть значительного измельчения зерна урана при закалке как из  $\gamma$ -, так и из  $\beta$ -фазы.

Однако более эффективное измельчение зерна достигается при закалке из  $\beta$ -фазы. Закалка урана в интервале температур  $\beta$ -фазы является производ-

ственным методом обработки твэлов [40]. В результате этой термообработки существенно изменяется величина зерна и практически устраняется преимущественная ориентировка, характерная для структуры урана, термообработанного в  $\alpha$ -фазе.

По данным работ [38, 40], при термообработке в  $\beta$ -фазе изделия из урана нагреваются в расплавленной солевой ванне до температуры  $728^{\circ}\text{C}$  и выдерживаются при этой температуре в течение времени, необходимого для образования совершенно неупорядоченной структуры. Для урановых



Рис. 34. Структура урана, остывавшего на воздухе из  $\beta$ -фазы (электролитическая полировка, поляризованный свет;  $\times 500$ ).

блоков диаметром от 25,4 до 38,1 мм время, в течение которого заканчивается фазовое превращение, обычно составляет не более 5 мин. Однако для получения металла с наиболее благоприятной структурой рекомендуется увеличить продолжительность выдержки изделий из урана в расплавленной солевой ванне до 12 мин.

Методом контроля полноты превращения и образования беспорядочной структуры служит обычно непосредственное определение размера зерна. В табл. 31 приводятся типичные значения размеров зерна  $\alpha$ -U, получающиеся при различных способах термообработки [29].

На характер возникающей после закалки структуры очень большое влияние оказывает скорость охлаждения из  $\beta$ -фазы после окончания нагре-

Т а б л и ц а 31

Размеры зерна  $\alpha$ -урана при различных методах обработки

| Способ обработки урана                                                                      | Размер зерна, мкм |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Литой                                                                                       | 2000—3000         |
| Отожженный или обработанный в $\gamma$ -фазе                                                | ~1000             |
| Литой, подвергнутый $\beta$ -обработке                                                      | ~300              |
| Прокатанный в $\alpha$ -фазе и подвергнутый $\beta$ -обработке                              | 150—300           |
| Прокатанный в $\alpha$ -фазе, закаленный с $\beta$ -фазы и отожженный в $\alpha$ -состоянии | 80—120            |
| Прокатанный в $\alpha$ -фазе                                                                | 15—60             |
| Холоднообработанный и рекристаллизованный                                                   | 15—60             |
| Подвергнутый нескольким обработкам в холодном состоянии и рекристаллизованный               | ~5 (неустойчив)   |
| Легированный:                                                                               |                   |
| литой                                                                                       | 5—1000            |
| $\alpha$ -обработанный                                                                      | 5—60              |
| $\beta$ -обработанный                                                                       | 5—200             |

ва. Если в момент перехода через температуру  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения скорость охлаждения невелика, то в этом случае возникает структура с крупными зернами неправильной формы, содержащими большое число двойников и субзерен (рис. 34). Если такой металл вновь нагреть до высоких температур  $\alpha$ -области, то будет происходить обычный рост зерен, приобретающих при этом более правильную форму.

Однако при высокой скорости охлаждения из  $\beta$ -фазы в поверхностных слоях получается мелкозернистая структура с постепенным увеличением размера зерен по мере приближения к центру поперечного сечения образца. Такая структура содержит двойники и субзерна, однако в целом размер зерна оказывается меньше, чем при медленном охлаждении через интервал превращения. Кроме того, происходящие в результате отжига изменения типичной структуры закаленного в воду из  $\beta$ -фазы урана (см. рис. 34) после такой обработки существенно отличаются от изменения структуры медленно охлажденного металла. Для того чтобы устранить подобные изменения структуры закаленного урана, необходимо тщательно проводить термообработку. С этой целью следует ограничивать продолжительность пребывания на воздухе во время переноса металла из ванны с расплавленной солью в воду, а также контролировать температуру и степень перемешивания воды в закалочной ванне.

#### § 4. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\alpha$ -УРАНА

Рекристаллизация, являющаяся одним из способов термообработки, применяется для превращения неравноосной структуры зерен  $\alpha$ -урана, возникающей после закалки, в структуру с мелкими равноосными зернами. Это достигается путем повторного нагревания закаленного урана до высоких



Рис. 35. Структура рекристаллизованного  $\alpha$ -урана. Образец был выдавлен в  $\gamma$ -фазе при  $1050^\circ\text{C}$  (коэффициент вытяжки 13,3) и охлаждался на воздухе, вновь нагрет до  $720^\circ\text{C}$  и после выдержки в течение 15 мин закален в воду. Рекристаллизация 30 мин при  $640^\circ\text{C}$  и закалка в воду. Электролитическая полировка. Поляризованный свет.  $\times 100$ .

температур  $\alpha$ -фазы. Температура начала рекристаллизации для технического урана  $370\text{--}430^\circ\text{C}$  \*, температура полной рекристаллизации  $450\text{--}625^\circ\text{C}$  (в зависимости от степени деформации).

Микроструктура рекристаллизованного урана приводится на рис. 35. Такую структуру урана можно получить также после горячей обработки его в верхней части области  $\alpha$ -фазы с последующим отжигом в том же интервале

\* Для очень чистого урана, по данным работы [48], нижний порог температуры начала рекристаллизации  $270^\circ\text{C}$ .

температур. Рядом исследований подтверждено, что процессу рекристаллизации способствуют два фактора, обусловленные состоянием решетки металла перед отжигом.

К первому из них относятся напряжения, вызванные быстрым охлаждением металла со структурой  $\beta$ -фазы. Чем выше скорость охлаждения, тем

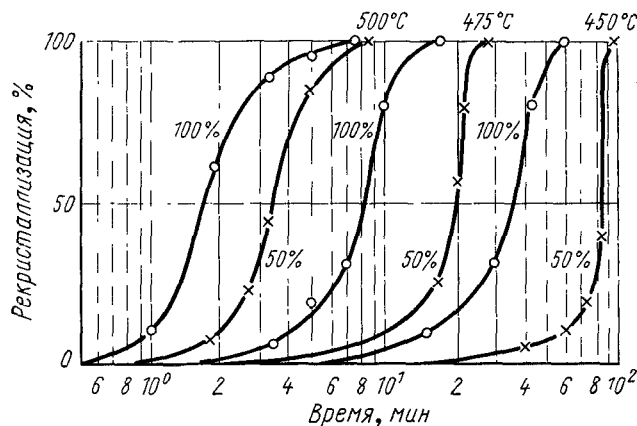


Рис. 36. Кинетика рекристаллизации урана.

мельче зерно, образующееся в результате отжига, и тем выше скорость рекристаллизации. В изделиях с тонким поперечным сечением такая обработка создает структуру с зернами одинакового размера. При обработке более крупных изделий из урана (например, стержней диаметром 25,4 мм) наблюдается увеличение размера зерна по мере приближения к центру поперечного сечения. Наличие закалочных напряжений в решетке  $\alpha$ -урана подтверждается и наблюдавшимся уменьшением размытия линий рентгенограммы после проведенного отжига.

Вторым важным фактором, способствующим процессу рекристаллизации, является предварительная деформация урана. Как было установлено в ряде исследований, холодная деформация металлов не только способствует рекристаллизации, но и оказывает значительное влияние на размер образующегося зерна.

Зависимость степени рекристаллизации от длительности отжига для образцов урана, деформированных на 50 и 100%, показана на рис. 36. На рис. 37 приведена полная диаграмма рекристаллизации урана, прокатанного при 20° С с различными степенями деформации и отожженного при 450—670° С в течение 10 ч [38]. Из диаграммы следует, что критическая степень деформации урана меньше 5%, а интенсивная собирательная рекристаллизация наблюдается при 625—650° С.

Следует указать, однако, что приведенная диаграмма является довольно приближенной, так как рост зерна урана в весьма сильной степени зависит от различных факторов и в том числе от имеющихся в нем примесей.

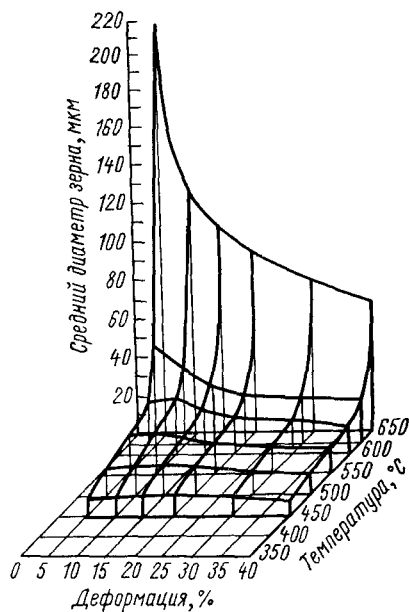


Рис. 37. Диаграмма рекристаллизации урана.

Это объясняется тем, что по сравнению с большинством обычно находящихся в нем примесей уран имеет значительно более высокий атомный вес. Поэтому даже при малом содержании примеси занимают в нем значительный объем. Большая часть примесей заметно растворяется только в  $\beta$  и  $\gamma$ -фазах урана и почти совершенно не растворяется в  $\alpha$ -фазе.

Уже весьма небольшое количество примесей выделяется в  $\alpha$ -уране в виде второй фазы. При этом примеси оказывают сильное влияние на движение границ зерен металла, причем степень этого влияния зависит от дисперсности второй фазы. В сильно дисперсном состоянии вторая фаза задерживает рост зерна в большей степени, чем та же фаза в том же количестве, но в виде включений больших размеров.

В том и другом случае влияние примесей на рост зерна тем больше, чем выше их концентрация. По данным работы [48], температура рекристаллизации урана высокой чистоты в среднем на  $100^\circ$  ниже, чем обычного технического урана.

## § 5. САМОДИФФУЗИЯ В УРАНЕ

Рекристаллизация и механические свойства урана при повышенной температуре (скорость ползучести, упрочнение, разупрочнение и др.) во многом зависят от величины коэффициентов самодиффузии. Последние позволяют оценить силы межатомного взаимодействия и характер влияния на механические свойства структуры металла и его легирования.

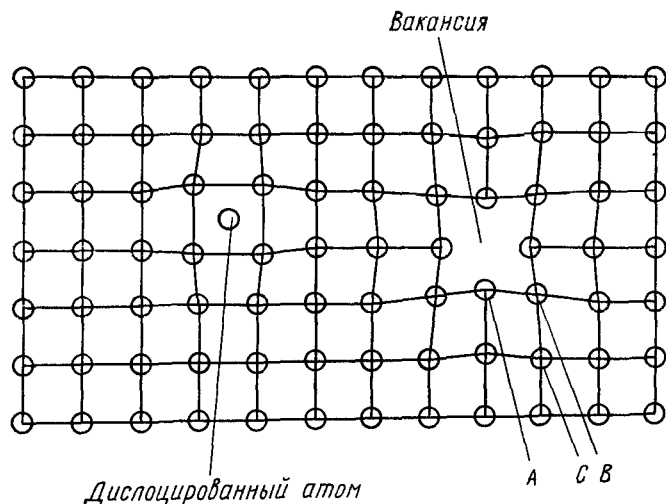


Рис. 38. Схема «дырочного» механизма самодиффузии урана:

$A$  — атом, перемещающийся на место вакансии;  $B$  — атом, перемещающийся на место атома  $A$ ;  $C$  — атом, перемещающийся на место атома  $B$ , и т. д.

Под самодиффузией понимают перемещение атомов основного металла в своей собственной решетке, возникающее в результате хаотического теплового движения отдельных атомов, когда они совершают перескок из одного положения в другое. Этот процесс перемещения однородных атомов происходит непрерывно, хаотически по направлению и не изменяет концентрации.

Процесс самодиффузии рассматривают как перемещение вакансий (дырок) (рис. 38) в отличие от процесса перемещения атомов, под которым понимают перемещение инородных атомов и называют его гетеродиффузией. «Дырочный» механизм самодиффузии наиболее вероятен, так как он требует наименьшей энергии. Работа, которая требуется для того, чтобы вырвать атом из своего регулярного положения, называется энергией активации  $Q$ ,

являющейся важнейшей характеристикой способности атомов к перемещению. Величина энергии активации не зависит от температуры, а определяется природой вещества.

Влияние температуры, значительно ускоряющей диффузионные процессы, обусловлено тем, что с повышением температуры увеличиваются тепловые колебания и благодаря этому увеличивается число дырок в решетке [49].

Количественно процесс диффузии характеризуется коэффициентом диффузии  $D$ , который численно равен количеству вещества, продиффундировавшему через площадку в  $1 \text{ см}^2$  в течение  $1 \text{ сек}$  при перепаде концентраций по обе стороны площадки, равном единице ( $0$  и  $100\%$  вещества  $B$ ), и имеет размерность  $\text{см}^2/\text{сек}$ .

Зависимость  $D$  от температуры выражается уравнением

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где  $D_0$  — коэффициент, зависящий от кристаллической решетки;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $Q$  — энергия активации, т. е. энергия, необходимая для вырывания атома из его места в решетке;  $R$  — газовая постоянная ( $2 \text{ ккал/град}$ );  $T$  — абсолютная температура,  $^\circ \text{K}$ .

Так как  $R$  и  $Q$  не зависят от температуры, то для данного вещества коэффициент диффузии очень сильно возрастает с повышением температуры, а в координатах  $\lg D - \frac{1}{T}$  эта зависимость изображается прямой линией.

Из приведенного выше уравнения следует, что коэффициент диффузии разных веществ чрезвычайно сильно зависит от уровня энергии активации. Чем больше величина  $Q$ , тем меньше коэффициент диффузии  $D$ .

При образовании твердых растворов внедрения процесс диффузии облегчен в связи с тем, что не требуется вывода атома растворителя в иррегулярное положение, поэтому энергия активации меньше, чем при образовании твердых растворов замещения.

Например, при диффузии углерода в  $\gamma$ -железо образуется твердый раствор внедрения и величина  $Q \approx 32 \text{ ккал/г-атом}$ . При диффузии металлов в  $\gamma$ -железо образуются твердые растворы замещения и  $Q \approx 55\text{--}65 \text{ ккал/г-атом}$ .

Коэффициенты же диффузии при этом различаются на несколько порядков. Так, например, для стали с  $0,2\%$  углерода при  $1100^\circ \text{C}$  коэффициент  $D = 6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$  для диффузии углерода и  $6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$  для диффузии молибдена.

В работах [50—59], посвященных изучению самодиффузии в уране, установлено, что в низкосимметричных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах урана скорость самодиффузии зависит от кристаллографического направления. В  $\alpha$ -фазе минимальное значение коэффициента самодиффузии, равное  $D \leq 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ , было отмечено в направлении  $[010]$ , а в направлениях  $[100]$  и  $[001]$   $D = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$  [53]. В работе [54] показано, что при температурах  $\alpha$ -фазы самодиффузия в уране проходит преимущественно по границам внутризеренных блоков. Измерения коэффициентов и параметров граничной и объемной самодиффузии в  $\alpha$ -уране показали, что уровень диффузионной подвижности по границам зерен на 4—5 порядков превышает объемную диффузию.

Энергия активации граничной самодиффузии в  $\alpha$ -уране незначительно отличается от соответствующего значения для объемной диффузии и равна примерно  $40 \text{ ккал/г-атом}$ . Энергии активации коэффициентов объемной и граничной самодиффузии  $\beta$ -U, по данным работы [59a], определены равными соответственно  $44,2$  и  $45,8 \text{ ккал/г-атом}$ . Значения энергии активации самодиффузии в  $\gamma$ -уране, по данным различных исследователей [55—58], хорошо совпадают и падают на уровне  $26,6\text{--}28,5 \text{ ккал/г-атом}$  для интервала температур  $780\text{--}1080^\circ \text{C}$ . Коэффициенты самодиффузии  $D$  при этом изменяются от  $1,2 \cdot 10^{-3}$  до  $2,33 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Такие низкие значения энергии активации самодиффузии  $\gamma$ -U не характерны для типичных металлов, для которых  $Q \approx 40 \cdot T_{\text{пл}}$ , а  $D \approx 1$ .



Причиной этого, по мнению авторов работы [59], является пересыщение  $\gamma$ -урана вакансиями в температурной области, близкой к точке перехода  $\gamma \rightarrow \beta$ . Следы незалеченных границ низкотемпературных модификаций урана являются при этом продолжительно действующими источниками вакансий. Это подтверждают данные раздельного определения температурных зависимостей коэффициентов объемной и граничной самодиффузии (рис. 39), а также исследования стабилизации структуры урана с помощью

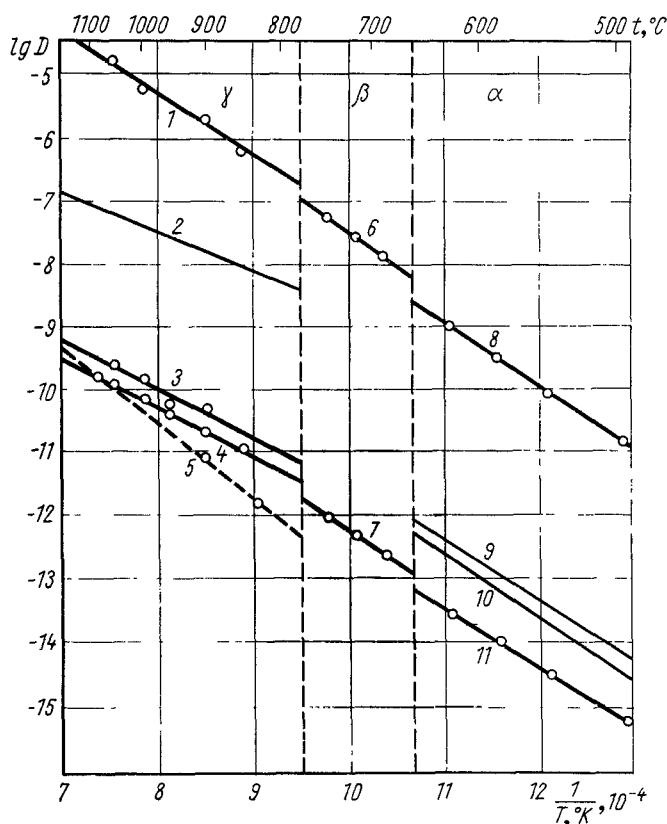


Рис. 39. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии урана:

1 — граничная самодиффузия в  $\gamma$ -уране [59], 2 — самодиффузия в  $\gamma$ -уране [55—77], 3 — объемная самодиффузия в  $\gamma$ -уране [59] ( $Q$  определена методом снятия слоев), 4 — объемная самодиффузия в  $\gamma$ -уране [59] ( $Q$  определена абсорбционным методом); 5 — объемная самодиффузия в  $\gamma$ -уране, стабилизированном высокотемпературным отжигом [59], 6 — граничная самодиффузия в  $\beta$ -уране [59a], 7 — объемная самодиффузия в  $\beta$ -уране [59a], 8 — граничная самодиффузия в  $\alpha$ -уране [54], 9 — самодиффузия в  $\alpha$ -уране [51], 10 — самодиффузия в  $\alpha$ -уране [59b], 11 — объемная самодиффузия в  $\alpha$ -уране [54].

предварительных высокотемпературных нагревов образцов перед диффузионными испытаниями в  $\gamma$ -фазе. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии в уране аналитически выражаются следующими уравнениями [54, 59, 59a]:

$\alpha$ -уран

$$D_{об} = 4,5 \cdot 10^{-4} \exp(-42200/RT) \text{ [см}^2/\text{сек]} — \text{метод снятия слоев}$$

$$\delta D_{гр} = 1,6 \cdot 10^{-5} \exp(-44300/RT) \text{ [см}^3/\text{сек]} — \text{по Фишеру}$$

$\beta$ -уран

$$D_{об} = 2,8 \cdot 10^{-3} \exp(-44200/RT) \text{ [см}^2/\text{сек]} — \text{метод снятия слоев}$$

$$\delta D_{гр} = 3 \cdot 10^{-5} \exp(-45800/RT) \text{ [см}^3/\text{сек]} — \text{по Фишеру}$$

γ-уран

$D_{об} = 1,1 \cdot 10^{-1} \exp(-36000/RT)$  [см<sup>2</sup>/сек] — метод снятия слоев

$D_{об} = 7,2 \cdot 10^{-1} \exp(-39000/RT)$  [см<sup>2</sup>/сек] — абсорбционный метод

$\delta D_{гр} = 10^{-5} \exp(-42700/RT)$  [см<sup>3</sup>/сек] — по Фишеру

Как видно из приведенных данных, значения энергии активации объемной и граничной самодиффузии во всех фазах урана практически совпадают между собой. Это совпадение свидетельствует о том, что измеренные энергии активации, по-видимому, близки к энергии активации движения вакансий в решетке урана. Если считать энергию активации движения вакансий близкой к 40 ккал/г-атом, как было указано, то истинная энергия активации самодиффузии урана должна иметь величину около 60 ккал/г-атом. Это хорошо согласуется со значением, полученным для типичных металлов по формуле  $Q = 40 T_{пл}$ , и подтверждается приведенным в работе [59] значением энергии активации самодиффузии стабилизированного в γ-фазе урана (54,5 ккал/г-атом). Очевидно, предварительный высокотемпературный отжиг значительно ускоряет исчезновение источников вакансий, и излишки последних рассеиваются на дислокациях, межзеренных границах и внешних поверхностях.

При сравнении температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии (см. рис. 39) видно, что при фазовых переходах  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  уровень объемной и граничной самодиффузии в уране увеличивается скачкообразно, что объясняется уменьшением плотности фаз.

## ГЛАВА V

# ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРЕВОВ И ОБЛУЧЕНИЯ

### § 1. ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРЕВОВ И ОХЛАЖДЕНИЙ

При многократно повторяющихся циклах нагрева и охлаждения  $\alpha$ -урана, обладающего значительной анизотропией решетки, могут возникнуть весьма опасные последствия. Уже на самой ранней стадии изучения этого металла было замечено, что обладающий ярко выраженной преимущественной

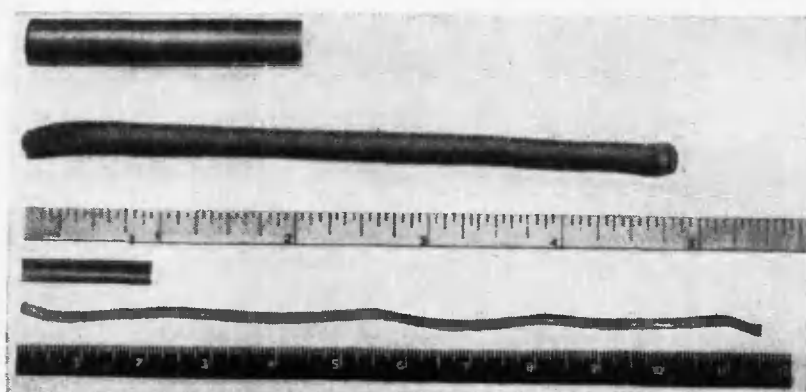


Рис. 40. Прутки, прокатанные при  $300^\circ\text{C}$  (обжатие 75%) до и после 1300 и 3000 циклов в интервале температур от  $50$  до  $550^\circ\text{C}$  (сверху — образцы исходных размеров).

ориентировкой зерна образец урана увеличивается в размерах при циклических нагревах и охлаждениях. При этом он растет в направлении предшествовавшей горячей обработки. На рис. 40 показаны образцы горячекатаного металла, подвергавшиеся циклической термообработке [60]. Наблюдаемое удлинение зависит не только от степени преимущественной ориентировки в образце, но также и от числа термических циклов.

При более детальном изучении этого явления было установлено, что циклическая термообработка приводит не только к направленному росту образцов из текстурированного урана, но вызывает также искажение формы поверхности (например, образование шероховатости и жеваности), коробление изделий (например, изгиб сердечников твэлов), образование пористости, изменение размеров и форм макро- и микрочерен.

Было замечено, что изделия из поликристаллического текстурированного урана, подвергнутые циклической термообработке, по внешнему виду очень похожи на облученные образцы. Размеры образцов из монокристаллов урана под действием термических циклов не меняются. Было установлено, что величина и характер изменений в поликристаллическом уране при термоциклировании являются функцией числа циклов и зависят от факторов, которые можно разделить на две группы: 1) преимущественная ориентировка зерен металла, размеры зерен и химический состав урана; 2) факторы, зависящие от режима термоциклирования; к ним относятся: верхний и нижний уровни цикла, температурный интервал цикла, скорость нагрева и охлаждения образцов, а также длительность выдержки при верхней и нижней температурах цикла.

Как уже было указано, при изучении влияния текстуры на закономерности роста урана под действием термических циклов степень выраженности ее удобнее характеризовать степенью обжатия металла. Исследования показали [60], что с повышением степени обжатия происходит значительное увеличение коэффициента роста урана  $G_t$  (рис. 41). Коэффициент роста при циклической термической обработке выражается в миллионных долях миллиметра приращения длины на длине 1 мм на 1 цикл  $[10^{-6} \text{ мм}/(\text{мм} \cdot \text{цикл})]$ .

Если удлинение образца при термоциклировании выразить в виде натурального логарифма относительного удлинения  $L_N/L_0$ , где  $L_N$  — длина образца после  $N$  циклов, а  $L_0$  — начальная длина образца, то мгновенная скорость роста урана будет характеризоваться первой производной  $L$  по  $N$ , т. е. наклоном касательной к кривой в данной точке, так как по определению

$$G_t = \frac{1}{L_N} \frac{dL_N}{dN}.$$

Прокатка  $\alpha$ -урана при 600° С создает двойную текстуру, так как зерна имеют ярко выраженные полюсы (110) и (010) вдоль направления прокатки. Это приводит к существенному замедлению скорости роста урана. Нагрев урана до температуры существования  $\beta$ -фазы с последующим охлаждением до комнатной температуры приводит практически к полному исчезновению текстуры, что также резко уменьшает коэффициент роста урана при циклических нагреваниях и охлаждениях.

В работе [61] показано, что циклические нагревания и охлаждения урана в диапазоне температур 180—550° С при постоянно приложенной внешней растягивающей нагрузке вызывают значительную остаточную деформацию. Эта деформация в несколько раз превышает суммарную деформацию от воздействия термических циклов без приложения нагрузки и от ползучести при верхней температуре цикла. Например, образцы прокатанного при 300° С с обжатием 60% урана, вырезанные вдоль направления прокатки, после 140 циклов увеличили свою длину на 0,8%, а остаточное удлинение после испытаний на ползучесть при 550° С и напряжении 4 кг/мм<sup>2</sup> составило 8,4%.

При одновременном действии термических циклов и растягивающей нагрузки остаточное удлинение у этих образцов оказалось равным 63,8%.

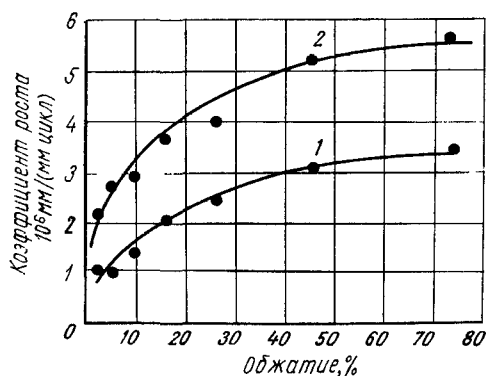


Рис. 41. Влияние степени обжатия на коэффициент роста:

1 — при  $N = 0$ ; 2 — при  $N = 700$ .

По данным работы [60], скорость роста урана под воздействием термических циклов увеличивается с уменьшением величины зерна.

На рис. 42 представлены графики зависимости коэффициента роста урана  $G_t$  от величины зерна. Чем меньше величина зерна, тем больше скорость направленного роста урана. Величина зерна текстурированного урана влияет не только на его направленный рост, но также и на степень шероховатости и жеваности поверхности. Шероховатость и жеваность поверхности снижаются с уменьшением величины зерна. Коэффициент роста урана возрастает с увеличением числа циклов. Это может быть объяснено тем, что под воздействием термических циклов происходит дробление зерен и возникает субструктура, которая, в свою очередь, вызывает увеличение коэффициента роста.

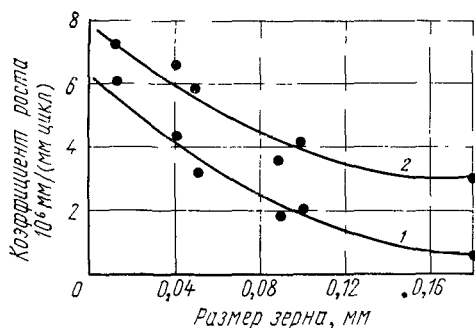


Рис. 42. Влияние размера зерна на коэффициент роста урана:

1 — при  $N = 0$ , 2 — при  $N = 700$ .

факторов, прежде всего следует рассмотреть скорости нагрева и охлаждения. Наибольшая скорость роста наблюдается, когда медленный нагрев сочетается с быстрым охлаждением.

Равные промежутки нагрева и охлаждения в широком интервале времени (до 45 мин) дают промежуточную скорость роста. Минимальная скорость роста наблюдается, когда быстрый нагрев сочетается с медленным охлаждением.

С увеличением верхней температуры цикла выше  $350^\circ\text{C}$  и при постоянной нижней температуре скорость роста урана увеличивается, в то время как при понижении верхней температуры цикла скорость роста уменьшается. Однако незначительное увеличение длины образцов урана происходит при верхней температуре даже ниже  $350^\circ\text{C}$ .

На рис. 43 графически показано влияние температурного интервала на коэффициент роста урана: с увеличением температурного интервала термического цикла коэффициент роста увеличивается. Чем выше температура, т. е. чем больше интервал температур  $\Delta t$ , тем больше коэффициент роста. Однако и при уменьшении температурного интервала коэффициент роста остается положительным. В работе [62] указывается, что положительный рост урана наблюдается даже при  $\Delta t = 2^\circ\text{C}$ .

С увеличением времени выдержки при температуре выше  $350^\circ\text{C}$  скорость роста возрастает сначала быстро, а затем медленнее, пока не достигнет определенной величины. С повышением температуры испытания время, требующееся для достижения постоянной скорости роста, уменьшается.

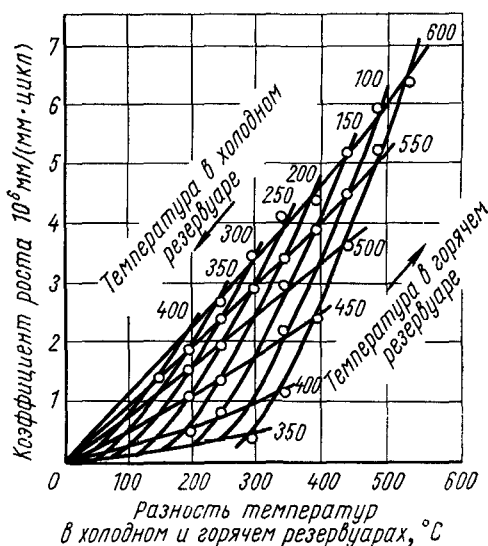


Рис. 43. Влияние температурных интервалов цикла на коэффициент роста урана при различных пределах верхней и нижней температур (время переноса при нагревании и охлаждении 5 сек, время выдержки в горячем резервуаре 5 мин и в холодном 2 мин).

Циклическая термообработка урана сопровождается весьма значительными изменениями его микроструктуры. К этим изменениям относится появление субструктуры в зернах, пористости с соответствующим уменьшением плотности, неровности и миграции границ зерен, рекристаллизации и скольжения по кристаллографическим плоскостям [60, 63, 64]. Изменение микроструктуры при термоциклировании вызывается внутренними напряжениями, возникающими в уране в результате анизотропии коэффициента

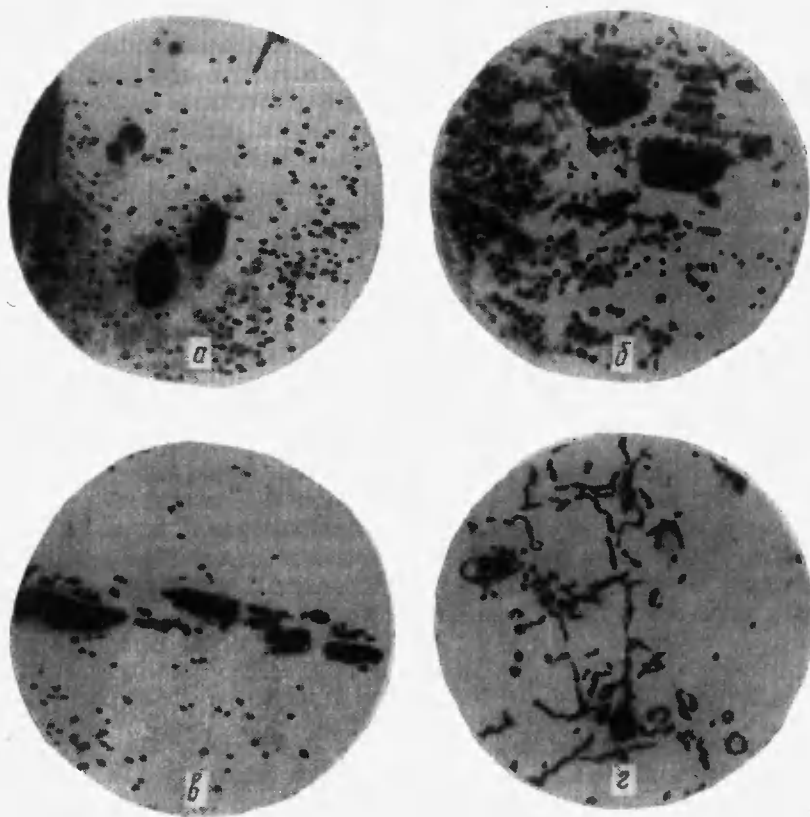


Рис. 44. Образование пористости в уране при циклической обработке в гелии в интервале 100—550° С:

а — поры после 1000 циклов ( $\times 70$ ); б — поры после 1000 циклов, шлиф травлен ( $\times 115$ ); в — поры и микротрещины после 5000 циклов ( $\times 115$ ); г — микротрещины после 5000 циклов ( $\times 600$ ).

линейного расширения  $\alpha$ -фазы. Внутренние напряжения вызывают деформации, которые зависят от ориентировки смежных зерен, причем чем больше различие в ориентировках, тем больше напряжения и деформации.

По данным работы [60], циклическая термообработка урана с содержанием 0,05% углерода приводит к образованию пустот, в то время как в уране высокой чистоты (с содержанием 0,001—0,002% углерода) пустоты не появляются. Возникновение пустот и микротрещин в уране под действием термических циклов было подтверждено также в работе [64], причем оно сопровождалось уменьшением плотности. Фотографии микроструктур на рис. 44 наглядно иллюстрируют сказанное о возникновении пор и микротрещин в результате циклических нагреваний и охлаждений урана.

Весьма значительные формоизменения уран претерпевает при термических циклах в диапазоне температур, включающем  $\alpha \rightarrow \beta$ - и  $\beta \rightarrow \gamma$ -превращения.

Формоизменения урана под воздействием термических циклов в диапазоне фазовых превращений по своей природе совершенно отличаются от роста  $\alpha$ -урана. Их объясняют различием плотности и прочности  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз. Фазовые превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \gamma$  происходят с увеличением объема урана примерно на 1%. При этом на границе раздела двух фаз возникают противоположные по знаку внутренние напряжения, по своей величине превосходящие предел текучести  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз. Эти напряжения вызывают пластическую деформацию менее прочных фаз урана, которыми являются  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы (по сравнению с  $\beta$ -фазой).

В уране, находящемся в состоянии  $\alpha$ -фазы, возникающие напряжения будут растягивающими, а  $\beta$ -уран будет испытывать напряжения сжатия. В результате воздействия этих напряжений участки  $\alpha$ -фазы будут сокращаться в осевом направлении и расширяться в радиальном. На границе раздела  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз урана возникают аналогичные по знаку напряжения, но деформироваться будет менее прочная  $\gamma$ -фаза. В результате при циклической обработке с переходом через температуру превращения  $\beta \rightarrow \gamma$  образец урана будет сокращаться в диаметре и увеличиваться по высоте.

В работающем при высокой температуре твэле тепловой поток направлен по радиусу сердечника. Поэтому  $\beta$ -фаза образуется сначала только в его центральной части. При этом изменение формы и размеров сердечника будет зависеть от объема металла, занимаемого  $\beta$ -фазой. Если количество  $\beta$ -фазы невелико, то это приведет к дополнительным внутренним напряжениям, которые релаксируются в  $\alpha$ -фазе, когда ее пластичность будет достаточна.

При охлаждении может иметь место пластическая деформация в противоположном направлении, так что в результате термического цикла размеры и форма образца могут остаться без изменений. Однако если в  $\beta$ -фазу переходит значительная часть металла, то возникающие в нем внутренние напряжения уже не смогут быть полностью релаксированы в  $\alpha$ -фазе. Это может привести к серьезным повреждениям и к разрушению сердечников твэлов.

## § 2. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ

При действии на твэлы нейтронов в них происходят значительные изменения формы и размеров, а также структуры и свойств металла. Внешне они похожи на изменения в уране под влиянием термических циклов, но при более глубоком изучении можно обнаружить вполне определенные различия этих явлений, которые не позволяют производить отбор материалов только по результатам поведения их при воздействии термических циклов [31].

Урановый монокристалл, помещенный в нейтронное поле, удлиняется в направлении [010], сокращается по оси [100] и остается неизменным в направлении [001]. Это изменение размеров выражается коэффициентом радиационного роста  $G_i$  следующим образом:

$$G_i = \frac{\ln(l/l_0)}{\Delta m/m},$$

где  $l$  и  $l_0$  — конечная и исходная длины;  $\Delta m$  — число атомов, испытавших деление, из общего числа атомов  $m$ .

При малых удлинениях, в первом приближении пропорциональных выгоранию, коэффициент радиационного роста

$$G_i \approx \frac{\Delta l/l_0}{\Delta m/m},$$

т. е. приближенно равен отношению среднего удлинения к выгоранию. Обычно эта величина берется в виде отношения процента удлинения к проценту выгорания.

На рис. 45 приведена схема изменения формы и размеров цилиндрического монокристалла урана при облучении: круглый цилиндр превращается в цилиндр эллиптического сечения большей длины [31]. Значения  $G_i$  ( $G_i = \frac{\Delta l/l}{\Delta m, m}$ ) следует рассматривать как приближенные, что следует также из

Таблица 32

Коэффициенты радиационного роста для совершенных и несовершенных мозаичных монокристаллов

| Образец                          | Коэффициент радиационного роста |                  |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------|
|                                  | вдоль оси [010]                 | среднее значение |
| Совершенный монокристалл         | 260                             | } 318            |
|                                  | 340                             |                  |
|                                  | 260                             |                  |
|                                  | 290                             |                  |
|                                  | 440                             |                  |
| Несовершенный псевдомонокристалл | 400                             | } 625            |
|                                  | 850                             |                  |

данных табл. 32. Согласно этим данным, значения  $G_i$  сильно колеблются от образца к образцу, поэтому усреднение величин для малого числа кристаллов не вполне оправдано.

Однако полуколичественный вывод о том, что наличие субзерен, т. е. мозаичность урановых кристаллов, обуславливает резкое усиление радиационного роста, не вызывает сомнений. Косвенно это подтверждается весьма высокими значениями  $G_i$  (от 1000) у прокатанных, например, при 300° С поликристаллических образцов, имеющих ясно выраженную текстуру [010] вдоль прокатки. Такой металл, обжатый на 70–80%, имеет степень ориентировки направления [010] гораздо меньшую, чем у монокристаллов. Отсюда следует, что высокие значения  $G_i$  обусловлены сильно выраженной мозаичностью и дроблением зерен при прокатке. Влияние мозаичности на радиационный рост имеет большое практическое и теоретическое значение. Действие облучения на поликристаллический уран зависит от величины и совершенства структуры зерен, от характера и степени выраженности текстуры. На рис. 46 показана зависимость  $G_i$  урана от степени обжатия прокаткой при 500° С и от величины зерна, а на рис. 47 — изменение высоты и диаметра цилиндрических образцов при выгорании 0,02%.

Удлинение образцов обусловлено наличием текстуры [010] вдоль прокатки, а сокращение их диаметра — радиальной ориентировкой осей типа [100].

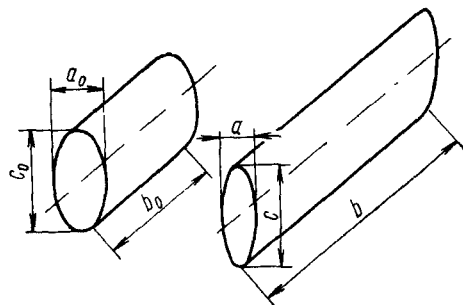


Рис. 45. Изменение формы и размеров уранового монокристалла под действием облучения и сопоставление коэффициента радиационного роста  $G_i$  со значениями коэффициента линейного расширения по тем же кристаллографическим направлениям:

| Ось |   | $G_i$ | $\alpha_i$ ,<br>$10^{-6} \text{ град}^{-1}$<br>(25–625° С) |
|-----|---|-------|------------------------------------------------------------|
| 100 | a | -420  | 38,7                                                       |
| 010 | b | +420  | -9,3                                                       |
| 001 | c | 0     | 34,2                                                       |



При изучении зависимости текстуры от температуры прокатки установлено, что по мере повышения температуры прокатки наряду с основной составляющей [010], вызывающей продольный рост, вдоль оси прокатки появляется во все возрастающем количестве составляющая [110], характерная,

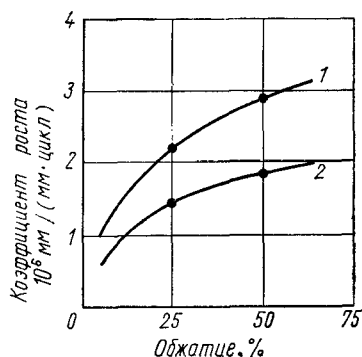


Рис. 46. Влияние степени обжатия при прокатке и величины зерна на радиационный рост урановых цилиндров (выгорание 0,02%):

1 — мелкое зерно; 2 — крупное зерно.

так же как и составляющая [100], для сжатия. При соотношении  $[010]:[110] = 0,25$  радиационный рост становится равным нулю, а при уменьшении этого отношения величина роста делается отрицательной.

Из рис. 48 видно, что нулевой радиационный рост отвечает температуре прокатки 610—620° С. Если текстура выявлена слабо, то огрубление поверхности облученного урана происходит тем больше, чем крупнее зерно.

Кроме выгорания, величины зерна и текстуры на формоизменение большое влияние оказывает температура, при которой уран облучают. В ряде работ показано, что в области 450—500° С радиационный рост резко ослабевает как у монокристаллов, так и у поликристаллического металла [68].

Однако при возрастании температуры от комнатной до 300° С радиационный рост урана несколько увеличивается, хотя причины этого еще недостаточно изучены.

Цело в том, что увеличение температуры урана при облучении обычно связано с повышением удельной мощности, т. е. интенсивности процесса деления. В таком случае увеличение интенсивности деления может компенсировать уменьшение роста с температурой. Такой

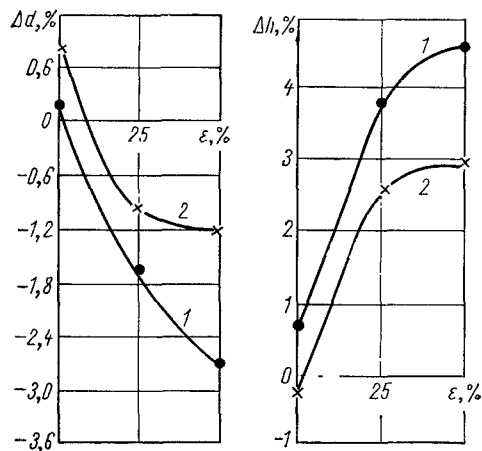


Рис. 47. Изменение высоты и диаметра урановых цилиндров под облучением в зависимости от степени деформации в α-области (500° С) и от величины зерна (выгорание 0,02%):

1 — мелкое зерно (30—40 мкм), 2 — крупное зерно (130—150 мкм).

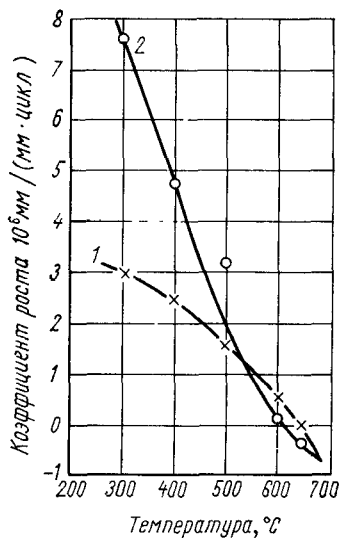


Рис. 48. Влияние температуры прокатки урана в α-фазе на коэффициент радиационного роста урана:

1 — рекристаллизованный уран, 2 — прокатанный уран

вывод подтверждается практическими наблюдениями, сделанными в работе [64а]. Текстурированные проволоки из обогащенного (2%  $U^{235}$ ) урана при температуре облучения около 450° С и выгорании 0,1% имели рост, равный 180%, что соответствует величине коэффициента роста  $G_i = 1800$  (рис. 49).

При уменьшении температуры облучения урана ниже комнатной также происходит увеличение коэффициента роста. Так, например, Квере и Дьюла [65] показали, что катаные проволоки из урана при температуре жидкого водорода ( $20^\circ \text{K}$ ) удлиняются под действием облучения со скоростью, во много раз превосходящей их рост при нормальной температуре. При относительном выгорании, равном  $3 \cdot 10^{-6}$ , удлинение  $\Delta l/l$  достигало  $6,8 \cdot 10^{-2}$  для холоднодеформированного урана и  $4,72 \cdot 10^{-2}$  — для рекристаллизованного. Это соответствует коэффициенту роста  $G_i = 22\,600$  и  $16\,700$  соответственно. При температуре жидкого азота ( $-196^\circ \text{C}$ ) рост урана меньше,

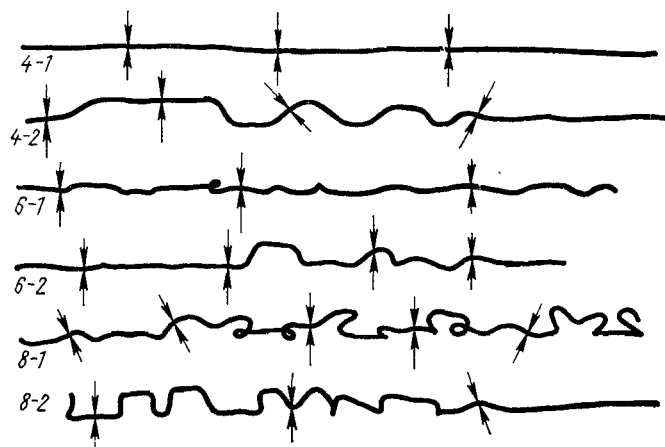


Рис. 49. Внешний вид текстурированных урановых прутков после испытаний в реакторе (средняя температура поверхности прутков  $440 \pm 50^\circ \text{C}$ ; выгорание  $1070 \text{ г/м U}$ ) [68].

однако и здесь  $G_i = 11\,140$ , т. е. превышает рост при комнатной температуре более чем в 10 раз. Влияние холодной пластической деформации на  $G_i$  было изучено в работе Вейнберга и Квере [66]. Авторы изучали рост урана на проволоках диаметром 1 мм, полученных путем волочения. Часть этих проволок исследовали в холоднодеформированном состоянии, часть отжигали в течение 2 ч при  $600^\circ \text{C}$  для снятия напряжений.

Таблица 33

Коэффициенты роста для проволок из урана при облучении

| Величина                   | Температура облучения, $^\circ \text{C}$ |        |      |
|----------------------------|------------------------------------------|--------|------|
|                            | -252                                     | -196   | +40  |
| Эксперимент.               |                                          |        |      |
| $G_a^*$ (наклепанная)      | 22 600                                   | 11 000 | 4500 |
| $G_a^*$ (отожженная)       | 15 700                                   | 5 000  | 400  |
| Расчет:                    |                                          |        |      |
| $G_i$ ([010], наклепанная) | 36 000                                   | 17 500 | 7200 |
| $G_i$ ([010], отожженная)  | 16 800                                   | 5 400  | 430  |
| $G_i$ ([010], пакл.)       | 2,14                                     | 3,24   | 16,7 |
| $G_i$ ([010], отожж.)      |                                          |        |      |

\*  $G_a$  — коэффициент роста, выраженный в функции коэффициента линейного расширения (как меры текстуры).

При таком отжиге текстура волочения не исчезает, а, как показали измерения коэффициента термического расширения, становится еще более сильно выраженной (до отжига коэффициент термического расширения был  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , после отжига —  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

Результаты измерений величины  $G_i$  для проволоки при трех разных температурах приведены в табл. 33.

Из данных табл. 33 следует, что холодная деформация чрезвычайно сильно влияет на радиационный рост, причем это влияние резко возрастает с понижением температуры.

Несмотря на эти, казалось бы, хорошо установленные факты ускоренного роста урана с понижением температуры облучения, недавние опыты Лумиса, Блуотта и др. [67] по наблюдению роста монокристалла урана непосредственно при облучении в реакторе при температуре  $110^\circ \text{K}$  показали почти полное отсутствие роста (по крайней мере до выгорания  $10^{-6}$ ). Если эти данные подтвердятся, то это может означать, что наблюдавшийся предыдущими исследователями усиленный рост урана связан не только с низкотемпературным облучением, но и с последующим нагревом облученных образцов. Этот вопрос требует дальнейшего изучения [68].

### § 3. ПРИЧИНЫ РАДИАЦИОННОГО РОСТА УРАНА

Теоретические представления о причинах радиационного роста урана в настоящее время еще не являются общепризнанными. Существует пять теорий, которые по-разному объясняют механизм и температурную зависимость радиационного роста.

#### Термомеханическая теория

По так называемой термомеханической теории в основу толкования причин радиационного роста положены представления о пластических деформациях, вызываемых нагревами и охлаждениями урана в микроскопически малых областях «термического пика». Автор этой теории Пью [69] нашел, что один тормозящий осколок деления, в области термического пика выделяющий энергию порядка  $10^5$ — $10^6 \text{ эв}$ , соответствует времени существования термического пика  $10^{-11}$ — $10^{-12} \text{ сек}$ . Считая условно область термического пика цилиндром и задаваясь значением растягивающего (или сжимающего) напряжения на цилиндрической поверхности  $15 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. пределом текучести, Пью определяет диаметр цилиндра равным  $0,1 \text{ мкм}$ , а длину его —  $3 \text{ мкм}$ .

По термомеханической теории, причина роста монокристалла вдоль оси [010] и сжатия вдоль оси [100] заключается в том, что в момент нагрева в сжатой зоне пика происходит течение зерен в результате двойникования вдоль оси [010]. Возникающее при этом растягивающее напряжение в окружающей пик зоне снимается двойникованием урана в направлениях [100] и [001]. В результате в некотором объеме с поперечником порядка  $1 \text{ мкм}$  происходит необратимое удлинение по оси [010]. Эта теория была усовершенствована тем, что использовалась гипотеза о скольжениях в системе [110]. Гипотеза подтвердилась рядом экспериментов, при которых наблюдалось сокращение по оси [100] и неизменность размера по оси [001].

Термомеханическая теория позволяет получить на основе ряда допущений количественно подходящую величину коэффициента  $G_i$ . Спизжение скорости роста при повышении температуры до  $500^\circ \text{C}$  также просто объясняется этой теорией в связи со снижением внутренних напряжений и возрастанием изотропии решетке с повышением температуры. Однако зависимость  $G_i$  от величины и степени совершенства зерна (наличие субзерен) термомеханическая теория убедительно не объясняет.

Недостаточно обоснованным допущением термомеханической теории является непродолжительность ( $10^{-11}$  сек) существования термических пиков; возможность обычной пластической деформации за столь короткое время кажется сомнительной. Пью [69], однако, выдвигает гипотезу, что часть энергии пика на достаточно длительное время задерживается в виде потенциальной энергии точечных дефектов — вакансий и смещенных атомов.

### Теория Коттрелла

Другая теория радиационного роста — теория Коттрелла — основана на анизотропии коэффициента расширения урана и по существу является развитием описанной выше термомеханической теории [70]. В этой теории рассматривается взаимодействие нагретого объема термического пика с окружающим ненагретым кристаллом. При этом предполагается, что вследствие анизотропии коэффициента линейного расширения часть атомов в зоне термического пика из плоскостей (100) и (001) переместится в плоскость (010), т. е. вдоль оси [010] появится новый слой атомов. Это следует из того, что объем пика не может увеличиваться, так как этому препятствует окружающая его холодная часть кристалла.

При охлаждении металла в зоне пика (при идеальной решетке) в его объеме процесс пойдет обратно и радиационного роста не будет. Но если пики возникают на линии краевой дислокации, то обратного процесса не будет, так как краевая дислокация позволяет добавить в ее полуплоскость или отнять от нее произвольное число атомов. Иными словами, краевая дислокация закрепит положение атомов, возникшее при нагреве металла в зоне пика. На рис. 50 эта теория иллюстрируется в схематической форме.

Теория Коттрелла позволяет объяснить все главные явления радиационного роста. Например, отсутствие роста вдоль оси  $c$  Коттрелла объясняет трудностью возникновения в  $\alpha$ -уране  $c$ -дислокаций (т. е. таких, у которых вектор Бюргерса направлен вдоль оси  $c$ ). Снижение скорости роста почти до нуля при нагреве до  $450 - 500^\circ \text{C}$  можно объяснить резким возрастанием скорости диффузии, вследствие чего атомы, смещенные из одной дислокации в другую, успевают вернуться до появления нового пика в соседнем участке.

### Диффузионная теория

Третья теория объясняет радиационный рост урана перемещениями (диффузией) точечных дефектов, смещенных атомов и вакансий в решетке урана при облучении. Эта диффузионная теория была развита

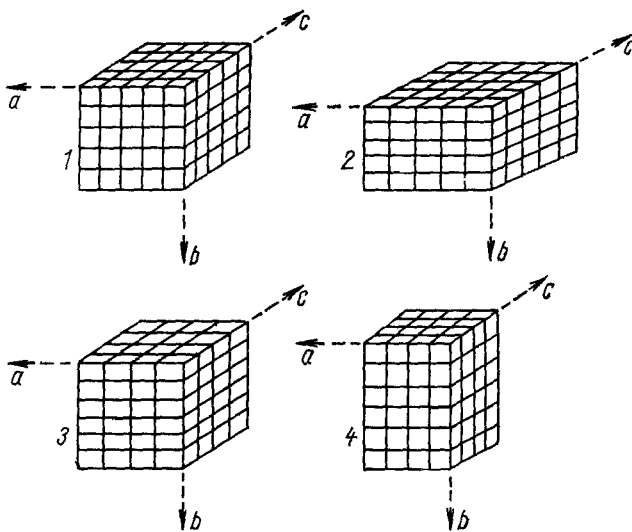


Рис. 50. Схема формоизменения урана в области термического пика под облучением:

1 — исходный объем будущего термического пика; 2 — форма этого объема при возникновении пика, если бы объем мог свободно расширяться и сжиматься; 3 — в неизменном объеме атомы перестроились так, что вдоль оси  $b$  появился лишний атомный слой, а вдоль осей  $a$  и  $c$  исчезло по атомному слою; 4 — удлинение по оси  $b$  и сжатие по осям  $a$  и  $c$  после охлаждения пика при условии закрепления атомов на краевой дислокации.

в работах Зейгла и Кастлмэна [71]. Под действием быстрых нейтронов с энергией 1—2 Мэв и осколков деления с энергией около 100 Мэв в облучаемом уране возникает до  $10^{18}$ — $10^{19}$  парных точечных дефектов (вакансия + смещенный атом) в 1 сек. Согласно основному положению диффузионной теории, смещенные атомы перемещаются в направлении оси [010], т. е. перпендикулярно к «гофрированным» слоям. Энергия связи между этими слоями в решетке урана невелика, и, следовательно, здесь имеются места или поры для энергетически выгодного размещения смещенных атомов. Двигающиеся вдоль оси [010] смещенные атомы концентрируются в этих порах между слоями атомов и образуют новые атомные гофрированные слои.

Таким образом, диффузионная теория просто объясняет рост урана вдоль оси [010]. Расчеты показывают, что для количественного объяснения величины радиационного роста вдоль оси [010] достаточно примерно 1% образующихся в облучаемом уране смещенных атомов. Около 98% смещенных атомов исчезает при встрече их с вакансиями, т. е. рекомбинирует, встраиваясь в узлы решетки. Остающиеся смещенные атомы (1%) поглощаются дислокациями. Вакансии диффундируют между гофрированными слоями в направлениях [100] и [001]. Выходя на поверхность куска урана, на границы зерен, субзерен, на поверхность пор, микротрещин и других разрывлений, вакансии приводят к сокращению решетки в направлении своей диффузии.

Отсюда следует, что наряду с радиационным ростом вдоль оси [010] будет наблюдаться сжатие кристалла в перпендикулярных направлениях по осям [001] и [100]. Опыт показывает, однако, что сжатие происходит только в направлении [100]. Это обстоятельство по теории Коттрелла объясняется тем, что в решетке урана затруднено образование дислокаций с вектором Бюргерса вдоль оси  $c$  [001]. Следовательно, преобладание  $a$ -дислокаций [100] приводит к дополнительному поглощению этими дислокациями вакансий, диффундирующих вдоль оси  $a$ , что и вызывает сокращение кристалла урана вдоль этой оси при неизменности его размера по направлению оси  $c$ .

Таким образом, диффузионная теория основана на анизотропности, разнонаправленности диффузии смещенных атомов и вакансий в кристалле урана. Образование новых гофрированных слоев атомов диффузионная теория объясняет тем, что смещенный атом переходит из узла в одну из пор решетки между гофрированными слоями. Этот процесс приводит к образованию нового слоя и, следовательно, к росту кристалла вдоль оси [010]. При помощи теории диффузии можно объяснить усиление радиационного роста при уменьшении величины зерна и особенно при измельчении субструктуры.

Уменьшение величины радиационного роста при повышении температуры также легко объясняется диффузионной теорией в связи с ростом скорости диффузии с возрастанием температуры. При повышении температуры скорость рекомбинации смещенных атомов и вакансий возрастает, из-за чего уменьшается возможность образования новых гофрированных слоев и выхода вакансий на границы зерен, субзерен и т. п. Поэтому скорость радиационного роста уменьшается.

### Теория коррелятивных ударных процессов

Четвертая теория — теория коррелятивных ударных процессов — разработана Гонзером [72] на основе представлений Силсби [73] о том, что благодаря закономерному расположению атомов в кристаллической решетке ударные процессы (под действием, например, быстрого нейтрона, осколков деления и т. п.) происходят коррелятивно, т. е. в определенной зависимости от энергии удара и его направления в решетке. Это значит, что зона радиационного повреждения, область термического (или

бринкменовского) пика смещения определяется не только длиной свободного пробега первично выбитого из узла решетки атома, но и коррелятивными ударными процессами, способными вынести повреждение за сотни атомных слоев от области термического пика.

На рис. 51 приведена плоскость  $ab$   $\alpha$ -урана с изображением удара, вызывающего в одном случае фокусон, а в другом — краудион. Фокусирующий удар (фокусон) получается тогда, когда радиус атома больше половины межатомного расстояния в направлении ряда атомов с плотной упаковкой и когда точка удара ближе к положению равновесия атома, наносящего удар. Как видно из рис. 51, при каждом новом ударе угол к линии атомного ряда становится меньше и происходит фокусировка. Это означает, что последнему атому рассматриваемой цепочки передается энергия, достаточная для того, чтобы выбить его из решетки. Когда этот смещенный атом попадает либо на границу соседнего зерна, либо на границу субзерна, на дислокацию и т. п., то он фактически встраивается в зону того или иного эффекта и покидает рассматриваемую цепочку атомов, в результате чего в ряду атомов становится одним атомом меньше, т. е. происходит сокращение длины. Расчеты показывают, что фокусон осуществляется в направлении  $[100]$ , плотно укомплектованном атомами.

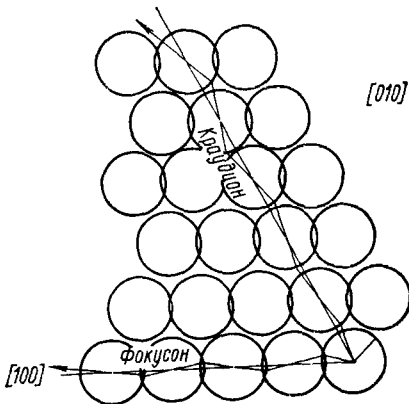


Рис. 51. Схема радиационного роста урана по фокусонно-краудионной теории.

Другая картина возникает при ударе вдоль направления  $[010]$ , когда точка удара оказывается ближе к положению равновесия того атома, по которому наносится удар. Упаковка атомов в этом ряду неплотная, в результате чего вместо фокусировки удара получается обратный эффект — краудион (от англ. *crowd* — толпа). Угол между направлением удара и направлением ряда атомов становится с каждым ударом все больше. В конце концов столкновения атома цепочки с окружающими атомами приводят либо к выбиванию атома из ряда за пределы данного зерна и превращению его в междоузельный атом, либо (что наиболее вероятно) краудионный процесс задерживается на границе зерна. В этом случае скопившиеся на границе атомы образуют новый гофрированный слой в направлении  $[010]$ , что и приводит к радиационному росту урана в этом направлении.

В третьем, главном направлении  $[001]$ , как вытекает из анализа кристаллической решетки  $\alpha$ -урана, вообще отсутствуют плотно упакованные цепочки атомов. При таких условиях частицы большой энергии не могут передать свою энергию путем динамических коррелятивных процессов типа фокусона или краудиона, из-за чего радиационный рост в этом направлении отсутствует. Отсюда следует, что в направлении  $[001]$  область радиационного повреждения кончается вместе с зоной термического пика, причем в этом граничном районе зоны возникает большая плотность смещенных атомов вдоль оси  $[001]$ . Гонзер [72] предполагает, что из зоны повышенной плотности атомы диффундируют в поры и другие полости решетки.

Расчет абсолютной величины радиационного роста по фокусонно-краудионной теории позволяет получить значение коэффициента радиационного роста порядка нескольких сот, что соответствует опытным данным. Точно так же по этой теории получается совпадающая с экспериментом зависимость роста от величины зерна и от температуры. Однако эта теория неприменима к гексагональным металлам, у которых в направлении наиболее плотной упаковки наблюдается не сжатие, а расширение.

## Теория Бакли

Новую попытку объяснить зависимость роста урана от температуры сделал Бакли [74]. Он предполагает, что при облучении нейтронами в уране возникают области с дополнительными или с отсутствующими слоями атомов; области с отсутствующими слоями атомов связаны с основной решеткой посредством петель дислокаций (рис. 52).

Экспериментально доказано, что такие петли возникают при облучении металлов с кубической решеткой быстрыми нейтронами [75, 76]. Радиационный рост объясняется существованием двух типов дислокаций: 1) обуслов-

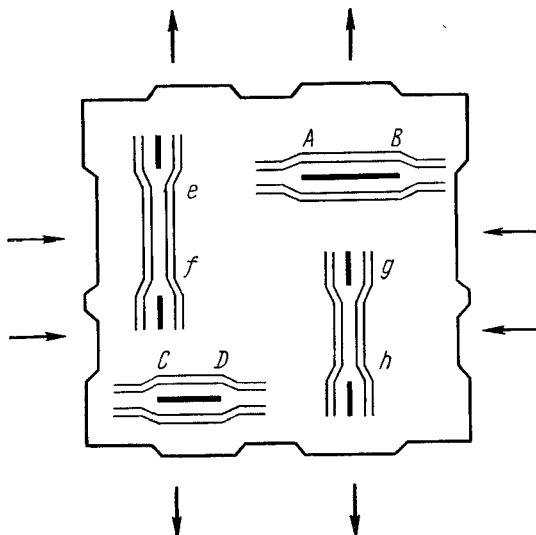


Рис. 52. Схема дислокационных петель, возникающих при наличии областей с дополнительными  $AB$ ,  $CD$  или с отсутствующими  $ef$  и  $gh$  слоями атомов (поясняет механизм роста кристалла урана за счет конденсации дефектов).

ленных наличием областей с отсутствующими слоями атомов на плоскостях, имеющих компоненту, перпендикулярную к оси сжатия, и 2) обусловленных наличием областей с дополнительными слоями атомов на плоскостях, имеющих компоненту, перпендикулярную к оси удлинения.

Механизм образования этих областей еще не ясен, но предполагается, что существует две возможности их возникновения:

- 1) в результате случайных термических флуктуаций;
- 2) в результате сегрегации точечных дефектов, образующихся в областях термических пиков и пиков смещения.

Скопления вакансий являются причиной существования областей с отсутствующими слоями, а скопления междоузельных атомов приводят к возникновению дополнительных слоев атомов.

В соответствии с теорией Бакли можно выделить три главных участка на кривой температурной зависимости радиационного роста урана:

1) обусловленный миграцией возникших при облучении междоузельных атомов к скоплениям вакансий. Энергия активации перемещения междоузельных атомов неизвестна, но данные об изменении удельного сопротивления в других металлах указывают, что этот процесс происходит при температуре ниже  $77^\circ \text{K}$ ;

2) обусловленный диффузией возникших при облучении вакансий к скоплениям междоузельных атомов. При энергии активации перемещения вакансий  $0,9 \text{ эв}$  диффузионная длина при  $350^\circ \text{K}$  составляет  $3 \text{ мкм}$ , что значительно больше радиуса пика ( $0,1 \text{ мкм}$ ). Поэтому все эффекты возврата, связанные с миграцией возникающих при облучении точечных дефектов, должны проявляться полностью при температуре облучения в реакторе;

3) обусловленный взаимной аннигиляцией скоплений вакансий в результате самодиффузии. Этот процесс происходит в интервале температур  $400\text{—}500^\circ \text{C}$ , что согласуется с наблюдаемым уменьшением и прекращением роста.

Изложенные выше пять теорий механизма радиационного роста урана не исключают друг друга. В уране под облучением, вероятно, идут и процессы анизотропной диффузии вакансий и смещенных атомов, и ударные процессы — фокусоны и краудионы. Определенное влияние оказывают также анизотропия коэффициента термического расширения и возникновение термических флуктуаций и точечных дефектов по Бакли.

Для создания единой теории радиационного роста урана необходимо проведение дальнейших экспериментов по изучению зависимости радиационного роста урановых моно- и поликристаллов от температуры, степени выгорания, совершенства решетки и других факторов [68].

#### § 4. ГАЗОВОЕ РАСПУХАНИЕ УРАНА

При выгорании урана его плотность уменьшается. На рис. 53 показано изменение плотности урана, обработанного различными методами, в зави-

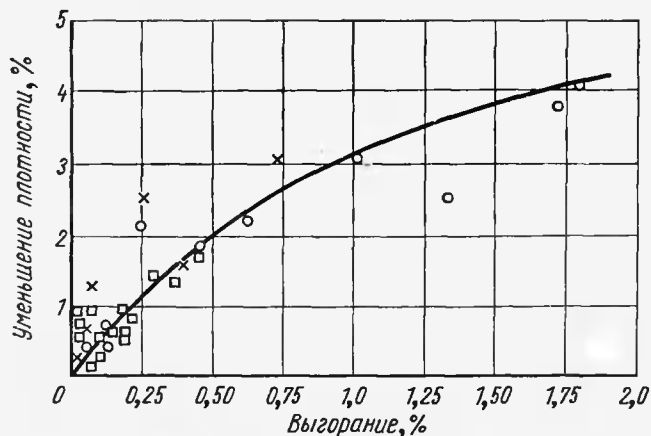


Рис. 53. Влияние облучения на плотность урана:

× — прокатка при 300°С; ○ — прокатка при 300°С; закалка из β-фазы; □ — прокатка при 600°С.

симости от степени выгорания. При малых степенях выгорания плотность урана уменьшается на 4,8% на каждый процент выгорания. При выгорании свыше 0,5% скорость уменьшения плотности замедляется, и при выгорании около 1,8% она уменьшается лишь на 3,9% [77].

При больших выгораниях и высоких температурах в уране развивается так называемое газовое распухание, или свеллинг. Это явление происходит при температурах выше 400°С под действием газообразных продуктов деления урана — ксенона и криптона.

В микроструктуре урана, подвергнувшегося распуханию, появляются поры (рис. 54) и трещины. Свойства металла при этом резко меняются. Механизм процесса распухания урана при облучении изучался в работах Бернса и др. [78], Хейурда и Бэттла [79], Бэллами [80] и др. В результате этих работ было установлено, что распухание зависит от многих факторов: степени и скорости выгорания, температуры облучения, состава и структуры урана, термических напряжений, кинетики фазовых превращений и т. д.

Количество образующихся ксенона и криптона при делении урана составляет примерно  $\frac{1}{8}$  часть общего количества продуктов деления.

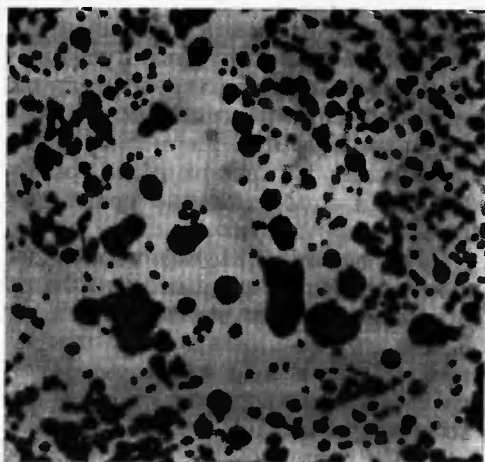


Рис. 54. Разрез образца урана после облучения при выгорании 0,1% (кажущаяся плотность изменилась на 13%; микрофотография снята на расстоянии при помощи телевизионной установки).



В результате деления всех атомов  $U^{235}$  в  $1 \text{ см}^3$  природного урана должно образовываться при нормальных условиях около  $3 \text{ см}^3$  инертных газов (один атом инертного газа на четыре атома делящегося урана) [28]. Этот газ практически нерастворим в решетке урана, и развиваемое им давление достигает  $29\,000 \text{ атм}$  (около  $280 \text{ кг/мм}^2$ ). Это давление приводит к газовому набуханию урана, а при отсутствии в нем достаточного запаса пластичности — и к его разрушению. Удаление атомов инертных газов из урана путем диффузии затруднено вследствие большой разницы в величине диаметров атомов (для ксенона —  $4,4 \text{ \AA}$ , для криптона —  $4,0 \text{ \AA}$  и для урана —  $3,0 \text{ \AA}$ ).

По данным работы [32], при  $600^\circ \text{C}$  за 6 ч из облученного урана удаляется всего лишь  $0,15\%$  ксенона, а при  $1000^\circ \text{C}$  — около  $0,33\%$  общего количества этого газа.

Удаление криптона из облученного урана начинается при температуре выше  $950^\circ \text{C}$ . Ксенон и криптон полностью можно удалить только при температуре его плавления, причем энергия активации для них близка к энергии активации самодиффузии урана и определяется величиной около  $60 \text{ ккал/моль}$ . Коэффициент диффузии для ксенона и криптона в уране не превышает  $10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $1000^\circ \text{C}$ . Поскольку атомы ксенона и криптона неспособны к образованию твердых химических соединений с ураном, его примесями и осколками деления, то, выделяясь из решетки, они размещаются в растянутых участках металла.

Таковыми участками могут быть микропоры, отдельные дислокации, границы двойников, зерен и субзерен, слои металла, окружающие включения интерметаллидов, шлаков, карбидов, нитридов и т. д.

Микротрещины особенно эффективны для притока газов и способствуют набуханию. Атомы ксенона и криптона могут захватываться также отдельными вакансиями и группами вакансий, т. е. исходными объемами, дающими начало порам. При увеличении размеров газового пузырька давление в нем падает, поэтому приток ксенона и криптона в пузырек увеличивается. В результате этого рост пузырька происходит быстрее, чем образование в решетке атомов криптона и ксенона. Чем меньше возникает пузырьков, тем сильнее приток в них газов, причем пузырьки растут, сливаясь между собой и образуя крупные пузыри, приводящие к разрушению.

С ростом температуры увеличивается число вакансий в решетке урана, а вместе с ними растет и число пузырьков. При определенном объеме пузырька давление в нем уравновешивается поверхностной энергией, однако при дальнейшем росте пузырька поверхностное натяжение становится недостаточным, и сопротивление урана росту пузырька будет определяться только его жаропрочностью.

На рис. 55 [81] приведена диаграмма зависимости набухания образцов урана и некоторых его сплавов от температуры облучения.

Распухание характеризуется параметром набухания  $S$ , который равен увеличению объема  $\frac{\Delta V}{V} \cdot 100$ , отнесенному к выгоранию  $\frac{\Delta m}{m} \cdot 100$ , т. е.  $S = \frac{\Delta V/V, \%}{\Delta m/m, \%}$ . Из графика (рис. 55) вытекает, что нелегированный уран, как

и его сплавы, до температуры  $400^\circ \text{C}$  практически не набухает, но уже при  $500^\circ \text{C}$  параметр набухания достигает значения  $35\text{--}40$  и остается на таком уровне до  $800^\circ \text{C}$ . Эти данные относятся к выгораниям порядка  $0,3\%$ .

Сплав  $U - 2,5 \text{ вес. \% Mo}$  показывает такую же высокую стойкость против набухания, как и сплав  $U - 10 \text{ вес. \% Mo}$  (последний практически не набухает при температуре  $600^\circ \text{C}$  и выгораниях до  $2\%$ ). Распухание урана и его сплавов происходит не только под облучением при высоких температурах, но и при высокотемпературном отжиге урана, предварительно облученного при низкой температуре, когда набухание было ничтожным. Распухание зависит также от скорости выгорания урана (т. е. от энергонапряженности) и структуры металла, определяющей его способность

к сопротивлению распуханию. Так, например, при облучении сплава U — 10 вес.% Mo распухание не наблюдается при высоких скоростях выгорания [порядка  $6 \cdot 10^{13}$  деление/(см<sup>3</sup>·сек)] и температуре до 570° С (при общем выгорании до 1 ат.%) [82]. Это объясняется тем, что хотя ниже 570° С  $\gamma$ -раствор распадается на смесь двух фаз ( $\alpha + \delta$ ), которая плохо сопротивляется распуханию, но облучение гомогенизирует эту смесь, вызывая обратный переход  $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$ .

Высокие скорости выгорания необходимы, чтобы процесс гомогенизации  $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$  преобладал над обратным процессом и сплав при облучении

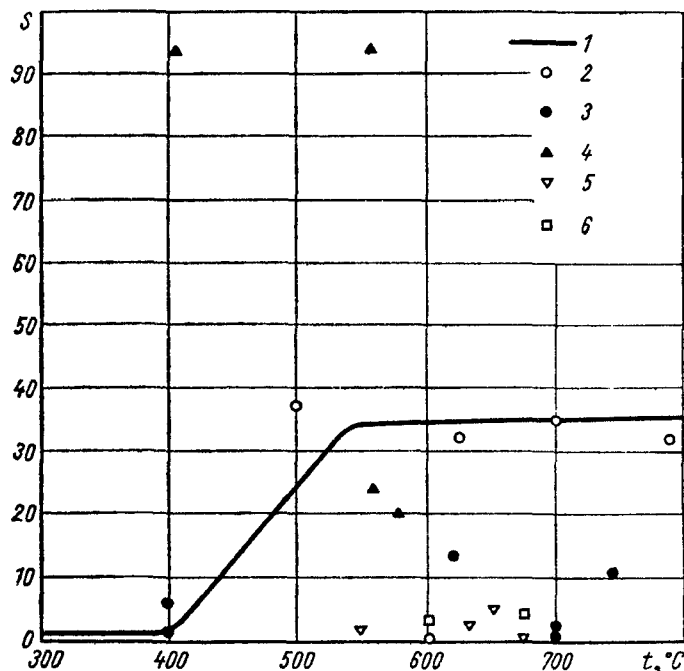


Рис. 55. Газовое распухание урана и его сплавов в зависимости от температуры облучения:

1 — нелегированный уран; 2 — то же, закаленный; 3 — сплав U — 10 % Mo; 4 — сплав U — 1,5 % Mo (металлокерамический); 5 — сплав Th — 10 % U; 6 — сплав U — 2,5 % Mo.

находился в состоянии  $\gamma$ -раствора. При одинаковой степени выгорания наименьшее распухание будет при максимальной скорости выгорания.

При практическом решении проблемы борьбы с распуханием вначале казалось, что единственный путь преодоления распухания — это легирование урана, повышающее его жаропрочность. Но затем был найден также другой путь, приводящий к минимальному распуханию урана. Он состоит в удержании инертных газов в виде большого числа мелких пузырьков и предотвращении их слияния. Оказалось, что этого можно достигнуть легированием урана железом и алюминием, взятыми в количествах, измеряемых сотыми долями процента. Такое решение проблемы несравненно проще и дешевле, чем применение жаропрочных высоколегированных сплавов урана с молибденом, ниобием или цирконием (или их комбинациями) [31].

Эффективным методом борьбы с газовым распуханием является также диспергирование расщепляющегося материала в мягкой матрице (например, в матрице из алюминия). Чтобы избежать распухания, можно использовать также пористое топливо [83] и твэлы с широкими проходными каналами — это позволит увеличить степень выгорания почти в два раза (приблизительно до 50 Мвт·сутки/т U) при 700° С.

## § 5. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРАНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ

Механические свойства урана при облучении в реакторе отличаются от исходных (до облучения) и конечных (после облучения).

При облучении в уране развивается так называемая сверхползучесть, которая не наблюдается у других металлов. В нейтронном поле ползучесть закаленного, отожженного и текстурированного урана превышает его ползучесть вне нейтронного поля в десятки и сотни раз. Высокая скорость ползучести урана под облучением сохраняется как при малых нагрузках (порядка  $0,2-0,5 \text{ кг/мм}^2$ ), так и при больших (порядка  $15 \text{ кг/мм}^2$ ) [84].

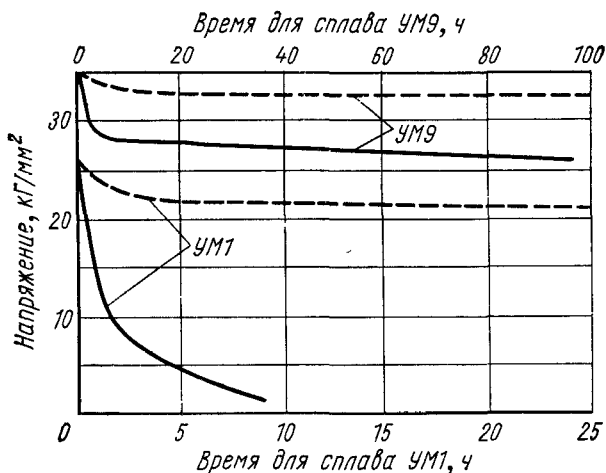


Рис. 56. Кривые релаксации сплавов урана с 0,9 и 9% Мо (УМ1 и УМ9) при  $200^\circ \text{C}$  под облучением (сплошные линии — в нейтронном поле; пунктирные линии — без нейтронного поля).

следствием накопления дефектов радиационного роста, взаимного давления и деформации зерен урана под облучением является ускоренная релаксация упругих напряжений в облучаемом уране.

На рис. 56 показаны кривые релаксации плоских образцов из сплавов  $\text{U} - 0,9 \text{ вес.}\% \text{ Mo}$  (УМ1) и  $\text{U} - 9 \text{ вес.}\% \text{ Mo}$  (УМ9).

Видно, что сплав УМ1, близкий по структуре и свойствам к нелегированному урану (но более прочный, чем чистый уран), за 10 ч в нейтронном поле при  $200^\circ \text{C}$  практически релаксирует почти полностью (сплошная линия). В этих же условиях без нейтронного поля напряжение снижается с  $26 \text{ кг/мм}^2$  только до  $21 \text{ кг/мм}^2$  за 25 ч (пунктирная линия).

Сплав УМ9, обладающий структурой кубической  $\gamma$ -фазы урана и неспособный к направленному радиационному росту, в нейтронном поле также релаксирует на порядок быстрее, чем без нейтронного поля, хотя во много раз медленнее, чем сплав УМ1.

Исходя из этого, С. Т. Конобеевский и соотр. считают, что причинами радиационной ползучести и релаксации являются образование дефектов в решетке и движение атомов в зоне термического пика [85a].

Механические свойства урана после облучения при кратковременных испытаниях на растяжение также изучались в работе [84]. Было установлено, что даже при кратковременном пребывании в нейтронном поле величина удлинения образца урана уменьшается, а пределы прочности и текучести заметно возрастают (рис. 57). В то же время возрастает твердость урана и резко снижается его ударная вязкость, что вызывается радиационным охрупчиванием и образованием микротрещин.

Робертс и Коттрелл [85] считают, что сверхползучесть урана связана с идущим под облучением процессом радиационного роста, при котором зерна урана давят друг на друга и доводят тем самым напряжения до предела текучести. В этом случае приложении даже ничтожной внешней нагрузки приводит к значительной ползучести, так как по мере деформации радиационный рост урана в направлении  $[010]$  все время повышает напряжение.

Иначе объясняют явление сверхползучести урана С. Т. Конобеевский и соотр. [85a]. Они установили, что

В табл. 34 приведены результаты испытаний образцов урана, облученных интегральным потоком  $10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup>; после облучения относительное удлинение падает до нуля (хрупкое разрушение) [85].

Таблица 34

Свойства урана после облучения

| Состояние металла                       | Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> | Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup> | Ударная вязкость, кгм |
|-----------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Литой с повышенным содержанием углерода | 327                                | 55                                   | 2,1                   |
| То же после облучения                   | 416                                | 21                                   | 0,6                   |
| Литой                                   | 333                                | 45,2                                 | 2,92                  |
| То же после облучения                   | 413                                | 13,4                                 | 0,76                  |
| Термически обработанный                 | 368                                | 55,3                                 | 2,2                   |
| То же после облучения                   | 440                                | 28,4                                 | 0,71                  |
| Горячекатаный                           | 351                                | 41,1                                 | 3,7                   |
| То же после облучения                   | 417                                | 27                                   | 0,94                  |

Из приведенных данных следует, что образцы урана после облучения сильно охрупчиваются. Отжиг образцов облученного урана в течение 10—

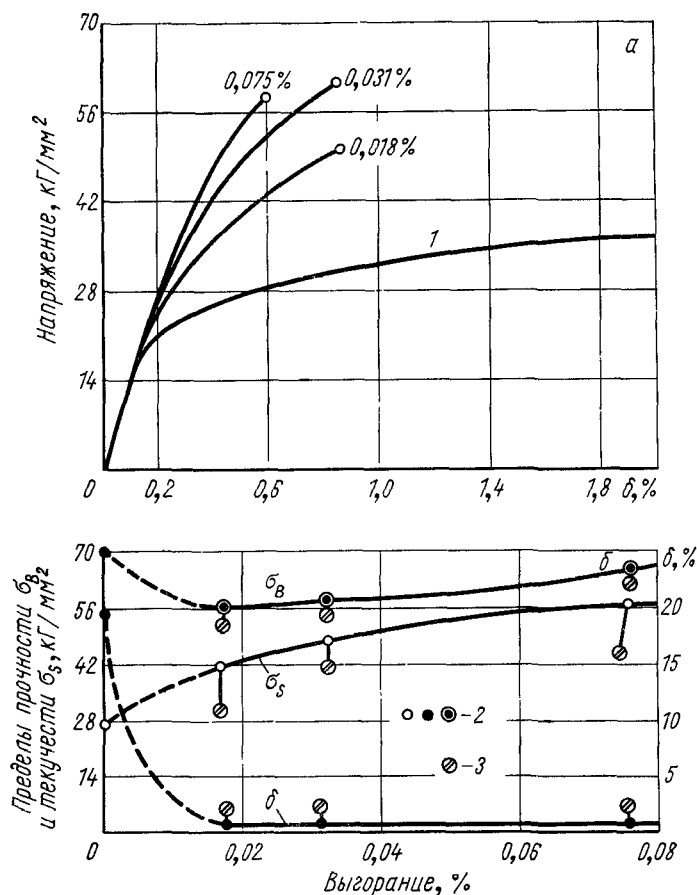


Рис. 57. Кривые растяжения (а) и изменения механических свойств (б) облученного урана в зависимости от степени выгорания:

1 — исходные образцы (до облучения),  $\delta = 19\%$  при  $\sigma_{\delta} = 68$  кг/мм<sup>2</sup>;  
2 — облученные; 3 — облученные и отожженные при 600° С.

100 ч при температуре до 700° С не приводит к восстановлению его пластичности. Даже при температуре испытаний 800° С, когда наблюдается некоторое восстановление пластичности, уменьшение удлинения доходит до 82%. Снижение предела прочности облученного урана и невозможность восстановления пластичности при отжиге до 700° С свидетельствуют о наличии в уране микроскопических трещин, которые возникают в нем под действием облучения. Одной из причин возникновения трещин в уране могут быть термические циклы, которые имеют место при остановках и пусках реакторов. Другой причиной, приводящей не только к возникновению трещин, но и к перечисленным изменениям его механических свойств, является образование атомов-примесей, представляющих продукты деления. Образование таких атомов-примесей приводит к упрочнению металла и препятствует снятию внутренних напряжений путем пластической деформации. В табл. 35 приведены данные о продуктах деления урана после выгорания 3000 Мет × сутки/т [86].

Т а б л и ц а 35

Состав продуктов деления в 1 т урана после облучения (выгорание 3000 Мет.сутки/т) [86]

| Элемент | Количество |                 | Размерный<br>фактор<br>растворимо-<br>сти в уране | Элемент | Количество |                 | Размерный<br>фактор<br>растворимо-<br>сти в уране |
|---------|------------|-----------------|---------------------------------------------------|---------|------------|-----------------|---------------------------------------------------|
|         | г          | см <sup>3</sup> |                                                   |         | г          | см <sup>3</sup> |                                                   |
| Pu      | 1600       | —               | +                                                 | I       | 17         | 4               | +                                                 |
| Kr      | 44         | 12 600          | —                                                 | Xe      | 350        | 63 600          | —                                                 |
| Rb      | 22         | 14              | —                                                 | Cs      | 320        | 170             | —                                                 |
| Sr      | 102        | 39              | —                                                 | Ba      | 109        | 31              | —                                                 |
| Y       | 55         | 10              | —                                                 | La      | 110        | 18              | —                                                 |
| Zr      | 351        | 54              | +                                                 | Ce      | 239        | 35              | —                                                 |
| Mo      | 298        | 29              | +                                                 | Pr      | 103        | 16              | —                                                 |
| Tc      | 76         | —               | —                                                 | Nd      | 345        | 50              | —                                                 |
| Ru      | 143        | 12              | +                                                 | P       | 8          | —               | —                                                 |
| Rh      | 26         | 2               | +                                                 | Sm      | 33         | 4               | —                                                 |
| Pd      | 13         | 1               | +                                                 | Eu      | 2          | —               | —                                                 |
| Te      | 39         | 6               | +                                                 |         |            |                 |                                                   |

П р и м е ч а н и е. Плюс обозначены элементы, атомные диаметры которых благоприятны для образования твердого раствора (см. рис. 67), минусом — элементы, атомные диаметры которых неблагоприятны для образования твердого раствора.

Продукты деления урана — твердые, жидкие и газообразные вещества. К газообразным продуктам в облученном уране относятся ксепон и криптон. Цезий и рубидий, которые плавятся при 29 и 39° С соответственно, в условиях работы реактора находятся в жидком состоянии. Цирконий, ниобий и молибден образуют с ураном твердые растворы; другие атомы-примеси в уране нерастворимы. Иод образует с ураном химическое соединение UI<sub>4</sub>, которое при определенной температуре может превращаться в нелетучие низшие иодиды.

Нейтронное облучение урана приводит также к изменению его физических свойств. Электросопротивление урана растет с увеличением интегрального потока (рис. 58), причем добавочное сопротивление создается за счет увеличения как единичных дефектов, которые накапливаются в каком-либо объеме между двумя прохождением через состояние термического пика, так и сложных дефектов, которые остаются в объеме после термического пика [87].

Теплопроводность урана при облучении нейтронами уменьшается. Это следует из данных работы [88], в которой измерение проводилось на стандартном уране, содержащем 0,02—0,05 вес. % железа; 0,05—0,12 вес. % алюминия.

ния; 0,1 вес.% углерода и примерно 0,01 вес.% других примесей ( $N_2$ ,  $O_2$  и Si). Образцы в виде литых стержней перед испытанием подвергали закалке в воде из  $\beta$ -фазы и затем отжигали в течение 1 ч при  $550^\circ C$ . Было установлено, что в течение первых нескольких часов облучения происходит резкий спад первоначальной теплопроводности (примерно на 5% при  $320^\circ C$  и выше и на 12% при  $250^\circ C$ ). После этого наблюдается незначительное, но посте-

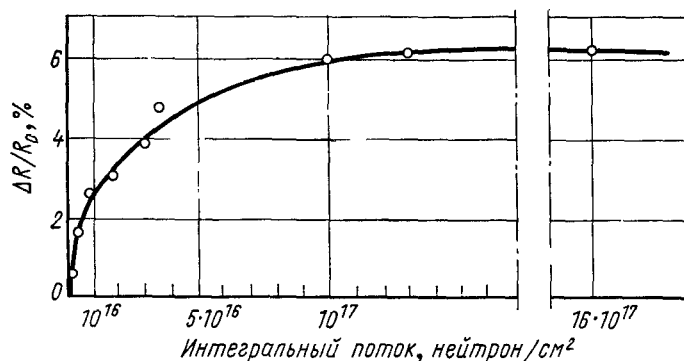


Рис. 58. Относительное изменение электрического сопротивления урана при облучении.

пенное снижение теплопроводности со скоростью примерно 0,35% на каждые 1000 *Мет·сутки/т*. Такое изменение хорошо описывается эмпирическим выражением

$$K = 0,9608 - 0,239 \cdot 10^{-6} B,$$

где  $K$  — теплопроводность облученного урана, *кал/(см·сек·град)*;  $B$  — выгорание, *Мет·сутки/т*.

К числу факторов, которые влияют на теплопроводность урана при облучении, можно отнести изменение его плотности, внедрение атомов осколочных элементов, образование точечных дефектов и происходящий отжиг урана.

Первоначальный спад теплопроводности связывают с возникновением в уране точечных дефектов, приводящих к образованию петель дислокаций, насыщенная концентрация которых достигается спустя лишь несколько часов при относительно низкой температуре ( $250$ — $320^\circ C$ ). Восстановление теплопроводности облученного урана во время отжига при температуре  $350$ — $450^\circ C$  объясняется исчезновением петель дислокаций за счет влияния точечных дефектов, возникающих при температуре отжига. Влияние плотности (пористости) на изменение теплопроводности сказывается лишь при большем выгорании. Так, при выгорании 1000 *Мет·сутки/т* объем мелких пор, заполненных осколочными газами, составляет 0,7%, что соответствует уменьшению теплопроводности примерно на 1%.

Расчет изменений теплопроводности в зависимости от состава показывает, что увеличение содержания атомов осколочных элементов на 0,2%, происходящее после облучения до выгорания примерно 1000 *Мет·сутки/т*, снижает теплопроводность также приблизительно на 1%. При большем выгорании это влияние становится слабее.

## ГЛАВА VI

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

На воздухе при комнатной температуре плотный металлический уран медленно окисляется. Из металла стального цвета он становится золотисто-желтым, затем пленка окиси темнеет, и через 3—4 дня поверхность металла уже кажется черной. Пленка окиси, образующаяся на поверхности под действием воздуха, не предохраняет уран от дальнейшего окисления. Урановые стружки окисляются быстрее (уже при  $125^{\circ}\text{C}$ ), а порошкообразный металл сильно пирофорен и горит ярким пламенем.

### § 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ГАЗАМИ (КИСЛОРОДОМ, АЗОТОМ, ВОДОРОДОМ)

Установлено, что при низком парциальном давлении кислорода (менее  $10^{-4}$  атм) на металлическом уране образуется пленка монооксида  $\text{UO}$ , на воздухе при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$  — пленка двуоксида  $\text{UO}_2$ , а в интервале температур от  $100$  до  $700^{\circ}\text{C}$  на уране образуется пленка смешанного состава, состоящая из  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Моноокись обнаружена также в слитках урана в присутствии  $\text{US}$  и  $\text{UN}$ . Небольшие включения  $\text{UO}_2$  и  $\text{UO}$  выявляются металлографически в слитках технического урана.

Растворимость кислорода в уране очень мала даже при температурах выше  $2000^{\circ}\text{C}$ . На рис. 59 [27] приведена кривая растворимости кислорода в уране; при температуре плавления урана растворимость равна приблизительно 0,05 ат. % и возрастает до 0,1 ат. % при  $1400^{\circ}\text{C}$  и до 0,4 ат. % при  $2000^{\circ}\text{C}$ . Растворимость кислорода (или какого-либо окисла урана) в твердом уране нельзя точно определить. Однако тот факт, что включения окисла после отжига в  $\gamma$ -области могут быть обнаружены даже в металле, содержащем всего 0,05 ат. % кислорода, показывает, что растворимость кислорода в твердой фазе еще меньше, чем в жидкой (пунктирная часть

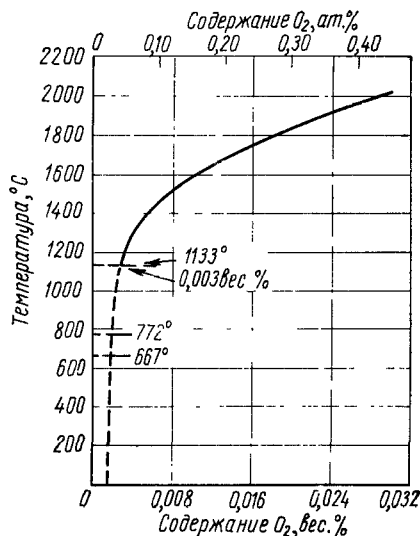
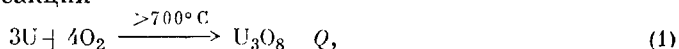


Рис. 59. Растворимость кислорода в уране.

кривой на рис. 59). Присутствующие в жидком уране твердые частицы  $\text{UO}_2$  и  $\text{UO}$  вызывают повышение вязкости расплавленного металла. При затвер-

давании жидкого урана они сегрегируются в верхней части слитка. При температуре выше  $700^{\circ}\text{C}$  твердый компактный уран на воздухе и в кислороде сгорает, испуская ослепительно белый свет. При этом образуется закись-окись урана по реакции



где  $Q$  —  $845,2$  ккал/моль. Диаграмма состояния системы уран — кислород очень сложна и нуждается в уточнении (см. рис. 90). Азот при атмосферном давлении медленно реагирует со стружками урана уже при  $450^{\circ}\text{C}$ . При повышении температуры до  $700^{\circ}\text{C}$  реакция ускоряется, причем образуется

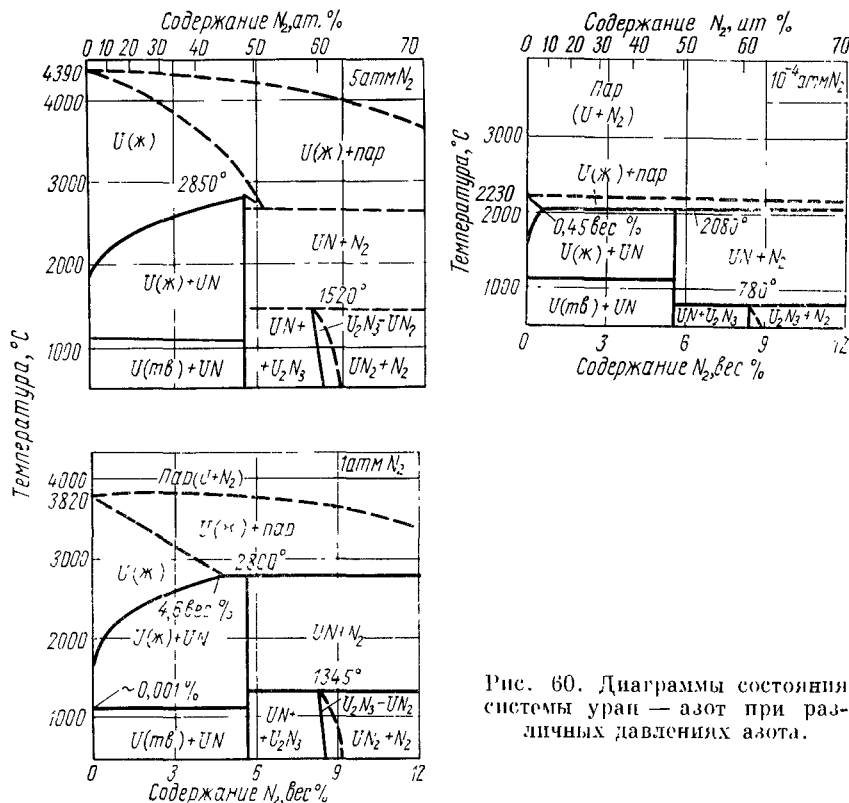


Рис. 60. Диаграммы состояния системы уран — азот при различных давлениях азота.

нитрид состава  $\text{U}_4\text{N}_7$  [89]. При более высоком давлении азота можно получить монопнитрид  $\text{UN}$ , полуторный нитрид  $\text{U}_2\text{N}_3$  и динитрид  $\text{UN}_2$ . Если температура реакции поднимается выше  $1300^{\circ}\text{C}$ , то образуется монопнитрид  $\text{UN}$ , так как все высшие нитриды урана при этом становятся неустойчивыми.

По данным работы [90], растворимость азота в металлическом уране при температуре плавления оценена в  $0,001$  вес.%; в твердом уране она еще меньше и составляет около  $0,0001$  вес.%. В расплавленном техническом уране могут присутствовать твердые частицы монопнитрида. Это обстоятельство является причиной роста вязкости расплавленного урана и сегрегации азота в верхней части слитка при затвердевании жидкого металла [40]. Измерения растворимости азота в уране осложняются тем, что скорость образования нитрида из плотного урана значительно уже при  $600$ — $700^{\circ}\text{C}$ , а из тошкового порошка урана, полученного разложением гидрида, — даже при  $300$ — $350^{\circ}\text{C}$ . Растворимость урана в монопнитриде также не может быть большой, так как параметры кристаллической решетки монопнитрида заметно не меняются с изменением соотношения  $\text{U} : \text{N}$  (в препаратах, полученных сплавлением урана с монопнитридом при высокой температуре). Мала также



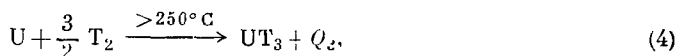
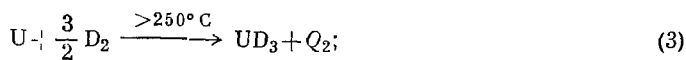
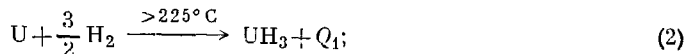
и растворимость моонитрида UN в уране, по крайней мере в твердом состоянии [27].

Диаграмма состояния системы уран — азот приведена на рис. 60. Из нее следует, что минимальное давление азота для получения UN равно 2,5 атм. При более высоком давлении UN плавится при 2850° С. При давлении азота в 1 атм UN разлагается при 2800° С, теряя азот и образуя жидкую фазу с содержанием 4,6 вес. % азота. При давлении азота 10<sup>-4</sup> атм UN разлагается при 2080° С с образованием жидкой фазы, содержащей 0,45 вес. % азота, а дальнейшее уменьшение давления снижает температуру разложения еще ниже.

Наряду с моонитридом в системе уран — азот образуются высшие нитриды U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и UN<sub>2</sub>. Структура этих соединений неодинакова: полуторный нитрид имеет о. ц. к.-решетку типа Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $a = 10,67 \text{ \AA}$ ; динитрид имеет г. ц. к.-решетку типа CaF<sub>2</sub> с  $a = 5,32 \text{ \AA}$ . Однако эти соединения образуют между собой одну фазу твердого раствора.

Влияние давления азота на температуру распада фазы твердого раствора U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> — UN<sub>2</sub> видно из приведенной диаграммы состояния. При 5, 1 и 10<sup>-4</sup> атм U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> устойчив соответственно до 1520, 1345 и 780° С. Увеличение давления и понижение температуры способствует образованию высших нитридов, причем стехиометрический состав U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> не образуется при низких температурах.

Водород и его изотопы — дейтерий и тритий — вступают в реакцию со стружками или кусками урана при температуре соответственно 225 и 250° С. При этом образуются гидрид, дейтерид и тритид урана по реакциям:



где  $Q_1 \approx Q_2 \approx Q_3 \approx 30,3 \text{ ккал/моль}$ .

Было замечено, что дальнейшее нагревание гидрида, дейтерида и тритида урана до 350—400° С при парциальном давлении водорода, дейтерия и трития 1 атм ведет к их разложению.

Наибольшая скорость реакции (2), равная примерно  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ г-атом H/(см}^2 \cdot \text{мин)}$ , соответствует 225° С. Выше указанных в реакциях (2)—(4) температур скорость их понижается в результате разложения гидрида, дейтерида и тритида. Значения упругости диссоциации гидрида, дейтерида и тритида урана при более высоких температурах даны в табл. 36 и 37 [4, 91].

Из приведенных уравнений диссоциации видно, что упругость диссоциации дейтерида и тритида урана в 1,5—2 раза больше, чем гидрида урана.

Таблица 36

Упругость диссоциации гидрида урана  
при повышенных температурах [4]

| Температура, °С | Упругость диссоциации |       | Уравнение диссоциации<br>(упругость, мм рт. ст.)       |
|-----------------|-----------------------|-------|--------------------------------------------------------|
|                 | мм рт. ст.            | атм   |                                                        |
| 400             | 350                   | 0,46  | $\lg p = -\frac{6270}{T} -$<br>$-6,0146 \lg T - 28,92$ |
| 500             | 2 560                 | 3,29  |                                                        |
| 600             | 11 910                | 15,40 |                                                        |

Таблица 37

Упругость диссоциации  $UD_3$  и  $UT_3$  [91]

| Соединение | Упругость диссоциации,<br>мм рт. ст. |        | Температура<br>(упругость дис-<br>социации<br>1 атм), °C | Уравнение диссоциации<br>(упругость, мм рт. ст.) |
|------------|--------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|            | 25° C                                | 300° C |                                                          |                                                  |
| $UD_3$     | $2,2 \cdot 10^{-6}$                  | 38     | 414                                                      | $\lg p = -\frac{4500}{T} + 9,43$                 |
| $UT_3$     | $3,6 \cdot 10^{-6}$                  | 45,7   | 406                                                      | $\lg p = -\frac{4471}{T} + 9,401$                |

Вследствие образования гидрида урана нельзя изучать растворимость водорода в уране при низких температурах и высоком давлении. Например, при парциальном давлении водорода 1 атм растворимость может быть измерена только при температуре выше  $435^\circ\text{C}$ , т. е. выше температуры разложения гидрида при атмосферном давлении.

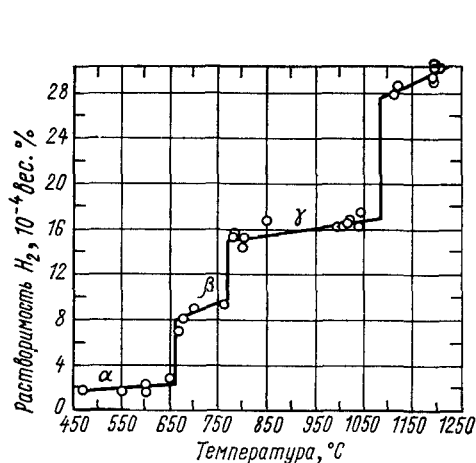


Рис. 61. Изобара растворимости водорода в металлическом уране (в равновесии с водородом при атмосферном давлении).

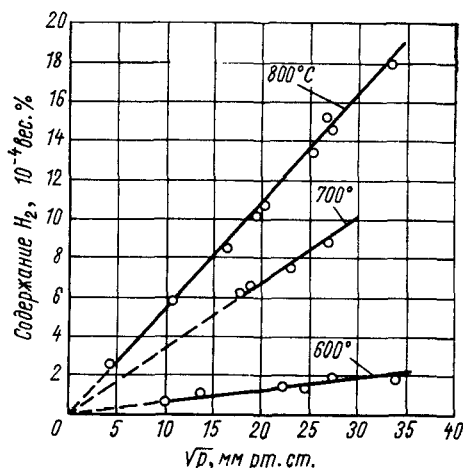


Рис. 62. Изотермы растворимости водорода в металлическом уране в зависимости от  $\sqrt{p}$  при температурах 600, 700 и  $800^\circ\text{C}$

Растворимость водорода в уране гораздо меньше, чем в таких металлах, как титан, цирконий и даже железо, однако она значительно возрастает с увеличением температуры, особенно для жидкого урана.

В отливках урана могут остаться окклюдируемыми значительные количества водорода, растворенного в расплавленном металле. На рис. 61 приведена изобара растворимости при давлении водорода 1 атм [27]. Она показывает, что равновесное содержание водорода в  $\alpha$ -фазе урана составляет около  $2 \cdot 10^{-4}$  вес. % и мало изменяется в зависимости от температуры. Это соответствует приблизительно  $0,4 \text{ см}^3$  водорода на  $1 \text{ см}^3$  металла, или 1 атому водорода на 2000 атомов урана. Превращение  $\alpha$ -урана в  $\beta$ -уран при  $662^\circ\text{C}$  вызывает рост растворимости водорода от  $2 \cdot 10^{-4}$  примерно до  $8 \cdot 10^{-4}$  вес. %, переход  $\beta \rightarrow \gamma$  при  $770^\circ\text{C}$  — дальнейшее повышение до  $15 \cdot 10^{-4}$  вес. %. Резкое увеличение растворимости — с  $17 \cdot 10^{-4}$  до  $28 \cdot 10^{-4}$  вес. % — соответствует температуре плавления урана ( $1130^\circ\text{C}$ ). Содержание водорода в жидком металле быстро возрастает с увеличением температуры, достигая  $30 \cdot 10^{-4}$  вес. % при  $1250^\circ\text{C}$ .

Было установлено, что растворимость водорода в уране пропорциональна квадратному корню из величины парциального давления водорода. На рис. 62 показано, что изотермы растворимости как функции квадратного корня давления являются прямыми линиями. Такая прямая пропорциональность растворимости квадратному корню из значения давления показывает, что водород растворяется в уране в форме свободных атомов. Это правило имеет силу для всех трех фаз твердого урана ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ), так как для каждой из них изотерма имеет вид прямой линии.

На рис. 63 представлена диаграмма состояния системы уран — водород при давлении водорода 1 атм. Как следует из диаграммы, при медленном

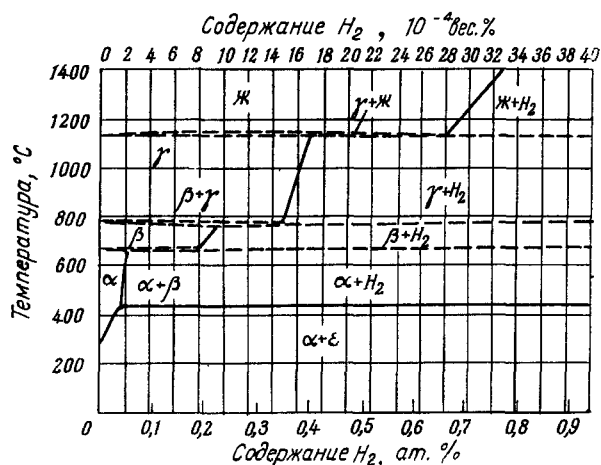


Рис. 63. Диаграмма состояния системы уран — водород.

охлаждении урана с высоких температур водород будет выделяться из твердого раствора, и при температуре ниже 425° С он образует гидрид  $UH_3$ , который можно обнаружить металлографически в виде хлопьевидных включений. При быстром охлаждении уже нельзя ожидать образования гидрида, так как уран быстро приобретает низкую температуру, при которой реакция идет слишком медленно. При достаточно больших концентрациях гидрид образуется преимущественно в местах с несовершенной кристаллической решеткой. Это приводит к возникновению структуры с гид-

ридной сеткой по границам зерен, хотя чаще всего хлопьевидные включения гидрида в слитке урана остаются практически изолированными [40].

Чистый  $UH_3$  плавится при температуре 1005—1085° С под давлением водорода 595 атм. Он обладает металлическими свойствами и встречается в двух аллотропических модификациях:  $\alpha$ - $UH_3$  и  $\beta$ - $UH_3$ .  $\alpha$ -Фаза  $UH_3$  имеет кубическую решетку с постоянной  $a = 4,153$  Å. Он устойчив примерно до 100° С, а при более высоких температурах полностью переходит в  $\beta$ - $UH_3$ , имеющий более сложную структуру, в которой атомы водорода расположены в несколько деформированном тетраэдре на одинаковом расстоянии от атомов урана. Электропроводность и теплопроводность гидрида урана мало отличаются от электропроводности и теплопроводности металлического урана.

Ниже 173° К у гидрида урана начинают проявляться ферромагнитные свойства.

Гидрид урана с гидридами других металлов образует более устойчивые двойные и тройные гидриды. Особый интерес представляют двойные и тройные гидриды урана, иттрия и циркония, поскольку эти материалы могут быть использованы в качестве горючего для ядерных реакторов [92].

## § 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ДРУГИМИ ГАЗАМИ

С кислородом воздуха уран энергично взаимодействует при температурах выше 350° С. При 600° С скорость проникновения его в компактный металл достигает 1,5 мм/ч, причем образующаяся окалина на поверхности металла отскакивает и не предохраняет металл от дальнейшего окисления. При повышении температуры до 700° С уран сгорает по реакции (1).

Более устойчив уран по отношению к двуокиси углерода. Этот газ нашел применение как теплоноситель в реакторах с газовым охлаждением [93]. В табл. 38 приводятся данные по взаимодействию урана с двуокисью углерода при различных температурах. Для сравнения приведены данные о взаимодействии урана с другими газами в аналогичных условиях.

Т а б л и ц а 38

Взаимодействие урана с газами

| Темпера-<br>тура, °С | Скорость проникновения, см/ч |                     |                     |                     |
|----------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                      | воздух                       | водяной пар         | CO <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub>      |
| 200                  | $7 \cdot 10^{-5}$            | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-6}$ | $2,7 \cdot 10^{-1}$ |
| 250                  | $4,4 \cdot 10^{-4}$          | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $2,9 \cdot 10^{-6}$ | $3,0 \cdot 10^{-1}$ |
| 300                  | $1,1 \cdot 10^{-3}$          | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | $4,3 \cdot 10^{-6}$ | $1,9 \cdot 10^{-1}$ |
| 350                  | $3,7 \cdot 10^{-3}$          | $3,5 \cdot 10^{-2}$ | $5,5 \cdot 10^{-6}$ | —                   |
| 400                  | $1,1 \cdot 10^{-2}$          | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $5,6 \cdot 10^{-6}$ | —                   |
| 450                  | —                            | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | —                   |
| 500                  | —                            | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | —                   |
| 550                  | —                            | —                   | —                   | —                   |
| 600                  | —                            | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | —                   | —                   |

### § 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ВОДОЙ И ПАРОМ

Во влажной атмосфере окисление металлического урана происходит быстрее, чем на воздухе, а в воде уран имеет очень низкую коррозионную стойкость. Логарифм скорости коррозии нелегированного урана в насы-

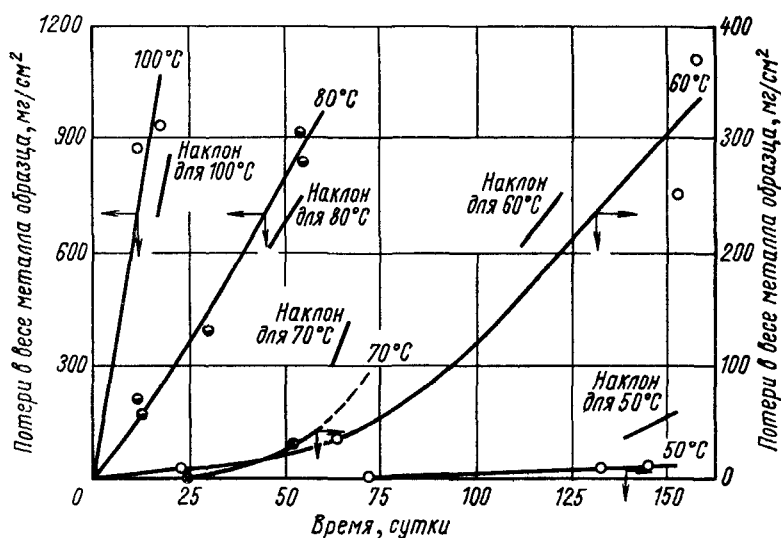
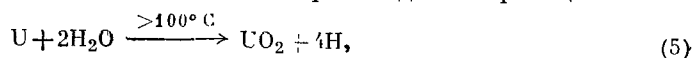


Рис. 64. Коррозия технического урана в насыщенном воздухе и дистиллированной воде.

щенной водородом воде изменяется линейно с обратной величиной температуры в области от 50 до 225° С, причем в кипящей воде скорость коррозии достигает  $2,7 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  [93].

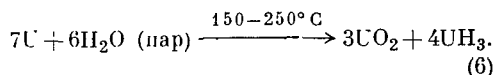
Взаимодействие урана с кипящей водой происходит по реакции



причем выделяющийся атомарный водород ускоряет коррозию урана вследствие образования гидроксида.

В аэрированной воде скорость коррозии урана вначале меньше, чем в воде, насыщенной водородом. Это явление зависит от образования защитной окисной пленки. Но затем скорость реакции возрастает и приближается к значению, полученному в насыщенной водородом воде, как это видно из кривых на рис. 64.

Водяной пар реагирует с ураном при температуре 150—250° С. Предполагают [27], что при этом происходит следующая реакция:



При 600—700° С образуется чистая двуокись урана и водород. Образование закиси-окиси урана не наблюдалось даже при 1000° С.

В более поздних работах было показано, что основным продуктом реакции между водяным паром и ураном уже при 280—300° С являются только окислы урана, причем скорость коррозии во всех случаях подчиняется линейному закону и достигает 2,7—3,5 мг/(см²·ч) при 100° С и 212—328 мг/(см²·ч) при 400° С. При нарушении герметичности оболочек твэлов в реакторах с пароводяным теплоносителем происходит катастрофическое ускорение реакции взаимодействия теплоносителя с топливом. Образующийся водород в момент выделения быстро диффундирует через

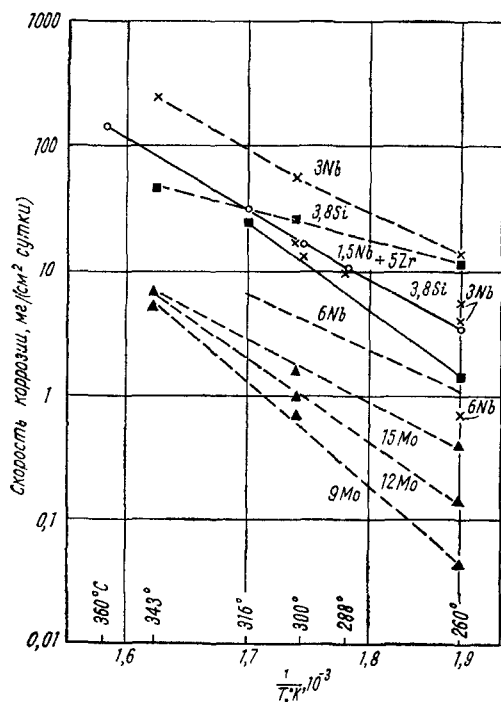


Рис. 65. Влияние легирования урана на скорость коррозии в дистиллированной воде (на кривых указано содержание легирующего элемента в вес. %).

все тело сердечника, образуя гидрид урана. Это вызывает газовое распухание, которое сопровождается разрушением оболочки. При этом тонкий порошок гидроксида урана диспергируется в теплоносителе и разносится по всему контуру, что приводит к аварийной остановке реактора и затрудняет его ремонт. По данным работы [94], коррозионная стойкость урана в пароводяной среде может быть значительно улучшена путем его легирования молибденом, цирконием, ниобием и кремнием (рис. 65).

#### § 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С УГЛЕРОДОМ

Уран является карбидообразующим элементом. При нагревании спрессованных брикетов из смеси порошков урана и углерода взаимодействие между элементами наблюдается уже при 750—800° С [27]. При плавлении урана в графитовых тиглях среднее содержание в нем углерода достигает 0,05 вес. % [40]. Однако в отдельных случаях, особенно при повторных переплавках урана в графитовых тиглях, содержание углерода в нем может быть значительно выше. На рис. 66 показан урановый угол диаграммы состояния системы уран — углерод [95], из которой следует, что при содержании углерода 0,05 вес. % образуется эвтектика с температурой плавления 1116,6° С. Растворимость углерода в  $\gamma$ -урани при температуре эвтектики достигает примерно 0,017 вес. %. Растворимость углерода в  $\beta$ -урани не превышает 0,002 вес. %, а в  $\alpha$ -урани она практически отсутствует. Выше линии ликвидуса наблюдается полная растворимость углерода в уране. При 1450° С—

обычной температуре разливки урановых слитков — уран может растворить (согласно диаграмме состояния) около 0,17 вес. % углерода, прежде чем образуются избыточные карбиды. Отсюда следует, что выдержка расплава в графитовом тигле при высокой температуре может быть причиной значительного науглероживания металла.

При охлаждении в изложнице из жидкого урана будет выделяться УС. Включения монокарбида урана в техническом металле могут иметь форму дендритов, прямоугольных частиц с плоскими гранями или частиц с неправильной крестообразной формой (размером около 20 мкм). При плавке урана внутренние стенки графитового тигля защищаются образующейся пленкой карбида урана. Поэтому разрушение графитового тигля становится заметным только при температуре выше 1650° С, когда эти пленки разрушаются.

Соединения урана с углеродом имеют важное значение для высокотемпературных ядерных реакторов. Свойства карбидов урана и равновесие в системе уран — углерод описаны подробнее в гл. IX, посвященной тугоплавким соединениям урана.

## § 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Жидкие расплавленные металлы реагируют с ураном, образуя сплавы и многочисленные интерметаллические соединения. Однако  $\alpha$ - и  $\beta$ -уран имеет очень сложную кристаллическую структуру, и ни один металл не обладает хорошей растворимостью в уране, находящемся в этих модификациях. Зная размеры атомов, взаиморастворимость металлов обычно можно предсказать на основании правила Юма — Розери. Однако растворимость жидких металлов в  $\alpha$ - и  $\beta$ -уране нельзя предсказать, так как поле сил вокруг атомов в их плоскостях оказывается эллиптическим, а действительный диаметр — неопределенным. Поэтому на основании правила Юма — Розери нельзя предсказать также величину обратной растворимости  $\alpha$ - и  $\beta$ -урана в других жидких металлах. Такие жидкометаллические теплоносители, как натрий, смесь натрия с калием или литий, свободные от загрязнений кислородом, не взаимодействуют с ураном даже при продолжительном контакте при 500° С [14]. Сплавы или интерметаллические соединения урана с щелочными или щелочно-земельными металлами вообще неизвестны (кроме бериллия, который образует с ураном тугоплавкий интерметаллид состава  $UBe_{13}$ ).

Растворимость  $\alpha$ -урана в легкоплавких тяжелых металлах, таких, как свинец, висмут, олово и их сплавы, довольно ограничена. Растворимость урана в жидком сплаве свинец — висмут при 500° С не превышает 0,03 вес. %. Растворимость урана в висмуте значительно выше и возрастает с повышением температуры. Например, растворимость  $\alpha$ -урана в висмуте возрастает с увеличением температуры от точки плавления висмута (271° С) до температуры перехода  $\alpha$ -урана в  $\beta$ -уран (662° С) от 0,1 до 3 вес. %.

Растворимость  $\alpha$ -урана в ртути до 1941 г. считалась ничтожной (порядка  $10^{-5}$  вес. %). Однако позднее было установлено, что тонкодисперсный

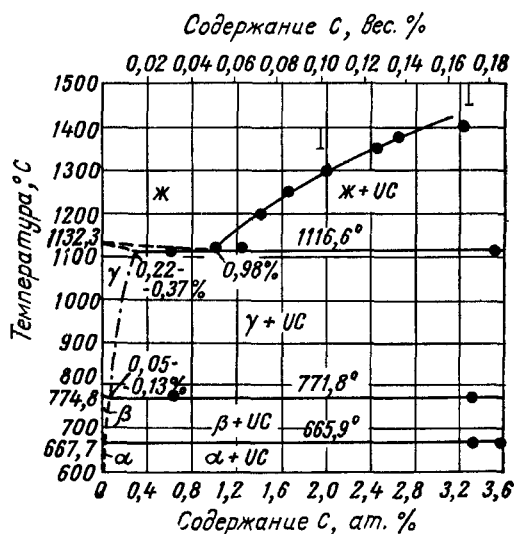


Рис. 66. Урановый угол диаграммы состояния системы уран — углерод.

порошок урана из гидрида урана растворяется в ртути с образованием амальгам [27]. Амальгамы, содержащие до 1 вес. % урана, — жидкие, довольно устойчивые на воздухе; амальгама, содержащая 1—15 вес. % урана, — серое, пирроформое твердое вещество.

В противоположность  $\alpha$ - и  $\beta$ -урану в  $\gamma$ -уране, имеющем простую структуру объемноцентрированного куба, многие металлы хорошо растворимы. Это свойство урана оказывается весьма ценным при получении сплавов урана, используемых в качестве металлического ядерного горючего, но оно вызывает в то же время большие трудности при выборе материалов для защитных оболочек твэлов.

## § 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ОБОЛОЧКАМИ

Защитные оболочки и ядерное горючее должны находиться в контакте друг с другом, но не вступать в химическое взаимодействие между собой. Идеальная совместимость материалов оболочки и горючего подразумевает полное отсутствие реакции между ними в области температур, установленных для реактора. Однако некоторые отклонения от этого допускаются,

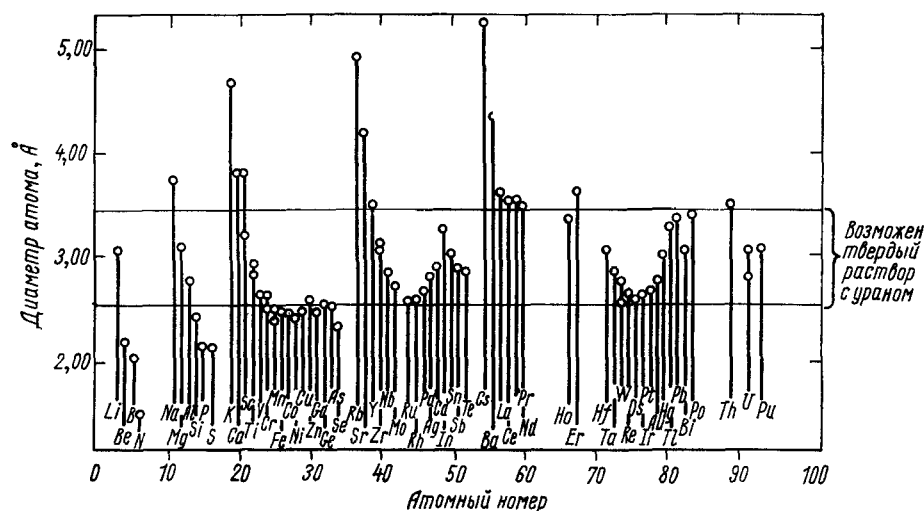


Рис. 67. Атомные диаметры элементов, образующих твердые растворы с ураном.

если взаимодействие между оболочкой и сердечником может быть предотвращено посредством промежуточных защитных слоев и поверхностных пленок из окиси или интерметаллических соединений.

Совместимость материала оболочки зависит от взаимных растворимостей покрытия с горючим, теплоносителем и замедлителем. Растворимости в них не должны быть большими, чтобы это не привело к растворению защитной оболочки в теплоносителе, поглощению ее топливом или к общему ухудшению механических и физических свойств защитной оболочки. Величина растворимости металлов в  $\gamma$ -уране может быть оценена из соответствующих диаграмм состояния. Наличие или отсутствие взаимной растворимости металлов, для которых нет диаграмм состояния, можно приближенно определить по правилу Юма — Розери. На рис. 67 схематически показаны диаметры атомов всех металлов в порядке возрастания атомного номера элемента и указана область, в которой возможно образование твердого раствора. Нетрудно видеть, что все металлы с высокой температурой плавления, за исключением вольфрама и металлов третьего переходного периода (от хрома до пикеля), являются взаимнорастворимыми с  $\gamma$ -ураном.

Экспериментальные исследования показали, что сопротивление воздействию урана элементов, образующих с этим металлом эвтектические системы, очень мало при температуре выше эвтектической. Было установлено, что в качестве материала оболочек для жидкого урана в течение непродолжительного времени могут применяться только вольфрам и тантал, а в течение очень ограниченного периода — ниобий, цирконий, титан и молибден. Сопротивляемость этих металлов образованию сплавов с твердым ураном увеличивается в следующем порядке: молибден, титан, цирконий, ниобий, тантал, вольфрам. При этом только два последних металла не вступают в реакцию при температуре ниже температуры плавления урана. Из всех исследованных металлов вольфрам является наиболее инертным по отношению к урану (табл. 39) [4].

Таблица 39

Температуры взаимодействия оболочек из различных металлов с ураном  
(скорость пропитки 0,5 мм/мин)

| Металл   | Температура, °C | Металл                       | Температура, °C |
|----------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| Вольфрам | 1500            | Тантал с никелевым покрытием | 1130            |
| Тантал   | 1460            | Хром                         | 1000            |
| Ниобий   | 1430            | Никель                       | } 850—950       |
| Цирконий | 1380            | Нержавеющая сталь            |                 |
| Титан    | 1350            | Нимоник                      |                 |
| Молибден | 1280            | Инконель                     |                 |
| Ванадий  | 1130            |                              |                 |

Совершенствование реакторов на быстрых нейтронах, рассчитанных на увеличение температуры поверхности раздела между топливом и защитной оболочкой или на использование жидких сплавов, может зависеть от наличия чистого вольфрама в пригодном для обработки виде.

Хорошая сопротивляемость тантала растворению в уране сводится на нет вследствие межкристаллитного проникновения жидкого урана, приводящего к потере механической прочности. С точки зрения химических и физических свойств для защиты урана и его сплавов в реакторах на тепловых нейтронах наиболее подходящими металлами оказались бериллий, магний, цирконий, алюминий (качественные показатели снижаются в нисходящем порядке).



## Г Л А В А VII

# СПЛАВЫ УРАНА

### § 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТРЕБОВАНИЯ К СПЛАВАМ УРАНА

Возможность использования чистого урана для изготовления металлических твэлов ограничена из-за плохих механических свойств этого металла. Термическая, или термомеханическая, обработка урана, позволяющая получить более устойчивую мелкозернистую и квазиизотропную структуру, не решает полностью проблему устойчивости металлического ядерного горючего. Лучшим решением задачи повышения устойчивости горючего в металлических твэлах является легирование урана различными элементами.

В настоящее время применяют следующие виды легирования урана для получения металлического ядерного горючего [31]:

1) легирование небольшими количествами (сотые доли процента) железа, кремния и алюминия (при закалке у такого урана измельчаются зерна и повышаются механические свойства, что ослабляет радиационное огрубление поверхности сердечников твэлов);

2) легирование не только с целью измельчения зерна и улучшения свойств, но и для тонкодисперсного распределения интерметаллидных фаз, способствующего снижению газового распухания сердечников твэлов;

3) легирование урана (в количестве нескольких процентов) молибденом, ниобием или цирконием, т. е. элементами, образующими широкие области твердых растворов с  $\gamma$ -модификацией урана (при непрерывной или изотермической закалке таких сплавов получают тонкодисперсные мартенситообразные и пластинчатые структуры высокой прочности; при содержании в сплавах более 17 ат. % молибдена или ниобия при всех условиях сохраняется  $\gamma$ -твердый раствор);

4) легирование с целью измельчения зерна, упрочнения и фиксации  $\beta$ -фазы (для работы твэлов в области температур  $\beta$ -фазы).

К сплавам, получаемым при легировании урана, предъявляются весьма строгие и разнообразные требования. Прежде всего они должны обеспечивать минимальный паразитный захват нейтронов, что позволит уменьшить загрузку в реактор  $U^{235}$ . Для удовлетворения этого требования необходимо применять легирующие элементы с минимальной величиной сечения захвата нейтронов. Не менее важным требованием является сохранение формы и размеров сердечников твэлов при работе в реакторе.

Изменение формы и размеров сердечников из урана при работе приводит к нарушению пространственного расположения твэлов, что резко сказывается на тепловом режиме реактора и условиях теплосъема. Эти изменения могут вызвать неравномерное распределение потока теплоносителя и, как следствие этого, местные перегревы и разрушения защитных оболочек.

Сплавы урана должны не только сохранять устойчивость, но и обладать высокой механической прочностью и пластичностью. Большие тепловые

потоки приводят к возникновению в ядерном горючем резких температурных градиентов, являющихся источниками внутренних напряжений. Как показывают расчеты, значение максимальных термических напряжений определяется не только геометрией и величиной теплового потока с единицы поверхности горючего, но и такими характеристиками горючего, как модуль упругости, коэффициент Пуассона, коэффициент термического расширения и теплопроводность. Термические напряжения могут быть настолько значительными, что при низкой прочности горючего вызовут или значительную пластическую деформацию, или, в случае малой пластичности материала, образование трещин. И тот и другой случай приводит к нарушению нормальной работы твэлов [29].

Наряду с хорошими механическими свойствами урановые сплавы как ядерное горючее должны обладать высокой коррозионной и эрозивной устойчивостью по отношению к теплоносителю. В условиях длительной работы реактора возможны аварии, при которых происходит прорыв защитных оболочек твэлов. В этом случае при слабой коррозионной устойчивости горючее и продукты деления очень быстро могут вымываться теплоносителем, что приведет к накоплению их на поверхности, в зазорах и щелях коммуникаций первичного контура и вызовет значительные трудности при эксплуатации реактора.

При выборе сплава как ядерного горючего особое внимание следует обращать также на совместимость его с материалом защитной оболочки при рабочих температурах. При этом должна быть исключена возможность диффузионного взаимодействия между ними, иначе могут возникнуть повреждения, ведущие к разрушению твэлов. Наконец, одним из важных требований, предъявляемых к сплавам как к ядерному горючему, является их хорошая обрабатываемость.

Технологические свойства сплавов должны обеспечивать возможность экономически выгодного массового производства твэлов необходимого профиля и размеров.

В настоящее время опубликованы диаграммы состояния урана почти со всеми элементами [96]. На основе этих диаграмм предсказано и изучено влияние ряда легирующих добавок на структуру и свойства урановых сплавов.

Однако из большого числа изученных сплавов немногие удовлетворяют, и то лишь частично, указанным требованиям. К числу таких сплавов относятся двойные и тройные сплавы урана с молибденом, алюминием, цирконием, ниобием и некоторыми другими элементами.

## § 2. УРАН КАК СПЛАВООБРАЗУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ

При взаимодействии урана с другими элементами наблюдаются три вида сплавообразования: 1) образование твердого раствора; 2) образование интерметаллического соединения и 3) образование простой эвтектики, причем последнее взаимодействие может происходить одновременно с первым и вторым.

При оценке действия на уран легирующих добавок необходимо учитывать, каков предел растворимости в уране этих добавок, каковы свойства образующихся соединений, растворяются ли эти соединения в уране и как влияет введение в определенной пропорции нескольких легирующих добавок.

Если легирующий элемент образует твердый раствор с ураном, то особенно большое влияние на прочность, твердость, теплопроводность, электропроводность и другие свойства его будут оказывать первые небольшие добавки этого элемента.

Большую роль играет процесс образования интерметаллидов. Если эти соединения имеют высокую температуру плавления и присутствуют в виде отдельных сфероидальных частиц, то их воздействие на ухудшение меха-

нических свойств будет иметь место лишь при большой объемной концентрации интерметаллидов. Наоборот, при небольшой концентрации интерметаллидов в большинстве случаев наблюдается упрочнение металла за счет дисперсионного твердения. Однако если интерметаллические соединения выделяются на границах зерен, в результате чего возникают граничные цепочки, сетки или даже пленки, то уже при относительно низких концентрациях интерметаллидов может наблюдаться значительная потеря пластичности.

В соответствии со сказанным все урановые сплавы разделяют на следующие классы: 1) сплавы, в которых нет соединений и растворимости в твердом состоянии; 2) сплавы, в которых образуются соединения, но нет растворимости в твердом состоянии; 3) сплавы, в которых имеется незначительная растворимость в твердом состоянии, но нет соединений; 4) сплавы, в которых имеется растворимость в твердом состоянии и образуются интерметаллические соединения, и 5) сплавы, в которых имеется широкая область растворимости урана.

### Сплавы урана, в которых нет растворимости в твердом состоянии и нет соединений

Типичным примером сплавов этого класса являются сплавы урана с магнием, торием, кальцием, иттрием и натрием [96]. Из названных систем диаграммы состояния построены только для сплавов урана с магнием и торием. Диаграмм состояния систем урана с натрием и кальцием пока нет, хотя известно, что растворимость урана в жидком натрии при  $97,8^\circ\text{C}$  не превышает 0,05 вес. %.

Известно также, что при контакте этих металлов в течение длительного времени при температуре  $550^\circ\text{C}$  какого-либо взаимодействия не наблюдалось [4].

Не обнаружено взаимодействие также между ураном и кальцием (даже при весьма высоких температурах). Это обстоятельство явилось одной из причин того, что кальций применяется в качестве восстановителя при получении чистого урана по одному из производственных методов.

Не смешиваются и практически нерастворимы друг в друге уран и магний. Диаграмма состояния этих элементов представляется прямой линией. Растворимость урана в магнии, по последним данным, определяется в 0,002 вес. % при  $650^\circ\text{C}$  и в 0,17 вес. % при  $1132^\circ\text{C}$  [96]. Температуры фазовых превращений в уране при сплавлении его с магнием практически не меняются. Так же как кальций, магний используется в качестве восстановителя  $\text{UF}_4$  для получения чистого металлического урана.

Диаграмма состояния системы уран — торий приведена на рис. 68. В ней име-

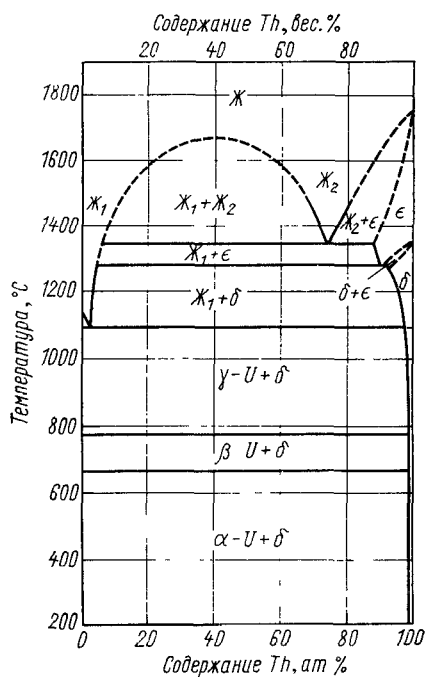


Рис. 68. Диаграмма состояния системы уран — торий.

ются монотектика, эвтектика и перитектоид. Растворимость тория в уране весьма незначительна: при  $900^\circ\text{C}$  она составляет 0,3 ат. %, а при  $1000^\circ\text{C}$  — 2,0 ат. %. Однако растворимость урана в тории значительно выше и составляет при комнатной температуре около 1 вес. %, а при  $1250^\circ\text{C}$  — 7,5 вес. % (см. рис. 13, часть III).

В термообработанном состоянии сплавы тория с 3—7 вес.% урана имеют структуру твердого раствора. Они хорошо поддаются механической обработке и значительно увеличивают свою прочность при холодной деформации [97]. Эти сплавы имеют большое значение для реакторов с воспроизводством ядерного горючего, так как позволяют использовать торий в ядерной энергетике.

### Сплавы урана, в которых образуются соединения, но нет растворимости в твердом состоянии

Примером сплавов такого типа могут служить сплавы урана с висмутом, свинцом, цинком и медью, а также с неметаллическими элементами — углеродом, кислородом, бором и фосфором. Многие диаграммы состояния указанных систем требуют уточнения, а диаграмма системы уран — фосфор еще не построена. Сплавы урана с висмутом имеют важное значение при использовании жидкометаллического ядерного горючего. Диаграмма состояния системы уран — висмут дана на рис. 69. В ней существуют три интерметаллических соединения:  $UBi$ ,  $U_3Bi_4$  и  $UBi_2$ . Растворимость урана в висмуте при температуре плавления последнего ( $271^\circ C$ ) равна 0,031 вес.%, а при  $700^\circ C$  — 3,1 вес.% [96].

В системе уран — свинец подтверждено существование двух интерметаллических соединений:  $UPb$  и  $UPb_3$ , а также полное отсутствие растворимости в твердом состоянии. Несмотря на очень малую растворимость урана в свинце (0,002 вес.% при  $416^\circ C$  и 0,26 вес.% при  $806^\circ C$ ), интерметаллид  $UPb_3$  образуется сравнительно легко, когда уран погружается в расплавленную свинцовую ванну при его термической обработке. Поэтому выдержка урана в ванне с расплавленным свинцом при его термообработке должна быть минимальной.

В системе уран — олово существует три интерметаллических соединения, из которых одно —  $USn_3$  — хорошо изучено. Оно изоморфно с интерметаллидами  $UAl_3$ ,  $UGa_3$ ,  $UIn_3$  и  $UPb_3$  [96]. Два других интерметаллида в этой системе —  $U_3Sn_4$  и  $U_3Sn_5$  — исключительно пирофорны, что сильно затрудняет обращение с ними при изучении. Уран в олове практически не растворяется.

Диаграмма состояния системы уран — цинк изучена при давлении пара цинка 5 атм [98]. Растворимость цинка в уране очень мала и не подтверждена экспериментальными методами. Растворимость урана в цинке при температуре плавления последнего ( $419^\circ C$ ) определена в 0,025 вес.%, а при температуре  $700^\circ C$  — 3,1 вес.%. Для давления 1 атм диаграмма состояния вплоть до  $910^\circ C$  имеет такой же вид, как и при 5 атм. При меньшем давлении цинк кипит при  $910^\circ C$ , а интерметаллическое соединение  $UZn_9$  разлагается при  $945^\circ C$  на пары цинка и жидкость, которая имеет приблизительно эвтектический состав. Выше  $947^\circ C$  пары цинка,  $\gamma$ -уран и жидкая фаза находятся в равновесии.

Диаграмма состояния системы уран — медь сильно напоминает диаграмму состояния системы уран — торий с тем лишь отличием, что в ней оба

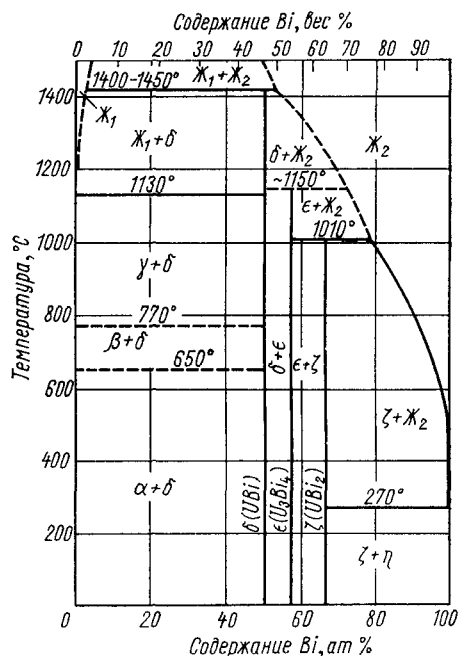


Рис. 69. Диаграмма состояния системы уран — висмут.

ружено только одно интерметаллическое соединение  $UCu_5$  (содержащее 83 вес.% меди). Имеется экспериментальное доказательство очень малой растворимости урана в  $UCu_5$ . Данные о заметной растворимости урана в меди или меди в уране экспериментально не получены.

Диаграммы состояния систем урана с углеродом и кислородом подробно рассмотрены ниже (см. рис. 102 и 90).

### Сплавы урана с незначительной растворимостью в твердом состоянии, в которых нет интерметаллидов

Сплавы такого типа уран образует с пятью элементами: хромом, серебром, танталом, вольфрамом и ванадием.

Диаграмма состояния системы уран — хром показана на рис. 70 [96]. Эвтектическая точка в ней соответствует содержанию примерно 19,4 ат.% хрома. Интерметаллические соединения в системе отсутствуют. Поэтому

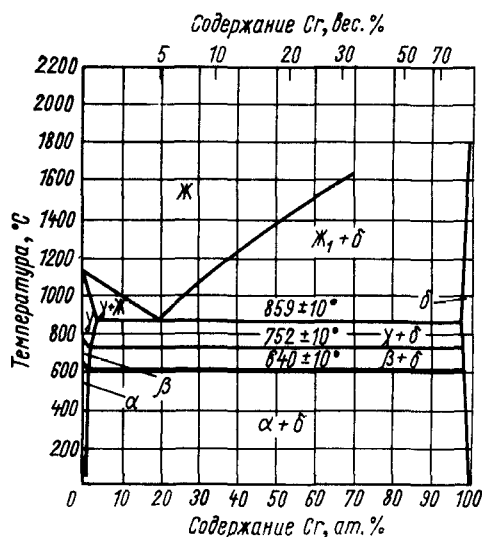


Рис. 70. Диаграмма состояния системы уран — хром.

влияние добавок хрома на свойства и обрабатываемость урана обусловлено главным образом его незначительной растворимостью в твердом состоянии во всех трех аллотропических модификациях урана. Хром настолько уменьшает скорость  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, что путем закалки в воду можно зафиксировать при комнатной температуре  $\beta$ -фазу урана. Это обстоятельство позволяет применять разнообразные режимы термообработки и тем самым в широких пределах изменять размер зерна и структуру этих сплавов. Растворимость хрома в  $\gamma$ -уране при температуре  $810^\circ\text{C}$  равна 4 ат.%. При температурах  $752$  и  $640^\circ\text{C}$  между хромом,  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазами урана происходят реакции эвтектидного типа. Растворимость хрома в  $\beta$ -фазе урана при эвтектидной температуре составляет примерно 1 ат.%. Растворимость хрома в  $\alpha$ -фазе урана равна 0,5 ат.% при температуре  $640^\circ\text{C}$  и 0,2 ат.% при  $500^\circ\text{C}$ . Благодаря растворимости хрома в  $\alpha$ -уране легирование хромом используется с целью измельчения зерна металлического урана. Метод легирования урана хромом с последующей изотермической  $\beta$ -обработкой нашел практическое применение для создания в уране мелкозернистой равноосной структуры с величиной зерна 30—50  $\mu\text{м}$ . Изотермическая  $\beta$ -обработка легированного хромом урана улучшает его механические свойства и повышает радиационную стойкость. При легировании урана хромом необходимо иметь в виду, что уже незначительные добавки хрома увеличивают его твердость и уменьшают размер зерна, особенно после  $\beta$ -термообработки сплава, ранее подвергнутого механической обработке в  $\alpha$ -фазе. Однако выплавленный в дуге сплав урана с 0,35 вес.% хрома после  $\beta$ -термообработки имеет достаточно хорошую пластичность и поверхность исключительно высокого качества.

Диаграмма состояния системы уран — серебро [96] по внешнему виду похожа на диаграмму состояния системы уран — магний, с тем лишь отличием, что в твердом состоянии в серебре растворяется до 0,4 вес.% урана, а растворимость серебра в уране очень мала. Эвтектика на диаграмме соответствует  $950^\circ\text{C}$  при 94,5 вес.% серебра.

На рис. 71 приводится диаграмма состояния системы уран — тантал [96]. Отличительной особенностью ее является наличие перитектической реакции в сплавах, богатых ураном, и незначительная растворимость тантала в  $\gamma$ -урани при более низких температурах (около 2 ат. %).

Диаграмма состояния системы уран — вольфрам очень схожа с диаграммой состояния системы уран — тантал. В урановом конце системы при температуре, несколько превышающей температуру плавления урана, происходит перитектическое превращение. Растворимость вольфрама в уране при  $1000^\circ\text{C}$  составляет около 0,5 ат. %, а растворимость урана в вольфраме при этой температуре равна всего лишь 0,1 ат. %. Диаграмма состояния системы уран — ванадий очень напоминает диаграмму системы уран — хром с тем отличием, что взаимные растворимости урана и ванадия гораздо больше и температура линии ликвидуса на диаграмме лежит ниже.

Максимальная растворимость ванадия в  $\gamma$ -урани при  $1040^\circ\text{C}$  (температура эвтектики) равна 12 ат. %. При снижении температуры до  $727^\circ\text{C}$  (температуры  $\gamma \rightarrow \beta$ -эвтектоидного превращения) растворимость ванадия уменьшается примерно до 9 ат. %. В  $\beta$ -урани при этой температуре растворяется около 2 ат. % ванадия. Растворимость ванадия в  $\alpha$ -урани не превышает 1,5 ат. %. Растворимость урана в ванадии при эвтектической температуре ( $1040^\circ\text{C}$ ) составляет около 4 ат. %. В связи со значительной растворимостью ванадия в уране было высказано предположение, что уран-ванадиевые сплавы пригодны для изготовления твэлов. Однако эти сплавы имеют два существенных недостатка, которые препятствуют их использованию в реакторах на тепловых нейтронах: один из них — несколько большее сечение захвата тепловых нейтронов, чем у других сплавов, легированных элементами с заметной растворимостью в  $\gamma$ -урани, другой — недостаточная стабилизация  $\gamma$ -фазы урана, которая не остается устойчивой в таких сплавах при более низких температурах.

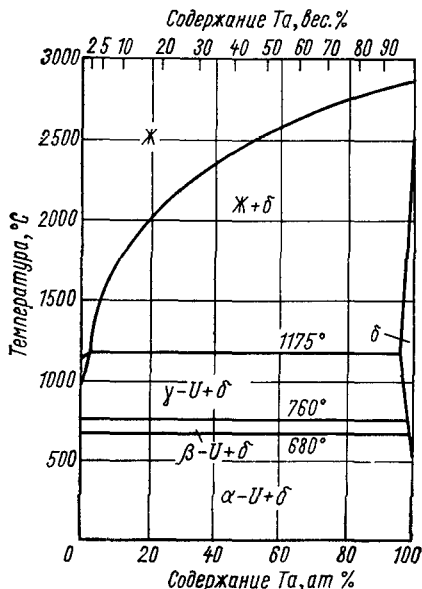


Рис. 71. Диаграмма состояния системы уран — тантал.

### Сплавы урана, в которых образуются интерметаллиды и имеется растворимость в твердом состоянии

В эту группу входят сплавы десяти важных двойных систем, для которых построены диаграммы состояния. К ним относятся сплавы урана с алюминием, бериллием, железом, никелем, кобальтом, марганцем, золотом, кремнием, водородом и азотом.

Диаграмма состояния системы уран — алюминий и свойства образующихся в ней сплавов подробно описаны ниже (см. рис. 80). Добавки алюминия к урану способствуют увеличению его предела текучести, но относительно мало влияют на размер зерна, твердость и предел прочности металла. Пластичность урана при легировании его алюминием уменьшается.

Уран-алюминиевые сплавы способны претерпевать дисперсионное твердение, так как растворимость ближайшего к урану интерметаллида  $\text{UAl}_2$  в  $\gamma$ -урани уменьшается с понижением температуры. Поэтому закалка и последующий отжиг, проводимые после выдержки при температуре максимальной растворимости, приводят к увеличению твердости за счет выделения интер-

металлида. Литой сплав урана с 2,5 ат. % алюминия еще достаточно пластичен. Он легко куется при высоких температурах  $\alpha$ -области и может быть несколько упрочнен закалкой с

Однако литой сплав урана уже с 5 ат. % алюминия при температурах  $\alpha$ -области хрупок и не поддается ковке. Его можно прокатать при 593° С только после разрушения литой структуры прокаткой при 799° С.

На рис. 72 приведена диаграмма состояния системы уран — бериллий по данным Бюзарда [95a].

В системе уран — бериллий образуется интерметаллид  $UBe_{13}$  с температурой плавления 2000° С (в 1,8 раза выше, чем у урана, и в 1,5 раза выше, чем у бериллия). Это соединение имеет сложную графическую решетку типа  $NaZn_{13}$  с параметром 10,27 Å, изоморфную с  $ThBe_{13}$ ,  $ZrBe_{13}$  и  $CeBe_{13}$  [99]. При содержании бериллия в уране менее 5 ат. % (0,2 вес. %) между интерметаллидом  $UBe_{13}$  и ураном образуется эвтектика, соответствующая температуре 1090° С.

Было определено, что растворимость бериллия в  $\gamma$ -уране равна

примерно 0,05 вес. %; растворимость бериллия в  $\beta$ - и  $\alpha$ -уране не подтверждена. Не обнаружена также растворимость урана в бериллии. Часть диаграммы с монотектическим превращением между интерметаллидом  $UBe_{13}$  и бериллием дается на рис. 72 в увеличенном масштабе.

Диаграмма состояния системы уран — железо представлена на рис. 73 [96]. Знание этой диаграммы необходимо для понимания влияния малых количеств железа на величину зерна  $\alpha$ -урана и действия расплавленного урана на твердое железо, когда он с ним соприкасается при разрушении футеровки печи. Как видно из диаграммы состояния системы уран — железо, в системе образуются два интерметаллических соединения и имеет место перитектическая реакция с обеих сторон диаграммы.

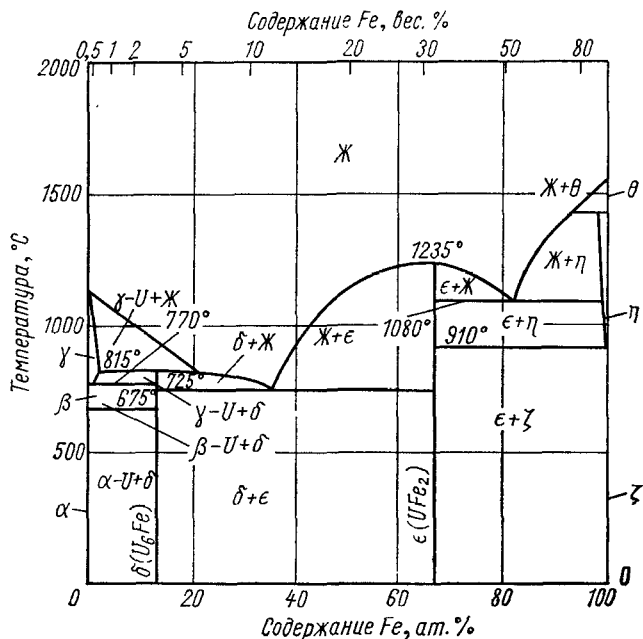


Рис. 73. Диаграмма состояния системы уран — железо.

Растворимость железа в  $\gamma$ -уране достигает 0,35 вес.%, в  $\beta$ -уране она значительно меньше, а в  $\alpha$ -фазе практически отсутствует. Вид диаграммы уран — железо указывает на то, что при охлаждении из  $\gamma$ -фазы должно происходить выпадение  $\delta$ -фазы, представляющей собой интерметаллид  $U_6Fe$ . Объемно-центрированная тетрагональная структура этого соединения с параметрами  $a = 10,31 \text{ \AA}$  и  $c = 5,24 \text{ \AA}$  изоморфна со структурами известных соединений  $U_6Mo$ ,  $U_6Co$  и  $U_6Ni$ . Интерметаллид  $UFe_2$  изоморфен с соединениями  $USo_2$  и  $UMn_2$ , образующимися в системах уран — кобальт и уран — марганец.

Диаграмма состояния системы уран — никель, показанная на рис. 74 [96], весьма сложная. В ней подтверждено существование семи интерметаллических соединений и двух эвтектик соответственно в точках с 12 вес.% никеля ( $740^\circ \text{C}$ ) и 70 вес.% никеля ( $1100^\circ \text{C}$ ). В  $\gamma$ -уране растворяется около 2 ат.% никеля при температуре перитектического образования  $U_6Ni$  и около 1,25 ат.% при температуре эвтектичного превращения  $\gamma \rightarrow \beta$ . Растворимость никеля в  $\beta$ -уране при температуре эвтектичного превращения  $\gamma \rightarrow \beta$  равна примерно 1 ат.% никеля, причем с понижением температуры она резко уменьшается и при  $700^\circ \text{C}$  не превышает 0,1 ат.%. Растворимость никеля в  $\alpha$ -уране чрезвычайно мала при всех температурах.

Диаграмма состояния системы уран — кобальт по типу и сложности напоминает рассмотренную выше диаграмму системы уран — никель. В диаграмме системы уран — кобальт подтверждено существование также семи интерметаллидов и большой области растворимости для  $USo_2$ . Растворимость кобальта в  $\gamma$ -уране не превышает 0,03 вес.%. Растворимость кобальта в  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазах урана не подтверждена.

#### Сплавы урана, в которых имеется широкая область взаимной растворимости

К этому классу относятся четыре группы важных двойных сплавов урана: с молибденом, цирконием, ниобием и титаном. В этот класс иногда включают также сплавы урана с ванадием, хотя растворимость последнего намного уступает указанным выше элементам. Введение в уран молибдена, циркония, ниобия и титана повышает устойчивость сплавов против коррозии в горячей воде и позволяет стабилизировать  $\gamma$ -фазу урана при рабочих температурах реактора. Ввиду большого практического значения сплавов урана с молибденом и цирконием последние подробно описаны в конце данной главы.

Диаграмма состояния системы уран — ниобий (рис. 75) свидетельствует о полной взаимной растворимости  $\gamma$ -фазы урана и ниобия [100]. Добавка около 10 вес.% ниобия обеспечивает хорошую стабильность  $\gamma$ -фазы

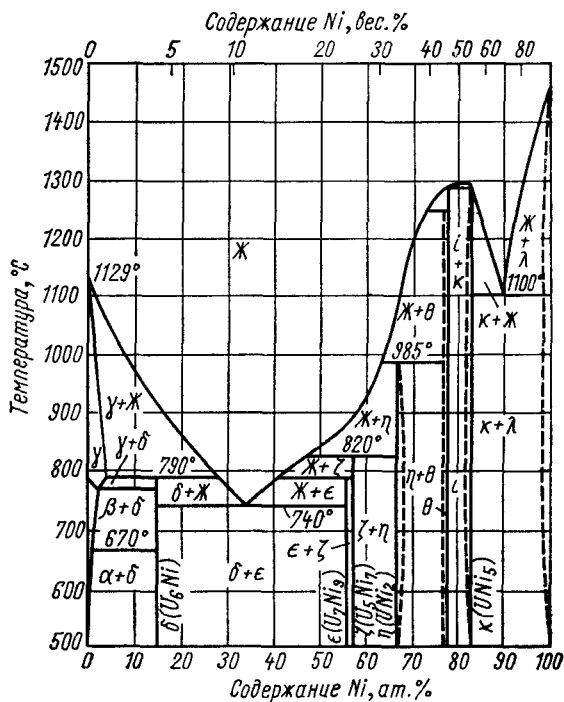


Рис. 74. Диаграмма состояния системы уран — никель.



урана и в то же время повышает устойчивость сплава против коррозии [40]. В уран-ниобиевой системе наблюдается расслоение  $\gamma$ -твердого раствора на два твердых раствора различных концентраций:  $\gamma_1 + \gamma_2$ . В  $\gamma_1$ -фазе, образующейся между 4 и 9 вес.% ниобия, была найдена тетрагональная фаза, названная  $\gamma'_1$ . Легче всего она образуется в сплавах с 7,5—8,0 вес.% ниобия после продолжительного отжига при температурах 650—700° С. Исследованием кинетики превращения  $\gamma_1 \rightarrow \gamma'_1$  установлено, что  $\gamma'$ -фаза

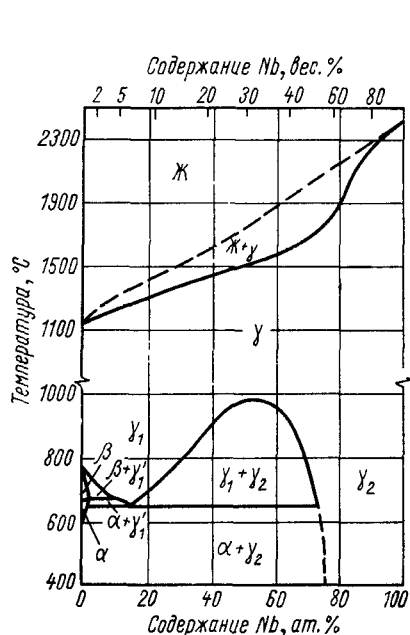


Рис. 75. Диаграмма состояния системы уран — ниобий.

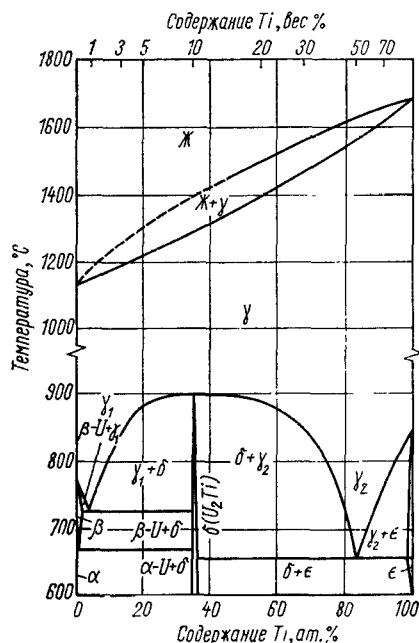


Рис. 76. Диаграмма состояния системы уран — титан.

является продуктом упорядочения  $\gamma_1$ -фазы. Растворимость ниобия в  $\alpha$ -и  $\beta$ -фазах урана весьма незначительна: она не превышает 1—2 ат.% в каждой фазе.

Диаграмма состояния системы уран — титан приведена на рис. 76. Непрерывный ряд твердых растворов в ней также занимает всю  $\gamma$ -область, однако  $\gamma$ -фаза урана стабилизируется титаном недостаточно устойчиво, что ограничивает перспективы применения таких сплавов. Кроме того, перспективность применения уран-титановых сплавов ограничивается большим сечением захвата нейтронов титаном (5,6 барн). Представляет интерес сплав, содержащий около 0,5 ат.% титана [40]. В этом сплаве добавка титана способствует измельчению зерна и повышению предела текучести.

### § 3. СПЛАВЫ УРАНА С МОЛИБДЕНОМ

По своему значению сплавы урана с молибденом занимают одно из первых мест среди других видов ядерного горючего. На рис. 77 приведена диаграмма состояния системы уран — молибден [101]. При повышенных температурах молибден растворяется в уране в широких пределах, а растворимость его в  $\alpha$ -фазе мала. Даже небольшие количества молибдена резко снижают температурную область существования  $\beta$ -фазы. Добавка около 3 вес.% молибдена позволяет полностью избежать образования  $\beta$ -фазы. В сплавах, содержащих более 7 вес.% молибдена, легко фиксируется метастабильная при комнатной температуре  $\gamma$ -фаза, имеющая объемноцентрированную кубическую решетку и изотропные свойства. При отпуске таких

сплавов в температурном интервале 350—550° С происходит превращение  $\gamma$ -фазы в эвтектидную смесь  $\alpha$ -урана и интерметаллида  $U_2Mo$  ( $\delta_2$ -фаза). Однако этот процесс протекает медленно, и для полного превращения требуются длительные выдержки.

На рис. 78 приведена С-образная диаграмма сплава урана с 9 вес. % молибдена, характеризующая кинетику распада  $\gamma$ -фазы. Обратный переход эвтектида в  $\gamma$ -состояние совершается при нагревании до более высоких температур (выше 600° С). Характер диаграммы состояния системы уран — молибден свидетельствует о возможности в широком диапазоне изменять фазовый состав, структуру и механические свойства легированного молибденом урана, изменяя содержание молибдена и режимы термической обработки сплавов. В сплавах урана с молибденом при закалке могут быть зафиксированы как  $\beta$ -, так и  $\gamma$ -фазы урана, а также промежуточные метастабильные фазы.  $\beta$ -Фаза сохраняется

при комнатной температуре путем закалки сплава с содержанием около 1 ат. % молибдена, но она неустойчива и претерпевает превращение даже без дополнительного нагрева (например, при изготовлении шлифа).

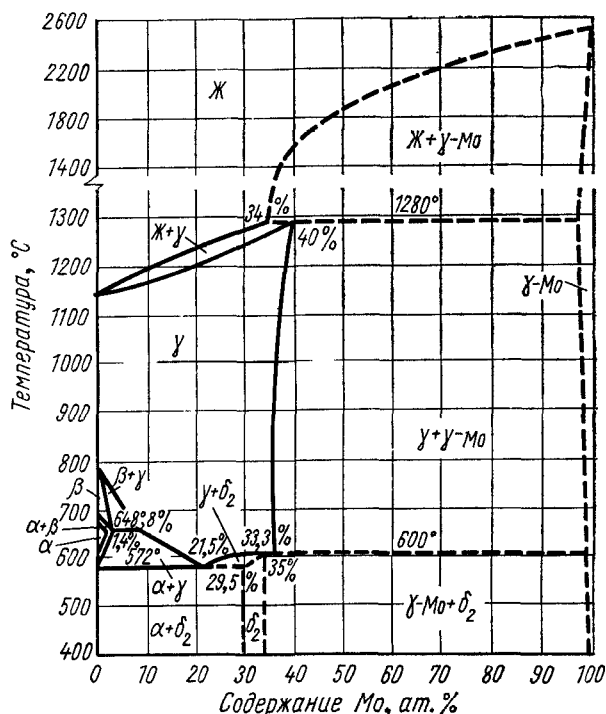


Рис. 77. Диаграмма состояния системы уран — молибден [63].

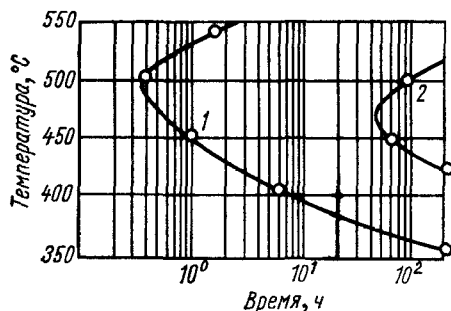


Рис. 78. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 9% молибдена:

1 — начало распада  $\gamma$ -фазы; 2 — конец распада  $\gamma$ -фазы.

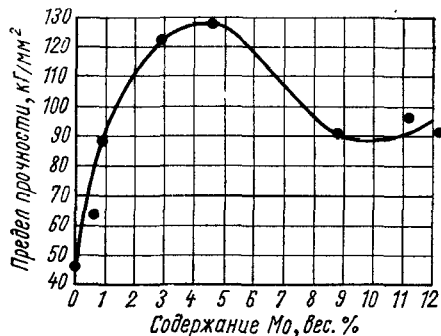


Рис. 79. Изменение предела прочности сплава урана с молибденом в зависимости от содержания молибдена.

При закалке сплавов, содержащих до 3 ат. % молибдена, происходит полное превращение  $\gamma$ -твердого раствора в  $\alpha'$ -фазу — пересыщенный молибденом твердый раствор на основе  $\alpha$ -фазы урана [102]. В сплавах с содержанием более 3 ат. % молибдена начинается подавление  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращения,

которое достигается полностью при 11 ат.%. Начиная примерно с 13 ат.% молибдена при закалке фиксируется  $\gamma$ -фаза, которая, как указано выше, при 572° С претерпевает эвтектоидный распад  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta_2$ . По мере увеличения содержания молибдена в уране прочностные характеристики сплавов улучшаются (см. табл. 25 и рис. 79). Возрастание предела прочности сплавов урана с молибденом наблюдается по мере увеличения содержания молибдена до 5—6 вес.%. При дальнейшем увеличении содержания молибдена значение предела прочности незначительно понижается, но остается более чем в два раза выше, чем у чистого урана. При этом одновременно растет сопротивление ползучести сплавов (табл. 40).

Т а б л и ц а 40

Ползучесть уран-молибденовых сплавов при температуре 815° С  
( $\sigma = 0,35$  кг/мм<sup>2</sup>)

| Содержание Мо<br>в сплаве,<br>вес.% | Время<br>испытания, ч | Минимальная<br>скорость ползу-<br>чести, %/ч | Удлинение<br>без разрушения,<br>% |
|-------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| 4,8                                 | 6,9                   | 2,16                                         | 15,1                              |
| 7,5                                 | 160                   | $3 \cdot 10^{-2}$                            | 4,5                               |
| 7,8                                 | 166                   | $5,2 \cdot 10^{-2}$                          | 7,5                               |
| 12,3                                | 172                   | $1,4 \cdot 10^{-2}$                          | 3,6                               |
| 13,3                                | 191                   | $2,3 \cdot 10^{-3}$                          | 1,1                               |
| 13,3                                | 337                   | $8,0 \cdot 10^{-5}$                          | 0,1                               |

Как видно из данных табл. 40, сопротивляемость ползучести сплавов уран — молибден много выше сопротивляемости ползучести урана (см. табл. 26). При температуре около 400° С и приложенном напряжении 12 кг/мм<sup>2</sup> скорость ползучести сплава урана с 9 вес.% молибдена в восемь раз меньше скорости ползучести чистого урана. Изменение структуры и свойств сплавов по мере увеличения содержания молибдена связано с изменением фазового состава. В соответствии с диаграммой состояния системы уран — молибден для сплавов, содержащих от 1 до 12 вес.% молибдена, при температурах ниже 600° С стабильным состоянием является состояние  $\alpha + \delta_2$  (структура эвтектоидного типа). Однако, как впервые было показано исследованиями С. Т. Конобеевского с соавторами [85а] и подтверждено зарубежными учеными [103], при воздействии облучения на эти сплавы наблюдается гомогенизация гетерогенной структуры по реакции  $\alpha + \delta_2 \rightarrow \gamma$ . Из сказанного следует, что в сплавах уран — молибден с увеличением содержания молибдена уменьшается количество резко анизотропной  $\alpha$ -фазы, особенно под воздействием облучения. Легирование молибденом уменьшает формоизменение образцов из урана при облучении или циклической термической обработке в широком температурном интервале.

Явление стабилизации изотропного  $\gamma$ -твердого раствора под облучением в реакторе имеет большое практическое значение, поскольку оно обуславливает резкое повышение радиационной стойкости твэлов, работающих в температурном интервале распада  $\gamma$ -фазы. В табл. 41 приведены результаты радиационных испытаний холоднопрессованных и спеченных при 1100° С уран-молибденовых сплавов с 1—2,5 вес.% молибдена и прокатанных  $\gamma$ -закаленных сплавов с 10,5—13,5 вес.% молибдена. Максимальная температура прессованных образцов при испытании [104] была 150° С, а прокатанных — 295° С. Эти данные указывают на высокую размерную устойчивость сплавов урана с молибденом под действием облучения при данной температуре.

С повышением температуры испытания радиационная устойчивость уран-молибденовых сплавов несколько понижается, но остается значительно выше, чем радиационная устойчивость чистого урана (см. рис. 55 и 56).

Сплав урана с 10 вес. % молибдена имеет хорошую радиационную устойчивость при температуре до 600°С и выгорании до 2,5 ат. % (25 Мет·сутки/т). Однако облучение при 700°С до выгорания 0,8% уже вызывает распухание и растрескивание этого сплава. Изучение механических свойств этого сплава показало, что возрастание степени облучения значительно снижает предел прочности, удлинение и модуль упругости.

Т а б л и ц а 41

Результаты радиационных испытаний холоднопрессованных  
и спеченных уран-молибденовых сплавов

| Содержание Мо<br>в сплаве, вес. % | Выгорание, % | Изменение длины<br>образцов, % | Изменение диа-<br>метра образцов, % |
|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1,0                               | 0,17—0,38    | 2,63—3,41                      | 5,06—6,75                           |
| 1,4                               | 0,1—0,11     | 1,50—1,80                      | 0,05—0,50                           |
| 2,0                               | 0,07—0,10    | 0,75—1,9                       | 0,14—0,47                           |
| 2,5                               | 0,055        | 1,21                           | 0,09                                |
| 10,5 *                            | 0,18—1,02    | 0,15—1,0                       | 0,3—1,1                             |
| 12,0 *                            | 0,14—0,70    | 0,5—1,2                        | 0,5—1,2                             |
| 13,5 *                            | 0,15—0,37    | 0,1—0,6                        | 0,0—1,1                             |

\* Прокатанные  $\gamma$ -закаленные сплавы.

Результаты исследования коррозионной стойкости термически обработанных уран-молибденовых сплавов на воздухе при 370°С и в потоке водорода при 250°С показали, что сопротивляемость коррозии резко возрастает с увеличением содержания молибдена, особенно если в сплавах зафиксировано однофазное состояние. Коррозионная устойчивость уран-молибденовых сплавов в дистиллированной воде очень высокая. Так, например, для сплавов с содержанием молибдена от 9 до 12 вес.%, закаленных из  $\gamma$ -области, скорость коррозии составляет: 0,1 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при 316°С; 0,3 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при 360°С; 0,8 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при 400°С.

Из сказанного следует, что легирование урана молибденом и его термообработка являются примером того, как можно увеличить предел прочности и предел ползучести, уменьшить или устранить искажения формы и размеров при температурных колебаниях и облучении в реакторе, значительно повысить коррозионную стойкость урана. Увеличение коррозионной стойкости (например, в воде) дает возможность в случае повреждения оболочки твэла продолжать эксплуатацию реактора до плановой остановки. Как показал опыт эксплуатации Первой в мире атомной электростанции, применение уран-молибденового сплава вместо чистого металла позволяет значительно увеличить срок службы твэлов и тем самым снизить расходы на регенерацию топлива. При использовании сплавов уран — молибден в реакторах на тепловых нейтронах вследствие сравнительно высокого сечения захвата нейтронов молибденом требуется значительное обогащение урана. Несмотря на это, в ряде случаев высокая устойчивость при облучении и повышенная коррозионная стойкость уран-молибденовых сплавов в воде и паре при высоких температурах оказываются решающими факторами при выборе типа ядерного горючего.

В литературе имеются данные [105] об использовании сплава урана с 12 вес. % молибдена для одного из вариантов твэлов реактора PWR Шиппингпортской атомной электростанции (США). Имеются также сведения об использовании уран-молибденовых сплавов в активной зоне реактора-размножителя на быстрых нейтронах атомной электростанции «Энрико Ферми» (США), работающего на натриевом теплоносителе [106].

#### § 4. СПЛАВЫ УРАНА С АЛЮМИНИЕМ

Сплавы урана с алюминием используют в реакторостроении для изготовления твэлов дисперсионного типа. В этом случае ядерное горючее в виде соединения  $UAl_4$  распределяется в алюминиевой матрице. Алюминий для этих целей выбран благодаря своему малому сечению захвата нейтронов (0,22 бари), высокой теплопроводности, доступности и низкой стоимости, легкости обработки и сравнительно высокой коррозионной стойкости в воде. Прочность алюминия вполне достаточна для того, чтобы выдерживать напряжения, возникающие в твэлах вследствие термических градиентов, имеющих место при относительно низких температурах реактора. Для защиты от

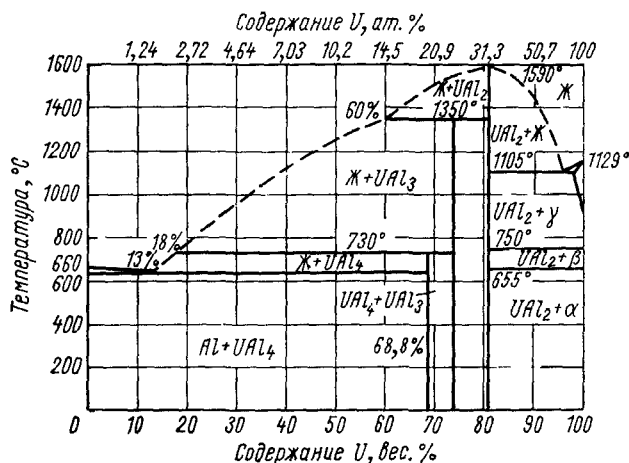


Рис. 80. Диаграмма состояния системы уран — алюминий.

коррозии уран-алюминиевые сердечники тепловыделяющих элементов покрываются оболочками из чистого алюминия или его сплавов. Такие оболочки имеют высокую коррозионную стойкость в воде при низких температурах (до 100° C) и успешно применяются в низкотемпературных реакторах с водяным охлаждением.

Однако использование уран-алюминиевых сплавов в крупных энергетических реакторах сильно ограничено резким снижением механической прочности и коррозионной стойкости при более высоких температурах.

В литературе опубликованы довольно полные данные о строении и свойствах уран-алюминиевых сплавов [29, 93]. Изучена диаграмма состояния системы уран — алюминий (рис. 80), которая значительно сложнее рассмотренной диаграммы системы уран — молибден. Как видно из диаграммы, уран в алюминии и алюминий в уране растворяются очень плохо, хотя, по последним данным, незначительная растворимость алюминия в  $\alpha$ -урани все же наблюдается (0,1 вес. % при 650° C). В системе обнаружены три интерметаллида, причем один из них является весьма тугоплавким соединением состава  $UAl_2$ , плавящимся с открытым максимумом при 1590° C. Соединение  $UAl_4$  образуется по перитектической реакции при 730° C между  $UAl_3$  и богатой алюминием жидкостью, содержащей 18 вес. % урана. Из трех интерметаллических соединений наиболее важное значение для дисперсионных твэлов имеет соединение  $UAl_4$ . Сферoidalная форма включений этого соединения благоприятствует сохранению пластичности металла матрицы и не вызывает трудностей при изготовлении твэлов.

Наибольший интерес для использования в реакторах представляют алюминий-урановые сплавы, содержащие менее 35 вес. % урана, причем лучшими сплавами считаются сплавы с 14—16 вес. % урана [107]. Такие

сплавы применяли для реактора MTR [108] и других исследовательских реакторов. Как видно из диаграммы состояния системы (см. рис. 80), состав выбранного сплава лежит в эвтектической области, и большой процент алюминия в нем находится в виде соединения  $UAl_4$ . Структура сплава состоит из кристаллов первичного соединения  $UAl_4$ , распределенных в матрице, состоящей из эвтектики  $Al - UAl_4$ .

Интерметаллид  $UAl_4$  в литом сплаве присутствует в виде тонких иглообразных включений. Во время горячей прокатки при  $430^\circ C$  образуется строчечная структура  $UAl_4$ . При последующем отжиге при  $375^\circ C$  в течение

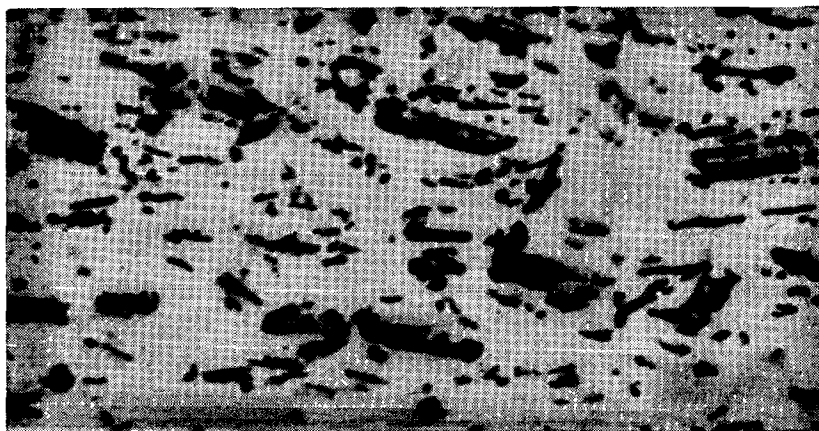


Рис. 81. Структура катаного сплава  $Al - 17,3\% U$  после отжига в течение 1 ч при  $375^\circ C$  (травление  $NaOH$ ;  $\times 100$ ).

1 ч происходит укрупнение зерен интерметаллида, в результате чего получается структура, показанная на рис. 81. При изготовлении твэлов из такого сплава пластины металла обычно подвергают горячей прокатке и отжигу при  $595^\circ C$ , после чего достигается лучшая степень дисперсности. Сердечники нужной формы для твэлов из прокатанного литого сплава обычно вырубает штампом и для нанесения защитного покрытия вставляют в прямоугольную раму, изготавливаемую из чистого алюминия, которую с двух сторон покрывают алюминиевыми листами. Прочное сцепление между сердечником и плакирующим слоем достигается во время последующей горячей прокатки.

Описанный выше метод изготовления литых сердечников твэлов не обеспечивает равномерности распределения частиц  $UAl_4$  при более высоком содержании урана. Этот метод также не обеспечивает равномерности распределения частиц бора, который вводят как выгорающую добавку. Равномерность распределения тугоплавких интерметаллидов в алюминиевой матрице достигается при изготовлении твэлов методом порошковой металлургии. При этом смесь порошков гидрида урана и алюминия (рассчитанная на  $UAl_3$ ) с соответствующей добавкой бора спекается в аргоне при  $1300^\circ C$  в течение 16 ч [109].

Измельченный продукт спекания  $UAl_3$  смешивают с порошком алюминия и прессуют в пластины, которые помещают в алюминиевую рамку с крышками и прокатывают при  $540-600^\circ C$  в пластинчатый твэл.

Структура таких сплавов состоит из частиц  $UAl_3$ , окруженных оболочкой из  $UAl_4$ , образующейся в местах контакта  $UAl_3$  с алюминиевой основой в процессе изготовления твэла. Такие твэлы хорошо удерживают газообразные продукты деления и имеют высокую радиационную стойкость. Например, после реакторных испытаний твэлов с общим содержанием обогащен-

ного урана в сердечнике 22—39% при степени выгорания до 70% и интегральном потоке  $5,3 \cdot 10^{14}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек) (температура поверхности твэлов 230° С) уменьшение плотности сердечников было меньше 3%.

После облучения до  $4 \cdot 10^{20}$  деление/см<sup>3</sup> вздутия твэлов (от выделения газовых продуктов деления) образовывались только при нагреве до 540° С, а при облучении до  $20 \cdot 10^{20}$  деление/см<sup>3</sup> — при нагреве до 480° С.

В США разработаны и испытаны также алюминиевые твэлы с включениями диспергированных  $U_3O_8$  и  $UO_2$  (вместо  $UAl_3$  и  $UAl_4$ ). Однако появление вздутий на них наблюдается при меньших степенях выгорания или соответственно при более низких температурах нагрева, чем у твэлов с включениями интерметаллидов. Основные радиационные повреждения дисперсионных твэлов вызваны продуктами деления. При правильном выборе размера делящихся частиц эти повреждения обычно ограничены областью, занимаемой частицами, и небольшой областью, прилегающей к частицам. Основная же часть матрицы остается неповрежденной, что сохраняет работоспособность твэла. Металл матрицы, в данном случае алюминий, остается прочным, пластичным и нечувствительным к радиационному воздействию нейтронов. При рабочей температуре реактора он сохраняет достаточную прочность, что можно видеть из приведенных ниже результатов испытаний, выполненных при комнатной и повышенной температурах.

Механические свойства сплавов урана с содержанием от 11,3 до 17,3 вес.% урана при различных температурах приведены в табл. 42 [107].

Т а б л и ц а 42

Механические свойства алюминий-урановых сплавов при различных температурах

| Содержание урана в сплаве, вес.% | Температура                            |                                      |              |                                        |                                      |              |                                        |                                      |              |            |
|----------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------|------------|
|                                  | комнатная                              |                                      |              | 150° С                                 |                                      |              | 300° С                                 |                                      |              |            |
|                                  | $\sigma_{\theta}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma_{T0.5}$ , кг/мм <sup>2</sup> | удлинение, % | $\sigma_{\theta}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma_{T0.5}$ , кг/мм <sup>2</sup> | удлинение, % | $\sigma_{\theta}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma_{T0.5}$ , кг/мм <sup>2</sup> | удлинение, % | сужение, % |
| 0,00                             | 9,13                                   | 3,52                                 | 45           | 5,27                                   | 2,46                                 | 65           | 1,76                                   | —                                    | 90           | —          |
| 11,3                             | 13,81                                  | 7,96                                 | 28           | 9,93                                   | 6,46                                 | 31           | 6,06                                   | —                                    | 31           | 57         |
| —                                | 14,60                                  | 8,06                                 | 28           | 10,32                                  | 7,03                                 | 27           | 6,17                                   | —                                    | 34           | 60         |
| 17,3                             | 13,48                                  | 6,01                                 | 30           | 9,84                                   | 5,08                                 | 34           | 34                                     | —                                    | 48           | 59,5       |
| —                                | —                                      | —                                    | —            | 9,60                                   | 4,94                                 | 35           | 35                                     | —                                    | 42           | 58         |
| —                                | —                                      | —                                    | —            | 9,35                                   | 4,55                                 | 35           | 35                                     | —                                    | —            | —          |

Образцы перед испытанием отжигали в течение 1 ч при 370° С; образец с 17,3 вес.% урана отжигали в течение 1 ч при 370° С и испытывали на ползучесть в течение 2000 ч при 150° С. При ступенчатом нагружении были получены данные по ползучести (табл. 43).

Т а б л и ц а 43

Сопротивление ползучести сплавов алюминия с 17,3 вес.% урана при 150° С

| Нагрузка, кг/мм <sup>2</sup> | Скорость ползучести (удлинение), %/ч | Полная деформация (удлинение), % |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 2,18                         | 0,00004                              | 0,134                            |
| 2,92                         | 0,00035                              | 0,420                            |
| 3,66                         | 0,00270                              | 4,210                            |

Значительное влияние на механические свойства алюминий-урановых сплавов оказывают добавки модификаторов, подавляющих образование

в сплаве соединения  $UAl_4$ . Например, добавки к сплавам до 3% кремния, олова или циркония обычно несколько снижают прочность сплавов и повышают их пластичность. Такое влияние модификаторов связывают с происходящим в сплавах уменьшением концентрации интерметаллидной фазы вследствие образования более богатого ураном соединения  $UAl_3$  вместо  $UAl_4$  [110].

Легирование урана небольшими добавками алюминия используют для получения бестекстурного мелкозернистого металла со структурой  $\alpha$ -фазы. При этом алюминий, подобно молибдену, хром и кремний, стабилизирует  $\beta$ -фазу урана.

Изучение строения малолегированных алюминием сплавов урана (при содержании алюминия от 0,15 до 0,5 вес. %) показало, что они имеют структуру с включениями интерметаллида  $UAl_2$ , которые распределены в виде сетки или диспергированы в виде тонких глобул. Сплавы с содержанием 0,4 вес. % алюминия рекристаллизуются очень быстро и приобретают мелкозернистую полиэдрическую структуру с зернами размером 10—20 мкм.

Рекристаллизованная структура с мелкими и правильными зернами почти не содержит зерен с предпочтительной ориентировкой. Поэтому данный сплав обладает высоким сопротивлением термической усталости и значительно более устойчив, чем чистый уран, к формоизменениям при циклических нагреваниях и охлаждении.

Сплавы с меньшим содержанием алюминия рекристаллизуются только после многочасового нагрева, и их структура характеризуется более крупными зернами неправильной формы. Было показано, что рекристаллизация зависит от степени пересыщения твердого раствора и от напряжений, вызываемых переходом алюминия в раствор, т. е. внедрением атомов алюминия в решетку урана.

## § 5. СПЛАВЫ УРАНА С ЦИРКОНИЕМ

Как легирующий компонент урана, цирконий имеет ряд преимуществ перед другими элементами. Он обладает малым сечением захвата нейтронов (0,18 барн), является тугоплавким металлом ( $t_{пл} = 1845^\circ \text{C}$ ), пластичен и имеет высокую коррозионную стойкость по отношению к воде. В  $\beta$ -модификации атомы циркония изоморфны с атомами  $\gamma$ -урана и образуют широкую область твердых растворов. Применение сплавов урана с цирконием позволяет повысить коэффициент воспроизводства ядерного горючего и дает возможность работать на малообогащенном (до 3%  $U^{235}$ ) или даже природном уране. Подобно молибдену, алюминию и кремнию, небольшие добавки циркония к урану (порядка 1—2%) производят значительное его упрочнение и понижают скорость ползучести.

В литературе имеются сведения об использовании уран-циркониевых сплавов как ядерного горючего в энергетических реакторах в США и других странах. За последнее время изучению этих сплавов посвящен ряд работ [102, 111]. Однако диаграмма состояния системы уран — цирконий окончательно не изучена и требует уточнения. Имеется два варианта диаграммы состояния системы уран — цирконий (рис. 82, а, б), которые в основном согласуются между собой за исключением отличия в характере  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и небольших расхождений в значении температур других превращений.

Преобразование  $\alpha \rightarrow \beta$  на первом варианте диаграммы по Даффи и Брачу [28] (рис. 82, а) происходит по перитектоидной реакции, а на втором варианте по О. С. Иванову и Г. Н. Багрову [102] (см. рис. 82, б) — по эвтектоидной. Поэтому на второй диаграмме имеется дополнительная горизонтальная линия при  $662^\circ \text{C}$ .

При температуре  $735^\circ \text{C}$  происходит расслоение  $\gamma$ -твердого раствора на две фазы —  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , — представляющие тот же самый твердый раствор, обогащенный соответственно ураном и цирконием. Максимум области рас-



слоения соответствует 33 ат. % циркония. При температуре 695° С и содержании 13 ат. % циркония происходит монотектоидное превращение  $\gamma \rightleftharpoons \beta + \gamma_{Zr}$ .

Бета-фаза претерпевает эвтектоидный распад при 662° С (см. рис. 82, б). Растворимость циркония в  $\alpha$ -уране составляет 0,2 вес. % при 662° С и в  $\beta$ -фазе — 0,41 вес. % при 695° С.  $\delta_1$ -Фаза, аналогичная  $\delta_2$ -фазе в системе уран — молибден, образуется по перитектоидной реакции со стороны урана и по эвтектоидной со стороны циркония. Она имеет гексагональную решетку с отношением  $c:a \approx 0,61$ . Термическая обработка уран-циркониевых сплавов приводит к резкому изменению их структуры и свойств. Например,

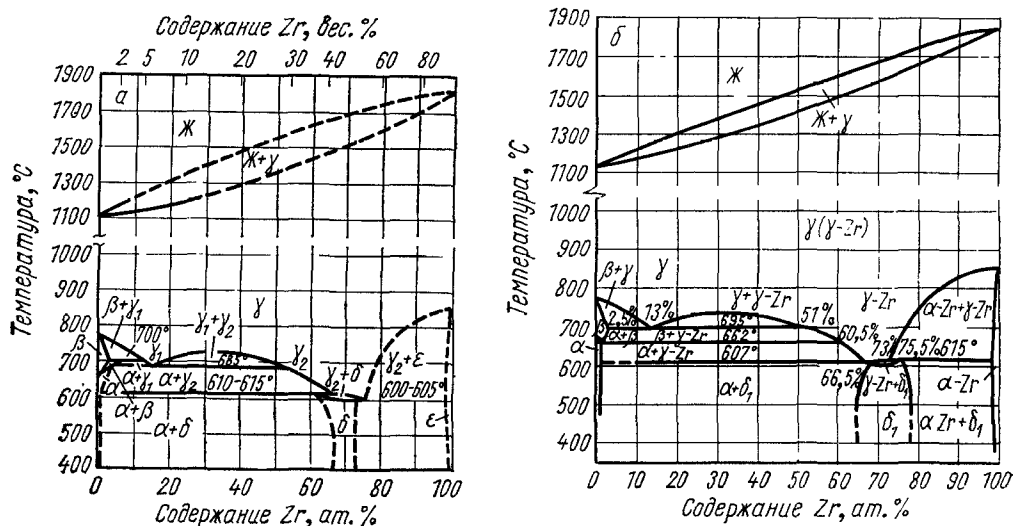


Рис. 82: Диаграмма состояния системы уран — цирконий:  
а — данные Даффи и Брача [28]; б — данные О. С. Иванова и Г. Н. Багрова [102].

при закалке сплавов с 2—5 вес. % циркония из  $\gamma$ -области образуется тонкая игольчатая структура мартенситного типа. Весь цирконий в ней фактически находится в метастабильном твердом растворе, который в закаленном состоянии очень тверд и прочен. Отпуск сплавов с такой структурой при достаточно высоких температурах  $\alpha$ -фазы сопровождается коагуляцией составляющих и снижением твердости сплавов. Микроструктура такого сплава показана на рис. 83.

В табл. 44 приведены механические свойства ряда сплавов системы уран — цирконий при 370° С. Испытание проводилось на образцах, полученных механической обработкой вторично, выдержанных в течение 24 ч при 575° С и охлажденных с печью [42].

Данные табл. 44 показывают, что наиболее прочными являются сплавы, прилегающие к равновесной  $\alpha$ -фазе, содержащей 40—50 вес. % циркония. При таком количестве циркония превращение настолько замедляется, что  $\gamma$ -фаза становится стабильной при комнатной температуре. Эти сплавы имеют повышенную коррозионную стойкость и более высокое сопротивление ползучести.

Однако, несмотря на высокую механическую прочность, сплавы урана со столь большим содержанием циркония невыгодны с точки зрения экономии нейтронов. Выгодными в этом отношении оказались сплавы урана с небольшим содержанием циркония, хотя они и обладают несколько худшими механическими свойствами.

В работе [112] исследовано поведение сплава урана с 1,6 вес. % циркония при циклической термообработке в интервале 100—550° С. Образцы

были закалены из  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз и имели крупнозернистую структуру  $\alpha$ -фазы, что при термических циклах приводило к появлению значительной жеваности. При повышении содержания циркония в сплавах до 2 вес.% после

Т а б л и ц а 44

Механические свойства уран-циркониевых сплавов  
при 370° С, выплавленных в дуговой печи

| Содержание<br>циркония,<br>вес. % | Предел<br>текучести,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Предел<br>прочности,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Относитель-<br>ное удлине-<br>ние<br>(l = 50,8 мм),<br>% | Относитель-<br>ное сужение,<br>% |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 0                                 | 15,0                                       | 22,1                                       | 27,0                                                     | 57,0                             |
| 2,4                               | 24,7                                       | 34,0                                       | 17,0                                                     | 49,0                             |
| 5,5                               | 35,5                                       | 54,1                                       | 10,0                                                     | 25,0                             |
| 11,5                              | 70,9                                       | 86,3                                       | 8,0                                                      | 29,0                             |
| 20,5                              | 87,2                                       | 95,1                                       | 8,0                                                      | 18,0                             |
| 31,4                              | 78,7                                       | 102,2                                      | 7,0                                                      | 7,0                              |
| 41,7                              | 68,2                                       | 81,1                                       | 8,0                                                      | 13,0                             |
| 50,5                              | 47,9                                       | 67,6                                       | 22,0                                                     | 28,0                             |
| 60,0                              | 44,86                                      | 68,7                                       | 22,0                                                     | 20,0                             |
| 70,4                              | 45,56                                      | 60,75                                      | 20,0                                                     | 27,0                             |
| 80,8                              | 50,6                                       | 54,7                                       | 5,0                                                      | 22,0                             |
| 89,4                              | 37,5                                       | 45,13                                      | 7,0 *                                                    | 11,0 *                           |
| 100,0                             | 59,8                                       | 12,16                                      | 42,0                                                     | —                                |

\* Из-за дефектов прокатки образцы разрушились.

закалки образовывалась игольчатая структура, которая в результате гомогенизирующего отжига в  $\gamma$ -фазе с последующим изотермическим отжигом при 500—575° С превращалась в мелкозернистую со сфероидальной формой



Рис. 83. Топкая игольчатая структура закаленного в воду сплава урана с 2% циркония. Сплав имеет высокую коррозионную стойкость при травлении. Твердость сплава 403 кг/мм<sup>2</sup> (по Виккерсу).  $\times 1000$ .

частиц (рис. 84). Такие сплавы давали очень малое удлинение, и поверхность их оставалась гладкой после 1000 циклов. Высокую размерную устойчивость показал также сплав с 5,4 вес.% циркония, который имел ничтож-

ную деформацию и сохранял гладкую поверхность даже после охлаждения с печью из  $\gamma$ -фазы.

В работе [104] показано, что термическая обработка деформированного сплава урана с 2—3 вес.% циркония, включающая закалку с 800° С и длительный отпуск при 690° С, стабилизирует его размеры и форму под облучением при температурах ниже 300° С. Для повышения радиационной стойкости уран-циркониевых сплавов предложена также добавка к ним третьего компонента — ниобия. Как уже было сказано, цирконий задерживает фазовое превращение, но для стабилизации  $\gamma$ -фазы при комнатной

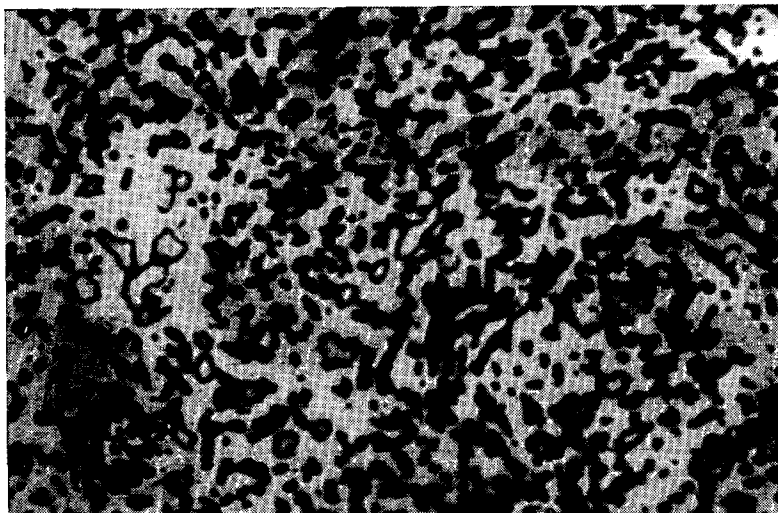


Рис 84. Структура закаленного из  $\gamma$ -фазы сплава урана с 2% циркония после двухнедельного отжига при 500—575° С ( $\alpha$  -  $\beta$ -фазы).  $\times 2000$ .

температуре требуется добавлять его в значительном количестве. При добавке ниобия содержание циркония в сплаве уменьшается, а  $\gamma$ -твердый раствор становится более термоустойчивым. Так, например, сплав урана с 5 вес.% циркония и 1,5 вес.% ниобия был успешно использован в экспериментальном кипящем реакторе EBWR (США) [93]. Температура поверхности твэлов в нем составляла примерно 280° С, а коррозионная стойкость сплава в воде была удовлетворительной при температуре 300—350° С. Было замечено, что коррозионная стойкость сплава зависит от термической обработки. Наиболее коррозионностойким был сплав, закаленный из  $\gamma$ -фазы в воду и имеющий мартенситную структуру. С повышением температуры отпуска

Таблица 45

Влияние термообработки на радиационную стойкость сплава  
U — 5 вес.% Zr — 1,5 вес.% Nb

| Режим термической обработки                 | Коэффициент роста | Режим термической обработки                                                                                           | Коэффициент роста |
|---------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Закалка в воду из $\gamma$ -фазы            | 290               | Отжиг в $\gamma$ -фазе при изотермическом превращении:<br>10 мин при 475° С<br>30 мин при 650° С<br>24 мин при 650° С | 125<br>95<br>17   |
| Закалка в масло из $\gamma$ -фазы           | 200               |                                                                                                                       |                   |
| Охлаждение с печью                          | 17                |                                                                                                                       |                   |
| Закалка в воду и отпуск:<br>72 ч при 375° С | 210               |                                                                                                                       |                   |
| 24 ч при 650° С                             | 42                |                                                                                                                       |                   |

сопротивление коррозии сплава падает до нуля. Однако после термообработки, приводящей к высшей коррозионной стойкости, сплав подвержен значительному формоизменению под облучением.

Радиационная стойкость повышается после изотермического превращения при 620—650° С, которое приводит к образованию сфероидальных частиц  $\alpha$ -фазы урана. Образование такой структуры, однако, снижает коррозионную стойкость сплава. Влияние термической обработки на радиационную стойкость сплава U — 5 вес. % Zr — 1,5 вес. % Nb при выгорании менее 0,1 % видно из данных, приведенных в табл. 45.

## § 6. СПЛАВЫ УРАН—ФИССИУМ

По пирометаллургическому методу очистки облученного ядерного горючего достигается удовлетворительная очистка от легколетучих редкоземельных элементов. Однако некоторая часть продуктов деления не может быть удалена этим методом. В результате ряда повторных циклов очистки эти продукты деления остаются в уране в некотором равновесном количестве (табл. 46) [113].

Таблица 46

Равновесные количества продуктов деления в уране после пирометаллургической очистки

| Продукт деления | Количество, вес % | Продукт деления | Количество, вес. % |
|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| Цирконий        | 0,10              | Рутений         | 2,60               |
| Ниобий          | 0,01              | Родий           | 0,47               |
| Молибден        | 3,42              | Палладий        | 0,30               |
| Технеций        | 0,99              | Уран            | 92,09              |

Эта группа остаточных продуктов деления урана условно названа фиссиумом и обозначается символом Fs. Содержание этих элементов в облученном уране зависит от степени выгорания, но соотношение их между собой остается почти постоянным. Сплавы уран — фиссиум представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых главными легирующими уран компонентами являются молибден и рутений. Поэтому фазовые превращения и конечные структуры сплавов уран — фиссиум рассматриваются с точки зрения тройной системы уран — молибден — рутений.

На рис. 85 показана часть вертикального разреза тройной диаграммы уран — молибден — рутений, соответствующего отношению молибдена и рутения, равному 2,5 : 2,0. Это отношение близко к реальному, наблюдающемуся в сплавах уран — фиссиум. Предполагается, что фазовые превращения в сплавах уран — фиссиум в общем протекают согласно этой диаграмме. В табл. 47 приведены составы исследованных сплавов уран — фиссиум.

Структура литых сплавов уран — фиссиум, содержащих 16,4 вес. % элементов фиссиума, показана на рис. 86.

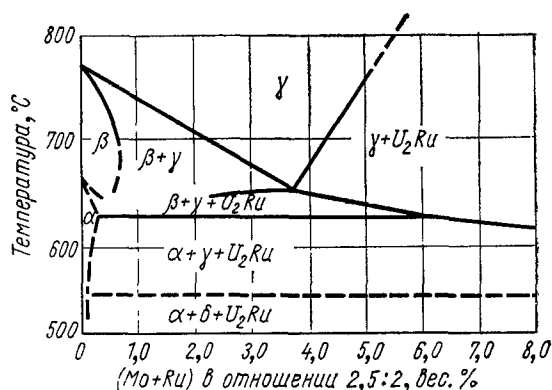


Рис. 85. Вертикальный разрез диаграммы уран — молибден — рутений с отношением Mo : Ru = 2,5 : 2,0.

Общей закономерностью сплавов уран — фиссиум является возрастание устойчивости  $\gamma$ -фазы по мере повышения концентрации фиссиума. Например, в сплаве U — 3 вес.% Fs закаленная метастабильная  $\gamma$ -фаза распадается при нагреве до 300° С.

Т а б л и ц а 47

Химический состав сплавов уран — фиссиум

| Содержание Fs, вес % | Состав сплава, вес.% |    |     |     |      |       |
|----------------------|----------------------|----|-----|-----|------|-------|
|                      | Mo                   | Ru | Rh  | Pd  | Zr   | Nb    |
| 3                    | 1,4                  | 1  | 0,2 | 0,1 | 0,03 | 0,006 |
| 5                    | 2,4                  | 2  | 0,3 | 0,2 | 0,05 | 0,01  |
| 7                    | 3,8                  | 3  | 0,4 | 0,3 | 0,07 | 0,02  |
| 10                   | 4,8                  | 4  | 0,6 | 0,4 | 0,10 | 0,02  |
| 5—2,5 вес.% Zr       | 2,4                  | 2  | 0,3 | 0,2 | 2,3  | 0,01  |

В сплаве U — 5 вес.% Fs  $\gamma$ -фаза легко фиксируется путем закалки при комнатной температуре, причем устойчивость  $\gamma$ -твердого раствора понижается при легировании его цирконием. Такое действие добавляемого циркония

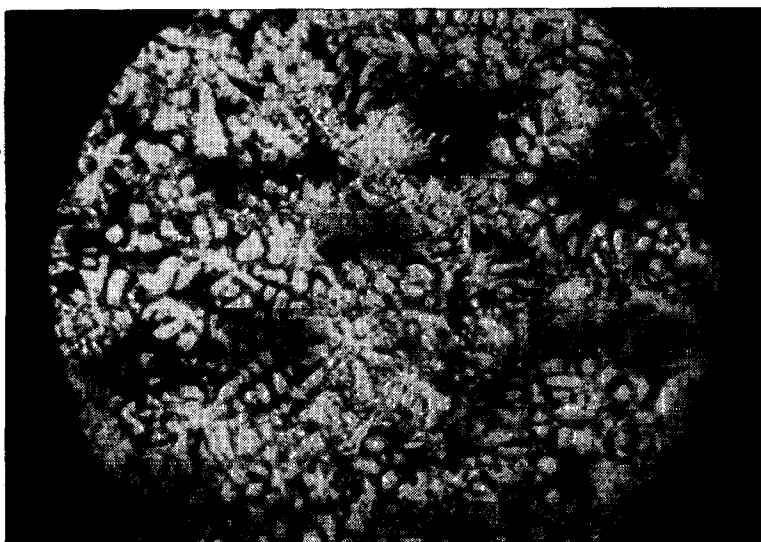


Рис. 86. Структура литого сплава урана, содержащего 16,4% элементов фиссиума (травитель: 5 частей фосфорной кислоты + 5 частей этиленгликоля в этиловом спирте).  $\times 300$ .

объясняется тем, что он взаимодействует с рутением, образуя интерметаллид состава ZrRu, и тем самым уменьшает количество легирующей добавки в  $\gamma$ -фазе. В сплавах U — 8 вес.% Fs и U — 10 вес.% Fs твердый  $\gamma$  раствор урана настолько устойчив, что сохраняется при всех изученных скоростях охлаждения.

Физические свойства сплавов уран — фиссиум сильно зависят от концентрации продуктов деления. Так, плотность закаленных сплавов уран — фиссиум линейно зависит от концентрации фиссиума (рис. 87). Сравнение теплопроводности урана и сплава U — 5 вес.% Fs показало, что теплопроводность сплава растет с увеличением температуры быстрее, чем теплопроводность чистого урана (рис. 88) [111].

Результаты измерения горячей твердости сплава  $U - 5 \text{ вес. \% } Fs$  приведены на рис. 89. Для сравнения на этом же рисунке даны кривые горячей твердости нелегированного урана и сплавов его с молибденом. Резкое различие в твердости сплавов урана по сравнению с нелегированным ураном объясняется замедленностью превращений в них вследствие различия в скоростях охлаждения. Литые сплавы фиссиум обычно тверды и хрупки, особенно в тонких сечениях. Поэтому их нельзя обрабатывать ковкой или прокаткой при температурах ниже  $800^\circ C$ .

Механические свойства сплава  $U - 5 \text{ вес. \% } Fs$  ( $2,5 Mo$ ,  $0,2 Zr$ ,  $1,5 Ru$ ,  $0,3 Rh$ ,  $0,5 Pd$ ) при температурах  $290$ ,  $540$  и  $690^\circ C$  приведены в табл. 48.

Для сравнения в этой же таблице показаны прочностные свойства сплава урана с  $5 \text{ вес. \%}$  молибдена [111].

Сплав  $U - 5 \text{ вес. \% } Fs$  использован для твэлов реактора на быстрых нейтронах FBK-II (США) [113]. При циклических нагреваниях в интервале  $66-620^\circ C$  (250 циклов) образцов этого сплава в литом и термически обработанном состоянии заметного роста и изменения поверхности не было обнаружено. Радиационную устойчивость сплавов урана — фиссиум изучали в работе [114]. В ней было показано, что сплав  $U - 5 \text{ вес. \% } Fs$  имеет высокую радиационную стойкость; было

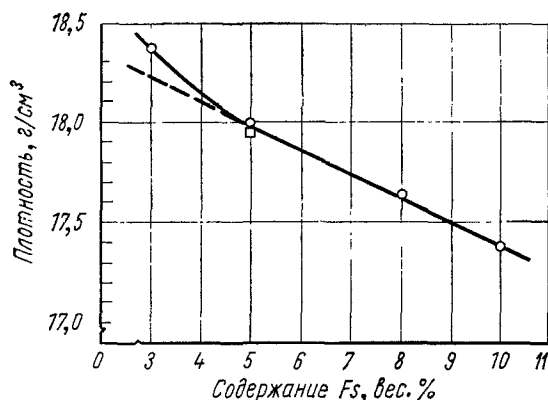


Рис. 87. Плотность сплавов урана с различным содержанием элементов фиссиума при комнатной температуре.

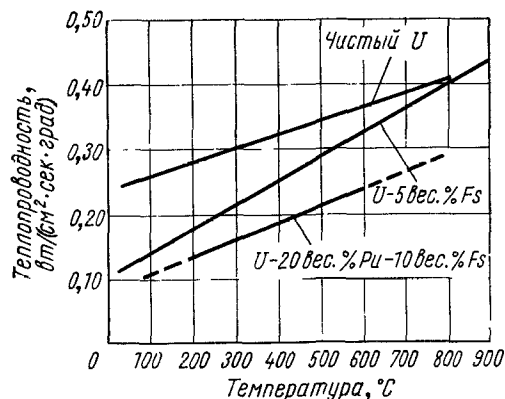


Рис. 88. Теплопроводность сплавов урана с 5 и 10 вес. % элементов фиссиума при различных температурах.

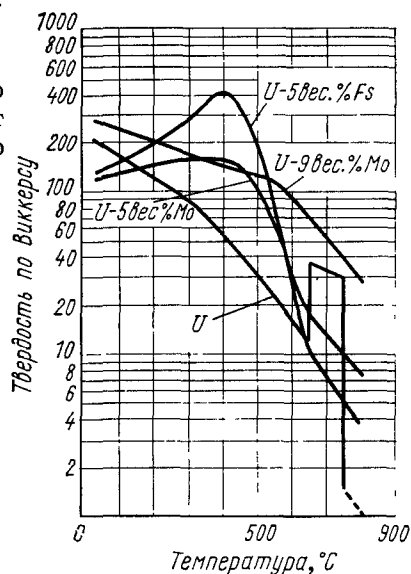


Рис. 89. Кривая изменения твердости при высоких температурах сплавов урана с  $Mo$  и элементами фиссиума.

также установлено, что радиационная стойкость этих сплавов в большей степени зависит от термической обработки. Например, величина коэффициента радиационного роста для сплава  $U - 3 \text{ вес. \% } Fs$  изменяется от  $50$  для ковалых закаленных образцов до  $0,1$  для образцов, отожженных при  $650^\circ C$  в течение  $24 \text{ ч}$ . Добавка молибдена в эти сплавы устраняет зависимость роста от термической обработки.

Сплав U — 5 вес.% Fs (2,5 вес.% Mo) имел коэффициент роста  $G_i \approx 2$  независимо от того, был ли он закален из  $\gamma$ -фазы или медленно охлажден. Такие же результаты были получены для сплава U — 5 вес.% Fs (7,5 вес.%

Т а б л и ц а 48

Механические свойства сплавов U — 5 вес.% Fs и U — 5 вес.% Mo  
при высоких температурах

| Темпера-<br>тура<br>испытания, °C | Сплав          | Модуль<br>упругости,<br>105 кг/см <sup>2</sup> | Предел<br>текучести,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Предел<br>прочности,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Удлинение,<br>% | Сужение,<br>% |
|-----------------------------------|----------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|---------------|
| 290                               | U — 5 вес.% Fs | 6,93                                           | —                                          | —                                          | —               | —             |
| 540                               | U — 5 вес.% Fs | 6,02<br>6,72                                   | 8,85—10,5                                  | 22,84—30,31                                | 13,3—8,6        | 25—17         |
|                                   | U — 5 вес.% Mo | —                                              | 9,8                                        | 22,3                                       | —               | —             |
| 690                               | U — 5 вес.% Fs | —                                              | —                                          | 1,484—0,731                                | > 100           | —             |
|                                   | U — 5 вес.% Mo | —                                              | 1,97                                       | 2,85                                       | > 100           | —             |

Mo). Таким образом, сплавы уран — фисснум обладают хорошей размерной устойчивостью при термических циклах и под облучением. Их целесообразно применять в реакторах, так как процесс очистки облученного топлива при этом значительно упрощается.

## Г Л А В А VIII

# СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С КИСЛОРОДОМ

### § 1. ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

В своих соединениях уран проявляет себя многовалентным элементом. Для урана характерны четыре валентных состояния:  $-3$ ,  $-4$ ,  $+5$ ,  $+6$ . Ионы в водном растворе могут существовать как в катионной форме:  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $UO_2^+$  и  $UO_2^{2+}$ , так и в анионной форме, например  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ ,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ,  $UOF_2^{2-}$  и др. Окислительно-восстановительные потенциалы образования некоторых из этих ионов приводятся в табл. 49 [115].

Таблица 49

**Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы урана в кислых растворах**

| Реакция                          | $E_0, в$ | Реакция                                            | $E_0, в$ |
|----------------------------------|----------|----------------------------------------------------|----------|
| $U \rightarrow U^{3+} + 3e$      | $-1,80$  | $U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$ | $-0,334$ |
| $U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e$  | $-0,61$  | $U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$ | $-0,62$  |
| $H_2(газ) \rightarrow 2H^+ + 2e$ | $0,00$   |                                                    |          |
| $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + e$ | $+0,05$  |                                                    |          |

Ион  $U^{3+}$  в водных растворах неустойчив и быстро окисляется водой. На это указывает весьма высокое отрицательное значение его потенциала. Наоборот, ион  $U^{4+}$  в водных растворах должен быть более устойчив, что подтверждается относительно низким отрицательным значением потенциала окисления  $U^{3+}$  до  $U^{4+}$ . На дальнейших стадиях перехода урана в шестивалентное состояние склонность его к окислению постепенно понижается. Ион  $UO_2^+$  неустойчив в водном растворе и диспропорционирует на  $U^{4+}$  и наиболее устойчивый ион уранила  $UO_2^{2+}$ .

В твердом состоянии известны только два соединения пятивалентного урана:  $UF_5$  и  $UCl_5$ . В моноокиси урана  $UO$ , встречающейся в виде включений в металлическом уране, уран двухвалентен. Однако в растворах ионы урана в двухвалентном состоянии неизвестны. К твердым соединениям урана в трехвалентном состоянии относятся только гидрид урана  $UH_3$  и его галогидные соединения  $UF_3$ ,  $UCl_3$  и  $UI_3$ .

Наиболее важными являются производные  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$ . Поэтому главный раздел химии урана связан обычно с двумя окислами: двуокисью  $UO_2$  (коричневого цвета) и трехокисью  $UO_3$  (оранжевого цвета). Важное значение имеет также закись-окись урана  $U_3O_8$  (черного цвета), образующаяся при прокаливании любых соединений урана на воздухе при температуре выше  $700^\circ C$ .



Все окислы урана легко растворяются в азотной кислоте с образованием растворов нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  \*. Соединения уранила окрашены в желтый цвет и хорошо растворимы в воде. Соединения четырехвалентного урана окрашены в зеленый цвет и обычно нерастворимы или плохо растворимы в воде. Однако некоторые соединения  $\text{U}^{4+}$  довольно хорошо растворимы в кислых растворах, например  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  (до 75 г/л по урану) и  $\text{UCl}_4$ , растворимость которого очень велика. Важное значение в химии и технологии урана имеют его галоидные соединения. К ним относятся три-, тетра- и гексафториды урана и соответствующие хлориды, бромиды и иодиды.

Особенно важны из них тетрафторид урана  $\text{UF}_4$  и гексафторид урана  $\text{UF}_6$ . Тетрафторид  $\text{UF}_4$  является исходным соединением для восстановления урана до металла и для производства  $\text{UF}_6$ . Последнее соединение наиболее летучее из известных соединений урана. Пар гексафторида урана по своим свойствам близок к идеальным газам и является рабочим веществом при обогащении урана газодиффузионным методом. Водные растворы солей урана склонны к образованию растворимых комплексов [116]. Образование таких комплексов имеет большое значение для отделения урана от сопровождающих его примесей методами сорбции и экстракции.

При выпечивании урановых руд растворами серной кислоты в присутствии окислителя кроме основного соединения  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  в растворе образуются ионы  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  и  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$  [117]. Комплексные сернокислые анионы способны к избирательной сорбции на ионообменных смолах. Это явление лежит в основе сорбционной технологии переработки урановых руд.

При растворении концентратов урана растворами азотной кислоты кроме нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  могут образовываться непрочные комплексные ионы уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$  [120а]. Способность уранилнитрата к избирательной экстракции растворителями положена в основу экстракционной технологии при очистке соединений урана и переработке облученных тепловыделяющих элементов. Экстракция уранилнитрата трибутилфосфатом (ТБФ) ухудшается, если в растворе присутствуют фторидные, сульфатные и фосфатные комплексы уранил-иона. Эти комплексы уранил-иона из раствора не экстрагируются.

В присутствии ионов фтора в растворе могут образовываться наряду с  $\text{UO}_2\text{F}_2$  весьма прочные комплексные ионы  $\text{UO}_2\text{F}^+$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$  и  $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ .

Фосфатные комплексы уранила —  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$ , — так же как и сульфатные, менее прочны, чем фторидные [120б]. Однако они также препятствуют экстракции уранилнитрата.

В присутствии избытка хлорид-ионов уранил-ион образует лишь первый комплекс  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$ , но и он довольно нестоек [118]. Такие же непрочные комплексы уранил-ион образует в присутствии избытка бромид-ионов  $\text{Br}^-$  и нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$ .

Растворимость соединений уранила в карбонатных растворах объясняется образованием исключительно прочного комплекса уранилтрикарбоната  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Существует также второй, значительно менее прочный комплекс  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . Однако в растворах, содержащих избыток ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , всегда присутствует только трикарбонатный комплекс. Константа образования этого комплекса из  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  равна  $2 \cdot 10^{18}$  [120]. Для сравнения в табл. 50 приведены константы образования других комплексов уранила, которые характеризуют прочность этих соединений.

Устойчивость карбонатных комплексов зависит от концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе.

\* И. И. Черняев и Г. В. Эллерт [116] нашли, что при растворении урана в азотной кислоте образуется комплекс состава  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ , но авторы данной книги придерживаются общепринятого написания формул соединений урана и не приводят данных, носящих пока дискуссионный характер.

Уранил-ион устойчив до значения  $pH < 2$ . При увеличении  $pH$  образуются комплексы  $U_2O_5^{2+}$ ,  $U_3O_8^{2+}$ ,  $U_3O_8^{2+}OH^+$  и  $U_3O_8(OH)_2$  [121].

Таблица 50

Константы образования некоторых комплексов уранил-катиона

| Комплекс уранил-катиона                                                      | Константа образования         | Температура |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|
| $UO_2^{2+} + F^- \rightarrow UO_2F^+$                                        | $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^4$    | [119]       |
| $UO_2^{2+} + 2F^- \rightarrow UO_2F_2$                                       | $(8,6 \pm 0,8) \cdot 10^7$    | [119]       |
| $UO_2^{2+} + 3F^- \rightarrow UO_2F_3^-$                                     | $(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$ | [117]       |
| $UO_2^{2+} + 4F^- \rightarrow UO_2F_4^{2-}$                                  | $(7,0 \pm 1,5) \cdot 10^{11}$ | [119]       |
| $UO_2^{2+} + HSO_4^- \rightarrow UO_2SO_4 + H^+$                             | $5,0 \pm 0,34$                | [117]       |
| $UO_2^{2+} + NO_3^- \rightarrow UO_2NO_3^+$                                  | $0,21 \pm 0,01$               | [120a]      |
| $UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow UO_2SO_4$                                 | 50                            | [117]       |
| $UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-}$                       | 350                           | [117]       |
| $UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} \rightarrow UO_2(SO_4)_3^{4-}$                       | 2500                          | [117]       |
| $UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow [UO_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{2-}$ | $4 \cdot 10^{14}$             | [120]       |
| $UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-}$                       | $2 \cdot 10^{18}$             | [120]       |
| $UO_2^{2+} + Cl^- \rightarrow UO_2Cl^+$                                      | 0,8                           | [118]       |
| $UO_2^{2+} + Br^- \rightarrow UO_2Br^+$                                      | 0,5                           | [118]       |
| $UO_2^{2+} + H_2PO_4^- \rightarrow UO_2(H_2PO_4)^+ + H^+$                    | 15,5                          | [120b]      |
| $UO_2^{2+} + 2H_2PO_4^- \rightarrow UO_2(H_2PO_4)_2 + 2H^+$                  | 21,8                          | [120b]      |

Максимальной концентрации каждого комплекса соответствует определенное значение  $pH$ . При более высоких значениях  $pH$  начинает осаждаться смесь уранатов, из которых наиболее устойчивы желтые и оранжевые полиуранаты.

В присутствии ионов  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ , относительная концентрация которых также зависит от  $pH$ , образуются очень прочные карбонатные комплексы, устойчивые только при определенных значениях  $pH$  [122].

В кислотной области карбонатные комплексы разлагаются с образованием  $H_2O$ ,  $CO_2$  и продуктов гидролиза  $UO_2^{2+}$ . В сильнощелочной среде они неустойчивы из-за образования труднорастворимых полиуранатов.

Важное значение в химии и технологии урана имеют его нерастворимые в воде соединения, и в первую очередь соединения четырехвалентного урана. При выщелачивании руды они могут не переходить в раствор, особенно когда вместо азотной кислоты для выщелачивания применяют серную кислоту. В этом случае для обеспечения полноты выщелачивания урана из руды используют добавки окислителей, например природного пиролюзита ( $MnO_2$ ). Однако в определенных условиях из растворов после выщелачивания могут выпадать и нерастворимые соединения уранила. К ним относятся фосфаты, молибдаты и ванадаты уранила, которые плохо растворимы в азотнокислых и сернокислых растворах.

Из растворов, содержащих фосфор, после выщелачивания концентратов руды уран может осаждаться в виде уранилортофосфата  $(UO_2)_3(PO_4)_2$ , двухзамещенного уранилфосфата  $UO_2HPO_4$  и однозамещенного уранилфосфата  $UO_2(H_2PO_4)_2$ . При концентрации урана в таких растворах 250 г/л и содержании иона  $PO_4^{3-}$  более 2,7 г/л уранилфосфаты осаждаются в присутствии 0,2 М  $HNO_3$  [40]. Растворимость осадка уранилфосфатов повышается с увеличением концентрации азотной кислоты. Повышение растворимости уранилфосфатов также наблюдается в присутствии трехвалентного железа. В растворе, содержащем 28 г/л железа, 13 г/л  $PO_4^{3-}$  и 250 г/л урана, не наблюдается выпадения осадка уранилфосфатов даже при кислотности 0,05 М. При наличии в аффинажных растворах ионов  $PO_4^{3-}$  в количестве до 18 г/л можно избежать

потери урана при очистке, добавляя в раствор 2 моль железа на 1 моль фосфата [40]. Железо следует добавлять раньше, чем образуется фосфат-ион, так как растворение осажженного уранилфосфата протекает медленно. Содержащийся в уранилнитратных растворах молибден может осаждать уран в виде соединения  $\text{H}_2\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Растворимость этого соединения в большей степени зависит от концентрации азотной кислоты. В аффинажных растворах допускается обычно не более 3 г/л  $\text{MoO}_3$ , так как при этом не наблюдается потерь урана.

В технологии и аналитической химии урана важное значение имеют нерастворимые соединения его с ванадием — уранилванадаты щелочных металлов, например  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  и уранилметаванадат  $\text{UO}_2(\text{VO}_3)_2$ . Растворимость этих соединений сильно зависит от концентрации азотной кислоты. Поэтому максимально допустимое количество ванадия в аффинажных растворах определяется принятой в процессе выщелачивания свободной кислотностью. Например, для раствора с содержанием ванадия около 20 г/л максимальная растворимость наблюдается при свободной кислотности 3 М, а для раствора с 10 г/л ванадия — при свободной кислотности, равной 1 М. При снижении кислотности раствора ванадий может выпадать в виде осадков  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeVO}_4$ . Растворимость уранилванадатов увеличивается с повышением температуры. Поэтому вскрытие концентратов урановых руд с большим содержанием ванадия должно осуществляться при минимально возможной температуре. Аналогично ионам  $\text{PO}_4^{3-}$  ведут себя в растворе ионы  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Присутствие мышьяка в растворе так же, как и присутствие фосфора, может вызвать осаждение урана в виде нерастворимого осадка.

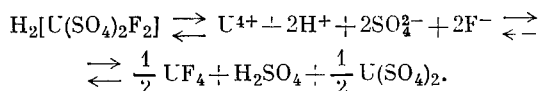
В кислых растворах, не содержащих кислорода кислот (например, в сернохлорной), уран также может присутствовать в форме ионов уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ , которые легко восстанавливаются до  $\text{U}^{4+}$ . Из таких растворов щелочью осаждают гидроокись четырехвалентного урана  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Плавиковая кислота осаждает нерастворимый тетрафторид  $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . При добавлении щавелевой кислоты выпадает малорастворимый осадок оксалата  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

К нерастворимым солям четырехвалентного урана относятся также фосфат и карбонат.

Склонность к комплексообразованию у ионов  $\text{U}^{4+}$  менее выражена, чем у ионов уранила. Однако известен ряд его нерастворимых комплексных галогенидов, например  $\text{KUF}_5$  и др. Известны также мало или частично растворимые сернохлорные, фосфатные и оксалатные комплексы четырехвалентного урана, при растворении которых образуются следующие анионы:  $\text{U}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ ,  $\text{U}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ ,  $\text{U}(\text{PO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ .

Образованием последних объясняется растворение оксалата четырехвалентного урана в растворе оксалата аммония.

Сильнокислые растворы сульфата четырехвалентного урана вполне устойчивы, но при уменьшении кислотности из них выпадают комплексные соединения состава  $2\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При обработке твердого сульфата урана плавиковой кислотой вначале происходит растворение осадка. При этом образуется растворимое комплексное соединение состава  $\text{H}_2[\text{U}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2]$ . Соли этой комплексной кислоты, так же как и сама кислота, сравнительно неустойчивы и диссоциируют в растворах по реакциям типа



При добавлении к раствору избытка плавиковой кислоты нерастворимый тетрафторид урана из него выпадает сразу.

Тетрахлорид урана — координационно ненасыщенное соединение и может образовывать продукты присоединения.

В растворах тетраоксида урана в присутствии плавиковой кислоты возможно образование смешанных хлоридо-фторидных комплексов состава  $H_2[UCl_nF_m] \cdot xH_2O$ , где  $n + m = 6$ . Эти комплексы устойчивы и имеют высокую растворимость в кислых растворах соляной и плавиковой кислот.

## § 2. ОКИСЛЫ УРАНА

Уран образует с кислородом фазы постоянного и переменного химического состава, часть которых неустойчива при комнатной температуре. Наиболее важное значение из кислородных соединений урана имеют давно известные окислы  $UO_2$ ,  $U_3O_8$  и  $UO_3$ . Однако структура и валентные состояния урана в его окислах изучены недостаточно.

Детали строения ряда кислородных соединений урана и фазовые равновесия в системе уран — кислород остаются пока не выясненными. Диаграмму состояния системы уран — кислород изучали многие исследователи начиная с 1922 г. [27] и особенно с 1941—1942 гг., когда была открыта моноокись урана  $UO$  и было установлено, что двуокись и закись-окись не являются стехиометрическими соединениями.

В наиболее подтвержденном виде диаграмма состояния системы уран — кислород приведена на рис. 90, а, б [111, 124]. Она изучалась методами термического и рентгеновского анализа, а также измерениями упругости пара при диссоциации окислов в процессе нагревания их до  $1000^\circ C$  (рис. 91).

Низший окисел урана  $UO$  встречается только в тонких пленках, образующихся на уране, или в виде включений в слитках металла. Моноокись урана может входить также в кристаллические решетки  $UC$  и  $UN$ .

Соединения  $UO$ ,  $UN$  и  $UC$  легко образуют смешанные кристаллы, т. е. являются изоморфными. Их анионы  $O^{2-}$ ,  $N^{2-}$  и  $C^{2-}$  способны неупорядоченно замещать друг друга.

Трудность получения моноокиси урана состоит в том, что в чистом виде это соединение устойчиво лишь при повышенных температурах (выше  $1200^\circ K$ ) и что термодинамически оно устойчиво против диспропорционирования только в присутствии  $UC$  или  $UN$  (или того и другого одновременно). Поэтому все попытки получить  $UO$ , свободную от  $UC$  и  $UN$ , до сих пор были безуспешными.

Так, в одной из работ [123] моноокись урана пытались получить спеканием смеси спрессованных порошков  $UO_2 + U$  при  $1000^\circ C$  в течение 500 ч, а также переплавкой смеси в дуговой печи. В том и другом случае отклонений от стехиометрии  $UO_2$  и фазы с недостатком кислорода авторы не обнаружили. Отношение атомов кислорода к урану в полученном продукте было не ниже 2.

Такая же картина наблюдалась авторами работы [124], в которой взаимодействие жидкого урана с  $UO_2$  изучалось в интервале от  $1130^\circ C$  (температура плавления урана) до  $2300^\circ C$ . Выше этой температуры происходило сильное испарение урана, затруднявшее измерения растворимости  $UO_2$  в жидком уране методом насыщения.

Используя экспериментальные значения растворимости  $UO_2$  в жидком уране, определенные методом насыщения, и значения температур конца затвердевания, полученные методом дифференциально-термического анализа, авторы работы [124] построили линию ликвидуса равновесной системы  $U - UO_2$  (рис. 90, б), которая выше  $2300^\circ C$  проведена экстраполяцией.

Эвтектическая точка в системе  $U - UO_2$  совпадает с температурой плавления урана, а линия ликвидуса поднимается к составу чистой  $UO_2$ . Растворимость урана в  $UO_2$  практически не обнаружена, так же как и растворимость  $UO_2$  в твердом уране.

Двуокись урана — нестехиометрическое соединение. Она имеет состав  $UO_{2+x}$ , где  $x$  может изменяться от 0 до 0,2. Добавочные атомы кислорода в нестехиометрической двуокиси удерживаются в промежутках кристалли-

Состав кристаллов двуокиси урана будет зависеть от температуры. Уже при температуре около  $300^{\circ}\text{C}$  кристаллы нестехиометрической двуокиси

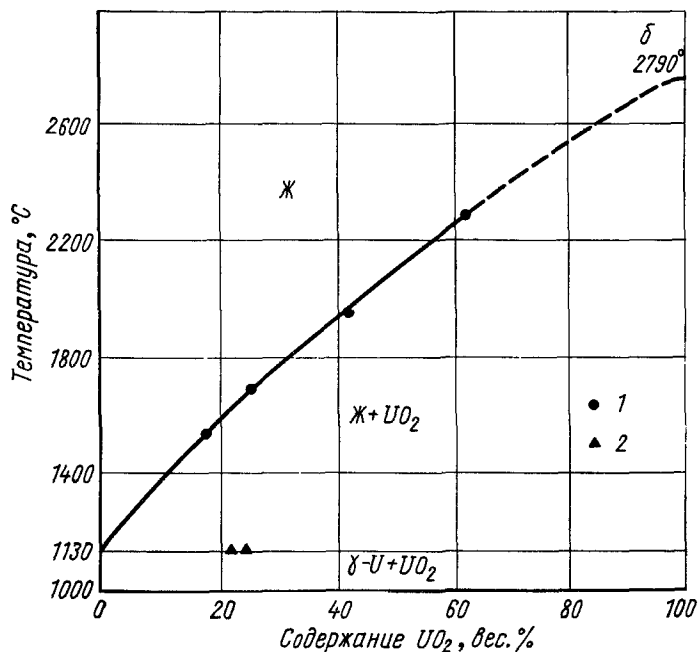


Рис. 90. Диаграмма состояния системы уран — кислород:  
а — данные Гронвальда, Гекстра, Сайгла [111], б — данные Блюма, Гине и Вогойо [124] (1 — насыщение; 2 — термический анализ).

состоят из двух фаз:  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_4\text{O}_9$ , а при  $1200^\circ\text{C}$  содержание кислорода в двуокиси возрастает до максимального значения, соответствующего составу

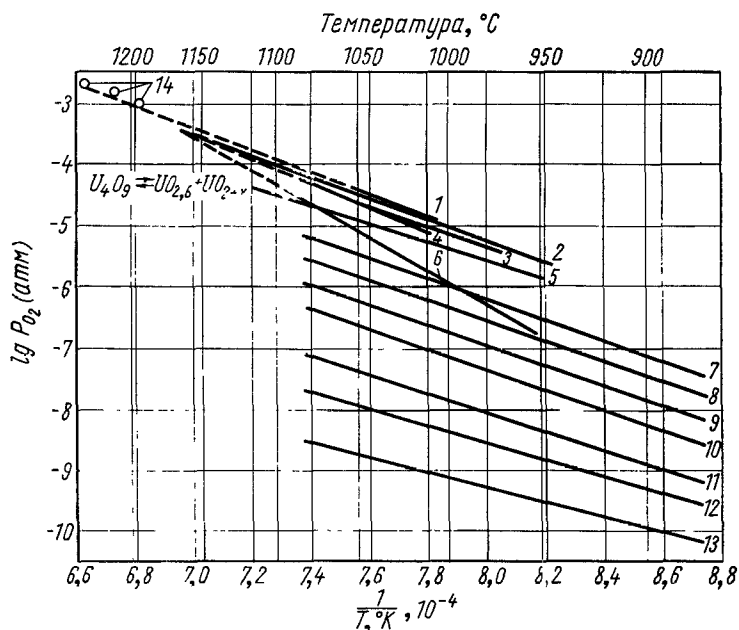


Рис. 91. Равновесные кривые упругости кислорода при диссоциации окислов урана в зависимости от температуры:

1 —  $U_4O_9 + z \rightarrow UO_{2.6}$  (Аккерман, Торн); 2 —  $U_4O_9 + z \rightarrow UO_{2.6}$  (Блакбурн); 3 —  $U_4O_9$  (Аронсон, Белл), 4 —  $U_4O_9$  (Аккерман, Торн), 5 —  $U_4O_9$  (Блакбурн), 6 —  $UO_{2+x} \rightarrow U_3O_9 - y$  (Блакбурн). Данные Аронсона и Белла, 7 —  $UO_{2.198}$ , 8 —  $UO_{2.181}$ ; 9 —  $UO_{2.160}$ ; 10 —  $UO_{2.142}$ ; 11 —  $UO_{2.112}$ , 12 —  $UO_{2.078}$ ; 13 —  $UO_{2.018}$ ; 14 —  $UO_{2.6}$  (Билл, Мюллер)

$UO_{2.2}$ . При нагревании  $UO_2$  на воздухе и в кислороде при температуре выше  $400^\circ C$  происходит структурное изменение до  $U_3O_8$ , что приводит к уменьшению плотности образующихся продуктов.

При более высоких температурах  $UO_2$  становится устойчивой фазой даже в окислительной атмосфере. Это обстоятельство позволяет осуществлять процесс спекания двуокиси урана (при изготовлении из нее керамики) в атмосфере водяного пара. Кроме  $UO_2$  при высоких температурах устойчивы также окислы урана состава  $U_4O_9$  и  $U_3O_8$ . Каждый из них может сохраняться и при более высоком содержании кислорода.

В интервале составов от  $UO_2$  до  $U_3O_8$  ( $UO_{2.62}$ ) образуется гранецентрированная кубическая фаза  $U_4O_9$  и две тетрагональные фазы  $U_3O_7$  с отношением осей  $c/a$ , равным 1,016 и 1,030. Орторомбическая фаза  $U_3O_8$  существует при содержании кислорода от  $UO_{2.62}$  до  $UO_{2.67}$ . При изменении состава в пределах от  $UO_{2.67}$  до  $UO_3$  происходит непрерывный переход от ромбической решетки к гексагональной, которую имеет одна из форм  $\alpha$ -фазы  $UO_3$ .

Помимо гексагональной формы  $\alpha$ -фазы трехокиси урана существует также в аморфном состоянии и, по крайней мере, еще в двух, а возможно,

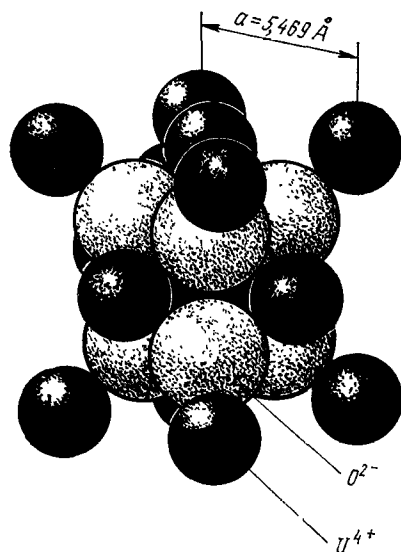


Рис. 92. Элементарная ячейка  $UO_2$ .

и в четырех кристаллических формах, из которых изучена только  $\beta$ -форма. Константы кристаллических фаз, образующихся в системе уран — кислород, приведены в табл. 51 [111].

Таблица 51

Константы кристаллических решеток окислов урана

| Оксид                         | Элементарная ячейка |                                                                    |               | Плотность, г/см <sup>3</sup> |                          | Пространственная группа | Примечание                                            |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|
|                               | тип                 | параметр, Å                                                        | число молекул | рентгенографические данные   | экспериментальные данные |                         |                                                       |
| UO                            | Кубическая          | $a = 4,9200$                                                       | 4             | 13,63                        | —                        | —                       | Подобна NaCl, UC и UN                                 |
| UO <sub>2</sub>               | То же               | $a = 5,4691$                                                       | 4             | 10,96                        | —                        | —                       | Подобна флюориту и ThO <sub>2</sub>                   |
| U <sub>4</sub> O <sub>9</sub> | Тетрагональная      | $a = 5,4411$                                                       | —             | —                            | 11,159                   | —                       | —                                                     |
| U <sub>3</sub> O <sub>7</sub> |                     | $a = 5,4470$                                                       | —             | —                            | —                        | —                       | —                                                     |
|                               |                     | $c = 5,4000$                                                       | —             | —                            | —                        | —                       | —                                                     |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Орторомбическая     | $a = 6,71 \pm 0,01$<br>$b = 11,96 \pm 0,03$<br>$c = 4,15 \pm 0,01$ | 2             | 8,39                         | 6,97—8,34                | <i>Amm</i>              | —                                                     |
| $\alpha$ -UO <sub>3</sub>     | Гексагональная      | $a = 3,971 \pm 0,004$<br>$c = 4,168 \pm 0,008$                     | 1             | 8,39                         | 8,34                     | <i>c3m</i>              | Подобна орторомбической U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |
| $\beta$ -UO <sub>3</sub>      | Орторомбическая     | $a = 13,01$<br>$b = 10,72$<br>$c = 7,51$                           | 16            | —                            | 7,15                     | —                       | —                                                     |

### § 3. ГИДРАТЫ ОКИСЛОВ УРАНА

Способность взаимодействовать с водой возрастает при переходе от двуокиси урана к трехокиси. Двуокись урана инертна к воде до очень высоких температур. Известный дигидрат двуокиси UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, или U(OH)<sub>4</sub>, можно приготовить только косвенно: осаждением аммиаком из солей четырехвалентного урана.

Закись-окись урана не взаимодействует с водой вплоть до 185° С. Гидрат закись-окиси U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·xH<sub>2</sub>O можно получить также только косвенным путем, причем содержание воды в нем неопределенно. Пары воды заметно не реагируют с закись-оксиью при температурах до 900° С. Большое значение в химии и технологии урана имеют гидраты трехокиси урана. Эти соединения образуют ряд не менее важных производных и в настоящее время хорошо изучены [40]. Всего идентифицировано четыре различных гидрата: UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>·0,8H<sub>2</sub>O и UO<sub>3</sub>· $\frac{1}{2}$ ·H<sub>2</sub>O. Из них наиболее важны полугидрат 2UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (или H<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), четыре аллотропические формы моногидрата UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (или H<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>) и две аллотропические формы дигидрата UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (или H<sub>4</sub>UO<sub>5</sub>). Двуокись урана обладает основными свойствами. Трехокись урана амфотерна, т. е. она взаимодействует как с кислотами (с образованием солей уранила, например UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), так и со щелочами (с образованием уранатов, например Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>). Окисел U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> часто рассматривается как уранат четырехвалентного урана UO<sub>2</sub>·2UO<sub>3</sub>, или U<sup>4+</sup>(UO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>. Это подтверждается тем, что при растворении U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в кислотах образуется смесь солей четырехвалентного урана и уранила. Однако формулу UO<sub>2</sub>·2UO<sub>3</sub> нельзя толковать в том смысле, что в U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> существует два типа атомов.

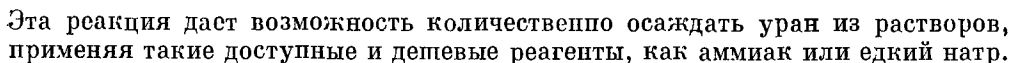
Природа окислов, содержащих более 3 атомов кислорода на 1 атом урана, еще полностью не изучена. Известны безводные окислы с отношением кислорода к урану, равным 3,2—3,5. Их получают дегидратацией дигидрата перекиси урана  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или разложением диураната аммония в токе кислорода, а также электролизом водных растворов солей уранила. При действии воды эти окислы разлагаются на трехокись урана и кислород, при растворении их в кислотах образуются соли уранила и выделяется кислород.

$$\text{UO(OH)}_3\text{OOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UO(OH)}_4.$$

(надурановая кислота)                      (урановая кислота)

$$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{U} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Моноуранаты (соли моноурановой кислоты  $\text{H}_2\text{UO}_4$ ) образуются при высокой температуре путем сплавления окислов металлов с трехокисью урана. В водных растворах более характерно образование диуранатов (солей диурановой кислоты  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) и полиуранатов. Диуранаты выделяются из водных растворов солей уранила при нейтрализации их аммиаком и щелочами:



119



Осадки диуранатов — желтого цвета аморфные и труднофильтрующиеся продукты. Они нерастворимы в воде и щелочных растворах, но хорошо растворяются в разбавленных кислотах (с образованием солей уранила) и в карбонатных растворах (с образованием уранилтрикарбоната).

#### § 4. ДВУОКИСЬ УРАНА КАК ГОРЮЧЕЕ

Двуокись урана относится к одному из важнейших видов керамического ядерного горючего. Как известно, при комнатной температуре спеченные из окислов материалы обладают сравнительно невысокой прочностью. Однако при высоких температурах их прочность значительно выше. Поэтому керамическое ядерное горючее позволяет значительно повысить рабочие температуры в реакторе. Жаростойкость керамики довольно высока, а коррозионная стойкость ее по отношению к теплоносителям и совместимость с оболочечными материалами значительно выше, чем для металлического урана и его сплавов. В компактном виде (цилиндрические таблетки, стержни, кольца, пластины, сегменты)  $UO_2$  позволяет при сравнительно низких обогащениях (до 5% по  $U^{235}$ ) изготавливать твэлы, способные без заметных деформаций и огрубления поверхности выдерживать высокие степени выгорания.

К недостаткам керамического горючего относят обычно несколько меньшее по сравнению с металлическим горючим содержание урана на единицу объема, низкую сопротивляемость термическим ударам, которые имеют место при пуске и остановке реактора, высокую хрупкость при комнатной температуре, не позволяющую производить его механическую обработку (кроме шлифования), и сравнительно низкую теплопроводность, ограничивающую теплотем для определенной максимальной температуры в любом данном тепловыделяющем элементе.

Эти недостатки частично устраняются в высокотемпературных твэлах на основе дисперсных смесей  $UO_2$  с  $Al_2O_3$ ,  $BeO$  или  $MgO$ , а также в керметах из высокообогащенной  $UO_2$ , распределенной в матрице из конструкционных материалов, таких, как нержавеющая сталь, цирконий, ниобий, молибден или вольфрам.

В этом случае значительно увеличивается прочность твэлов, уменьшаются температурные перепады и напряжения, а образующиеся продукты деления локализуются непосредственно в диспергированных частицах  $UO_2$ .

Таблица 52

Свойства тугоплавких соединений урана, тория и плутония, используемых как ядерное горючее

| Тип соединения | Состав горючего | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> | Точка плавления, °C | Сечение поглощения нейтронов вторым элементом, барн |
|----------------|-----------------|--------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Оксиды         | $UO_2$          | 10,97                                      | 2800                | 0,0002                                              |
|                | $ThO_2$         | 10,00                                      | ~ 3300              | 0,0002                                              |
|                | $PuO_2$         | 11,46                                      | ~ 2400 (в $O_2$ )   | 0,0002                                              |
| Карбиды        | UC              | 13,63                                      | 2560                | 0,0045                                              |
|                | $UC_2$          | 11,68                                      | 2470                | 0,0045                                              |
|                | ThC             | 10,67                                      | 2625                | 0,0045                                              |
|                | $ThC_2$         | 12,6                                       | 2650                | 0,0045                                              |
|                | PuC             | 14,00                                      | 1650                | 0,0045                                              |
|                | $Pu_3C_3$       | 12,70                                      | 2050                | 0,0045                                              |
|                | UN              | 14,32                                      | 2800                | 1,78                                                |
| Нитриды        | ThN             | —                                          | 2630                | 1,78                                                |
|                | PuN             | 13,30                                      | —                   | 1,78                                                |
| Силициды       | $U_3Si_2$       | 12,20                                      | 1665                | 0,13                                                |
|                | USi             | 10,40                                      | 1575                | 0,13                                                |
|                | $Th_3Si_2$      | 9,75                                       | 1850                | 0,13                                                |
|                | ThSi            | 8,92                                       | > 1900              | 0,13                                                |

Из тугоплавких соединений урана, применяемых для изготовления керамических и дисперсионных твэлов, двуокись урана является одним из наиболее подходящих соединений. Она имеет высокую температуру плавления (2800° С), относительно высокое содержание урана (плотность 10,97 г/см<sup>3</sup>) и малое сечение поглощения нейтронов вторым компонентом (0,0002 барн). В табл. 52 для сравнения приведены соответствующие величины для некоторых других тугоплавких соединений урана, тория и плутония, которые перспективны для изготовления керамического и дисперсионного горючего [125].

Двуокись урана обладает хорошей высокотемпературной прочностью, изотропной структурой и отсутствием низкотемпературных фазовых превращений. Она совершенно инертна по отношению к таким теплоносителям, как вода под давлением, водород и углекислый газ, при высоких температурах. Однако благодаря относительно низкой теплопроводности двуокиси урана из нее можно изготавливать сердечники твэлов относительно небольших сечений [4], иначе в центральной части их при практически возможных скоростях отвода тепла создаются чрезвычайно высокие температуры, приводящие к разрушению тепловыделяющих элементов. Недостатком керамики из двуокиси урана является также ее хрупкость и склонность к растрескиванию в условиях работы реактора.

В последние годы уделяется весьма большое внимание производству двуокиси урана, разработке технологий изготовления из нее плотной керамики и изучению свойств изготовленных из нее изделий [4, 31, 125, 126].

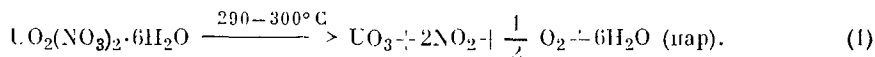
## § 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВ UO<sub>2</sub>

При изготовлении порошков двуокиси урана пользуются несколькими методами. Почти во всех из них высшие окислы урана U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или UO<sub>3</sub>, полученные тем или другим методом, восстанавливаются водородом до UO<sub>2</sub> при температуре между 500 и 800° С.

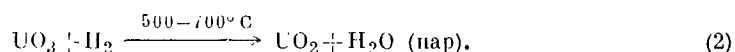
### Термическое разложение уранилнитрата

Одним из основных промышленных методов производства UO<sub>2</sub> является метод прямого термического разложения уранилнитрата до трехоксида урана с последующим восстановлением его водородом до UO<sub>2</sub> [40].

Термическое разложение, или денитрация, уранилнитрата производится прокаливанием его кристаллов при температуре 290—300° С в атмосфере воздуха. Прокаливание производится в реакторах периодического действия или непрерывным методом в горизонтальных печах с перемешиванием. Кристаллы уранилнитрата при 60° С плавятся в собственной кристаллизационной воде и при дальнейшем нагревании подвергаются разложению в соответствии со следующей суммарной реакцией:



Восстановление UO<sub>3</sub> до UO<sub>2</sub> производится водородом или диссоциированным аммиаком (75% H<sub>2</sub> и 25% N<sub>2</sub>) в печах непрерывного или периодического действия:

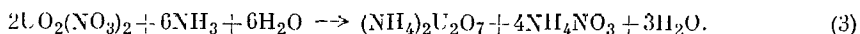


Получаемая таким способом UO<sub>2</sub> используется в основном для приготовления тетрафторида урана (UF<sub>4</sub>), из которого производится металлический уран и гексафторид урана.

### Осаждение диураната аммиаком

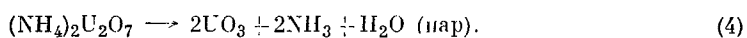
Этот метод является главным для получения порошков  $\text{UO}_2$ , используемых при изготовлении керамики. Порошки двуокиси урана, приготовленные этим методом, имеют размер частиц от 0,08 до 0,44 мкм и хорошо спекаются [125].

Метод основан на реакции  $\text{NH}_3$  с азотнокислыми или фторидными растворами уранила:



При исследовании продуктов реакции (3) оказалось, что диуранат аммония состава  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  получается только при pH раствора, равном 7—8. При других значениях pH он является соединением переменного состава и при обычном режиме осаждения выражается формулой  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}$  [127]. В работе [128] утверждается, что более правильно формулу этого соединения следует писать в виде  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$ , где значения  $x$  и  $y$  зависят от способа осаждения и сушки.

Диуранат аммония разлагается до  $\text{UO}_3$  при 300° С на воздухе в печах периодического или непрерывного действия:



Реакция (4) протекает без заметного спекания образующейся аморфной  $\text{UO}_3$ , которая затем восстанавливается водородом до  $\text{UO}_2$  в виде порошка с высокоразвитой поверхностью. Этот порошок состоит из агломератов, которые можно легко измельчить при холодном прессовании, применяемом при изготовлении таблеток, или путем размола в шаровых мельницах перед прессованием [125]. Качество порошка  $\text{UO}_2$  при этом несколько изменяется в зависимости от режима осаждения и восстановления. Однако эти порошки значительно легче спекаются, чем порошки  $\text{UO}_2$ , полученные методом термического разложения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Главными факторами, которые приводят к ухудшению спекаемости диуранатных порошков  $\text{UO}_2$ , являются проведение реакции осаждения в разбавленных растворах, медленное добавление реактивов и получение осадков при низких значениях pH.

Предполагают, что эти факторы способствуют образованию агломерированных осадков со структурой, которая остается и после восстановления порошка. Оптимальными условиями для получения хорошо спекающихся порошков  $\text{UO}_2$  являются концентрация урана 100—200 г/л, концентрация аммиака 13 М, энергичное перемешивание раствора при 60° С и конечное значение pH раствора от 9 до 9,3.

К сожалению, при этих условиях получают весьма тонкие рыхлые осадки, которые медленно отстаиваются и фильтруются. Лучшие результаты в этом отношении дает метод непрерывного осаждения диураната. По этому методу осаждение диураната аммония производится из растворов азотнокислого уранила при  $\text{pH} = 7 \div 7,5$  при малых скоростях реакции и непрерывной подаче реактивов. Полученный таким способом диуранат аммония после прокаливания и восстановления превращается в  $\text{UO}_2$  высокого качества.

Легко спекающиеся керамические порошки  $\text{UO}_2$  получают этим методом также из уранилфторидных растворов после гидролиза не обогащенного изотопом  $\text{U}^{235}$  гексафторида урана [129].

Несколько видоизмененным методом (по которому осадки диураната аммония с содержанием 3—4% фторида прокаливают и восстанавливают до  $\text{UO}_2$ ) производит керамическую двуокись с улучшенными свойствами компания «Маллинкродт» [130].

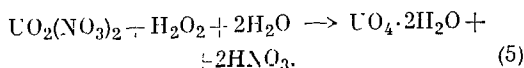
Для уплотнения частиц  $\text{UO}_2$  и придания им механической прочности порошок двуокиси прокаливают в водороде при 1800° С. При этом форма частиц не меняется, но размер их уменьшается примерно на одну треть.

## Осаждение перекиси урана

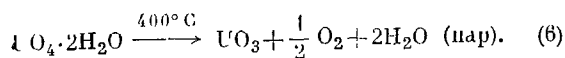
Осаждение диураната аммиаком выгодно из-за низкой стоимости, но оно требует много времени для отделения осадка фильтрованием. Полученный осадок диураната аммония практически невозможно отделить путем отстаивания и декантации, особенно если применяется непрерывный метод осаждения.

Более выгоден в этом отношении метод осаждения урана в виде перекиси  $\text{UO}_4$ . После восстановления перекиси урана водородом получается  $\text{UO}_2$  с хорошей спекаемостью [131], позволяющей получать изделия плотностью  $10,7 \text{ г/см}^3$ .

Перекись урана осаждают из растворов азотнокислого уранила, содержащих  $100\text{--}200 \text{ г/л}$   $\text{HNO}_3$  при добавлении перекиси водорода [40]. При этом уран количественно выпадает в осадок по реакции



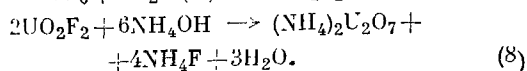
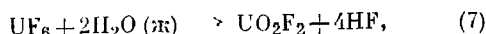
Желтоватый аморфный осадок надурановой кислоты отфильтровывается, промывается и высушивается. При нагревании до  $400^\circ \text{C}$  он разлагается с образованием кислорода, воды и трехокси урана по реакции



Трехокись урана из надурановой кислоты представляет собой продукт аморфного типа. Она легко восстанавливается до двуокиси урана водородом по реакции (2).

### Мокрый метод получения $\text{UO}_2$ из $\text{UF}_6$

Двуокись урана для дисперсионных твделов получают из обогащенного  $\text{UF}_6$  по схеме, показанной на рис. 93 [110]. Реакции гидролиза и осаждения по этой схеме совмещены и протекают при пропускании паров  $\text{UF}_6$  через водный раствор аммиака:



Прокаливание диураната аммония производится по реакции (4), восстановление  $\text{UO}_3$  — по реакции (2). Для получения прочных и плотных частиц  $\text{UO}_2$  порошок спекают в атмосфере водорода при высоких температурах ( $1700\text{--}1800^\circ \text{C}$ ) с последующим измельчением и просеиванием. Порошок двуокиси титана ( $0,1\text{--}0,2\%$ ) добавляют к  $\text{UO}_2$  для активирующего действия на процесс спекания. При этом плотность спеченной  $\text{UO}_2$  повышается на  $0,2\text{--}0,25 \text{ г/см}^3$  и приближается к теоретической плотности двуокиси урана. Насыпной вес порошка перед прессованием  $4,16\text{--}4,31 \text{ кг/см}^3$ .

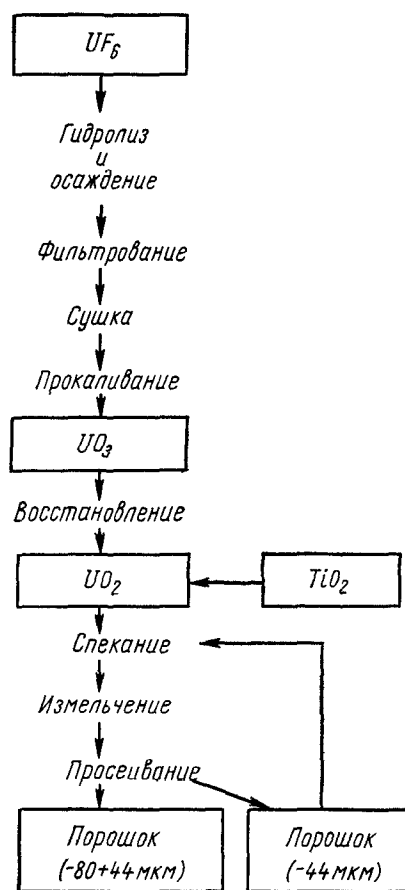
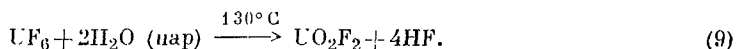


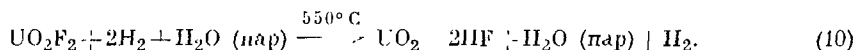
Рис. 93. Технологическая схема подготовки мелкого порошка для использования в твделах с матрицей из нержавеющей стали.

## Сухой метод получения $\text{UO}_2$ из $\text{UF}_6$

С целью исключения водных операций был разработан сухой метод получения  $\text{UO}_2$  из  $\text{UF}_6$  [125]. Особенно важное значение этот метод имеет для переработки сильно обогащенного гексафторида. Метод основан на реакциях взаимодействия паров гексафторида урана с водяным паром при высокой температуре:



Безводный уранилфторид затем превращается в  $\text{UO}_2$  обработкой смесью водорода и водяного пара (в отношении 2 : 1):



Двуокись урана затем спекается в водороде при  $1600^\circ \text{C}$  до плотности 10,6—10,8 г/см<sup>3</sup>.

Было найдено, что слишком большие скорости гидролиза приводят к образованию порошка  $\text{UO}_2\text{F}_2$  с мало развитой поверхностью, из которого получается плохо спекающаяся  $\text{UO}_2$ . К таким же результатам приводит восстановление безводного уранилфторида в паро-водородной смеси при температуре выше  $550^\circ \text{C}$ .

## Получение сферических частиц $\text{UO}_2$ с покрытием

При использовании  $\text{UO}_2$  в дисперсионных твэлах исходные частицы должны иметь близкую к теоретической плотность, гладкую поверхность и сферическую форму. Такие частицы обладают более высокой прочностью и менее склонны к образованию строчечной структуры сердечников при изготовлении твэлов методом деформации, что повышает радиационную стойкость их при облучении в реакторе. Еще более высокой радиационной стойкостью обладают дисперсионные твэлы, изготовленные из сферических частиц с покрытием, когда тело матрицы образуется за счет материала покрытия.

Использование сферических частиц  $\text{UO}_2$  с покрытием позволяет избегать локальных скоплений горючего, обеспечивает сплошность матрицы и равномерность распределения в ней горючего. Это способствует снижению концентраций напряжений и лучшему удержанию осколков в процессе службы твэлов.

Теплопроводность и электропроводность керметов, изготовленных из сферических частиц с покрытием, значительно выше, чем керметов, полученных из порошков  $\text{UO}_2$  без покрытия. В последнем случае при перемешивании порошков  $\text{UO}_2$  с порошком несвязывающегося металла не достигается равномерное распределение фаз и строгая структурная однородность [144—148].

Использование покрытий диспергируемых частиц  $\text{UO}_2$  позволяет обеспечить также надежную совместимость горючего с матрицей путем подбора соответствующих промежуточных слоев, а также и с теплоносителем, так как частицы  $\text{UO}_2$ , выходящие на поверхность сердечника, оказываются защищенными матричным материалом.

Сфероидизация частиц  $\text{UO}_2$  достигается следующими методами:

- 1) обкаткой гранулированного и сметанного со связующим веществом (например, парафином) порошка  $\text{UO}_2$  с последующим спеканием в вакууме;
- 2) плавлением во время пролета порошка через плазму или высокотемпературную зону электрической дуги;

- 3) диспергирование зольей окислов (коллоидальный раствор с концентрацией окислов 3—5 моль/л) в соответствующей жидкой среде (например, в 2-этилгексанол) в виде сферических капель, которые, осаждаваясь, частично

дегидратируются и превращаются в сферические гели; эти гели затем сушат в вакууме при 40° С и спекают в водороде при 1100° С в течение 1 ч.

Диаметр частиц  $\text{UO}_2$ , полученных методом золь — гель, находится в пределах 0,05—2 мкм, а их плотность близка к теоретической.

Нанесение покрытий на поверхность сферических частиц  $\text{UO}_2$  производят [110] термическим разложением или восстановлением водородом газообразных соединений (галогенидов, карбониллов, металлоорганических соединений и др.), напылением металла в вакууме, осаждением из растворов и электролизом.

Наиболее изученным и распространенным является метод покрытия из газовой фазы в условиях взвешенного псевдокипящего слоя частиц, образующегося в обогреваемой трубе потоком рабочего газа. Таким способом можно осаждать пиролитический углерод  $\text{PyC}$ , металлы, окислы и другие соединения высокой степени чистоты (табл. 53).

При покрытии металлами пары галогенида после очистки от примесей поступают в реактор из сублиматора. Ток водорода создается воздуходувкой, которая вмонтирована в замкнутый контур, оснащенный оборудованием для очистки водорода от примесей и продуктов реакции. Понадая в реактор, газообразный галогенид восстанавливается водородом до металла, который плотной пленкой равномерно покрывает частицы  $\text{UO}_2$ , находящиеся во взвешенном состоянии. Избыточный водород, содержащий пары соляной или плавиковой кислоты (в зависимости от применения хлоридов или фторидов), выводится из реактора, охлаждается

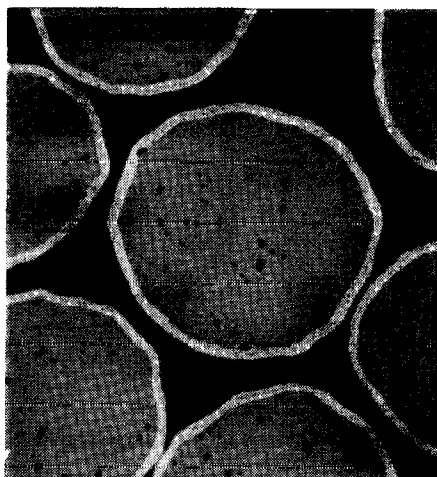


Рис. 94. Сферические частицы  $\text{UO}_2$  (микрошлиф), покрытые пленкой ниобия толщиной 10 мкм.

Т а б л и ц а 53

Условия получения покрытий на частицах  $\text{UO}_2$  из газовой фазы

| Материал покрытия       | Рабочий газ       | Реакция в процессе нанесения покрытия                                                  | Температура процесса, °С |
|-------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{PyC}$            | $\text{CH}_4$     | $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$                                       | 900—2000                 |
| Nb                      | $\text{NbCl}_5$   | $\text{NbCl}_5 + 2,5\text{H}_2 \rightarrow \text{Nb} + 5\text{HCl}$                    | 800                      |
| Mo                      | $\text{Mo(CO)}_6$ | $\text{Mo(CO)}_6 \rightarrow \text{Mo} + 6\text{CO}$                                   | > 130                    |
| W                       | $\text{WF}_6$     | $\text{WF}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 6\text{HF}$                          | 400—700                  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{AlCl}_3$   | $2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ | 500—1400                 |

и освобождается от кислоты пропусканием через воду, высушивается и опять подается в реактор. Периодически в систему добавляют водород пропорционально количеству выделившейся галогидоводородной кислоты. Скорость наращивания пленки на частицах  $\text{UO}_2$  регулируется температурой процесса и обычно находится в пределах 5—50 мкм/ч.

На рис. 94 показан микрошлиф поперечного сечения частиц  $\text{UO}_2$ , покрытых ниобием.

Процесс нанесения керамических покрытий на частицы топлива основан на гидролизе летучих хлоридов соответствующих металлов в псевдокипящем слое порошка  $\text{UO}_2$  при температуре 800—1400° С.

## § 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКОВ $\text{UO}_2$

Плотные керамические изделия из двуокиси урана могут быть получены шликерным литьем, экструзией, горячим прессованием и штампованием в металлические формы. Однако основным методом производства керамики из двуокиси урана является холодное прессование порошков с последующим их спеканием.

Порошок  $\text{UO}_2$  прежде всего доводят до нужных размеров частиц путем измельчения в шаровой мельнице, так как частицы восстановленного порошка двуокиси урана агломерированы в кристаллиты (агрегаты). Размер отдельных частиц порошка  $\text{UO}_2$  зависит от размера частиц исходного порошка

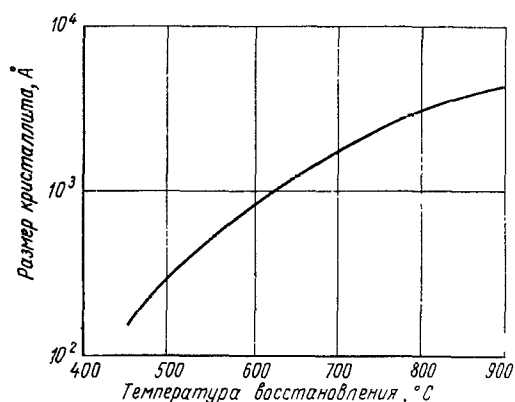


Рис. 95. График зависимости размеров кристаллических частиц от температуры восстановления  $\text{UO}_2$ .

высшего окисла и от температуры восстановления. Чем крупнее частицы порошка исходного высшего окисла и чем выше температура восстановления, тем крупнее частицы и кристаллиты восстановленного порошка двуокиси. График на рис. 95 наглядно показывает зависимость размера кристаллитов  $\text{UO}_2$  от температуры восстановления [4].

Вследствие разницы в размерах частиц порошков  $\text{UO}_2$ , полученных различными методами, при спекании они ведут себя по-разному. Размер частиц порошка сильно влияет также на стехиометричность состава двуокиси. Непосредственно после восстановления

порошок  $\text{UO}_2$  может быть стехиометричным. Однако выдержка порошка на воздухе даже при комнатной температуре приводит к окислению его, особенно мелкодисперсной части порошка. Порошок с размером частиц двуокиси около 1 мкм окисляется на воздухе при комнатной температуре до  $\text{UO}_{2,02}$  примерно в течение 1 месяца, в то время как порошок с размером частиц 0,06 мкм окисляется до  $\text{UO}_{2,135}$  уже через 1 день [125].

### Прессование и спекание

Порошок  $\text{UO}_2$  плотно утрамбовывают в форму и прессуют на механическом или гидравлическом прессе под давлением от 4 до 7,5  $\text{T}/\text{см}^2$ . Уплотнение порошков  $\text{UO}_2$  при больших давлениях производится гидростатическим методом. Плотность спрессованных заготовок достигает 6—7  $\text{г}/\text{см}^3$ . Для уменьшения усадки при спекании в порошок  $\text{UO}_2$  перед прессованием рекомендуется вводить небольшие количества (около 0,02 вес.%) смазывающих веществ, например парафина, воска, поливинилового спирта и т. п. [132]. Смазывающие вещества удаляют перед спеканием обжигом изделий при 600—800° С. Изделия из  $\text{UO}_2$  спекают обычно до плотности, равной 95% теоретической. Такая плотность наиболее желательна с точки зрения удержания в керамическом теле газообразных продуктов деления [4].

Плотность спеченной керамики из  $\text{UO}_2$  зависит от размеров частиц порошка, давления прессования и температуры спекания (рис. 96).

На скорость и полноту спекания оказывает влияние также стехиометричность  $\text{UO}_2$  (рис. 97). Это объясняется тем, что механизм спекания является диффузионным, а всякие нарушения кристаллической решетки приводят к замедлению диффузионной подвижности атомов [133].

Наивысшая плотность  $\text{UO}_2$  достигается при размере частиц меньше 1 мкм и температуре спекания 1600—1700° С (в атмосфере водорода или смеси водорода и азота). При спекании очень тонких порошков  $\text{UO}_2$  в атмосфере водорода 95%-ная плотность достигается при температуре 1200—1400° С [134].

Небольшие добавки к спекаемой двуокиси урана  $\text{ThO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  способствуют спеканию, но при этом может образоваться жидкая фаза при температуре спекания [127]. Поскольку стехиометрическая двуокись урана имеет лучшую теплопроводность, нестехиометрическую двуокись в шихте перед спеканием восстанавливают водородом, введенным в атмосферу азота в количестве не более 0,3 об. %. В этом случае в процессе спекания при 1200—1300° С избыточный кислород удаляется, причем способность к спеканию остается неизменной [135]. Стехиометричность спекенной в атмосфере азота нестехиометричной двуокиси урана

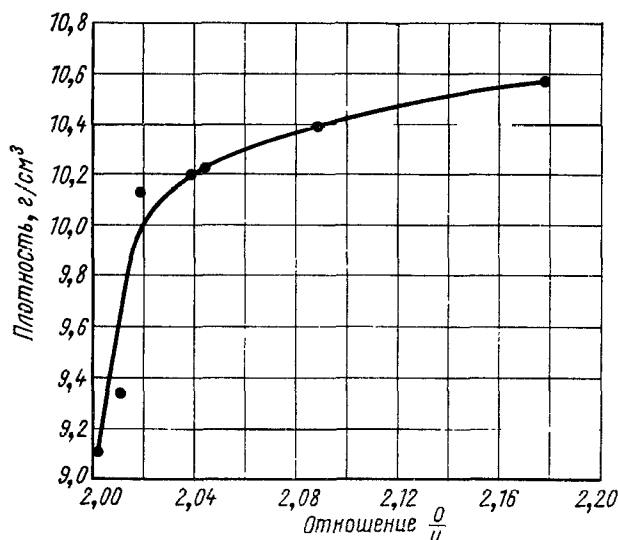


Рис. 97. Влияние состава двуокиси урана на ее плотность после спекания в аргоне при 1450° С в течение 2 ч.

При спекании  $\text{UO}_2$  плотность керамики не зависит от длительности спекания, если только время спекания превышает некоторый минимальный период — порядка нескольких часов. Точно так же не существует какого-

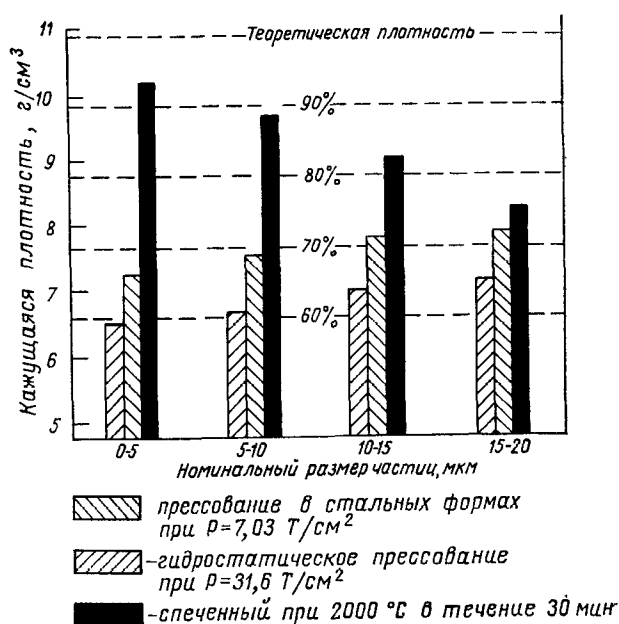


Рис. 96. Зависимость плотности изделий из  $\text{UO}_2$  от размера частиц на различных стадиях обработки.

может быть восстановлена также непродолжительной выдержкой в атмосфере водорода при той же температуре. Такой же результат можно получить при спекании двуокиси урана в атмосфере водяного пара. В работах [127 и 136] показано, что можно получить керамику с весьма высокой плотностью при спекании двуокиси урана в атмосфере водяного пара при температуре 1400° С. В этом процессе керамику следует охлаждать в восстановительной атмосфере, для того чтобы сохранить стехиометрический состав окиси и избежать растрескивания в результате образования высших окислов при более низких температурах.



либо определенного критического давления при прессовании порошков двуокиси урана. Удельные давления при этом меняются в широком интервале — от 0,75 до 7,5  $T/cm^2$ .

### Вибрационное уплотнение

Этот метод изготовления твэлов из  $UO_2$  не требует отдельного прессования и спекания.

В работах [132, 135] указывается, что порошок двуокиси урана, подвергнутый вибрационному уплотнению, спекается при облучении в реакторе с образованием центральной полости вдоль продольной оси твэла без расплавления материала. Выгорание в таких твэлах при большом теплосъеме с поверхности может достигать 50 000  $Mвт \cdot сутки/м$  без распухания оболочки.

Благодаря простоте и экономичности метод вибрационного уплотнения гранулированной двуокиси получил широкое применение для изготовления твэлов разнообразной формы с различными материалами оболочек. Порошок  $UO_2$  по этому методу подают в смонтированные сборки трубчатых оболочек, которые подвергают вибрации с частотой в несколько килогерц при нагрузке до 2300  $кг$ . Для этого применяют электродинамические вибраторы, используемые для вибрационных испытаний в авиационной промышленности. Такие же результаты достигаются при использовании для уплотнения пневматических вибрационных установок.

Методом вибрационного уплотнения порошков плавенной двуокиси урана получают изделия обычно с плотностью 10  $г/см^3$  (89% теоретической). Имеются сведения об изготовлении этим методом твэлов длиной 1,22 м с плотностью порошка 92% теоретической [195]. В той же работе указывается, что приготовленные этим методом стержневые твэлы длиной 2,44 м (в оболочках из нержавеющей стали) показали высокую радиационную стойкость при температуре центральной зоны 2760°С и выгорании 17 000  $Mвт \cdot сутки/м$ .

### Холодная штамповка

Еще более экономичным методом изготовления таблеток из порошков  $UO_2$  является холодная штамповка на ротационной машине непосредственно в формы твэлов из алюминия, нержавеющей стали или циркония [127, 137]. Плотность полученной таким методом двуокиси урана составляет около 95% теоретической. Однако теплопроводность таких изделий составляет только 40% значения теплопроводности для спеченной двуокиси с 95%-ной плотностью. Штампованные из порошка твэлы имеют сравнительно низкую радиационную стойкость при больших выгораниях. Предполагается, что под действием радиации происходит спекание двуокиси [138], что приводит к изменению состава и размера зерен.

Лучшие результаты дает ротационная ковка уплотненного вибрационным методом в формы порошка с последующей холодной прокаткой в пластины или выдавливанием в прутки [132]. Изготовленные таким методом твэлы имеют более высокую теплопроводность и радиационную стойкость по сравнению с твэлами из штампованного порошка  $UO_2$ .

### Горячее прессование

В этом методе операции прессования и спекания совмещены. Особый интерес представляет метод горячего прессования предварительно уплотненного вибрационным способом в формы порошка из плавенной двуокиси урана [132]. Полученные таким методом твэлы с плотностью 95% теоретической и выше весьма стойки при очень больших выгораниях и высоких температурах в центре сердечника. Метод позволяет изготавливать изделия с боль-

шей размерной точностью благодаря тому, что при использовании его почти не происходит усадка изделия при спекании, которая обычно при этом не превышает 0,025 мм [139]. Этот метод может применяться для изготовления длинных стержней, пластин и других изделий.

### Механическая обработка керамики из $\text{UO}_2$

Обработка спеченной двуокиси урана обычно производится мокрым шлифованием. При этом необходимо тщательно удалять образующиеся на поверхности трещины. Спеченную двуокись урана можно также обрабатывать инструментом из карбида вольфрама. Следует отметить, что спеченные образцы из нестехиометрической двуокиси урана обрабатываются значительно легче, чем образцы из восстановленной водородом двуокиси. Отверстия в спеченной двуокиси урана высверливают инструментом из карбида вольфрама или ультразвуковым методом с применением инструмента из углеродистой стали и жидкого абразива из карбида бора в парафине. При работе с урановыми порошками необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать попадания в организм пыли окиси урана.

## § 7. СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ $\text{UO}_2$

### Физические свойства

По данным В. Г. Власова, спеченная  $\text{UO}_2$  относится к классу полупроводников [140]. Электропроводность ее сильно зависит от стехиометричности состава, наличия примесей, плотности и нарушений правильности решетки. Особенно сильно электропроводность зависит от содержания кислорода и степени уплотнения порошка. Спрессованная и спеченная при  $1100^\circ\text{C}$   $\text{UO}_2$  имеет удельную электропроводность при комнатной температуре  $4 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а при  $500^\circ\text{C}$  —  $0,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Чистая  $\text{UO}_2$  без избыточного кислорода имеет минимальную электропроводность. Чем больше в ней кислорода сверх стехиометрического состава, тем выше электропроводность.

Это объясняется тем, что внедренные в решетку  $\text{UO}_2$  ионы кислорода изменяют валентность некоторых ионов урана от 4 до 6. В связи с этим  $\text{UO}_2$  относят к дырочным полупроводникам, в которых электропроводность обусловлена отсутствием в узлах решетки некоторых ионов металла. Заряд их в этом случае компенсируется возрастанием валентности других катионов, которые переходят в пяти- и шестивалентное состояния. Такое предположение подтверждается измерениями эффекта Холла, термоэлектродвижущей силы и магнитными измерениями. Однако точно не установлено, какие именно ионы урана образуются в решетке.

От плотности и стехиометричности  $\text{UO}_2$  сильно зависит также теплопроводность керамики [125]. Как и у других керамических материалов, которые являются пористыми телами, теплопроводность спеченной двуокиси урана зависит от плотности и линейно возрастает с увеличением ее. Механизм процесса теплопроводности  $\text{UO}_2$  характеризуется сильной вибрацией кристаллической решетки (в противоположность электронной проводимости в металлах). Поскольку такой механизм приводит к нарушению порядка в кристаллической решетке, теплопроводность определенно должна зависеть от атомов внедрения в эту решетку. В нестехиометрической  $\text{UO}_2$  избыточные атомы кислорода могут производить деформации решетки, в результате которых следует ожидать уменьшения теплопроводности. Измерения теплопроводности нескольких образцов нестехиометрической двуокиси ( $\text{UO}_{2,16}$  с плотностью  $10,8 \text{ г/см}^3$ ) показали, что при  $60^\circ\text{C}$  она равнялась  $0,008 \text{ кал/(см} \times \text{сек} \cdot \text{град)}$  [4], в то время как для образцов стехиометрической  $\text{UO}_2$  с плотностью  $10 \text{ г/см}^3$  в таких же условиях она составляла  $0,02 \text{ кал/(см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град)}$ .

Теплопроводность образцов спеченной двуокиси урана заметно уменьшается с возрастанием температуры. Это можно видеть по кривым рис. 98.

Действие радиации на  $\text{UO}_2$ , нарушающее совершенство кристаллической решетки, также может привести к снижению теплопроводности.

При работе реактора снижение теплопроводности может произойти также из-за растрескивания керамического материала. При спекании  $\text{UO}_2$

Таблица 54

Упругость пара  $\text{UO}_2$

| Температура, °K | Давление, мм рт. ст. | Температура, °K | Давление, мм рт. ст. |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| 1624            | $1,65 \cdot 10^{-8}$ | 2273            | $7,2 \cdot 10^{-2}$  |
| 1873            | $7,1 \cdot 10^{-5}$  | 2424            | $4,21 \cdot 10^{-1}$ |
| 2023            | $1,7 \cdot 10^{-3}$  | 2661            | $9,66 \cdot 10^{-1}$ |

при температуре выше  $1400^\circ \text{C}$  был замечен перенос массы на холодные стенки печи, причем уменьшение веса в вакууме было значительно, чем в атмосфере аргона [139]. Природа явления улетучивания  $\text{UO}_2$  пока не выяснена. Возможно, летучими продуктами являются окислы урана более высокой степени валентности. При введении в  $\text{UO}_2$  добавок других окислов (типа  $\text{BeO}$ ) количество улетучивающейся окиси урана возрастает. Отсюда можно заключить, что летучесть  $\text{UO}_2$  зависит от избыточного содержания в системе кислорода.

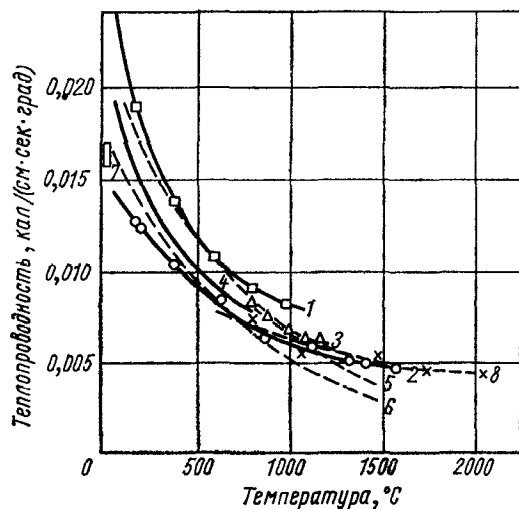


Рис. 98. График зависимости теплопроводности  $\text{UO}_2$  от температуры (отпесенные к теоретической плотности):

1 — данные Кингери, 1954 г. ( $\square$ ), 2 — данные Хедия и Филдхауса, 1956 г. ( $\circ$ ), 3 — данные Скотта, 1958 г. ( $\Delta$ ); 4 — данные Дима, 1960 г.; 5 — данные Хендри, 1960 г.; 6 — данные Росса, 1958 г.; 7 — данные Росса, 1961 г. ( $\times$ ).

термического расширения (табл. 55), который увеличивается с ростом температуры и мало зависит от плотности изделия и отношения атомов  $\text{U/O}$ .

Модуль упругости спеченной  $\text{UO}_2$  резко падает с возрастанием температуры до  $1000^\circ \text{C}$  (рис. 99), а предел прочности на сжатие при этом растет.

Таблица 55

Коэффициент линейного термического расширения спеченной  $\text{UO}_2$  [31]

| Температурный интервал, °C | $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ |
|----------------------------|------------------------------------------|
| 27—400                     | 9                                        |
| 20—720                     | 11,5                                     |
| 27—900                     | 9,2                                      |
| 400—800                    | 11                                       |
| 800—1260                   | 12,9                                     |

возможна, летучими продуктами являются окислы урана более высокой степени валентности. При введении в  $\text{UO}_2$  добавок других окислов (типа  $\text{BeO}$ ) количество улетучивающейся окиси урана возрастает. Отсюда можно заключить, что летучесть  $\text{UO}_2$  зависит от избыточного содержания в системе кислорода. Однако при температурах выше  $1600^\circ \text{C}$  испарение наблюдается и у стехиометрической  $\text{UO}_2$ .

По данным работы [141], упругость пара над стехиометрической  $\text{UO}_2$  в этих условиях сильно зависит от дальнейшего повышения температуры (табл. 54).

По данным работы [141a], зависимость упругости пара для стехиометрической двуокиси урана описывается уравнением

$$\lg P = -\frac{32258}{T} - 12,183,$$

откуда были найдены свободная энергия испарения

$$\Delta F_T = 147500 \pm 500 - 42,5 \pm 0,5 T \text{ кал/моль}$$

и теплота испарения

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

По сравнению с большинством керамических материалов  $\text{UO}_2$  обладает высоким коэффициентом

При температуре выше  $1400^{\circ}\text{C}$  спеченная  $\text{UO}_2$  начинает проявлять некоторую пластичность, предел прочности на сжатие при этом резко уменьшается.

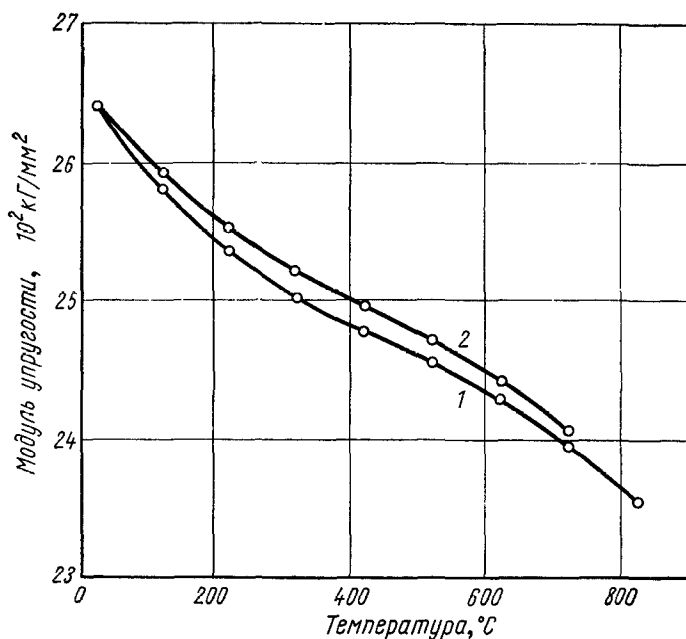


Рис. 99. Зависимость модуля упругости спеченной  $\text{UO}_2$  от температуры (модуль определен динамическим методом в вакууме):

1 — образец № 1; 2 — образец № 2.

У нестехиометрической двуокиси состава  $\text{UO}_{2,16}$  модуль упругости на одну треть ниже, чем у  $\text{UO}_2$ , а повышение пластичности наблюдается уже при  $800^{\circ}\text{C}$ .

#### Химические свойства спеченной $\text{UO}_2$

Керамика из  $\text{UO}_2$  относится к наиболее инертному виду ядерного горючего по отношению к материалам оболочек и теплоносителям. Она не взаимодействует с водой под давлением при  $300^{\circ}\text{C}$ , если только не имеется заметного количества растворенного кислорода. С парами воды  $\text{UO}_2$  не реагирует и при более высоких температурах. С водородом образцы  $\text{UO}_2$  также не реагируют при очень высоких температурах. На воздухе образцы  $\text{UO}_2$  с плотностью выше  $10 \text{ г/см}^3$  заметно не окисляются до  $300^{\circ}\text{C}$  [ $0,3 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ ], затем скорость окисления возрастает до максимума при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  [ $160 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ ] и снова падает при дальнейшем повышении температуры, вероятно, потому, что на поверхности образуются спекшиеся слои  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Во влажном и сухом  $\text{CO}_2$  скорость окисления  $\text{UO}_2$  при температуре  $500$ — $900^{\circ}\text{C}$  значительно меньше, чем скорость окисления металлического урана; по своему абсолютному значению она изменяется в этом температурном интервале от  $0,005$  до  $0,3 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$  [137].

О взаимодействии  $\text{UO}_2$  с азотом имеется очень мало данных, но спекание  $\text{UO}_2$  в атмосфере азота производилось при  $1450^{\circ}\text{C}$  без заметного взаимодействия [4]. О поведении  $\text{UO}_2$  в жидком натрии или сплаве натрия с калием имеются противоречивые данные. По термодинамическим данным, жидкие натрий и калий должны восстанавливать высшие окислы урана до  $\text{UO}_2$ , но не до металла. Имеются данные, что образцы  $\text{UO}_{2,14}$  под действием натрия и калия рассыпаются, но, с другой стороны, известно, что стехиометрическая  $\text{UO}_2$  при  $600^{\circ}\text{C}$  с ними не взаимодействует.

С алюминием  $\text{UO}_2$  начинает взаимодействовать при температуре выше  $500^\circ\text{C}$ , с углеродом — при  $1800^\circ\text{C}$ , а с бериллием она не взаимодействует при  $600^\circ\text{C}$  в течение длительной выдержки. Нержавеющая сталь не взаимодействует с  $\text{UO}_2$  даже при очень высоких температурах.

Сводные данные о взаимодействии  $\text{UO}_2$  с теплоносителями и конструкционными материалами приведены в табл. 56 и 57.

Таблица 56

| Взаимодействие $\text{UO}_2$ с некоторыми теплоносителями |                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Теплоноситель                                             | Характер взаимодействия                                                         |
| Углекислый газ                                            | Практически не взаимодействует по меньшей мере до $900^\circ\text{C}$           |
| Вода                                                      | Не взаимодействует до $340^\circ\text{C}$                                       |
| Водяной пар                                               | Хорошая стойкость до $400^\circ\text{C}$                                        |
| Водород                                                   | Хорошая стойкость до очень высоких температур                                   |
| Натрий                                                    | Хорошая стойкость до $600^\circ\text{C}$ (для стехиометрической $\text{UO}_2$ ) |

Таблица 57

| Взаимодействие $\text{UO}_2$ с конструкционными материалами |                                                      |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Конструкционный материал                                    | Характер взаимодействия                              |
| Алюминий                                                    | Не взаимодействует до $500^\circ\text{C}$            |
| Бериллий                                                    | То же до $600^\circ\text{C}$                         |
| Нержавеющая сталь                                           | То же до $1400^\circ\text{C}$                        |
| Ниобий, тантал, молибден                                    | Реагируют при температурах выше $1200^\circ\text{C}$ |
| Цирконий                                                    | Реагирует при температурах выше $800^\circ\text{C}$  |
| Никель                                                      | Слабо взаимодействует при $1400^\circ\text{C}$       |
| Медь                                                        | Не взаимодействует до температуры плавления          |
| Вольфрам                                                    | Не взаимодействует до $2000^\circ\text{C}$           |

### Влияние облучения на свойства $\text{UO}_2$

Теперь имеется много экспериментальных данных (полученных главным образом при испытаниях в реакторах с водяным охлаждением), указывающих на то, что керамические тепловыделяющие элементы из  $\text{UO}_2$  могут подвергаться облучению до больших выгораний топлива.

Плотно спеченная  $\text{UO}_2$  эффективно задерживает все газообразные продукты деления при  $800^\circ\text{C}$  до выгорания  $100\,000\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана и при  $1200^\circ\text{C}$  — до выгорания  $15\,000\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана [149]. При  $1650^\circ\text{C}$  и выгорании  $73\,350\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана газовыделение еще сравнительно невелико и составляет лишь 2% всех образующихся при делении газообразных осколков. С ростом выгорания до уровня  $146\,700\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана (около 18 ат.%) газовыделение возрастает до 17% при той же температуре [150]. При эксплуатации американских энергетических реакторов с водой под давлением (PWR, «Янки») и с кипящей водой (Дрезденская электростанция) без каких-либо повреждений твэлов из-за распухания  $\text{UO}_2$  было достигнуто максимальное выгорание  $28\,000\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана (около 3,4 ат.%) [132].

Твэлы с сердечниками из  $\text{UO}_2$  успешно работают также в реакторах ледокола «Ленин» (СССР) и американского судна «Саванна» [151, 152].

При испытаниях опытных твэлов из  $\text{UO}_2$  в реакторных контурах, где выгорание достигало  $127\,000\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана (около 15,6 ат.%), увеличение в объеме составляло не более 8%. При этом верхний предел скорости распухания до уровня  $73\,350\text{ Мвт}\cdot\text{сутки/т}$  урана (около 9 ат.%) составлял 0,33% на 1% выгорания [141, 132, 149].

В работе [153] указывается, что глубина выгорания твэлов из  $\text{UO}_2$  без распухания может быть значительно увеличена за счет снижения плотности используемой  $\text{UO}_2$  до 81% теоретической.

Приведенные выше значения распухания относятся только к тем случаям, когда при облучении температура в центре сердечников твэлов ниже точки плавления  $\text{UO}_2$ .

Когда же температура в центре твэла при облучении превышает точку плавления ( $2800^\circ\text{C}$ ), объемное распухание резко возрастает. Например, в опытах, когда в центре расплавлялось более 70% поперечного сечения сердечника, скорость распухания составляла 5—7% на 1% выгорания при достижении среднего уровня выгорания 10 600 *Мвт·сутки/т* урана (около 1,3 ат.%) [132, 150]. Однако применение керамики из  $\text{UO}_2$  с низкой плотностью (83% теоретической) и в этих условиях позволяло значительно снижать величину распухания [150].

Исследованию механизма действия нейтронного облучения на  $\text{UO}_2$  посвящено много работ, однако изучен он пока недостаточно [68]. Установлено [150, 153], что  $\text{UO}_2$  сохраняет свою кристаллическую структуру в процессе облучения до высоких степеней выгорания (около 16 ат.%). По расчетам Ластмана [154], весь кислород, освобождающийся при делении урана (2 атома кислорода на 1 атом урана), идет целиком на окисление осколков, которые распределяются по границам зерен  $\text{UO}_2$ . Это подтверждается микроскопическими и рентгенографическими исследованиями. При низкотемпературном облучении  $\text{UO}_2$  ( $870^\circ\text{C}$ ) до выгораний около 9 ат.% были обнаружены выделения осколков по границам зерен, а с повышением температуры до  $1650^\circ\text{C}$  по границам зерен наблюдались металлические включения в виде сплавов урана с продуктами деления, образующими с ним твердые растворы [150].

При облучении спеченной  $\text{UO}_2$  уменьшается ее теплопроводность. Ввиду того что  $\text{UO}_2$  имеет крайне низкую теплопроводность, этот эффект может явиться причиной резкого возрастания температуры горючего. В работах [150, 156] отмечено, что снижение теплопроводности зависит от температуры и глубины выгорания. Так, при температуре облучения ниже  $100^\circ\text{C}$  и выгорании  $1,34 \cdot 10^{19}$  *деление/см<sup>3</sup>* (около 0,06 ат.%) коэффициент теплопроводности уменьшился более чем в два раза по сравнению с исходной величиной. При более высокой температуре облучения ( $525^\circ\text{C}$ ) и выгорании  $6,36 \cdot 10^{20}$  *деление/см<sup>3</sup>* (около 2,9 ат.%) снижение достигало только 40% первоначальной величины. Количественных данных об уменьшении теплопроводности  $\text{UO}_2$  при более высоких температурах и выгораниях нет, но предполагают, что уменьшение коэффициента теплопроводности в этих условиях сравнительно невелико [141].

Было показано, что только в относительно длинных тепловыделяющих элементах или в элементах с несимметричными тепловыми потоками создаются опасные механические напряжения. Однако штампованные таблетки из  $\text{UO}_2$  в результате облучения подвергались сильному разрушению; наблюдалась заметная разница между отдельными таблетками в размерах (с образованием зазора между топливом и оболочкой); происходило изменение их состава и размера зерен. После облучения некоторые таблетки сильно растрескивались. Последнее происходило не из-за прямого действия радиации, а в результате возникновения в них термического градиента и термических ударов, что характерно и для спеченной  $\text{UO}_2$ . Типичный пример растрескивания от термических ударов керамики из  $\text{UO}_2$ , заключенной в тонкие оболочки из нержавеющей стали, приведен на рис. 100. Исследова-

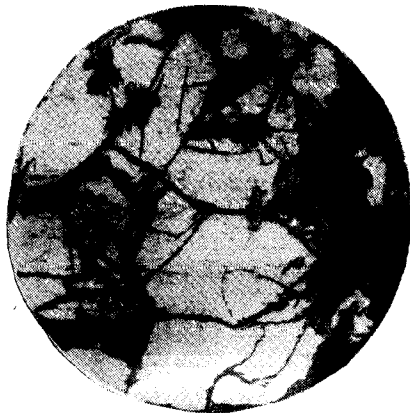


Рис. 100. Растрескивание спеченной  $\text{UO}_2$  под действием термических ударов.

ние облученных образцов показало [137], что трещины обычно образуются в радиальном направлении и лишь изредка в других направлениях.

Другое действие радиации проявляется в том, что в результате изменения поперечного сечения и теплопроводности топлива в центре его создаются высокие температуры, приводящие к плавлению и образованию аксиальных пустот вдоль тепловыделяющего элемента. Развивающиеся высокие температуры могут привести к росту зерна в керамике. Образование аксиальных пустот в образцах нестехиометрической двуокиси может быть результатом переноса вещества при испарении богатых кислородом окислов, которые конденсируются и разлагаются на холодных частях тепловыделяющего элемента [139]. Аналогичное влияние можно наблюдать при местных перегревах образцов нестехиометрической двуокиси в результате нагревания электронной бомбардировкой.

Из сказанного следует, что радиационная стойкость керамических твэлов из  $\text{UO}_2$  значительно выше, чем металлических. Они позволяют работать при более высоких температурах и достигать большего выгорания горючего за одну кампанию. Изготовление керамических твэлов из  $\text{UO}_2$  и защита их от коррозии значительно проще и дешевле, чем металлических твэлов, что и обуславливает переход в большинстве вновь проектируемых реакторов на окисное горючее [7].

## ГЛАВА IX

# ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С УГЛЕРОДОМ, АЗОТОМ, КРЕМНИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ, БОРОМ И СЕРОЙ

### § 1. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С УГЛЕРОДОМ

#### Карбиды урана как горючее

Монокарбид урана  $UC$  и смеси его с карбидом плутония  $(U, Pu)C$  являются одним из перспективных видов горючего, особенно для реакторов на быстрых нейтронах, в которых минимальные размеры активной зоны должны сочетаться с высоким энерговыделением [142].

Карбиды урана по сравнению с окислами обладают лучшей теплопроводностью (от 4 до 10 раз) и имеют плотность атомов делящегося вещества на 30—40% больше, чем у  $UO_2$ .

Лучшая теплопроводность обеспечивает при прочих равных условиях более низкую температуру горючего, что уменьшает процессы переноса и выход газа, а это, в свою очередь, снижает напряжения в оболочке и делает возможным уменьшение размера газовой полости в твэлах. Кроме того, в этом случае можно увеличить диаметр твэлов, сделав их более механически прочными, и уменьшить их общее число. Малое сечение захвата нейтронов вторым элементом (углеродом) и большое содержание в  $UC$  делящегося изотопа приводит к снижению обогащения урана, повышает коэффициент воспроизводства, уменьшает время удвоения и удлиняет кампанию работы реактора. Монокарбид урана хорошо противостоит циклическим нагревам и охлаждением и не изменяет своих размеров при выгораниях до 37 000 *Мет·сутки/т* (газовыделение равно 1,5%).

Монокарбид урана обладает почти такой же способностью удерживать продукты деления, как и  $UO_2$ . После облучения карбидное ядерное горючее не требует сложной технологической переработки для извлечения из него плутония и продуктов деления. Простое нагревание его на воздухе при 100—200° С приводит к быстрому окислению сердечников и превращению их в порошок, который затем легко растворяется в кислотах.

К недостаткам карбидного топлива относится его плохая стойкость на воздухе, весьма сильная зависимость свойств от состава, малая термическая стойкость при высоких (близких к 2000° С) температурах и плохая совместимость с графитом, при контакте с которым он переходит в дикарбид  $UC_2$ .

Дикарбид урана — насыщенное углеродом соединение — также обладает ценными свойствами как топливо, особенно в твэлах реакторов для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую [10]. Но дикарбид урана имеет полиморфные превращения, которые приводят к формоизменению



твэллов при переходах через температуру превращения. С этой точки зрения монокарбид урана имеет преимущества перед дикарбидом и для термо-

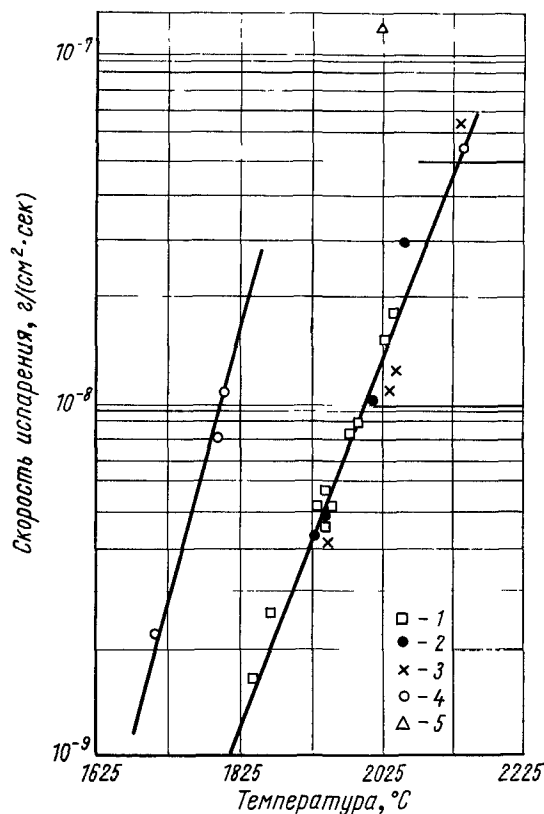


Рис. 101. Скорость испарения сплавов (U, Zr)C различного состава:

1 — 14 мол. % UC; 2 — 19 мол. % UC, 3 — 20 мол. % UC, 4 — 85 мол. % UC, 5 — 90 мол. % UC.

Керметы на основе UC + Me, где в качестве Me может быть уран, железо или хром, широко применяют для изготовления дисперсионных твэллов. Хорошей матрицей для дикарбидов UC<sub>2</sub> и ThC<sub>2</sub> может служить графит.

### Диаграмма состояния системы уран — углерод

Диаграмма состояния системы уран — углерод была предметом многочисленных исследований и в настоящее время еще нуждается в уточнении. Это объясняется экспериментальными трудностями, возникающими при исследовании, в частности из-за легкого замещения углерода в карбидах урана атомами азота и кислорода. На рис. 102 приведена диаграмма состояния системы уран — углерод по данным работ [157, 158] при содержании углерода от 0,15 до 10 вес.%. Урановый угол диаграммы (до 0,15 вес. % углерода) показан на рис. 66.

Первым соединением с левой стороны в системе уран — углерод является монокарбид, который по стехиометрии содержит 4,8 вес. % углерода. Однако однофазный монокарбид урана получить трудно, так как уже незначительный недостаток углерода в UC (около 0,1 вес. %) приводит к выделению второй низкотемпературной фазы — урана, а начиная с 4,6 вес. %

Структурная изоморфность UC, ZrC и NbC позволяет получать твердые растворы (U, Zr)C, (U, Nb)C и (U, Zr, Nb)C с содержанием урана от долей процента до 95% и с широким диапазоном свойств. По сравнению с UC такие твердые растворы обладают более высокой температурой плавления (так как температура плавления ZrC равна 3530°С, а NbC — 3480°С), лучшей термостойкостью при теплосменах и хорошей коррозионной стойкостью на воздухе.

Высокие термоэмиссионные свойства растворов (U, Zr)C и устойчивость их в парах цезия позволяют изготавливать из них катоды электрогенерирующих элементов реакторов с термоэмиссионным преобразованием энергии.

Подобно UO<sub>2</sub>, монокарбид урана можно использовать в дисперсных смесях, что ликвидирует его основной недостаток — хрупкость и склонность к термическому разрушению.

углерода вторая фаза выделяется в виде прерывистых цепочек по границам зерен и частично внутри зерен в виде мелкодисперсных включений [157].

Сплошные выделения второй фазы по границам зерен отмечены только в сплавах с содержанием углерода меньше 4,3 вес. %.

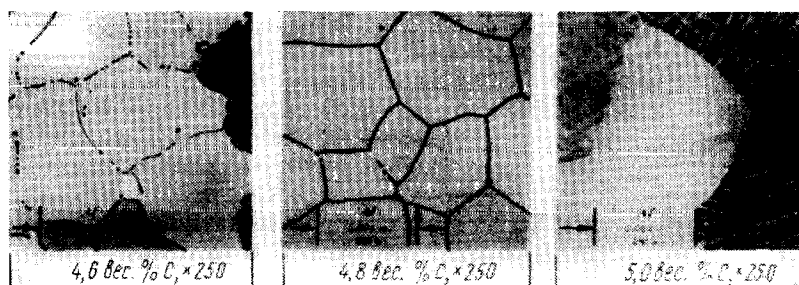
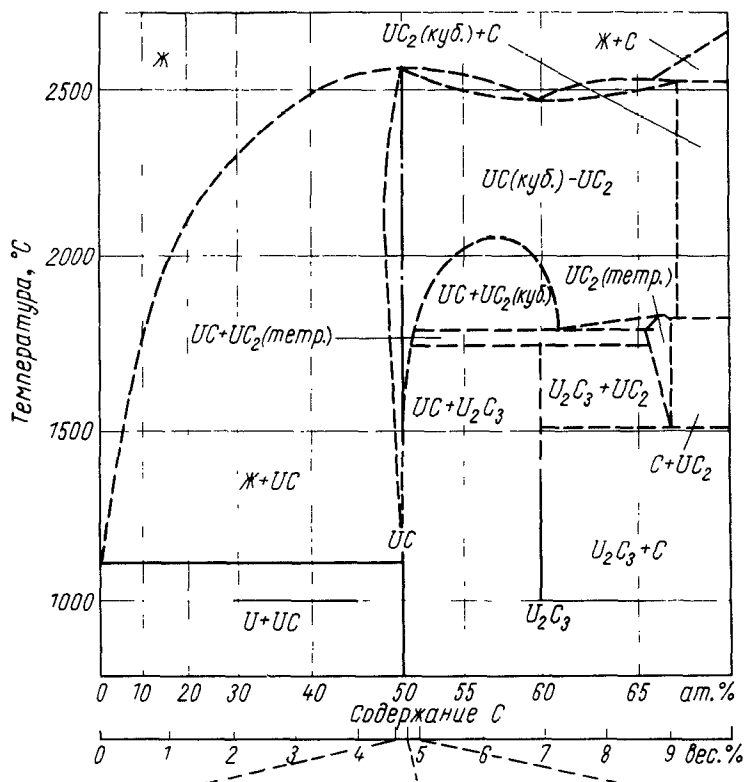


Рис. 102. Диаграмма состояния системы уран — углерод по Пирлмену и Диккерсону [157].

При температуре выше 1200° С  $UC$  растворим в уране, причем в монокарбиде с недостатком углерода  $UC_{1-x}$  при 2200° С  $x$  достигает значения, примерно равного 0,2.

При избытке в  $UC$  углерода выделяется вторая фаза в виде высших карбидов ( $U_2C_3$  и  $UC_2$ ). Так, уже при 5 вес. % углерода в сплавах, закаленных с 1700—2000° С, вторая фаза  $UC_2$  выделяется в виде густой сетки пластинчатых образований типа видманштетовой структуры. Появление второй (дикарбидной) фазы в карбидных сплавах не желательно, так как оно приводит к ослаблению прочности связи углерода и снижению радиационной

Свойства карбидов урана

| Карбид                        | Элементарная, ячейка                                          |                                                | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> | Точка плавления, °С                                             |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                               | тип                                                           | параметр Å                                     |                                            |                                                                 |
| UC                            | Гранецентрированная кубическая (типа NaCl)                    | $a = 4,951 \pm 0,001$                          | 13,63                                      | 2400                                                            |
| U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> | Объемноцентрированная кубическая                              | $a = 8,088 \pm 0,001$                          | 12,88                                      | Выше 1710° С распадается на UC и тетрагональный UC <sub>2</sub> |
| UC <sub>2</sub>               | Тетрагональная объемноцентрированная (типа CaC <sub>2</sub> ) | $a = 3,517 \pm 0,001$<br>$c = 5,987 \pm 0,001$ | 11,68                                      | Существует в интервале 1500—1765° С                             |
| UC <sub>2</sub>               | Гранецентрированная кубическая (типа CaF <sub>2</sub> )       | $a = 5,4720 \pm 0,001$                         | —                                          | 1813—2400° С                                                    |

стойкости. Твердый раствор UC и кубического UC<sub>2</sub> распадается при температуре ниже 2100° С на исходные компоненты, а ниже 1780° С — на смесь UC и тетрагонального UC<sub>2</sub>, которая существует в узком интервале 1780—1730° С. Ниже этой температуры образуется полуторный карбид U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Область существования однофазного тетрагонального UC<sub>2</sub> обозначена на диаграмме треугольником в узком интервале концентраций и температур (от 1765 до 1500° С). Выше 1765° С существует кубический дикарбид ( $\alpha$ -UC<sub>2</sub>), а ниже этой температуры — тетрагональный дикарбид ( $\beta$ -UC<sub>2</sub>), который распадается на U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и углерод при 1500° С [159]. Структура, плотность и температура плавления карбидов урана приведены в табл. 58.

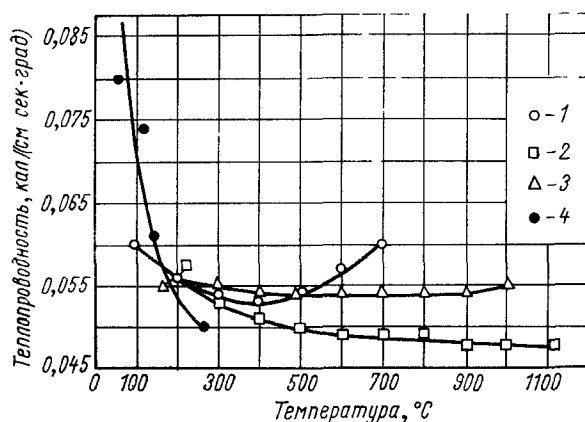


Рис. 103. Теплопроводность монокарбида урана в зависимости от температуры (Ру и Чебб, 1960):

1 — U + 5,2 вес. % C, выплавлен в дуговой печи (Секрет и др., 1959); 2 — U + 4,9 вес. % C, выплавлен в дуговой печи (Дауто и Тилтон, 1959); 3 — U + 5,3 вес. % C, выплавлен в дуговой печи (Дауто и Тилтон, 1959); 4 — U + 4,8 вес. % C, спеченный, плотность 10,2 г/см<sup>3</sup> (Бетчер и Штейдер, 1958).

ее по своему значению при 1000° С (см. рис. 98). Как видно из кривых рис. 103, теплопроводность монокарбида урана также мало зависит от содержания углерода (в интервале от 4,8 до 5,3 вес. %).

Теплопроводность UC<sub>2</sub> в горячепрессованном состоянии ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 10,9 \text{ г/см}^3$ ) при 473° К равна 11,0, при 1923° С — 17,5 и при 2073° С — 18,6 ккал/(м·ч·град) [160].

#### Физические свойства карбидов урана

Спеченный UC имеет относительно низкое электрическое сопротивление, равное  $(1,4 \div 1,78) \cdot 10^{-4} \text{ ом} \cdot \text{см}$  при комнатной температуре [157]. Это указывает на его высокую электропную проводимость и теплопроводность. В отличие от теплопроводности двуокиси урана теплопроводность монокарбида урана мало зависит от температуры (рис. 103) и примерно в шесть раз превышает

Теплоемкость монокарбида и дикарбида урана в интервале от комнатной температуры до 2000° С определяется следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{для UC} \quad C_p &= 7,6 + (2,85 \cdot 10^{-3}) \cdot T; \\ \text{для UC}_2 \quad C_p &= 8,92 + (3,95 \cdot 10^{-3}) \cdot T. \end{aligned}$$

Давление пара над UC сильно зависит от температуры, содержания в нем углерода и примесей, особенно кислорода. Как только содержание углерода становится меньше стехиометрического, давление пара урана над UC резко возрастает из-за образования дефектной структуры. Наличие свободного углерода в карбиде  $\text{UC}_1 + x$ , видимо, препятствует разложению монокарбида и уменьшает его испарение. В этом смысле свободный углерод оказывает стабилизирующее действие на испаряемость монокарбида урана [141a]. Давление пара урана над стехиометрическим UC определяется соотношением [161]

$$\lg p \text{ (атм)} = \frac{27800}{T} - 6,40.$$

В табл. 59 приведены значения, вычисленные из этой зависимости для разных температур.

Т а б л и ц а 59

Давление пара урана над UC

| <i>T</i> , °K | <i>p</i> , мм рт. ст. | <i>T</i> , °K | <i>p</i> , мм рт. ст. |
|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| 1773          | $2,00 \cdot 10^{-7}$  | 2073          | $3,72 \cdot 10^{-5}$  |
| 1873          | $1,23 \cdot 10^{-6}$  | 2173          | $1,23 \cdot 10^{-4}$  |
| 1973          | $7,75 \cdot 10^{-6}$  | 2273          | $5,63 \cdot 10^{-4}$  |

При температуре выше 2377° С в паровой фазе над UC масс-спектроскопически обнаружен UC<sub>2</sub>, но его парциальное давление составляет всего лишь несколько тысячных долей от парциального давления урана. При наличии в карбиде примеси кислорода в паровой фазе появляются летучие окислы углерода.

Состав твердой фазы при испарении UC обогащается углеродом до UC<sub>1,1</sub> при 2027° С и до UC<sub>1,3</sub> при температуре, близкой к температуре плавления [158].

Термоионную эмиссию монокарбида урана изучали при 1200—2100° К на вольфрамовой нити, на которую наносили покрытие из UC. При этом потенциал ионизации UC был равен 2,94 эв [162].

Средний коэффициент линейного термического расширения спеченного UC при 20—1000° С составлял  $(10 \div 11) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  и при 20—1500° С —  $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [141]; было замечено, что при температурах выше 600° С образцы UC достехиометрического состава расширяются больше, чем образцы сверхстехиометрического состава [157].

Механическая прочность изделий из монокарбида урана в значительной мере зависит от пористости и величины зерна керамики. Так, твердость по Виккерсу изделия из монокарбида с плотностью 10,8 г/см<sup>3</sup> равна 700—750 кг/мм<sup>2</sup>, с плотностью 10,2 г/см<sup>3</sup> — 550—600 кг/мм<sup>2</sup>. Прочность на разрыв при комнатной температуре составляет 30 кг/мм<sup>2</sup> в направлении, параллельном направлению давления прессования порошка, и 12 кг/мм<sup>2</sup> в направлении, перпендикулярном к направлению давления прессования.

Прочность на изгиб при комнатной температуре для образцов UC, спеченных при 2100° С, определена равной 8,4 кг/мм<sup>2</sup>, а для образцов UC, выдавленных в горячую, — 35 кг/мм<sup>2</sup> [163]. По данным той же работы, при

температуре 1000° С предел прочности на изгиб для образцов, полученных горячим выдавливанием порошка УС, был найден равным 21 кг/мм<sup>2</sup>.

Из сказанного выше следует, что механические свойства УС несколько лучше, чем керамики из UO<sub>2</sub>. При комнатной температуре предел прочности на изгиб для монокарбида в три раза выше, чем для двуокиси урана.

### Химическая стойкость УС

Все карбиды урана пирофорны. При растирании в порошок они легко загораются, давая спол искр. Самопоспламеняемость порошка карбидов особенно опасна, когда диаметр частиц его меньше 40 мкм [125]. При комнатной температуре на воздухе карбиды урана медленно разлагаются в результате реакции с влагой воздуха. При 400° С разложение их идет быстро до U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и CO<sub>2</sub>. При взаимодействии с горячей водой карбиды урана разлагаются с выделением водорода и газообразных углеводородов. С азотом карбиды урана реагируют с большой скоростью при 1100—1200° С с образованием нитридов. В атмосфере CO<sub>2</sub> карбид урана окисляется, образуя рыхлый порошок UO<sub>2</sub> и свободный углерод. В работе [137] приводятся значения привеса образцов УС в атмосфере CO<sub>2</sub>, равные 120—170 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при температуре 500—700° С. Эти привесы значительно выше, чем для чистого металлического урана. В отличие от низкой коррозионной стойкости УС на воздухе, в кислороде, азоте и углекислом газе, с водородом он совместим в широком интервале температур, если в нем не присутствуют примеси металлического урана и дикарбида урана. Коррозионная стойкость УС в гелии зависит от содержания в последнем кислорода, азота и паров воды.

Карбиды урана не взаимодействуют с жидкометаллическими теплоносителями. Например, монокарбид урана не показал существенного изменения веса после выдержки в жидком натрии при 600—800° С в течение 1 месяца [134].

В температурном интервале, в котором работают реакторы, монокарбид урана вполне совместим со следующими конструкционными металлами: алюминием, нержавеющей сталью, бериллием и ниобием. Взаимодействие УС с нержавеющей сталью наблюдается при 1000° С, с титаном и цирконием—при 1100° С, с молибденом—при 2000° С и с вольфрамом — при 2350° С.

Однако совместимость УС с указанными материалами резко изменяется при отклонении состава карбида от стехиометрического. Так, в работе [150] было показано, что сверхстехиометрический карбид несовместим ни с нержавеющей сталью, ни с тугоплавкими металлами. При наличии между сердечником и оболочкой натриевой теплопередающей прослойки избыточный углерод переносится из сердечника в оболочку и вызывает ее охрупчивание. Увеличение времени выдержки сверхстехиометрического карбида с 1500 до 3375 ч при 650° С приводит к увеличению содержания углерода в оболочке из нержавеющей стали до 0,6 вес. %.

Лучше совместим с нержавеющей сталью и с ниобий-циркониевыми сплавами монокарбид достехиометрического состава, в котором избыток урана связан добавкой железа в соединение UFe<sub>2</sub>. Но эта добавка при больших выгораниях приводит к выделению большого количества пузырьков газообразных продуктов деления [150]. Поэтому для предотвращения распухания твэлов надо избегать также применения горючего достехиометрического состава, содержащего большой избыток второй фазы.

### Радиационная стойкость УС

Монокарбид урана имеет высокую радиационную стойкость. Стехиометрический УС и смеси (U<sub>0,8</sub>Pu<sub>0,2</sub>) С обладают наивысшей радиационной стойкостью. Наихудшую стабильность под облучением обнаруживает карбид достехиометрического состава. Монокарбид и смесь (U<sub>0,8</sub>Pu<sub>0,2</sub>) С сверхстехио-

метрического состава имеют хорошую стабильность размеров и структуры при температурах до 900° С и выгораниях до 37 700 *Мет·сутки/т* урана. Газовыделение при этом невелико (около 1,5%), но при больших выгораниях (примерно 100 000 *Мет·сутки/т*) оно становится значительным (до 50%).

При выгорании до 112 700 *Мет·сутки/т* урана увеличение диаметра карбидных твэлов составляет около 0,6% на 1 ат.% выгорания, так что пластичная и достаточно прочная оболочка (например, из ниобия) может противостоять разрушению и сдерживать распухание горючего.

### Сварка и покрытия УС

Металлический характер монокарбида урана позволяет сваривать или спаивать его с некоторыми металлами лучше, чем двуокись урана.

Коррозионную стойкость монокарбида урана к воде и газовым теплоносителям можно улучшить путем мегаллизации его поверхности. Например, хорошие результаты были получены при предварительном нанесении никелевого подслоя испарением в вакууме, последующим диффузионным отжигом и гальваническим никелированием до толщины слоя 30 *мкм*.

Пайка монокарбида урана со слоями цинка и олова, нанесенными путем напыления, дает прочное металлическое соединение. Это соединение обладает прочностью, сравнимой с прочностью связи, получаемой пайкой урана с другими металлами (например, с алюминием).

Путем создания устойчивых диффузионных слоев монокарбида урана с бериллием и цирконием удалось получить покрытия из этих металлов, прочно связанные с монокарбидным сердечником твэла. Тонкий диффузионный слой между монокарбидом урана, бериллием и цирконием получается в результате нагревания в течение 12 ч при температуре 650° С и давлении 15 *кг/мм²*.

### Получение карбидов урана

Карбиды урана можно получить тремя основными методами:

- 1) взаимодействием металлического урана с углеродом;
- 2) взаимодействием порошка металлического урана с газообразными углеводородами;
- 3) взаимодействием окислов урана с углеродом.

По одному из вариантов первого метода карбиды урана получают непосредственным сплавлением металлического урана с графитом в дуговой электрической печи. При дуговой плавке в атмосфере аргона или в вакууме применяют вольфрамовые, графитовые и уран-графитовые электроды. Дуговая плавка позволяет получить карбид высокой степени чистоты с плотностью 98—99,5% теоретической [125]. Однако высокие температуры, развивающиеся в дуговой печи (выше 3000° С), вызывают сильное улетучивание углерода и укрупнение зерна слитка. Поэтому изделия из литого карбида урана хрупки и механически непрочны.

Приготовление стехиометрического монокарбида урана этим способом весьма затруднительно. Лучшие результаты получаются по второму варианту первого метода, в котором холоднопрессованные заготовки из хорошо смешанных порошков урана и графита подвергаются спеканию при относительно низких температурах. Спекание производится в вакуумных печах или в печах с инертной атмосферой (аргона или гелия). При этом плотность спеченного УС будет зависеть от температуры спекания (рис. 104). Поскольку теоретическая плотность смеси исходных порошков урана и углерода, равная 14,01 *г/см³*, мало отличается от теоретической плотности образующегося монокарбида УС (13,63 *г/см³*), процесс спекания монокарбида с успехом может быть применен для изготовления тепловыделяющих элементов. Исход-

ные порошки с соответствующим размером частиц смешиваются и запрессовываются в требуемые формы. При последующем нагревании их до 1000—1100° С происходит спекание с образованием монокристалла UC, причем объем заготовки изменяется при этом не более чем на 3%. В работе [164] рекомендуется прессовать при 700—800° С, а последующее спекание проводить при 1100° С. При этом получается материал с плотностью, равной 85—90% теоретической, в котором не содержится свободного урана.

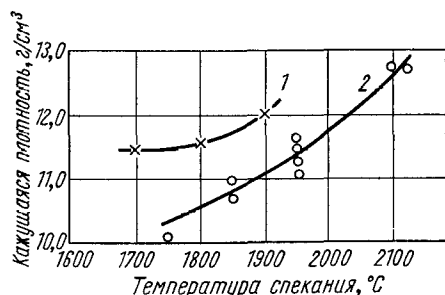


Рис. 104. Влияние температуры спекания на плотность спеченного монокристалла урана:

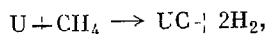
1 — продолжительность спекания 30 мин (данные Барнса и др.); 2 — продолжительность спекания 1 ч (данные Калгетской лаборатории).

В работе [163] был получен почти стехиометрический монокристалл с 98%-ной плотностью (от теоретического значения) путем нагревания спрессованной пилоты под давлением при 800—1000° С. Этот продукт был значительно тверже, чем карбид, полученный в работе [164]. Он имел твердость 700 кг/мм² по Виккерсу, которая приближается к значению твердости материала, спеченного при 2000° С. Однако преимуществом монокристалла, полученного при низкотемпературном спекании, является его мелкозернистая структура, в то время как при высокотемпературном спекании имеет место сильный рост зерна.

Уран-графитовые смеси порошков могут обрабатываться также горячим выдавливанием под давлением 2,4 Т/см², причем во избежание растрескивания выдавливание желательно проводить при температурах, не превышающих 800° С [137].

Спекают выдавленные изделия в вакууме при 1000—1100° С. При этом получается монокристалл с мелкокристаллической структурой. Механические свойства его лучше, чем крупнозернистого. Спеченные изделия из UC доводят до нужных размеров мокрым шлифованием с алмазным абразивом. Отверстия в них делают инструментом из карбида вольфрама или ультразвуковым методом.

По второму методу карбиды урана готовят взаимодействием химически активного порошка урана, получаемого разложением гидрида урана, с газообразными углеводородами, обычно с метаном. Взаимодействие урана с CH<sub>4</sub> проходит по реакции



при температуре от 625 до 800° С с образованием чистого UC. Эта реакция протекает в аппарате, схема которого изображена на рис. 105 [135]. Загружаемый в аппарат уран тщательно очищают с поверхности травлением и подвергают гидрированию осушенным водородом при 250° С с избыточным давлением 0,20 атм. Полученный в результате гидрирования порошок науглероживается в смеси водорода с метаном при 750° С. Содержание углерода в полученном продукте может меняться в зависимости от температуры и продолжительности реакции, а также от объема науглероживающего газа, пропущенного через аппарат.

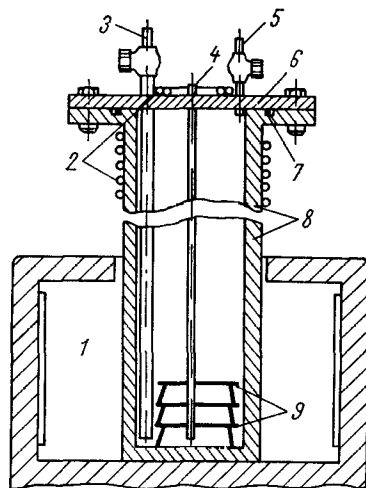
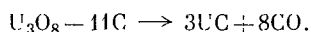


Рис. 105. Аппарат для получения чистого карбида урана посредством реакции урана с метаном: 1 — печь; 2 — охлаждающий змеевик; 3 — впуск газа; 4 — ввод термометра; 5 — выпуск газа; 6 — крышка реакционного сосуда; 7 — кольцевое уплотнение; 8 — корпус реакционного сосуда; 9 — перфорированная подставка

Преимуществами процесса получения монокарбида урана в результате взаимодействия порошкообразного урана с углеводородами являются низкая температура реакции, полный контакт между науглероживающим газом и порошком урана, возможность получения (при последующем прессовании и спекании полученных порошков UC) изделий с высокой плотностью.

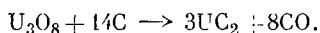
К недостаткам этого метода относится необходимость работы с химически активным гидридным порошком урана.

По третьему методу карбиды урана получают взаимодействием окислов урана с углеродом. При смешивании закиси-окиси урана с сажей в стехиометрических количествах и нагревании этой смеси до 1800° С получают монокарбид урана в виде спеченной массы, подобной углю:

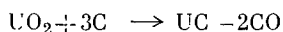


Теплота образования монокарбида урана по этой реакции равна  $21,0 \pm \pm 1,0$  ккал/моль.

При нагревании смеси закиси-окиси урана с углеродом до более высокой температуры (2400° С) образуется дикарбид урана в виде кристаллической хрупкой массы:



В промышленных условиях монокарбид урана получают главным образом восстановлением  $\text{UO}_2$  углеродом в вакууме при высоких температурах [125]:



(1800—1900° С) и при непрерывной откачке выделяющейся окиси углерода.

Равновесные давления окиси углерода над реакционной смесью  $\text{UO}_2 + 3\text{C}$  подсчитываются по следующему уравнению:

$$\lg p \text{ (атм)} = 8,57 - \frac{18\,500}{T \text{ (°K)}}.$$

Это уравнение справедливо для интервала температур 1150—1400° С. При 1400° С равновесное давление CO, при котором реакция совершенно прекращается, равно  $3,2 \cdot 10^{-3}$  атм.

Исследования кинетики реакции в условиях глубокого вакуума показали, что скорость удаления окиси углерода определяет скорость и степень полноты реакции карбидообразования.

Для нулевого давления CO константа скорости реакции при спекании брикетов из смеси порошков плавленной  $\text{UO}_2$  с размером частиц от 2 до 20 мкм и углерода с удельной поверхностью 30 м<sup>2</sup>/г выражается уравнением

$$K \text{ (сек}^{-1}\text{)} = (7,5 \pm 1,5) \cdot 10^8 \exp \left( -\frac{92\,000}{RT} \right),$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, °K, а давление CO равно нулю. Это уравнение справедливо для интервала температур 1200—1450° С. Было установлено, что изменение размера частиц исходных реагентов существенного влияния на скорость реакции не оказывает.

При составлении шихты количество углерода берут несколько меньше теоретического (4,8 вес. %), чтобы избежать побочного образования  $\text{UC}_2$ , который снижает устойчивость компактных изделий к облучению. Содержание свободного углерода также должно быть небольшим. Поэтому для получения UC теоретического состава с содержанием не более 0,1 вес. % свободного углерода рекомендуется проводить шихтование двуокиси урана со стехиометрическим количеством углерода, нагревание смеси до 1800° С и выдержку ее при этой температуре после достижения начального давления в течение 10—30 мин [165]. Полученный в результате этого продукт реакции представляет собой карбид урана в виде плотных кусков диаметром около 50 мм, которые затем измельчают в дробилке до размеров 3 мм.



При дроблении карбид необходимо увлажнять трихлорэтиленом во избежание загорания. Измельчение карбида обычно проводят в автоматической агатовой ступке, пока величина частиц не станет равной 40 мкм. Порошки карбида с диаметром частиц менее 40 мкм пиррофорны, порошки с частицами больших размеров устойчивы на воздухе и безопасны в обращении при комнатной температуре.

### Приготовление изделий из порошков

Изделия из порошков УС обычно готовят холодным прессованием в стальных матрицах с последующим спеканием. Спрессованные из порошка карбида урана заготовки обрабатывают в две стадии:

- 1) предварительным спеканием при 1400° С для получения механически прочного изделия и придания ему необходимой формы;
- 2) окончательным спеканием при 2000° С для получения монолитного плотного изделия.

В зависимости от качества порошка и метода прессования после второго спекания плотность изделия может колебаться от 80 до 97% теоретической. Если не требуется дополнительной обработки изделия, спекание проводят в одну стадию.

Прессование изделий из карбида в стальных матрицах и гидростатическим методом производят с применением смазки (воска или этилового спирта). Полученную смесь медленно нагревают при перемешивании, пока после испарения не получат конгломерат из частиц порошка, склеенных воском. Для гидростатического прессования труб из карбида урана применяют специальные оправки для формования.

Спрессованные заготовки из УС спекают в вакуумных печах (в некоторых случаях в печах с атмосферой аргона). Установлено, что спекание порошков УС протекает значительно труднее, чем спекание порошков  $UO_2$ . Для получения изделий из УС с плотностью, близкой к теоретической, необходимо применять порошки со средним диаметром частиц примерно 1—3 мкм и удельной поверхностью 0,5—3,0 м<sup>2</sup>/г при температуре спекания немного выше 2000° С в вакууме или в атмосфере аргона. Время спекания в этих условиях должно быть не менее 2 ч. При изготовлении карбидных твэлов вместо холодного прессования иногда применяют виброуплотнение порошков непосредственно в оболочки. В зависимости от качества исходного порошка и температуры спекания этот метод позволяет получать изделия плотностью до 97% теоретической. При изготовлении карбидных твэлов может быть использовано также горячее прессование (1800—1850° С) порошков УС, которое позволяет получать изделия с плотностью до 93% теоретической [165]. Однако главным методом изготовления карбидных твэлов является спекание холоднопрессованных (или виброуплотненных) порошков.

С целью снижения температуры спекания и интенсификации усадки при спекании используют активизирующие добавки, такие, как  $UAl_2$ ,  $UBe_{13}$  и  $U_3Si_2$  (табл. 60) [166].

Механизм действия активизирующих добавок состоит в том, что в первой стадии спекания паровая фаза (алюминия, бериллия, кремния), образующаяся при диссоциации добавки, очищает поверхность частиц благодаря восстановлению окисных пленок.

Во второй стадии спекания образуется жидкая, обогащенная ураном (вследствие улетучивания части второго компонента) фаза, под влиянием которой происходит наиболее активная усадка.

В третьей стадии спекания, когда второй элемент присадки полностью улетучивается (алюминий) или его остаток растворяется в карбиде (бериллий, кремний) с одновременным дополнительным науглероживанием урана, происходит окончательное спекание в твердой фазе с образованием однородного продукта.

Данные по спеканию  $UC$  с активирующими добавками  $UAl_2$ ,  $UBe_{13}$  и  $U_3Si_2$ 

| Шихтовый состав,<br>вес. %      | Исходный порошок                                                                                                                                                        | Оптималь-<br>ная темпера-<br>тура спека-<br>ния в ваку-<br>уме, °C | Плотность<br>спекенного<br>$UC$ , % теоре-<br>тической | Остаток второго<br>компонента<br>добавки, %                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $UC$ (без добавки)              | 1) переплавленный в ду-<br>ге из смеси $U + C$<br>2) восстановленный<br>из $UO_2$                                                                                       | } 1900                                                             | 90—98                                                  | —                                                                               |
| $UC - 7,5\% UAl_2$              | 1) переплавленный<br>стехиометрический<br>(0,1—0,2% $O_2$ )<br>2) переплавленный с<br>избытком углерода<br>(5,3% $C$ )<br>3) восстановленный из<br>$UO_2$ (0,7% $O_2$ ) | 1400<br>1350—1400<br>1400                                          | 98<br>80—90<br>75                                      | 0,02—0,05 $Al$<br>(исходное со-<br>держание 1,38)<br>До 0,7 $Al$<br>До 0,7 $Al$ |
| $UC - 0,75\% UBe_{13}$          | 1) переплавленный<br>стехиометрический<br>2) переплавленный с<br>избытком углерода<br>3) восстановленный из<br>$UO_2$ (0,7% $O_2$ )                                     | 1525<br>1525<br>1525                                               | 95<br>87—76<br>77                                      | 0,155 $Be$<br>(исходное со-<br>держание 0,247)<br>—<br>—                        |
| $UC - (0,75 \div 1) \% U_3Si_2$ | 1) переплавленный<br>стехиометрический<br>2) переплавленный с<br>избытком углерода                                                                                      | 1600<br>1600                                                       | 96—96,3<br>94—95                                       | 0,04 $Si$<br>(исходное со-<br>держание 0,07)<br>—                               |
| $UC - 1,5\% U_3Si_2$            | 1) восстановленный из<br>$UO_2$ (0,7% $O_2$ )                                                                                                                           | 1600                                                               | 97,5                                                   | 0,05—0,08 $Si$<br>(исходное со-<br>держание 0,11)                               |

Меньшая усадка при спекании  $UC$ , восстановленного из  $UO_2$  и содержащего повышенный остаток  $O_2$ , с добавками  $UAl_2$  и  $UBe_{13}$  объясняется тем, что кислород, растворяясь в  $UC$ , вытесняет из его решетки углерод в форме  $UC_2$  или  $U_2C_3$ , которые реагируют с ураном в жидкой фазе, образуя  $UC$ . Таким образом, жидкая фаза при этом исчезает, что замедляет усадку. Также влияет и избыток углерода в исходном  $UC$ . Однако добавка  $U_3Si_2$  нейтрализует отрицательное воздействие избытка кислорода в  $UC$  (до 0,7%), а также избытка небольшого количества углерода. Это объясняется тем, что атомы кремния, остающиеся в продукте, размещаются в углеродных узлах решетки  $UC$  и способствуют удалению атомов кислорода (размещенных на таких же местах) в виде  $CO$ . С другой стороны, избыток углерода образует  $UC_2$ , который, взаимодействуя с  $U_3Si_2$ , дает жидкую фазу, способствующую усадке.

Таким образом, добавка  $U_3Si_2$  обладает преимуществом перед  $UAl_2$  и  $UBe_{13}$ , так как она позволяет использовать более дешевый технический монокарбид, полученный восстановлением из  $UO_2$ .

#### Керметы и взаимодействие монокарбида урана с другими карбидами и металлами

Карбид урана используют также в виде керметов типа  $U - UC$ ,  $UF_{e2} - UC$ ,  $Fe - UC$  и  $Cr - UC$  [125]. Весьма перспективны также рассмотренные ранее карбидные системы урана с торием, цирконием и ниобием.

Керметы на основе системы  $U - UC$  обладают большей плотностью, чем чистый  $UC$ . Их можно приготовить горячим прессованием, вводя углерода меньше, чем требуется для стехиометрического образования  $UC$ . Например, смесь с соотношением  $U : C = 98 : 2$  вес. ч. дает кермет состава  $U : UC = 50 : 50$ , причем структура такого сплава будет состоять из зерен урана, окруженных карбидной сеткой.

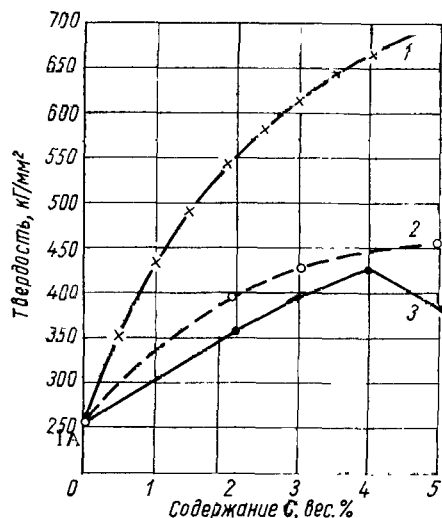


Рис. 106. Изменение твердости керметов  $U - UC$  в зависимости от содержания углерода:

1 — горячее прессование и спекание (Дюбиссон и др.); 2 — горячее прессование и спекание (Барнс и др.), 3 — выдавливание и спекание (Барнс и др.).

Керметы на основе карбида урана обладают хорошим сопротивлением ползучести вплоть до температуры плавления урана а твердость их можно регулировать изменяя содержание углерода (рис. 106).

В керметах металл — монокарбид спекание происходит в присутствии жидкой фазы при относительно низких температурах. В системах  $UC - UFe_2$ ,  $UC - Fe$  и  $UC - Cr$  (рис. 107) растворимость в твердой фазе не обнаружена. Жидкие фазы в этих системах образуются при 1040, 1160 и 1420° C соответственно. Поэтому в системе  $U - UFe_2$  полное спекание происходит уже при 1100° C в течение 2 ч, причем грубые зерна образующегося  $UC$  внедряются в матрицу

$UFe_2$ . Пористость спеченного материала в этом случае при всех содержаниях  $UFe_2$  относительно мала. Но при облучении нейтронами спеченных

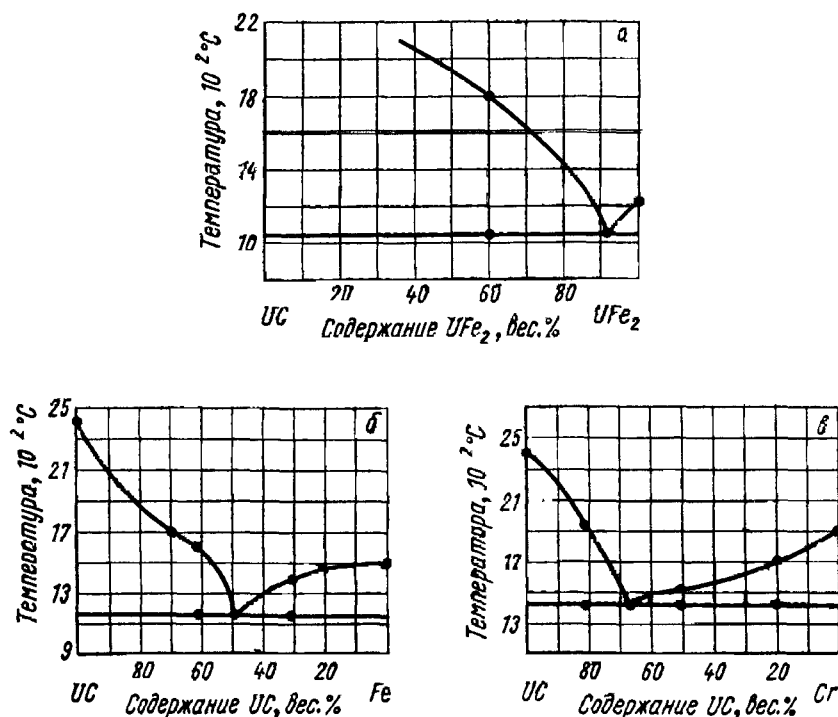


Рис. 107. Псевдобинарные системы  $UC - Me$ .

а — система  $UC - UFe_2$ ; б — система  $UC - Fe$ ; в — система  $UC - Cr$  (Уайт и др., 1961)

Рис. 108. Значения свободной энергии образования карбидов урана, циркония, ниобия и других металлов

1 —  $U + C \rightarrow UC$ ; 2 —  $\frac{1}{2} U + C \rightarrow \frac{1}{2} UC_2$ ; 3 —  $\frac{2}{3} U + C \rightarrow \frac{1}{3} U_2C_3$ ; 4 —  $W + C \rightarrow WC$ ; 5 —  $2W + C \rightarrow W_2C$ ; 6 —  $Mo + C \rightarrow MoC$ ; 7 —  $2Mo + C \rightarrow Mo_2C$ ; 8 —  $4Cr + C \rightarrow Cr_4C$ ; 9 —  $Nb + C \rightarrow NbC$ ; 10 —  $2Nb + C \rightarrow Nb_2C$ ; 11 —  $Ta + C \rightarrow TaC$ ; 12 —  $2Ta + C \rightarrow Ta_2C$ ; 13 —  $Ti + C \rightarrow TiC$ ; 14 —  $Zr + C \rightarrow ZrC$ ; 15 —  $Hf + C \rightarrow HfC$ .

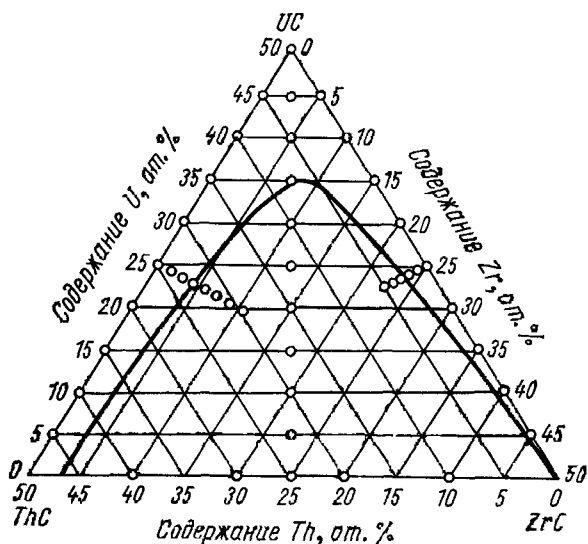
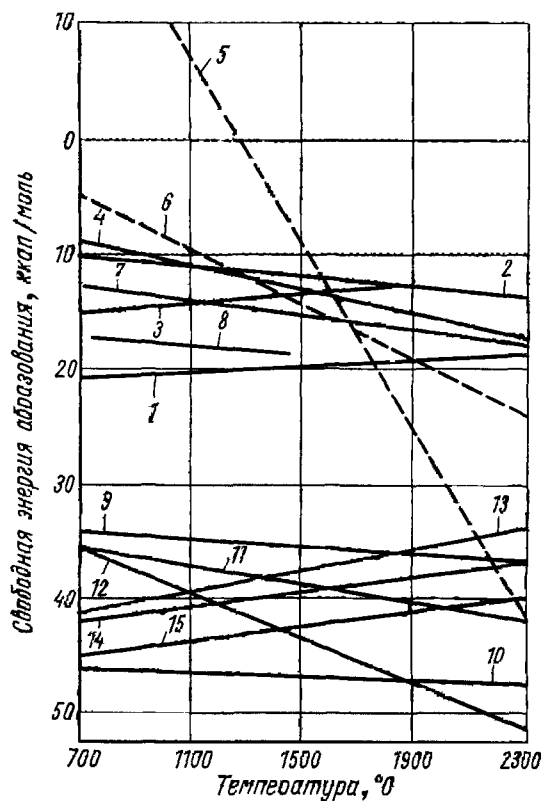


Рис. 109. Диаграмма состояния тройной системы UC — ThC — ZrC.

керметов  $UC - UFe_2$  имеют место значительные повреждения металлической матрицы из-за внедрения продуктов деления.

Радиационные повреждения значительно меньше для керметов  $UC - Fe$  и  $UC - Cr$ , в которые добавляют относительно небольшие количества железа и хрома. В таких керметах образуются крупные сфероидальные зерна  $UC$  диаметром примерно 100 мкм, которые окружаются металлической матрицей.

Термическая устойчивость монокарбида урана в присутствии углерода может быть повышена легированием его другими карбидами.

При выборе добавки, легирующей монокарбид урана, необходимо учитывать химическую прочность образующихся карбидов, о которой можно судить по значениям свободной энергии образования (рис. 108). Для получения однофазных сплавов необходимо также знать взаимную растворимость карбидов. Монокарбид урана имеет неограниченную растворимость в  $ZrC$  и  $ThC$  (рис. 109) [167], в  $TaC$  и  $NbC$  и частичную растворимость в  $TiC$ ,  $VC$ ,  $Cr_2C_3$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$  и  $Be_2C$  [168].

## § 2. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С АЗОТОМ

Нитриды урана в качестве горючего пока используют мало, но по своим свойствам они весьма перспективны. Плотность расщепляющихся атомов в  $UN$  на 4% больше, чем в  $UC$ . Последние исследования показывают, что при высоких температурах теплопроводность мононитрида урана является по меньшей мере хорошей: при температурах 280—1000°С она определена равной 0,040 — 0,060 кал/(см·сек·град) [90].

Так же как и в двуокиси урана, конечные отношения атомов катионов и анионов в этом соединении можно регулировать равновесным давлением газовой фазы, что следует из диаграммы состояния системы уран — азот для различных давлений (см. рис. 60). В литературе [169] есть сведения об использовании  $UN$  в смеси с  $UC$  (в матрице из бериллия или циркония) для твэлов транспортных реакторов. Предполагается готовить сердечники твэлов из сплавов  $UN - ZrN$  и  $UN - TiN$ , а также из эвтектических смесей окислов и нитридов урана и из керметов  $UN - W$  и  $UN - Mo$ . Отмечено, что керметы нитрида урана с вольфрамом и молибденом сохраняют свои свойства и размеры при облучении даже при температурах на поверхности выше 2000°С. В ряде патентов описаны конструкции твэлов, предусматривающие использование нитрида плутония  $PuN$  и его сплавов с  $UN$ .

К недостаткам  $UN$  как топлива относится его способность разлагаться при высоких температурах на жидкий уран и азот, а также его высокая твердость и связанная с ней трудность изготовления плотных изделий.

### Структура нитридов урана и их химические свойства

В системе уран — азот (см. рис. 60) идентифицированы три соединения:  $UN$ ,  $U_2N_3$  и  $UN_2$ . Основные свойства этих соединений приведены в табл. 61 [96].

Высшие нитриды урана разлагаются, переходя в мононитрид в вакууме при температуре 1300°С. Было найдено, что порошки мононитрида урана с размером частиц от 5 до 50 мкм непирофорны и при хранении на воздухе только слабо взаимодействуют с кислородом при комнатной температуре.

Порошки мононитрида с размером частиц менее 2 мкм пирофорны, хотя их устойчивость на воздухе более высокая, чем порошков  $UC$ . По отношению к воде мононитрид урана также более устойчив, чем  $UC$ . Например, существенного взаимодействия  $UN$  с кипящей водой при 100°С не было обнаружено даже после 1,5 месяца испытания, но при температуре воды 200°С взаимодействие наблюдалось уже через 14 дней [125].

Свойства нитридов урана

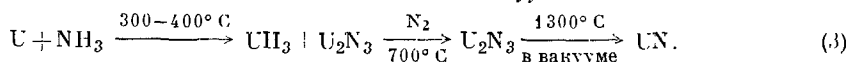
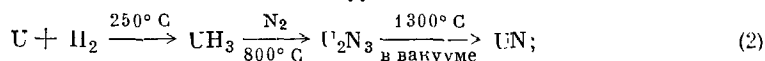
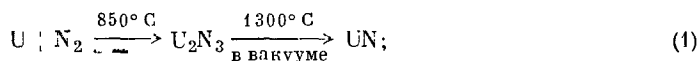
| Нитрид                        | Содержание азота, вес. % | Элементарная ячейка                                     |                  | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> | Точка плавления, °C |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|---------------------|
|                               |                          | тип                                                     | параметр $a$ , Å |                                            |                     |
| UN                            | 5,56                     | Гранецентрированная кубическая (типа NaCl)              | 4,890            | 14,32                                      | 2850 *              |
| U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> | 8,11                     | Объемноцентрированная кубическая                        | 10,67            | 11,24                                      | 2800 **             |
| UN <sub>2</sub>               | 10,53                    | Гранецентрированная кубическая (типа CaF <sub>2</sub> ) | 5,32             | 11,73                                      | —                   |

\* При давлении азота выше 2,5 атм.

\*\* При давлении азота, равном 1 атм.

### Приготовление нитридов

Чистый моонитрид урана можно приготовить взаимодействием металлического урана или его гидрида с азотом или аммиаком согласно следующим реакциям [170]:

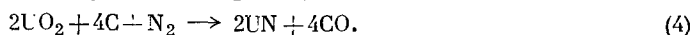


В результате второй и третьей реакции получается мелкодисперсный порошок нитрида с размером частиц в несколько микрон. По первой реакции порошки UN получаются с более крупными кристаллами.

Наиболее перспективны способы получения UN, объединяющие процессы гидрирования металлического урана и нитрирования полученного гидрида в одном аппарате. Металлический уран в виде блоков, пластин, прутков или гранул гидрируют в герметичном реакторе из нержавеющей стали газообразным водородом при 230—250° C. Образовавшийся UH<sub>3</sub> нитрируют в том же аппарате при 700—900° C, а смесь вышедших нитридов разлагают в вакууме при температурах 800—1300° C и выше, в результате чего получают мелкодисперсный порошок UN [169].

Процесс гидрирования урана ведут при атмосферном давлении водорода, которое поддерживают подачей водорода извне. Окончание гидрирования определяют по моменту, когда давление водорода в реакционном пространстве становится постоянным. Затем температуру в реакционном пространстве повышают до 450—1200° C, откачивают водород до 0,1—50 мм рт. ст. и напускают азот до давления 150—760 мм рт. ст. Нитрирование ведут в смеси азота и водорода, причем парциальное давление последнего поддерживают в пределах 0,5—3 мм рт. ст. При увеличении парциального давления водорода до 20 мм рт. ст. и уменьшении парциального давления азота ниже 150 мм рт. ст. скорость нитрирования резко снижается.

В работах [171, 172] изучали способ получения моонитрида урана нитрированием двуокиси в присутствии углерода при температуре 1400—1850° C по предполагаемой суммарной реакции



Однако при этом конечный продукт реакции не был чистым нитридом, а содержал значительное количество примесей кислорода и углерода.

## Приготовление плотных изделий из UN

Плотные изделия из UN изготавливают методами порошковой металлургии и дуговой плавкой в атмосфере азота расходуемого уранового электрода. Холодным прессованием порошков UN (с размером частиц от 6 до 50 мкм) под давлением около  $4 \text{ Т/см}^2$  и последующим спеканием заготовок в атмосфере азота при  $1850^\circ \text{С}$  в течение 3 ч были получены изделия плотностью 95% теоретической [125]. Изделия примерно с такой же плотностью были получены горячим прессованием при  $1540^\circ \text{С}$  под давлением  $0,7 \text{ Т/см}^2$  в течение 3 ч [169]. Однако горячепрессованный UN обычно загрязнен высшими нитридами урана и окислами, причем метод горячего прессования не позволяет получать изделия достаточно больших размеров.

Литые изделия из UN больших размеров, почти не содержащие кислород, можно получить дуговой плавкой расходуемого уранового электрода в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе под давлением азота от 20 до 90 атм. Недостатком метода дуговой плавки является крупнозернистость получаемых слитков. Для улучшения свойств литого UN в урановый электрод вводят легирующие добавки, например 0,5 вес.% железа или никеля. На стехиометричность и гомогенность слитков UN влияет устойчивость горения дуги. Прерывание горения дуги или повышение ее температуры приводит к появлению трещин внутри зерен и выделению в них частиц урана и  $\text{U}_2\text{N}_3$ . Дуговую плавку следует вести так, чтобы образовывавшаяся тонкая пленка нитрида на поверхности уранового электрода препятствовала растеканию и разбрызгиванию урана в стороны. В этом случае образовавшийся нитрид урана будет стекать только вниз.

## Свойства спеченного UN

Теплопроводность спеченного UN при  $300^\circ \text{С}$  определена равной  $0,04 \text{ кал/(см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град)}$  [90, 141]. С возрастанием температуры теплопроводности повышается и характеризуется кривой на рис. 110 на котором для сравнения приведены также соответствующие графики для UC,  $\text{UO}_2$  и металлического урана. Удельная теплоемкость UN в интервале  $273\text{—}1422^\circ \text{К}$  определяется формулой

$$C_p = 13,52 + 1,19 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

Энтальпия  $\text{UN} - \Delta H_{298}^0 = 89\,600 \text{ кал/г}\cdot\text{моль}$ , энтропия  $-\Delta S_{298} = 21,5 \text{ энт. сд.}$

Физико-механические характеристики спеченного UN с 96%-ной плотностью определяются следующими величинами: модуль упругости  $21\,700 \text{ кг/мм}^2$ , модуль сдвига  $9800 \text{ кг/мм}^2$ , коэффициент Пуассона 0,1, твердость по Бринеллю при  $20^\circ \text{С}$   $600\text{—}700 \text{ кг/мм}^2$ . Твердость UN при  $1100^\circ \text{С}$  снижается только на 20%. Это указывает на то, что прочность UN при данной температуре не уменьшается. Коэффициент термического расширения UN до  $1000^\circ \text{С}$  равен  $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ . При повышении температуры он подчиняется линейному закону и по своей величине значительно меньше, чем для  $\text{UO}_2$  и UC. Удельное электросопротивление UN в интервале  $200\text{—}600^\circ \text{С}$  равно  $180\pm 200 \text{ мком}\cdot\text{см}$ .

Совместимость UN с большинством конструкционных материалов и теплоносителей высокая и характеризуется данными, приведенными в табл. 62 [141, 181].

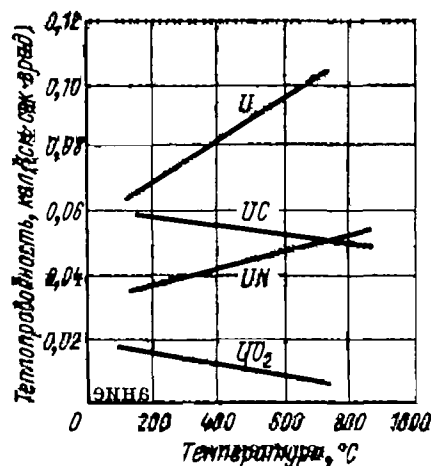


Рис. 110. Изменение значения теплопроводности урана, UN, UC и  $\text{UO}_2$  в зависимости от температуры.

Облучение в реакторе UN при малых выгораниях и низких температурах не изменяет структуры топлива. При больших выгораниях (до 3,8 ат.%) и максимальной температуре в центре сердечника 1260° С (на поверхности

Т а б л и ц а 62

Совместимость UN с конструкционными материалами и теплоносителями

| Материал                            | Температура, °С | Характер взаимодействия                    |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|
| Na — К                              | 825             | Не взаимодействует за 1000 ч               |
| H <sub>2</sub> O (дистиллированная) | 100             | » » » 1000 ч                               |
| Al                                  | 400             | » » » 1600 ч                               |
| Fe                                  | 1000            | Не взаимодействует за 500 ч                |
| Nb                                  | 1000            | Медленное взаимодействие                   |
| Циркалой-2                          | 600             | Незначительное взаимодействие              |
| Нержавеющая сталь                   | 1300            | Незначительное взаимодействие после 1600 ч |
| W                                   | 2800            | Не взаимодействует после 3 ч               |

615° С уменьшение плотности не превышало 3,5%, а газовыделение составляло лишь 0,3—0,6% общего количества газообразных осколков. При этом признаков растрескивания и взаимодействия с оболочкой из нержавеющей стали также не наблюдалась.

С помощью металлографического анализа образцов после облучения в структуре UN было обнаружено некоторое укрупнение зерен и выделение второй фазы, идентифицированной как UO<sub>2</sub>. В необлученных образцах эта фаза, по-видимому, была распределена равномерно. После облучения вторая фаза перемещается к наружной поверхности образца, а в отдельных случаях концентрируется вокруг и внутри трещин.

В центральной части образцов UN после облучения обнаружены небольшие пузырьки газа, располагающиеся преимущественно по границам зерен. Предполагают [90], что это пузырьки водорода, который образуется по реакции  $N^{14}(n, p)C^{12}$ . Количество образовавшегося водорода зависит от интегрального потока нейтронов и при выгорании 3,8 ат.% составляет  $14,8 \cdot 10^{-6}$  г/г UN. При больших скоплениях пузырьки водорода могут неблагоприятно повлиять на способность к удержанию газообразных продуктов деления, а также на физико-механические свойства UN.

### § 3. СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С КИСЛОРОДОМ, УГЛЕРОДОМ И АЗОТОМ

С целью изыскания более эффективного ядерного горючего, которое сочетало бы преимущества UO<sub>2</sub>, UC и UN, но не имело недостатков, присущих каждому соединению в отдельности, было предложено использовать их тройные сплавы. В таких сплавах двуокись UO<sub>2</sub> восстанавливается до монооксида UO, которая стабилизируется при растворении в UC и UN, образуя с ними твердый раствор.

В общем виде такой твердый раствор обозначается формулой UN<sub>1-x-y</sub>C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, в которой значения  $x$  и  $y$  могут меняться от 0 до 1. Изучение фазовых равновесий в четверной системе U — C — O — N методически весьма сложно, и в настоящее время сделаны попытки исследовать только тройные системы. U — C — O, U — C — N и U — N — O, входящие в указанную четверную систему.



## Оксикарбиды урана

Сплавы тройной системы U — C — O имеют важное значение, но пока мало изучены. Известно, что двуокись и монокарбид урана реагируют между собой уже при 1450° С. Состав продуктов взаимодействия определяется температурой и парциальным давлением СО над смесью  $UO_2$  — UC. Равновесные давления СО над этой смесью в интервале 400—2000° К подчиняются графику, изображенному на рис. 111 [40]. При давлении СО меньше равновесного происходит реакция

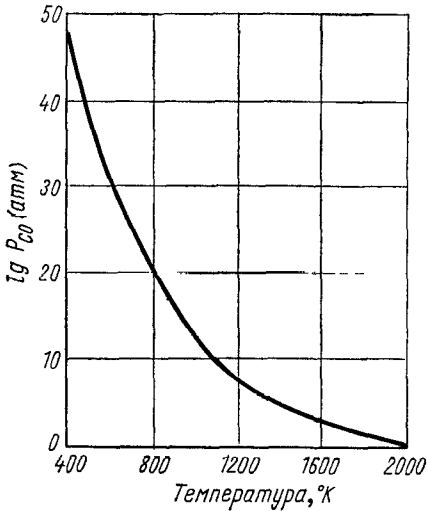
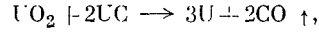


Рис. 111. Равновесное давление СО реакции  $UO_2 + 2UC \rightarrow 3U + 2CO \uparrow$  вычисленное для различных температур.



в результате которой получается свободный уран.

Более высокое давление СО приводит к образованию твердого раствора ограниченной растворимости. Такой раствор в общем виде представляет собой оксикарбид состава  $UC_{1-x}O_x$ , в котором для  $x$  различными исследователями даются значения: 0,25 [173]; 0,35 [174]; 0,37 [174] и 0,8 [175]. Попытки добиться полного замещения углерода кислородом, т. е. получить таким путем UO, были безуспешными из-за неустойчивости этого соединения.

В работе [173], посвященной изучению тройной системы U — C — O (рис. 112), пайдено максимальное значение  $x = 0,25$ . Оно соответствует

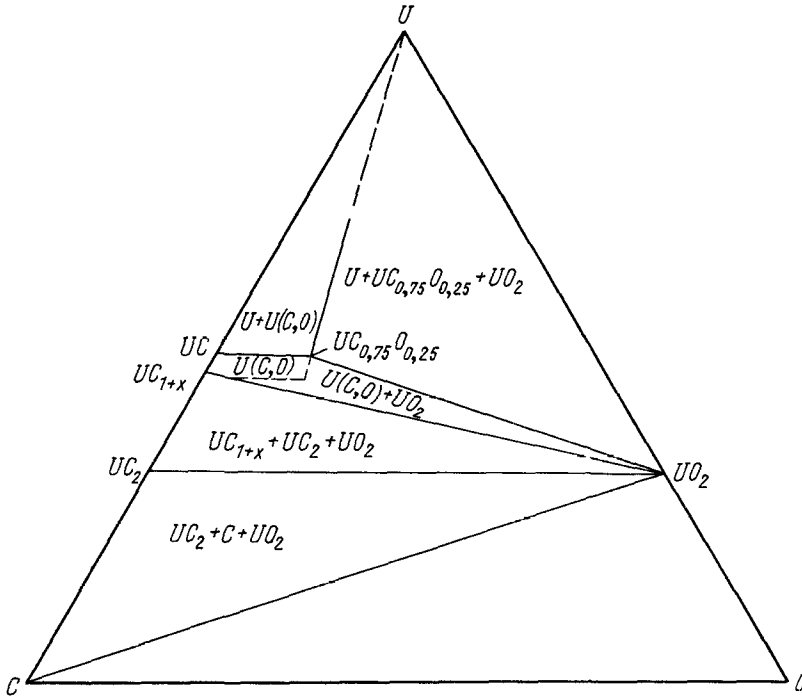


Рис. 112. Фазовые области на диаграмме состояния тройной системы уран — углерод — кислород.

минимальному значению уменьшения периода решетки сплава по мере увеличения  $x$  (рис. 113). Из этого следует, что предел растворимости кислорода в UC равен 12,5 ат. %.

Однофазный оксикарбид урана состава  $UC_{0,75}O_{0,25}$  был получен в этой работе как при относительно низкой температуре ( $1790^\circ K$ ), так и при более высокой (порядка  $2225^\circ K$ ).

В работе [174] максимальное значение для  $x$  при температуре  $1873^\circ K$  было определено равным 0,35. Однако однофазный чистый оксикарбид состава  $UC_{0,65}O_{0,35}$  авторами работы не получен. Он содержал обычно вторую фазу —  $U_2C_3$  (при относительно низком содержании кислорода) или  $UO_2$  (при высоком содержании кислорода).

Максимальное значение для  $x$ , по данным авторов работы [175], равно 0,8. Но однофазные сплавы состава  $UC_{0,2}O_{0,8}$  авторами также не получены. Они содержали вторую фазу в виде  $UO_2$  и урана. Последний обнаруживался в продуктах реакции при нагреве смеси UC —  $UO_2$  до температуры выше  $1750^\circ C$ .

### Карбонитриды урана

Сплавы UC и UN образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций [176—178]. Они тугоплавки и имеют более высокую коррозионную и радиационную стойкость по сравнению с карбидами. Приготовление таких сплавов намного легче, чем топлива из UC или UN. Оно может быть осуществлено спеканием или сплавлением смеси порошков  $UO_2 + C$  в атмосфере азота [172]. Было показано, что при отсутствии в сплавах системы UC — UN примесей кислорода параметр решетки их подчиняется закону Вегарда. Так как сплавы  $UC_{1-y}N_y$  всегда находятся в равновесии с газообразным азотом при определенном давлении, то устойчивость их будет зависеть от парциального давления азота.

Авторы работы [179] в результате термодинамических расчетов определили верхний и нижний пределы давления азота, при которых существуют устойчивые твердые растворы в тройной системе U — C — N (рис. 114) для интервала температур от  $1000$  до  $2000^\circ K$ . Позже они подтвердили расчеты экспериментами по определению фазового состава сплавов пяти разрезов этой системы для различных температур и давлений азота. В результате этих экспериментов было установлено, что устойчивость твердых растворов в системе U — C — N изменяется при переходе от большего значения  $\lg P_{N_2} / T$  к меньшему в следующей последовательности:  $U_2N_3 + C$ ;  $UC_{1-x}N_x + C$ ;  $UC_{1-x}N_x + UC_2$ ;  $UC_{1-x}N_x + UC_2 + U$  и при высоких температурах и низких давлениях азота становится очень малой.

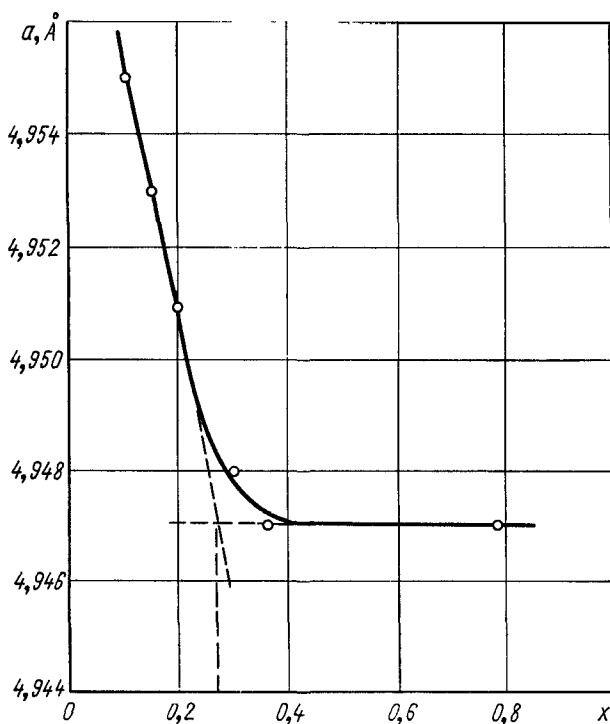


Рис. 113. Изменение параметра решетки сплавов  $UC_{1-x}O_x$  при изменении значения  $x$ .

## Оксикарбонитриды урана

В работе [180] показано, что растворимость  $O_2$  в карбонитриде урана зависит от концентрации углерода и парциального давления азота и  $CO$ . Термодинамическим расчетом авторы установили границы области гомогенности оксикарбонитрида; а также предельное содержание  $O_2$  в зависимости от концентрации  $C$  и давления  $N_2$  и  $CO$ .

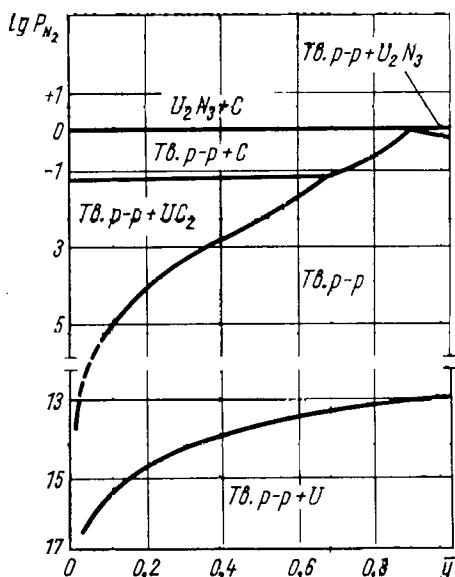


Рис. 114. Область устойчивых сплавов в системе уран — углерод — азот в зависимости от давления азота.

$UN_{1-x-y}C_xO_y$  от температуры и парциальных давлений  $N_2$  и  $CO$  [172]. При этом предполагалось, что суммарная реакция (5) протекает через промежуточные реакции:



и что образующаяся  $UO$  растворяется в  $UC$  и  $UN$ . Допускалось также, что взаимная растворимость  $UO$ ,  $UC$  и  $UN$  велика и образующийся твердый раствор является идеальным.

Авторы работы [172] провели термодинамический расчет свободной энергии растворения компонентов в твердом растворе и равновесий в квазитройной системе  $UO - UC - UN$ . При этом учитывалось, что на основании правила фаз образующийся твердый раствор находится в равновесии с газовой фазой и возможна следующая обратная реакция:

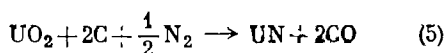


Расчет проводили на 1 моль идеального твердого раствора  $UN_{1-x-y}C_xO_y$ , содержащего  $n_1$  молей  $UN$ ,  $n_2$  молей  $UC$  и  $n_3$  молей  $UO$ . Из результатов следовало, что растворимость кислорода в  $UC$  и  $UN$  должна быть одинаковой.

Однако, по экспериментальным данным авторов работы [174], растворимость кислорода в  $UN$  значительно меньше, чем в  $UC$ , и составляет всего лишь 2,5 ат. % ( $y = 0,05$ ). На основании этого было сделано предположение, что твердые растворы системы  $UN - UO$  не являются идеальными

оксикарбонитрида; а также предельное содержание  $O_2$  в зависимости от концентрации  $C$  и давления  $N_2$  и  $CO$ . Результаты расчета проверены экспериментально и показано, что при нагревании карбонитрида с  $y = 0,43$  в среде аргона при  $P_{N_2} = 10^{-5}$  и  $P_{CO} = 3,5 \cdot 10^{-6}$  атм растворимость  $O_2$  соответствует значению  $x = 0,006$ .

Оксикарбонитриды урана впервые были обнаружены в составе шлаков восстановительной и рафинировочной плавки урана [27, 40]. Однако долгое время состав и структура этих соединений оставались мало изученными. Только совсем недавно в связи с разработкой метода получения  $UN$  нитрированием  $UO_2$  в присутствии углерода по реакции



были получены некоторые количественные данные о зависимости состава образующихся твердых растворов

подобно твердым растворам UC — UN. Экспериментами установлено [173], что величина растворимости кислорода в UC тоже ограничена, но она значительно выше, чем в UN, и равна примерно 12,5 ат. % ( $x = 0,25$ ).

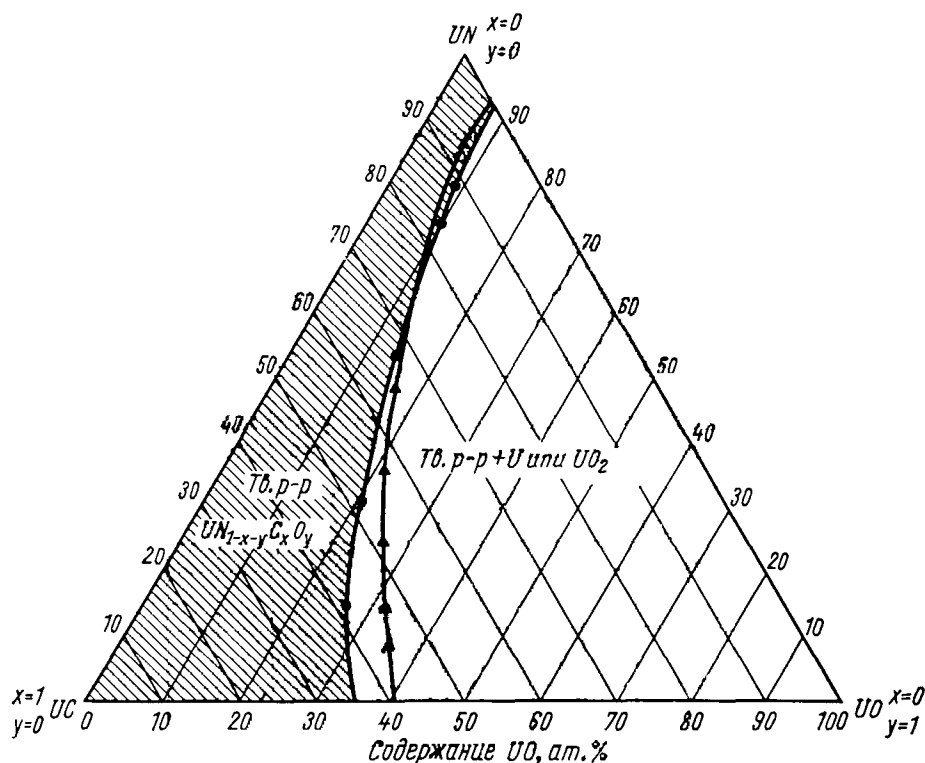


Рис. 115. Кваситройная система UO — UC — UN:

● — экспериментальные данные [244], ▲ — расчетные данные [236]

Учитывая результаты термодинамических расчетов и экспериментальные данные по растворимости кислорода в UN и UC, авторы работы [172] нанесли область стабильности твердого раствора  $UN_{1-x-y}C_xO_y$  в квазитройной системе UO — UC — UN (рис. 115).

Сплавы из этой области составов устойчивы при высоких температурах и представляют интерес как возможное ядерное горючее, которое необходимо подробно исследовать.

#### § 4. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С КРЕМНИЕМ

Кремний имеет относительно малое сечение захвата нейтронов (0,13 барн) и соединяется с ураном, образуя прочные силициды. В системе уран — кремний (рис. 116) существует шесть соединений с различными точками плавления и структурой (табл. 63) [96].

Соединение с наивысшим содержанием урана  $U_3Si$  имеет довольно высокую коррозионную стойкость в воде [42]. Являясь относительно пластичным, оно перспективно для использования в реакторах с водяным охлаждением. Однако это соединение термически неустойчиво и существует только при относительно низкой температуре (ниже  $930^\circ C$ ). При более высокой температуре оно распадается на  $\gamma$ -уран и более тугоплавкое соединение  $U_3Si_2$ .

Силицид урана состава  $U_3Si_2$  термически устойчив, имеет температуру плавления  $1665^\circ C$  и является относительно жаростойким. По плотности

и физическим свойствам этот силицид урана приближается к монокарбиду урана, но он менее хрупок и легче обрабатывается.

Т а б л и ц а 63

Свойства силицидов урана

| Соединение                     | Тип решетки                                     | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> | Точка плавления (разложения), °С |
|--------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|
| U <sub>3</sub> Si (ε-фаза)     | Объемноцентрированная тетрагональная кубическая | 15,58                                      | 930 (распад)                     |
| U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> | Тетрагональная                                  | 12,20                                      | 1665 (устойчивое)                |
| USi                            | Орторомбическая                                 | 10,40                                      | 1575 (распад)                    |
| U <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> | Гексагональная                                  | 9,25                                       | 1640 (распад)                    |
| USi <sub>2</sub>               | Объемноцентрированная тетрагональная кубическая | 8,98                                       | 1700 (устойчивое)                |
| USi <sub>3</sub>               | Кубическая                                      | 8,15                                       | 1315 (распад)                    |

Из других силицидов урана термически устойчив только дисилицид USi<sub>2</sub>. Он имеет температуру плавления 1700° С, но содержит меньше урана

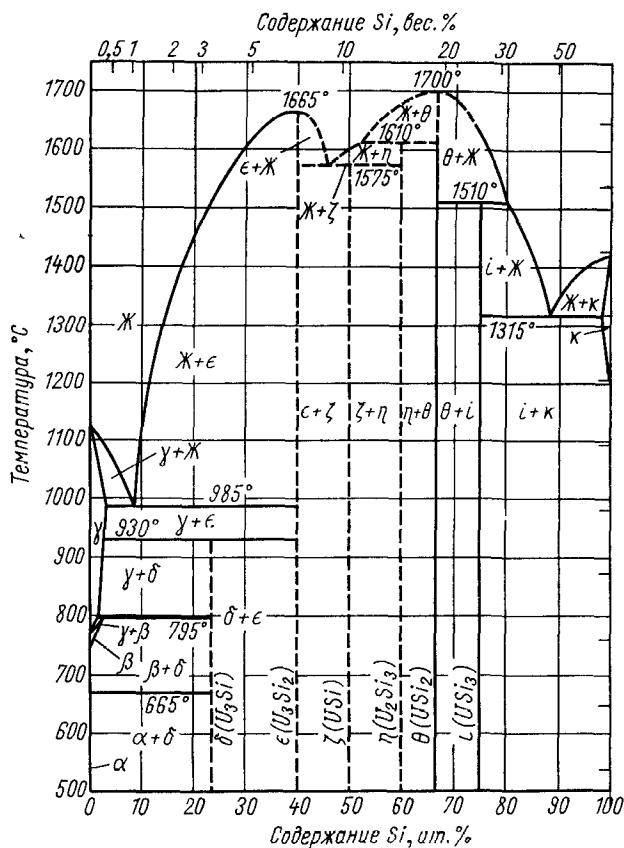


Рис. 116. Диаграмма состояния системы уран — кремний.

и более хрупок, чем силицид состава U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Моносилицид урана USi, три-силицид USi<sub>3</sub> и силицид состава U<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> термически неустойчивы и распадаются соответственно при температурах 1575, 1315 и 1610° С.

## Свойства силицидов урана

Физические и механические свойства силицидов урана изучены недостаточно. Для некоторых из них определены только коэффициенты термического расширения и теплоемкости. Установлено, что все силициды урана имеют необычно высокие коэффициенты термического расширения. Для интервала температур 20—900° С средние значения коэффициентов линейного расширения силицидов урана приведены в табл. 64 [182]. Теплоемкость трех силицидов урана в интервале температур 0—300° С дана в табл. 65.

Таблица 64

| Коэффициенты линейного расширения<br>силицидов урана |                                                   |                  |                                                   |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------|
| Соединение                                           | $\alpha$ ,<br>10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup> | Соединение       | $\alpha$ ,<br>10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup> |
| U <sub>3</sub> Si                                    | 17,5                                              | USi <sub>2</sub> | 16,8                                              |
| U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>                       | 14,6                                              | USi <sub>3</sub> | 17,1                                              |
| USi                                                  | 16,5                                              |                  |                                                   |

Таблица 65

| Теплоемкость силицидов<br>урана |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| Соединение                      | $c_p$ , кал/(г·град) |
| USi <sub>2</sub>                | 0,065                |
| USi <sub>3</sub>                | 0,078                |
| U <sub>3</sub> Si               | 0,038                |

Теплопроводность определена только для двух силицидов урана (U<sub>3</sub>Si и U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) и установлено, что она близка к теплопроводности карбидов урана [183]. Теплопроводность богатого силицида U<sub>3</sub>Si при 20° С равна 0,036 кал/(см·сек·град); теплопроводность силицида U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> при 230° С составляет 0,09 кал/(см·сек·град), а при 1000° С она уменьшается до 0,05 кал/(см·сек·град).

Механические свойства изучали для силицида U<sub>3</sub>Si [184]. Установлено, что это соединение обладает некоторой ковкостью и поддается механической деформации. Предел прочности сжатия этого силицида, равный 196 кг/мм<sup>2</sup> при комнатной температуре, остается довольно высоким и при повышенных температурах (при 600° С он равен 38,5 кг/мм<sup>2</sup>). Твердость этого силицида равна 240 кг/мм<sup>2</sup> (по Виккерсу).

По химическим свойствам силициды урана напоминают его карбиды и нитриды. В измельченном до порошка состоянии они пирофорны. В переплавленном в дуговой печи состоянии силицид урана U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> устойчив на воздухе при температуре до 100° С в течение длительного времени. Однако при 200° С он окисляется по параболическому закону, а после нагревания до 315° С в течение 16 ч полностью разрушается. Другие силициды урана в литом состоянии также окисляются по параболическому закону. С азотом силициды урана реагируют при 300—700° С, причем более энергично, чем металлический уран.

Коррозионная стойкость силицида U<sub>3</sub>Si к воде и пару выше, чем для металлического урана, но она ухудшается, если в силициде присутствуют примеси других фаз [185]. Окисление силицида урана состава U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> в углекислом газе при 700° С происходит с такой же скоростью, как и для металлического урана. Было показано, что силицид урана U<sub>3</sub>Si устойчив в эвтектике NaK при 800° С в течение 1 недели. Силициды урана U<sub>3</sub>Si и USi<sub>2</sub> устойчивы в атмосфере водорода. При 500° С за 1 ч они показывают привесы, равные лишь 0,1—0,6%.

## Радиационная стойкость силицидов урана

Радиационную стойкость силицида U<sub>3</sub>Si изучали в работе [186]. Испытанию подвергали выдавленные образцы силицида в оболочках из циркалоя-2. После выгорания сплава на 0,01—0,1 ат. % при 160—250° С плотность уменьшалась на 3,8%. Рентгеновский анализ показал, что облучение приводит

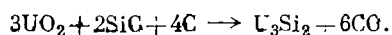
к полному исчезновению дифракционной решетки (по-видимому, вызываемому разрушением кристаллитов) и сопровождается сильным возрастанием хрупкости образцов что указывает на значительные деформации. Авторы работы [186] предполагают, что эти изменения, вызываемые радиационной дезориентировкой структуры  $U_3Si$ , связаны с превращением гранецентрированной тетрагональной решетки в гранецентрированную кубическую, что и приводит к наблюдаемому уменьшению плотности.

Авторы другой работы [187], исследовавшие радиационную стойкость силицидов урана, заметных изменений размеров литых образцов  $U_2Si$  не наблюдали. Анизотропный рост при облучении наблюдался только для выдавленных образцов силицида. В результате радиационных испытаний силицида  $U_3Si$  при более высоких температурах (до  $660^\circ C$ ) выполненных в работе [188], наблюдалось лишь незначительное уменьшение плотности при выгораниях до 0,06 ат. %. При более высоких выгораниях уменьшение плотности становится значительным. Так, после выгорания до 1,2 ат. % увеличение в объеме образца достигает 7%.

Автор этой работы наблюдал также значительный свеллинг, вызываемый накоплением газообразных продуктов деления.

### Приготовление силицидов урана

Приготовление чистых силицидов урана производится непосредственно синтезом из элементов. В одной из работ [183] чистый полуторный силицид  $U_3Si_2$  приготавливали двумя методами: 1) нагреванием смеси элементов в тиглях из окиси магния до  $1500-1550^\circ C$  с последующим медленным охлаждением и 2) нагреванием смеси элементов в тех же тиглях до  $1750^\circ C$  с последующим быстрым охлаждением. Было установлено, что чистый  $U_3Si_2$  получается при быстром охлаждении тигля, а при медленном охлаждении расплава с  $1750^\circ C$  в продуктах кристаллизации обнаруживается значительное количество фазы состава  $USi_2$ . Авторами работы [183] была проверена также возможность получения силицида урана в результате реакции



При этом, однако, оказалось, что указанная реакция не идет до конца и в продуктах ее присутствуют силициды другого состава. Компактные изделия из порошков силицидов урана рекомендуется изготавливать прессованием их в вакууме при давлениях порядка  $40 \text{ кг/мм}^2$  с последующим спеканием при  $1400^\circ C$  в течение 2 ч [189]. При этом получают изделия с плотностью, равной 95% теоретической.

В работе [183] при спекании спрессованных порошков в атмосфере аргона при  $1400^\circ C$  в течение 1 ч были получены образцы силицида даже с более высокой плотностью (96,8—98,4% теоретической). Исходные порошки силицида при этом измельчали до среднего размера частиц менее  $2 \text{ мкм}$ ; а прессование проводили с применением специальной связующей смазки из воска и графита при давлениях порядка  $4 \text{ кг/мм}^2$ . При более высоких давлениях прессования ( $9-12 \text{ кг/мм}^2$ ) наблюдалось растрескивание заготовок. Авторы работы [183] применили также горячее прессование порошков силицида в формы из графита. При давлениях прессования  $10 \text{ кг/мм}^2$  и выдержках в течение 1 ч при  $925^\circ C$  были получены изделия с плотностью 90% теоретической. Для горячего прессования при более высоких температурах и более коротких выдержках необходимы формы из других материалов (например, из нитридов бора или алюминия).

Силициды урана можно приготовить также сплавлением в дуговых печах с медным охлаждаемым кристаллизатором. В результате литые сплавы получают часто неоднородными. Для придания им однородности обычно проводят отжиг сплавов при температурах ниже температуры фазовых превращений соответствующих соединений.

Литой силицид  $U_3Si$  можно обрабатывать как металл. Например, его можно выдавливать вместе с другими металлами при температуре  $750-800^\circ C$ . Другие силициды урана обычно измельчают в порошок и требуемые изделия из них готовят методом порошковой металлургии, как указано выше. При этом необходимо учитывать, что порошки силицидов урана пирофорны на воздухе и с ними необходимо обращаться осторожно в процессе измельчения, просивания и прессования.

## § 5. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С БЕРИЛЛИЕМ

Бериллид урана  $UBe_{13}$  используется как ядерное горючее для изготовления дисперсионных твэлов и керметов типа  $Be - UBe_{13}$  [190]. Для этих целей предложено использовать также бериллиды плутония  $PuBe_{13}$  и тория  $ThBe_{13}$ , а бериллиды иттрия  $YBe_{13}$  и циркония  $ZrBe_{13}$  могут быть прекрасными замедлителями нейтронов. Повышенная прочность бериллидов при высоких температурах (примерно в 10 раз выше прочности керамики из окислов), их высокая стойкость против окисления и повышенная теплопроводность (примерно в два раза выше, чем у керамики) делают этот вид топлива более перспективным, чем другие тугоплавкие соединения урана. Способность к удержанию газообразных осколков деления у бериллидов и керамического топлива почти одинакова [185], а сопротивление тепловым ударам при больших удельных теплосъемах сопоставимо с  $UO_2$ ,  $ThO_2$  и  $PuO_2$  [191].

### Свойства бериллида урана

Образующийся в системе уран — бериллий (см. рис. 72) бериллид урана  $UBe_{13}$  значительно более тугоплавок, чем исходные компоненты. Он плавится при температуре  $2000^\circ C$ , имеет теоретическую плотность  $4,37 \text{ г/см}^3$  и содержит 67,02 вес. % урана (7,14 ат. %). Это соединение имеет структуру гранецентрированного куба типа  $NaZn_{13}$  с периодом решетки  $10,256 \text{ \AA}$ . Бериллид урана  $UBe_{13}$  изоморфен с бериллидами  $PuBe_{13}$  ( $a = 10,278 \text{ \AA}$ ) и  $ThBe_{13}$  ( $a = 10,395 \text{ \AA}$ ). Он образует с ними непрерывный ряд твердых растворов. При этом параметры кристаллической решетки сплавов непрерывно меняются с изменением состава, но твердость их по существу остается равной твердости исходных соединений [167, 191].

Твердость спеченных уран-бериллиевых сплавов линейно повышается от  $200 \text{ кг/мм}^2$  при нулевом содержании бериллия до  $480 \text{ кг/мм}^2$  (по шкале Виккерса) для сплавов с 60 ат. % бериллия. Начиная с 60 ат. % бериллия наклон кривой твердости сплавов круто поднимается до  $1120 \text{ кг/мм}^2$  (твердость спеченного бериллида  $UBe_{13}$ ) и снова падает до  $180 \text{ кг/мм}^2$  (твердость чистого бериллия). Твердость литого бериллида урана  $UBe_{13}$  определяется величиной  $962 \text{ кг/мм}^2$  [192].

Средние коэффициенты термического расширения спеченного  $UBe_{13}$  в температурном интервале  $20-1000^\circ C$  приведены в табл. 66 [192]. Для сравнения здесь же даны коэффициенты линейного расширения других тугоплавких соединений урана.

Т а б л и ц а 66

Средние коэффициенты линейного термического расширения  
спеченных соединений урана  
(интервал температур  $20-1000^\circ C$ )

| Соединение урана | $\alpha, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ | Соединение урана | $\alpha, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ |
|------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| U                | 15,0                                | $USi_2$          | 16,7                                |
| $UBe_{13}$       | 16,7                                | $USi_3$          | 17,1                                |
| UC               | 14,2                                | $UAl_2$          | 16,7                                |
| USi              | 16,5                                | $UO_2$           | 10,1                                |



Как видно из табл. 66, величины коэффициентов линейного расширения бериллида, алюминида и силицидов урана приблизительно одинаковы, в то время как для монокарбида и особенно для двуокиси урана они значительно ниже.

Теплопроводность спеченного  $UBe_{13}$  была измерена в интервале температур от 100 до 650° С. Результаты измерений приведены в табл. 67 [192].

Т а б л и ц а 67

Теплопроводность спеченного  $UBe_{13}$   
(интервал температур 100—650° С)

| Температура, °С | Теплопроводность, кал/(см·сек·град) | Температура, °С | Теплопроводность, кал/(см·сек·град) |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 100             | 0,050                               | 500             | 0,062                               |
| 200             | 0,055                               | 600             | 0,064                               |
| 300             | 0,058                               | 650             | 0,064                               |
| 400             | 0,061                               |                 |                                     |

По другим данным [271], теплопроводность плотного, спеченного  $UBe_{13}$  при 25° С равна 16 ккал/(м·ч·град), при 425° С — 17,5 ккал/(м·ч·град), а коэффициент термического расширения при нагревании от 25 до 1095° С линейно возрастает от 0 до 1,5%.

Из данных табл. 67 следует, что теплопроводность бериллида урана близка к теплопроводности  $UC$  и в противоположность теплопроводности  $UO_2$  увеличивается с возрастанием температуры.

Электрическое сопротивление спеченного  $UBe_{13}$  при комнатной температуре было определено равным 113 мком·см.

Коррозионная стойкость образцов бериллида урана в кипящей воде во много раз выше, чем его монокарбида или металлического урана. В первые сутки образцы  $UBe_{13}$  в кипящей воде при давлении в 1 атм вообще не изменяют своего веса. Через три суток непрерывного испытания потери веса для бериллида составляли всего 2,2 мг/см<sup>2</sup>, в то время как для металлического урана они были равны 180 мг/см<sup>2</sup> [93].

С газообразным азотом  $UBe_{13}$  взаимодействует по параболическому закону (в интервале температур от 500 до 800° С), причем конечным продуктом разрушения является нитрид урана.

Начало реакций с кислородом и водяным паром следует линейному закону в диапазоне 350—600° С для кислорода и 600—975° С для водяного пара. В обоих случаях скорость реакции уменьшается со временем после начального периода, когда скорость окисления подчиняется линейному закону. Особенно это относится к окислению в кислороде. При всех температурах реакция окисления сильно замедляется после того, как около 15% кислорода, требующегося для окисления  $UBe_{13}$  в  $U_3O_8$ , вступает в реакцию.

#### Приготовление порошков $UBe_{13}$ и компактных изделий из них

Основными методами получения  $UBe_{13}$  являются порошковая металлургия и индукционная вакуумная плавка [192]. В первом случае используют неокисленные порошки урана (или его гидрида) и бериллия, смеси которых прессуют и спекают при 950—1050° С в вакууме или в чистом аргоне. Взаимодействие между ураном и бериллием при спекании спрессованных порошков начинается уже при 355° С, когда летучесть бериллия еще мала [193]. Тонкодисперсные спрессованные порошки урана и бериллия спекают в среде чистого аргона при 1300—1550° С.

Вакуумную индукционную плавку кусков металлического урана и бериллия осуществляют в кварцевых тиглях. При этом для компенсации потерь

бериллия от испарения в шихту вводят 10%-ный избыток последнего. Для придания однородности структуре полученных таким образом слитков бериллида последние подвергают гомогенизирующему отжигу при 1200—1300° С.

Для получения компактных изделий из  $UBe_{13}$  продукты спекания или плавки тонко измельчают, прессуют механическим или гидростатическим прессованием в заготовки нужной формы и спекают в чистом аргоне при 1550° С в течение 2—3 ч. Полученные изделия при этом имеют плотность 97% теоретической.

## § 6. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С БОРОМ

Бор и его соединения с ураном получили применение как выгорающие поглотители в ядерных реакторах с большой удельной мощностью. Такие поглотители позволяют создать значительный запас реактивности реактора и удлинить кампанию его работы [193]. При введении в активную зону выгорающие поглотители компенсируют реактивность и позволяют увеличить загрузки горючего [194]. Это дает возможность также значительно уменьшить долю реактивности, которую необходимо погасить механической системой регулирования, выравнивать поле тепловыделения и увеличить удельную мощность установки.

Скорость выгорания поглотителя определяется его сечением захвата нейтронов и размещением в активной зоне реактора. По своим ядерным, технологическим и химическим свойствам бор — один из лучших материалов, используемых для выгорающих поглотителей (табл. 68) [195].

Т а б л и ц а 68

Свойства выгорающих поглотителей

| Элемент   | Массовое число изотопа | Содержание в природной смеси, вес. % | Сечение захвата нейтронов, барн | Ядерная реакция          |
|-----------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Бор       | 10                     | 18,8                                 | 4 010                           | $B^{10}(n, \alpha) Li^7$ |
| Гафний    | 174                    | 0,18                                 | 1 500                           | $(n, \gamma)$            |
|           | 176                    | 5,2                                  | 30                              |                          |
|           | 177                    | 18,5                                 | 370                             |                          |
|           | 178                    | 27,1                                 | 80                              |                          |
|           | 179                    | 13,8                                 | 65                              |                          |
|           | 180                    | 35,2                                 | 10                              |                          |
| Европий   | 151                    | 47,8                                 | 9 000                           | $(n, \gamma)$            |
|           | 152                    | —                                    | 5 000                           |                          |
|           | 153                    | 52,2                                 | 420                             |                          |
|           | 154                    | —                                    | 1 500                           |                          |
|           | 155                    | —                                    | 13 000                          |                          |
| Гадолиний | 155                    | 14,7                                 | 70 000                          | $(n, \gamma)$            |
|           | 157                    | 15,7                                 | 180 000                         |                          |
| Самарий   | 149                    | 13,8                                 | 66 000                          | $(n, \gamma)$            |
| Кадмий    | 113                    | 12,3                                 | 27 000                          | $(n, \gamma)$            |
| Ртуть     | 196                    | 0,146                                | 3 100                           | $(n, \gamma)$            |
|           | 199                    | 16,84                                | 2 500                           |                          |

В большинстве построенных и проектируемых реакторов в качестве выгорающего поглотителя применяется природный бор или его изотоп  $B^{10}$ , который производится в значительных количествах [196]. Бор для этих целей используется в виде химических соединений ( $B_4C$ ,  $ZrB_2$  и пр.), диспергированных в различных матрицах. Растворимость бора в большинстве металлов очень мала, и сплавы с незначительным содержанием этого

элемента становятся хрупкими. Поэтому материалы с довольно большим содержанием бора готовятся методом порошковой металлургии путем диспергирования частиц бора или его химических соединений в основном материале.

### Диаграмма состояния системы уран — бор

В системе уран — бор (рис. 117) образуется три соединения:  $UB_2$  (8,33 вес. % бора),  $UB_4$  (15,38 вес. % бора) и  $UB_{12}$  (35,29 вес. % бора) [197]. Наиболее изучен диборид, который плавится при  $2440^\circ\text{C}$ . Температура

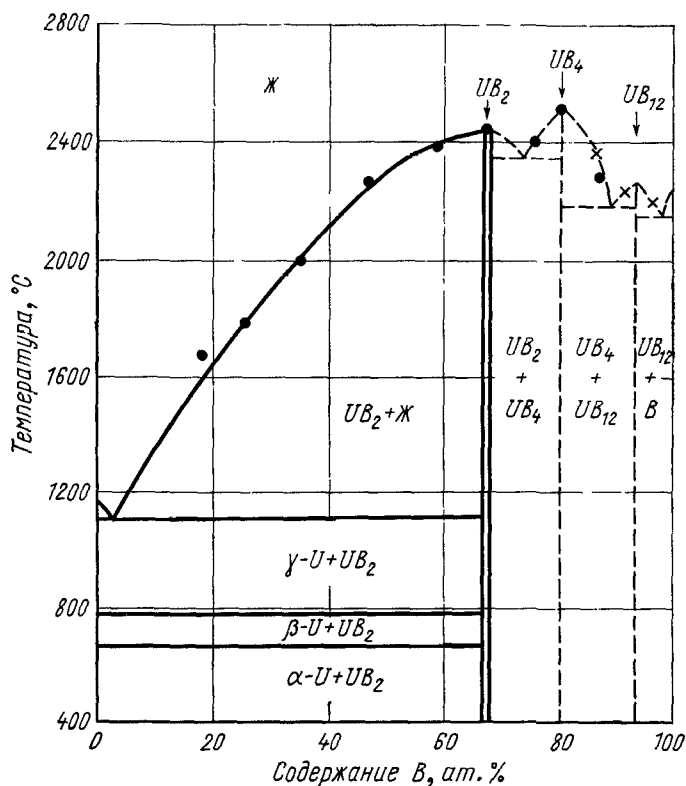


Рис. 117. Диаграмма состояния системы уран — бор.

плавления эвтектики  $U - UB_2$  близка к температуре плавления урана. Точка плавления  $UB_4$  выше, чем для  $UB_2$ ; она лежит вблизи  $2600^\circ\text{C}$ . Температура плавления эвтектики  $UB_2 - UB_4$  около  $2330^\circ\text{C}$ .

Температура плавления  $UB_{12}$  близка к температуре плавления бора и определена равной  $2260^\circ\text{C}$ . Точки плавления эвтектик  $UB_4 - UB_{12}$  и  $UB_{12} - B$  определены равными соответственно  $2200$  и  $2130^\circ\text{C}$ .

### Свойства и получение боридов урана

Диборид урана представляет собой серый металлический порошок с гексагональной кристаллической решеткой ( $a = 3,136 \text{ \AA}$  и  $c = 3,988 \text{ \AA}$ ) и теоретической плотностью  $12,82 \text{ г/см}^3$ . Готовится он в вакуумной печи по реакции в твердой фазе гидростатически прессованной смеси порошков гидроксида урана и металлического бора при температуре  $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Получающийся очень пористый продукт измельчается в порошок, снова

гидростатически прессуется и спекается в вакуумной печи при температуре 1680° С. Спеченный при указанной температуре диборид урана имеет плотность, не превышающую 60% теоретической. Повышение температур спекания и увеличение времени спекания также не обеспечивают получения изделий с высокой плотностью. Чтобы получить более плотный материал, спеченную смесь переплавляют в дуговой печи. При этом удается получить изделия с плотностью 12,78 г/см<sup>3</sup>, т. е. 99,6% теоретической [111].

Переплавленный диборид урана очень хрупок. Твердость его по Кноппу достигает 1500 единиц при нагрузке 200 Г. При охлаждении после переплавки он склонен к растрескиванию. Шлифование и обработка его ультразвуковым и электроискровым методами должны производиться с большой предосторожностью.

На воздухе переплавленные образцы диборида урана вполне устойчивы, но при нагревании вступают во взаимодействие с газами. Реакция диборида урана с кислородом следует линейному закону до 400° С и сильно ускоряется при дальнейшем повышении температуры. Образец при этом быстро сгорает, причем продуктом реакции является закись-окись урана.

Взаимодействие диборида урана с водяным паром также следует линейному закону до 600° С, после чего скорость реакции сильно возрастает и диборид разрушается с образованием UO<sub>2</sub>.

Азот реагирует с диборидом урана значительно медленнее, причем скорость реакции до 800° С определяется параболическим законом. Выше указанной температуры скорость реакции сильно повышается, и образцы диборида разрушаются с образованием нитрида состава UN<sub>x</sub>, где *x* может иметь значение от 1,5 до 2,0.

С точки зрения баланса нейтронов в реакторе применение горючего из диборида урана менее выгодно, чем из других, ранее рассмотренных тугоплавких соединений этого элемента. Это объясняется тем, что сечение поглощения нейтронов природного бора слишком велико (750 барн). Однако изотоп бора В<sup>11</sup>, содержание которого в природной смеси изотопов достигает 81,2 вес. %, имеет эффективное сечение поглощения нейтронов 0,05 барн.

При выделении изотопа В<sup>10</sup> из природного сырья В<sup>11</sup> получается в качестве побочного продукта, который с успехом может быть использован для приготовления тугоплавкого борида урана. Поэтому использование борида урана в качестве высокотемпературного топлива может оказаться весьма эффективным. Теплопроводность горячепрессованного UB<sub>4</sub> (с плотностью 98%) в интервале 540—1650° С изменяется от 24 до 32 ккал/(м·ч·град); коэффициент термического расширения его с повышением температуры от 40 до 1095° С линейно растет от 0 до 0,72%; предел прочности при изгибе равен 4218 кг/см<sup>2</sup> [271]. UB<sub>4</sub> имеет тетрагональную структуру с *a* = 7,066 Å и *c* = 3,970 Å. Рентгенографическая плотность его равна 9,38 г/см<sup>3</sup>. Тетраборид урана получается путем плавления в вакуумной печи спрессованных порошков урана и бора. Кристаллы UB<sub>4</sub> могут быть получены также электролизом расплава, состоящего из U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фторидов щелочных металлов [198]. Высший борид урана UB<sub>12</sub> имеет структуру гранецентрированного куба с *a* = 7,473 Å, аналогичную структуре ZrB<sub>12</sub>. В элементарной ячейке ее имеется 4 атома урана.

## § 7. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С СЕРОЙ

Свойства сульфидов урана позволяют использовать их в качестве горючего [199]. Некоторые из сульфидов имеют высокую температуру плавления и совместимы со многими оболочечными материалами, а коррозионная стойкость их по отношению к теплоносителям значительно выше, чем у карбидов. Электрическое сопротивление моносulfида урана сравнимо с электрическим сопротивлением чистого металла. В спеченном состоянии моносulfид урана довольно мягок и поддается механической обработке.

## Диаграмма состояния системы уран — сера

Как видно из диаграммы состояния (рис. 118), в системе уран — сера образуется пять соединений состава:  $US$ ,  $U_2S_3$ ,  $U_3S_5$ ,  $US_2$  и  $US_3$  [111]. Первое

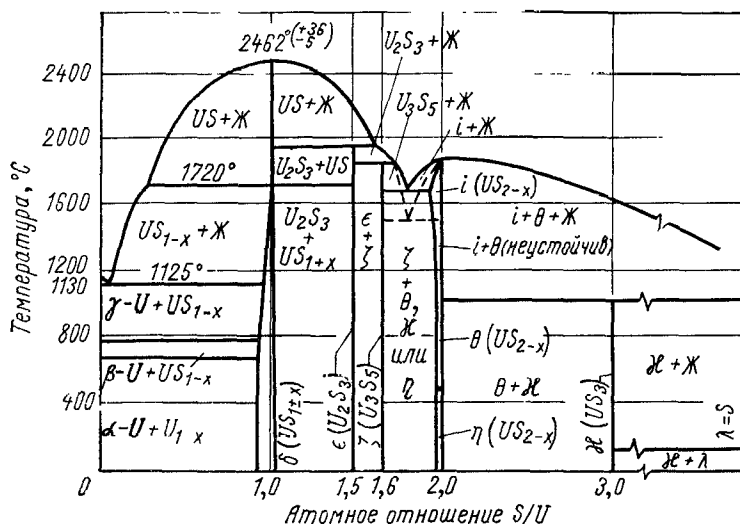


Рис. 118. Диаграмма состояния системы уран — сера.

из них ( $\delta$ -фаза) при температуре ниже  $1720^\circ\text{C}$  имеет область гомогенности, соответствующую составу  $US_{1 \pm x}$ . Выше этой температуры оно

Т а б л и ц а 69

Свойства сульфидов урана [199]

| Соединение           | Элементарная ячейка                               |                                                                       |                       | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура плавления, $^\circ\text{C}$                                |
|----------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                      | тип                                               | параметр, Å                                                           | число атомов в ячейке |                                            |                                                                        |
| $US$                 | Гранецентрированная кубическая типа $\text{NaCl}$ | $a = 4,49$                                                            | 4                     | 10,84                                      | 2462                                                                   |
| $U_2S_3$             | Орторомбическая типа $\text{Sb}_2\text{S}_3$      | $a = 10,34,$<br>$b = 10,58,$<br>$c = 7,853$                           | 4                     | 8,96                                       | $> 1950$                                                               |
| $U_3S_5$             | Орторомбическая типа $\text{Th}_3\text{P}_4$      | $a = 7,41,$<br>$b = 8,05,$<br>$c = 11,70$                             | 4                     | 8,26                                       | $1850 \pm 100$                                                         |
| $\beta\text{-}US_2$  | Орторомбическая типа $\text{ThS}_2$               | $a = 4,12,$<br>$b = 7,11,$<br>$c = 8,46$                              | 4                     | 8,03                                       | $\alpha \xrightleftharpoons{1450^\circ} \beta$                         |
| $\gamma\text{-}US_2$ | Гексагональная                                    | $a = 7,24,$<br>$c = 4,0$                                              | 3                     | 8,13                                       | $\beta \xrightleftharpoons{> 450^\circ} \gamma$                        |
| $\alpha\text{-}US_2$ | Тетрагональная                                    | $a = 10,26,$<br>$c = 6,30$                                            | 10                    | 7,52                                       | $1800 \pm 100$                                                         |
| $US_3$               | Моноклидная                                       | $a = 5,40,$<br>$b = 3,90,$<br>$c = 18,26,$<br>$\alpha = 80^\circ 30'$ | —                     | 5,86                                       | $1000 \pm 100$                                                         |
| $UOS$                | Тетрагональная типа $\text{PbClF}$                | $a = 3,83,$<br>$c = 6,68$                                             | 2                     | 9,60                                       | При $1550^\circ\text{C}$ сублимирует в вакууме<br>$10^{-2}$ мм рт. ст. |

стехиометрично и плавится с открытым максимумом при 2462° С. Нестехиометрическое соединение  $US_{1 \pm x}$  образует эвтектику с ураном при 1125° С.

Полуторный сульфид урана  $U_2S_3$  ( $\varepsilon$ -фаза) является стехиометрическим соединением, разлагающимся по перитектической реакции при температуре выше 1950° С. Таким же соединением является сульфид  $U_3S_5$  ( $\zeta$ -фаза), который разлагается при температуре выше 1800° С. Последующие три фазы —  $\eta$ ,  $\theta$  и  $i$  — соответствуют дисульфиду с недостатком серы. Однако все эти фазы существуют при различных температурах и отличаются областью гомогенности:  $\eta$ -фаза соответствует  $\gamma-US_{2-x}$ ,  $\theta$ -фаза —  $\beta-US_{2-x}$  и  $i$ -фаза —  $\alpha-US_{2-x}$ . Последняя плавится с пологим максимумом при 1875° С и образует эвтектику с  $\zeta$ -фазой, вероятно, при 1700° С. Наконец,  $\kappa$ -фаза ( $US_3$ ), образующаяся в системе уран — сера, по-видимому, стехиометрична и разлагается при температуре выше 1000° С по перитектической реакции.

В табл. 69 приведены данные о кристаллических структурах и плотности сульфидов урана.

### Свойства US

Наиболее ценен как топливо US. Это соединение относят к классу полуметаллических сульфидов с электронной конфигурацией  $5f^2$ , в которой два  $d$ -электрона нейтрального атома урана служат для ионизации атома серы, а два других  $d$ -электрона осуществляют металлическую связь между ионами  $U^{4+}$ . Радиус иона  $U^{4+}$  в моносulfиде вычислен равным 0,89 Å.

Электросопротивление спеченного US при 25°С — 179 мком·см, при 50°С — 181 мком·см [200]. Теплопроводность US, отнесенная к теоретической плотности, на 35 % выше теплопроводности стехиометрической  $UO_2$  и характеризуется величинами, приведенными в табл. 70.

Коэффициент линейного расширения спеченного моносulfида урана близок к  $UO_2$  и в интервале 20—950°С равен  $4,8 \cdot 10^{-6}$  см/см на 1°С. Твердость US по Виккерсу при нагрузке 100 г изменяется от 162 до 272 кг/мм<sup>2</sup> в зависимости от плотности образцов. Предел прочности на разрыв для образцов с 84—93%-ной плотностью меняется от 7,03 до 17,58 кг/мм<sup>2</sup>.

Давление пара моносulfида урана при 1800°С равно  $4 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., при 2000°С —  $1,6 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

При нагревании на воздухе таблетки из US коррозионностойки до 250°С. Выше этой температуры они окисляются, покрываясь черной пленкой, которая предохраняет их от дальнейшего окисления до 460°С. При более высокой температуре они сгорают, образуя UOS и  $UO_2$ . Таблетки из US стойки в воде и только после кипячения в течение 8 ч их поверхность слабо окрашивается в темный цвет. Разбавленные серная и азотная кислоты с таблетками US взаимодействуют слабо, но соляная кислота их растворяет на холоду.

С жидкометаллическими теплоносителями, такими, как натрий и эвтектический сплав натрий — калий, таблетки из US не реагируют вплоть до 800°С. При нагревании до 800°С они не реагируют с нержавеющей сталью, цирконием, молибденом, ниобием, танталом и вольфрамом.

### Получение порошков US и компактных изделий

Сульфиды урана получают при взаимодействии металла с газообразным сероводородом по реакции

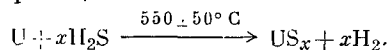


Таблица 70  
Теплопроводность US [200]

| Температура, °С | Теплопроводность, ккал/(см·сек·град) |
|-----------------|--------------------------------------|
| 75              | 0,0264                               |
| 100             | 0,0275                               |
| 200             | 0,0284                               |
| 300             | 0,0298                               |
| 400             | 0,0320                               |

Моносulfид урана можно получить также в результате взаимодействия гидрида урана со стехиометрическим количеством сероводорода и последующей гомогенизацией продукта реакции при  $1800^{\circ}\text{C}$ .

Гомогенизация при  $1800^{\circ}\text{C}$  обеспечивает полноту спекания при минимальном испарении его. Для получения компактного продукта гомогенизированный порошок измельчается до размера частиц  $0,147\text{ мкм}$  и прессуется под давлением  $4\text{ т/см}^2$  в атмосфере аргона с последующим подпрессовыванием под давлением до  $40\text{ т/см}^2$ . Так как гомогенизированные порошки US устойчивы на воздухе, прессование можно проводить и на воздухе. Спекают прессованные изделия в вакууме или инертной атмосфере при  $1700\text{—}2050^{\circ}\text{C}$ . После спекания изделия из US приобретают светло-серый металлический блеск.

Плотность спеченных таким способом изделий обычно равна  $92\text{—}95\%$  теоретической.

В микроструктуре спеченных изделий обычно обнаруживают небольшое количество второй фазы UOS, которая распределена по границам зерен. Наличие второй фазы по границам зерен показывает, что спекание происходит в присутствии жидкой эвтектики. Для получения спеченного US без примесей UOS требуется проведение операций гомогенизации порошка и спекания спрессованных изделий в отсутствие кислорода.

## ГЛАВА X

# СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С ФТОРОМ

Уран очень активно соединяется со всеми галоидами и образует множество простых и сложных соединений. Галоидные соединения урана играют весьма важную роль в химии и технологии этого элемента. Особая роль принадлежит соединениям урана с фтором, которые более устойчивы по сравнению с хлоридами, бромидами и иодидами урана.

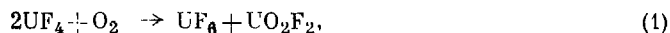
Восстановление тетрафторида урана используют в промышленном производстве металлического урана. Газообразный гексафторид урана применяют для разделения изотопов урана на газодиффузионных заводах. Важную роль фториды урана играют также в технологии разделения продуктов деления урана и в выборе солевых систем как жидкого ядерного горючего.

Хлориды урана применяют для получения металлического урана методом электролиза расплавленных солей. Менее важное значение имеют бромиды и иодиды урана.

Соединения урана с фтором хорошо изучены и описаны в специальной литературе [27, 201, 202]. В настоящее время известны следующие не содержащие кислорода фториды урана:  $UF_3$ ,  $UF_4$ ,  $UF_5$ ,  $U_2F_9$ ,  $U_4F_{17}$  и  $UF_6$ . Кроме того, известно большое число комплексных фторидов четырехвалентного урана с фторидами щелочных металлов, например  $KUF_5$ ,  $NaUF_5$ ,  $K_3UF_7$  и пр. Простые фториды урана легко взаимодействуют с кислородом и водой, образуя оксифториды, из которых наиболее важным является уранилфторид  $UO_2F_2$ . Из простых фторидов урана наиболее устойчив четырех- и шестивалентный уран. Остальные промежуточные фториды менее устойчивы и большого значения не имеют.

### § 1. ТЕТРАФТОРИД УРАНА

Безводный  $UF_4$  — кристаллическое вещество зеленого цвета с температурой плавления  $1005^\circ C$  (определена термографически при плавлении в атмосфере сухого азота)<sup>1</sup>. При нагревании на воздухе устойчив до  $200^\circ C$ , но при более высоких температурах заметно разлагается по реакции



которая приводит к потере урана вследствие летучести  $UF_6$ . В отсутствие кислорода  $UF_4$  практически нелетуч при температуре плавления. Наблюдаемая слабая летучесть  $UF_4$  объясняется присутствием уранилфторида  $UO_2F_2$  [27].

Кристаллическая структура — моноклинная с двенадцатью молекулами в одной элементарной ячейке [пространственная группа  $C2/C(C_2^n)$ ]. Кристаллографически с  $UF_4$  изоморфны  $PuF_4$ ,  $ThF_4$ ,  $CeF_4$ ,  $ZrF_4$ . Связи между

<sup>1</sup> По данным работы [202a],  $UF_4$  имеет полиморфное превращение при  $910^\circ C$ .



атомами в кристаллической решетке в основном ионные, радиус иона  $U^{4+}$  равен 0,89 Å. Структура безводного  $UF_4$  одинакова как при осаждении его из водного раствора, так и при получении путем гидрофторирования при высокой температуре.

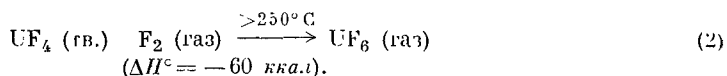
Теоретическая плотность  $UF_4$  равна 6,70 г/см<sup>3</sup>, практическая колеблется от 6,43 до 6,95 г/см<sup>3</sup>; объемный (насыщенный) вес колеблется от 1,5 до 3,5 г/см<sup>3</sup>; теплота образования  $\Delta H_{298^\circ C} = 445$  ккал/моль. На воздухе  $UF_4$  химически устойчив и при комнатной температуре не обладает заметной гигроскопичностью.

В воде  $UF_4$  практически нерастворим: растворимость при 20° С  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (или 0,004 вес. %), при 60° С —  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л (примерно равна растворимости  $CaF_2$ ).

При кипячении в воде в течение длительного времени  $UF_4$  не теряет фтора и не подвергается гидролизу. Содержащие кислород кислоты (хлорная, азотная) медленно растворяют  $UF_4$ , причем в растворе появляются ионы уранила. Соляная, серная и фосфорная кислоты с  $UF_4$  не взаимодействуют.

Хлор при 500—675° С действует на  $UF_4$  очень слабо; наблюдавшуюся незначительную реакцию можно объяснить присутствием в хлоре кислорода.

Фтор при температуре выше 250° С реагирует с  $UF_4$ , образуя гексафторид урана:

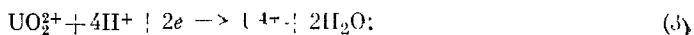


Чистый водород при 1000° С восстанавливает  $UF_4$  до  $UF_3$ . Металлический уран в тонкоизмельченном порошке восстанавливает  $UF_4$  до  $UF_3$  при 1050° С. Щелочные и щелочноземельные металлы, особенно кальций и магний, восстанавливают  $UF_4$  до металлического урана.

### Приготовление $UF_4$

Тетрафторид урана обычно получают мокрым способом из водных растворов. Этот метод был известен еще на ранней стадии развития химии урана; позже он видоизменялся и усовершенствовался. Сущность его состоит в том, что растворы солей уранила восстанавливают до четырехвалентного состояния и осаждают тетрафторид урана добавлением плавиковой кислоты. В качестве исходных реагентов обычно берут кислые растворы солей уранила и применяют различные восстановители, в том числе цинк, гидросульфит натрия ( $Na_2S_2O_4$ ),  $SO_2$  и пр.

Для восстановления хлористого уранила иногда применяют и электролитическое восстановление. Во всех случаях имеют место следующие конечные реакции:



Чтобы получить легкофильтрующийся осадок  $UF_4$ , требуются избыток плавиковой кислоты, очень сильное перемешивание и нагревание раствора. Плавиковую кислоту следует прибавлять медленно и в некотором избытке.

Из водных растворов  $UF_4$  осаждается, присоединяя кристаллизационную воду. Воздушно-сухие кристаллы его имеют состав  $2UF_4 \cdot 5H_2O$ . Это соединение весьма устойчиво и практически не окисляется до шестивалентного урана даже при нахождении на воздухе в течение нескольких недель.

При высушивании влажного осадка  $2UF_4 \cdot 5H_2O$  на воздухе при 100° С образуется соединение, приближающееся по составу к моногидрату  $UF_4 \cdot H_2O$  \*. При дальнейшем нагревании до 400° С вода удаляется полностью,

\* В. Г. Хлопин и Э. К. Герлинг [203] при высушивании  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$  при температуре 100—105° С над  $CaCl_2$  и  $H_2SO_4$  получили кристаллогидраты состава  $UF_4 \cdot 1,5H_2O$  и  $UF_4 \cdot 0,5H_2O$ .

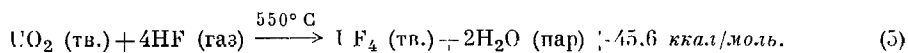
но при этом в значительной степени происходит гидролиз и окисление, причем образуется уранилфторид  $\text{UO}_2\text{F}_2$ . Избежать этого при дегидратации  $\text{UF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  можно нагреванием осадка в токе сухого фтористого водорода ( $\text{HF}$ ) при атмосферном давлении.

В работе [204] восстановление кислых растворов нитрата уранила предложено вести сернистым газом ( $\text{SO}_2$ ) в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  и муравьиной кислоты (см. § 2). При этом уран выпадает в осадок в виде  $\text{NH}_4\text{FUF}_4$ , кристаллы которого легко отфильтровываются и превращаются в  $\text{UF}_4$  термическим разложением в токе азота при  $460^\circ\text{C}$ . Горячие пары фтористого аммония при охлаждении конденсируются, и  $\text{NH}_4\text{F}$  возвращается для повторного использования. Среднее значение удельной поверхности полученного порошка  $\text{UF}_4$   $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпной вес  $2,8 \text{ г}/\text{см}^3$ , содержание в нем  $\text{U}_3\text{O}_8$  меньше 0,5 вес. %.

Хотя мокрый метод получения  $\text{UF}_4$  является основным методом, в некоторых странах разработан также метод сухого фторирования окислов урана различными фторирующими агентами при повышенных температурах. Этот метод позволяет получить безводный  $\text{UF}_4$  высокого качества и является весьма производительным.

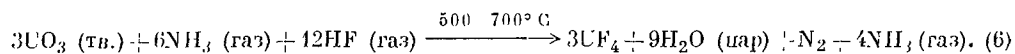
В литературе описано пять вариантов метода сухого фторирования для получения безводного  $\text{UF}_4$ , которые используются в промышленности или проверены на крупных установках [40, 201, 202].

1. Метод гидрофторирования двуокиси урана сухим фтористым водородом при атмосферном давлении [205]:



Эта реакция протекает довольно медленно; чтобы она шла до конца, нужно брать большой избыток фтористого водорода. Если исходным продуктом служит трехокись или закись-окись урана, то она предварительно восстанавливается водородом до  $\text{UO}_2$ , причем восстановление  $\text{UO}_3$  происходит при  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ , а восстановление  $\text{U}_3\text{O}_8$  — при  $800^\circ\text{C}$ . Процесс в этом случае становится двухстадийным, что снижает производительность и увеличивает стоимость производства  $\text{UF}_4$ .

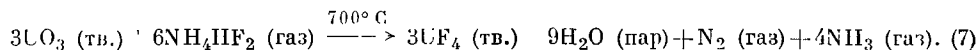
2. Метод гидрофторирования трехокиси урана газообразной смесью аммиака и фтористого водорода [27]:



Этот метод позволяет получать  $\text{UF}_4$  из  $\text{UO}_3$  в одну стадию, причем реакция идет очень быстро и достигается высокая степень чистоты. При этом способе выход продукта значительно выше, чем при двухстадийном водород-фтористоводородном [40].

Для проведения этого процесса в промышленности используются реакторы по типу вращающихся обжиговых печей, в которых реакционная масса находится все время в движении, благодаря чему все новые и новые поверхности ее непрерывно подвергаются действию фторирующего вещества.

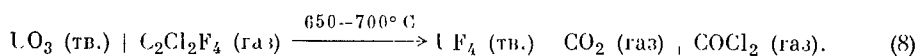
3. Метод гидрофторирования трехокиси урана бифторидом аммония:



По существу, этот метод весьма схож с предыдущим. Реакция лучше всего идет при  $700^\circ\text{C}$ . Готовый продукт свободен от аммиака. Для проведения этой реакции над окислом необходимо пропускать пары бифторида аммония, так как простого сплавления реагентов недостаточно. При более низких температурах фторирования ( $450^\circ\text{C}$ ) получают соединения типа  $\text{NH}_4\text{UF}_5$  [40].

4. Метод фторирования окислов урана газообразными фреонами (фторхлорпроизводными углеводородов) при повышенных температурах [27].

Наиболее успешно протекает реакция при фторировании  $\text{UO}_3$  дихлортетрафторэтаном (фреон-114, имеющий точку кипения  $+3,5^\circ\text{C}$ ) <sup>1</sup>:



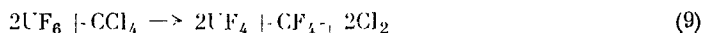
Исходные продукты перед реакцией должны быть тщательно осушены:  $\text{UO}_3$  — нагреванием при  $200-300^\circ\text{C}$ , фреон — пропусканием над фосфорным ангидридом. Реакция проводится в кварцевой аппаратуре, футерованной внутри полированным графитом. Металлическая аппаратура подвергается коррозии и вызывает пиролиз фреонов с выделением элементарного углерода. Фторированию фреонами можно подвергать и другие окислы урана. Во всех случаях используют большой избыток фреонов.

Тетрафторид урана, получаемый при реакциях, почти свободен от хлора, а потери урана в виде летучих хлоридов очень незначительны. По своим физическим свойствам получаемый этим методом  $\text{UF}_4$  выгодно отличается от продукта, приготовленного гидрофторированием. Он имеет низкий объемный вес и высокую степень чистоты.

Этот метод является одностадийным и менее сложен по сравнению с рассмотренными. Однако он имеет недостаток — необходимость использования довольно дорогих и дефицитных во многих странах фторсодержащих соединений.

5. Методы получения безводного  $\text{UF}_4$  из гексафторида урана восстановлением четыреххлористым углеродом [206] и водородом [207, 208]. Эти методы имеют особо важное значение для получения урана, обогащенного и обедненного изотопом  $\text{U}^{235}$ . Исходным продуктом для получения обогащенного урана служит гексафторид, поступающий с газодиффузионных заводов. При работе с ним и с металлическим обогащенным ураном необходимо предупреждать возникновение критической массы  $\text{U}^{235}$ .

Восстановление газообразного  $\text{UF}_6$  четыреххлористым углеродом проводится по реакции



при  $225^\circ\text{C}$  в аппаратуре из никеля.

Гексафторид урана током азота уносится в камеру, где смешивается с четыреххлористым углеродом.

Восстанавливают гексафторид урана водородом в таких же условиях по реакции



Побочные продукты восстановления гексафторида урана (фтористый водород, фтор- и хлорпроизводные углеводороды) регенерируют и используют вновь. Полученный таким методом тетрафторид урана практически не содержит воды и имеет теоретическую плотность.

Сравнительно небольшая по размерам установка для получения  $\text{UF}_4$  этим методом может иметь очень высокую производительность. При работе такой установки в незавершенном производстве находится небольшое количество дорогостоящего продукта [5].

Установки подобного типа могут быть сделаны периодически или непрерывно действующими. На таких установках выгодно перерабатывать такие весь поступающий с газодиффузионных заводов обедненный изотопом  $\text{U}^{235}$  гексафторид урана, не переводя его в другие соединения. Получаемый при этом  $\text{UF}_4$  высокого качества можно восстанавливать до металла с высокими выходами.

Метод восстановления гексафторида урана приобретает все большее значение не только в связи с увеличением производительности газодиффу-

<sup>1</sup> Были испытаны и другие фреоны: трихлорфторметан (фреон-12)  $\text{CCl}_3\text{F}$  с точкой кипения  $+23,4^\circ\text{C}$ ; дихлордифторметан (фреон-11)  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  с точкой кипения  $-29,8^\circ\text{C}$ ; трихлортрифторэтан (фреон-113)  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  с точкой кипения  $+48^\circ\text{C}$  и пр.

зионных заводов, но и благодаря вполне реальным возможностям переработки окислов урана и его концентратов в гексафторид урана прямым фторированием [209—211]. Осуществление такого процесса позволило бы отказаться от многостадийных процессов — от так называемой тонкой химической очистки урановых соединений, так как этим методом можно получить чистейший  $UF_6$  прямо из концентрата. В этом случае можно было бы исключить операции растворения концентратов в азотной кислоте, экстракцию органическими растворителями, реэкстракцию и прокаливание кристаллов нитрата уранила до трехоксида.

## § 2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $UF_4$

Существующие в кислых растворах ионы  $U^{4+}$  в присутствии ионов  $F^-$  образуют нерастворимый осадок  $UF_4$ . Если в растворе одновременно присутствуют ионы щелочных металлов, то выпадающий из него осадок будет представлять собой комплексное соединение типа  $Me_xU_yF_z$ .

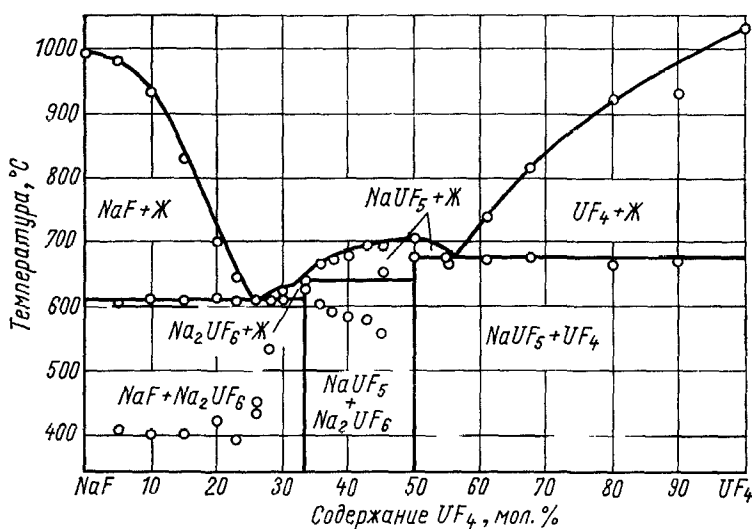


Рис. 119. Диаграмма состояния системы NaF —  $UF_4$ .

Впервые соединения этого типа получил Болтон еще в 1866 г. [27], наблюдая образование нерастворимого зеленого осадка при действии солнечного света на раствор уранилфторида, содержащий фторид калия и муравьиную кислоту. Впоследствии было показано, что фотохимическое восстановление ионов уранила в растворе происходит также в присутствии щавелевой кислоты, спирта, диэтилового эфира, глюкозы. При этом если к раствору добавляется плавиковая кислота, то в результате фотолиза выпадает осадок  $UF_4$ , если же добавляются фториды натрия и калия, то осаждаются соответствующие комплексные соли.

По внешнему виду выпадающие в осадок комплексные соли напоминают четырехфтористый уран. Эти соединения плавятся на воздухе с выделением фтористого водорода; остаток, образующийся после длительного нагревания, состоит из ураната калия или натрия. С сухим водородом эти комплексные соли реагируют медленно, в воде или разбавленных кислотах практически не растворяются. Они разлагаются горячей концентрированной серной кислотой с выделением фтористого водорода. Концентрированная соляная кислота растворяет эти соли медленно. В ранних работах для этих соединений были предложены формулы  $NaUF_5$  и  $KUF_5$ .

Полученная фотосинтезом зеленая комплексная соль  $KUF_5$  сыграла важную роль в получении первых крупных партий металлического урана. В 1941 г. в США эту соль использовали для получения урана электролизом расплавленных солей (см. рис. 175, часть первая).

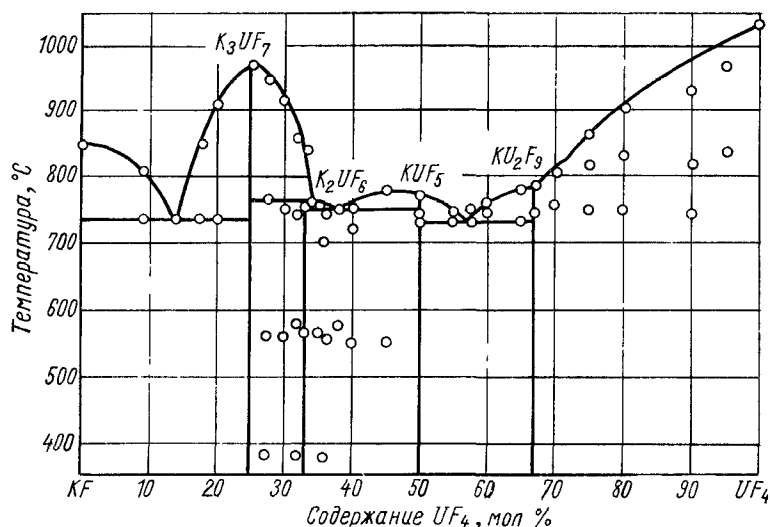


Рис. 120. Диаграмма состояния системы  $KF - UF_4$ .

Комплексные соединения четырехфтористого урана были получены также сплавлением соответствующих солей. При этом было обнаружено, что при сплавлении фторидов в системах  $NaF - UF_4$  и  $KF - UF_4$  происходят

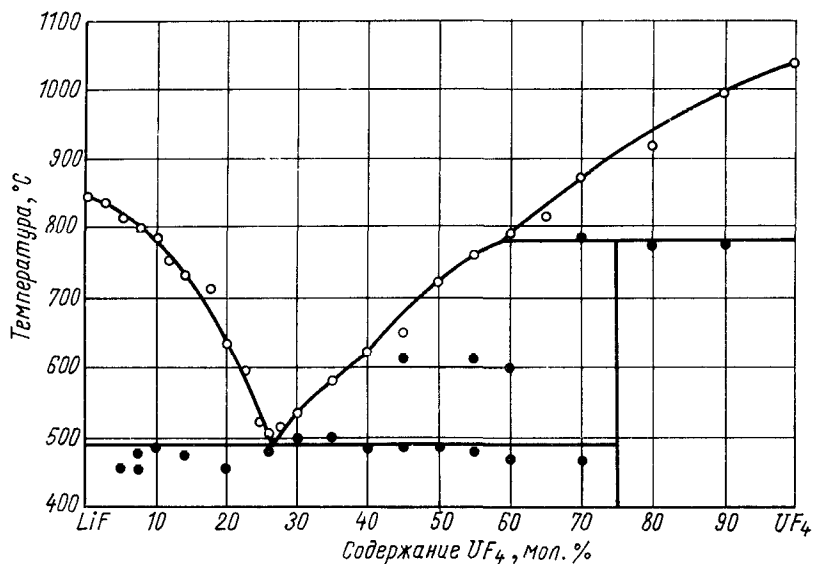


Рис. 121. Диаграмма состояния системы  $LiF - UF_4$ .

сложные превращения. В связи с важным значением этих систем для жидкого ядерного топлива и для технологии производства урана электролизом расплавленных солей в недавнее время системы  $NaF - UF_4$  и  $KF - UF_4$  были изучены с помощью методов термографического и рентгеновского анализа [212]. На рис. 119 приведена диаграмма состояния системы  $NaF - UF_4$ ,

ниже. Такое горючее из расплавленных солей может быть получено на основе применения низкотемпературных эвтектик. Двойные эвтектики  $\text{LiF} - \text{KF}$  и тройные эвтектики  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$  и  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{ZrF}_4$  пригодны в качестве растворителей при относительно небольших концентрациях  $\text{UF}_4$  (меньше 15 вес. %).

На рис. 122 приведена пространственная модель диаграммы состояния тройной системы  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{ZrF}_4$ , низкотемпературные сплавы которой используются как растворители для  $\text{UF}_4$  в экспериментальном реакторе Ок-Риджской национальной лаборатории [213].

### § 3. РАСПЛАВЛЕННЫЕ ФТОРИДЫ УРАНА КАК ГОРЮЧЕЕ

В реакторах на расплавленных солях ядерное горючее и воспроизводящий материал применяются в виде расплава фторидов урана и тория, растворенных во фторидах лития, натрия, калия, бериллия или циркония. Такое топливо имеет некоторые преимущества перед другими видами ядерного горючего [215]. Оно не требует изготовления твэлов, позволяет легко осуществить подпитку горючего и его переработку после облучения. Горючее из расплавленных солей имеет исключительно высокую радиационную стойкость [даже при температуре 1500° С, энергонапряженности 8  $\text{Мвт/л}$  и потоках нейтронов  $10^{11} - 10^{14}$  нейтрон/( $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ )] за исключением эффектов, связанных с выгоранием. Радиационные повреждения в нем наблюдались только при температуре ниже 150° С, т. е. уже в твердой фазе.

Расплавленные фториды имеют низкое давление паров (при 1000° С не превышающее 0,1  $\text{кг/см}^2$ ) и обладают незначительной вязкостью, которая при 600° С не превышает 0,1  $\text{пз}$  (для воды при 20° С вязкость равна 0,01  $\text{пз}$ ). Растворимость фторидов урана и тория во фторидах щелочных металлов, бериллия или циркония весьма высока и возрастает с увеличением температуры, причем растворимость  $\text{UF}_4$  примерно на 10% выше растворимости  $\text{ThF}_4$  (при 500° С она равна примерно 30 мол. %); расплавленные соли имеют высокую теплопроводность, которая достигает для фторидов величины 5,2  $\text{ккал/(м} \cdot \text{г} \cdot \text{град)}$  при температуре реактора.

Растворимость продуктов деления в расплавленных фторидах довольно высока и вполне достаточна для достижения весьма высоких выгораний; сечение поглощения основных компонентов расплава (натрия, изотопа  $\text{Li}^7$ , фтора, бериллия или циркония) весьма невелико, и все они в условиях реактора не имеют заметного резонанса. Ядерное горючее и воспроизводящий материал находятся в них в таком виде, который требуется для технологической переработки топлива, при которой используется разность температур кипения  $\text{UF}_4$  (выше 1200° С) и  $\text{UF}_6$  (ниже 100° С). При этом полное выделение урана из отработанного топлива достигается при простом фторировании  $\text{UF}_4$  до  $\text{UF}_6$ , который затем снова восстанавливается водородом до  $\text{UF}_4$  и возвращается для повторного использования. Расплавленные фториды практически не оказывают коррозионного воздействия на конструкционные материалы, и оно значительно меньше, чем у хлоридов или других низкотемпературных соединений.

В энергетическом реакторе MOSEL [214], работающем на промежуточных нейтронах с энергией 20—40  $\text{кэв}$ , используется топливо в виде раствора  $\text{UF}_4$  в  $\text{NaF}$  и  $\text{LiF}$ , которое находится в трубах круглой и прямоугольной формы из никелевого сплава инор (7% хрома, 15—17% молибдена, 5% железа, остальное — никель). Этот сплав оказался весьма коррозионно-устойчивым; после трехлетнего испытания в контуре при 700° С максимальное уменьшение толщины стенки не превышало 0,0025  $\text{мм}$ .

Делящимся изотопом в топливе реактора является  $\text{U}^{233}$ , к которому добавляют фторид  $\text{U}^{238}$ , что увеличивает коэффициент размножения на быстрых нейтронах и долю запаздывающих нейтронов. Благодаря циркуляции расплавленного топлива в реакторе становится возможной непрерыв-

ная подпитка его, частичное извлечение продуктов деления без остановки реактора и перемешивание горючего.

Небольшая по размерам активная зона реактора с высокой удельной мощностью охлаждается расплавом солей зоны воспроизводства, который одновременно используется и как теплоноситель, состоящий из раствора  $\text{ThF}_4$  в  $\text{NaF}$  и  $\text{LiF}$ . Через промежуточный контур тепло активной зоны передается парогенератору, состоящему из испарителя, перегревателя и промежуточного перегревателя. В парогенераторе вырабатывается пар высоких параметров.

Реактор MOSEL работает при относительно низком давлении (менее  $10 \text{ кг/см}^2$ ) и высокой температуре (около  $700^\circ \text{C}$ ). При охлаждении расплавом соли зоны воспроизводства удельная загрузка горючего может составлять 2—2,5 кг делящегося вещества на 1 *Мвт* полезной мощности. Ввиду высокой удельной мощности горючего реакторы такого типа весьма компактны и не нуждаются в больших зданиях и защитных оболочках. Удельная загрузка горючего в них примерно такая же, как и в тепловых реакторах, но коэффициент воспроизводства значительно выше. Простая схема переработки горючего позволяет осуществлять процесс переработки непрерывно и согласованно с режимом эксплуатации реактора. Все эти преимущества промежуточных реакторов на расплавах солей делают их более экономичными по сравнению с тепловыми, а топливо из расплавленных фторидов — весьма перспективным.

#### § 4. ГЕКСАФТОРИД УРАНА

##### Физико-химические свойства $\text{UF}_6$

Гексафторид урана — устойчивое соединение, используемое в процессе газовой диффузии для разделения изотопов урана. При комнатной температуре гексафторид — бесцветное, кристаллическое, твердое вещество, возгоняющееся без плавления. Кристаллическая структура молекулы гексафторида урана — искаженный октаэдр с атомами фтора в шести вершинах и атомом урана в плоскости, образованной четырьмя атомами фтора. Искажение октаэдра такое, что все расстояния между атомами фтора приблизительно одинаковы (около  $2,9 \text{ \AA}$ ). Такая структура сходна со структурой

Таблица 71

Физические и термодинамические свойства  $\text{UF}_6$

|                                     |                                                        |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Тройная точка                       | $64,052^\circ \text{C}$ при $1134 \text{ мм рт. ст.}$  |
| Точка возгонки                      | $56,4^\circ \text{C}$ при $760 \text{ мм рт. ст.}$     |
| Плотность:                          |                                                        |
| твердого                            | $5,06 \text{ г/см}^3$ при $20,7^\circ \text{C}$        |
| жидкого                             | $3,674 \text{ г/см}^3$ при $65,1^\circ \text{C}$       |
| Теплота возгонки                    | $11,495 \text{ ккал/моль}$ при $64,01^\circ \text{C}$  |
| Теплота плавления                   | $4,588$ » » » $64,01^\circ \text{C}$                   |
| Теплота испарения                   | $6,907$ » » » $64,01^\circ \text{C}$                   |
| Теплота образования                 | $516$ » » для $\text{UF}_6$ (твердого)                 |
| Теплота растворения в воде          | $90\,900 \text{ кал/(г·град)}$ при $25^\circ \text{C}$ |
| Показатель преломления (жидкий)     | $n_D^{70} = 1,367$                                     |
| Диэлектрическая постоянная (жидкий) | $2,57$                                                 |
| Магнитная восприимчивость (твердый) | $0,12 \cdot 10^{-6} \text{ э.-м. ед./г}$               |
| Критическое давление                | $45,5 \text{ атм}$                                     |
| Критическая температура             | $230^\circ \text{C}$                                   |

металлического  $\alpha$ -урана. Молекула  $UF_6$  практически не имеет дипольного момента. Пар  $UF_6$  ведет себя как идеальный газ. Важнейшие данные о свойствах гексафторида урана приводятся в табл. 71 [5].

На рис. 123 показана зависимость изменения плотности жидкого гексафторида урана от температуры, а на рис. 124 — плотность газообразного  $UF_6$  при различных температурах и давлениях. На рис. 125 приведены кривые зависимости давления паров твердого и жидкого гексафторида урана от температуры.

По своим химическим свойствам гексафторид урана — чрезвычайно активное вещество. Он энергично реагирует с водой, спиртами и эфирами, образуя растворимые продукты реакции. Продуктом взаимодействия  $UF_6$  с водой является  $UO_2F_2$ . В табл. 72 приводятся данные по растворимости фтористого уранила в воде при различных температурах.

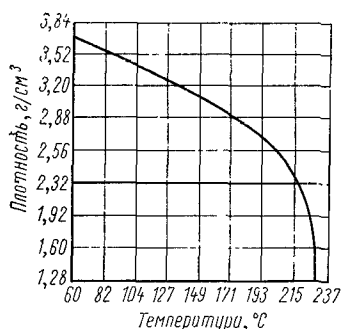


Рис. 123. Зависимость плотности жидкого  $UF_6$  от температуры.

С возрастанием концентрации  $HF$  в растворе растворимость  $UO_2F_2$  заметно падает, что можно видеть из данных табл. 73.

Однако  $UF_6$  совершенно инертен или слабо взаимодействует с большинством насыщенных фтороуглеродов. Кислород, азот и сухой воздух с гексафторидом урана не взаимодействуют.

Газообразный гексафторид урана не взаимодействует с медью, никелем, алюминием, монель-металлом, алюминиевой бронзой и тефлоном (полимеризованным тетрафторэтиленом).

По отношению к газообразному  $UF_6$  довольно устойчивы также углеродистые стали с низким содержанием кремния. Но в присутствии влаги или  $HF$  железо и сталь могут взаимодействовать с  $UF_6$  при повышенных температурах. При высоких температурах наиболее коррозионноустойчивы по отношению к  $UF_6$  никель и его сплавы.

Таблица 72

Растворимость  $UO_2F_2$  в воде при различных температурах

| Температура, °C | Растворимость, % |
|-----------------|------------------|
| 1               | 61,4             |
| 25              | 65,6             |
| 60              | 71,0             |
| 100             | 74,1             |

Таблица 73

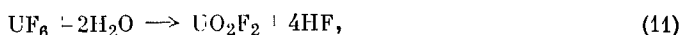
Растворимость  $UO_2F_2$  в воде при 25° C в зависимости от концентрации

| Концентрация $HF$ , % | Растворимость $UO_2F_2$ , % | Содержание $H_2O$ , % |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 0,00                  | 65,55                       | 34,45                 |
| 1,28                  | 47,58                       | 51,44                 |
| 3,59                  | 39,78                       | 56,63                 |
| 9,78                  | 32,25                       | 57,59                 |
| 11,88                 | 31,88                       | 56,24                 |
| 20,70                 | 22,29                       | 47,01                 |
| 25,75                 | 18,19                       | 56,01                 |

При изготовлении вентилях к контейнерам для перевозки гексафторида урана применяют сплавы на основе алюминиевых бронз [30].

Для работы с гексафторидом урана, из которого полностью удалены следы влаги и  $HF$ , можно использовать стекло или кварц. Однако малейшие следы этих примесей делают стекло и кварц совершенно неустойчивыми.

В этом случае протекают циклические реакции



(из этих реакций видно, что ничтожного количества влаги достаточно для разложения больших количеств гексафторида).



Для обрыва цепных реакций (11) и (12) рекомендуется применять геттеры (поглотители), которыми могут быть плавленые фториды натрия и калия. Последние связывают влагу и фтористый водород в нелетучие соединения:  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и пр.

Чистый  $\text{UF}_6$  не образует устойчивых соединений с  $\text{KF}$ , но при наличии  $\text{HF}$  возможно образование нелетучих тройных соединений. Однако количество

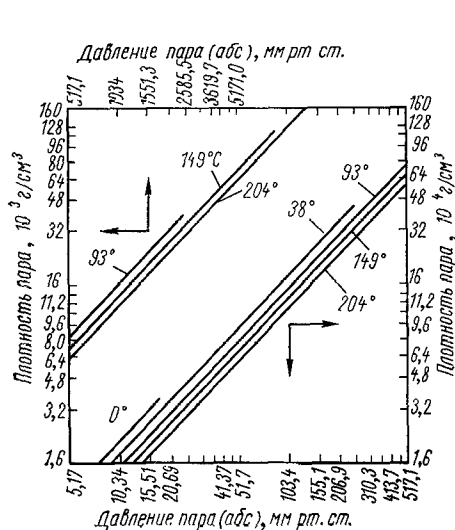


Рис. 124. Плотность пара  $\text{UF}_6$  при различных температурах и давлениях.

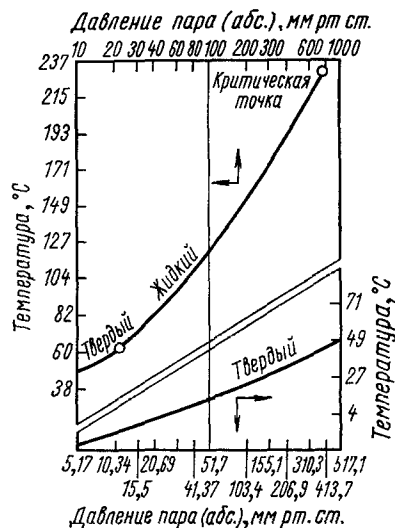


Рис. 125. Зависимость давления пара  $\text{UF}_6$  от температуры.

гексафторида урана, теряемое таким путем, соответствует лишь стехиометрическому количеству присутствующего  $\text{HF}$ , которое в большинстве случаев невелико.

В качестве материала для вакуумных уплотнений аппаратуры при работе с  $\text{UF}_6$  рекомендуется использовать тефлон, который устойчив к гексафториду урана.

### Получение гексафторида урана

Существует два основных метода получения гексафторида урана. Один из них основан на прямом или косвенном применении элементарного фтора, другой — на реакциях разложения. Среди различных вариантов первого метода наиболее выгодны как в лабораторном, так и в промышленном масштабе те, которые требуют наименьшего количества фтора.

Способы, основанные на применении второго метода, пока мало изучены, но они весьма перспективны.

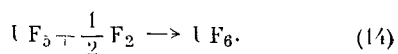
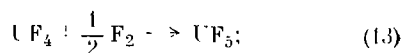
При фторировании различных соединений урана по первому методу наиболее выгодно использовать в качестве исходного продукта тетрафторид урана, так как в этом случае потребляется наименьшее количество элементарного фтора. Процесс фторирования  $\text{UF}_4$  протекает при относительно низкой температуре ( $250\text{—}400^\circ\text{C}$ ), и его можно проводить в аппаратах периодического или непрерывного действия.

Периодический процесс фторирования без перемешивания замедляется из-за появления поверхностного глазурованного слоя (вследствие образования легкоплавких промежуточных фторидов  $\text{U}_3\text{F}_9$ ,  $\text{U}_4\text{F}_{17}$  и  $\text{UF}_5$ ).

Условия, при которых эти соединения образуются, можно определить по давлениям диспропорционирования (рис. 126). Как видно из кривых давления, промежуточные фториды образуются только при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  [40].

При более высоких температурах устойчивой фазой в равновесии с гексафторидом урана является только его тетрафторид. Реакция фторирования тетрафторида урана ускоряется при его перемешивании и разбавлении фтора азотом. При этом в интервале 400—510° С температурная зависимость скорости этой реакции пропорциональна кубу абсолютной температуры [216].

Экспериментальные наблюдения процесса показали, что реакция фторирования идет ступенчато:



Первая ступень протекает быстрее, чем вторая. Поэтому когда весь тетрафторид превратится в пентафторид, гексафторид либо совсем не образуется, либо его получается очень мало.

В отношении использования фтора реакция (13) выгоднее реакции (14), в процессе которой большие количества фтора проходят через систему, не вступая в реакцию с пентафторидом. Один из методов увеличения использования фтора — направление отходящего газа из реактора, в котором идет процесс по реакции (14), в реактор, где протекает реакция (13).

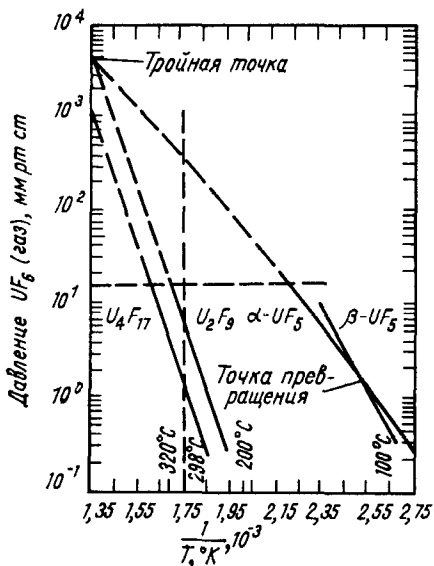
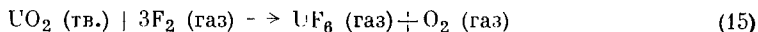


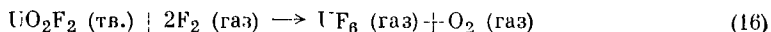
Рис. 126. Давление диспропорционирования фторидов  $\text{UF}_6$ ,  $\text{UF}_5$ ,  $\text{UF}_4$ ,  $\alpha\text{-UF}_5$  и  $\beta\text{-UF}_5$ .

В этом случае будет поглощаться практически весь не прореагировавший в первом реакторе фтор.

Двуокись урана и уранилфторид, обычно присутствующие в небольших количествах в тетрафториде урана, также реагируют с фтором, образуя  $\text{UF}_6$ :



$$(\Delta H_{298^\circ \text{C}} = -247 \text{ ккал});$$



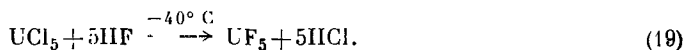
$$(\Delta H_{298^\circ \text{C}} = -122 \text{ ккал}).$$

Реакции (15) и (16) требуют повышенного расхода фтора и увеличивают теплоту реакции, но в остальном не оказывают вредного действия. Примеси, образующие летучие фториды, остаются в реакторе для фторирования вместе с непрореагировавшим тетрафторидом урана. Для того чтобы небольшие количества этих примесей не попали в гексафторид урана, необходимо тщательно разделять газ и твердое вещество.

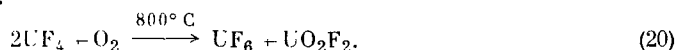
По второму методу для получения гексафторида урана (без применения элементарного фтора) используются две реакции диспропорционирования. В первой из них, протекающей в две стадии, используют в качестве исходного продукта пентафторид урана:



Необходимый для реакции (17) пентафторид может быть приготовлен по методу Руффа и Хайнцельмана из легкодоступного пентахлорида [217]:



Вторая используемая для получения  $\text{UF}_6$  реакция основана на действии сухого кислорода на тетрафторид урана при повышенных температурах (приблизительно  $800^\circ \text{C}$ ):



Однако эта реакция недостаточно изучена и практически пока не применяется, хотя она очень удобна для лабораторного метода получения гексафторида урана в отсутствие свободного фтора.

### Очистка гексафторида урана

Основной примесью, от которой приходится очищать  $\text{UF}_6$ , обычно является фтористый водород. Присутствие  $\text{HF}$  в гексафториде урана и его количество можно определить, измерив давление пара или точку замерзания смеси. Для измерения давления пара применяют обычно манометры Бурдона с трубками из металла, устойчивого к гексафториду. Вследствие малой растворимости  $\text{HF}$  в  $\text{UF}_6$  величины давления пара этих компонентов являются аддитивными. Наличие 1 мол. %  $\text{HF}$  при  $0^\circ \text{C}$  увеличивает давление пара  $\text{UF}_6$  на 12 мм рт. ст. При  $0^\circ \text{C}$  и давлении 17,91 мм рт. ст. существует постоянно кипящая жидкая смесь из гексафторида урана и фтористого водорода [30]. Если содержание  $\text{HF}$  в гексафториде урана больше 2 мол. %, его выдерживают в вакууме при непрерывной откачке при температуре  $-80^\circ \text{C}$ . В результате этого количество  $\text{HF}$  в нем становится менее 2 мол. %. Дальнейшее уменьшение содержания  $\text{HF}$  может быть достигнуто пропусканием пара  $\text{UF}_6$  над геттерами из  $\text{KF}$  или  $\text{NaF}$ . Лучшие результаты как геттер дает оксифторид висмута  $\text{BiOF}$ , который при  $22^\circ \text{C}$  полностью абсорбирует  $\text{HF}$  и совершенно не абсорбирует  $\text{UF}_6$  [40].

Очистка гексафторида урана от более летучих примесей производится дистилляцией или сублимацией. Дистилляция более эффективна и экономична, чем сублимация. Ее осуществляют при давлениях и температурах выше тройной точки гексафторида урана ( $64,052^\circ \text{C}$  или 1134 мм рт. ст.) или при условиях, когда применяют растворитель, менее летучий, чем  $\text{UF}_6$  (например, трифторид брома). Последний метод выгодно использовать для отделения урана от продуктов деления при переработке облученных тепло-выделяющих элементов. Трифторид брома как растворитель в этом случае связывает в комплексы фториды некоторых продуктов деления и тем самым улучшает очистку при дистилляции [27].

В связи с этим в литературе появилось значительное количество данных о равновесии жидкость — пар для различных систем, содержащих гексафторид урана, в частности изучены системы  $\text{UF}_6 - \text{HF}$ ,  $\text{UF}_6 - \text{ClF}_3$  и пр. [40].

## ГЛАВА XI

# МЕСТОРОЖДЕНИЯ И РУДЫ УРАНА

### § 1. УРАН В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Среднее содержание (кларк) урана в земной коре, по современным представлениям, определяется цифрами порядка  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Различные исследователи дают следующие значения этой величины: Хевеши в 1932 г. —  $6 \cdot 10^{-4}\%$ ; Берг в 1932 г. —  $4,2 \cdot 10^{-4}\%$ ; А. Е. Ферсман в 1933 г. —  $4 \cdot 10^{-4}\%$ ; Гудмен и Йенс в 1941 г. —  $(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}\%$ ; Селфтли и Кивил в 1947 г. —  $4 \cdot 10^{-4}\%$ ; Поланьски в 1948 г. —  $2 \cdot 10^{-4}\%$ ; А. П. Виноградов и Урри в 1949 г. —  $3 \cdot 10^{-4}\%$ ; И. О. Комлев в 1950 г. —  $3,6 \cdot 10^{-4}\%$ .

Таким образом, в свете последних данных кларк урана в земной коре близок к  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . Аналогичные величины кларков установлены для бора, молибдена, гафния, таллия, олова и мышьяка.

Известно, что кларки элементов, как правило, уменьшаются с увеличением их порядкового номера. Однако уран — элемент с порядковым номером  $Z = 92$  — по величине кларка стоит на 54-м месте, значительно опередив бром ( $Z = 35$ ), рутений ( $Z = 44$ ), родий ( $Z = 45$ ), палладий ( $Z = 46$ ), кадмий ( $Z = 48$ ) и многие другие элементы. Это объясняется несколькими причинами.

Во-первых, ядро  $U^{238}$  (чаще всего встречающийся изотоп) состоит из четного числа протонов и нейтронов, а такие ядра наиболее распространены в природе. Во-вторых, уран обладает наибольшим сродством к кислороду, это типичный литофильный элемент, в связи с чем он сконцентрировался в литосфере, в кислых породах. И наконец, период полураспада  $U^{238}$  соизмерим с возрастом Земли как планеты. Благодаря этому в земной коре сохранилась значительная часть первоначального урана, тогда как многие другие радиоактивные элементы с коротким периодом полураспада, первоначально существовавшие в земной коре, естественно, сохраниться не могли.

В изверженных породах содержание урана сильно колеблется, главным образом в зависимости от содержания  $SiO_2$ . Как правило, самые высокие содержания урана характерны для кислых пород, самые низкие — для основных (табл. 74).

Анализ мономинеральных фракций гранитоидов показал [218], что меньше всего урана содержит кварц (не более  $7 \cdot 10^{-4}\%$ ), затем идут полевые шпаты (до  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ), темпоцветные минералы (биотит, роговая обманка) и, наконец, акцессорные минералы. В последних содержание урана достигает 0,48% (циркон) и даже 1,2% (ксенотим).

Нейербург [219] выделяет следующие основные формы нахождения урана в изверженных породах: 1) урановые минералы; 2) изоморфное замещение; 3) состояние катионного обмена; 4) адсорбция поверхностью и вдоль трещин внутри минералов; 5) уран, растворенный в жидких включениях; 6) уран, растворенный в межзерновой жидкости.

В осадочных породах — сланцах, песчаниках и известняках — средние содержания урана, по данным Холланда и Кульпа [220], составляют соответственно  $3,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-4}$  и  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ .

Таблица 74

Среднее содержание урана в изверженных породах

| Содержание урана, %  |                     |                                       |                        | Автор и год определения содержания урана |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| кислые породы        | средние породы      | основные породы                       | ультра-основные породы |                                          |
| $7,01 \cdot 10^{-4}$ | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$                     | $6 \cdot 10^{-5}$      | Джеффрис (1936)                          |
| $6 \cdot 10^{-4}$    | —                   | —                                     | —                      | И. О. Комлев (1938)                      |
| $2,8 \cdot 10^{-4}$  | —                   | $9,4 \cdot 10^{-5}$                   | —                      | Кивил (1938)                             |
| $4,01 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$                   | $6 \cdot 10^{-5}$      | Гудмен и Ивелс (1941)                    |
| $2 \cdot 10^{-4}$    | —                   | $2 \cdot 10^{-5}$                     | —                      | Гоффман (1941—1942)                      |
| $3,9 \cdot 10^{-4}$  | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | —                                     | —                      | Сенфтли и Кивил (1947)                   |
| $4,3 \cdot 10^{-4}$  | —                   | —                                     | —                      | А. Н. Виноградов (1955)                  |
| $3,4 \cdot 10^{-4}$  | —                   | $7 \cdot 10^{-5}$                     | —                      | Паттерсон (1955)                         |
| $2,7 \cdot 10^{-4}$  | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$                   | —                      | Адамс (1955)                             |
| $5,7 \cdot 10^{-4}$  | —                   | $6 \cdot 10^{-5} - 2,1 \cdot 10^{-4}$ | —                      | И. О. Комлев (1956)                      |
| $3,5 \cdot 10^{-4}$  | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$                     | $3 \cdot 10^{-7}$      | А. Н. Виноградов (1962)                  |
| $4 \cdot 10^{-4}$    | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-5}$                     | —                      | Tauson (1960)                            |

Породы с содержанием урана значительно выше или значительно ниже кларка известны во многих районах. Так, например, изверженные породы с резко повышенной радиоактивностью развиты на больших площадях в шт. Мичиган (США), Канаде и Южной Америке. Содержание урана в них доходит до  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . В осадочных формациях резко повышенное содержание урана характерно для пород, обогащенных органическим углеродом, т. е. для углей и углистых сланцев. Таковы, например, кварцевые сланцы Швеции, содержащие в среднем  $1 \cdot 10^{-2}\%$  урана. Еще более высокими концентрациями урана характеризуются некоторые угли в США. Резко повышенной ураноносностью отличаются обычно фосфорсодержащие породы. Многие фосфориты в США, Марокко и других странах содержат в среднем около  $1 \cdot 10^{-2}\%$  урана.

Содержание урана в природных водах колеблется в широких пределах: в воде мирового океана — от  $0,3 \cdot 10^{-6}$  до  $3,70 \cdot 10^{-6}$  г/л, в озерных водах — от  $3 \cdot 10^{-8}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  г/л, в речной воде — от  $3 \cdot 10^{-8}$  до  $n \cdot 10^{-5}$  г/л. Средние значения определяются соответственно цифрами порядка  $(1,8 \div 2) \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1,1 \cdot 10^{-6}$  г/л [14].

## § 2. МИНЕРАЛЫ УРАНА

В настоящее время известно около 200 урановых и урансодержащих минералов. Это все кислородные соединения, в которых уран ассоциируется с большим числом элементов. Характерной особенностью минералогии урана является отсутствие сернистых и галоидных соединений, а также соединений с азотом (нитратов), вольфрамом (вольфраматов), хромом (хроматов), германием (германатов), оловом (станнатов), селеном (селенатов), теллуром (теллуридов) и элементами группы платины [221].

Собственно урановые минералы довольно отчетливо делятся на первичные минералы четырехвалентного урана и вторичные минералы шестивалентного урана.

Кристаллохимически минералы четырех- и шестивалентного урана четко различаются на основании чисто структурных признаков. Основой структуры четырехвалентного урана служит, по-видимому, «голый» ион  $U^{4+}$ , радиус которого различными исследователями устанавливается в пределах

от 0,89 до 1,05 Å. По величине ионного радиуса четырехвалентный уран близок к торию (1,10 Å), кальцию (1,06 Å) и редкоземельным элементам (1,18—0,99 Å). Благодаря этому он склонен к широкому изоморфизму с указанными элементами.

Основой структуры шестивалентного урана, присутствующего в природных соединениях, является уранильная группа  $\text{UO}_2^{2+}$  — катион, представляющий собой компактное линейное образование из центрального атома урана и двух диаметрально противоположных атомов кислорода. Максимальная длина этого образования равна 6,84 Å, минимальная — 6,04 Å, толщина — 2,64 Å. Средний радиус катиона  $\text{UO}_2^{2+}$ , приблизительно равный 3,22 Å, значительно превышает радиусы главных катионов, распространенных в природе. Поэтому уранильная группа не может входить в катионные части решетки других минералов-носителей и обособляется почти исключительно в виде многочисленных собственных вторичных минералов урана.

Главные промышленные минералы урана представлены его безводными окислами (группа уранинит — настуран), силикатами (группа коффинита), ванадатами (группа карнотита), титанатами (группа брапперита и давидита). Состав их приводится в табл. 75.

Таблица 75

Промышленные минералы урана и их свойства

| Минерал                 | Химический состав                                                                                                                                                                                                                            | Система        | Цвет                           | Твердость | Удельный вес | Содержание урана, % |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------|--------------|---------------------|
| <i>Безводные окислы</i> |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                |           |              |                     |
| Уранинит                | $(\text{U}^{4+}_{1-x}\text{U}^{6+}_x)\text{O}_{2-x}$                                                                                                                                                                                         | Кубическая     | Смоляно-черный                 | 5,06—     | 7,6—         | 46,5—               |
| Настуран                |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                | 7,6       | 10,8         | 88,2                |
|                         |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                | 4,0—      | 4,8—         | 52,3—               |
| Урановая черп           |                                                                                                                                                                                                                                              |                | Черный                         | 6,29      | 7,7          | 76,5                |
|                         |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                | 1—4       | 3,1—         | 7,7—                |
|                         |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                |           | 4,8          | 34                  |
| <i>Силикаты</i>         |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                |           |              |                     |
| Коффинит                | $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$                                                                                                                                                                                               | Тетрагональная | Черно-коричневый               | 5—6       | 5,1          | 45—67               |
| <i>Ванадаты</i>         |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                |           |              |                     |
| Карнотит                | $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                                                     | Ромбическая    | Ярко-желтый, зеленовато-желтый | 2—2,5     | 4,46         | 51,7—54,5           |
| Тюямунит                | $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (7-10,5)\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                                                   | Ромбическая    | Ярко-желтый                    | 1—2       | 3,31—4,35    | 44,5—52,4           |
| <i>Титанаты</i>         |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                                |           |              |                     |
| Брапперит               | $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Th})_3 \cdot (\text{Ti}, \text{Si})_5\text{O}_{16}$                                                                                                                                             | Моноклиновая   | Желто-зеленый                  | 4,5—5,5   | 4,5—5,43     | 27,9—43,6           |
| Давидит                 | $\text{AB}_3(\text{O}, \text{OH})$ , где А — $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{TR}$ , $\text{U}$ , $\text{Ca}$ , $\text{Na}$ , $\text{Zr}$ , $\text{Th}$ ; В — $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{U}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ | Кубическая     | Коричневый                     | 6         | 4,5          | До 20               |

**Группа уранинит — настуран.** В. М. Гольдшмидт [221] отмечает два состава:  $\text{UO}_2$  — неизменный уранинит и  $\text{U}_3\text{O}_8$  — окисленный уранинит и все настураны. По последним данным, настуран и уранинит — одна минеральная фаза переменного состава, в которой U (IV) окислен до U (VI) в самой различной степени. Пределы окисления, по Брукеру и Нуффилду [222], достигают  $\text{UO}_{2,6}$ , а по Макарову [14], не превышают  $\text{UO}_{2,5}$ .

Вассерштейн [223] предложил следующую трехчленную классификацию уранинитов:

$\gamma$ -уранинит  $U_4O_7$  (кислорода недостаточно);  
 $\alpha$ -уранинит  $UO_2$  (уранинит в строгом смысле);  
 $\beta$ -уранинит  $U_3O_7$  (кислород в избытке, пастуран в строгом смысле).

Содержание урана в чистом уранините колеблется от 46,5 до 88,2%; почти постоянны примеси тория (до 14%)\*, редкоземельных элементов (до 10%), а также гелия, аргона и неона. Гелий образуется как продукт радиоактивного распада. Точно так же образуется свинец; содержание  $PbO$  достигает 16%.

Для уранинита характерны кубические кристаллы, иногда значительного размера, для пастурана — почковидные массы, или сферолиты, имеющие концентрически скорлуповатую и волокнистую (до шестоватой) структуру, но часто он встречается также в уплотненной форме.

**Группа коффинита.** Коффинит — силикат четырехвалентного урана, состав которого выражается формулой  $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ . Он содержит 46—48%  $UO_2$  и незначительное количество мышьяка, ванадия и алюминия. Коффинит является главным минералом зоны первичных руд плато Колорадо и широко распространен во многих ураноносных районах мира.

**Группа карнитита.** Эта группа объединяет два минеральных вида — карнотит и тюямунит.

Карнотит  $K_2(CO_3)_2(VO_4)_2 \cdot (1 \div 3)H_2O$  содержит 63—65%  $UO_3$ , 20—21%  $V_2O_5$ , 7—8%  $K_2O$ , а также незначительные количества Ca, Na, Ba, Sr, Mg,  $Fe^{2+}$ , Al и Si. Обычно он встречается в виде кристаллических пластинок и порошковатых масс.

Тюямунит  $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot (7 \div 10,5)H_2O$  образует чешуйчатые агрегаты или плотные массы, реже встречается в виде землистых примазок.

Минералы группы карнитита особенно распространены в зоне окисления первичных руд на плато Колорадо (США).

**Группа браннерита.** Состав этого минерала выражается формулой  $(U, Ca, Fe^{2+}, Th)_3(Ti, Si)_5O_{16}$ ; он содержит от 27,9 до 43,6% урана и от 0,26 до 4,4% тория. Большая часть урана находится в форме  $U^{4+}$ . Браннерит с большим количеством тория называется абситом. В нем нет  $UO_2$ , но содержится около 32%  $UO_3$  и примерно 13%  $ThO_2$ . Отмечаются небольшие количества (до следов) PЗЭ, Ba, Sr, Ni, Bi, Pb, Sn, Ta, Nb, Sc,  $Fe^{3+}$ , P, He, Zr.

Редкие земли относятся преимущественно к иттриевой группе редкоземельных элементов.

Браннерит — основной минерал ураноносного района Блайнд-Ривер.

**Группа давидита.** Минерал неопределенного состава, выражаемого обычно общей формулой  $AB_3(O, OH)$ , где A — это  $Fe^{2+}$ , редкие земли, U, Ca, Na, Zr, Th; B —  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ , U,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ .

Содержание  $U_3O_8$  достигает 20%, тория — 0,12%. Редкие земли представлены главным образом элементами цериевой группы.

Спектральные анализы показывают также наличие ниобия, висмута, свинца и алюминия. Давидит — основной минерал месторождения Радиум-Хилл в Австралии; кроме того, он встречается в районе Тете (Мозамбик) и в некоторых других местах.

### § 3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА

Природные концентрации урана образовались при самых разнообразных условиях. В зависимости от происхождения урановые месторождения делятся на эндогенные, связанные с магматическими процессами,

\* Уранинит с высоким содержанием тория называется бреггеритом, а уранинит с высоким содержанием редких земель — клеветом, или нивенитом.

и экзогенные, сформировавшиеся в связи с накоплением осадков, метаморфизмом и деятельностью грунтовых вод. Среди месторождений каждого из этих двух классов может быть выделено несколько типов, отличающихся друг от друга главным образом механизмом формирования руд. Д. Я. Суражским [224] предложена схема классификации (табл. 76), согласно которой все известные в настоящее время промышленные месторождения урана разделены на 14 типов.

Таблица 76

Схема классификации промышленных месторождений урана

| Класс                       | Группа                                                                         | Тип                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| А. Эндогенные месторождения | I. Пегматиты и пегматоиды                                                      | 1. Гранитные пегматиты в форме жилцеобразных и столбообразных тел с уранитом и (или) сложными окислами урана, тантала, ниобия, титана и др.<br>2. Пегматоидные жилы с титанатами железа и урана<br>3. Зоны мигматизированных пород с уранитом                                                                                                                                                                                                                        |
|                             | II. Гидротермальные месторождения                                              | 4. Собственно урановые, уран-никель-кобальт-висмут-серебряные, уран-полиметаллические и другие жилы, сформировавшиеся в открытых полостях<br>5. Собственно урановые, железо-урановые, медно-урановые и другие пластообразные залежи, сформировавшиеся путем метасоматоза боковых пород<br>6. Собственно урановые, уран-молибденовые и другие столбообразные и жилцеобразные залежи, сформировавшиеся путем выполнения открытых полостей и метасоматоза боковых пород |
| Б. Экзогенные месторождения | III. Сингенетические месторождения в морских осадках                           | 7. Урансодержащие черные сланцы<br>8. Урансодержащие фосфориты<br>9. Урансодержащие глины с костными остатками ископаемых рыб<br>10. Урансодержащие морские песчаники                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|                             | IV. Эпигенетические (инфильтрационные) месторождения в континентальных осадках | 11. Собственно урановые, медно-урановые, уран-ванадиевые и другие пластообразные и линзообразные залежи в грубозернистых песчаниках, конгломератах и других породах преимущественно флювиального происхождения<br>12. Собственно урановые пластообразные залежи в каустобиолитах                                                                                                                                                                                     |
| В. Экзогенные месторождения | V. Метаморфогенные месторождения                                               | 13. Собственно урановые пластообразные, линзообразные и гнездообразные залежи в органогенных известняках, углисто-глинистых и глинисто-кремнистых сланцах                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                             | VI. Древние метаморфизованные россыпи                                          | 14. Золото-урановые и уран-ториновые пластообразные залежи в допалеозойских конгломератах                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

*Тип первый* — гранитные пегматиты, в которых уран обособляется либо в виде самостоятельных минералов (главным образом уранинита и продуктов его окисления), либо в форме изоморфной примеси в ниобий-танталах и титан-ниобатах различного состава. Их роль как источников урановых руд в общем незначительна. Единственным исключением являются пегматиты района Банкрофт (провинция Онтарио, Канада), из которых



ежегодно добывалось до 900 т урана в руде, содержащей в среднем 0,1%  $U_3O_8$ . Во всех других районах годовая добыча урана из пегматитов исчисляется десятками и сотнями килограммов, получаемых в качестве побочных продуктов при разработке пегматитовых жил на слюду и полевой шпат.

*Тип второй* — пегматоидные жилы с титанатами железа и урана. Они найдены, в частности, в Австралии (месторождение Радий-Хилл) и в районе Тете (Мозамбик). Главная масса урана связана с давидитом. Месторождения этого типа встречаются сравнительно редко, и их роль в общем балансе запасов урана на земном шаре относительно невелика.

*Тип третий* — зоны мигматизированных пород, содержащих уранинит в качестве составной части кварцево-полевошпатовых прожилков. Единственное крупное месторождение этого типа находится в Канаде, у оз. Шарлебуа.

*Тип четвертый* — собственно урановые, уран-никель-кобальт-висмут-серебряные, уран-полиметаллические и другие жилы и штокверки, сформировавшиеся в основном в результате наполнения рудным веществом открытых полостей. По составу руд эти месторождения необычайно разнообразны. Наиболее важными рудными формациями являются собственно урановая, уран-кобальт-висмут-серебряная, уран-полиметаллическая, уран-молибденовая. До последнего времени они являлись наиболее важными источниками урана на земном шаре.

*Тип пятый* — собственно урановые, железо-урановые, медно-урановые и другие пластообразные залежи, сформировавшиеся в результате метасоматоза (замещения) боковых пород. Среди месторождений этого типа выделяются три рудные формации:

а) собственно урановая, в которой пастуран является единственным промышленноценным рудным минералом;

б) железо-урановая, характеризующаяся резким преобладанием в составе руд магнетита и гематита;

в) медно-урановая, в которой доминирующую роль играют сульфиды меди.

Примерами месторождений этого типа служат, в частности, месторождения Гуннар в Канаде, Рам-Джангл и Мэри Кетлин в Австралии и др. Они играют существенную роль в общем балансе атомного минерального сырья. Большинство из них характеризуется весьма крупными запасами и наличием высокосортных (1—1,5% урана) руд, легко поддающихся гидрометаллургическому переделу.

*Тип шестой* — собственно урановые, уран-молибденовые и другие жиллообразные и столбообразные залежи, сформировавшиеся в результате наполнения открытых полостей и метасоматоза боковых пород. Они довольно широко распространены и относятся к категории средних по размерам и качеству руд.

*Тип седьмой* — урансодержащие черные морские сланцы, известные в различных пунктах земного шара. Представителями их являются квасцовые сланцы Швеции, битуминозные сланцы формации Чаттануга в США и др. Запасы урана в этих месторождениях весьма велики, но из-за низкого содержания металла (0,020—0,025%) они почти не используются.

*Тип восьмой* — урансодержащие морские фосфориты, найденные в некоторых районах Северной Америки, в Северной Африке, и во многих других местах. Содержание урана в них прямо пропорционально содержанию  $P_2O_5$  и обратно пропорционально содержанию карбоната кальция. Уран связан главным образом с карбонат-фторapatитом и, по-видимому, замещает кальций в кристаллической решетке этого минерала. Так же как и битуминозные сланцы, они характеризуются большими запасами металла, но очень слабо используются из-за технологических трудностей и низкого содержания металла в руде.

*Тип девятый* — глины с урансодержащими скелетными остатками ископаемых рыб. Почти весь уран, содержащийся в этих осадках, сконцентри-

рован в костной фракции; по-видимому, он изоморфно замещает кальцит в кристаллической решетке фторапатита.

*Тип десятый* — урансодержащие морские песчаники, по характеру близкие к битуминозным морским сланцам. Большая часть урана, заключенного в этих породах, сорбирована на органическом материале.

Месторождения урансодержащих глин и морских песчаников, как правило, характеризуются весьма крупными запасами. Некоторые из них, несмотря на невысокое содержание металла в руде (0,05—0,08%), представляют собой крупные источники урановых руд.

*Тип одиннадцатый* — собственно урановые, медно-урановые, уран-ванадиевые и другие пластообразные и линзообразные залежи в песчаниках континентального происхождения. Эти месторождения наиболее хорошо изучены на плато Колорадо (США), где «первичные» руды содержат уран в виде настурана и коффинита; обычно в них присутствуют сульфиды меди и железа, а также небольшие количества молибдена, кобальта, никеля, свинца, цинка, селена и мышьяка. Окисленные руды характеризуются развитием высоковалентных соединений урана и ванадия, главным образом карнотита и тюмунита, иногда в ассоциации с силикатами и гидроокислами шестивалентного урана. Кроме уран-ванадатов в них присутствуют ванадаты кальция, железа и других элементов.

Месторождения этого типа — один из наиболее важных источников сырья для производства ядерного горючего. Они представляют собой основную часть сырьевой базы атомной промышленности США, которые вышли в 1958 г. по добыче урана на первое место в капиталистическом мире. Суммарные запасы урана в месторождениях этого типа только на плато Колорадо, по данным Найнингера [225], оцениваются в 200 тыс. *т*, что составляет более 20% активных запасов этого металла, выявленных на территории капиталистических стран. Запасы отдельных месторождений, таких, как Аброзия-Лейк (шт. Нью-Мексико), достигают 100—120 тыс. *т* урана при среднем содержании металла в руде 0,2—0,3%.

*Тип двенадцатый* — урановые пластообразные залежи в каменных углях и лигнитах. Они содержат уран главным образом в форме настурана, урановой черни или уранорганических соединений невыясненного состава. Месторождения этого типа известны во многих пунктах земного шара. Обычно они характеризуются относительно небольшими запасами при среднем содержании металла в руде до 0,1—0,2%. Роль их в мировой добыче урана незначительна.

*Тип тринадцатый* — собственно урановые пластообразные и жиллообразные залежи в органогенных известняках, углисто-глинистых и глинисто-кремнистых сланцах. Количество таких месторождений, известных в настоящее время, очень невелико. Также невелика их доля в общей сумме ресурсов атомного сырья.

*Тип четырнадцатый* — пластовые залежи в древних конгломератах, известные в Витватерсранде (Южно-Африканская Республика) и в Блайнд-Ривер (Канада). В Витватерсранде главная масса урана связана с уранинитом, в Блайнд-Ривер — с браннеритом. В зависимости от содержания основных полезных компонентов руды могут быть либо золото-урановыми (Витватерсранд), либо уран-ториевыми (Блайнд-Ривер). Промышленное значение месторождений в древних конгломератах весьма велико. К началу 1958 г. в них было заключено около 65% всех запасов урана, учтенных на территории капиталистических стран. Отдельные месторождения характеризуются очень крупными размерами. Запасы урана в них измеряются десятками и сотнями тысяч тонн. Среднее содержание урана в руде не превышает 0,08%.

Описанные выше типы урановых месторождений с экономической точки зрения далеко не равноценны. Некоторые данные, относящиеся к этому вопросу, приведены в табл. 77 [224]. Как видно из этой таблицы, в место-

## Некоторые данные о масштабах месторождений различных генетических групп

| Группа месторождений                         | Верхний предел запасов урана, <i>млн</i> |               | Верхний предел среднего содержания урана, % | Удельный вес в ресурсах капиталистических стран, % |                        |
|----------------------------------------------|------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|
|                                              | в месторождении                          | в рудном теле |                                             | по запасам урана в недрах                          | по добыче урана в руде |
| 1. Пегматиты и пегматоидные жилы             | 2000                                     | 20            | 0,08                                        | 1,0                                                | 3,0                    |
| 2. Гидротермальные месторождения:            |                                          |               |                                             |                                                    |                        |
| жильные                                      | 20 000                                   | 1 000         | 1,50                                        | 6,0                                                | 16,0                   |
| пластовые                                    | 20 000                                   | 20 000        | 1,50                                        | 4,0                                                | 7,0                    |
| прочие                                       | 5 000                                    | 5 000         | 0,20                                        | —                                                  | —                      |
| 3. Осадочные (сингенетические) месторождения | 500 000                                  | 100 000       | 0,06                                        | —                                                  | —                      |
| 4. Метаморфогенные месторождения             | 50 000                                   | 2 000         | 0,10                                        | —                                                  | —                      |
| 5. Инфильтрационные месторождения:           |                                          |               |                                             |                                                    |                        |
| в песчаниках                                 | 125 000                                  | 25 000        | 0,25                                        | 22,0                                               | 40,0                   |
| в углях                                      | 3 500                                    | 1 000         | 0,30                                        | —                                                  | —                      |
| 6. Древние конгломераты:                     |                                          |               |                                             |                                                    |                        |
| золото-урановые                              | 370 000                                  | 100 000       | 0,03                                        | 35,0                                               | 16                     |
| уран-ториевые                                | 350 000                                  | 100 000       | 0,08                                        | 32,0                                               | 18                     |

рождениях урана на территории капиталистических стран доминирующую роль (67% общей суммы) играют сравнительно низкосортные золото-урановые и уран-ториевые руды в древних конгломератах. Они же дают одну треть урана, добываемого всеми капиталистическими странами. На втором месте по запасам, но на первом по количеству получаемого урана (40% общей добычи) стоят инфильтрационные месторождения в песчаниках. Третье место по запасам и добыче урана занимают гидротермальные месторождения и последнее — пегматиты.

Наиболее крупными источниками урановых руд располагают Канада, США, ЮАР, Франция и Австралия. В Канаде наибольшее значение имеют ураноносные конгломераты района Блайнд-Ривер (см. выше), а также гидротермальные месторождения в районе Б. Медвежьего Озера и на северном берегу оз. Атабаска. На территории США основные запасы урана сосредоточены в месторождениях плато Колорадо, занимающего территорию четырех штатов (Колорадо, Юта, Аризона, Нью-Мексико). В ЮАР уран в качестве побочного продукта добывается из золотоносных конгломератов района Витватерсранд (Южный Трансвааль и Оранжевая Республика). Во Франции добыча урана базируется главным образом на многочисленных гидротермальных месторождениях Центрального плато (рудные районы Отен, Лашо, Лимузен). Сырьевая база урановой промышленности Австралии представлена двумя крупными месторождениями — Рам-Джангл и Мэри Кетлин, расположенными соответственно на Северной территории и в Квинсленде. Месторождения урановых руд известны также на Пиренейском полуострове, в Западной Германии, в Италии, Японии, Мальташской Республике и других странах (табл. 78).

В 1964 г. в этих странах было добыто около 23 млн. *т* руды, хотя производительность урановых рудников в капиталистических странах составляла примерно 50 млн. *т* руды в год еще в 1959 г. За прошедшее пятилетие количество действующих урановых рудников в США сократилось с 1000 до 700, в Канаде — с 25 до 4, в ЮАР — с 27 до 10 [6]. Однако это снижение добычи руды следует рассматривать как временное явление. В последнее время, по данным зарубежной информации [226а], потребление урана резко

**Запасы урана в руде некоторых стран, из которой его можно извлечь  
по цене ниже 22,2 долл. за 1 кг закиси-окиси  $U_3O_8$  [226]**

| Страна       | Количество урана, т | Содержание урана в руде, % | Год    | Страна        | Количество урана, т | Содержание урана в руде, % | Год    |
|--------------|---------------------|----------------------------|--------|---------------|---------------------|----------------------------|--------|
| Канада       | 145 000             | 0,1                        | 1962   | Аргентина     | 3800                | 0,1—0,2                    | 1962   |
| США          | 134 000             | 0,2                        | 1962   | Италия        | 1600                | 0,10                       | 1962   |
| Южная Африка | 115 000             | 0,017                      | 1962   | Испания       | 1500                | 0,11                       | 1960   |
| Франция      | 26 000              | 0,14                       | 1962   |               |                     |                            | (дек.) |
| Австралия    | 10 000              | 0,09—0,15                  | 1961   | Индия         | 1200                | 0,06                       | 1960   |
| Конго        | 8 000               | 0,3                        | 1960   | Япония        | 1000                | 0,042                      | 1960   |
|              |                     |                            | (дек.) |               |                     |                            | (дек.) |
| Португалия   | 5 500               | 0,12                       | 1962   | Зап. Германия | 800                 | 0,2—0,5                    | 1962   |
| Габон        | 5 000               | 0,45                       | 1962   | Прочие        | 1000                | —                          | —      |

возросло и возникла потребность в расширении производства. Причиной нового «уранового бума» считают быстрое развитие ядерной энергетики, ожидаемое после 1970 г. В связи с ожидаемым в ближайшие годы резким увеличением спроса на уран предсказывают также повышение закупочных цен. В настоящее время цена на уран в США находится в пределах 13—14,5 долл. за 1 кг металла (при емкости внутреннего американского рынка около 10 тыс. т  $U_3O_8$ ).

#### § 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СОРТА УРАНОВЫХ РУД

В современной практике при классификации урановых руд на технологические сорта учитываются следующие признаки: характер урановой минерализации; «контрастность» (неравномерность) горнорудной массы; размеры агрегатов и зерен собственно урановых и ураносодержащих минералов; наличие тех или иных полезных примесей; химический состав нерудной составляющей; содержание основного металла [224].

По характеру урановой минерализации различают: а) первичные руды, содержащие уран главным образом (не менее 75% общего количества) в виде эндогенных минералов, не затронутых или слабо затронутых процессами окисления; б) вторичные руды, содержащие уран главным образом в виде экзогенных минералов; в) смешанные руды, содержащие уран в смеси эндогенных и экзогенных минералов в количестве не более 75% и не менее 25% (от общего содержания металла) в каждой из этих минеральных групп.

Степень окисления урановых минералов сказывается прежде всего на обогатимости руд и на их поведении при гидрометаллургической переработке. Чем меньше окислены руды, тем лучше они поддаются обогащению обычными гравитационными методами. С другой стороны, наличие в руде первичных минералов [с высоким содержанием труднорастворимого  $U(IV)$ ] несколько осложняет гидрометаллургический процесс, заставляя вести выщелачивание металла в присутствии сильных окислителей.

По признаку «контрастности», определяемой степенью неравномерности содержания металла в кусковой фракции отбитой горной массы, среди урановых руд выделяются:

а) контрастные руды, состоящие из смеси богатых штуфов и обломков пород с весьма низким содержанием металла, причем основная часть металла находится в штуфах, в которых содержание урана в десятки раз превышает среднее содержание во всей горнорудной массе;

б) слабоконтрастные руды, характеризующиеся сравнительно небольшим превышением (в три — пять раз) содержания металла в рудных штуфах по сравнению со средним содержанием в горнорудной массе;

в) слабоконтрастные руды с относительно равномерным содержанием металла.

«Контрастность» руд играет важную роль при их радиометрическом обогащении.

По размерам агрегатов и зерен урановых и урансодержащих минералов выделяются следующие разновидности урановых руд:

а) грубозернистые руды, в которых урановые минералы образуют зерна и агрегаты размерами не менее 3 мм в поперечнике;

б) среднезернистые руды, характеризующиеся размерами зерен от 0,1 до 3,0 мм;

в) мелкозернистые руды, содержащие урановые минералы в виде тонкой вкрапленности (0,07—0,1 мм);

г) дисперсные руды, содержащие уран преимущественно в состоянии тонкого рассеяния (0,07—0,005 мм).

Размеры агрегатов и зерен собственно урановых и урансодержащих минералов определяют, с одной стороны, возможность механического обогащения руд и, с другой — необходимую степень измельчения при их обогащении и гидрометаллургической переработке.

По ассоциациям элементов, содержание которых представляет практический интерес, выделяются собственно урановые, уран-полиметаллические, медно-урановые, уран-никель-кобальт-висмутовые, железо-урановые, уран-ванадиевые, уран-молибденовые и другие руды. Наличие в рудах полезных примесей (если они присутствуют в количествах, оправдывающих затраты на их извлечение) оказывает серьезное влияние как на оценку месторождений, так и на технологию переработки руд.

По химическому составу нерудной составляющей урановые руды делятся на следующие разновидности:

а) силикатные, состоящие в основном из силикатных минералов;

б) карбонатные, содержащие более 15% карбонатов;

в) железисто-окисные, представляющие собой, по существу, комплексные железо-урановые руды;

г) сульфидные, содержащие более 20% сульфидных минералов;

д) каолинитовые, состоящие в основном из органического вещества;

е) фосфатные, содержащие более 6—8% пятиокиси фосфора, и пр.

Химический состав руд часто имеет решающее значение при выборе способа их переработки. Так, например, из силикатных руд уран выщелачивается кислотами, из карбонатных — содовыми растворами; железо-окисные руды подвергаются доменной плавке, при которой уран концентрируется в шлаках; каолинитовые руды иногда обогащаются путем их сжигания; обычно же высокое содержание органического вещества, как и пятиокиси фосфора, в значительной степени затрудняет процесс извлечения урана из руд, заставляя в некоторых случаях прибегать к применению сложных и дорогостоящих технологических схем.

По содержанию основного металла урановые руды можно разделить на четыре сорта: 1-й — руды, содержащие более 3% урана; 2-й — руды, содержащие 1,0—3,0% урана; 3-й — руды с содержанием 0,1—1,0% урана; 4-й — руды, содержащие 0,05—0,1% урана. Руды первых двух сортов в некоторых случаях представляют товарный продукт, выдерживающий перевозку на относительно далекие расстояния. Руды третьего и четвертого сортов должны перерабатываться на месте.

## ГЛАВА XII

# МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД

### § 1. ВЫБОР МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ

До 1941 г. разрабатывалось только два типа урановых минералов: группы уранинита — настурана и группы карнотита. Разнообразие применяемых химических методов их переработки зависело от природы руды и характера присутствующих в ней примесей. Однако для всех руд этого типа общими являлись следующие важнейшие операции [27, 227, 243]:

- 1) выщелачивание руды серной, азотной или (в редких случаях) соляной кислотой для растворения урана, причем иногда для разложения минералов урана в руде применялось сплавление с солью или содой;
- 2) перевод урана в растворимый комплексный карбонат с целью отделения железа, алюминия и марганца;
- 3) осаждение из кислых урансодержащих растворов сульфидов свинца, меди и других тяжелых металлов, сопутствующих урану как примеси;
- 4) выделение урана в виде уранатов натрия или аммония.

Если в руде содержится значительное количество примесей ванадия и фосфора, как, например, в карнотитовых рудах, проводится предварительное спекание руды с карбонатом натрия. В результате такого спекания образуются растворимые в воде соединения ванадия и фосфора, которые отделяются при последующем выщелачивании водой и фильтровании. Дальнейшая переработка отфильтрованного и промытого водой остатка производилась так, как указано выше.

Начиная с 1941 г. из-за возросшей потребности в уране и вследствие выработки богатых месторождений число перерабатываемых типов урановых руд значительно возросло; началась переработка и так называемых бедных урановых руд, содержание урана в которых определяется несколькими десятками, а иногда и сотыми долями процента.

Как и для большинства других металлов, благодаря совершенствованию технологии переработки урановых руд стало возможным считать рентабельным и переработку руды с более низким содержанием урана. Если примерно 20 лет назад руда, содержащая 1%  $U_3O_8$ , считалась неперерабатываемой, то большинство руд новых месторождений содержит ее немногим более 0,1%. Например, руда канадского уранового месторождения (Блайнд-Ривер), которое считается одним из крупнейших в мире, содержит всего лишь 0,15%  $U_3O_8$ .

То же самое можно сказать и о других новых крупных месторождениях урана. Несмотря на то что в ряде стран за последние годы были открыты мелкие месторождения с богатой рудой, большинство из них не имеет существенного значения в общем балансе мировых сырьевых ресурсов урана. Новые большие сырьевые источники урана представляют собой, как правило, крупные месторождения сравнительно бедных руд. В большинстве

случаев они характеризуются многообразием урансодержащих компонентов и тонкой вкрапленностью минералов урана.

Для переработки бедных урановых руд потребовались новые технологические методы, которые позволили бы извлекать из руды малые количества урана и отделять его от весьма большого количества посторонних элементов. Эти методы должны были обеспечить высокую степень извлечения урана из руды и высокую степень чистоты конечных продуктов переработки. Такие методы были разработаны и теперь применяются в промышленности, однако и в настоящее время происходит их непрерывное совершенствование и изменение [228].

Принципиально методы обогащения бедных урановых руд подразделяют на химические и физические, в том числе основанные на использовании радиоактивных свойств минералов урана.

Ручная и автоматическая сортировка урановой руды по радиоактивности минералов применяется на некоторых рудниках и позволяет получать концентраты.

Радиометрическое обогащение неравномерных (контрастных) руд производится непосредственно в вагопетках, скипах или автомалинах на радиометрических контрольных станциях (РКС). Для обогащения применяются также специальные радиометрические сортировочные машины. Например, на обогатительной фабрике «Буа Пуар» (Франция) радиометрическое обогащение производится с помощью скиповых РКС и ленточных сортировочных машин со спинтилляционными счетчиками. Из руды жильного типа на этой фабрике выделяется около 18% отвальных хвостов и около 3,3% концентрата с содержанием урана 1,2—1,5%. Остальной продукт подвергается дополнительному обогащению в суспензиях, флотацией и химическим методом [229].

Таблица 79

Данные о переработке урановых руд в капиталистических странах

| Показатели                        | США * | Канада | ЮАР    | Австралия | Франция | Прочие | Всего  |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|-----------|---------|--------|--------|
| Число заводов                     | 25    | 19     | 17     | 5         | 4       | 10(?)  | 80     |
| Объем переработки руд, тыс. т/год | 7000  | 13 700 | 22 100 | 456       | 1110    | 680    | 45 646 |
| Среднее содержание U, %           | 0,22  | 0,097  | 0,06   | 0,20      | 0,10    | 0,23   | 0,085  |
| Среднее извлечение U, %           | 92    | 90     | 80     | 90        | 90      | 90     | 89     |
| Число заводов по процессам:       |       |        |        |           |         |        |        |
| механическое обогащение **        | 8     | 3      | 9      | 1         | 2       | 3      | 26     |
| гравитация                        | 1     | 1      | —      | 1         | 1       | 2      | 6      |
| флотация                          | 1     | 3      | 9      | 1         | 2       | 1      | 17     |
| избирательное измельчение         | 6     | —      | —      | —         | —       | —      | 6      |
| кислотное выщелачивание           | 20    | 18     | 17     | 4         | 4       | 5      | 68     |
| карбонатное выщелачивание         | 8     | 1      | —      | —         | —       | 1      | 10     |
| противоточная декантация          | 13    | 2      | —      | 3         | 2       | 2      | 22     |
| фильтрация                        | 9     | 17     | 17     | 1         | 2       | 2      | 48     |
| сорбция                           | 11    | 17     | 17     | 3         | 2       | 4      | 54     |
| из растворов                      | 3     | 17     | 17     | 3         | 2       | 4      | 46     |
| из пульпы                         | 8     | —      | —      | —         | —       | —      | 8      |
| экстракция                        | 12    | 2      | —      | 1         | 1       | 1      | 17     |
| химическое осаждение              | 10    | 1      | —      | —         | 1       | 1      | 13     |

\* Многие заводы имеют по две секции (силикатных и карбонатных руд) и одновременно применяют разные процессы (параллельно или иногда последовательно).

\*\* Не включая радиометрического обогащения, которое, как правило, производится на рудниках

Однако основной метод обогащения бедных урановых руд — химический, который подразделяется на кислотный и карбонатный. Более 95% урановых предприятий мира применяют сейчас химический или гидрометаллургический метод обогащения урановых руд. Разработанный сравнительно недавно метод извлечения урана из бедных растворов и пульп после выщелачивания посредством сорбции на смолах обеспечивает в настоящее время получение около 70% всего добываемого урана. Экстракция урана из растворов жидкими экстрагентами также получает широкое применение.

Обычные методы механического обогащения (гравитация, флотация, магнитная сепарация и пр.) в уранодобывающей промышленности играют сравнительно небольшую роль. Однако в связи с вовлечением в переработку комплексных и низкопроцентных урановых руд значение механического обогащения увеличивается. По литературным данным, удельный вес различных процессов, применявшихся за последнее десятилетие при переработке урановых руд, характеризуется цифрами, приведенными в табл. 79 [229].

## § 2. ДРОБЛЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ РУДЫ

Обработка руды на современных уранодобывающих предприятиях включает следующие стадии: добычу, дробление, измельчение, выщелачивание, осветление, сорбцию (или экстракцию), десорбцию (или рекстракцию), осаждение, сушку и упаковку концентрата. Переработка концентратов урановых руд и восстановление чистых соединений до металла производятся, как правило, на других предприятиях, обычно расположенных далеко от рудников.

Добытая на рудниках руда поступает на грохот, диаметр и производительность которого выбираются в соответствии с масштабом производства. Крупные куски породы, остающиеся на грохоте, на небольших рудниках разбивают вручную, а на крупных предприятиях — с помощью щековых дробилок. Смешанные куски руды, прошедшие через грохот, пропускают затем через щековую дробилку, которая дробит их на куски размером до 25 см. Мокрое измельчение дробленой руды производится в конической дробилке или в шаровой мельнице, причем последняя применяется чаще [230].

Шаровая мельница обеспечивает наиболее тонкое измельчение, но мягкие минералы в руде, такие, как глины, могут оказаться измельченными до размеров коллоидных частиц раньше, чем будет достигнута требуемая степень измельчения основной массы руды. Это затрудняет фильтрацию пульпы. Чтобы не допустить этого, шаровую мельницу часто включают в замкнутый цикл с гребковым или спиральным классификатором, который непрерывно отбирает более мягкий материал и подает его на следующую стадию процесса, а более крупный материал возвращает в мельницу для повторного измельчения.

В последние годы на некоторых заводах стали применять сухое измельчение руды в мельницах типа аэрофолл, где руда измельчается в результате свободного падения в барабанах большого диаметра без шаров.

Измельченная руда непрерывно выносится из барабана в токе воздуха. Выделение готового продукта достигается с помощью пылеуловителей, которые работают в замкнутом цикле с мельницей. Регулируя поток воздуха, можно изменять степень измельчения руды. Подобные мельницы оказались более экономичными, чем обычные [230].

Руды перед кислотным выщелачиванием измельчаются обычно до 0,30—1 мм, перед карбонатным выщелачиванием — до 0,15—0,20 мм.

При использовании процесса классификации рудная пульпа содержит примерно 25% твердого вещества. Поэтому перед выщелачиванием ее нужно сгустить, одновременно удалив растворимые в воде примеси, что обычно выполняется в сгустителях системы Дорр (рис. 127).



Сгустители, или отстойники, системы Дорр представляют собой цилиндрические резервуары, диаметр которых выбирается в зависимости от масштаба производства от 3 до 60 м и высота от 1 до 3 м. Сгустители больших диаметров имеют периферический привод. Днище сгустителей делают в виде конуса к центру. В сгустителях производится непрерывное осветление верхнего тонкого слоя раствора, образующего зеркало слива. Удаление оседающего ила производится посредством четырех гребков,двигающихся вокруг вертикального вала, делающего около одного оборота за 15—20 мин.

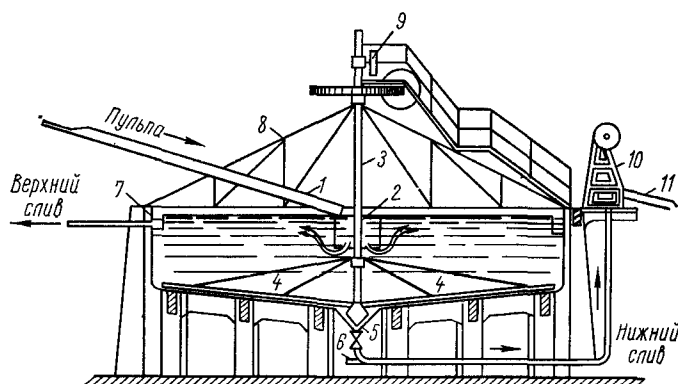


Рис. 127. Схема сгустителя непрерывного действия системы Дорр:

1 - желоб, питающий сгуститель пульпы; 2 - воронка, распределяющая пульпу; 3 - вертикальный вал мешалки; 4 - направляющие плечи мешалки (гребки); 5 - сливной конус для сгущенной пульпы; 6 - трубопровод, соединенный с водопроводом, служащий для размывания образующихся пробок из шлама; 7 - сливной радиальный желоб; 8 - мостовая ферма, поддерживающая плечи мешалки; 9 - штурвал, служащий для поднятия и опускания плеч мешалки (гребков); 10 - дифрагмовый насос системы Дорр; 11 - сливной желоб для сгущенной пульпы.

Поставленные под углом лопасти на гребках, двигаясь вдоль днища, сгребают ил к конусообразному отверстию в центре днища, откуда ил (в соотношении твердого к жидкому от 1 : 4 до 1 : 1) всасывается дифрагмовым насосом.

В зависимости от состояния и плотности ила гребки можно поднимать и опускать. В центре сгустителя над раствором находится питающая воронка, в которую по желобу подается пульпа из классификаторов. Струя пульпы, попадая в питающую воронку, теряет свою скорость и через нижнее отверстие воронки (через которое проходит и вал мешалки) выходит в пространство резервуара. По периферии отстойника, в его верхней части, устроен сливной радиальный желоб, уровень внешней стенки которого расположен ниже уровня стенки резервуара.

Осветленная жидкость с поверхности отстойника сливается ровным слоем (толщиной 1—3 мм) в желоб и отводится из сгустителя. Для нормальной работы сгустителя верхний осветленный слой жидкости в резервуаре должен быть не менее 10 см; в этом случае обеспечивается почти полное отсутствие муги (в сливной жидкости остается 0,5—1 г/л твердого вещества).

Кроме сгущения пульпы перед выщелачиванием иногда проводят полное разделение жидкой и твердой фаз путем фильтрования. Однако фильтрование пульпы перед выщелачиванием на уранодобывающих заводах применяется сравнительно редко.

Для перевода урана в раствор применяют кислотное и карбонатное выщелачивание.

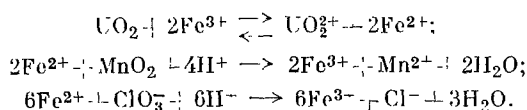
### § 3. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНОВЫХ РУД

#### Кислотное выщелачивание

Кислотное выщелачивание получило наиболее широкое распространение благодаря своей универсальной применимости к различным рудам. Почти все руды Канады, США, Южной Африки, Австралии и других стран обрабатывают таким способом. Для выщелачивания можно применять любую минеральную кислоту, но из экономических соображений на практике обычно используют серную кислоту.

В присутствии окислителя почти все первичные и вторичные минералы урана растворяются в холодной разбавленной серной кислоте. Установлено, что эта реакция ускоряется в присутствии растворимых соединений железа, которые окисляются до трехвалентного состояния путем добавления окислителя и восстанавливаются урановыми минералами.

Такой перенос кислорода с участием железа делает возможным использование нерастворимых окислителей. Наиболее широко для этих целей применяется двуокись марганца  $MnO_2$  в виде природного пиролюзита. На уранодобывающих предприятиях, расположенных в труднодоступных районах, в качестве окисляющего агента применяют хлорат натрия  $NaClO_3$ , поскольку содержание в нем полезного кислорода выше, чем в каком-либо другом окислителе. Окисление и восстановление железа в процессе выщелачивания протекают по следующим реакциям:



Для руд с невысоким содержанием урана используют выщелачивание слабым раствором серной кислоты ( $pH = 1 \div 2$ ), что соответствует примерно 3—7 г/л кислоты. Для руд с более высоким содержанием урана и при наличии труднорастворимых минералов расход серной кислоты значительно увеличивается и может достигать до 100 г/л и более.

Кислотность раствора после выщелачивания должна быть такой, чтобы не происходило осаждения урана из него не только во время выщелачивания, но и при дальнейшей обработке. В табл. 80 [231] приведены значения pH, при которых осаждаются малорастворимые соединения уранила.

Таблица 80  
Области pH для осаждения урана  
из сульфатных растворов

|                    |         |
|--------------------|---------|
| Гидроокись уранила | 3,8—6,0 |
| Карбонат уранила   | 3,5—6,0 |
| Фосфат уранила     | 1,9—2,5 |
| Арсенат уранила    | 1,3—1,7 |

Расход окислителя  $MnO_2$  или  $NaClO_3$  при выщелачивании доходит до 10 или 2,8 кг на 1 т руды соответственно. Скорость растворения урановых руд увеличивается с возрастанием температуры. Например, выщелачивание урановой смолки при 40° С в течение 4 ч дает такое же извлечение (93%), как и выщелачивание при 25° С в течение 12 ч. Для руд, содержащих труднорастворимые минералы, температуру при выщелачивании рекомендуется повышать до 85—90° С.

В промышленности выщелачивание урановых руд обычно производится без подогрева и в течение продолжительного времени (24 ч и более), чаще всего с перемешиванием и периодической подачей кислоты. Перемешивание пульпы при кислотном выщелачивании производится обычно в аппаратах пневматического типа, так как воздух в этом случае служит окислителем урана.

Сгущенная пульпа из сгустителя или шаровой мельницы, содержащая около 60% твердой фазы, подается в аппараты для выщелачивания, называемые агитаторами. Сюда же добавляется для растворения урана серная

кислота. Когда масштаб производства достигает нескольких сот тонн руды в день, эта операция часто выполняется в реакторах системы Дорр — цилиндрических аппаратах с вращательным механизмом, снабженных аэролифтами для перемешивания пульпы (рис. 128).

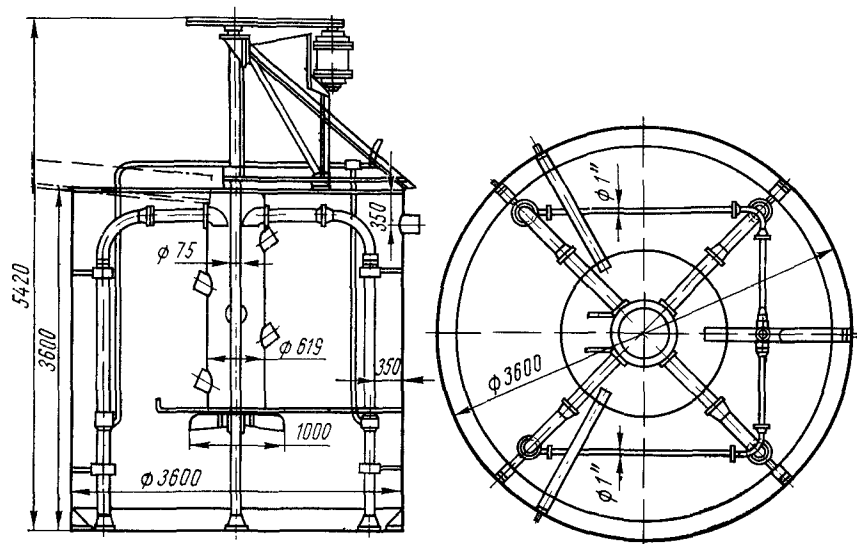


Рис. 128. Реактор системы Дорр с пневмомеханическим перемешиванием и периферическими аэролифтами.

В реакторах с периферическими аэролифтами устанавливают импеллерные мешалки с центральной приемной трубой. Воздух подается через трубки, опущенные внутрь аэролифтных труб, которые связаны с центральной трубой.

При этом аэролифты засасывают пульпу в центральную трубу, откуда она разбрасывается мешалкой по сечению аппарата и вновь попадает в аэролифтные трубы. Сильное пенообразование, наблюдающееся в приемной трубе, способствует интенсификации аэрации пульпы и сопровождается увеличением объема последней в аппарате на 5—10%.

Совместное механическое и воздушное перемешивание позволяет обеспечить хорошую равномерность смешения при высокой аэрации пульпы. Для изготовления таких аппаратов обычно используют гуммированную сталь, иногда железобетон, выложенный кислотостойкой плиткой.

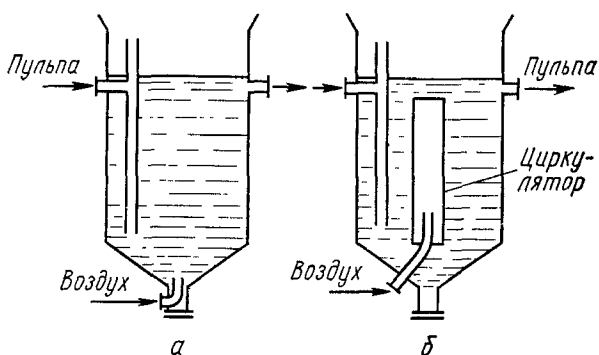


Рис. 129. Реактор системы пачука с пневматическим перемешиванием:

а — со свободным аэролифтом, б — с циркулятором

Для работ в более крупных масштабах широко применяют реакторы системы пачука. Они представляют собой высокие цилиндрические аппараты с коническим дном без механической мешалки, но с центральным аэролифтом для перемешивания пульпы (рис. 129).

Размеры пачуков определяются масштабом производства. Обычно диаметр резервуара составляет 3—6 м и высота аппарата 9—15 м. В центре аппарата пачука устанавливается открытая с обоих концов труба диаметром

от 300 до 600 мм, в которую по патрубку вдувается воздух давлением до 2—3 ат. Стремящийся вверх поток воздуха создает инжекцию в широкой трубе, так что раствор с большой силой выбрасывается вверх, захватывая с собой и твердые частички руды.

Обычно несколько аппаратов системы пачука ставятся последовательно, причем выходящая самотеком из первого аппарата пульпа по желобу перетекает во второй и т. д.

На рис. 130 показан внешний вид пачуков на золотом руднике Вестерн Риф (ЮАР). В этих аппаратах урансодержащие шламы хорошо перемешиваются с серной кислотой и двуокисью марганца, прежде чем подвергнуться

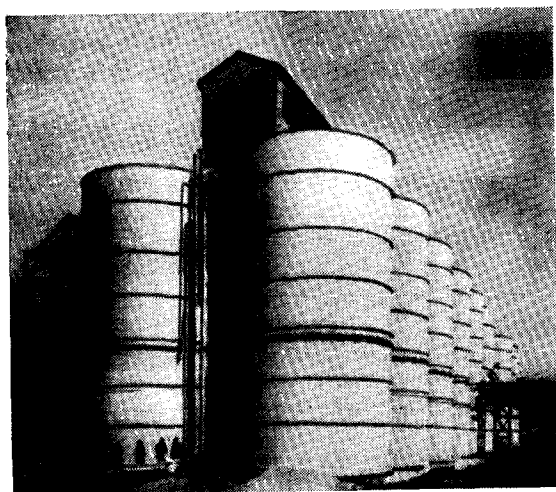


Рис. 130. Пачуки на золотом руднике Вестерн Риф (ЮАР).

фильтрованию в кислотостойких барабанных фильтрах.

При извлечении урана сорбцией из осветленных растворов пульпа (содержащая около 60—70% взвешенного вещества) после выщелачивания должна быть разделена на промытый осадок и осветленную жидкость, содержащую уран и другие элементы. На большинстве заводов это выполняется путем фильтрации на вакуумных фильтрах барабанного типа. Такие фильтры позволяют производить промывку осадка (кека), что уменьшает необходимое число стадий фильтрации (обычно до двух). Иногда для этих целей применяют автоматические фильтр-прессы других конструкций [230].

Для труднофильтрующихся пульп применяется противоточная

декантация. В этом случае для разделения используется три или более последовательно установленных сгустителя системы Дорр. В каждый из них подается сгущенная пульпа из последующего сгустителя вместе со сливом из предыдущего сгустителя. К одному концу системы подводится подвергнутая выщелачиванию пульпа, а к другому — чистая вода. Слив из первого сгустителя состоит из маточного раствора, а сгущенная пульпа из последнего — из промытой руды. Этот процесс оказывается дешевле фильтрации, особенно при обработке кислых растворов, и требует небольших затрат энергии. Однако он имеет тот недостаток, что для полного разделения твердой и жидкой фаз требуются сгустители большой емкости.

После фильтрации или противоточной декантации проводится обычно осветление раствора путем контрольной фильтрации на рамных вакуум-фильтрах, фильтр-прессах или при помощи нестачных фильтров, для того чтобы подавать в ионообменные колонны на химическую обработку чистый раствор.

На рис. 131 приводится типичная схема кислотного выщелачивания урановых руд с сорбционным извлечением урана из пульпы.

### Карбонатное выщелачивание урана

Для урановых руд с высоким содержанием карбонатов кислотное выщелачивание неприменимо из-за большого расхода кислоты. Выщелачивание таких руд производится в подогретых растворах карбоната и бикарбоната натрия.

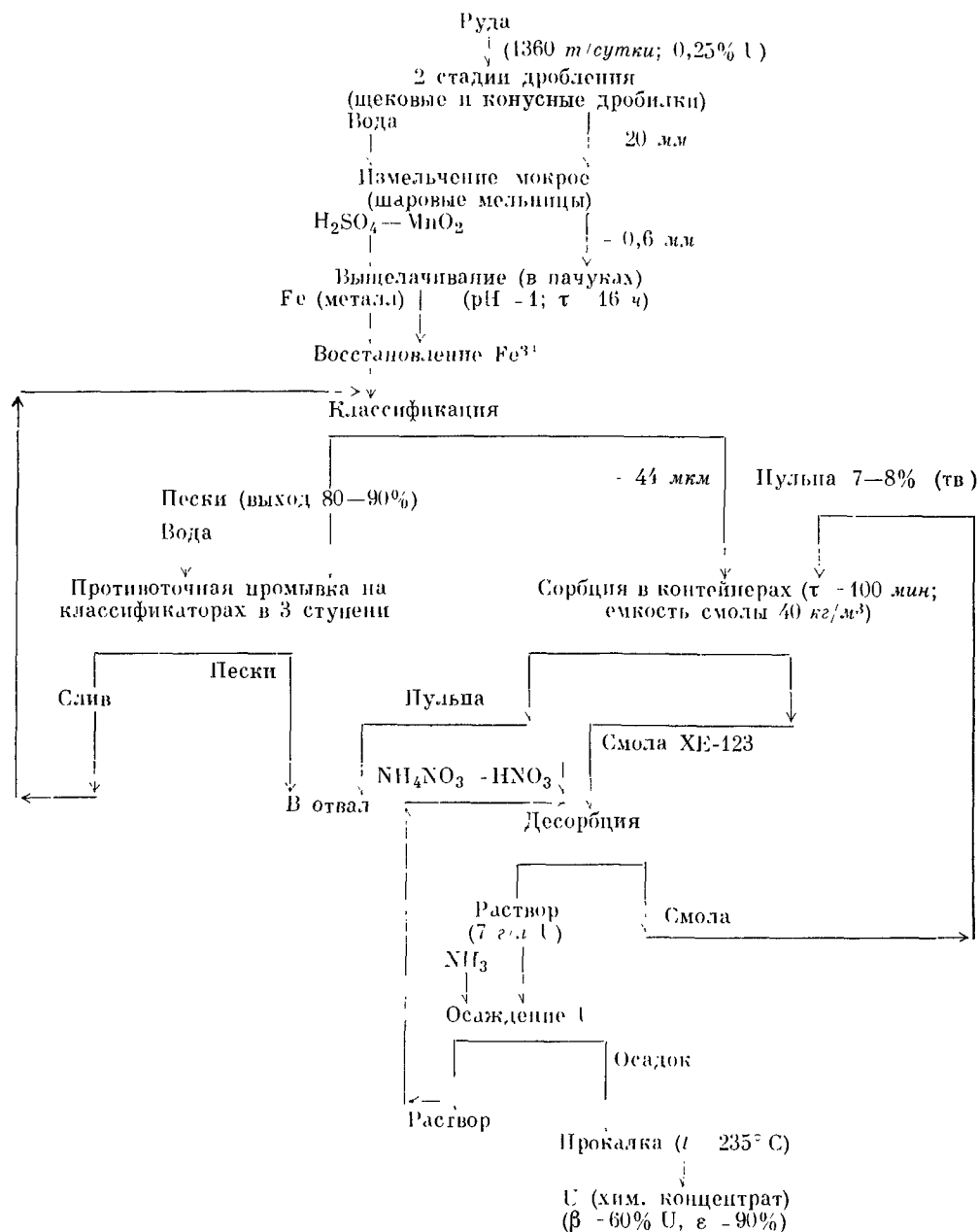
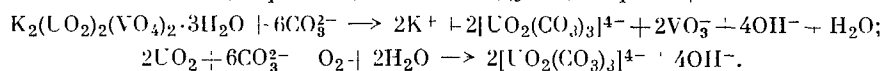


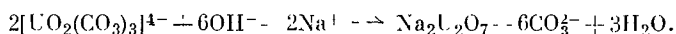
Рис. 131. Типичная технологическая схема кислотного выщелачивания урана с сорбционным извлечением его из пульпы (завод Моаб, шт. Юта, США).

При выщелачивании содой образуются ионы уранилтрикарбоната. Образование этих ионов при растворении карнотита, где уран находится в шестивалентном состоянии, или уранинита, где уран находится в четырехвалентном состоянии, происходит по следующим реакциям:

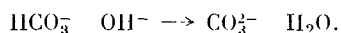


Как следует из этих реакций, в процессе карбонатного выщелачивания происходит накопление иона гидроксила, что может привести к осаждению

диураната натрия:



Для нейтрализации выделяющейся щелочи в раствор добавляют бикарбонат натрия:



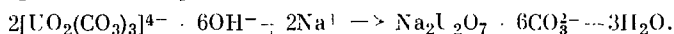
Таким образом, карбонатный процесс выщелачивания очень чувствителен к точному соотношению карбонатных и бикарбонатных ионов. Концентрация этих ионов в растворе должна быть высокой (порядка 50 и 20 г/л соответственно). Для полноты извлечения урана из руд, в которых он находится в четырехвалентном состоянии, в раствор необходимо добавлять окислитель.

При карбонатном выщелачивании окисление обычно имеет даже большее значение, чем при кислотном выщелачивании. В качестве окислителя при этом обычно используют воздух или кислород. Уран в этих условиях переходит в раствор в виде растворимого комплекса уранилтрикарбоната натрия, в то время как большинство других металлов в этом реагенте не растворяется. Время выщелачивания карбонатными растворами колеблется в пределах от нескольких часов (для руд с вторичными урановыми минералами) до нескольких десятков часов (для руд с первичными урановыми минералами).

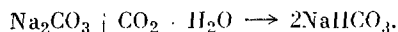
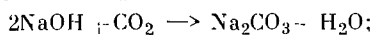
При карбонатном выщелачивании процесс идет обычно при повышенной температуре (от 70 до 85° С).

Перемешивание в процессе карбонатного выщелачивания при нормальном давлении производится, так же как и при кислотном выщелачивании, в аппаратах пневматического типа, в которых воздух используется как окислитель урана. Эти аппараты можно использовать как в периодическом, так и в непрерывном процессах. Общее извлечение урана при карбонатном выщелачивании обычно бывает несколько ниже, чем при выщелачивании кислотой (около 90%). При карбонатном выщелачивании образуются более трудно фильтруемые осадки, причем полного осаждения урана из карбонатного раствора обычно достигнуть очень трудно.

Как правило, из карбонатных растворов уран извлекают сорбционным методом или осаждением едким натром в виде диураната натрия. В последнем случае раствор нагревают с целью удаления углекислого газа, что приводит к смещению равновесия реакции вправо



Маточный раствор после регенерации снова используют для выщелачивания руд. Для этого через маточный раствор пропускают углекислый газ, в результате чего образуются карбонат и частично бикарбонат:



Недостатки карбонатного выщелачивания по сравнению с кислотным заключаются в том, что при этом требуется руда более тонкого помола, нагревание раствора и большая продолжительность выщелачивания; к недостаткам относится также более низкое извлечение урана.

За последние 15 лет в зарубежной литературе появились статьи, описывающие метод карбонатного выщелачивания урана из руд с применением в качестве окислителя кислорода под давлением [232]. По этой технологии за последние годы построено и работает несколько крупных заводов [233]. На заводе в Биверлодже (Канада) используется карбонатное выщелачивание в автоклавах с применением воздуха под давлением в несколько атмосфер и выделением урана из растворов путем осаждения едким натром. На этом же заводе применяется карбонатная схема выщелачивания без применения давления, но с длительным выщелачиванием (около 100 ч) и с интенсивной аэрацией в пачуках. Технологическая схема этого завода приводится на

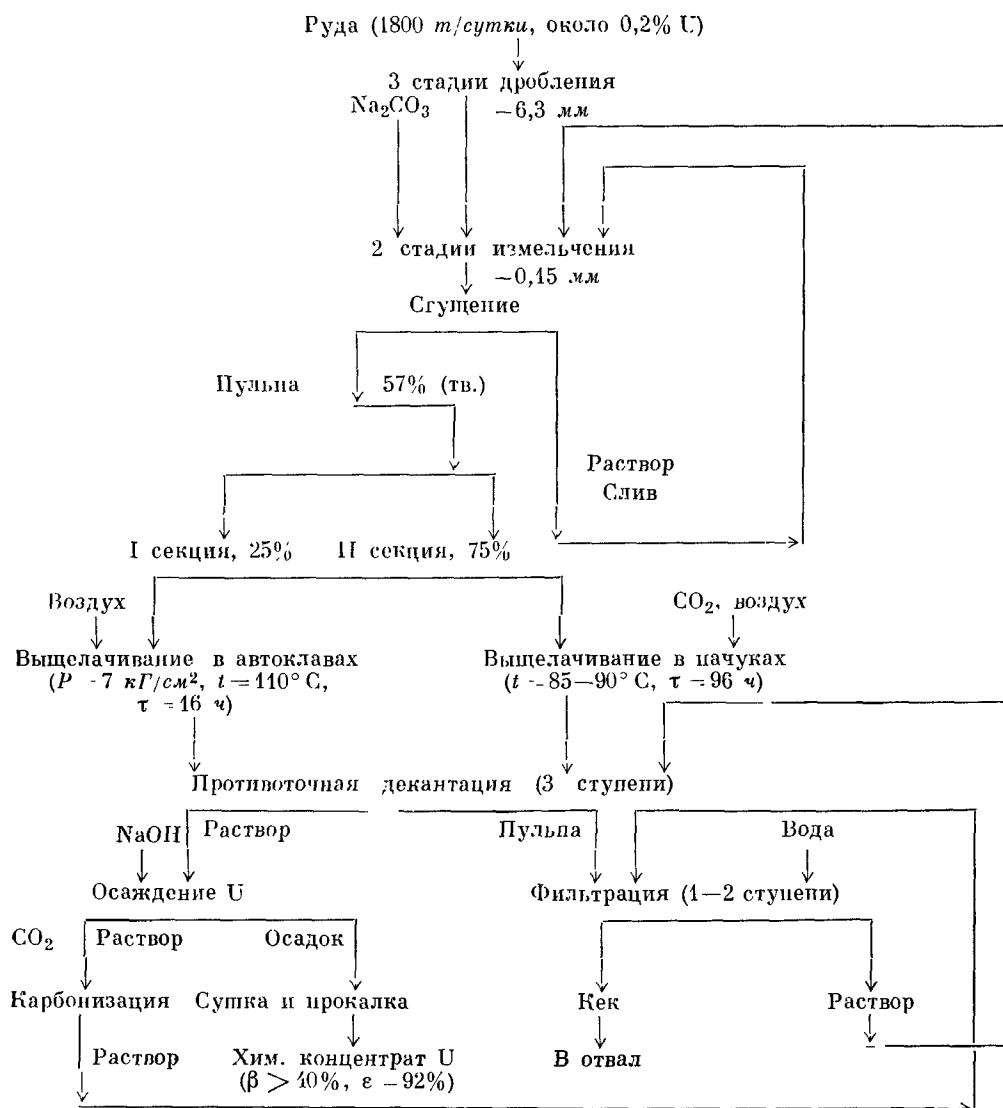


Рис. 132. Типичная технологическая схема карбонатного выщелачивания урановых руд (завод Биверлодж, Канада).

рис. 132. Карбонатное выщелачивание под небольшим давлением использует. ся также на заводе в Блуотере и на других заводах в США (см. табл. 79).

## § 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ

### Методы осаждения

При кислотном выщелачивании кроме урана в раствор переходит большое количество примесей. Растворяются главным образом окисленные минералы, хотя пирит и прочие сульфидные минералы, частично растворяясь, также загрязняют растворы большим количеством железа, меди и других металлов. В результате действия кислоты на глинозем и силикаты в раствор переходят в большем или меньшем количестве кальций, марганец, алюминий, кремниевая кислота и т. д. Поэтому растворы после выщелачивания сильно загрязняются и содержат урана обычно от 100 до 2000 мг/л, тогда как содер-

жение в них примесей в десятки и сотни раз превышает эту концентрацию. Извлечение урана из таких растворов в достаточно чистом виде связано с большими трудностями. Высокая стоимость добычи, дробления, измельчения и выщелачивания руды требует максимального извлечения урана из раствора для компенсации сделанных затрат.

В первые годы существования урановой промышленности для извлечения урана из растворов нашли применение химические методы фракционного осаждения урана в виде фосфатов, гидроокислов, вапнатов и др. Для этого были детально изучены условия осаждения гидроокисей, основных сульфатов, фосфатов и арсенатов урана и всех металлов, сопутствующих ему в растворе. Частичные результаты этих исследований приведены в табл. 81 [234].

Таблица 81

Показатели pH при осаждении урана и сопутствующих ему металлов

| Металл               | Показатель pH                   |         | Металл               | Показатель pH                   |            |
|----------------------|---------------------------------|---------|----------------------|---------------------------------|------------|
|                      | гидроокись или основной сульфат | фосфат  |                      | гидроокись или основной сульфат | фосфат     |
| Кальций              | $\geq 10$                       | 6,2—8,0 | Кобальт              | 8,0—9,0                         | 5,8—6,5    |
| Магний               | $\geq 10$                       | 8,5—10  | Цинк                 | 6,2—7,0                         | 9,0—6,5    |
| Марганец             | 8,6—10                          | 3,0—5,2 | Медь                 | 5,2—5,8                         | 4,0—4,6    |
| Железо двухвалентное | 8,0—9,0 *                       | 5,3—5,6 | Алюминий             | 4,0—6,0 **                      | 2,7—3,5 ** |
| Никель               | 8,0—9,0                         | 5,6—9,0 | Уранил-ион           | 5,8—6,5 ***                     | 1,9—2,5    |
|                      |                                 |         | Железо трехвалентное | 2,5—3,5                         | 1,5—1,9    |

\* В присутствии трехвалентного железа 6,0—9,0

\*\* Вновь растворяется при pH = 8.

\*\*\* При 40° С составляет 3,8—5,0

\*1 Коллоидный раствор обнаружен при pH = 2,2

На основании этих исследований был разработан метод обработки растворов, содержащих помимо урана большие количества двух- и трехвалентного железа, марганца, алюминия, меди, фосфатов, силикатов и других примесей. Перед фильтрацией рудной пульпы, подвергнутой выщелачиванию, pH увеличивалось до 2, при этом осаждались большая часть ионов трехвалентного железа и фосфаты.

Затем величина pH отфильтрованного раствора повышалась до 5,8 в результате добавки порошка окиси магния с целью осаждения урана в виде концентрата гидроокиси уранила, содержащего около 40%  $U_3O_8$ . Двухвалентное железо, марганец и другие металлы при этой величине pH остаются в растворе.

Были разработаны и другие варианты этого метода. Однако в настоящее время химические методы осаждения урана из растворов после выщелачивания применяют сравнительно редко. Их вытеснили сорбционные и экстракционные методы выделения урана из кислых и карбонатных растворов и пульп, не требующие трудоемких операций фильтрации и репульпации, связанных с большим расходом электрической энергии, а также позволяющие полностью извлекать уран из бедных растворов.

### Сорбционные методы

**Общие сведения.** Сорбционные методы извлечения урана основаны на использовании процесса ионного обмена на смолах. По своей химической природе ионообменные смолы являются по существу органическими кислотами и основаниями, способными к обычным для кислот и оснований реакциям. Существенная особенность их состоит в том, что они представляют собой высокомолекулярные соединения, кислотные и основные группы кото-

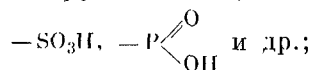


рых способны к реакциям ионного обмена. Макромолекула ионнообменной смолы (ионита) состоит из гибких переплетающихся нитей полимерных молекул, углеводородные цепи которых имеют поперечные связи — мостики, образующие сеччатую структуру — матрицу смолы. Матрица содержит неподвижные заряженные группы (фиксированные ионы), природа которых определяется компонентом, выбранным при синтезе смолы.

Заряд фиксированных ионов уравнивается подвижными, способными к обмену ионами противоположного знака — противоионами (рис. 133) [235]. Чем больше число фиксированных зарядов в смоле, тем больше содержание в ней противоионов и тем выше обменная емкость ионита. Природа противоионов определяется средой (электролитом), окружающей ионит. Противоионы движутся по извилистым каналам (порам) ионита, образованным спутанными полимерными цепями смолы. Диаметр пор синтетических смол по своей величине сравним с диаметром сольватированных ионов.

По своим способностям к ионному обмену смолы делятся на две большие группы: 1) катиониты, которые могут обменивать свои катионы (например, водородные ионы кислотных групп) на катионы солей, находящихся в растворе, приведенном в соприкосновение со смолой, и 2) аниониты, способные обменивать свои анионы на анионы, присутствующие в окружающем растворе.

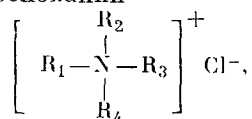
Катиониты содержат в своем составе группы —OH, —COOH,



аниониты — группы —NH<sub>2</sub>, —NH, ≡N, ≡N—OH и др.

При обработке анионита кислотами анион присоединяется с образованием соединения типа соли аммония, например NH<sub>4</sub>X, где X — анион, который и участвует в обмене при последующем разделении элементов.

В уранодобывающей промышленности широко используют смолы типа четвертичных аммониевых оснований



где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> — органические радикалы.

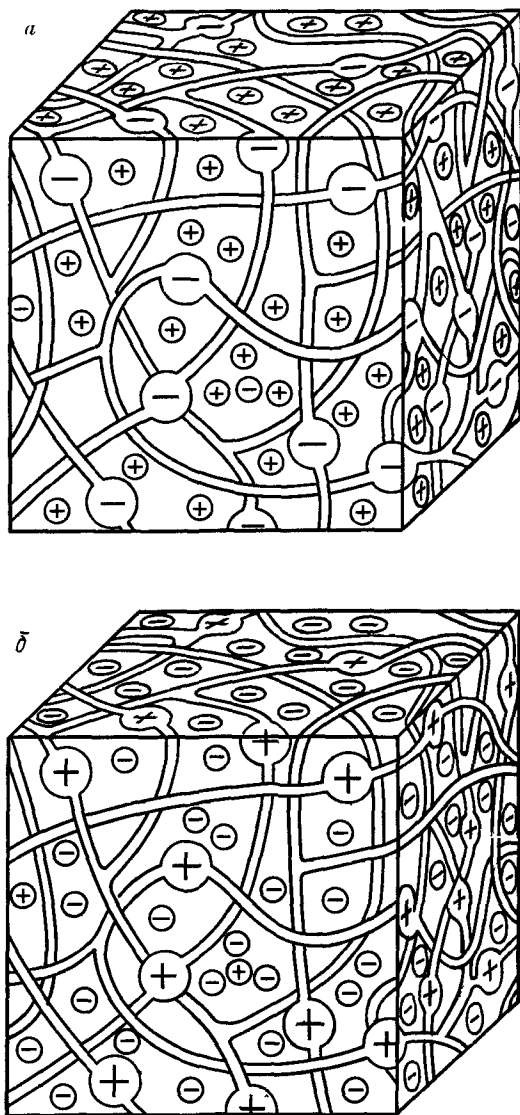


Рис. 133. Схематические модели:

а — катионообменная, б — анионообменная

Известная анионообменная смола АМ(АВ-17), или амберлит IRA-400, получается путем полимеризации стирола с дивинилбензолом. Четвертичное аммониевое основание  $R_4N^+$  в ней присоединяет ионы  $Cl^-$  или  $NO_3^-$ , способные к обмену на комплексные анионы уранила.

Современные синтетические ионообменные смолы изготовляют и применяют гранулированными или измельченными в виде зерен размером 0,3—2,0 мм, которые не разрушаются под действием кислот и щелочей, мало набухают в воде, механически прочны и хорошо сопротивляются истиранию.

Возможность разделения ионов сорбционным методом основана на различной способности ионов к обмену. Это различие связано, в частности, с величиной заряда ионов и его размерами, т. е. с величиной ионного радиуса, причем прочность связи иона со смолой увеличивается с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса.

Раствор со смолой контактирует при пропускании раствора через колонну, заполненную смолой. При сорбции из пульпы контактирование осуществляется перемешиванием смолы с пульпой.

При контактировании смолы с водой молекулы последней диффундируют в смолу и вызывают ее набухание. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема (иногда в несколько раз). При обезвоживании (сжатии) набухшей смолы поперечные связи сокращаются. Чем больше поперечных связей, тем меньше набухает смола и тем меньше скорость ионного обмена, являющегося по своей природе диффузионным процессом.

Механизм процесса ионного обмена включает пять стадий:

- 1) диффузию ионов в растворе электролита к поверхности зерна смолы;
- 2) диффузию внутри зерна к месту обмена ионов;
- 3) собственно ионный обмен;
- 4) диффузию вытесненного противоиона внутри зерна к поверхности зерна;
- 5) диффузию противоиона от поверхности зерна в раствор электролита.

Концентрация противоионов в ионите высока, поэтому они стремятся диффундировать в раствор, но это нарушает электрическое равновесие системы, так как ионит заряжается и электростатическое притяжение фиксированных зарядов препятствует диффузионному потоку противоионов. Одновременно противоионы из раствора диффундируют внутрь ионита, понижая заряд ионита и тем самым создавая возможность дополнительному количеству противоионов из ионита перейти в раствор. Ионы, заряженные одноименно с фиксированными группами ионита, отталкиваются заряженным ионитом и могут проникнуть в ионит лишь в сопровождении компенсирующих их заряд противоионов. Переход противоионов в раствор создает электростатический заряд противоположного знака в ионообменнике и соответственно приводит к возникновению электрического пространственного заряда в растворе электролита. Таким образом, на ионы в системе действуют, с одной стороны, градиент концентраций, вызывающих диффузию, а с другой — электростатические силы, противодействующие диффузии ионов.

В результате на границе фаз поверхность зерна — раствор электролита устанавливается равновесие, при котором для каждого подвижного вида ионов воздействие электрического поля уравнивается диффузионным потоком. Это равновесие можно представить как равновесие системы с двумя ионными растворами, разделенными полупроницаемой мембраной, т. е. мембраной, непроницаемой для одного вида ионов (в данном случае для фиксированных ионов). Такой мембраной в рассматриваемой системе будет поверхность зерна ионита (рис. 134), на которой возникает разность потенциалов, называемых  $\xi$ -потенциалом [235]:

$$\xi - \bar{\varphi} - \varphi = \frac{1}{Z_i F} \left( RT \ln \frac{a_i}{a_i} - \pi V_i \right),$$

где  $\bar{\phi} - \phi$  — разность электрических потенциалов соответственно в фазе ионита и в фазе раствора;  $Z_i$  — валентность иона;  $F$  — число Фарадея;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, °K;  $a_i$  и  $a_i$  — активность ионов в фазе раствора и в фазе ионита соответственно;  $\pi$  — давление набухания;  $V_i$  — парциальный молярный объем.

Потенциал  $\zeta$ , уравнивающий стремление противоионов к диффузии, имеет тем большую величину, чем больше разность концентраций противоионов в ионите и в растворе. Это значит, что абсолютная величина потенциала растет с уменьшением концентрации раствора и с увеличением молярной концентрации фиксированных зарядов.

Потенциал  $\zeta$  не только удерживает подвижные противоионы в ионите, но и препятствует проникновению в ионит ионов, заряженных одноименно с фиксированными группами ионита.

Сила электрического поля, действующая на ион, пропорциональна валентности иона. Чем больше валентность противоиона, тем меньшая разность электрических потенциалов компенсирует стремление противоиона к диффузии. С другой стороны, чем больше валентность ионов, заряженных одноименно с фиксированными группами ионита, тем больший потенциал  $\zeta$  препятствует их проникновению в ионит. На величину коэффициента внутренней диффузии влияют также емкость ионита и степень поперечной сшивки. Величина коэффициента диффузии растет с ростом емкости и уменьшается с увеличением степени поперечной сшивки.

Различают полную, динамическую и рабочую ионообменные емкости. Полная обменная емкость смолы определяется количеством активных функциональных групп. Динамическая обменная емкость (емкость смолы до проскока) определяется количеством сорбированного иона до появления его в выходящем растворе. Если же выходящий и входящий растворы станут одинаковыми по концентрации сорбируемого иона, емкость в этом случае будет рабочей.

Сорбционная емкость смол выражается в грамм-эквивалентах на 1 кг (г-экв/кг) сухой смолы или грамм-эквивалентах на 1 л (г-экв/л), иногда в килограммах на 1 м<sup>3</sup> (кг/м<sup>3</sup>) смолы в набухом состоянии.

Важной характеристикой ионообменных смол, которая определяет эффективность метода, является также устойчивость соединений, образуемых сорбированными смолой ионами с применяемым для удаления (десорбции) этих ионов растворителем. В качестве такого растворителя чаще всего используются растворы веществ, образующих с поглощенными на смоле ионами комплексные соединения. Десорбция осуществляется слабыми растворами соляной или азотной кислоты в смеси с их аммонийными или натриевыми солями.

**Сорбция из серноокислых растворов.** В 1948 г. советские ученые предложили использовать для сорбции карбоксильные смолы на основе акриловой и метакриловой кислот и другие иониты со слабокислыми ионообменными группами [236]. Высокая сорбционная емкость по урану такого типа сорбентов связана с тем, что вследствие малой степени диссоциации слабокислых

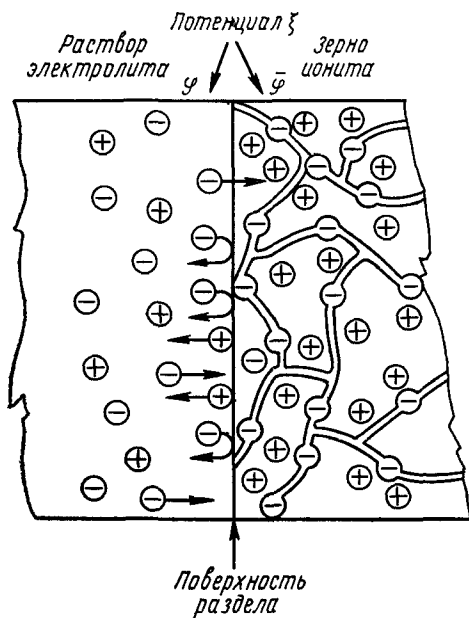


Рис. 134. Схематическое изображение равновесия ионов на границе ионит-раствор электролита (потенциал  $\zeta = \bar{\phi} - \phi$ ).

функциональных групп ионообменные свойства сорбентов ослаблены и уран поглощается за счет образования комплексов (так же как и при взаимодействии с карбоновыми кислотами).

Обычные карбоксильные иониты типа КБ-4, амберлит IRC-50 и пр. менее пригодны для извлечения урана из слабокислых производственных растворов, так как они содержат значительное количество дивинилбензола и имеют малую сорбционную емкость по урану. Карбоксильные смолы типа СГ-1 не содержат дивинилбензола и обладают высокой емкостью по урану, что обеспечило их широкое применение в урановой промышленности

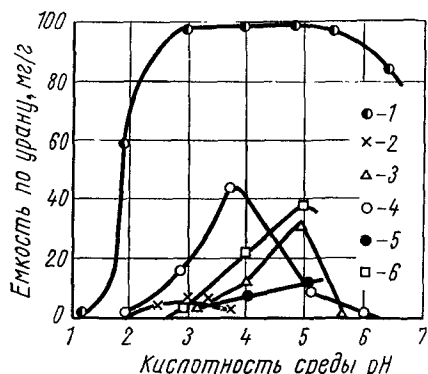
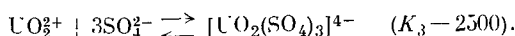
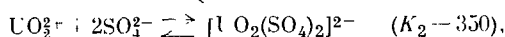
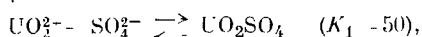


Рис. 135. Зависимость сорбционной емкости смолы СГ-1 по урану и сопутствующим ему примесям от pH среды. Содержание примесей:

1 — 1,0 г/л  $\text{UO}_2^{2+}$  (по урану), 2 — 0,05 г/л  $\text{Fe}^{3+}$ , 3 — 2,5 г/л  $\text{Fe}^{3+}$ , 4 — 1,0 г/л  $\text{Al}^{3+}$ , 5 — 0,02 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ , 6 — 5,0 г/л  $\text{Mn}^{2+}$ .

для сорбции урана из осветленных растворов и пульпы. Метод сорбции урана из пульпы, особенно выгодный при переработке бедных руд, впервые был применен на урановых заводах в СССР в 1953—1954 гг.

В сернокислых растворах, которые получают после выщелачивания руды серной кислотой, уран находится в виде катионов и анионов, соотношение между которыми зависит от концентраций сульфат-ионов и ионов уранила. Это соотношение определяется константами равновесия реакции К:



Из сказанного выше следует, что уран из сернокислых растворов может сорбироваться как катионитами, так и анионитами, что было подтверждено экспериментами по изучению сорбции урана из чистых растворов.

Такие смолы, как карбоксильный катионит типа СГ-1, способны селективно поглощать уран из слабокислых растворов. Заметная сорбция урана карбоксильным катионитом СГ-1 начинается при pH — 1,7 ÷ 1,9. При дальнейшем повышении pH до 3—4 сорбционная емкость по урану возрастает в несколько раз (рис. 135).

Сорбционная емкость сопутствующих урану катионов остается значительно ниже. При сорбции урана карбоксильными смолами типа СГ-1 оптимальным является значение pH — 2,8 ÷ 3,5. В этом случае достигается высокая сорбционная емкость по урану и сохраняются селективные свойства сорбента. С повышением значения pH растворов (до 3,8 ÷ 4,0) обменная емкость смолы возрастает за счет увеличения константы диссоциации ионообменных групп. При этом увеличивается поглощение сопутствующих примесей, что приводит к снижению селективности смолы по урану. Трехвалентное железо образует довольно прочные комплексы с карбоксильной смолой типа СГ-1, которые в обычных условиях плохо десорбируются. Однако при значениях pH — 2,8 ÷ 3,5 в растворах и пульпах содержание трехвалентного железа не превышает 10—15 мг/л.

Двухвалентное железо, медь и марганец сорбируются в небольших количествах, и это не отражается на величине сорбционной емкости по урану. Алюминий сорбируется карбоксильной смолой СГ-1 в интервале значений pH — 2 ÷ 5,0. При сравнимых концентрациях урана и алюминия в растворе последний сорбируется смолой СГ-1 в значительно меньших количествах, чем уран.

Все элементы, находящиеся в растворе только в анионной форме, карбоксильными смолами типа СГ-1 практически не сорбируются. Наличие в раство-

рах заметных количеств фосфатов, арсенатов, фторидов и оксалатов может привести к значительному снижению сорбционной емкости по урану смолы типа СГ-1.

Десорбция урана из смолы СГ-1 производится разбавленными растворами кислот (2—3%-ными серной, азотной или соляной).

Низкая стоимость смолы СГ-1, синтезированной на основе акриловой и метакриловой кислот при использовании различных связок, ее высокая механическая и химическая стойкость, а также большая сорбционная емкость по урану при извлечении его из серноокислых, азотноокислых и соляноокислых растворов и пульп (при  $\text{pH} = 2,8 \div 3,8$ ) позволили широко применять этот тип катионитов в СССР.

Для сорбции урана из серноокислых, фосфатных и карбонатных растворов и пульп широкое промышленное применение получили также различные типы анионитов.

В зависимости от солевого состава раствора и его избыточной кислотности могут применяться слабоосновные аниониты типа АН-2Ф, среднеосновные типа ЭДЭ-10П или сильноосновные четвертичные аммониевые основания типа АМ и АМП.

Анионит АН-2Ф, представляющий собой продукт поликонденсации производных фенола и полиэтиленполиаминов, может быть получен в виде шариков по методу жемчужной поликонденсации. Он обладает высокой селективностью и сорбционной емкостью по урану при поглощении урана из растворов с большой избыточной кислотностью.

Анионит ЭДЭ-10П представляет собой продукт поликонденсации эпихлоргидрина и полиэтиленполиамин. Он обладает высокой сорбционной емкостью по урану при извлечении урана из фосфорнокислых растворов.

Анионит АМ — продукт, аналогичный амберлиту IRA-400 или дауэксу-1. Аниониты АМ и АМП могут применяться в некоторых случаях для сорбции из кислых растворов при небольшой избыточной кислотности ( $\text{pH} = 1,0 \div 2,0$ ) и во всех случаях для сорбции из карбонатных растворов и рудных пульп.

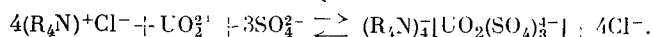
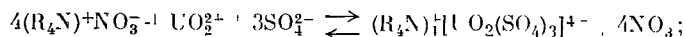
Таблица 82

Сорбционная емкость по урану анионитов

| Анионит                       | Страна, в которой применяется | Активные ионогенные группы                                                                            | Сорбционная емкость, мг/г |                                                                |                                                      |                                                                                                     |                                                                                                     |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                               |                               |                                                                                                       | 1 г/л U,<br>pH=1          | 1 г/л U,<br>pH=1,<br>50 г/л<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 г/л U,<br>30 г/л<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 г/л U,<br>30 г/л<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>50 г/л<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 г/л U,<br>30 г/л<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>136 г/л<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| АН-2Ф . . . . .               | СССР                          | $-\text{NH}_2; \text{NH}; \equiv \text{N}$                                                            | 84                        | 64                                                             | 32                                                   | 24                                                                                                  | 20                                                                                                  |
| ЭДЭ-10П . . . . .             | »                             | $\text{NH}; -\text{N}; \equiv \text{N}^+$                                                             | 80                        | 70                                                             | 70                                                   | 60                                                                                                  | 60                                                                                                  |
| АМП . . . . .                 | »                             | $\text{R}-\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ | 86                        | 82                                                             | 20                                                   | 10                                                                                                  | 10                                                                                                  |
| АМ . . . . .                  | »                             | $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                                                  | 73                        | 64                                                             | 13                                                   | 8                                                                                                   | 8                                                                                                   |
| Вофатит 1-150                 | ГДР                           | $\text{NH}; -\text{N}; \equiv \text{N}^+$                                                             | 96                        | 70                                                             | 67                                                   | 60                                                                                                  | 55                                                                                                  |
| Вофатит<br>SBS-400 . . . . .  | »                             | $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$                                     | 68                        | 40                                                             | 8                                                    | 4                                                                                                   | 4                                                                                                   |
| Амберлит<br>IRA-400 . . . . . | США                           | $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                                                  | 82                        | 72                                                             | 20                                                   | 16                                                                                                  | 18                                                                                                  |
| Дауэкс 1 < 8                  | »                             | $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                                                  | 88                        | 80                                                             | 20                                                   | 15                                                                                                  | 15                                                                                                  |
| Дауэкс 2 < 8                  | »                             | $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$                                     | 82                        | 76                                                             | 20                                                   | 14                                                                                                  | 15                                                                                                  |
| Диацидит F-F                  | Англия                        | $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                                                  | 88                        | 80                                                             | 20                                                   | 7                                                                                                   | 20                                                                                                  |

В табл. 82 [235] приводятся сравнительные данные о сорбционной емкости по урану различных анионитов из растворов, содержащих 1 г/л урана, сульфат натрия, серную и фосфорную кислоты.

Реакции сорбции и десорбции урана анионитами из сернокислых растворов изображаются следующим образом:



Эти реакции обратимы. При сорбции они протекают слева направо; при десорбции — справа налево.

Влияние избыточной кислотности на сорбционную емкость по урану анионитов АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АМ и амберлита IRA-400 (при концентрации урана в растворе 0,5 г/л) показано на рис. 136. С увеличением свободной кислотности раствора сорбционная емкость анионитов по урану падает.

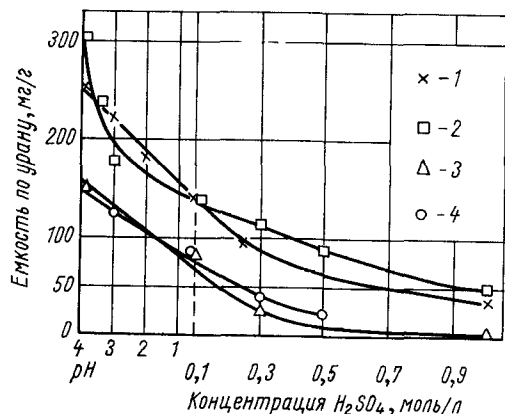


Рис. 136. Влияние избыточной кислотности на сорбционную емкость по урану анионитов: 1 — АН-2Ф, 2 — ЭДЭ-10П; 3 — АМ; 4 — амберлит IRA-400.

(по-видимому, состава  $[Fe(OH)(SO_4)_2]^{2-}$ ) и сорбируется наряду с ионами уранилсульфата. При увеличении избыточной кислотности с 10 до 30 г/л сорбционная емкость по урану изменяется незначительно, тогда как емкость по железу падает с 60 до 10 мг/г.

Объем профильтрованного до проскока раствора урана зависит от высоты слоя ионита в сорбционной колонке  $L$ , полной сорбционной емкости смолы  $a$ , концентрации урана в исходном растворе  $C_0$ , скорости фильтрации  $v$ , солевого состава и рН раствора.

Оптимальная скорость потока раствора при прохождении через слой ионита зависит от солевого состава раствора, концентрации урана, типа ионита и составляет 6—12 м/ч. Для максимального использования сорбционной емкости ионита по урану необходимо, чтобы концентрация урана в растворе за слоем ионита перед отключением колонны на регенерацию равнялась исходной концентрации в растворе, т. е.  $C/C_0 = 1$ .

**Десорбция урана со смол.** Для осуществления замкнутого цикла сорбция — десорбция (обеспечивающего непрерывную переработку растворов) при минимальном числе сорбционных колонн высота слоя ионита  $L$  должна быть не менее 1,5—2,5 м. Число колонн, применяемых в цикле сорбция — десорбция, может также изменяться в зависимости от солевого состава и величины избыточной кислотности раствора. Десорбция урана для различных ионитов производится при скорости потока 3—8 м/ч.

При увеличении высоты слоя ионита происходит уменьшение объема десорбирующего раствора.

При десорбции урана со смолы стремятся полностью перевести его в раствор и сконцентрировать в сравнительно небольшом объеме (извлечение

урана в раствор при десорбции считается количественным, если его остаточное содержание на смоле не превышает сотых долей грамма  $U_3O_8$  на 1 л). В этом случае концентрация урана в промывной воде не должна быть больше 0,1 г/л  $U_3O_8$ .

Десорбция осуществляется промывкой колонн с ураном растворами азотной кислоты в присутствии азотнокислого аммония. Этот десорбент дает лучшие результаты по сравнению с применяемыми иногда серноокислыми и соляноокислыми растворами (рис. 137). Сорбированные смолой ионы трехвалентного железа отделяются от урана первыми порциями десорбента.

Первая небольшая порция десорбента, содержащая железо, собирается отдельно и возвращается на переработку. Это способствует повышению чистоты второй порции десорбента (от 1 до 4 объемов, занимаемых сорбентом), которая выводится на отдельную установку для осаждения урана аммиаком.

Следующая часть десорбента (от 4 до 8 объемов сорбента) собирается также отдельно и направляется в следующую колонну для повторного использования на первой стадии десорбирования в этой колонне.

Таким образом, конечный раствор, содержащий уран, сводится к небольшому объему; концентрация урана в нем может превышать содержание урана в исходных растворах в 200 раз. Из десорбционного раствора уран осаждают аммиаком или щелочью, пульпу сгущают и фильтруют для получения осадка, содержащего до 90% закиси урана.

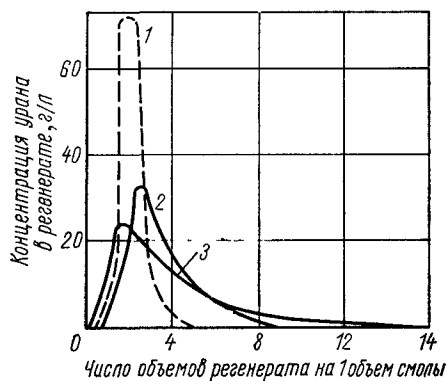


Рис. 137. Зависимость концентрации урана в десорбенте от вида реагента при десорбции урана сильноосновной смолой IRA-400:

1 — 0,9 М раствор  $NH_4NO_3$ ; 2 — 0,1 М раствор  $HNO_3$ ; 3 — 1 М раствор  $NaCl$  + 0,15 М раствор  $H_2SO_4$ .

### Схемы сорбционных установок

Типичная, полностью автоматизированная ионообменная урановая установка состоит из трех колонн, расположенных так, что любые две из них могут последовательно работать на сорбцию, а третья — на десорбцию. Было установлено, что в зависимости от рабочих условий в некоторых случаях целесообразно использовать четыре колонны, причем сорбция может проходить в трех колоннах последовательно. В установке с тремя колоннами вторая из двух колонн, работающих в режиме сорбции, работает как истощающаяся колонна на растворе, выходящем из первой колонны. Таким путем достигается максимальное насыщение ураном сорбента первой колонны без потери урана. При насыщении первой колонны ураном она выключается, а только что десорбированная включается в режим истощающейся колонны, работающей на растворе, вытекающем из колонны, которая в первоначальной паре сорбционных колонн была второй. Насыщенная ураном колонна десорбируется, затем промывается для удаления десорбента и становится резервной до тех пор, пока не потребуются для продолжения сорбции.

Типичным примером использования трехколонной системы сорбции — десорбции урана могут служить заводы ЮАР, на которых перерабатываются хвосты предприятий золотодобывающей промышленности, содержащие 0,03—0,1% урана. На этих заводах с 1950 г. переработка руды производится сорбционным методом из осветленных растворов на сильноосновных смолах с диаметром частиц 0,3—0,9 мм при  $pH = 1-1,5$ . Фильтрация и репульпация пульпы производится на барабанных вакуум-фильтрах.

Контрольная фильтрация растворов производится на рамных вакуумных фильтрах. В пульпу для повышения скорости фильтрации добавляется костный клей.

Сорбция и десорбция из осветленных растворов осуществляются в колоннах, высота каждой из которых 3,36 м, диаметр 2,25 м, высота слоя смолы 1,525 м, скорость потока при сорбции 6—10 м/ч, при десорбции 1—1,5 м/ч. При концентрации урана в исходном растворе 0,5 г/л и рН — 1,5 емкость свежей смолы достигает 48 кг/м<sup>3</sup>. Максимальная концентрация урана в десорбенте достигает 30 г/л. Десорбция осуществляется азотнокислыми растворами, содержащими азотнокислый аммоний и азотную кислоту. Осаждение урана из десорбента производится аммиаком.

**Сорбция урана из рудных пульп.** С целью экономии времени и средств на фильтрование урансодержащих пульп и осветление растворов после выщелачивания были предложены ионообменные аппараты, в которых смола непосредственно контактирует с рудной пульпой. Этот безфильтрационный метод сорбции урана из пульпы был предложен в 1955 г. [237] для переработки карботитовых урановых руд

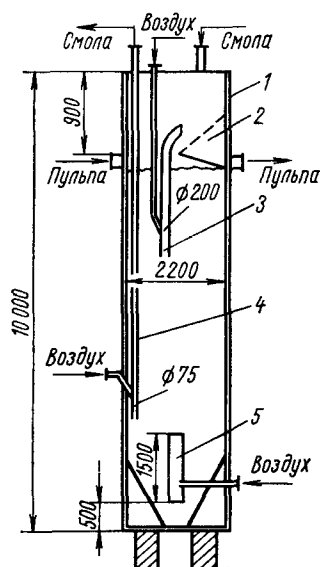


Рис. 138. Схема аппарата для непрерывного процесса сорбции из пульпы:

1 — корпус аппарата, 2 — аэролифт для транспортировки пульпы, 3 — аэролифт для транспортировки смолы, 4 — разделительный элемент, 5 — аэролифт для перемешивания

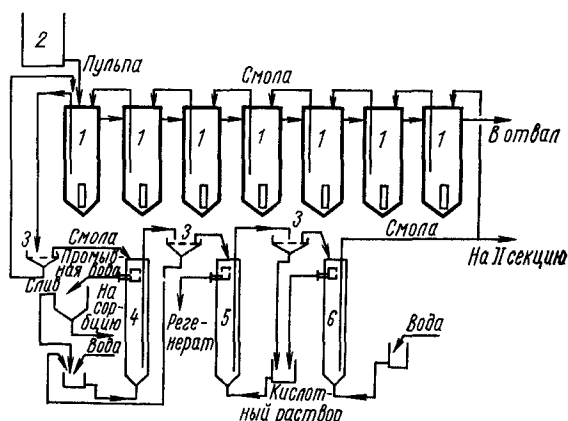


Рис. 139. Схема непрерывного процесса сорбции из пульпы:

1 — сорбционный аппарат типа пачука, 2 — распределитель пульпы, 3 — грохот, 4 — колонна для отмывки смолы от пульпы, 5 — колонна для регенерации, 6 — колонна для отмывки смолы от адсорбированной кислоты.

с большим содержанием глинистых материалов. Теперь этот метод усовершенствован и широко применяется в промышленности для переработки самых разнообразных типов урановых руд [229].

По первому, статическому варианту этого метода пульпа с частицами руды размером менее 40 мкм (после выделения песков на классификаторах и гидроциклонах) и с содержанием не более 7—8% твердого вещества проходит последовательно через ряд ванн, в которых расположены сетчатые контейнеры, на одну треть заполненные смолой и совершающие возвратно-поступательное движение по вертикали. При движении контейнера вниз смола вытесняется потоком раствора и находится во взвешенном состоянии, а при обратном движении уплотняется. Ободренную пульпу, прошедшую через указанную цепь ванн, сбрасывают в отвал.

К недостаткам такого метода можно отнести сложность устройства кинематической части сетчатого контейнера, трудность создания аппарата большой производительности, необходимость весьма тщательного отделения



песковой фракции пульпы и сильного разбавления пульпы, а также значительные потери ионита (смолы) за счет механического истирания.

С целью устранения этих недостатков был разработан и применен непрерывный метод сорбции урана из плотных пульп без выделения песковой фракции. Метод основан на применении аппарата типа пачука (рис. 138). Схема непрерывного процесса сорбции из пульп по этому методу показана на рис. 139.

Перемешивание смолы и пульпы, а также передача смолы в соседний аппарат производится воздухом при помощи аэролифтной трубы. Разделение смолы и пульпы при передаче пульпы в следующий аппарат производится с помощью дренажного сетчатого устройства, выполненного из нержавеющей стали. В зависимости от содержания урана в руде для полного извлечения необходимо иметь от 6 до 12 сорбционных аппаратов. Такое аппаратное оформление процесса сорбции из пульп выгодно отличается от всех других предлагавшихся вариантов [229], так как позволяет существенно снизить одновременную загрузку смолы и дает возможность вести процесс сорбции при высоких плотностях пульпы (вплоть до  $T : Ж = 1 : 1$ ) без выделения песков (мельче 0.15 мм).

Отсутствие насосов для перекачивания пульпы при передаче ее в следующий аппарат дает возможность простыми средствами надежно автоматизировать весь производственный процесс [238].

Для десорбции смолы направляется в цилиндрические колонны с движущимся слоем ионита. Смолы непрерывно поступает в верхнюю часть колонны и аэролифтом передается в следующую. Весь узел десорбции состоит из 4—5 колопп. В первой из них производится отмывка смолы от илов, во второй и третьей — десорбция соответствующим десорбирующим раствором и в четвертой — отмывка смолы от избытка десорбирующего раствора. Во всех случаях вода для промывки и десорбирующий раствор подаются по противотоку движения смолы снизу вверх.

В США работает восемь заводов по методу сорбции урана из пульп (см. табл. 79). Из них наиболее крупный завод в Моаб (шт. Юта) начал функционировать еще в 1956 г. и имел производительность 1360 т руды в сутки при содержании урана около 0,25% (см. рис. 131).

### Экстракционные методы

Начиная с 1956—1957 гг. для извлечения урана из растворов после выщелачивания руд стали применять экстракционные методы, которые были разработаны для аффинажа урановых солей и для извлечения плутония из облученного урана. В настоящее время экстракция используется также для получения чистых соединений урана из растворов, получаемых при десорбции ионообменных смол. Методом экстракции извлекают уран в качестве побочного продукта при производстве удобрений и фосфорной кислоты из фосфатного сырья.

Для экстрагирования урана из водного раствора в органическую фазу было предложено большое число органических растворителей (экстрагентов), из которых наиболее широкое применение получили фосфорорганические соединения, амины, кетоны и полиэфиры (табл. 83).

В основе экстракционного извлечения урана из водных растворов лежат химические реакции. Уран образует с органическими растворителями соединения, растворимые в избытке растворителя. По механизму реакций экстракции и других протекающих при этом химических процессов растворители условно разделяют на три группы [40].

К первой группе относят растворители, механизм экстрагирования в которых заключается в образовании сольватов, обладающих псевдоорганическими свойствами. Он характерен для некоторых фосфорорганических соединений, кетонов и эфиров. Уран извлекают этими растворителями пре-

имущественно из азотнокислых растворов. Другие анионы, присутствующие в водном растворе, ухудшают экстракцию. Эта группа кислородсодержащих растворителей, типичными представителями которой являются ТБФ, гексон и диэтиловый эфир, характеризуется высокой растворимостью образующихся сольватов в избытке растворителя.

Таблица 83

Экстрагенты, используемые в урановой промышленности

| Экстрагент                                  | Химическая формула                                                                                                       | Температура кипения, °С | Температура испарения, °С | Удельный вес, г/см <sup>3</sup> | Растворимость в воде, г на 100 мл | Вязкость, сПз |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| Трибутилфосфат (ТБФ)                        | $(C_4H_9)_3PO_4$                                                                                                         | 289<br>(разложение)     | 145                       | 0,97                            | 0,6                               | 3,45          |
| Метилизобутилкетон (гексон)                 | $  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  CH_3 - C - C - CH_3 \\     \quad   \\  O \quad CH_3  \end{array}  $                  | 73,6                    | -7                        | 0,68—0,69                       | 3,7                               | —             |
| Диэтиловый эфир (Et <sub>2</sub> O)         | $C_2H_5 - O - C_2H_5$                                                                                                    | 34,5                    | -41                       | 0,71                            | 7,5                               | 0,24          |
| Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК) | $  \begin{array}{c}  O - P[OCH_2 - CH - (CH_2)_3 - CH_3]_2 \\    \quad \quad   \\  OH \quad \quad C_2H_5  \end{array}  $ | —                       | —                         | —                               | —                                 | —             |
| Три- <i>n</i> -октиламин (ТОА)              | $[CH_3 - (CH_2)_7]_3N$                                                                                                   | 340                     | 145                       | 0,82                            | 0,0007                            | —             |
| Три- <i>n</i> -дециламин (ТДА)              | $[CH_3 - (CH_2)_9]_3N$                                                                                                   | —                       | —                         | —                               | —                                 | —             |
| Керосин (применяется как разбавитель)       | —                                                                                                                        | 170—240                 | 8—43                      | 0,74                            | Нерастворим                       | 0,3—0,5       |

По характеру взаимодействия образование сольватов в процессе экстракции сравнивают с гидратацией уранил-иона в водном растворе [239]. Уранил-ион в том и другом случае является акцептором электронов, а экстрагент — донором электронов. Донорами почти всегда являются атомы кислорода, которые входят в функциональные группы органического экстрагента. Трибутилфосфат является сильным донором и может вытеснить всю гидратационную воду, связанную с уранил-ионом. Диэтиловый эфир не такой сильный донор, как ТБФ, поэтому он вытесняет лишь часть воды, связанной с уранил-ионом.

Экстрагенты второй группы — алкилорто- и алкилпирофосфаты — являются еще более сильными донорами, чем ТБФ. Они образуют устойчивые комплексы и удерживают уран в органической фазе настолько прочно, что его трудно перевести обратно в водную фазу. Механизм экстракции в этом случае является жидкостным катионным обменом. Примером подобных процессов является извлечение урана кислыми алкилфосфатами (Д-2-ЭГФК или октилпирофосфорной кислотой) из сернокислых и фосфорнокислых растворов.

Экстрагенты третьей группы — амины — также образуют устойчивые уранорганические комплексы и прочно удерживают уран в органической фазе. Механизм экстракции урана аминами напоминает механизм анионообменной сорбции. Эти экстрагенты успешно применяются для извлечения урана из сернокислых и солянокислых растворов (например, ТОА, ТДА и пр.).

Уранорганические комплексы в растворителях второй и третьей групп растворимы слабо. Поэтому при применении их необходимо вводить разбавители, которые сохраняют эти соединения в органической жидкой фазе. Такими разбавителями являются керосин, спирты, гексон и пр.

Первая группа растворителей применяется в основном для аффинажа урана и при переработке облученного топлива, где используются кислые азотнокислые растворы. Для экстракционной переработки рудных растворов используют кислые алкилфосфаты и органические амины, при выборе которых учитывают не только значение коэффициента распределения урана между органической и водной фазами, но и чисто технологические требования. Главными из них являются доступность и дешевизна экстрагента, малая растворимость в воде, огне- и взрывобезопасность, удельный вес, значительно отличающийся от удельного веса воды, и, наконец, малая вязкость. Все эти требования должны обеспечить высокую степень извлечения, малые потери экстрагента и высокую скорость расслаивания водной и органической фаз.

Большинству из указанных требований применяемые экстрагенты удовлетворяют, а уменьшение их вязкости достигается разбавлением органическими разбавителями (чаще всего керосином).

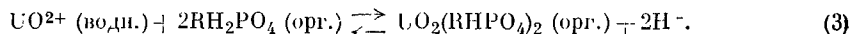
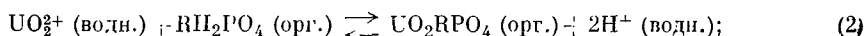
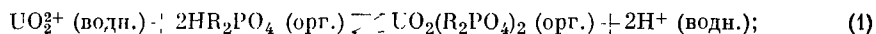
Операция экстракции урана всегда сопровождается операцией реэкстракции — извлечения урана из органической фазы с последующим возвращением экстрагента в цикл. Кроме того, почти всегда перед реэкстракцией органическая фаза промывается для удаления из нее перешедших вместе с ураном примесных элементов.

Объем промывного раствора обычно составляет 10—20 % объема рафината. При этом около 80 % экстрагировавшихся примесей удаляются из органической фазы. Возвратимые потери урана при этом не превышают 3—5 %.

Выбор реэкстрагента и эффективность процесса реэкстракции зависят от прочности связи урана с экстрагентом. Чем эффективнее экстрагент по отношению к урану, тем труднее его реэкстрагировать.

Из таких экстрагентов, как ТБФ, гексон и диэтиловый эфир (первая группа), извлекающих уран в форме сравнительно нестойких сольватов и характеризующихся невысокими коэффициентами распределения урана, реэкстракция урана достигается сравнительно легко. В качестве реэкстрагирующих растворов в этом случае используют воду и слабые растворы азотной кислоты.

Значительно труднее реэкстрагировать уран из органических растворов кислых алкилфосфатов, которые образуют с ионом уранила устойчивые соли типа



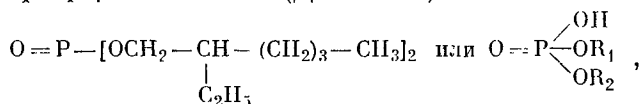
Равновесие в этих реакциях может быть сдвинуто влево лишь при использовании концентрированных кислот (10 М HCl или HNO<sub>3</sub>) или растворов соды, так как трикарбонатный комплекс уранила, образующийся в последнем случае, еще более устойчив, чем алкилфосфатный.

При извлечении четырехвалентного урана алкилпирофосфатами образуются также весьма стойкие комплексы. Реэкстракция в этом случае может быть лишь твердофазной с применением плавиковой кислоты или ее солей. Образующийся при реэкстракции нерастворимый в воде UF<sub>4</sub> выводится из системы и равновесие сдвигается в сторону образования свободной алкилпирофосфорной кислоты.

Экстракция урана аминами связана с ионным обменом. Поэтому для реэкстракции в данном случае можно применять водные растворы анионов, замещающих ион трисульфатуранила. Такими растворами являются подкисленные растворы аммонийных или натриевых солей азотной или соляной кислот. Для реэкстракции урана из аминов можно пользоваться и карбонатными растворами.

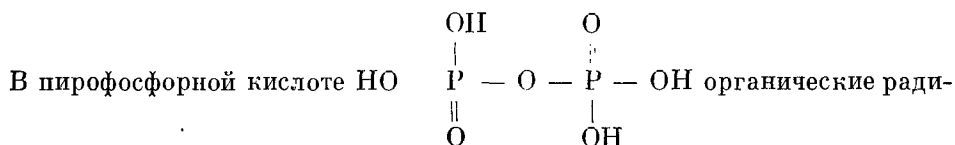
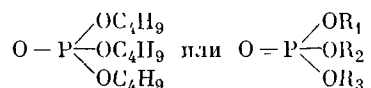
**Экстракция урана с применением алкилфосфатов.** Алкилфосфаты разделяют на две группы: органические производные ортофосфорной кислоты (алкилортофосфаты) и производные пиррофосфорной кислоты (алкилпиррофосфаты).

Если в ортофосфорной кислоте  $O = P \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$  два иона водорода заместить органическими радикалами, получится диалкилортофосфат, например ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК)

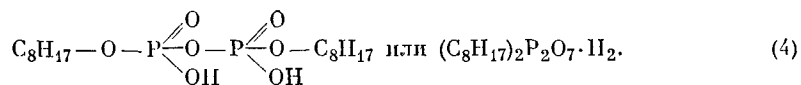


где  $R_1$  и  $R_2$  могут быть одинаковыми или различными органическими радикалами.

Замещение в ортофосфорной кислоте всех ионов водорода органическими радикалами приводит к образованию триалкилфосфатов, типичным представителем которых является трибутилфосфат (ТБФ)



калы могут замещать ионы водорода и в оксигруппах. Из таких соединений наиболее важными являются диалкилзамещенные пиррофосфорной кислоты, например октилпиррофосфорная кислота



Алкилфосфаты синтезируют обработкой соответствующих спиртов пятиокисью фосфора. Реакция синтеза сильно экзотермична, и ее проводят обычно в разбавителе (керосине) с отводом тепла. При температуре выше  $70^\circ C$  начинается гидролиз алкилпиррофосфатов, в результате чего образуются ортофосфаты. Как правило, реакции синтеза приводят к получению смеси моно-, ди- и тризамещенных алкилфосфатов, которая затем разделяется экстракционным методом, основанным на резко различающейся растворимости соединений в воде и других растворителях. Химические реакции (1) — (3), протекающие при экстракции и реэкстракции урана моно- и диалкилфосфатами, приведены выше.

Реакции экстракции трибутилфосфатом будут описаны ниже.

**Экстракция урана с применением аминов.** Органические амины представляют собой продукты замещения водорода аммиака углеводородными радикалами  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$ , которые могут быть одинаковыми или различными:  $R_1NH_2$  — первичные амины,  $R_2NH$  — вторичные амины и  $R_3N$  — третич-

ные амины. Наилучшими экстрагентами урана являются высокомолекулярные вторичные и третичные амины, в частности три-*n*-октиламин  $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$  (ТОА) и три-*n*-дециламин  $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_9]_3\text{N}$  (ТДА). Они дают высокий коэффициент распределения, слабо растворяются в воде и в смеси с разбавителем имеют относительно высокую скорость разделения фаз [201].

Механизм извлечения урана из сернокислых растворов этими экстрагентами аналогичен механизму сорбции на анионитах. Ионы металлов могут экстрагироваться аминами только в виде анионов. В зависимо-

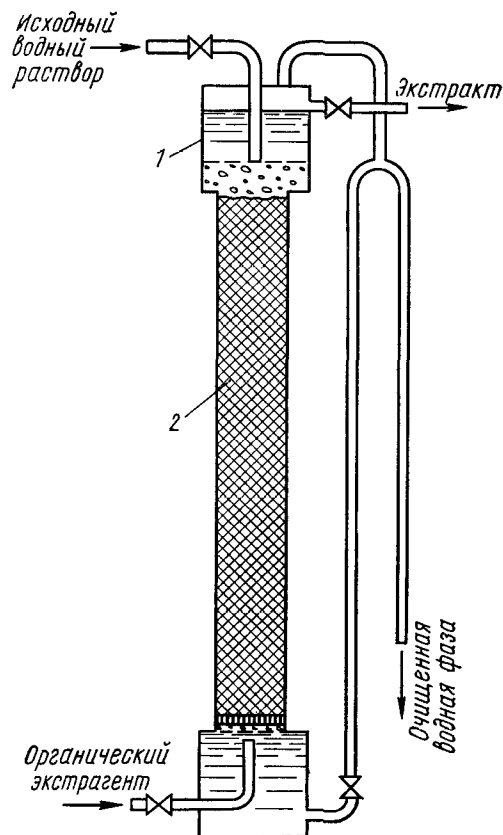


Рис. 140. Схема экстракционной колонны с насадкой:

1 — секция разделения фаз; 2 — корпус колонны с насадкой.

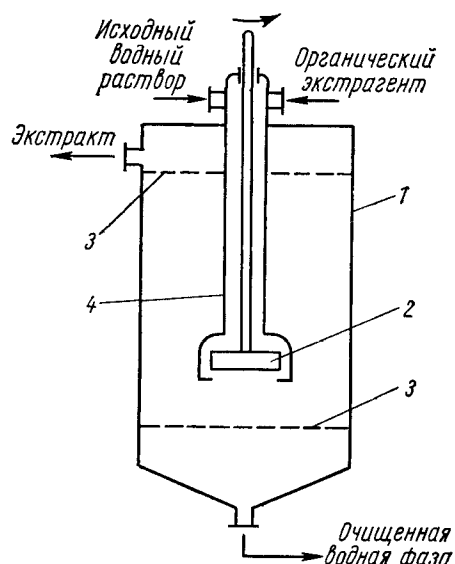
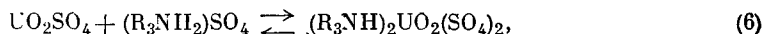


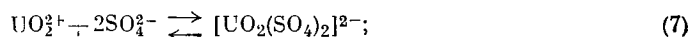
Рис. 141. Схема смесителя-отстойника типа внутреннего отстойника:

1 — корпус отстойника; 2 — турбинная мешалка; 3 — перфорированные перегородки для разделения фаз; 4 — корпус смесителя экстрагента и водной фазы.

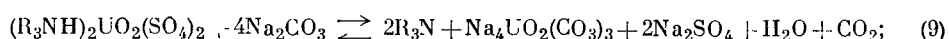
сти от кислотности раствора при экстракции образуются комплексы сульфата амина либо с нейтральными молекулами сульфата уранила:



либо с дисульфатными комплексами уранила с последующим замещением иона сульфата в амине:



Реэкстракция урана из аминовых экстрагентов может быть проведена водными растворами соды или азотнокислого аммония:



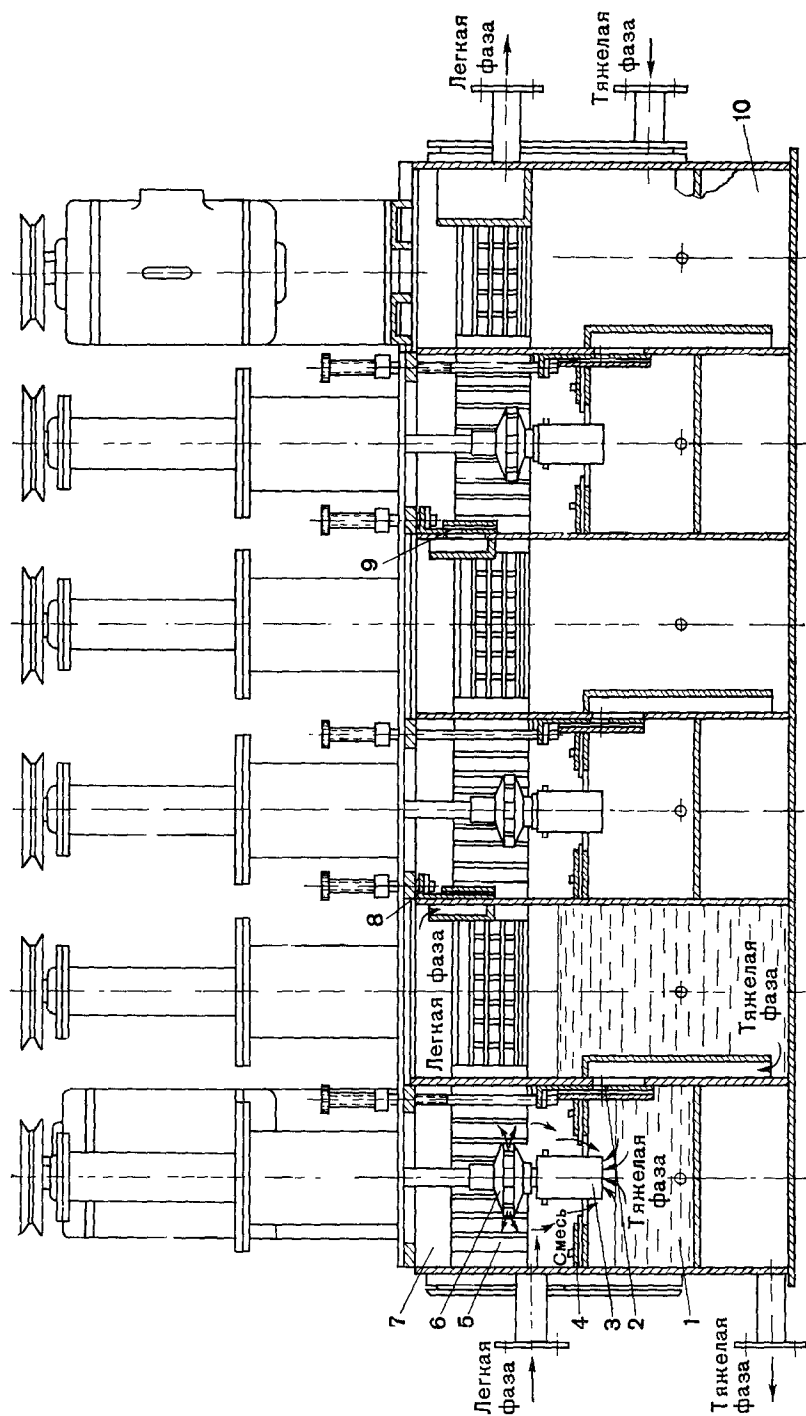


Рис. 142. Схема горизонтального смесителя-отстойника ящичного типа для экстракции урана и цветных металлов:  
 1 — форма, 2 — окно для перетона тяжелой фазы; 3 — регулировочный патрубок; 4 — задвижка; 5 — окно для перетона смеси фаз;  
 6 — турбинная мешалка, 7 — смесительная камера, 8 — заслонка; 9 — окно для перетона легкой фазы; 10 — отстойная камера.

При применении для реэкстракции содовых растворов амин остается в органической фазе в виде свободного основания, при использовании кислых реэкстрагентов он переходит в нитратную форму.

Лучшими разбавителями аминов при экстракции являются бензол и смеси высококипящих фракций ароматических углеводородов. Используемый для этих целей керосин приводит иногда к образованию трех фаз, и коэффициент распределения в нем меньше, чем в первых двух разбавителях.

**Аппаратура и технология экстракции.** Процессы экстракции и реэкстракции проводят в насадочных колоннах и смесителях-отстойниках.

Экстракционная колонна с насадкой (рис. 140) [240] представляет собой аппарат, в котором экстрагент (растворитель) и водная фаза (тяжелая жидкость) передвигаются под действием гравитационных сил. Колонна заполнена насадкой определенной формы (фарфоровые кольца, стеклянные бусы и пр.). Органическая фаза поступает в нижнюю часть колонны и движется вверх, водная фаза подается в верхнюю часть колонны и движется вниз. Один из потоков (обычно меньший по объему) делают сплошным, а другой (обычно больший по объему) — прерывистым (с нарушением прерывистости подачи). Если прерывиста легкая органическая фаза, то поверхность раздела фаз поддерживается бесифонной петлей или специальным прибором. При движении прерывистой фазы через колонну может происходить укрупнение (коалесценция) капель, хотя этому и препятствует высокая скорость течения непрерывной фазы. При укрупнении капель уменьшается площадь соприкосновения фаз, замедляется диффузия, а следовательно, и распределение растворенного вещества.

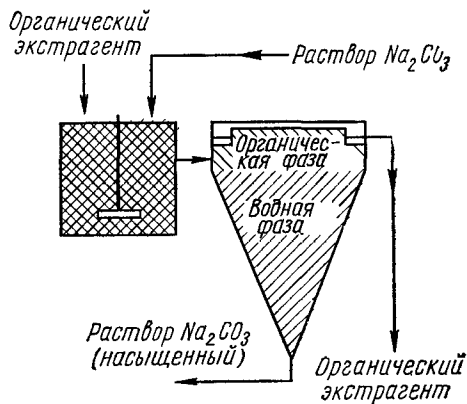


Рис. 143. Схема смесителя-отстойника для реэкстракции.

Эффективность экстракционных колонн с насадкой (или перфорированными тарелками) сильно повышается в результате пульсации жидких фаз, создаваемых специальными генераторами пульсаций (см. часть третья, рис. 26 и 27). Но применение их усложняет аппаратуру. Кроме того, для экстракторов колонного типа требуется хорошее осветление растворов. Поэтому колонные экстракторы нашли применение в производствах малого и среднего масштабов.

Для экстрагирования урана из растворов в больших масштабах (сотни и тысячи кубических метров раствора в сутки) широкое применение получили экстракторы типа смесителя-отстойника с механическим (рис. 141) и воздушным перемешиванием (рис. 142) [228]. В экстракторах последнего типа нет вращающихся частей, поэтому они все шире внедряются в промышленность.

Трехступенчатый смеситель-отстойник ящичного типа (рис. 142) состоит из трех смесительных камер (ступеней). Прямоточное движение фаз в каждой из ступеней сочетается с противоточным движением фаз во всем аппарате. Образующаяся смесь легкой и тяжелой фаз непрерывно циркулирует в камерах смешения вследствие разности удельных весов. Для создания более упорядоченного потока циркулирующей смеси в камерах смешения устанавливают аэролифтные трубы. Это приводит к дополнительному увеличению поверхности фазового контакта и улучшает гидродинамический режим аппарата.

Процессы реэкстракции протекают в смесителях-отстойниках для реэкстракции (рис. 143). При этом регенерированный экстрагент направляется на повторное использование, а очищенный водный раствор — на выщелачивание руды.

Типичный состав химических кон

| Месторасполо-<br>жение обога-<br>тительных<br>фабрик | Технологиче-<br>ский процесс                                    | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | H <sub>2</sub> O | As           | B                 | Cu            | F <sup>-</sup> |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------|-------------------|---------------|----------------|
| <i>США</i>                                           |                                                                 |                               |                  |              |                   |               |                |
| Нью-Мексико                                          | Карбонатное<br>выщелачива-<br>ние, щелоч-<br>ное осажде-<br>ние | 75—78                         | 1—7              | Следы        | < 0,005           | Следы<br>0,25 | 0,03           |
| Аризона                                              | Кислотное вы-<br>щелачива-<br>ние, экстрак-<br>ция              | 70—75                         | 0,01—<br>0,1     | 0,01—<br>0,1 | < 0,005           | 0,1           | 0,01—<br>0,04  |
| Колорадо                                             | Кислотное вы-<br>щелачива-<br>ние, ионный<br>обмен              | 65—79                         | 2—10             | Следы        | < 0,005           | < 0,03        | 0,03           |
| <i>Канада</i>                                        |                                                                 |                               |                  |              |                   |               |                |
| Блайнд-Ривер                                         | То же                                                           | 70—80                         | < 1              | < 0,01       | 0,0003—<br>0,0004 | < 0,01        | —              |
| Банкрофт                                             | » »                                                             | 60—65                         | < 1              | < 0,01       | 0,003—<br>0,005   | < 0,01        | —              |
| <i>Африка</i>                                        |                                                                 |                               |                  |              |                   |               |                |
| Конго (со сто-<br>лицей Кин-<br>шаса)                | » »                                                             | 48—73                         | 0,01—<br>0,5     | < 0,02       | 0,008—<br>0,06    | 0,4—2,0       | —              |
| ЮАР                                                  | » »                                                             | 75—85                         | —                | < 0,01       | 0,0002            | < 0,4         | —              |
| <i>Австралия</i>                                     |                                                                 |                               |                  |              |                   |               |                |
| Радиум-Хилл                                          | » »                                                             | 55—70                         | 0,2—0,5          | 0,02—<br>0,2 | 0,0004—<br>0,004  | 0,01—<br>1,0  | —              |

Наибольшее число действующих урановых заводов (см. табл. 79) работает по схеме кислотного выщелачивания, противоточной декантации и экстракции. Типичным примером применения этой схемы может служить самый крупный завод в США (расположенный в г. Грантс) фирмы «Кермак Нью-клеар» производительностью 3300 *т/сутки* (рис. 144) [233].

На этом заводе [311] пульпа с измельченной рудой разбавляется водой до содержания 50% твердого и смешивается с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH — 1,0 ÷ 1,4. Для полноты окисления добавляют MnO<sub>2</sub> или NaClO<sub>3</sub>. Тепло, выделяющееся при реакции, повышает температуру раствора до 50° С, что достаточно для выщелачивания при переработке большинства руд. Если требуется более высокая температура, то в реактор вводят пар. Уран выщелачивается из пульпы в течение 12—14 ч в 14 последовательно установленных реакторах для выщелачивания. После выщелачивания очищенный раствор контактирует с поступающим в четыре последовательно установленных смесителя-отстойника органическим растворителем, состоящим из керосина, в котором растворены 0,05 *М* технического жирного третичного амина и 2,5% изодецилового спирта. Из органической фазы уран экстрагируется 1,5 *М* раствором NaCl. Регенерированный поток органического растворителя промывают аммиачной водой, чтобы отделить молибден, который в противном случае накапливается в растворителе и уменьшает его емкость по урану. Осаждение урана из водной фазы производится аммиаком; пульпа сгущается и фильтруется в трех барабанных фильтрах и высушивается на ленточном транспортере.



## концентратов урановых руд, вес. %

| Прочие<br>галлоиды             | Fe                   | MoO <sub>3</sub>                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na         | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Редкие<br>земли                      | ThO <sub>2</sub>         |
|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 0,03—<br>0,11                  | 0,1—0,8              | 0,02—<br>0,06                   | 0,05—<br>0,2                  | 4,5—9,0    | 0,2—2,0                       | 0,05—<br>0,4                  | —                                    | —                        |
| 0,01—<br>0,4                   | 9—13                 | 0,05—<br>1,0                    | 0,2—3,0                       | 0,1—0,5    | 0,3—1,0                       | 0,05—<br>0,3                  | —                                    | —                        |
| 0,08                           | 1—5                  | 0,02—<br>0,5                    | 1—5,5                         | 0,2—4,5    | 3,17                          | 0,36                          | —                                    | —                        |
| 0,04—<br>0,22<br>0,01—<br>0,04 | 0,15—<br>0,45<br>~ 1 | 0,03—<br>0,04<br>0,001—<br>0,01 | 0,1—<br>0,13<br>0,2—0,6       | 3—4<br>1—2 | 0,5—1,5<br>0,3—0,5            | < 0,002<br>< 0,002            | 0,0015—<br>0,008<br>0,005—<br>0,0075 | 0,01—<br>0,85<br>0,5—0,6 |
| 0,02—<br>0,03                  | 0,4—4,0              | 0,2—0,6                         | 0,25—<br>0,7                  | 0,07—2,0   | 1—37                          | 0,002—<br>0,004               | —                                    | —                        |
| 0,03                           | 7,0                  | 0,01                            | 0,06                          | 0,04—0,2   | 1—5                           | 0,002                         | —                                    | —                        |
| 0,05—<br>0,15                  | > 4                  | 0,01—<br>0,08                   | 0,1—1,0                       | 2          | 0,5—2,5                       | < 0,002                       | —                                    | —                        |

## § 5. СОСТАВ КОНЦЕНТРАТОВ УРАНОВЫХ РУД

В концентрате, получаемом на обогатительных фабриках, уран отделен от основной массы рудных компонентов, однако он все еще загрязнен сопровождающими элементами-примесями и не пригоден для использования в качестве ядерного горючего. В нем присутствует более 40 элементов-примесей, содержание которых зависит от методов выщелачивания и извлечения урана из раствора. При выщелачивании руды H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в раствор вместе с ураном переходит значительно больше примесей, чем при выщелачивании его карбонатными растворами. При извлечении урана из растворов после выщелачивания осадительными методами содержание примесей в концентрате будет во много раз больше, чем при использовании методов сорбции и экстракции. Форма соединений, в виде которых уран находится в концентрате, определяется реагентом, выбранным для конечного осаждения урана. При осаждении урана из очищенных и сконцентрированных растворов аммиаком и прокаливанием осадков уран присутствует в концентратах в виде U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. При осаждении урана растворами NaOH он присутствует в концентрате в виде ураната натрия.

Типичный состав концентратов урановых руд, получаемых различными методами обогащения и из разных руд, приведен в табл. 84 [241].

Концентраты различных обогатительных фабрик значительно отличаются по содержанию урана и примесей, что необходимо учитывать при выборе метода их переработки.

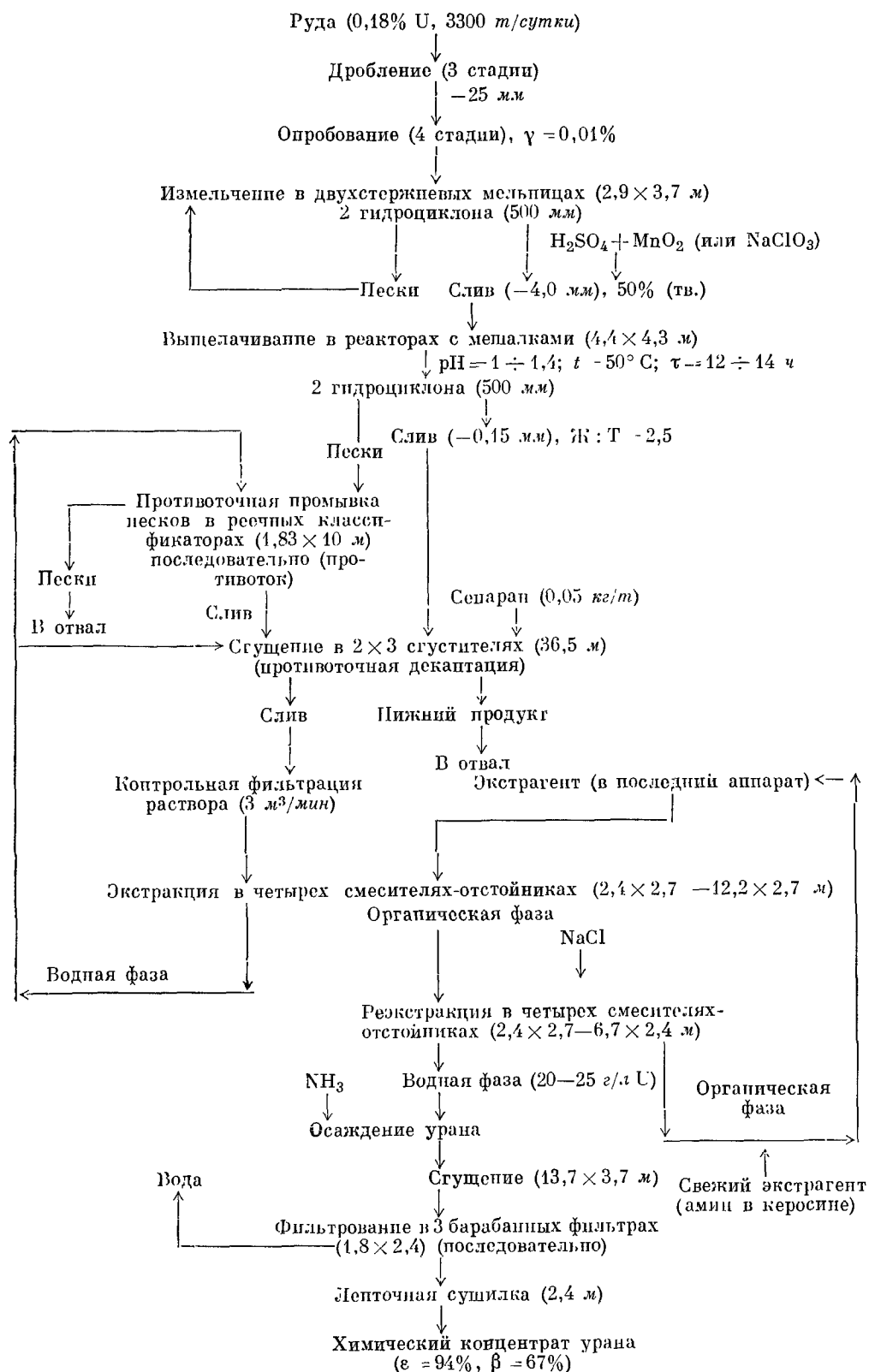


Рис. 144. Технологическая схема завода фирмы «Гермак Нуклеар» (США) ( $\gamma$  — весовой выход,  $\beta$  — содержание урана в продукте;  $\epsilon$  — извлечение).

# Г Л А В А XIII

## МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРАТОВ УРАНОВЫХ РУД

### § 1. ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ УРАНА И ВЫБОР МЕТОДА ОЧИСТКИ

Для успешного протекания реакции деления урана из него должны быть удалены «опасные» или «запрещенные» примеси. Содержание отдельных элементов с большим сечением захвата нейтронов в уране не должно превышать сотых или миллионных долей процента. К таким примесям, например, относятся следующие элементы: бор, кадмий, редкие земли и пр. (см. приложение 2) [32]. Допустимыми примесями в уране считаются только немногие трудноудаляемые элементы с малым сечением захвата нейтронов. К ним относятся кислород и углерод, содержание которых в сумме допускается в пределах нескольких десятых процента (0,1—0,3%). Примеси кислорода и углерода в уране не влияют на его ядерные свойства и оказывают неблагоприятное действие только на механические свойства металла. В частности, они ухудшают пластичность урана и его коррозионную стойкость. Согласно спецификации Международного агентства по атомной энергии при ООН общий коэффициент опасности для урана, вычисляемый как сумма отдельных коэффициентов опасности по каждой примеси, не должен превышать 0,25% [242].

Допустимые содержания примесей в уране согласно этой спецификации приведены в табл. 85.

Т а б л и ц а 85

Допустимые содержания примесей в уране по данным  
Международного агентства по атомной энергии при ООН

| Примесь  | Содержание                                   |                   | Примесь | Содержание                                   |        | Примесь             | Содержание                                   |        |
|----------|----------------------------------------------|-------------------|---------|----------------------------------------------|--------|---------------------|----------------------------------------------|--------|
|          | части<br>на<br>мил-<br>лион<br>(максимально) | вес. %            |         | части<br>на<br>мил-<br>лион<br>(максимально) | вес %  |                     | части<br>на<br>мил-<br>лион<br>(максимально) | вес. % |
| Алюминий | 20                                           | 0,002             | Хром    | 25                                           | 0,0025 | Азот                | 100                                          | 0,010  |
| Бор      | 0,2                                          | $2 \cdot 10^{-5}$ | Кобальт | 25                                           | 0,0025 | Кремний             | 40                                           | 0,004  |
| Кадмий   | 0,2                                          | $2 \cdot 10^{-5}$ | Железо  | 150                                          | 0,015  | Двуокись<br>кремния | 30                                           | 0,003  |
| Углерод  | 600                                          | 0,06              | Никель  | 80                                           | 0,008  |                     |                                              |        |

В соответствии с указанной спецификацией уран должен поставляться в виде цилиндрических отливок или заготовок диаметром от 50 до 150 мм и длиной от 250 до 500 мм. Удельный вес литого металла должен быть более 18,80 г/см<sup>3</sup>, диаметр зерна — не более 200 мкм, ориентация кристаллов —

хаотическая. По внешнему виду отливки должны быть без окалины, с чистой поверхностью. Не допускаются вмятины, трещины, раковины глубиной более 0,5 см. Допускаются лишь такие дефекты, которые исчезнут при окончательной прокатке отливки или заготовки. Концы заготовок не должны иметь никаких трещин и усадочных раковин. Технические условия на уран, в соответствии с которыми отдельные страны согласились поставить металл Международному агентству по атомной энергии, приведены в табл. 86.

Таблица 86

Технические условия на металлический уран (необогащенный),  
по данным отдельных стран

| Характеристика                                          | Бельгия                     |                            |                          | Канада                      |                            |                          | США                         |                            |                          |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
|                                                         | максимально на одну отливку | минимально на одну отливку | среднее по всем отливкам | максимально на одну отливку | минимально на одну отливку | среднее по всем отливкам | максимально на одну отливку | минимально на одну отливку | среднее по всем отливкам |
| Гарантированное содержание примесей, частей на миллион: |                             |                            |                          |                             |                            |                          |                             |                            |                          |
| алюминий                                                | 20                          | —                          | 12                       | 20                          | 10                         | 15                       | 35                          | —                          | 20                       |
| бор                                                     | 0,2                         | —                          | < 0,2                    | 0,2                         | 0,1                        | 0,15                     | 0,5                         | —                          | 0,25                     |
| кадмий                                                  | 0,2                         | —                          | < 0,15                   | 0,1                         | 0,1                        | 0,1                      | 0,5                         | —                          | 0,25                     |
| углерод                                                 | 600                         | 200                        | 400                      | 400                         | 100                        | По требованию            | 600                         | —                          | 200                      |
| хром                                                    | 3                           | —                          | 3                        | 20                          | 10                         | 12                       | 50                          | —                          | 25                       |
| кобальт                                                 | 2                           | —                          | 2                        | 1                           | 1                          | 0,1                      | 30                          | —                          | 25                       |
| железо                                                  | 100                         | —                          | 65                       | 100                         | 65                         | 80                       | 175                         | —                          | 150                      |
| никель                                                  | 10                          | —                          | 10                       | 50                          | 25                         | 35                       | 100                         | —                          | 100                      |
| азот                                                    | 60                          | —                          | 30                       | 40                          | 20                         | 30                       | 100                         | —                          | 100                      |
| кремний (двуокись)                                      | 20                          | —                          | 15                       | 50                          | 30                         | 40                       | 100                         | —                          | 100                      |
| водород                                                 | 2                           | —                          | 1                        | 10                          | 5                          | 8                        | 2                           | —                          | 2                        |
| магний                                                  | 2                           | —                          | 1                        | 30                          | 15                         | 20                       | 25                          | —                          | 25                       |
| марганец                                                | 10                          | —                          | 5                        | 5                           | 2                          | 3                        | 25                          | —                          | 10                       |
| Удельный вес отливки, г/см <sup>3</sup>                 | —                           | 18,81                      | 18,9                     | —                           | 18,9                       | 18,95                    | —                           | 18,80                      | 18,85                    |
| Размер зерна, мкм                                       | 2000                        | —                          | —                        | 200                         | 20                         | —                        | 200                         | —                          | —                        |
| Ориентация кристаллов                                   | Хаотическая                 |                            |                          |                             |                            |                          |                             |                            |                          |
| Общий коэффициент опасности, % *                        | —                           | 0,2                        | 0,1 — 0,15               | —                           | 0,25                       | 0,20                     | —                           | 0,30                       | 0,25                     |
| Стоимость 1 кг, амер. долл.                             | —                           | —                          | 34                       | —                           | —                          | —                        | —                           | —                          | 54,34                    |

\* Общий коэффициент опасности для урана принято выражать суммой отдельных коэффициентов опасности  $\rho$  для каждого элемента. Величина  $\rho$ , т. е. произведение содержания примеси  $x$  (в %) на коэффициент захвата нейтронов данной примесью  $\rho$ , вычисляется для каждого элемента по формуле

$$\rho = \frac{\sigma_a}{A^B} \cdot \frac{238}{A^B},$$

где  $\sigma_a$  — эффективное сечение захвата, барн; 238 — атомный вес урана;  $A^B$  — атомный вес элемента, для которого вычисляется коэффициент

### Выбор метода очистки

Высокие требования, предъявляемые к чистоте металлического урана, создают большие трудности при его получении. Технология производства металлического урана сильно отличается от технологии получения других

металлов. Кроме стадий обогащения руды, получения технических соединений урана и восстановления их до металла в нее включается стадия тонкой очистки соединений урана перед их восстановлением. В общей сложности в результате предварительной очистки производится отделение от урана более 40 элементов, сопутствующих ему в рудах. Однако в процессе восстановления обычно не только не достигается очистка металла, но и происходит его загрязнение в результате попадания примесей из тиглей и материалов, используемых в качестве восстановителей и футеровки. Другая особенность технологии получения урана обуславливается его высокой химической активностью, приводящей к загрязнению металла примесями из окружающей среды, что вызывает необходимость проведения отдельных операций в вакууме или в инертной атмосфере, а также применения химически чистых химикатов и т. п. Таким образом, качество металлического урана почти полностью определяется эффективностью химической очистки исходных материалов, из которых получается металл.

В промышленности для очистки урановых концентратов применяются две группы методов: 1) осадительные, включающие в себя очистку кристаллизацией, карбонатную, оксалатную, пероксидную и другие виды химической очистки, и 2) экстракционные методы с применением трибутилфосфата или других экстрагентов.

Осадительные методы, которые долгое время оставались основными, за последние годы начинают постепенно вытесняться более совершенными экстракционными методами. Однако они все еще имеют очень важное промышленное значение. Кроме очистки растворов урана от примесей эти методы позволяют перевести уран в соединения, требующиеся для дальнейшей переработки их до металлического урана.

Исходными продуктами для производства чистых солей урана служат химические концентраты с высоким содержанием урана (см. табл. 84), которые представляют собой в основном техническую закись-окись урана или соли типа уранатов.

Выбор метода очистки концентрата зависит от природы и количества сопровождающих уран примесей, от заданной степени очистки и влияния используемых химических реактивов на чистоту готового продукта. Так как свойства присутствующих в концентрате примесей различны, то трудно найти такой метод, который позволил бы за один прием отделить все примеси. Поэтому на практике обычно пользуются комбинацией методов, с тем чтобы получить конечный продукт нужного качества [243].

## § 2. ОСАДИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

### Очистка урана кристаллизацией уранилнитрата

Этот метод прост по своему техническому выполнению и не требует затраты реактивов на осаждение урана. Применение его основано на различной растворимости уранилнитрата в воде при различных температурах (рис. 145) [40]. В зависимости от кислотности среды выделяются различные кристаллогидраты уранилнитрата. Гексагидрат кристаллизуется из водных или слабокислых растворов, тригидрат — из концентрированных, а дигидрат — из дымящего раствора азотной кислоты [244]:

| Содержание свободной $\text{HNO}_3$ , % | Содержание $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ | Состав твердой фазы     |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| 0                                       | 56,08                                   | Гексагидрат             |
| 30,15                                   | 37,99                                   | Гексагидрат + тригидрат |
| 53,71                                   | 27,49                                   | Тригидрат + дигидрат    |
| 68,83                                   | 22,49                                   | Дигидрат                |

Тригидрат и дигидрат уранилнитрата можно получить также обезвоживанием гексагидрата над серной кислотой или выдерживанием последнего в сухой атмосфере. Безводный уранилнитрат можно получить нагреванием кристаллогидратов при 170—180° С в токе углекислоты, содержащей пары азотной кислоты.

Гексагидрат уранилнитрата — кристаллическое вещество лимонно-желтого цвета, тригидрат и дигидрат — кристаллы желтого цвета, а безводный нитрат — аморфный порошок оранжевого цвета. Уранилнитрат не образует кислых и основных солей, но известны его двойные соли с нитратами щелоч-

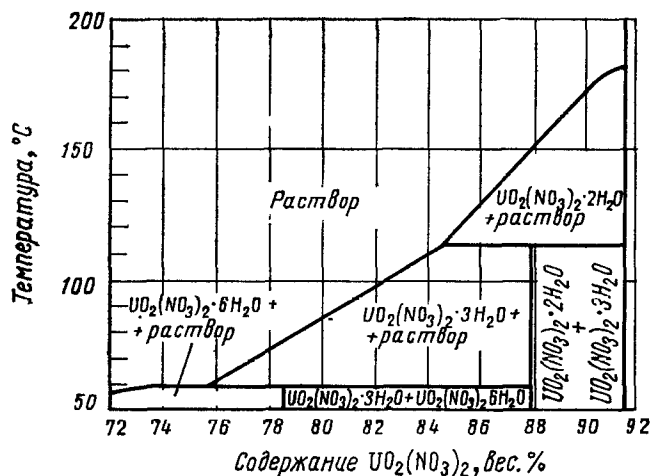


Рис. 145. Диаграмма состояния системы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ .

ных металлов и аммония. Поэтому присутствие в исходном продукте щелочных металлов не желательно, так как они плохо отделяются при кристаллизации из-за образования двойных солей типа  $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$ .

После растворения концентратов урановой руды в азотной кислоте нерастворимый остаток отделяется от раствора фильтрованием, и раствор подвергается выпариванию до насыщения. При охлаждении раствора из него выпа-

дают кристаллы уранилнитрата, а примеси преимущественно остаются в маточном растворе, который отделяется фильтрованием. До получения чистой соли процесс растворения и кристаллизации повторяют несколько раз.

При очистке солей перекристаллизацией обычно стараются получить мелкие кристаллы, так как крупные часто содержат в себе маточный раствор, который загрязняет кристаллы. На размеры кристаллов сильно влияют условия кристаллизации. Мелкие кристаллы получаются при быстром охлаждении раствора, сконцентрированного испарением при высокой температуре. Крупные кристаллы получаются в том случае, если раствор оставляют стоять при комнатной температуре и кристаллизация протекает медленно по мере испарения растворителя.

### Метод карбонатной очистки

По своему значению и применению в уранодобывающей промышленности метод карбонатной очистки стоит на одном из первых мест. Он основан на способности группы уранила образовывать растворимые карбонатные комплексы при действии карбонатов щелочных металлов и аммония на гидроксид уранила, трехоксид урана, диуранаты, перекисные соединения и соли уранила, в то время как большинство сопровождающих уран элементов таких соединений не образует и может быть отделено от карбонатного раствора урана в виде твердой фазы. Химия карбонатных соединений урани-

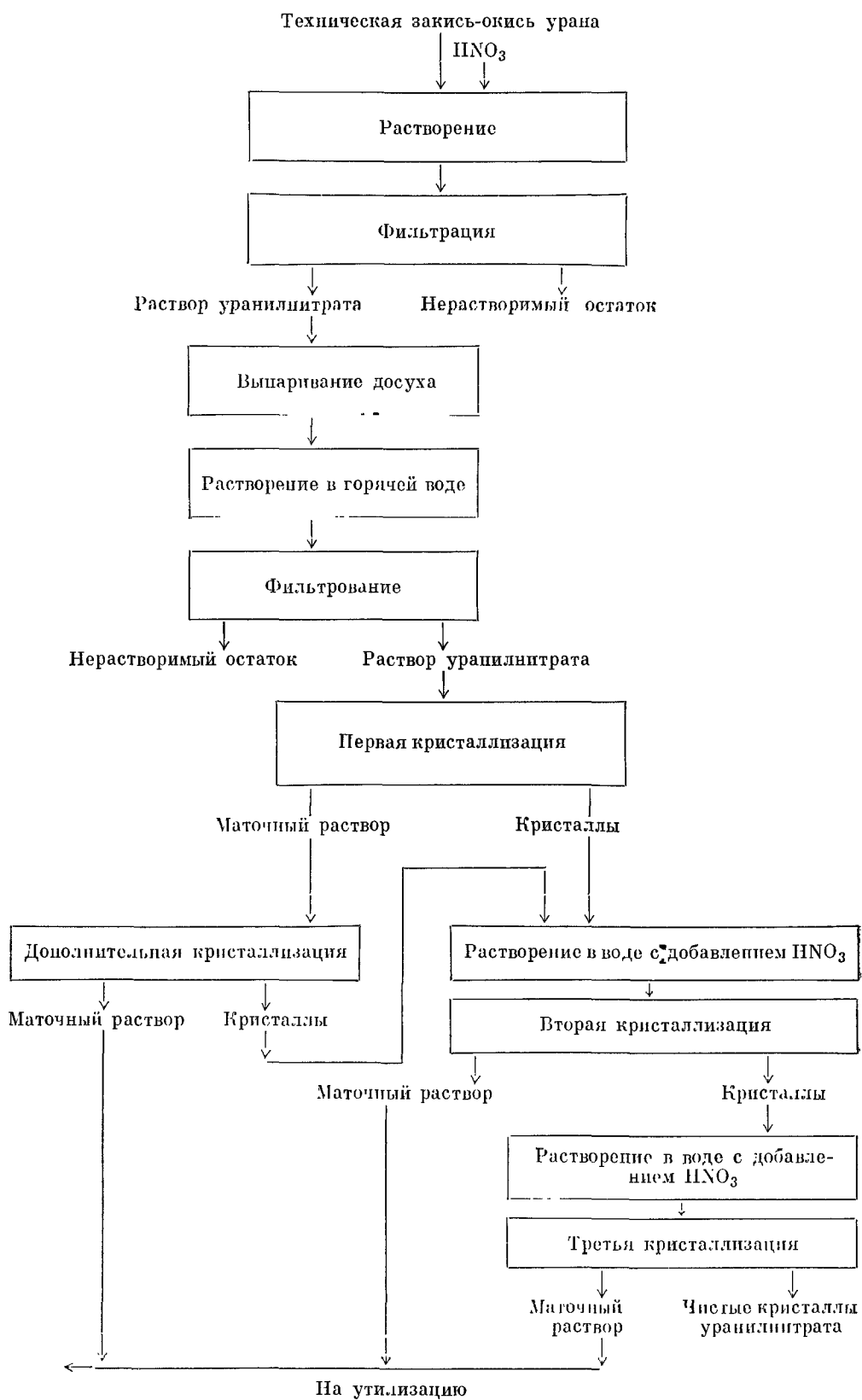


Рис. 146. Очистка технической закиси-окиси урана методом кристаллизации уранилнитрата.

ла, константы образования комплексов и свойства последних описаны в гл. VIII и XII, в параграфах, посвященных карбонатному выщелачиванию урановых руд.

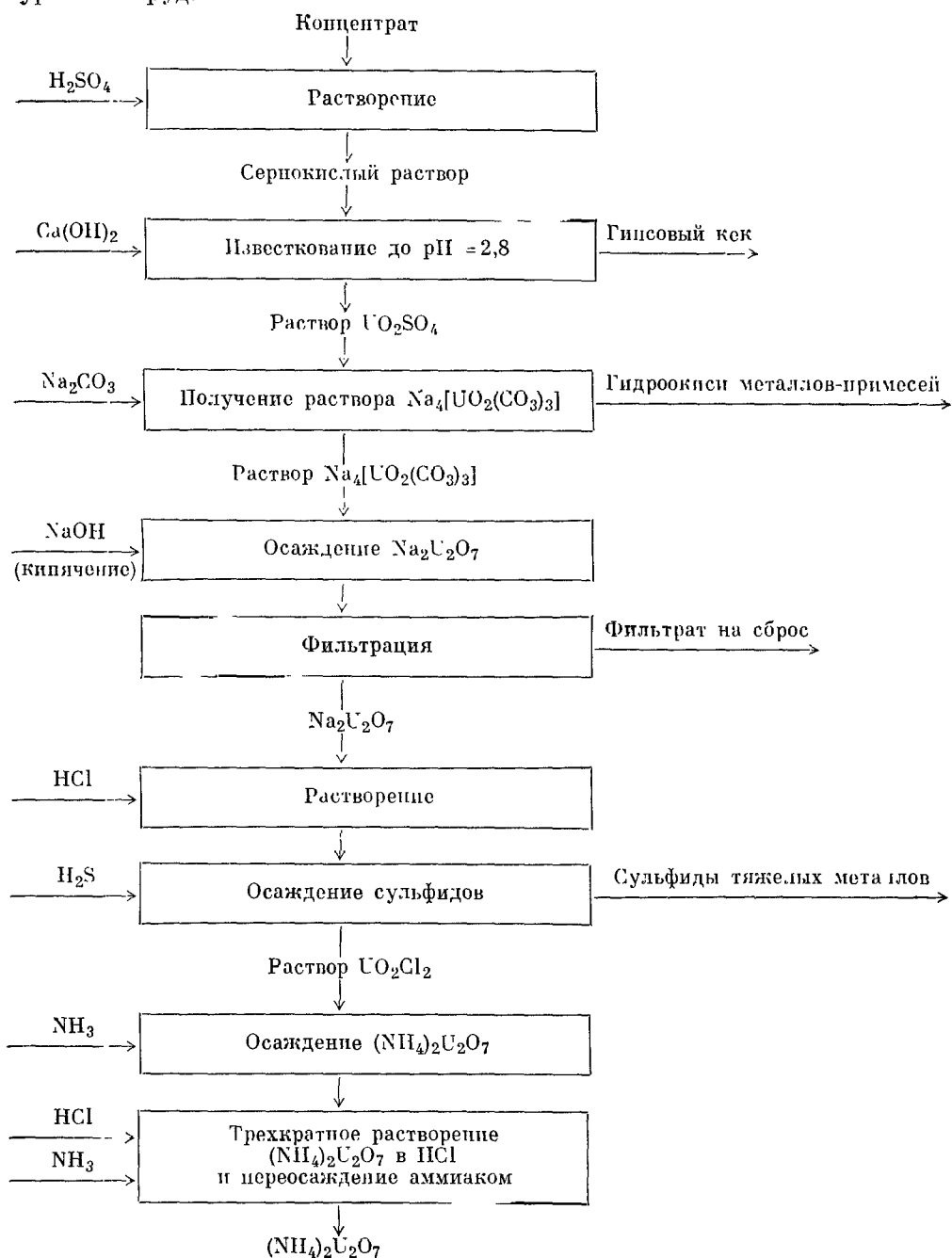


Рис. 147. Технологическая схема карбонатной очистки на заводе в Порт-Хоруп (Канада).

По карбонатному методу очистки к подогретым растворам после обработки концентратов серной или азотной кислотой добавляют горячий раствор карбоната натрия или аммония из расчета небольшого избытка по сравнению со стехиометрическим количеством.



Большая часть ионов сопровождающих уран элементов, таких, как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и пр., образуют в карбонатных растворах плохо растворимые соединения — карбонаты, основные соли и гидроксиды [245]. При большом избытке карбоната вместе с ураном в раствор переходят небольшие количества железа, алюминия, марганца, меди, редкоземельных и других сопровождающих уран элементов. Железо, трехвалентное в этих условиях, переходит в раствор в виде основного карбоната; карбонаты двухвалентного железа в данных условиях также частично растворяются. При избытке карбоната аммония в раствор частично переходят двухвалентная медь (в виде карбонатного комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_3]$ ), марганец (в виде двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MnCO}_3$ ) и алюминий (в виде двойного карбоната алюминия с щелочными металлами) [246]. Карбонаты редкоземельных элементов иттриевой подгруппы растворяются также в виде двойных солей, а карбонаты редких земель цериевой подгруппы растворяются лишь в концентрированных карбонатных растворах. Скандий и торий растворяются при избытке карбоната с образованием комплексных солей, а кальций, барий и магний в присутствии урана и избытка карбонатного иона образуют карбонаты, менее растворимые, чем уранилтрикарбонат аммония и натрия. Примеси бора, фосфора, ванадия и мышьяка в большинстве своих соединений входят в состав анионов, которые с натрием или группой аммония образуют соответствующие растворимые соли и переходят в раствор. Уран из таких растворов может быть выделен в осадок либо высаливанием под действием одноименного иона, либо кипячением раствора.

Таким образом, основное количество примесей при действии на соли уранила карбонатов щелочных металлов или аммония выпадает в виде нерастворимых осадков и может быть отделено от урана. Анионы, образованные кислотами фосфора, ванадия, бора, мышьяка и других примесей, могут быть отделены с помощью высаливателей, так как в этих условиях они не сохраняются вместе с уранилтрикарбонатным комплексным анионом. На практике для переработки концентратов используют несколько схем карбонатной очистки.

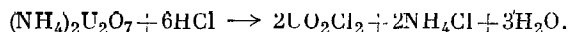
На рис. 147 приведена наиболее типичная схема, применявшаяся на канадском урановом заводе в Порт-Хоуп [26]. После отделения сульфидов тяжелых металлов она заканчивается трехкратным растворением диураната аммония в соляной кислоте и переосаждением аммиаком.

Трехкратное растворение осадка в соляной кислоте и переосаждение аммиаком производят с целью очистки продукта от натрия. Вследствие сложности и малой рентабельности этих операций в настоящее время их не применяют. Из аммонийной соли после карбонатной очистки получается техническая закись-окись урана. Для получения из нее чистой соли она растворяется в азотной кислоте с образованием раствора нитрата уранила. Окончательная очистка урана достигается экстракционным методом.

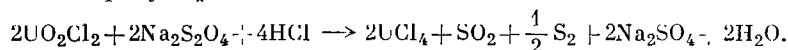
### Метод оксалатной очистки

Существует два варианта метода оксалатной очистки: по первому уран осаждается в виде оксалата четырехвалентного урана, по второму в осадок переводится уранилоксалат  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Очистка химических концентратов с использованием оксалатов четырехвалентного урана позволяет получать закись-окись, пригодную для дальнейшей ее переработки на двуокись и кондиционный тетрафторид урана [243]. Технология очистки методом выделения оксалата четырехвалентного урана сводится в основном к следующим операциям: 1) растворению химического концентрата в соляной кислоте; 2) восстановлению урана в растворе до четырехвалентного состояния; 3) осаждению оксалата четырехвалентного урана; 4) образованию комплексного раствора оксалата четырехвалентного урана; 5) выделению оксалата урана из комплексного раствора.

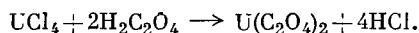
Растворение концентрата по этой схеме производится в соляной кислоте, так как полное выделение оксалата четырехвалентного урана из других сред осложняется повышенной растворимостью осадка. При растворении концентрата образуется уранилхлорид по реакции



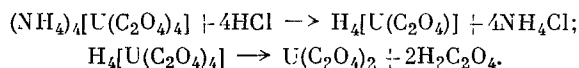
В раствор переходят также железо, марганец, кальций, ванадий, алюминий, кремний и другие элементы. Концентраты урана, полученные из азотнокислых растворов, обычно содержат соли азотной кислоты, которые осложняют восстановление урана до четырехвалентного состояния. Поэтому перед растворением их хорошо отмывают горячей водой. Растворение концентрата в соляной кислоте ведут в гуммированном реакторе при непрерывном перемешивании. Сначала в реактор заливают воду и 37%-ную соляную кислоту в соотношении 1 : 1, затем в течение 1—2 ч при непрерывном перемешивании загружают 45—50%-ный урановый концентрат из расчета на 300 л раствора кислоты 100 кг концентрата. По окончании загрузки концентрата температуру раствора поддерживают равной примерно 65° С и в течение 30 мин продолжают перемешивание. Для коагуляции кремнекислоты в раствор вводят столярный клей в виде 10%-ного раствора. Отстоявшийся раствор фильтруют через гуммированный фильтр и направляют на восстановление шестивалентного урана гидросульфитом:



Восстановлению подвергается раствор, в котором концентрация свободной кислоты составляет 5%, а концентрация урана — 16—17%. При восстановлении выделяется сера; в присутствии фосфат-иона возможно образование осадка фосфата урана, поэтому раствор после восстановления урана подвергают фильтрованию. Нерастворимый остаток несколько раз промывают горячей водой и направляют на дальнейшую переработку, а из фильтрата выделяют оксалат четырехвалентного урана:



Реакция проводится при 80—90° С и 10%-ном избытке щавелевой кислоты. В общем расход щавелевой кислоты в 1,3 раза превышает теоретически необходимое количество; при меньшем избытке не достигается полного осаждения оксалата урана. Для получения крупнокристаллического осадка в раствор перед добавкой щавелевой кислоты вводится затравка —  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Отфильтрованный и промытый осадок затем обрабатывают насыщенным раствором щавелевокислого аммония. Уран при этом переходит в раствор в виде комплексного соединения  $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ , в то время как нерастворимые в воде и щавелевокислом аммонии оксалаты других металлов остаются в осадке и отфильтровываются. Растворимое комплексное соединение уран-оксалат аммония разрушается при добавлении соляной кислоты с образованием оксалата четырехвалентного урана:



Полученные таким образом кристаллы оксалата урана прокалывают до окиси.

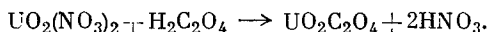
Достоинством этого метода является то, что он позволяет отделить от урана железо, марганец, ванадий, хром, фосфор, кремний, никель, бор, щелочноземельные и щелочные металлы. Но он имеет также и серьезные недостатки:

1) слишком большой расход реагентов (соляная кислота, гидросульфит натрия, щавелевая кислота и оксалат аммония);

2) трудность переработки концентратов с высоким содержанием фосфора, мышьяка и азотнокислых солей;

3) необходимость применения гуммированной аппаратуры.

В значительной мере этих недостатков лишен второй вариант оксалатного метода, основанный на осаждении уранилоксалата из нитратных растворов:



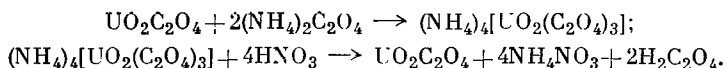
Примеси сопровождающих уран других элементов остаются в растворе из-за их повышенной растворимости в азотной кислоте. Оксалаты редкоземельных элементов в кислотах не растворяются, так же как и оксалат урана, но в присутствии последнего их растворимость повышается, что создает благоприятные условия для отделения редкоземельных элементов этим методом от урана.

Химические концентраты предварительно прокаливают при 700—800° С и растворяют в азотной кислоте. Нерастворимый остаток отфильтровывается, а из раствора осаждается уранилоксалат. Для этого в реактор из нержавеющей стали заливают раствор уранилнитрата с удельным весом 1,3—1,4 г/см<sup>3</sup> и с избыточной кислотностью 100—150 г/л.

При непрерывном перемешивании в раствор уранилнитрата постепенно добавляют измельченную щавелевую кислоту. Количество щавелевой кислоты, необходимое для осаждения урана, зависит от концентрации урана и азотной кислоты в растворе.

Осаждение проводят при комнатной температуре, так как при нагревании раствора до 60—70° С присутствующие в нем соли ванадия и других элементов разлагают щавелевую кислоту.

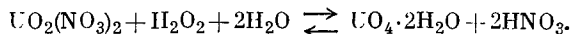
Применение комплексных соединений уранилоксалатов позволяет производить дополнительную очистку урана от примесей. Образование комплексных соединений и выделение уранилоксалата происходит по следующим реакциям:



В этом методе исключается применение соляной кислоты для растворения, гидросульфита для восстановления U (VI) до U (IV) и почти вдвое сокращается расход щавелевой кислоты.

### Пероксидный метод очистки

В основу пероксидного метода очистки положена реакция осаждения урана из азотнокислых растворов перекисью водорода



Константа равновесия этой реакции при комнатной температуре  $K = 6,7 \cdot 10^2$ . Для полноты осаждения урана необходимо применять избыток перекиси водорода и постоянно регулировать кислотность путем нейтрализации раствора аммиаком. Реакцию осаждения необходимо проводить быстро на холоду во избежание разложения перекиси водорода. Полное осаждение перекиси урана достигается при температуре раствора 40—45° С,  $\text{pH} = 2 \div 2,5$  и концентрации урана в растворе от 25 до 250 г/л [245]. При очистке этим методом требуется уже достаточно чистый исходный материал, так как примеси мешают осаждению перекиси урана или разрушают перекись водорода. Поэтому пероксидный метод в промышленности обычно сочетается с другими методами очистки, например оксалатным, фосфатным или карбонатным.

Полнота осаждения перекиси урана не достигается, если в растворе присутствуют примеси, образующие комплексные соли с ураном. К таким

примесям относятся, например, сульфаты, фториды, органические кислоты. Примеси ванадия, железа и алюминия разрушают перекись водорода, а примеси циркония, гафния, тория и другие образуют нерастворимые комплексные соединения, которые выпадают в осадок вместе с перекисью урана. Остальные примеси остаются в маточном растворе и отделяются от урана. На урановых заводах Франции [205] и Бельгии [247] пероксидная очистка применяется после экстракционного метода очистки уранилнитрата. При этом происходит дополнительная очистка от натрия, лития, магния, кальция, алюминия, редкоземельных и других элементов.

### § 3. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ УРАНА

#### Эффективность метода

Экстракционный метод очистки соединений урана имеет преимущества перед химическими методами. Осаждение, фильтрование и кристаллизация осадков обычно занимают много времени, в то время как экстракционное равновесие устанавливается в течение нескольких десятков секунд.

В связи с наличием при экстракции только жидких фаз значительно упрощается аппаратное оформление процесса, который можно в этом случае полностью автоматизировать. Так как по своей природе экстракционные процессы являются типичными диффузионными процессами, то эффективность их зависит от некоторых факторов: кислотности раствора, типа применяемого растворителя, наличия в растворе посторонних веществ, температуры и перемешивания. Практически полное извлечение вещества можно осуществить при повторении экстракционного разделения. Число операций разделения зависит от коэффициента распределения  $K_p$ , под которым понимают отношение концентраций экстрагируемого вещества в органической и водной фазах в условиях равновесия:

$$K_p = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}}.$$

Чем выше коэффициент распределения, тем большее количество вещества можно извлечь в органическую фазу за одну операцию экстракции. Резкое различие в коэффициентах распределения двух веществ дает возможность избирательно извлекать одно из них.

Другой важной характеристикой процесса экстракции являются извлечение вещества и коэффициент извлечения. Чем больший объем органической фазы контактирует до равновесия с данным объемом водной фазы, тем большее достигается извлечение:

$$\mu = \frac{G_{\text{орг}}}{G_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} = m K_p,$$

где  $\mu$  — коэффициент извлечения;  $G_{\text{орг}}$  — количество экстрагируемого вещества в органической фазе;  $G_{\text{водн}}$  — количество экстрагируемого вещества в водной фазе;  $V_{\text{орг}}$  — объем органической фазы;  $V_{\text{водн}}$  — объем водной фазы;  $m$  — отношение объемов органической и водной фаз.

Извлечение экстрагируемого вещества в органическую фазу равно отношению количества вещества, находящегося в органической фазе, к суммарному количеству вещества, находящегося во всей системе:

$$E = \frac{G_{\text{орг}}}{G_{\text{орг}} + G_{\text{водн}}} \cdot 100 = \frac{\mu}{\mu + 1} \cdot 100,$$

где  $E$  — извлечение, %.

Важным показателем эффективности экстракционного процесса является конечная концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе. При переходе в органическую фазу  $\frac{\mu}{\mu + 1} \cdot 100\%$  вещества в водной фазе его остается

$\frac{1}{\mu+1} \cdot 100\%$ . Это количество вещества, отнесенное к объему водной фазы, и будет представлять собой концентрацию вещества в растворе после экстракции:

$$C_{\text{водн}} = C_{\text{исх}} \cdot \frac{1}{\mu+1},$$

где  $C_{\text{исх}}$  — исходная концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе.

Приведенные формулы справедливы только для одноступенчатого процесса экстракции при равновесном распределении экстрагируемого вещества между органической и водной фазами. При многоступенчатой экстракции и изменяющихся коэффициентах распределения соответствующие расчеты извлечения и концентрации вещества в конечном растворе необходимо проводить для каждой ступени экстракции.

Теория и практика применения экстракционного метода подробно описаны в монографиях [248, 249]. Здесь будет рассмотрена экстракция урана только наиболее часто применяемым экстрагентом — трибутилфосфатом (ТБФ).

### Экстракция урана трибутилфосфатом

Трибутилфосфат — бесцветная вязкая жидкость, являющаяся типичным сложным эфиром. Он применяется в промышленности как пластификатор и легко может быть получен в больших количествах. ТБФ частично гидролизуются как в щелочной, так и в кислой среде. Гидролиз протекает ступенчато, причем от ТБФ отщепляется последовательно по одной алкильной группе. При этом образуются дибутилфосфорная кислота (ДБФ), монобутилфосфорная кислота (МБФ) и фосфорная кислота. Однако скорость образования ДБФ из ТБФ очень мала (менее 0,001% ч), а скорость гидролиза ДБФ и МБФ еще меньше. Важнейшие физико-химические свойства указанных бутилфосфатов приведены в табл. 87 [40].

Таблица 87

Физико-химические свойства нормальных бутилфосфатов

| Свойства                                  | ТБФ             | ДБФ                 | МБФ                 |
|-------------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| Химическая формула                        | $(C_4H_9O)_3PO$ | $(C_4H_9O)_2(OH)PO$ | $(C_4H_9O)(OH)_2PO$ |
| Молекулярный вес                          | 266,32          | 210,2               | 154,1               |
| Цвет                                      | Бесцветный      | Бледно-желтый       | Бесцветный          |
| Удельный вес при 20° С, г/см <sup>3</sup> | 0,9730          | 1,065               | 1,220               |
| Температура плавления, °С                 | <—80            | —                   | —                   |
| Теплоемкость при 25° С, кал/(г·град)      | 0,41            | —                   | —                   |
| Температура кипения, °С:                  |                 |                     |                     |
| при 760 мм рт. ст.                        | 289             | 190                 | 105                 |
| при 1 мм рт. ст.                          | 121             | —                   | —                   |
| Давление пара, мм рт. ст.:                |                 |                     |                     |
| при 100° С                                | 1               | —                   | —                   |
| при 25° С                                 | 0,006           | —                   | —                   |
| Температура вспышки, °С                   | 146             | —                   | —                   |
| Вязкость, мпз:                            |                 |                     |                     |
| при 30° С                                 | 29,5            | —                   | —                   |
| при 25° С                                 | 33,2            | 520                 | 4200                |
| при 20° С                                 | 37,4            | —                   | —                   |
| Растворимость в воде при 25° С, г/л       | 0,39            | 18                  | —                   |
| Растворимость воды в ТБФ при 95° С, г/г   | 64              | 79                  | —                   |
| Поверхностное выгижение при 25° С, дин/см | 25              | —                   | —                   |

Как видно из табл. 85, ТБФ остается жидким в широком интервале температур (от  $-80$  до  $+289^\circ\text{C}$ ) и нелетучим при комнатной температуре. Он очень плохо растворим в воде, химически устойчив, негорюч при комнатной температуре и не реагирует даже с концентрированной азотной кислотой. Его главными недостатками являются значительная вязкость и близость его плотности к плотности воды. Но оба эти недостатка могут быть в значительной мере устранены при разбавлении ТБФ подходящим инертным разбавителем. Экстрагирующая способность ТБФ после разбавления остается достаточно высокой. В качестве инертных разбавителей ТБФ применяют гексон и керосин.

Гексон, являющийся очищенным метилизобутилкетонем, кипит при  $65-75^\circ\text{C}$  и состоит в основном из *n*-гексона с небольшой примесью других производных нефти. Плотность его при  $15^\circ\text{C}$  равна  $0,680-0,690\text{ г/см}^3$ , температура вспышки  $23^\circ\text{C}$ .

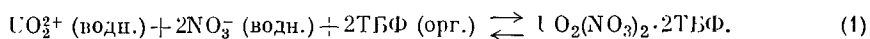
Керосин представляет собой сложный нефтяной дистиллят, кипящий в пределах  $190-270^\circ\text{C}$ . Плотность керосина при  $25^\circ\text{C}$   $0,8\text{ г/см}^3$ , температура вспышки  $38-43^\circ\text{C}$ .

Добавление разбавителя улучшает свойства ТБФ как экстрагента, но при значительных разбавлениях для обеспечения необходимой производительности требуется перерабатывать большие объемы жидкостей, что увеличивает стоимость оборудования.

Необходимо учитывать также, что разбавление экстрагента снижает устойчивость экстрагируемого комплекса уранилнитрата с ТБФ, тем самым затрудняя экстракцию и облегчая реэкстракцию. Такое влияние разбавления может быть использовано в технологии. Для реэкстракции урана из неразбавленного ТБФ необходим большой объем воды и значительное число ступеней.

Соответствующий подбор концентрации экстрагента позволяет применять для экстракции и реэкстракции аппаратуру примерно одинаковых размеров. Разбавление ТБФ позволяет проводить реэкстракцию при более высоком отношении объема органической фазы, что не только снижает содержание примесей в реэкстракте, но и уменьшает затраты на упарку раствора.

При работе с ТБФ установлено, что изменение его концентрации в керосине от 22 до 30% почти не влияет на общие расходы, оборудование и эксплуатацию. Они остаются приблизительно постоянными вследствие взаимной компенсации различных факторов. Экстракция урана трибутилфосфатом обычно описывается обратимой реакцией



Константа равновесия этой реакции может быть выражена следующим соотношением:

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{UO}_2^{2+} (\text{водн.})][\text{NO}_3^- (\text{водн.})]^2 [\text{ТБФ (орг.)}]^2}. \quad (2)$$

Здесь в скобках даны молекулярные концентрации, а ТБФ (орг.) в знаменателе означает свободный или не связанный в комплексе с уранилнитратом ТБФ.

Для 30%-ного раствора ТБФ и исходного водного раствора с концентрацией урана  $1,3\text{ M}$  и  $\text{HNO}_3$  около  $1,7\text{ M}$  константа равновесия реакции (1) равна примерно 22. Между константой равновесия реакции  $K$  и коэффициентом распределения  $K_p$  существует простая зависимость

$$K_p = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{UO}_2^{2+} (\text{водн.})]}. \quad (3)$$

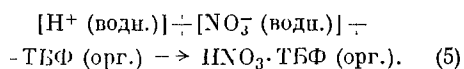
Тогда, подставляя в уравнение (2) значение  $K_p$  из уравнения (3), получим

$$\lambda = \frac{K_p}{[\text{NO}_3^- (\text{водн.})]^2 [\text{ТБФ} (\text{орг.})]^2} \text{ или } K_p = K \cdot [\text{NO}_3^- (\text{водн.})]^2 [\text{ТБФ} (\text{орг.})]^2. \quad (4)$$

Таким образом, зная константу равновесия, концентрацию ионов и концентрацию свободного ТБФ, можно определить  $K_p$ . Однако используемые растворы не являются термодинамически идеальными, поэтому необходимо вводить поправки на активность. Величины же активностей компонентов известны лишь для некоторых чистых растворов. Поэтому на практике обычно предпочитают пользоваться  $K_p$ , найденными экспериментально.

Азотная кислота является сильным высаливателем для уранилнитрата и примесей. В то же время с увеличением концентрации в водной фазе она экстрагируется более активно и в определенных условиях может даже подавить экстракцию урана.

Поведение азотной кислоты при экстракции ТБФ аналогично поведению азотнокислого уранила:



Если пренебречь коэффициентами активности и зависимостью от концентрации водородных ионов, константа равновесия  $K$  реакции (5) будет выражаться уравнением

$$K = \frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}]}{[\text{H}^+ (\text{водн.})][\text{NO}_3^- (\text{водн.})][\text{ТБФ} (\text{орг.})]}, \quad (6)$$

а зависимость между константой равновесия и коэффициентом распределения — уравнением

$$K = \frac{K_p}{[\text{NO}_3^- (\text{водн.})][\text{ТБФ}]} \text{ или } K_p = K \cdot [\text{NO}_3^- (\text{водн.})] \cdot [\text{ТБФ} (\text{орг.})]. \quad (7)$$

Значение константы равновесия реакции для азотной кислоты в зависимости от условий колеблется от 0,177 до 0,45.

Таким образом, коэффициент распределения уранилнитрата между водным раствором и раствором ТБФ в разбавителе определяют следующие факторы: 1) концентрация урана; 2) концентрация азотной кислоты; 3) концентрация нитратов металлов-примесей; 4) концентрация свободного ТБФ и общая его концентрация в разбавителе; 5) тип разбавителя; 6) температура растворов.

При высоких концентрациях урана наблюдается конкурентная экстракция уранилнитрата и азотной кислоты. Для 30%-ного раствора ТБФ в керосине эти данные приведены на рис. 148 и 149. Пользуясь приведенными на этих рисунках графиками, можно определить равновесный состав водной и органической фазы для любого исходного состава. При изменении концентрации ТБФ емкость органической фазы по урану изменяется (табл. 88). Изменяются и коэффициенты распределения урана и азотной кислоты, однако общая картина сохраняется.

Экстракцию всегда выгоднее проводить с максимальным насыщением ураном органической фазы. В этом случае расходуется наименьшее количе-

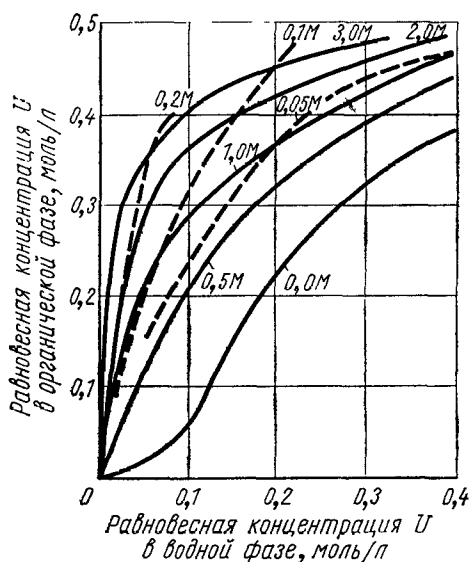


Рис. 148. Изотермы экстракции уранилнитрата 30%-ным раствором ТБФ в керосине при постоянной кислотности водной (сплошные линии) или органической (пунктирные линии) фазы (температура 25° С).

ство экстрагента, и сам уран, находящийся в органической фазе, высаливает экстрагированные примеси обратно в водную фазу.

Уранилнитрат может быть эффективно экстрагирован трибутилфосфатом из азотнокислых растворов, не содержащих высаливающего агента. Вблизи

Таблица 88

**Предел насыщения органической фазы уранилнитратом в зависимости от концентрации ТБФ в керосине**

| Концентрация ТБФ в керосине, об. % | Максимальное насыщение, г U на 1 л органической фазы |
|------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 100                                | до 400                                               |
| 60                                 | 230—240                                              |
| 40                                 | 150—240                                              |
| 20                                 | 70—80                                                |
| 10                                 | 30—40                                                |
| 5                                  | 15—20                                                |

точки насыщения ТБФ уранилнитратом присутствие высаливающего агента вообще не сказывается на распределении урана между водной и органической фазами.

Однако при небольшой концентрации урана и при наличии высаливающих нитратов коэффициенты распределения урана увеличиваются во много раз. Например, если водная фаза содержит менее 10 г/л урана,  $K_p$  можно увеличить, изменяя концентрацию  $\text{HNO}_3$  в пределах 3—6 М до 300 и более. Коэффициенты распределения урана уменьшаются с ростом температуры, так как реакция (1) является экзотермической.

Этим обстоятельством иногда пользуются при реэкстракции урана из органической фазы, подогревая водный раствор до 50—70° С. По мере приближения к насыщению органической фазы по урану влияние температуры на  $K_p$  уменьшается.

Поведение примесей при экстракции урана из азотнокислых растворов может быть различным. Наиболее вредное влияние оказывают примеси анионов, так как комплексообразование уранила с ионами фтора, сульфата, фосфата и карбоната препятствует экстракции урана в трибутилфосфат. Если концентрация комплексообразующих анионов настолько велика, что экстракция урана значительно ухудшается, к раствору добавляются катионы, образующие значительно более прочные комплексы, чем уранил. Например, ион алюминия эффективно устраняет мешающее действие фторид-иона, образуя с ним комплексный ион.

В обычных условиях (25 % ТБФ, 1—3 М  $\text{HNO}_3$ ) почти все другие элементы экстрагируются настолько мало, что уран полностью отделяется от них. Установлено, что для наиболее полного отделения элемента от урана его коэффициент распределения должен быть менее 0,01 (табл. 89).

Из табл. 89 видно, что для большинства элементов, сопровождающих уран, это условие обычно выполняется [40]. Исключением являются только ионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ . Ион  $\text{Ce}$  (IV), однако, при нормальных условиях экстрак-

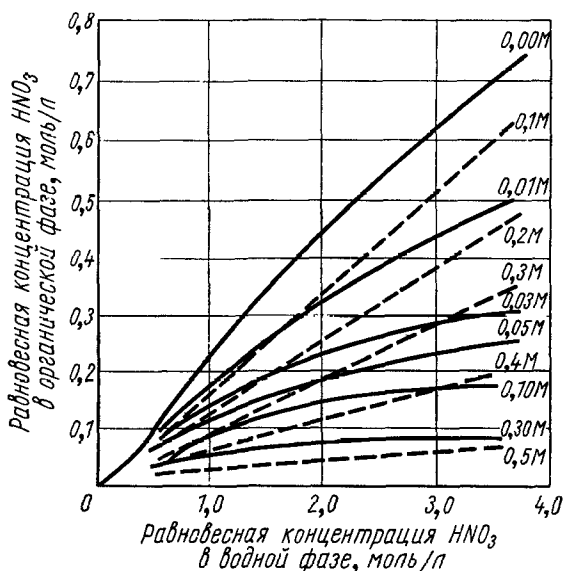


Рис. 149. Изотермы экстракции азотной кислоты 30%-ным раствором ТБФ в керосине при постоянной концентрации урана в водной (сплошные линии) и органической фазе (пунктирные линии) (температура 25° С).



Распределение различных нитратов между водной  
и органической фазами

| Ион       | Состав водной фазы                                        | Концентра-<br>ция ТБФ,<br>вес. % | $K_p$   |
|-----------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|---------|
| $Al^{3+}$ | 4,7 M $HNO_3$ , 7,2 г/л Al                                | 15                               | 0,0003  |
| $Ca^{2+}$ | 4,7 M $HNO_3$ , 7,5 г/л Ca                                | 15                               | 0,0003  |
| $Ca^{2+}$ | 1 M $Ca(NO_3)_2$                                          | 30                               | 0,008   |
| $Co^{2+}$ | 2,14 M $Co(NO_3)_2$                                       | 60                               | 0,002   |
| $Cr^{3+}$ | 3 M $HNO_3$ , 1 M $Cr(NO_3)_3$                            | 100                              | 0,0001  |
| $Cr^{3+}$ | 3 M $HNO_3$ , 1,9 M $Cr(NO_3)_3$                          | 100                              | 0,0001  |
| $Cu^{2+}$ | 3 M $HNO_3$ , 0,8 M $Cu(NO_3)_2$                          | 100                              | 0,0004  |
| $Fe^{2+}$ | 4,7 M $HNO_3$ , 0,7 г/л Fe                                | 15                               | 0,005   |
| $Fe^{3+}$ | 3 M $HNO_3$                                               | 22,5                             | 0,002   |
| $Mg^{2+}$ | 4,7 M $HNO_3$ , 2 M $Mg(NO_3)_2$                          | 15                               | 0,0003  |
| $Na^+$    | 3 M $HNO_3$ , 0,2 M $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 4 г/л Na | 30                               | 0,0003  |
| $Ni^{2+}$ | 3 M $HNO_3$ , 0,9 M $Ni(NO_3)_2$                          | 100                              | 0,00006 |
| $Na^+$    | 2 M $HNO_3$ , 0,18 M $NaNO_3$                             | 12,5                             | 0,003   |
| $Zn^{2+}$ | 2 M $Zn(NO_3)_2$                                          | 12,5                             | 0,0001  |
| $Ce^{4+}$ | 1 M $HNO_3$ , 0,01 M $Ce^{4+}$                            | 100                              | 52      |
| $Eu^{3+}$ | 3 M $HNO_3$ , следы $Eu^{3+}$                             | 22,5                             | 0,04    |
| $Th^{4+}$ | 3 M $HNO_3$ , следы $Th^{4+}$                             | 22,5                             | 0,74    |
| $B^{3+}$  | 3 M $HNO_3$ , следы $B^{3+}$                              | 22,5                             | 0,005   |
| $Mo^{6+}$ | 3 M $HNO_3$ , следы $Mo^{6+}$                             | 22,5                             | 0,001   |
| $V^{5+}$  | 3 M $HNO_3$ , следы $V^{5+}$                              | 22,5                             | 0,01    |

ции не встречается, а ион тория при высоких концентрациях урана легко отделяется вследствие эффекта насыщения ураном трибутилфосфата. При насыщении органической фазы ураном на 80—90% коэффициент распределения тория становится менее 0,01.

## Г Л А В А XIV

# ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ $\text{UO}_2$ , $\text{UF}_4$ и $\text{UF}_6$

Двуокись урана, его тетрафторид и гексафторид являются важными промежуточными продуктами в производстве урана. Они имеют также самостоятельное значение как ядерное горючее для некоторых типов реакторов. Химия процессов получения двуокиси урана и его фторидов была описана ранее (см. гл. VIII и X). Здесь будут кратко изложены основы производственных процессов получения указанных продуктов и описано типичное оборудование, применяемое для этих целей.

### § 1. ПРОИЗВОДСТВО $\text{UO}_2$

Основным промежуточным продуктом для производства  $\text{UO}_2$  является трехокись урана, которую, как было указано в гл. VIII, можно получить различными методами.

На урановых заводах наиболее распространен процесс производства  $\text{UO}_2$ , состоящий из трех основных стадий: 1) выпаривания раствора уранилнитрата до концентрации, соответствующей составу  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 2) прокаливании этой соли до  $\text{UO}_3$  и 3) восстановления  $\text{UO}_3$  водородом до  $\text{UO}_2$ .

Как правило, раствор уранилнитрата в производственных условиях содержит от 90 до 280 г/л урана. Содержание свободной азотной кислоты в нем колеблется от 0,01 до 0,005 М.

Раствор выпаривают при температуре 120—140° С в вертикальных трубчатых испарителях или в котлах с паровым обогревом. Испарители изготовляют из нержавеющей стали.

Термическое разложение уранилнитрата идет в соответствии с диаграммой состояния системы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 145). Шести- и трехгидратный уранилнитраты имеют incongruentные точки плавления при 60 и 113° С соответственно. Точка плавления дигидрата равна 184° С. Выше этой температуры происходит разложение дигидрата уранилнитрата до  $\text{UO}_2$  и окислов азота. Термическое разложение уранилнитрата в вакууме протекает значительно быстрее, чем при атмосферном давлении. Однако денитрация в вакууме в отсутствие жидкой фазы дает продукт в виде аморфной  $\text{UO}_3$ .

Денитрация проводится в аппаратах периодического и непрерывного действия. Аппараты периодического действия представляют собой котлы из нержавеющей стали емкостью от 250 до 1200 л, внутри которых вращаются мешалки со скоростью 36 об/мин. Температурный режим выбирается таким, чтобы полученный продукт удовлетворял техническим требованиям.

В непрерывных процессах денитрации применяют аппараты из нержавеющей стали в виде трубы, обогреваемой в электрической печи. Внутри аппарата проходит горизонтальная мешалка-шнек, которая непрерывно перемешивает и транспортирует материал.

Непрерывный процесс денитрации может быть осуществлен также в кипящем слое в вертикальной трубе из нержавеющей стали (рис. 150) [40]. Раствор уранилнитрата подается в аппарат сбоку под давлением и распыляется форсункой в средней части трубы. Горячий воздух подается под

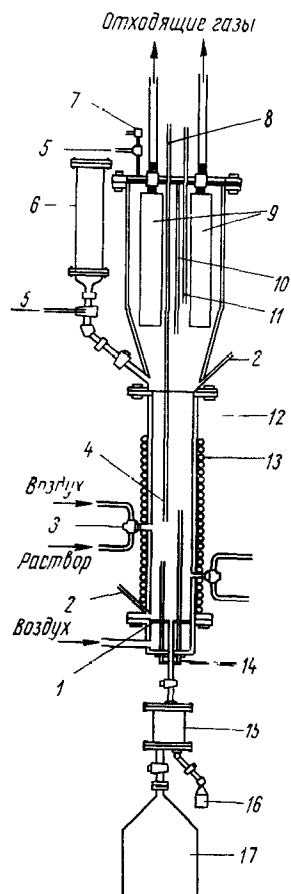


Рис. 150. Аппарат для денитрации по методу кипящего слоя:

1 — пористая перегородка из нержавеющей стали; 2 — трубка для замера давления; 3 — распылитель; 4 — кипящий слой  $UO_3$ ; 5 — очистка воздуха; 6 — воздухо-распределительная решетка; 7 — воздухо-распределитель; 8 — предохранительный клапан для сброса давления; 9 — измеритель уровня кипящего слоя; 10 — пористые фильтры; 11 — разделительная перегородка; 12 — гнезда для термпар; 13 — реакционная камера; 14 — нагреватели; 15 — трубки для термпар; 16 — смеситель для продукта; 17 — бункер для продукта.

Газообразные продукты реакции направляют в верхнюю часть аппарата через серию металлических пористых фильтров.

На урановом заводе Маллинкротта (США) работают аппараты для денитрации по методу кипящего слоя (рис. 151), производительностью 750 кг  $UO_3$  с 1 м<sup>2</sup> площади в 1 ч.

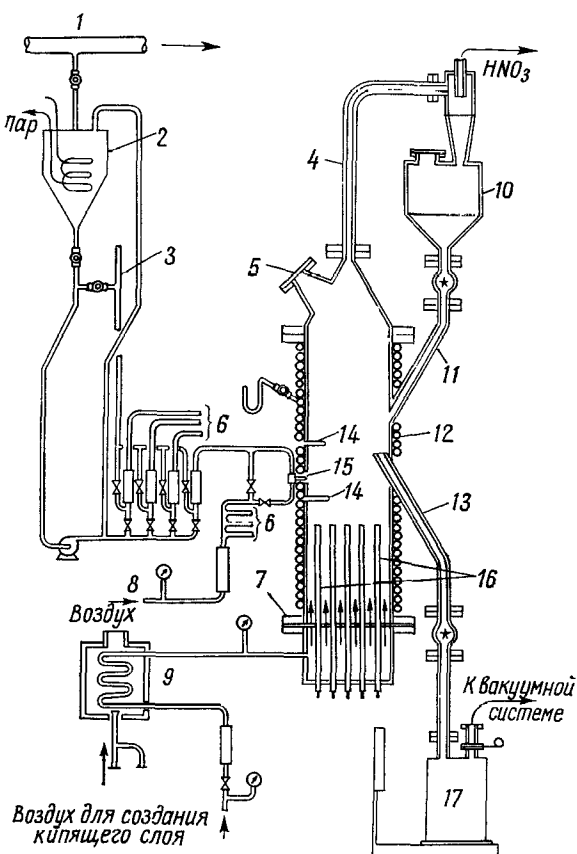


Рис. 151. Полупроизводственный аппарат для разложения уранил-нитрата по методу кипящего слоя:

1 — трубопровод, подающий раствор уранилнитрата; 2 — бак для уранилнитрата; 3 — вода; 4 — отходящие газы; 5 — люк для очистки; 6 — сопла; 7 — воздухо-распределительная решетка; 8 — распределитель воздуха; 9 — калорифер для нагревания воздуха; 10 — бункер для улавливания порошка; 11 — труба для возврата улавливаемого порошка; 12 — наружные электронагреватели; 13 — линия выхода продукта; 14 — гнезда для термпары; 15 — форсунка для распыления раствора; 16 — внутренние электронагреватели; 17 — приемник  $UO_3$ .

давлением через пористую перегородку, установленную на дне аппарата.

Капли распыленного раствора превращаются в быстро падающие частицы  $UO_3$ , которые оседают на дно аппарата и затем выгружаются.

Результаты анализа качества порошка  $\text{UO}_3$ , полученной в различных аппаратах для денитрации, приведены в табл. 90 [40].

Таблица 90

Результаты анализа  $\text{UO}_3$ , полученной в различных аппаратах для денитрации

| Аппарат                 | Содержание, % |                 |                      |                        |          | Насыпной вес с ут-ряской, г/см <sup>3</sup> |
|-------------------------|---------------|-----------------|----------------------|------------------------|----------|---------------------------------------------|
|                         | $\text{UO}_3$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{U}_3\text{O}_8$ | S        |                                             |
| Периодического действия |               |                 |                      |                        |          |                                             |
| Котел емкостью:         |               |                 |                      |                        |          |                                             |
| 250 л                   | 97,6          | 0,85            | —                    | 0,8                    | 0,022    | 3,8                                         |
| 750 л                   | 97,8          | 0,58            | —                    | 0,96                   | 0,025    | 3,5                                         |
| Непрерывного действия   |               |                 |                      |                        |          |                                             |
| Движущийся слой         | —             | 0,2             | 1,0                  | —                      | 0,15—0,2 | 4,2                                         |
| Кипящий слой            | 99,4          | 0,5             | 0,15                 | 0,1                    | 0,08     | 4,3                                         |

Восстановление  $\text{UO}_3$  водородом до  $\text{UO}_2$  осуществляется также в аппаратах периодического и непрерывного действия. Наиболее распространенная конструкция аппарата для периодического восстановления представляет собой горизонтальную трубу из нержавеющей стали [40]. В реакторе имеются полки, на которые помещают лодочки, загруженные порошком  $\text{UO}_3$ . К переднему концу реактора герметически крепится съемный прямоугольный фланец, который имеет два патрубка: один для подачи водорода, другой для вывода избыточного водорода и его сжигания. Задняя стенка реактора неразъемная. Собранный реактор переносится в электропечь, в которой автоматически поддерживается температура реакции восстановления, равная  $820^\circ\text{C}$ . Восстановление длится около 5 ч, после чего реактор извлекают из печи и охлаждают сначала сжатым воздухом, а затем водой. Охлаждение  $\text{UO}_2$  проводят под током водорода. Расход водорода примерно в 1,5 раза больше, чем это требуется по реакции.

Восстановление  $\text{UO}_3$  можно проводить в горизонтальных трубчатых печах, как это делается в металлургии вольфрама и молибдена.

Для непрерывного процесса восстановления  $\text{UO}_3$  разработаны три типа реакторов: с движущимся слоем, с кипящим слоем и с транспортировкой материала путем вибрации.

В реакторе с движущимся слоем перемещение  $\text{UO}_3$  осуществляется винтовым шнеком через нагретую трубу навстречу движению водорода. Реакторная труба изготавливается из листовой нержавеющей стали. Срок службы этих материалов при нормальной эксплуатации достигает 6 лет.

Электропечь, нагревающая трубу, имеет четыре зоны нагрева, температура которых контролируется термопарами. В качестве восстановителя используется водород или диссоциированный аммиак, подаваемые с разгрузочного конца трубы. Избыток водорода сгорает у загрузочного конца трубы.

Трехокись урана поступает на восстановление в барабанах или в передвижных бункерах весом до 5 т. Барабаны автоматически подаются к бункеру для разгрузки. Из бункера через коническую дробилку  $\text{UO}_3$  поступает в шнековый питатель. Если  $\text{UO}_3$  находится в передвижном бункере, последний краном устанавливают на платформу и соединяют с питателем реакторной трубы. При восстановлении  $\text{UO}_3$  в движущемся слое важное значение имеет температура восстановления, скорость подачи исходного продукта и скорость пропускания водорода.

Температура реакции восстановления  $\text{UO}_3$  водородом влияет на химическую активность получающейся  $\text{UO}_2$ , проявляющуюся при последующем ее фторировании. В свою очередь химическая активность исходной  $\text{UO}_3$  влияет на выбор температуры восстановления. При достаточной активности

$\text{UO}_3$  повышается скорость восстановления, в результате чего за короткое время выделяется много тепла за счет теплоты реакции.

В этом случае необходимо задавать такую температуру реакции восстановления, чтобы общая температура в реакторе была не выше оптимальной. При температуре ниже оптимальной скорость реакции восстановления снижается и ставится возможным неполное восстановление  $\text{UO}_3$ . Повышенная температура реакции восстановления вызывает спекание продукта и укрупнение зерна. Оптимальной температурой восстановления  $\text{UO}_3$  для получения двуокиси урана, предназначенной для фторирования, считают  $650^\circ\text{C}$  во всех зонах реактора. Скорость подачи  $\text{UO}_3$  шнековым питателем составляет около  $250 \text{ кг/ч}$  при  $650^\circ\text{C}$ , что соответствует пребыванию продукта в реакторной трубе до 1,5 ч. Скорость перемешивания  $\text{UO}_3$  в реакторе существенно не влияет на время восстановления. Она определяется скоростью вращения винтового ленточного шнека, равной примерно 4 об/мин.

Расход водорода при восстановлении применяют в 1,5 раза больший, чем это необходимо по стехиометрии.

Аппарат для восстановления  $\text{UO}_3$  по принципу кипящего слоя [40] представляет собой две смонтированные рядом вертикальные трубы из нержавеющей стали диаметром 350 мм. Частично восстановленный продукт из первой трубы поступает во вторую, где восстанавливается до  $\text{UO}_2$  (рис. 152).

При высоте труб около 2000 мм глубину кипящего слоя поддерживают равной 1350 мм. Восстановление в данном случае ведут диссоциированным аммиаком, который под давлением поступает в реактор из газопровода через пористые перегородки, установленные на дне каждой трубы.

Избыточный газ проходит вместе с продуктом через разгрузочный питатель в бункер приема  $\text{UO}_2$  и затем сжигается. В первую трубу сбоку смонтирован шнековый питатель, который, в свою очередь, связан с передвижным бункером с исходной  $\text{UO}_3$ . Скорость подачи  $\text{UO}_3$  на восстановление изменяется от 275 до 600 кг/ч в зависимости от активности порошка. Скорость потока газа соответственно колеблется от 0,24 до 0,45 м/сек при температуре кипящего слоя от  $540$  до  $620^\circ\text{C}$ .

Каждая труба реактора имеет нагревательную и охлаждающую системы. Нагревание труб производится электропечами сопротивления, охлаждение — змеевиком, навитым снаружи каждой трубы.

Восстановленный продукт из второй трубы собирается в передвижной бункер и поступает на фторирование. Содержание примесей в получаемой таким образом двуокиси урана определяется величинами, приведенными в табл. 91 [40].

Общее содержание урана в получаемой двуокиси равно 87,9%. Установка для восстановления  $\text{UO}_3$  по принципу вибрационной транспортировки продукта восстановления представляет собой муфельного типа трубу прямоугольного сечения  $150 \times 600 \text{ мм}$  длиной 4500 мм.

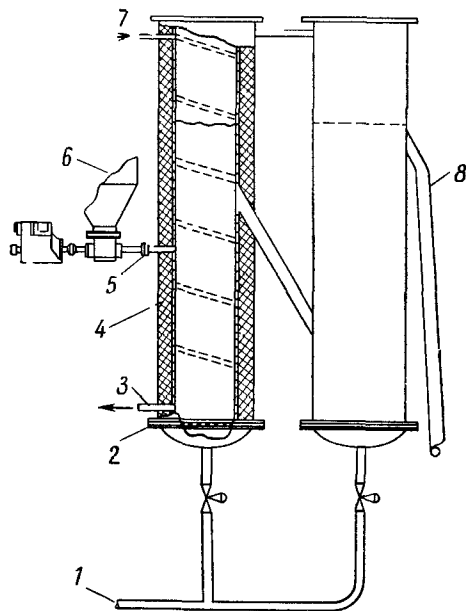


Рис. 152. Схема аппарата, работающего по принципу кипящего слоя:

1 — линия подачи газа; 2 — пористая металлическая перегородка; 3 — патрубок для выхода пара; 4 — электрический нагреватель; 5 — шнек; 6 — питатель  $\text{UO}_3$ ; 7 — патрубок для входа пара; 8 — разгрузка продукта в циклон и в бункер для  $\text{UO}_2$ .

Установка изготовлена из листового инконеля или полосовой нержавеющей стали марки 347 толщиной 12 мм. Температура реакции восстановления зависит от физических свойств  $UO_3$  и от режима восстановления: скорости подачи  $UO_3$ , амплитуды и частоты вибраций, от которых зависит скорость транспортировки продукта.

Т а б л и ц а 91

Типичный химический анализ  $UO_2$  на содержание примесей

| Элемент | Содержание, вес. % | Элемент  | Содержание, вес. % | Элемент | Содержание, вес. % |
|---------|--------------------|----------|--------------------|---------|--------------------|
| Углерод | 0,0005             | Железо   | 0,003              | Олово   | 0,0004             |
| Фтор    | 0,003              | Молибден | 0,0001             | Бор     | 0,000015           |
| Хром    | 0,001              | Никель   | 0,0015             | Кадмий  | 0,00005            |
| Медь    | 0,0004             | Свинец   | 0,0001             | Кремний | 0,0045             |

При восстановлении промышленной  $UO_3$  стенки реактора поддерживаются при температуре 590—650° С. Степень восстановления  $UO_3$  достигает 97%. Невосстановленная  $UO_3$  при фторировании образует уранилфторид, который является нежелательной примесью в тетрафториде урана, идущем на приготовление металла.

Вибрационный реактор для восстановления  $UO_3$  описанной конструкции имеет производительность  $UO_2$  около 150 кг/ч. Новые типы вибрационных реакторов позволяют получать до 250 кг  $UO_2$  в 1 ч.

Двуокись урана с малой химической активностью для керамических твэлов получают восстановлением  $UO_3$  при 800—900° С. Получающаяся в этих условиях  $UO_2$  более устойчива к окислению.

## § 2. ПРОИЗВОДСТВО $UF_4$

Тетрафторид урана можно приготовить различными методами (см. гл. X). Одним из промышленных методов получения  $UF_4$  является фторирование двуокиси урана газообразным фтористым водородом, называемое гидрофторированием [40]. Этот метод обеспечивает наибольший выход урана из двуокиси в сухой фторид, так как он исключает потери урана с маточными растворами, нерастворимыми осадками, а также механические потери при сушке и прокаливании. По своим физическим свойствам полученный методом газового фторирования  $UF_4$  наиболее пригоден для восстановления до металла. Он содержит наименьшее количество  $H_2O$ ,  $UO_2$  и  $UO_2F_2$  по сравнению с продуктом, получаемым другими методами.

### Гидрофторирование $UO_2$ на заводах США [40, 250]

Для гидрофторирования  $UO_2$  на заводе «Уэлдон-Спринг» порошок двуокиси подают в горизонтальный шнековый питатель реактора из промежуточного или передвижного бункера.

Реактор состоит из трех горизонтальных труб длиной 6 м и диаметром 40 см каждая, изготовленных из листового инконеля толщиной 6 мм, причем реакторные трубы установлены ступенчато одна над другой (рис. 153) [164].

Реакторы обогреваются электрическими печами сопротивления. Верхний реактор имеет четыре температурные зоны, а каждый последующий на одну зону меньше (табл. 92).

Температурный перепад в начале и в конце фторирования необходим для предупреждения спекания продукта и налипания его на стенках реактора, что может привести к повреждению транспортирующего механизма.

Движение порошка  $\text{UO}_2$  по трубе и из трубы в трубу осуществляется при помощи винтовых шнеков, имеющих в каждой из них. Скорость подачи  $\text{UO}_2$  зависит от ее химической активности. Если активность  $\text{UO}_2$  мала,

Т а б л и ц а 92

### Распределение температурных зон в реакторе для гидрофторирования

| Труба  | Средняя температура в зоне, °C |             |             |                |
|--------|--------------------------------|-------------|-------------|----------------|
|        | первая зона                    | вторая зона | третья зона | четвертая зона |
| Первая | 371                            | 427         | 482         | 524            |
| Вторая | 324                            | 538         | 566         | —              |
| Третья | 379                            | 593         | —           | —              |

скорость движения шнека снижается и увеличивается время пребывания продукта в реакторе. Для обычной промышленной  $UO_2$  скорость движения винтового шнека в первых двух трубах равна 8 об/мин, а в последней трубе — 12 об/мин. При таких скоростях перемещения продукта производительность установки составляет около 200 кг/ч  $UF_4$  [250].

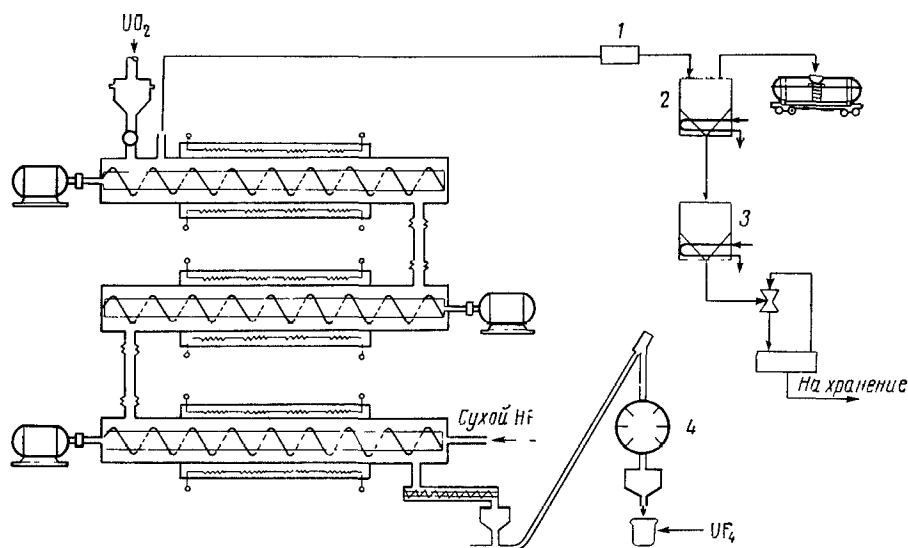


Рис. 153. Схема установки для фторирования:

1 — фильтр, 2 — конденсатор для 70 %-ной плавиковой кислоты, 3 — конденсатор для сухого  $\text{HF}$ ; 4 — смеситель

Средняя продолжительность пребывания порошка в реакторе 5—6 ч. Сухой HF, нагретый до 120° С, вводят в разгрузочный конец реактора для создания противотока движению порошка. При этом эффективность использования HF достигает 99% при условии регенерации отходящих газов. Фтористый водород подают в реактор в количестве, превышающем в 2,2 раза теоретическое. При производительности установки 200 кг/ч  $UF_4$  количество подаваемой в реактор HF равно 112 кг/ч. Содержание HF в отходящих газах при этом составляет около 73%.

Фтористый водород изходящих газов используют для приготовления промышленной 70%-ной плавиковой кислоты. Применение меньшего избыт-

ка HF приводит к замедлению реакции фторирования, особенно у загрузочного конца реактора. Кроме того, применение меньшего избытка HF дает в отходящем газе меньшую концентрацию HF. В этом случае для приготовления промыленной 70%-ной плавиковой кислоты к отходящим газам необходимо добавлять сухой HF.

Отходящие газы, в которых содержатся частицы  $UO_2$ , пропускаются через угольные фильтры. Улавливаемые из отходящих газов твердые частицы из фильтров снова возвращаются в процесс.

Таблица 93

Химический состав  $UO_3$  и  $UF_4$

| Составляющая | Содержание, вес. % |        |
|--------------|--------------------|--------|
|              | $UO_3$             | $UF_4$ |
| $U_{общ}$    | 82,2               | 76,0   |
| $UO_3$       | 97,0               | —      |
| $UF_4$       | —                  | 96,2   |
| $SO_3$       | 0,052              | —      |
| $UO_2F_2$    | —                  | 2,0    |
| Окислы U     | —                  | 1,8    |

Химический состав исходных и конечных продуктов завода в Уэлдон-Спринге приведен в табл. 93.

В  $UF_4$ , кроме того, содержатся следующие металлические примеси:  $5,5 \cdot 10^{-3}\%$  Fe,  $3,5 \cdot 10^{-3}\%$  Ni,  $9 \cdot 10^{-4}\%$  Cr, более  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Mn,  $1 \cdot 10^{-5}\%$  Cd и более  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Mo.

На газодиффузионном заводе в Ок-Ридже разработан и применяется процесс непрерывного получения  $UF_4$  вибрационным методом [40]. Установка для фторирования состоит из двух горизонтальных труб длиной 12 м каждая, расположенных одна под другой. Все детали установки изготовлены из инконеля или из монель-металла. Уплотнения в узлах с не очень высокой температурой сделаны из тефлона. Колебания в трубе создаются мотором мощностью 20 л. с. Вибрация передается реактору от эксцентрикового вала, который вращается приводом с переменным передаточным числом и связан с опорной рамой. Амплитуда колебаний обычно равна 3,2—6,4 мм. Реактор с лотком рассчитывается на резонансную рабочую частоту около 750 толчков в 1 мин. Производительность установки для фторирования 165 кг/ч 95%-ного  $UF_4$ . Применение более активной  $UO_2$  позволяет увеличить производительность установки до 220 кг/ч  $UF_4$ .

Безводный HF перекачивают в установку из цистерн насосом или выдают газом в промежуточный стальной бак емкостью 5,5 м<sup>3</sup>. Из бака HF в жидком состоянии подается на дно испарителя, емкость которого зависит от количества работающих установок. Испаритель снабжен паровой рубашкой для обогрева: расход испаряющейся HF контролируется автоматически. Из верхней части испарителя HF направляется в паровой инконелевый нагреватель, откуда через ротаметр, автоматически контролирующий расход, он поступает в установку.

В нагревателе температура HF достигает примерно 100° С. Избыточный газ проходит через фильтр с активированным углем и используется для получения плавиковой кислоты. Реакторные трубы установки нагреваются электропечами сопротивления с пятью температурными зонами (°С) каждая:

|              | 1-я зона | 2-я зона | 3-я зона | 4-я зона | 5-я зона |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Первая труба | 315      | 343      | 376      | 399      | 427      |
| Вторая труба | 427      | 464      | 482      | 510      | 538      |

Перепад температур по зонам предупреждает спекание продукта и прилипание его к стенкам реактора. Готовый продукт выгружают из последней реакторной трубы и собирают в передвижной бункер. На вибрационной установке получают продукт следующего состава (в вес. %):

|                         |      |          |        |
|-------------------------|------|----------|--------|
| $UF_4$                  | 96,8 | Примеси: |        |
| $UO_2$                  | 1,0  | Fe       | 0,0035 |
| $UO_2F_2$               | 2,0  | Ni       | 0,0016 |
| Насыщенный вес с утрян- |      | Cr       | 0,0006 |
| кой, г/см <sup>3</sup>  | 3,5  | Cu       | 0,0003 |



С целью интенсификации процесса фторирования  $\text{UO}_2$  был разработан также процесс фторирования ее в кипящем слое [251]. Схема опытной конструкции реактора с кипящим слоем диаметром 75 см показана на рис. 154 [40].

Как видно из приведенной схемы, аппарат имеет три ступени, разделенные между собой пористыми перегородками. Порошок  $\text{UO}_2$  подается на верхнюю ступень кипящего слоя и, постепенно взаимодействуя с  $\text{HF}$ , переходит на нижние ступени. Фтористый водород подается снизу с такой скоростью, чтобы твердые частицы  $\text{UO}_2$  находились в состоянии турбулентного движения, при котором обеспечивается хорошее перемешивание порошка. Фторирование  $\text{UO}_2$  в кипящем слое протекает успешно, если размер частиц порошка находится в пределах от 0,84 до 0,074 мм. При подаче в указанный аппарат для фторирования такого порошка  $\text{UO}_2$  со скоростью около 1 кг/ч и временем фторирования 4 ч в полученном тетрафториде содержится менее 1% непрореагировавшей  $\text{UO}_2$ .

В производственных условиях, однако, порошок  $\text{UO}_2$  обычно содержит более 50% частиц размером менее 0,044 мм. Такой материал очень трудно поддается фторированию в кипящем слое, так как образуется много отходящей пыли, а также происходит спекание продукта. Чтобы избежать этого, порошок  $\text{UO}_2$  предварительно гранулируют прессованием таблеток из порошка с последующим измельчением их до необходимого размера или смешением порошка с водой и последующим выдавливанием гранул.

На опытном производстве по фторированию в кипящем слое на газодиффузионном заводе в Ок-Ридже используются два реактора с четырьмя ступенями кипящих слоев [252]. Твердые частицы подаются непрерывно в верхнюю часть реактора со скоростью 20 кг/ч, и кипящая масса последовательно переходит на нижние ступени. Газ поступает снизу противотоком. Каждый кипящий слой разделен пористой перегородкой.

Первый реактор для восстановления  $\text{UO}_3$  работает при температуре кипящего слоя 575° С. Второй реактор, предназначенный для фторирования, имеет зональный подогрев: в верхнем слое поддерживается температура 400° С, в нижнем — 600° С.

#### Гидрофторирование на заводах Англии [253, 254]

На заводе в Спрингфилде  $\text{UF}_4$  получают из диураната аммония. В первой стадии производят прокаливание диураната для удаления аммиака и получения  $\text{UO}_3$ . Прокаливание кеков диураната аммония ведут на горизонтальных противнях в электрических печах. Полученную после прокаливания  $\text{UO}_3$  восстанавливают водородом в горизонтальных печах периодического действия. Фторирование  $\text{UO}_2$  производят в установках периодического действия газообразным фтористым водородом.

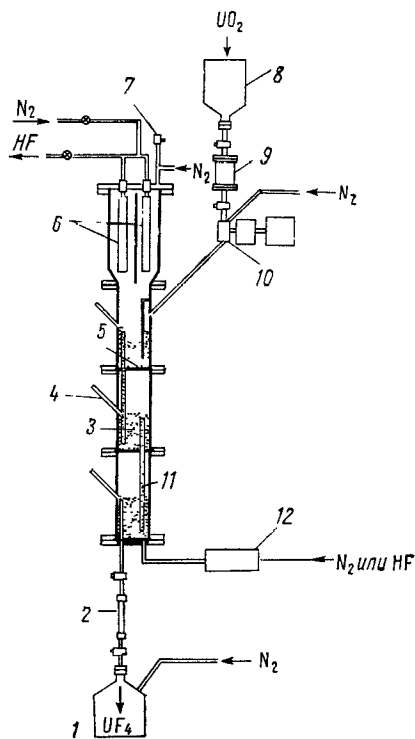


Рис. 154. Трехступенчатый аппарат для фторирования  $\text{UO}_2$  по методу кипящего слоя:

1 — бункер для готового продукта; 2 — смотровое стекло; 3 — кипящий слой; 4 — трубка для измерения давления и температуры; 5 — перфорированная перегородка; 6 — пористые фильтры из монокристалла; 7 — клапан, регулирующий давление; 8 — загрузочный бункер; 9 — смотровое стекло контроля загрузки; 10 — измеритель расхода; 11 — сливная труба; 12 — подогреватель газа.

На новом заводе в Спрингфилде осуществлено фторирование по методу кипящего слоя в установке непрерывного действия [255]. Три колонны установки соединены последовательно. В первой из них нитрат уранила превращается в  $\text{UO}_3$ , во второй —  $\text{UO}_3$  восстанавливается до  $\text{UO}_2$  и в третьей  $\text{UO}_2$  фторируется до  $\text{UF}_4$ . Раствор нитрата уранила впрыскивают под давлением в верхнюю часть первой колонны, по которой снизу вверх подается горячий сухой воздух. При этом все капельки раствора нитрата уранила превращаются в порошкообразную  $\text{UO}_3$ , которая находится в колошне во взвешенном состоянии. Взвешенные частицы  $\text{UO}_3$  направляют в верхнюю часть второй колонны, снизу по которой противотоком пропускается водород.

В результате взаимодействия взвешенных частиц  $\text{UO}_3$  с водородом происходит ее восстановление до  $\text{UO}_2$ , которая направляется в верхнюю часть третьей колонны на фторирование. Для образования кипящего слоя в этой колонне снизу пропускается газообразный  $\text{HF}$ , который взаимодействует с  $\text{UO}_2$ , образуя  $\text{UF}_4$ . Готовый продукт выгружается через бункер в нижней части третьей колонны.

### § 3. ПРОИЗВОДСТВО $\text{UF}_6$

Для производства гексафторида урана в настоящее время обычно применяется метод фторирования  $\text{UF}_4$  элементарным фтором, требующий наименьшего количества фтора и обеспечивающий высокое качество продукта. Другие возможные методы получения  $\text{UF}_6$  и условия фторирования кратко были описаны ранее (см. гл. X); более подробно они изложены в монографии [202].

Производство  $\text{UF}_6$  вначале осуществлялось в аппаратах периодического действия [40], затем был разработан непрерывный процесс, используемый в настоящее время на заводах «Падьюк», «Юнион карбид нуклеар Ко» и «Дьюпон карбид корпорейшн» [256]. Непрерывный процесс производства  $\text{UF}_6$  состоит из трех стадий: 1) восстановления  $\text{UO}_3$  водородом до  $\text{UO}_2$  в аппаратах с кипящим слоем; 2) фторирования  $\text{UO}_2$  до  $\text{UF}_4$  сухим фтористым водородом в реакторах со шнековым перемешиванием и 3) дальнейшего фторирования  $\text{UF}_4$  до  $\text{UF}_6$  элементарным фтором в аппаратах, схема одного из которых показана на рис. 155 [40].

Аппарат для фторирования выполнен из монель-металла в виде цилиндра диаметром 200 мм и высотой 3600 мм. Снаружи он снабжен водяным спиральным холодильником. Фтор, предварительно нагретый до 360—400° С, подается в реактор четырьмя струями. Мешалка с приводом, вращающаяся со скоростью 1800 об/мин, создает хороший контакт между твердыми частицами поступающего сверху  $\text{UF}_4$  и фтором. Температура стенок аппарата с помощью холодильника поддерживается в пределах 330—540° С.

Газообразный продукт фторирования, содержащий около 75%  $\text{UF}_6$ , проходит через охлаждаемые водой трубу и два циклона, в которых улавливаются твердые частицы. Затем газ поступает в охлаждаемую ловушку и конденсатор диаметром 1350 мм и длиной 4500 мм с 48 тонкими трубками (диаметром 12,5 мм) из медно-никелевого сплава. Через эти трубки пропускают этиленгликоль, охлажденный в аммиачной установке до —15° С. При этом газообразный  $\text{UF}_6$  переходит в твердое состояние. При накоплении в конденсаторе достаточного количества твердого продукта через охлаждающие трубки пропускают относительно теплый этиленгликоль, который вытесняет холодный. В результате этого твердый  $\text{UF}_6$  начинает плавиться. Жидкий  $\text{UF}_6$  стекает при этом в цилиндрический контейнер. Отходящий газ, содержащий фтор, из ловушки направляется в следующий аппарат для фторирования. В результате коэффициент использования фтора повышается до 99%. Отходы фторирования, составляющие 1—2% исходного  $\text{UF}_4$ , собираются в сборнике. После измельчения и просеивания твердые остатки растворяют в азотной кислоте для регенерации урана. Схема установки

для непрерывного процесса получения гексафторида урана показана на рис. 156 [40].

Получающийся в установке для фторирования газобразный гексафторид урана можно конденсировать в виде жидкости или абсорбировать инертным растворителем с последующим разделением перегонкой. При использовании метода конденсации температуру необходимо поддерживать выше

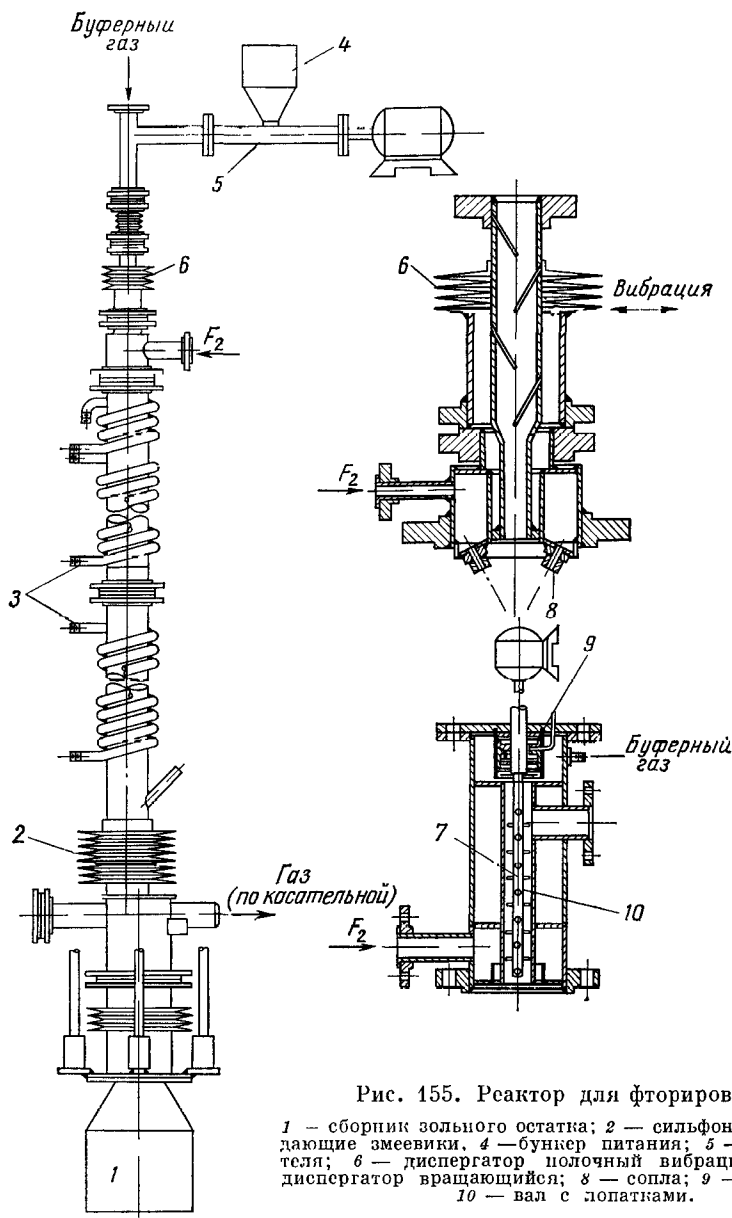


Рис. 155. Реактор для фторирования:

1 — сборник зольного остатка; 2 — сильфон; 3 — охлаждающие змеевики; 4 — бункер питания; 5 — шнек питателя; 6 — диспергатор пологий вибрационный; 7 — диспергатор вращающийся; 8 — сопла; 9 — уплотнение; 10 — вал с лопатками.

тройной точки  $\text{UF}_6$ . Для извлечения  $\text{UF}_6$  из потока газа, содержащего 25% разбавителя, общее давление должно быть не менее 4130 мм рт. ст. ( $5,625 \text{ кг/см}^2$ ). При этом будет конденсироваться около 85%  $\text{UF}_6$ . Остальная часть  $\text{UF}_6$  конденсируется при дальнейшем прохождении газа через холодный конденсатор.

В настоящее время применение этого метода ограничивается техническими трудностями сжатия гексафторида урана до высоких давлений.

Не содержащий разбавителя  $UF_6$  подвергается сжатию легко, но извлечение его из газового потока после фторирования, в котором может содержаться до 75% пеконденсирующихся газов, экономически невыгодно. Абсорбционный метод улавливания газообразного  $UF_6$  состоит из двух взаимозависимых операций: 1) абсорбции газообразного  $UF_6$  инертным растворителем (например, перфтордиметилциклогексаном  $C_8F_{16}$ ) и 2) разделения гексафторида урана и растворителя путем фракционной дистилляции. В результате получают практически чистые  $UF_6$  и растворитель.

В производстве  $UF_6$  достигается очистка урана от примесей. При фторировании окислов урана до  $UF_4$  удаляются примеси легколетучих фторидов

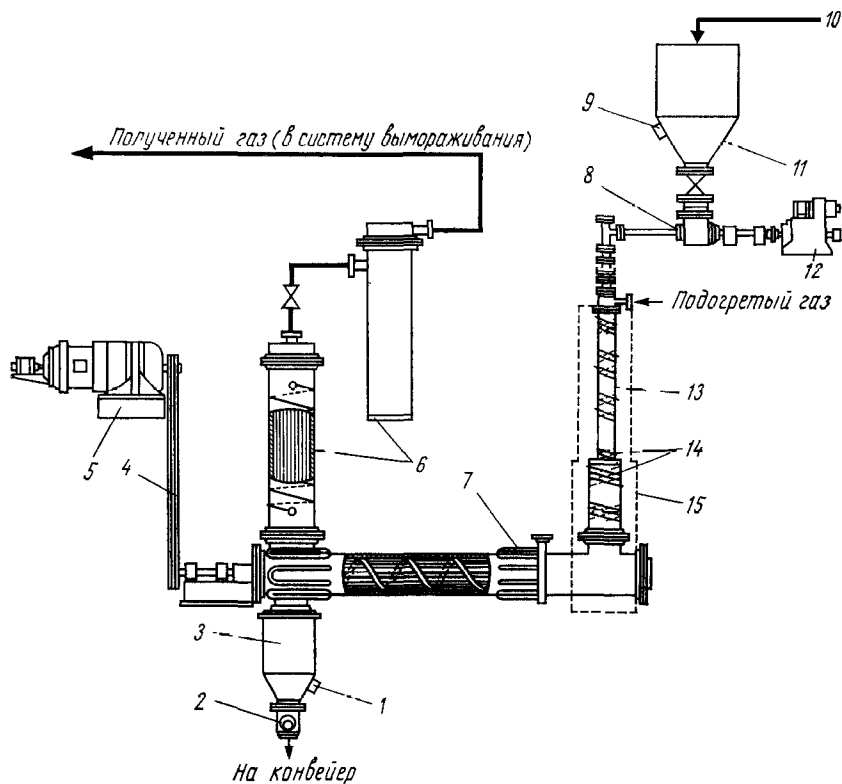


Рис. 156. Система извлечения фтора (газодиффузионный завод, Ок-Ридж, шт. Теннесси, США):

1 — вибратор; 2 — шнековый питатель; 3 — бункер; 4 — привод; 5, 13 — мотор с редуктором; 6 — фильтры; 7 — охлаждающие трубы; 8 — шнековый питатель; 9 — вибратор; 10 — конвейер; 11 — питающий бункер; 12 — реактор; 14 — змеевики, охлаждающие паром; 15 — нагреватель реактора.

( $MoF_6$ ,  $VF_5$ ,  $WF_6$ ,  $TaF_5$ ,  $SiF_4$  и пр.); при фторировании  $UF_4$  до  $UF_6$  остаются в осадке нелетучие фториды элементов I группы ( $LiF$ ,  $NaF$ ,  $KF$ ,  $CsF$ ), фториды элементов II группы ( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и пр.), фториды элементов III группы, лантановидов, металлов группы железа и пр. Содержание как летучих, так и нелетучих примесей в  $UF_6$  должно быть небольшим. Нелетучие примеси приводят к забивке труб и затрудняют их ремонт. Летучие примеси (с температурами кипения, близкими к температуре кипения  $UF_6$ ) создают помехи в процессе газовой диффузии. В табл. 94 приведены результаты анализа на некоторые примеси в исходном  $UF_4$  и полученном  $UF_6$  при фторировании элементарным фтором.

Содержание других примесей в гексафториде урана измеряется миллионными долями, что весьма трудно определить обычными аналитическими методами.

Содержание примесей в  $UF_4$  и в полученном из него  $UF_6$ 

| Элемент  | Содержание, вес. % |                     | Элемент  | Содержание, вес. % |                     |
|----------|--------------------|---------------------|----------|--------------------|---------------------|
|          | в исходном $UF_4$  | в полученном $UF_6$ |          | в исходном $UF_4$  | в полученном $UF_6$ |
| Кальций  | 0,03               | $3 \cdot 10^{-4}$   | Никель   | 0,05               | $5 \cdot 10^{-4}$   |
| Магний   | 0,10               | $1 \cdot 10^{-3}$   | Кремний  | 0,50               | $5 \cdot 10^{-3}$   |
| Марганец | 0,10               | $1 \cdot 10^{-3}$   | Ванадий  | 0,40               | $4 \cdot 10^{-3}$   |
| Цитрий   | 0,70               | $7 \cdot 10^{-3}$   | Молибден | 0,0025             | $2,5 \cdot 10^{-4}$ |

§ 4. ПРОИЗВОДСТВО ОБОГАЩЕННОГО  $UF_6$ 

Для разделения изотопов  $U^{235}$  и  $U^{238}$  и производства обогащенного урана в принципе могут быть использованы следующие методы: газовая диффузия, термодиффузия, электромагнитный метод и центрифугирование газообразного  $UF_6$ . Однако при производстве  $U^{235}$  в больших количествах применяют метод газовой диффузии [5, 22], основанный на использовании явления молекулярного истечения, при котором в смеси двух газов более легкие молекулы, обладая большей скоростью, проходят через пористую перегородку в несколько большем количестве, чем молекулы тяжелого изотопа. Имея значительное количество газодиффузионных каскадов и направляя легкую фракцию к головной части каскада, а тяжелую к отвальному концу каскада, можно достигнуть требуемой в производстве степени обогащения.

Для разделения изотопов  $U^{235}$  и  $U^{238}$  применяют  $UF_6$  из-за его низкой температуры кипения и высокой термостойкости.

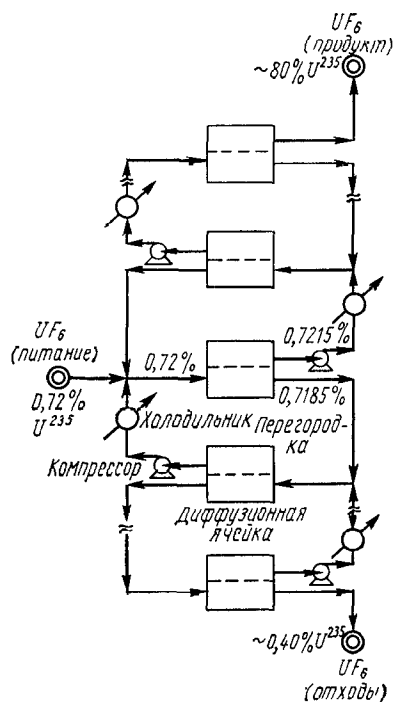
Разделение происходит в результате диффузии паров  $UF_6$  через серию пористых перегородок, спеченных из карбонильного порошка никеля ( $d_{отв} = 5 \cdot 10^{-6}$  см). Для парообразных гексафторидов урана с молекулярным весом 349 и 352 максимальным теоретическим коэффициентом разделения считают  $S = \sqrt{\frac{352}{349}} \approx 1,0042$ , хотя разделение начинается уже при 1,001.

Поскольку один каскад при разделении изотопов урана меняет соотношение их количеств только в 1,0042 раза, или на 0,2%, то для получения  $UF_6$ , содержащего 99%  $U^{235}$ , необходимо большое количество каскадов, которое ориентировочно можно подсчитать из выражения

$$(1,001)^x = \frac{9,90}{0,72},$$

где 1,001 — практический коэффициент разделения; 0,72 — содержание  $U^{235}$  в природном уране, %. При этих условиях  $x = 5000$  каскадов.

На рис. 157 показана схема газодиффузионного каскада, разделяющего природный уран на обогащенный продукт, содержащий 80%  $U^{235}$ , и обедненные отходы, содержащие 0,40%  $U^{235}$ .

Рис. 157. Газодиффузионный каскад для разделения  $U^{235}F_6$  и  $U^{238}F_6$ .

Несмотря на трудности, связанные с проведением процесса газовой диффузии, этот метод является экономически наиболее целесообразным для обогащения природного урана [5].

На принципе газовой диффузии в США работают три диффузионных завода, один из которых размещен на объектах К-25 в Ок-Ридже (шт. Теннесси), другой — в Падьюка (шт. Кентукки) и третий — в Портсмуре (шт. Огайо) [311]. Каждый из этих заводов стоит более 1 млрд. долл. и потребляет около 1,8 млн. *квт* электроэнергии [22].

Каждая ступень на этих заводах состоит из разделительной ячейки и одного или более мощных насосов для сжатия и циркуляции газообразного  $UF_6$ . Диффузионные каскады разделительного завода занимают большую площадь. Так, например, завод в Ок-Ридже размещен в здании U-образной формы длиной более 800 м. Действующие газодиффузионные заводы для обогащения природного урана имеются также в Англии [22] и Советском Союзе [311].

С газодиффузионным методом разделения изотопов урана может конкурировать метод газового центрифугирования, основанный на разделении газов с разными молекулярными весами при прохождении через центробежное поле. Если коэффициент обогащения  $\alpha$  невысок, то уравнение, связывающее величину  $\alpha$  с молекулярными весами  $M_1$  и  $M_2$  разделяемых газов, может быть записано в следующем виде:

$$\alpha - 1 \approx \frac{(M_2 - M_1)(r_2^2 - r_1^2)\omega^2}{2RT},$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — внутренний и внешний радиусы центрифуги;  $\omega$  — угловая скорость вращения (число оборотов, умноженное на  $2\pi$ ).

Этот метод особенно подходит для разделения изотопов тяжелых элементов, так как коэффициент одноступенчатого разделения зависит не от отношения молекулярных весов, а от их разности. В почти обратимом разделительном потоке при центрифугировании тратится лишь незначительное количество энергии. Энергия расходуется, главным образом, на преодоление трения, поэтому в центрифугах достигаются очень высокие тангенциальные скорости. Метод центрифугирования был проверен на укрупненной установке в США и в последние годы усиленно развивается и применяется в ФРГ и Голландии.

## Г Л А В А XV

# МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

### § 1. КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Металлический уран впервые был получен Пелиго в 1842 г., но производство чистого металла в больших масштабах началось лишь через 100 лет — в 1941—1942 гг. [3].

За прошедший период разрабатывались и изучались в лабораторных условиях три группы методов получения урана:

1) восстановление окислов урана углеродом, алюминием, магнием, кальцием или гидридом кальция;

2) восстановление галогенидов урана щелочными и щелочно-земельными металлами;

3) электролиз расплавленных солевых систем, содержащих уран.

В связи с тем что при восстановлении окислов урана и при электролизе уран получается в порошкообразном виде, для перевода его в компактное состояние были разработаны и изучены методы порошковой металлургии урана.

При восстановлении галогенидов урана щелочными и щелочно-земельными металлами уран получается в виде слитков. Для рафинирования слитков металла или получения металла определенной формы были разработаны и изучены методы переплавки в специальных вакуумных печах, методы электролитического рафинирования в расплавленных солевых средах, иодидный метод и метод зошпой плавки. Относительно небольшое число работ было посвящено изучению диспропорционирования и термической диссоциации соединений урана. Однако получать уран этими методами можно только в малом масштабе.

Первым лабораторным методом получения металлического урана был метод восстановления его хлорида металлическим калием. Затем этот метод усовершенствовали путем введения флюса из хлористого натрия [257]. В конце прошлого столетия Муассан восстанавливал закись-окись урана углем в электропечи и получил металл с большим содержанием углерода. В то же время он пытался получить металлический уран электролизом двойного хлорида урана и натрия, но получил при этом губчатую массу, содержащую только включения урана [258].

В 20-х годах текущего столетия проводились исследования по восстановлению окислов урана алюминием, щелочными и щелочно-земельными металлами [259—261]. Металлический уран получался при этом в виде порошка, требующего спекания и последующей плавки. Двуокись урана восстанавливалась гидридом кальция при 970° С [262]. При этой температуре гидрид кальция диссоциирует и активный кальций восстанавливает  $UO_2$  до мелкого порошка урана.

В 1930 г. был разработан электролитический метод получения урана из зеленой соли ( $KU\text{F}_5$ ), растворенной в смеси расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [263]. Этот метод был применен для получения урана в больших количествах для первого атомного реактора [3]. Однако в связи с быстро возросшей потребностью на уран электролитический метод получения его вскоре был признан малопродуктивным и заменен более эффективным методом восстановления тетрафторида урана кальцием, а затем магнием [40].

Начиная с 1943—1944 гг. и до настоящего времени кальциетермический и магниетермический методы восстановления тетрафторида урана стали основными промышленными методами производства металлического урана.

Для производства порошкообразного металлического урана применяют кальциетермический метод восстановления окислов урана и метод электролиза расплавленных фторидно-хлоридных смесей.

## § 2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МЕТАЛЛОТЕРМИИ УРАНА

Впервые процессы металлотермического восстановления соединений металлов другими, более активными металлами были открыты и осуществлены в лабораторных условиях русским химиком Н. Н. Бекетовым. В 1859 г. он исследовал процессы восстановления окислов различных металлов алюминием и разработал основные принципы получившей впоследствии большое значение алюминотермии. Позднее Н. Н. Бекетов исследовал процессы вытеснения алюминия магнием из криолита [264] и сделал важное открытие способности некоторых металлов вступать (при определенных условиях) в металлотермические реакции. Металлотермия в настоящее время получила широкое применение для производства ряда важных безуглеродистых металлов и сплавов [265].

Кроме алюминия и кремния, используемых в алюминотермии и силикотермии, для производства чистых металлов стали применять и такие сравнительно дорогие металлы-восстановители, как магний, кальций и натрий. Соответствующие методы получили название магниетермии, кальциетермии и натриетермии [266].

Восстановительные процессы, применяемые при производстве урана, изображаются следующей реакцией:



где X — кислород или галоген; B — восстановитель; U — уран;  $\Delta F_{p.v.}$  — свободная энергия реакции восстановления.

О возможности протекания реакции восстановления судят по величине ее свободной энергии и приближенно по теплоте реакции. Если теплота реакции достаточна для того, чтобы нагреть продукты реакции ( $BX + U$ ) выше температуры их плавления, то происходит разделение жидких фаз и после охлаждения уран получается в виде монолитного слитка.

Если теплота реакции недостаточна для расплавления получающегося урана и шлака, то в этих условиях уран получается в виде порошка. При этом характер частиц порошка урана также зависит от величины теплового эффекта реакции. Если в процессе восстановления уран образуется в жидком состоянии, а шлак — в твердом, то получается порошкообразный уран с частицами сферической формы. Если же уран при восстановлении образуется в твердом виде, то порошок получается дендритообразной формы или в виде губки. Такой порошок имеет развитую поверхность и легко окисляется на воздухе. Переплавка его в слиток весьма затруднительна. Исходя из сказанного при восстановлении урана прежде всего очень важно сделать правильный выбор восстановителя. Для этого необходимо знать термодинамику процесса восстановления.

Реакция восстановления урана характеризуется величинами свободной энергии  $\Delta F_{p.v.}$  и термодинамического изобарного потенциала  $\Delta Z$ , определяе-



мого термодинамической прочностью восстанавливаемых соединений и получающихся соединений восстановителя при температуре процесса. О прочности соединений судят по величине свободной энергии образования соединений из элементов  $\Delta F^0$ .

Изменение свободной энергии реакции образования соединения с температурой выражается уравнением

$$-\Delta F^0 = \Delta H_0^0 + \alpha T \ln T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots + IT,$$

где  $\Delta H_0^0$  — тепловой эффект реакции образования при  $0^\circ \text{K}$ ;  $T$  — абсолютная температура;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — разности сумм коэффициентов в уравнениях зависимости от температуры теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции для отдельных членов уравнения Кирхгофа;  $I$  — константа интегрирования.

Чем больше величина освобождающейся энергии  $\Delta F^0$  при реакции образования соединения из элементов, тем выше термодинамическая прочность этого соединения. Свободная энергия реакции восстановления определяется разностью свободных энергий образования соединений, участвующих в реакции

$$\Delta F_{\text{р. в}}^0 = \Delta F_{\text{о. с}}^0 - \Delta F_{\text{и. с}}^0, \quad (2)$$

где  $\Delta F_{\text{о. с}}^0$  — свободная энергия образующегося соединения;  $\Delta F_{\text{и. с}}^0$  — свободная энергия исходного соединения.

В принципе каждый элемент, образующий термодинамически более прочное соединение, может служить восстановителем для менее прочного соединения. Но на практике для осуществления процесса восстановления требуется, чтобы  $\Delta F_{\text{р. в}}^0$  составляла весьма значительную величину. Это вызывается тем, что при образовании жидких фаз в процессе восстановления устанавливается равновесие между металлической и шлаковой фазами, характеризующееся константой равновесия реакции восстановления:

$$K = \frac{[U][BX]}{[B][UX]}, \quad (3)$$

причем величина этой константы, в свою очередь, определяется свободной энергией реакции восстановления по уравнению

$$\ln K = -\frac{\Delta F_{\text{р. в}}^0}{RT}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что чем больше  $\Delta F_{\text{р. в}}^0$ , тем больше  $K$  и тем выше степень восстановления урана.

Если элемент образует соединения различной валентности, то термодинамически наиболее прочные из них — соединения низшей валентности. Восстановление соединений многовалентных металлов обычно идет ступенчато от соединений высшей валентности к соединениям с более низкой валентностью и затем к металлу. Исходя из этого можно заключить, что

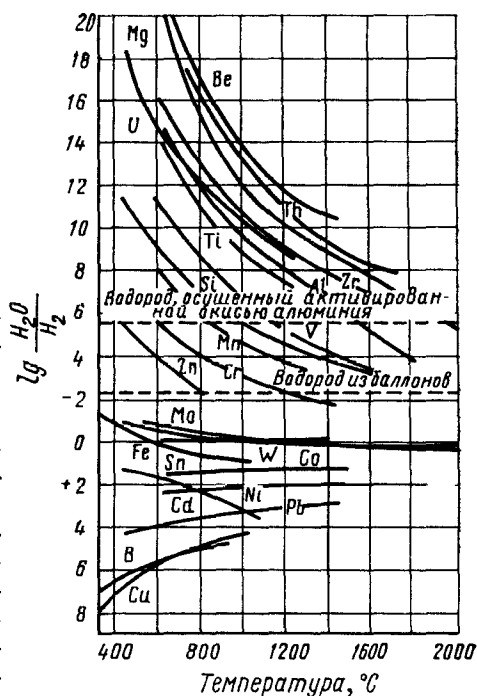


Рис. 158. Диаграммы равновесия водяной пар — водород для некоторых систем металл — окисел металла.

для реакций восстановления металлов наибольший интерес представляют значения свободной энергии образования соединений низшей валентности.

Оксиды урана, например  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ , сравнительно легко восстанавливаются водородом до  $\text{UO}_2$ , в то время как восстановление двуокиси урана водородом до металла практически невозможно. Условия восстановления оксидов урана водородом определяются равновесными концентрациями водяного пара в смеси с водородом. Их можно определить из диаграмм равновесия водяной пар — водород для оксидов, показанных на рис. 158, по дан-

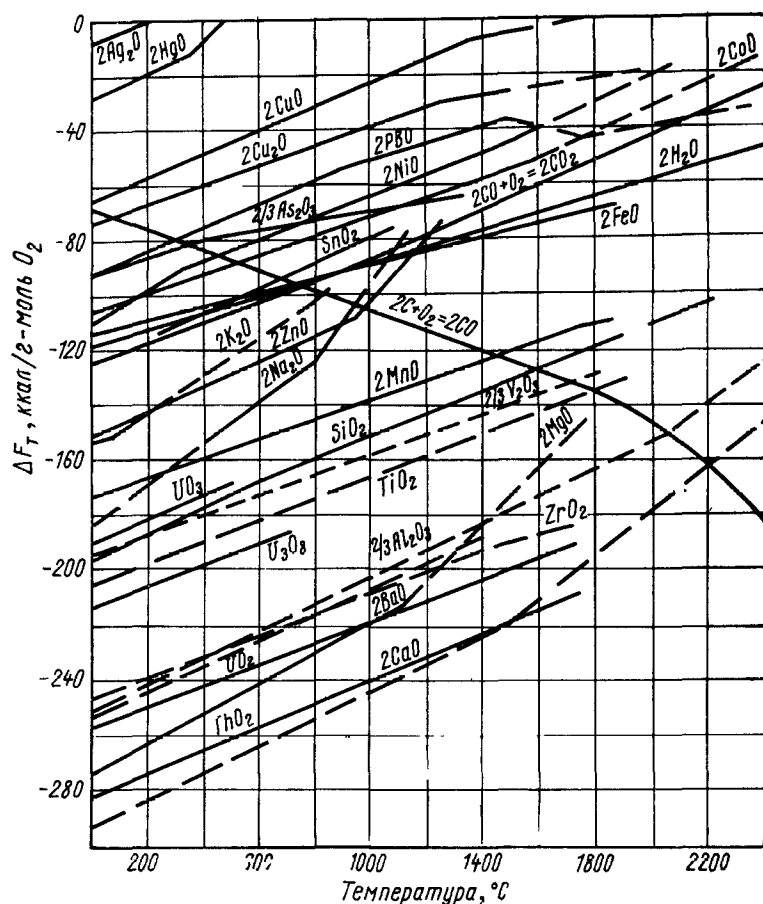


Рис. 159. Кривые изменения свободной энергии образования оксидов металлов при различных температурах.

ным работы [267]. Из диаграммы для двуокиси урана следует, что восстановление  $\text{UO}_2$  водородом при  $2000^\circ\text{C}$  будет происходить, если равновесное содержание водяного пара в нем соответствует уравнению

$$\lg \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = -5,6.$$

Отсюда видно, что при содержании водяного пара в количестве хотя бы одной части на  $4 \cdot 10^4$  частей водорода (достигается при очистке его активированной окисью алюминия) восстановление  $\text{UO}_2$  водородом при  $2000^\circ\text{C}$  невозможно.

На рис. 159 приводятся кривые изменения свободной энергии образования оксидов некоторых металлов в зависимости от температуры. Поперечная кривая на этом рисунке, пересекающая кривые изменения свободной

энергии окислов металлов, представляет собой кривую изменения свободной энергии образования окиси углерода. Окислы всех металлов, лежащих выше этой кривой, легко восстанавливаются углеродом при температурах, соответствующих точкам пересечения кривых. Например, для железа кривые пересекаются при  $650^{\circ}\text{C}$ , и эта температура является равновесной для образования  $\text{CO}$  и  $\text{FeO}$ .

При более высокой температуре  $\text{FeO}$  восстанавливается окисью углерода до железа с образованием двуокиси углерода. Этот процесс лежит в основе доменного производства.

Высшие окислы урана —  $\text{UO}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  — восстанавливаются углеродом до  $\text{UO}_2$  при сравнительно невысоких температурах, но восстановление последней до металла (см. рис. 111) может происходить только при очень высоких температурах электрической дуги. Попытки такого восстановления были осуществлены еще в 1893 г. Муассаном [268], но он не получил чистого металла из-за образования при высоких температурах прочных карбидов. Опыты Муассана были подтверждены новейшими исследованиями [269].

Из других восстановителей для окислов урана заслуживают внимания только магний и кальций, кривая изменения свободной энергии которых лежит ниже двуокиси урана. Эти восстановители обладают наибольшим средством к кислороду, причем кальций может восстанавливать даже еще более прочную двуокись тория. В узких температурных пределах  $\text{UO}_2$  можно восстановить также алюминием, хотя кривые изменения свободной энергии окислов этих металлов частично совпадают. Однако алюминий взаимодействует с ураном, образуя с ним сплавы, и таким образом исключает возможность получения чистого металла. Процесс алюмотермического восстановления двуокиси урана представляет интерес для получения сплавов урана с алюминием.

Кальций и магний оказались наиболее подходящими восстановителями двуокиси урана. Они восстанавливают  $\text{UO}_2$  в широком температурном интервале и не образуют с ураном сплавов. Однако восстановление магнием и кальцием может вестись только при атмосферном давлении в герметически закрытом и равномерно обогреваемом реакторе. При восстановлении в вакууме, когда становится возможным испарение металлов-восстановителей, реакция идет в сторону восстановления окислов магния и кальция ураном.

Значения температур, при которых возможно обратное направление реакции восстановления, соответствуют точкам пересечения кривых изменения свободной энергии образования соответствующих окислов. Для устранения этого нежелательного явления восстановление двуокиси урана проводят не в вакууме, а в атмосфере инертных газов для уменьшения скорости испарения кальция или магния. При восстановлении  $\text{UO}_2$  кальцием или

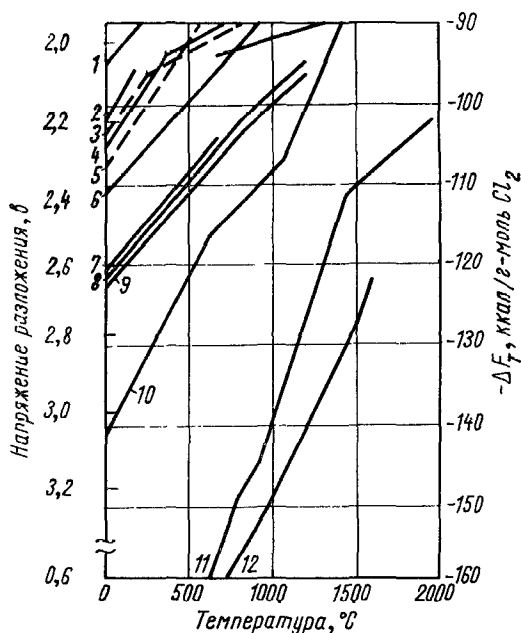


Рис. 160. Кривые изменения свободной энергии образования хлоридов некоторых металлов при различных температурах:

- 1)  $\frac{2}{3}\text{U} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{UCl}_3$ ; 2)  $\text{Be} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2$ ;
- 3)  $\frac{2}{3}\text{Al} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{AlCl}_3$ ; 4)  $\frac{1}{2}\text{Zr} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4$ ;
- 5)  $\text{Mn} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2$ ; 6)  $\frac{1}{2}\text{U} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{UCl}_4$ ;
- 7)  $\frac{1}{2}\text{Th} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ThCl}_4$ ; 8)  $\text{Th} + \frac{2}{3}\text{Cl}_2 = \text{ThCl}_3$ ;
- 9)  $\text{U} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 = \text{UCl}_3$ ; 10)  $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$ ;
- 11)  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ ; 12)  $\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$ .

магнием получается металлический порошок, требующий дополнительной химической обработки для отделения окисей кальция и магния.

В этом отношении целесообразнее восстанавливать хлориды и фториды урана, так как образующиеся при этом галоидные соединения восстановителей относительно легкоплавки и хорошо отделяются от расплавленного металла.

На рис. 160 приведены кривые изменения свободной энергии образования хлоридов урана и некоторых металлов как восстановителей или как

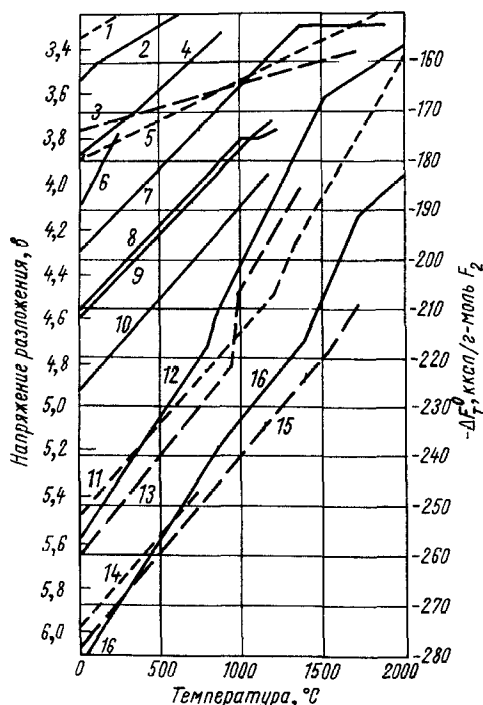


Рис. 161. Кривые изменения свободной энергии образования фторидов некоторых металлов при различных температурах:

- 1)  $\text{Cd} + \text{F}_2 = \text{CdF}_2$ ; 2)  $\frac{1}{3}\text{U} + \text{F}_2 = \frac{1}{3}\text{UF}_6$ ;
- 3)  $\frac{2}{3}\text{B} + \text{F}_2 = \frac{2}{3}\text{BF}_3$ ; 4)  $\text{Mn} + \text{F}_2 = \text{MnF}_2$ ;
- 5)  $\frac{1}{2}\text{Si} + \text{F}_2 = \frac{1}{2}\text{SiF}_4$ ; 6)  $\text{U} + \frac{5}{2}\text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$ ;
- 7)  $\frac{1}{2}\text{Al} + \text{F}_2 = \frac{1}{2}\text{AlF}_3$ ; 8)  $\frac{1}{2}\text{U} + \text{F}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{UF}_4$ ;
- 9)  $\frac{1}{2}\text{Th} + \text{F}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{ThF}_4$ ; 10)  $\frac{1}{2}\text{U} + \text{F}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{UF}_3$ ;
- 11)  $\text{Mg} + \text{F}_2 = \text{MgF}_2$ ; 12)  $2\text{K} + \text{F}_2 = 2\text{KF}$ ;
- 13)  $2\text{Na} + \text{F}_2 = 2\text{NaF}$ ; 14)  $\text{Ba} + \text{F}_2 = \text{BaF}_2$ ;
- 15)  $\text{Ca} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2$ ; 16)  $2\text{Li} + \text{F}_2 = 2\text{LiF}$ .

становление  $\text{UF}_4$  кальцием является примером реакции, сопровождающейся очень большим тепловым эффектом. Эта реакция протекает настолько бурно, что интенсивное выделение газов из пор шихты может привести к частичному выбросу ее из реактора, если последний негерметичен, или к разрушению реактора, если он герметичен. В таких случаях искусственно замедляют процесс восстановления добавлением в исходную шихту флюсов, поглощающих часть выделяющегося тепла для своего нагрева и расплавления, а также замедляющих процесс за счет разбавления шихты. Добавление флюсов при восстановлении служит также для получения легкоплавкого и жидкотекучего шлака с целью лучшего отделения его от расплавленного металла и защиты металла от окисления при высоких температурах.

В некоторых случаях флюсы добавляют для частичного или полного растворения образующихся тугоплавких окислов или галогенидов метал-

примесей, сопровождающих уран в исходных соединениях. Как видно из кривых, восстановление хлоридов урана протекает ступенчато, причем конечной ступенью при восстановлении до металла является восстановление трихлорида урана, который обладает наибольшей химической прочностью из всех хлоридов. Хлориды урана можно восстанавливать натрием, магнием и кальцием, причем во всех случаях развивающаяся температура превышает температуру плавления урана и образующихся хлоридов металлов восстановителей. При этом, используя большую разность в удельных весах расплавленных металлов и шлака, можно добиться хорошего разделения их и получить уран в виде слитка.

Однако использование хлоридов урана для восстановления связано с техническими трудностями их приготовления в безводном состоянии и обращения с ними в процессе восстановления. В этом отношении фториды урана имеют явное преимущество перед более гигроскопичными хлоридами. Тетрафторид урана  $\text{UF}_4$  устойчив на воздухе; его легко можно получить в промышленных условиях. Лучшим восстановителем для  $\text{UF}_4$  также оказался кальций (рис. 161), хотя вполне подходит для этих целей и более дешевый магний. Вос-

лов-восстановителей (например,  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$ ), препятствующих образованию крупных частиц порошка восстанавливаемого металла. Типичным примером такого добавления флюсов являются добавки хлоридов кальция или магния при восстановлении  $\text{UO}_2$  кальцием или магнием.

Для характеристики наиболее важных восстановителей и продуктов восстановления урана в табл. 95 приведены температуры их плавления и кипения, значения теплоты образования и свободной энергии.

Таблица 95

Некоторые термодинамические величины для окислов, хлоридов и фторидов урана, металлов-восстановителей и продуктов восстановления

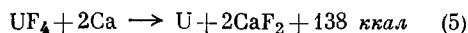
| Характеристика                                                       | U    | $\text{UO}_2$ | $\text{UCl}_4$ | $\text{UF}_4$ | Mg   | $\text{MgO}$ | $\text{MgCl}_2$ | $\text{MgF}_2$ | Ca   | $\text{CaO}$ | $\text{CaCl}_2$ | $\text{CaF}_2$ |
|----------------------------------------------------------------------|------|---------------|----------------|---------------|------|--------------|-----------------|----------------|------|--------------|-----------------|----------------|
| Температура плавления, °C                                            | 1133 | 2500          | 590            | 1005          | 650  | 2642         | 718             | 1263           | 850  | 2570         | 782             | 1418           |
| Температура кипения, °C                                              | 3900 | —             | 792            | —             | 1103 | 2800         | 1418            | 2260           | 1500 | 2850         | 1600            | 2500           |
| Теплота образования — $\Delta H_{298}^\circ$ , ккал/г-моль           | —    | 126           | 63,0           | 110,7         | —    | 146,1        | 76,6            | 131,5          | —    | 151,7        | 95,3            | 145,1          |
| Свободная энергия образования — $\Delta F_{298}^\circ$ , ккал/г-моль | —    | —             | —              | —             | —    | 136          | 70,7            | 125,8          | —    | 145          | 89,9            | 138,8          |

### § 3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{UF}_4$ КАЛЬЦИЕМ

#### Теоретические основы восстановления

В первые годы развития промышленного производства урана  $\text{UF}_4$  восстанавливали только кальцием. Поэтому во многих странах, ранее не производивших кальций, была создана промышленность металлического кальция, и хотя позднее было признано более экономичным для восстановления урана использовать магний, в некоторых странах урановая промышленность работает на кальции до сих пор.

Как восстановитель кальций более эффективен, чем магний. Реакция восстановления кальцием



практически необратима ( $K_{1500^\circ\text{C}} = 6 \cdot 10^{15}$ ) и сопровождается выделением около 350 ккал тепла на 1 кг шихты стехиометрического состава [269]. Этого тепла достаточно не только для расплавления продуктов реакции, но и для перегрева их даже в том случае, когда шихту предварительно не подогревают.

Рассчитанная по разности энтальпий конечных и исходных продуктов теоретическая температура реакции восстановления (5) равна приблизительно  $2240^\circ\text{C}$  [270]. Соотношение между максимальной температурой реакции (5) и температурой начала ее, рассчитанной при адиабатических условиях, приводится на рис. 162 [40]. На практике показано, что при загрузке в реактор более 40 кг шихты [271] процесс восстановления приближается к адиабатическим условиям. При этом достигается полное разделение жидкого урана и шлака без дополнительного нагрева шихты.

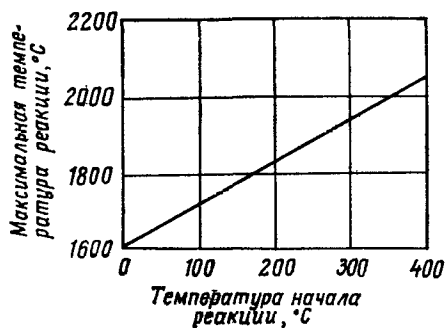
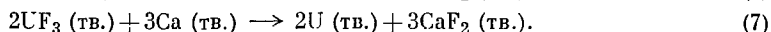
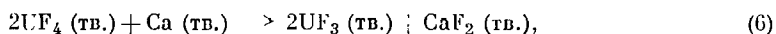


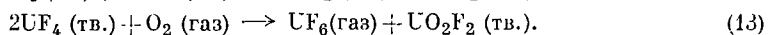
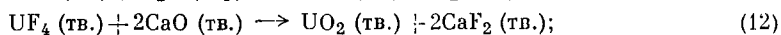
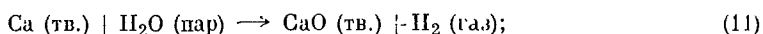
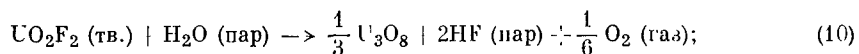
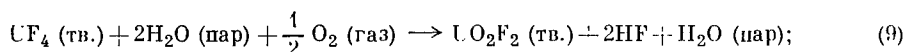
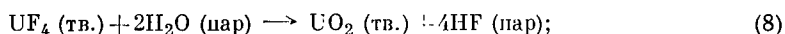
Рис. 162. Влияние температуры начала реакции  $\text{UF}_4 + \text{Ca}$  на ее максимальную температуру.

При восстановлении небольших количеств шихты происходит значительная потеря тепла за счет излучения. В этом случае для компенсации потерь и для обеспечения полноты отделения урана от шлака требуется дополнительный нагрев шихты извне.

Реакцию восстановления (5) следует рассматривать как суммарную. На самом деле восстановление  $UF_4$  кальцием протекает через промежуточную реакцию образования трифторида урана [40], который затем восстанавливается до металла:

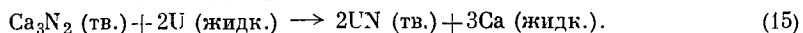
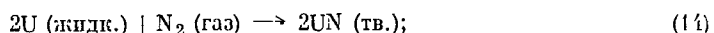


Кроме основных реакций (6) и (7) в процессе восстановления идут побочные реакции под действием примесей в исходных материалах и в атмосфере реактора. Наиболее типичными примесями, влияющими на процесс восстановления, в тетрафториде урана является влага и оксиды, в кальции и атмосфере реактора — азот и кислород, в футеровке — влага и растворенные газы. Эти примеси взаимодействуют с шихтой по следующим основным реакциям



Перечисленные реакции снижают выход урана при восстановлении. Особенно вредное влияние оказывают примеси азота в кальции и в атмосфере реактора.

Азот реагирует с жидким ураном, образуя нитриды:



В присутствии углерода и кислорода нитриды урана переходят в оксикарбонитриды. Эти неметаллические включения собираются в верхней части слитка и снижают выход урана при восстановлении.

### Технология восстановления

При использовании сыпучей шихты большое влияние на выход и кинетику процесса восстановления оказывает гранулометрический состав тетрафторида урана. Имевший малый насыпной вес мелкокристаллический  $UF_4$ , приготовленный осаждением из водных растворов, дает пониженный выход. Лучший выход получается, когда применяют  $UF_4$ , приготовленный сухим фторированием. Такой тетрафторид имеет насыпной вес около  $3,5 \text{ г/см}^3$  и обеспечивает большую загрузку объема реактора. Типичный гранулометрический состав его: от 2 до 20  $\text{мкм}$  — 10—15%; от 20 до 200  $\text{мкм}$  — 80—85%; свыше 200  $\text{мкм}$  — 5%. При брикетировании шихты перед восстановлением гранулометрический состав  $UF_4$  на процесс восстановления влияния не оказывает.

В  $UF_4$  не должны содержаться примеси фторидов щелочных металлов в количестве более 0,1%. В противном случае они, восстанавливаясь кальцием до металла, создают давление в реакторе при температуре восстановления, измеряемое десятками атмосфер. Восстановительная плавка при выделении паров щелочных металлов протекает бурно и часто сопровождается

ся выбросами расплавленной массы. В этом случае не достигается также хорошего разделения металла и шлака [272].

Химически активный кальций энергично реагирует с кислородом и азотом воздуха. Поэтому к его чистоте и хранению предъявляются особые требования. Для очистки кальций обычно подвергают дистилляции, а стружку кальция до приготовления шихты хранят в инертной атмосфере.

Возможность использования кальция в виде мелких частиц с большой удельной поверхностью сильно ограничена его окислением и азотированием на воздухе. Поэтому в производстве для восстановления обычно применяют стружку кальция толщиной около 2 мм, шириной примерно 10 мм и длиной от 20 до 100 мм. Для полноты восстановления  $UF_4$  в шихту вводят избыток кальция по сравнению со стехиометрическим составом. Количество избыточного восстановителя зависит от величины загрузки шихты и колеблется от 10 до 25% [253].

Для получения хороших результатов при восстановительной плавке большое значение имеет перемешивание шихты и ее уплотнение. Тетрафторид урана и стружку кальция взвешивают в определенных соотношениях и смешивают для получения шихты однородного состава. Для повышения плотности загрузки и ее теплопроводности перемешанная шихта должна хорошо уплотниться при засыпке в реактор для восстановления. Загрузка шихты в реактор в виде брикетов, спрессованных под давлением около  $0,7 \text{ Т/см}^2$ , позволяет еще более повысить плотность загрузки и ее теплопроводность.

Возбуждение реакции восстановления производят запалом шихты электрической искрой или путем зажигания магниевой ленты с термитным запалом (например, смесью магния и перекиси натрия). При этом большое значение имеет расположение в реакторе воспламеняющейся смеси и запала, так как этим определяется ход процесса восстановления [278].

При верхнем запале шихты наблюдается значительная разница между температурой урана и шлака, которая объясняется механизмом разделения жидких фаз при восстановлении. Реакция в этом случае идет сверху вниз, причем образующиеся капли урана стекают вниз через холодную шихту, способствуя тем самым перераспределению тепла между металлом и шлаком. Уран при этом активно взаимодействует с кислородом и азотом атмосферы, находящейся в порах шихты, что приводит к получению более загрязненных слитков.

При нижнем запале образующиеся капли урана все время остаются в горячей зоне, что способствует получению более нагретого металла. В свою очередь это также способствует более полному отделению урана от шлака и неметаллических включений. При нижнем запале находящиеся в порах газы вытесняются горячими газами. Жидкий уран в этом случае почти не взаимодействует с воздухом в порах шихты, и слитки металла получаются более чистыми [293]. Кроме того, при нижнем запале уран защищен от окисления вначале парами кальция, а затем расплавленным шлаком. К недостаткам нижнего запала следует отнести опасность выброса шихты (особенно недостаточно уплотненной) из-за резкого расширения газа в нижней части реактора и выделения газообразных продуктов реакции.

### Реакторы для восстановления

Ввиду того что температура кипения кальция ( $1440^\circ \text{C}$ ) мало отличается от температуры плавления образующегося шлака  $CaF_2$  ( $1418^\circ \text{C}$ ), реакция восстановления  $UF_4$  протекает при давлении паров кальция, равном атмосферному или немного превышающем его. Поэтому реакторы, применяемые для восстановления тетрафторида урана кальцием, не требуют особой герметичности и в принципе могут изготавливаться открытыми. Однако восстановление небольших количеств шихты проводят в закрытых реакторах, из кото-

рых воздух вытесняют инертным газом. Стальные реакторы для восстановления  $UF_4$  кальцием изнутри футеруют огнеупорными и химически стойкими (в условиях процесса) материалами. В качестве такой футеровки применяют прокаленную известь, окись магния, фторид кальция или графит очень высокой степени чистоты. В производственных условиях для футеровки часто используют бедный урановый шлак восстановительной плавки, представляющий собой очень чистый фторид кальция.

### Шлаки восстановительной плавки и включения в слитке

Слиток урана после восстановительной плавки имеет два довольно резко разграниченных слоя: верхний, сравнительно тонкий, слой с большим количеством неметаллических включений (нитридов, карбидов и окислов) и нижний, толстый, слой металла, свободного от включений. В верхнем слое слитка присутствуют включения шлака ( $CaF_2$ ) и мелкие бесформенные включения нитридов и оксикарбонитридов. Содержание азота в этом слое достигает 0,4%, что соответствует содержанию в составе неметаллических включений до 60% нитрида урана [274]. В нижнем, толстом, слое чистого металла наблюдаются отдельные, угловатой формы, включения монокарбида урана с примесью монооксида и моноснитрида урана.

Шлак восстановительной плавки также состоит из двух слоев: нижнего, богатого ураном, и верхнего, относительно бедного по содержанию урана. Нижний слой составляет около 10% от всего получающегося шлака и содержит до 30% всего увлекаемого шлаком металла. В богатом слое шлака около 10% урана находится в виде мелких корольков, а остальной металл приходится на долю оксикарбонитридных соединений. Предполагают, что причиной большого содержания в богатом шлаке урана является недостаточная продолжительность отстаивания мелких капель жидкого металла из-за образования корки на границе верхний слой урана — шлак.

Большое содержание оксикарбонитридных включений в шлаке объясняется взаимодействием урана и избыточного кальция с воздухом в объеме реактора. Образующиеся вначале окислы, карбиды и нитриды урана в дальнейшем переходят в более прочные оксикарбонитридные соединения. В верхнем, бедном, слое шлака содержание урана достигает всего лишь десятых долей процента.

Азот в шлаках может присутствовать не только в виде оксикарбонитридных соединений, но и в растворенном состоянии (правда, в очень незначительном количестве). Установлено, что потери урана со шлаком в восстановительной плавке определяются в значительной мере содержанием в шлаке азота. Чем меньше содержание азота в шлаке, тем меньше потери урана. Получение отвалного шлака с очень низким содержанием урана представляет большие трудности, так как для полного отстаивания мелких частиц оксикарбонитридов урана в жидком шлаке требуется выдержка после восстановления не менее 6 ч. Практически это время никогда не выдерживается, и наблюдаемый в затвердевшем шлаке осадок оксикарбонитридных соединений урана образуется в процессе частичной кристаллизации  $CaF_2$ . Твердые нитридные включения являются центрами кристаллизации в жидком шлаке. Кристаллы  $CaF_2$  вместе с твердыми включениями соединений урана оседают на дно шлаковой ванны [268]. Потери урана в форме металлических корольков также связаны с ролью оксикарбонитридов. Эти соединения в мелкодисперсном виде окружают капли урана в жидком шлаке и препятствуют их слиянию.

Углерод переходит в черновой уран при восстановлении из шихтовых материалов и футеровки реактора. Растворимость углерода в жидком уране при температуре восстановления может достигать 0,4%, а при затвердевании слитка происходит выпадение монокарбида урана. При дальнейшем охлаждении слитка часть включений монокарбида взаимодействует с моноснитри-



дом и монооксидом урана, образуя оксикарбонитриды, всплывающие в верхнюю часть слитка. Карбиды, выпадающие при температуре, близкой к температуре кристаллизации урана, остаются в слитке и представляют собой оксикарбонитридные соединения, богатые углеродом. Эти включения имеют правильную угловатую форму (треугольники, квадраты, трапеции) и рассеяны по всему объему слитка. Правильность формы включений и равномерность их распределения в слитке позволяют предположить, что они образуются вследствие выделения из раствора при охлаждении расплавленного урана.

Карбидные включения имеют сложный состав и структуру, изоморфную структурам мононитрида и монооксида урана. Различия в окраске включений и в значениях их микротвердости объясняется непостоянством состава. На основании химического анализа чистой части чернового слитка, у которого содержание углерода и азота соответственно равно 0,02—0,03 и 0,02—0,005%, условно считают, что карбидные включения в уране содержат от 10 до 15% мононитрида урана.

В слитках чернового урана после восстановления встречаются включения монооксида урана. Это указывает на перенос кислорода в слиток из шихты и атмосферы реактора. При большом избытке кальция можно было бы предположить, что окислы урана в ходе реакции должны полностью восстанавливаться до металла. Однако кальций, сродство к кислороду которого намного превышает сродство кислорода к урану, оказывается не в состоянии восстановить часть кислорода, растворенную в жидком уране. Он восстанавливает только те окислы урана, которые не растворились в жидком металле [40].

### Урановые заводы во Франции

Во Франции кальциотермическое восстановление тетрафторида урана применяется на урановых заводах в Буше и в Мельезе с общей производительностью до 1000 т урана в год [279]. На заводе в Буше для восстановления применяется реактор, схема которого показана на рис. 163 [276]. Прокаленный тигель из фторида кальция, в котором проводится реакция, установлен на дно стального тигля, имеющего цепи, которыми он легко извлекается из реактора. Фторид кальция для футеровки готовят из природного плавикового шпата, предварительно обработанного с целью удаления примесей и придания ему необходимой физической структуры. После очистки и прокаливания шлак содержит около 0,05% примесей, главным образом оксидов железа и кремния.

В верхней боковой части реактор имеет патрубок, который позволяет вести реакцию как при атмосферном давлении, так и при разрежении. В последнем случае разрежение в реакторе ограничивает повышение давления при восстановлении. Реактор имеет также клапан, позволяющий сбрасывать

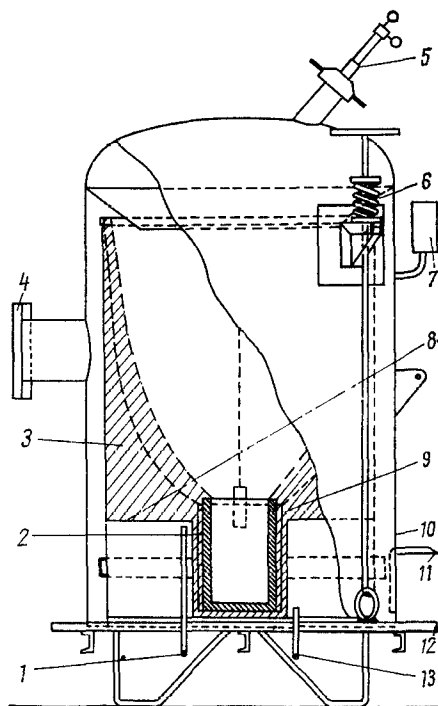


Рис. 163. Реактор для кальциотермического получения урана:

1 — выход охлаждающей воды, 2 — футеровка из  $\text{CaF}_2$ ; 3 — набойка из порошкообразного  $\text{CaF}_2$ ; 4 — боковой люк, 5 — запальное устройство; 6 — пружинный предохранительный затвор; 7 — манометр; 8 — плита для установки тиглей; 9 — стальной тигель с цепями, 10 — стальной колокол, 11 — патрубок для откачивания воздуха и подачи аргона; 12 — мраморная плита, 13 — вход охлаждающей воды.

сывать избыток давления. В реактор загружают спрессованные брикеты из смеси тетрафторида урана и стружки кальция.

Кальций для восстановления получают алюминотермическим способом при 1300° С в электропечах с графитовыми сопротивлениями и повторной дистилляцией в вакууме. Суммарное количество примесей в дистиллированном кальции не превышает 10<sup>-2</sup>%. Стружку кальция перед брикетированием готовят на токарном станке.

Реактор с шихтой закрывают стальной крышкой и промывают чистым аргоном. Реакция возбуждается электрическим запалом, который располагают в донной части загрузки. После реакции восстановления слиток урана охлаждают в среде аргона. В условиях завода слитки получают весом до 100 кг и больше с выходом урана до 98—99%. Количество примесей в слитках определяется в следующих пределах: 0,005—0,02% железа, 0,01—0,05% кремния, 0,002—0,005% кальция, 0,001% марганца, 3—5 мл Н<sub>2</sub> на 100 г урана. Плотность слитков 18,7—18,8 г/см<sup>3</sup>.

Слитки урана обрабатывают тремя методами: литьем в вакууме, выдавливанием при температуре γ-фазы и выдавливанием при температуре α-фазы.

### Регенерация шлака

Шлак после кальциотермического восстановления фторида урана состоит из СаF<sub>2</sub>, некоторого количества окиси и металлического кальция с включениями урана в виде оксикарбонитридных соединений. При содержании урана в шлаке более 0,1% он подвергается регенерации [277]. Для этого слитки шлака вначале измельчают пневматическим молотом, а затем на дробилке. Дальнейшее измельчение достигается гашением шлака во влажном воздухе или в воде, что дает возможность получить порошок шлака размером около 2 мм. Порошок шлака загружают в смеситель емкостью 8 м<sup>3</sup>, где фторидная пульпа обрабатывается 2,5—3 М азотной кислотой в присутствии окислителей. Операцию проводят при 80—85° С. Фторид кальция, остающийся в осадке, отфильтровывают на вакуум-фильтре и промывают водой. Раствор нейтрализуют известковым молоком до определенного pH, после чего из него осаждают уран в виде ураната кальция. Фторид кальция возвращается в производственный цикл, а уран после переработки в виде загрязненной закиси-окиси поступает в общую технологическую схему очистки урана.

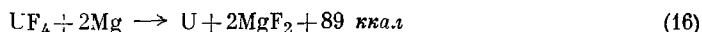
## § 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ UF<sub>4</sub> МАГНИЕМ

### Теоретические основы восстановления

Магнотермический метод восстановления тетрафторида урана начал разрабатываться в 1943 г. [278]. При этом предполагалось, что магний как восстановитель имеет ряд преимуществ перед кальцием. Он примерно в пять раз дешевле кальция и производится промышленностью в больших масштабах, чем кальций. Магний легче измельчается до нужного размера по сравнению с кальцием, не реагирует с азотом и более коррозионно устойчив на воздухе. Магний, полученный восстановлением окиси магния силикотермическим или углетермическим методом и затем подвергнутый дистилляции, отличается высокой степенью чистоты. Он меньше содержит нежелательных примесей, которые могут загрязнять уран, чем кальций, очищенный таким же методом. Атомный вес магния в 1,6 раза меньше, чем у кальция, поэтому удельный весовой расход его соответственно меньше.

К недостаткам магния как восстановителя следует отнести меньшую, чем у кальция, теплоту и свободную энергию реакции образования соединений из элементов (на 49 ккал/г-атом U) и более высокую упругость пара, что несколько осложняет конструирование восстановительного реактора.

# Реакция магнитермического восстановления



является необратимой и сопровождается большим тепловым эффектом, но меньшим, чем при восстановлении кальцием. Термодинамические функции этой реакции в зависимости от температуры приводятся в табл. 96.

Таблица 96

Значения  $\Delta F^0_T$ ,  $K$  и  $P_{\text{Mg}}$  для реакции  $\text{UF}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{U} + 2\text{MgF}_2$  [280]

| Пределы температур, °К | Уравнение                                                                                           | $-\Delta F^0_T$<br>ккал/моль | $K$                  | $P_{\text{Mg}}$      |                     |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
|                        |                                                                                                     |                              |                      | атм                  | мм рт. ст.          |
| 298—923                | $\Delta F^0 = -85\,682 + 20,13T + 0,01 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,157 \cdot 10^5 T^{-1} - 1,819T \lg T$   | 80,100<br>(298° К)           | —                    | —                    | —                   |
| 923—938                | $\Delta F^0 = -86\,678 - 13,67T - 2,44 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,26 \cdot 10^5 T^{-1} + 10,931T \lg T$   | 71,200<br>(923° К)           | $7,95 \cdot 10^{16}$ | —                    | —                   |
| 938—1045               | $\Delta F^0 = -89098,6 - 33,16T + 1,63 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,169T \lg T$    | 70,800<br>(938° К)           | $3,16 \cdot 10^{16}$ | —                    | —                   |
| 1045—1309              | $\Delta F^0 = -86728,6 + 22,83T + 1,63 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,499T \lg T$    | 68,730<br>(1045° К)          | $2,51 \cdot 10^{14}$ | —                    | —                   |
| 1309—1376              | $\Delta F^0 = -85871,6 - 48,76T - 2,70 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} + 22,088T \lg T$   | 64,030<br>(1309° К)          | $5,0 \cdot 10^{10}$  | —                    | —                   |
| 1376—1406              | $\Delta F^0 = -158458,6 + 49,2T - 2,7 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} + 7,688T \lg T$     | 62,540<br>(1376° К)          | $8,5 \cdot 10^9$     | $1,09 \cdot 10^{-5}$ | $8,3 \cdot 10^{-3}$ |
| 1406—1536              | $\Delta F^0 = -157694,3 + 68,77T - 2,70 \times 10^{-3}T^2 + 2,66 \times 10^5 T^{-1} + 1,294T \lg T$ | 60,020<br>(1406° К)          | $2,09 \cdot 10^9$    | $2,18 \cdot 10^{-5}$ | $1,66 \cdot 10^3$   |
| 1536—1690              | $\Delta F^0 = -140658,3 + 137,05T - 24,88T \lg T$                                                   | 51,720<br>(1536° К)          | $2,24 \cdot 10^7$    | $2,11 \cdot 10^{-4}$ | 0,16                |
| 1673                   | То же                                                                                               | 45,570                       | $8,9 \cdot 10^9$     | $1,06 \cdot 10^{-3}$ | 0,81                |
| 1690                   | »                                                                                                   | 44,770                       | $6,3 \cdot 10^5$     | $1,26 \cdot 10^{-3}$ | 0,96                |

На 1 кг шихты стехиометрического состава при магнитермическом восстановлении выделяется только 246 ккал, т. е. на 104 ккал меньше по сравнению с кальцием. Если реакцию восстановления возбуждать при комнатной температуре, то выделяющейся теплоты реакции не хватает для расплавления продуктов реакции и уран при этом получается в виде пирофорного порошка [279]. Поэтому необходимое для расплавления продуктов реакции и перегрева шлака дополнительное тепло в этом случае обеспечивается предварительным внешним подогревом шихты до начала реакции или введением в шихту тепловыделяющих добавок ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и пр.). Так как все тепловыделяющие добавки приводят к некоторому загрязнению урана и образуют значительное количество затрудняющих плавку газов, в качестве метода получения дополнительного тепла наиболее часто используют нагрев шихты перед началом реакции. При этом максимальная темпе-

ратура в реакторе при восстановлении будет зависеть от температуры, до которой подогрета шихта (рис. 164) [40].

Правильный выбор температуры предварительного нагрева шихты обеспечивает успех восстановительной плавки. Температура подогрева шихты должна быть возможно выше, но не должна достигать температуры

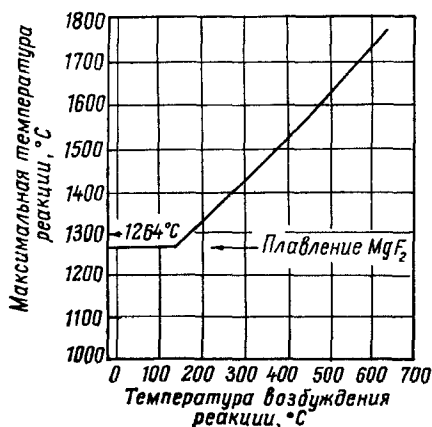


Рис. 164. Влияние температуры воспламенения шихты  $UF_4 + Mg$  стехиометрического состава на максимальную температуру восстановления при адиабатических условиях.

а затем до металлического урана за счет реакции с парами магния. При этом скорость первой реакции с получением  $UF_3$  намного выше, чем скорость последующей реакции восстановления  $UF_3$  до металла. Скорость  $v$  реакции восстановления  $UF_4$  парами магния определяется давлением пара магния  $p$  и выражается уравнением

$$\lg v = \frac{3}{2} \lg p + C, \quad (17)$$

где  $C$  — константа (рис. 165) [271]. На скорость испарения магния кроме температуры значительное влияние оказывают степень окисленности и удельная поверхность измельченного продукта.

На практике замечено, что до  $450^\circ C$  окисные пленки на магнии защищают его от дальнейшего окисления и испарения, но выше этой температуры они становятся достаточно проницаемыми для паров магния и не предохраняют его от окисления. С увеличением удельной поверхности магния предварительное время нагрева шихты значительно сокращается. Препятствующие испарению магния пленки могут образоваться непосредственно в реакторе за счет побочных реакций при подогреве шихты, содержащей примесные соединения и влагу. Вероятные побочные реакции при восстановлении и термодинамические свойства некоторых важных, участвующих в процессе соединений приводятся в табл. 97 и 98.

Образующиеся при подогреве шихты на магнии фторидные пленки  $MgF_2$  препятствуют его испарению и удлиняют время подогрева до начала

вспышки шихты (приблизительно  $900^\circ C$ ). В небольших реакторах для восстановления (порядка 100 кг урана) подогрев шихты ведется до  $600^\circ C$  на наружной стенке реактора. В реакторах большего размера (до 2000 кг урана) температура подогрева на наружной стенке доводится до  $620-675^\circ C$  при длительности нагрева 10—14 ч.

Однако температура начала реакции не является постоянной величиной и в определенных пределах зависит от крупности и уплотнения зерна, степени окисленности магния, теплопроводности шихты и других факторов. Истинная температура начала реакции восстановления близка к  $550^\circ C$ , когда давление паров магния достигает нескольких миллиметров ртутного столба, а  $UF_4$  находится еще в твердом состоянии. Так же как и при восстановлении кальцием, реакция восстановления  $UF_4$  магнием идет ступенчато. Сначала  $UF_4$  восстанавливается до  $UF_3$ ,

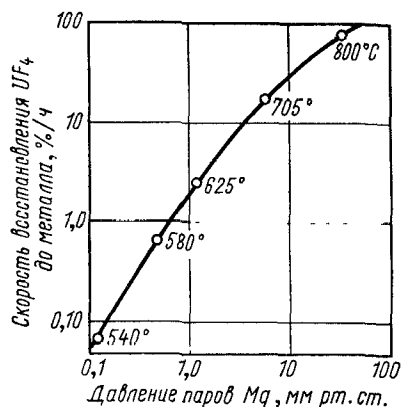


Рис. 165. Зависимость скорости восстановления  $UF_4$  от давления паров магния.

Таблица 97

Термодинамические данные для реакций, протекающих в реакторе при восстановлении тетрафторида урана магнием [40]

| Реакция *                                                                                                                                                                             | — $\Delta F_T^0$ , ккал/моль |        |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------|--------|
|                                                                                                                                                                                       | 25° С                        | 400° С | 800° С |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + 2\text{UF}_4 \text{ (тв.)} \rightarrow \text{MgF}_2 \text{ (тв.)} + 2\text{UF}_3 \text{ (тв.)}$                                                             | 83                           | 79     | 73     |
| $2\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{UF}_4 \text{ (тв.)} \rightarrow 2\text{MgF}_2 \text{ (тв.)} + \text{U (тв.)}$                                                                        | 80                           | 79     | 76     |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{UO}_2\text{F}_2 \text{ (тв.)} \rightarrow \text{UO}_2 \text{ (тв.)} + \text{MgF}_2 \text{ (тв.)}$                                                     | 128                          | 124    | 120    |
| $2\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{UO}_2 \text{ (тв.)} \rightarrow 2\text{MgO (тв.)} + \text{U (тв.)}$                                                                                  | 26                           | 19     | 14     |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{UO}_3 \text{ (тв.)} \rightarrow \text{MgO (тв.)} + \text{UO}_2 \text{ (тв.)}$                                                                         | 110                          | 106    | 102    |
| $2\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{U}_3\text{O}_8 \text{ (тв.)} \rightarrow 2\text{MgO (тв.)} + 3\text{UO}_2 \text{ (тв.)}$                                                             | 208                          | 200    | 193    |
| $2\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{O}_2 \text{ (газ)} \rightarrow 2\text{MgO (тв.)}$                                                                                                    | 272                          | 250    | 227    |
| $3\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{N}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 \text{ (тв.)}$                                                                                  | 96                           | 91     | 80     |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{H}_2\text{O (газ)} \rightarrow \text{MgO (тв.)} + \text{H}_2 \text{ (газ)}$                                                                           | 82                           | 80     | 77     |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + 2\text{HF (газ)} \rightarrow \text{MgF}_2 \text{ (тв.)} + \text{H}_2 \text{ (газ)}$                                                                         | 121                          | 103    | 84     |
| $2\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{SO}_2 \text{ (газ)} \rightarrow 2\text{MgO (тв.)} + \text{MgS (тв.)}$                                                                                | 278                          | 251    | 222    |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + \text{CO}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{MgO (тв.)} + \text{CO (газ)}$                                                                                   | 75                           | 71     | 68     |
| $\text{UF}_4 \text{ (тв.)} + 2\text{MgO (тв.)} \rightarrow 2\text{MgF}_2 \text{ (тв.)} + \text{UO}_2 \text{ (тв.)}$                                                                   | 73                           | 52     | 28     |
| $\text{MgO (тв.)} + \text{CO}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{MgCO}_3 \text{ (тв.)}$                                                                                                | 16                           | 0      | —17    |
| $2\text{UF}_4 \text{ (тв.)} + \text{O}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{UF}_6 \text{ (газ)} + \text{UO}_2\text{F}_2 \text{ (тв.)}$                                                   | 11                           | 11     | 12     |
| $3\text{UO}_2\text{F}_2 \text{ (тв.)} \rightarrow \text{UF}_6 \text{ (газ)} + \frac{2}{3} \text{U}_3\text{O}_8 \text{ (тв.)} + \frac{1}{3} \text{O}_2 \text{ (газ)}$                  | —86                          | —77    | —62    |
| $\text{UF}_4 \text{ (тв.)} + \text{H}_2\text{O (газ)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 \text{ (тв.)} + 2\text{HF (газ)}$                      | 22                           | 26     | 29     |
| $\text{UO}_2\text{F}_2 \text{ (тв.)} + \text{H}_2\text{O (газ)} \rightarrow \frac{1}{3} \text{U}_3\text{O}_8 \text{ (тв.)} + 2\text{HF (газ)} + \frac{1}{6} \text{O}_2 \text{ (газ)}$ | —39                          | —19    | —19    |
| $\text{UF}_4 \text{ (тв.)} + 2\text{H}_2\text{O (газ)} \rightarrow \text{UO}_2 \text{ (тв.)} + 4\text{HF (газ)}$                                                                      | —36                          | —4     | 19     |
| $\text{Mg (тв., жидк.)} + 2\text{NaF (тв.)} \rightarrow \text{MgF}_2 \text{ (тв.)} + 2\text{Na (жидк.)}$                                                                              | —8                           | —13    | —15    |
| $4\text{Na (жидк.)} + \text{UF}_4 \text{ (тв.)} \rightarrow 4\text{NaF (тв.)} + \text{U (тв.)}$                                                                                       | 96                           | 78     | 76     |
| $4\text{Na (жидк.)} + \text{UO}_2 \text{ (тв.)} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O (тв.)} + \text{U (тв.)}$                                                                              | 108                          | 98     | 87     |

\* Обозначения «тв.», «жидк.» указывают на то, что при 25 и 400° С существует твердое состояние, при 800° С — жидкое.

Таблица 98

Термодинамические данные для соединений, присутствующих при реакции восстановления тетрафторида урана магнием [40]

| Соединение                            | Молекулярный вес | — $\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль | — $\Delta F_{298}^0$ , ккал/моль | — $\Delta S_{298}^0$ , ккал/моль град | $C_p$                                                    | Температурный интервал, °С |
|---------------------------------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|
| $\text{UF}_4 \text{ (тв.)}$           | 314,07           | 443,5                            | 421,7                            | 73,3                                  | $23,5 + 1,78 \cdot 10^{-2} T - 9,8 \cdot 10^{-4} T^{-2}$ | 300                        |
| $\text{UO}_2\text{F}_2 \text{ (тв.)}$ | 308,07           | 392,0                            | 369,0                            | 77,2                                  | $24,88 + 10,65 \cdot 10^{-3} T - 2,48 \cdot 10^5 T^{-2}$ | 273—425                    |
| $\text{UO}_2 \text{ (тв.)}$           | 270,07           | 259,1                            | 246,5                            | 42,4                                  | $19,20 + 1,62 \cdot 10^{-3} T - 3,957 \cdot 10^5 T^{-2}$ | 400—1500                   |
| $\text{U}_3\text{O}_8 \text{ (тв.)}$  | 842,21           | 853,5                            | 804,1                            | 166,4                                 | $62,6 + 6,6 \cdot 10^{-3} T - 2,5 \cdot 10^5 T^{-2}$     | —                          |
| $\text{UO}_3 \text{ (тв.)}$           | 286,07           | 291,6                            | 273,1                            | 62,0                                  | $22,09 + 2,57 \cdot 10^{-3} T - 2,973 \cdot 10^5 T^{-2}$ | 400—1500                   |
| $\text{MgF}_2 \text{ (тв.)}$          | 62,32            | 263,5                            | 250,8                            | 81,3                                  | $16,93 + 2,52 \cdot 10^{-3} T - 2,20 \cdot 10^5 T^{-2}$  | 298—1536                   |
| $\text{MgO (тв.)}$                    | 40,32            | 143,8                            | 136,1                            | 51,7                                  | $10,18 + 1,74 \cdot 10^{-3} T - 1,48 \cdot 10^5 T^{-2}$  | 298—2100                   |
| $\text{HF (газ)}$                     | 20,008           | 69,2                             | 64,7                             | —1,57                                 | $6,50 + 0,90 \cdot 10^{-3} T$                            | 298—2500                   |
| $\text{H}_2\text{O (газ)}$            | 18,016           | 68,317                           | 56,690                           | 38,997                                | 17,996                                                   | 298                        |

реакции. Эти пленки получают в результате реакции магния или первоначально присутствующей на его поверхности окиси магния с фтористым водородом HF, образующимся по циклическому процессу:



С увеличением содержания в исходном  $\text{UF}_4$  примеси  $\text{UO}_2\text{F}_2$  увеличивается толщина пленки  $\text{MgF}_2$ .

Другим источником образования в реакторе ИФ является реакция остаточных водяных паров с  $\text{UF}_4$ . Наличие такой реакции обнаруживается по тонкому слою  $\text{UO}_2$  на границе шихты и футеровки в реакторах, нагретых до температуры немного ниже точки возбуждения и затем охлажденных. Удлинение времени нагрева шихты до начала реакции связано также с получением в шихте примесей  $\text{UO}_3$ ,  $\text{NaHF}_2$  и  $\text{NaF}$ , побочные реакции с которыми приводят к образованию пленок на магнии.

### Аппаратура и технология

Восстановление  $\text{UF}_4$  магнием проводят в закрытых реакторах, выдерживающих значительные давления. Форма и размеры реакторов определяются масштабом производства и требованиями к слиткам урана. Чтобы получить слитки урана небольших и средних размеров, реакторы изготавливают из отрезков стальных цельнотянутых труб с приваренным дном и фланцем для крепления болтами крышки. Так, реактор для получения слитков урана весом 150 кг имеет диаметр 390 мм, высоту 1125 мм и толщину стенок 12 мм. Приваренное дно реактора толщиной 12 мм укреплено ребрами жесткости высотой до 50 мм. Верхняя часть реактора заканчивается фланцем, к которому болтами крепят крышку толщиной 12 мм [279].

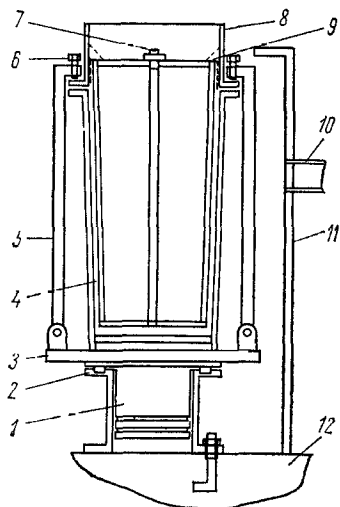


Рис. 166. Установка для футеровки реактора:

- 1 — вибраторный поршень;
- 2 — кольцо, воспринимающее удары;
- 3 — вибраторный стол;
- 4 — вкладыш;
- 5 — стяжки;
- 6 — болты стяжек;
- 7 — центральный стержень;
- 8 — загрузочная воронка;
- 9 — выступ для крепления вкладыша;
- 10 — трубка к сборнику пыли;
- 11 — устройство для пылеулавливания;
- 12 — опорная плита.

Изнутри реактор футеруется уплотненным порошком  $\text{MgF}_2$ , получаемым из шлака восстановительной плавки. Порошок  $\text{MgF}_2$  из шлака содержит до 2% урана, окислов и очень мелких металлических корольков, около 0,02% железа и около 0,2% магния. Грубая фракция от просева порошка шлака содержит от 2 до 10% урана. Она направляется на регенерацию с целью извлечения урана. Мелкая фракция порошка шлака поступает на футеровку реактора.

Футеровка реактора наносится для каждой плавки и начинается с установки его на вибраторный стол. На дно реактора насыпают слой порошка  $\text{MgF}_2$  толщиной около 25 мм и встряхивают его в течение нескольких минут.

На футерованное таким образом дно реактора устанавливают оправку (шаблон) из металлической трубы с закрытыми концами (рис. 166). При этом должно быть соблюдено строгое совмещение осевых линий. Диаметр нижней части оправки меньше, чем верхней. Для реактора диаметром 390 мм диаметр оправки у дна 300 мм, в верхней части 350 мм и длина 1030 мм. Такая конусность оправки позволяет достаточно легко удалить ее без нарушения целостности футеровки.

Для восстановления урана с одновременным литьем применяют сборные конструкции реактора, состоящие из собственно реактора для восстановления и приемной изложницы для металла (рис. 167, а, б) [278]. В дне такого реактора делается клапан для выпуска расплавленного металла. Закрывающий клапан плотно пригнан к выпускному колусу в верхней графитовой крышке приемника.

При установке крышки приемник оказывает давление, достаточное для поднятия клапана, что приводит к сливу расплавленного металла в изложницу. Полученные в таких сборных реакторах слитки урана существенно не отличаются от слитков, полученных в несборных реакторах без литья.

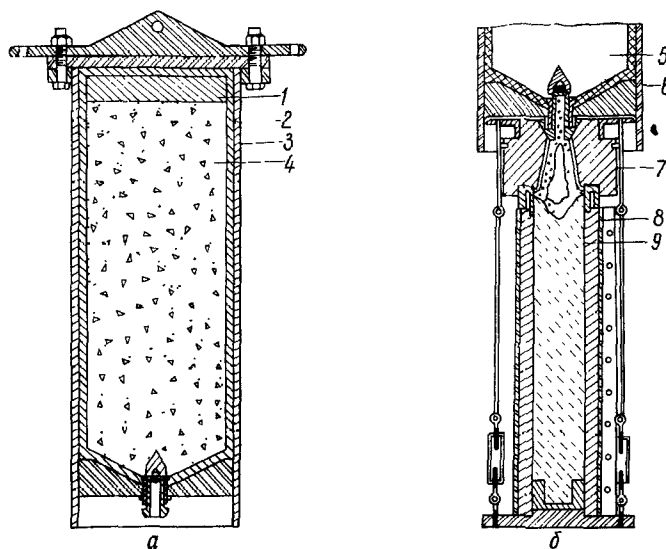


Рис. 167. Схема сборного реактора:

а — реактор для восстановления; б — металлоприемник;  
1 — графитовый диск; 2 — огнеупорная футеровка; 3 — корпус реактора; 4 — шихта ( $UF_4 + Mg$ ); 5 — шлак; 6 — нижняя часть реактора; 7 — надставка изложницы; 8 — изложница; 9 — слиток урана.

Стальной реактор для восстановления выдерживает до 150 плавов. В дальнейшем от частого нагрева и охлаждения происходит коробление и усадка его стенок, особенно в доинной части, что затрудняет нанесение футеровки.

Для получения крупных слитков урана при восстановлении  $UF_4$  магнием конструируют реакторы таких размеров, чтобы слиток имел цилиндрическую форму с диаметром, равным высоте. В этом случае достигается лучшее отделение урана от шлака при охлаждении реактора. Например, при весе слитка урана 1650 кг необходимо, чтобы диаметр и высота его были равны 450 мм [250]. Такой реактор (рис. 168) имеет верхнюю камеру большего диаметра для заполнения шихтой и нижнюю часть меньшего диаметра для приема металла. Реакторы подобного типа впервые применены на урановом заводе в Уэлдон-Спринг (США) [250]. Они позволили исключить вакуумную переплавку урана и отливку его в слитки, как делается в обычном процессе<sup>1</sup>. В этом случае термин «ингот» (черновой слиток) заменен термином «дингот», под которым понимается слиток, полученный при восстановлении  $UF_4$  магнием и пригодный для изготовления тепловыделяющих элементов без дополнительной переплавки.

<sup>1</sup> С раздельной отливкой чернового слитка («ингот») и рафинированием его переплавкой в вакууме.

Схема производства урана дингот-процессом показана на рис. 169. Как видно из схемы, в дингот-процессе используются все основные операции обычного процесса, за исключением переплавки слитка и отливки стержней. Но методика и режимы по некоторым операциям в этом процессе несколько отличаются.

Загрузка шихты в реактор состоит из 2175 кг  $UF_4$  и 338 кг магнезия с учетом 0,5%-ного избытка последнего. Режим подогрева до восстановления таков, что реактор равномерно нагревается при контрольной температуре печи 620° С в течение 5 ч, после чего отключаются верхняя и средняя секции

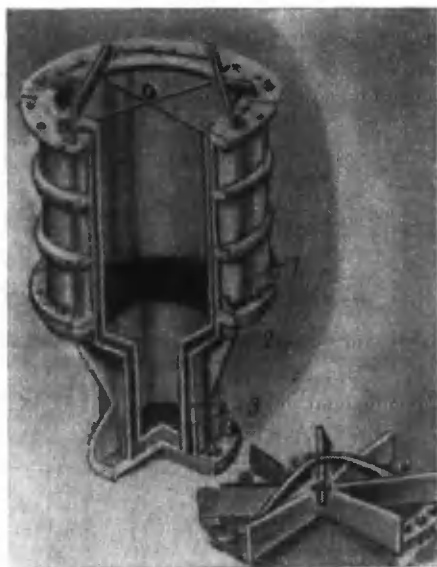


Рис. 168. Схематический разрез реактора:

1 — корпус реактора; 2 — приемник; 3 — футеровка.

печи, в то время как нижняя секция печи остается включенной при указанной температуре еще 9 ч.

Такой режим подогрева обеспечивает возбуждение реакции снизу, что увеличивает выход металла и улучшает отделение шлака. Большой вес шихты и длительный подогрев ее способствуют медленному остыванию и кристаллизации слитка. В этом случае охлаждение реактора продолжается в течение нескольких дней, а затвердевание металла внутри реактора длится примерно 2,5 ч. При этом в реакторе создаются условия, приводящие к достаточно полному разделению металла и шлака. Горячий шлак, собирающийся над расплавленным металлом, поддерживает верхнюю часть металла в жидком состоянии более длительное время по сравнению с донной частью слитка, что способствует направленной кристаллизации слитка снизу вверх и создает условия лучшего отделения примесей от металла.

После охлаждения реактора крышку снимают, разбивают верхний слой шлака и, перевернув реактор, извлекают слиток. Прочно приставший к поверхности слитка слой шлака отделяют при помощи пневматического отбойного молотка. Для удаления поверхностных загрязнений, особенно в верхней части слитка, производят обдирку его на мощном карусельном станке (рис. 170, а). При этом снимают слой толщиной до 13 мм с боковой поверхности и донной части и до 24 мм с верхнего торца слитка. Толщина слоя металла, удаляемого механической обработкой, определяется необходимостью удаления всех частиц шлака и может быть неодинаковой для каждого конкретного слитка. Качество поверхности по окончании обработки проверяют при помощи «пламенного травления» (см. рис. 170, б). При вращении слитка в станке горелка, установленная на суппорте, делает полный оборот, и ее пламя охватывает всю поверхность слитка. При этом на поверхности урана вследствие окисления появляются цвета побежалости, в то время как включения шлака не окрашиваются и резко выделяются.

Если шлак удален не полностью, механическую обработку продолжают и пламенное травление повторяют до окончательной приемки слитка. Контроль слитков пламенным травлением предпочитают контролю кислотным травлением, так как он не уступает в точности, производится на месте и проще.

После окончательной отработки слитка выход урана по  $UF_4$  в дингот-процессе равен примерно 86%. Получаемый при этом уран имеет высокую



чистоту. Типичное содержание примесей в слитках урана, полученных таким методом, приводится в табл. 99. Как видно из таблицы, слиток урана,

Таблица 99  
Содержание примесей в уране, полученном в дингот-процессе  
[40]

| Элемент  | Содержание, вес % | Элемент | Содержание, вес. % |
|----------|-------------------|---------|--------------------|
| Железо   | 0,0045            | Кремний | 0,001              |
| Марганец | 0,0008            | Хром    | 0,006              |
| Бор      | < 0,000015        | Азот    | 0,0001             |
| Манган   | < 0,001           | Углерод | 0,003              |
| Никель   | 0,002             | Водород | 0,00045            |

полученный в результате дингот-процесса, значительно чище, чем литой уран после рафинирования, в котором, как правило, присутствует больше включений оксикарбонитридов и шлака. Этот слиток обладает высокой

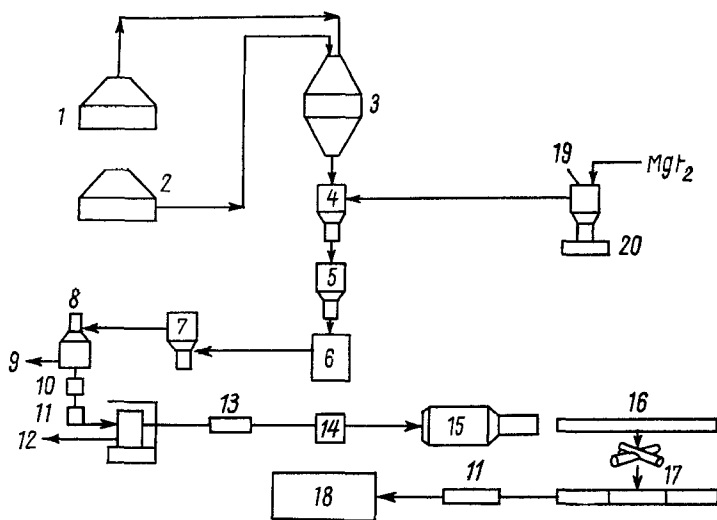


Рис. 169. Схема производства урана на заводе в Уэлдон-Спринг:

1 — переносной бункер для магния; 2 — переносной бункер для  $UF_4$ ; 3 — смеситель для приготовления шихты  $UF_4 + Mg$ ; 4 — футерованный тигель; 5 — стационарный реактор; 6 — электрическая печь; 7 — воздушный холодильник; 8 — разгрузочное устройство; 9 — шлак для футеровки и регенерации; 10 — чистый слиток; 11 — взвешивание; 12 — регенерация металлических отходов; 13 — обдирка слитка; 14 — нагрев слитка; 15 — операция выдавливания; 16 — выдавленный металлический стержень; 17 — распиловка стержня; 18 — хранение блоков; 19 — вкладыш для футеровки (оправка); 20 — изготовление футерованных тиглей.

плотностью ( $19 \text{ г/см}^3$ ) и несколько мягче литого урана. Из-за отсутствия включений и растворенного углерода прочность такого урана ниже. Однако в слитках урана, полученного в дингот-процессе, наблюдается повышенное содержание водорода, часть которого присутствует в виде гидроксида урана. Присутствующий водород ухудшает механические свойства урана, повышая его хрупкость, что налагает серьезные ограничения на исходные материалы для восстановления и футеровки, так как водород содержится главным образом в них в виде соединений  $H_2O$ ,  $HF$  и  $OH^-$ . Содержание водорода в слитках зависит также и от технологического режима плавки, так как

размер включений гидрида урана возрастает, а количество их уменьшается по мере снижения скорости охлаждения.

При скоростях охлаждения слитка более 40 град/сек в интервале температур 275—375° С образуются очень мелкие включения гидрида в виде точечных выделений по границам зерен. Эти включения можно наблюдать в микроскоп после соответствующего травления. При меньших скоростях охлаждения размер гидридных включений увеличивается в несколько сот раз, и их можно наблюдать без травления.

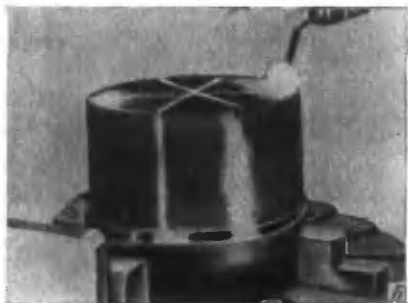


Рис. 170. Слиток урана после восстановления:

а—отделение шлака с поверхности слитка; б—контроль качества поверхности слитка пламенным травлением.

Уменьшения содержания водорода в слитках, полученных дингот-процессом, можно достигнуть за счет уменьшения влажности исходной шихты и футеровки, а также выбором режима плавки, при котором основная масса водородсодержащих соединений удаляется из реактора до начала реакции. Полное удаление влаги из исходных материалов — наиболее трудная задача. Влага и HF всегда содержатся в  $UF_4$ , который извлекается из печи после газового фторирования при высокой температуре (538° С), а при хранении адсорбирует воду даже при относительно низкой влажности. Следы влаги содержатся также в футеровке из  $MgF_2$ . Существенное снижение количества влаги в  $MgF_2$  достигается прокаливанием его в окислительной среде при 820° С, выщелачиванием азотной кислотой с последующей сушкой или обработкой газообразным фтористым водородом при 540° С.

Водород в магнии может присутствовать в растворенном состоянии и в виде пленки гидроокиси на поверхности его частиц. Раствори-

мость водорода в 100 г магния при атмосферном давлении достигает 31 мл при 640° С, 46,5 мл при 675° С, 60 мл при 725° С и 63 мл при 775° С [281]. Предварительная вакуумная обработка магния удаляет из него водород, но при смещении компонентов шихты и во время ее нагрева водород вновь появляется в магнии.

Практически водные пары удаляются из реактора в основном во время нагрева шихты перед восстановлением. Чем продолжительнее предварительный нагрев шихты при температуре ниже температуры воспламенения ее, тем полнее удаление влаги. При более быстром нагреве реактора создается неблагоприятный температурный градиент между футеровкой и центральной частью шихты, откуда водород не успевает полностью выделиться. Для более полного удаления влаги рекомендуется также очищать атмосферу реактора во время восстановления пропусканием гелия, что приводит к уменьшению содержания водорода в уране до 0,00005—0,0001 %.

Учитывая сказанное, в конструкции реакторов для восстановления дингот-процессом предусматривают возможность для выхода газов как во время подогрева шихты, так и во время начала реакции. Водород из гото-

вого слитка можно удалить вакуумной плавкой или вакуумной обработкой слитка в  $\gamma$ -фазе. Лучшим методом является вакуумная плавка, так как скорость диффузии водорода через расплав очень высокая [282]. Метод удаления водорода из твердого слитка менее эффективен из-за невысокой скорости диффузии водорода в твердом уране. Диффузионным методом в слитке диаметром 175 мм, содержащем 0,0005% водорода, можно снизить содержание водорода в 2,5 раза за 15 ч при 970° С. Слитки урана, полученные дингот-процессом, обычно не подвергают вакуумной переплавке, а направляют на ковку. Нагрев слитка перед ковкой, как правило, осуществляется в соляных ваннах, состоящих из расплавленных хлоридов или карбонатов. Ковка производится в температурном интервале 500—550° С. Поэтому во время выдержки слитка в верхней области  $\alpha$ -фазы осуществляется точное регулирование температуры во избежание перехода в  $\beta$ -фазу. Слой затвердевшей соли на слитке защищает уран от окисления во времяковки.

### Урановый завод в Спрингфилде (Англия)

Новый урановый завод в Спрингфилде построен в 1960 г. на базе существовавшего старого завода [283]. Завод перерабатывает урановые концентраты, поступающие с рудников Канады, Южной Африки и Австралии. На заводе выпускается металлический уран для изготовления урановых тепловыделяющих элементов и гексафторида урана для газодиффузионного завода в Кейпенхерсте.

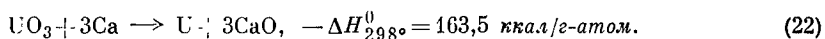
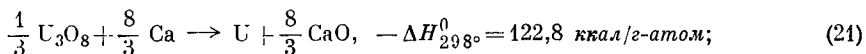
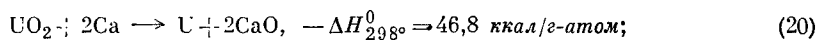
Принятая на заводе технология магнитоермического восстановления отличается тем, что шихту перед загрузкой в реактор подвергают прессованию в брикеты, восстановление которых осуществляют в графитовых тиглях. Сухой  $UF_4$  смешивают со стружкой магния и прессуют на специальном прессе в трехкилограммовые брикеты, которые загружают в графитовый тигель диаметром 700 мм. Тигель с брикетами помещают в реактор диаметром 750 мм и высотой 3000 мм, изготовленный из нержавеющей стали. Реактор устанавливают в печь при помощи крана.

Из реактора удаляют воздух, вводят в него аргон до атмосферного давления и включают нагрев. Во время восстановления температуру и давление в реакторе строго контролируют. После окончания реакции восстановления реактор извлекают из печи и помещают в отсек для контролируемого охлаждения. Охлажденный реактор открывают и извлекают слиток урана. Слиток отделяют от плака и по конвейеру направляют в помещение химической очистки, где он подвергается травлению в растворе хлористого аммония и горячей азотной кислоты. Окончательно слиток очищают струей мокрого песка. Вес слитков достигает 200 кг [284].

Как отмечалось на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, магнитоермический метод производства урана принят теперь не только в США и Англии, но и в таких странах, как Канада [251], Франция [276], Италия [285] и Швеция [234].

### § 5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ $UO_2$ КАЛЬЦИЕМ И МАГНИЕМ

Из термодинамических данных (см. рис. 159) следует, что кальций является лучшим восстановителем окислов урана по сравнению с другими металлами. Он энергично восстанавливает до металла все окислы урана со следующими тепловыми эффектами [271]:



Хотя при восстановлении высших окислов урана выделяется много тепла, его нельзя рационально использовать, так как его недостаточно, чтобы расплавить окись кальция. Кроме того, при восстановлении высших окислов урана приходится затрачивать большое количество восстановителя, что значительно удорожает процесс.

Температура восстановления  $\text{UO}_2$  кальцием по реакции (20), рассчитанная по технологическим данным для исходных и конечных продуктов, равна  $1140^\circ \text{C}$ . Константу равновесия реакции (20) можно записать в виде

$$K = \frac{[a_{\text{U}}][a_{\text{CaO}}]^2}{[a_{\text{UO}_2}][a_{\text{Ca}}]^2}$$

(здесь  $a$  — активность соответствующих компонентов). Если принять, что все продукты реакции, кроме кальция, находятся в конденсированном виде и все они, в том числе и кальций, не образуют растворов при температуре восстановления, то при этих условиях их активности равны единице, а константа равновесия

$$K = \frac{1}{p_{\text{Ca}}^2}.$$

где  $p_{\text{Ca}}$  — равновесное давление паров кальция. Расчетные значения стандартных свободных энергий, констант равновесия реакции (20) и равновесные упругости паров кальция приведены в табл. 100.

Таблица 100

Значения свободных энергий и констант равновесия реакции  
 $\text{UO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{U} + 2\text{CaO}$  [271]

| Температура, °К | Уравнение свободной энергии реакции                                                                             | $\Delta F_T^0$ , кал/моль | $K$                  | Равновесное давление, мм рт. ст. |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|
| 298—            | $\Delta F^0 = -41\,700$                                                                                         | -41 970                   | $6,31 \cdot 10^{30}$ | —                                |
| 713             | $\Delta F^0 = -47\,819 + 40,9T + 3,563 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,635 \cdot 10^3 T^{-1} - 10,75 \cdot T \lg T$ | -38 388                   | $5,62 \cdot 10^{11}$ | —                                |
| 938             | $\Delta F^0 = -50\,289 + 89,03T + 7,83 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,035 \cdot 10^5 T^{-1} - 27,38T \lg T$              | -36 627                   | $3,39 \cdot 10^8$    | —                                |
| 1045            | $\Delta F^0 = -47\,789 + 77,74 \cdot T + 7,783 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,035 \cdot 10^5 T^{-1} - 24,43T \lg T$      | -34 790                   | $1,905 \cdot 10^7$   | —                                |
| 1123            | $\Delta F^0 = -48\,893 + 4,6T + 0,043 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,53 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,71 \cdot T \lg T$          | -33 877                   | $3,98 \cdot 10^6$    | —                                |
| 1406            | $\Delta F^0 = -48\,102 + 24,2T + 0,043 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,335 \cdot 10^5 T^{-1} - 3,68T \lg T$               | -29 624                   | $4,12 \cdot 10^4$    | 3,8                              |
| 1713            | $\Delta F^0 = -13,3524 + 109,7T + 0,043 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,535 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,72T \lg T$             | -26 475                   | $2,4 \cdot 10^3$     | 15,5                             |

Из данных табл. 100 видно, что с повышением температуры значения свободной энергии и равновесного давления паров кальция возрастают. Константы равновесия реакции при этом уменьшаются, но остаются все же очень высокими. Это указывает на полноту реакции восстановления  $\text{UO}_2$  до металла. Однако ввиду взаимной растворимости окиси кальция и металлического кальция для полноты реакции восстановления необходим большой избыток восстановителя. Для крупных загрузок шихты берут 30%-ный избыток кальция: для малых загрузок шихты необходимый избыток кальция будет меньше. Восстановление  $\text{UO}_2$  кальцием можно проводить как в присутствии флюса ( $\text{CaCl}_2$ ), так и без него. В последнем случае избыточный металлический кальций оказывает самофлюсующее давление.

На процесс восстановления и выход металла большее влияние оказывают режим процесса и шихтовые материалы. Подготовка исходных материалов при восстановлении  $\text{UO}_2$  имеет исключительно важное значение.

Свежевосстановленная  $\text{UO}_2$  с очень малыми размерами частиц (до 0,5 мкм) на воздухе быстро изменяет свой состав от  $\text{UO}_2$  до  $\text{UO}_{2,3}$ . Это изменение в содержании кислорода отрицательно влияет на процесс и полноту восстановления. Поэтому для восстановления применяют более устойчивую к окислению  $\text{UO}_2$ , полученную при повышенной температуре (850—950° С). Дистиллированный кальций предварительно измельчают на вращающейся молотковой дробилке до кусков от 3,36 до 0,84 мм. Шихту перед восстановлением тщательно перемешивают до однородного состава и иногда брикетируют. Восстановление брикетированной шихты производят в реакторе из нержавеющей стали с внутренним молибденовым тиглем, дно которого футеруется прокаленной окисью кальция. Между стенками тигля и брикетами при загрузке остается зазор, что предохраняет порошок урана от загрязнения материалом тигля. Восстановление небрикетированной шихты производят в реакторе из нержавеющей стали, крышка которого крепится болтами к фланцу через уплотнение (рис. 171). С помощью шаблона и вибрационного стола изнутри реактор футеруется окисью кальция. Футеровка прокаливается вместе с тиглем при 900—1000° С.

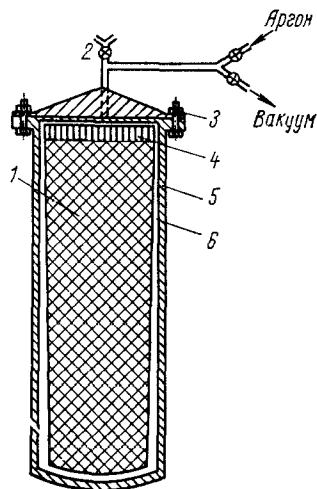


Рис. 171. Реактор для восстановления небрикетированной шихты  $\text{UO}_2 + \text{Ca}$ : 1 — шихта; 2 — клапан для понижения давления; 3 — фланец уплотнения; 4 — графит; 5 — стенка реактора; 6 — футеровка из окиси кальция.

В прокаленный реактор загружают шихту, плотно закрывают крышку и откачивают воздух с помощью вакуумного насоса, после чего его заполняют аргоном или гелием до давления 400—500 мм рт. ст. В процессе восстановления реактор нагревают в электрической печи до 1250—1300° С, хотя возбуждение реакции наступает при 700—800° С. Низкая температура начала реакции приводит к понижению максимальной температуры реакции и к ухудшению качества порошка урана. Одной из причин возбуждения реакции при пониженной температуре является наличие в шихте  $\text{UO}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  или сильно окисленной  $\text{UO}_2$ . В зоне реакции температура поднимается выше точки плавления урана. Поэтому первичным продуктом восстановления являются мельчайшие капельки жидкого урана, покрытые пленкой окиси кальция, которая препятствует их слиянию. Выдержка при высокой температуре и некоторая растворимость кальция в его окиси способствуют слиянию отдельных капель металлического урана в более крупные сфероидальные частицы. Поэтому на практике, чтобы достичь полноты восстановления и получить крупный порошок с частицами сфероидальной формы, продукты реакции выдерживают при 1200° С не менее 30 мин. Для понижения температуры плавления шлака иногда в шихту вводят флюс в виде  $\text{CaCl}_2$ . При этом улучшаются условия протекания реакции и формируются более крупные корольки урана.

Как видно из диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$  (рис. 172), растворимость  $\text{CaO}$  в  $\text{CaCl}_2$  при температурах восстановления достигает 36%. После окончания выдержки реактор извлекают из печи, охлаждают до комнатной температуры и выгружают из него продукты реакции вместе с футеровкой тигля. Футеровочную окись кальция вторично не используют ввиду ее загрязнения железом, хромом и никелем, попадающими из материала тигля. Качество восстановительной плавки определяют по внешнему виду спеченной массы [286].

Плотный спек зеленого цвета указывает на наличие избыточного кальция, растворенного в окиси кальция, и на нормальное протекание реакции при высокой температуре. При этом обеспечивается получение непирофор-

ного порошка урана со сфероидальной формой частиц. Хрупкий спек серого или черного цвета состоит из  $\text{CaO}$ , в которой растворено немного кальция.

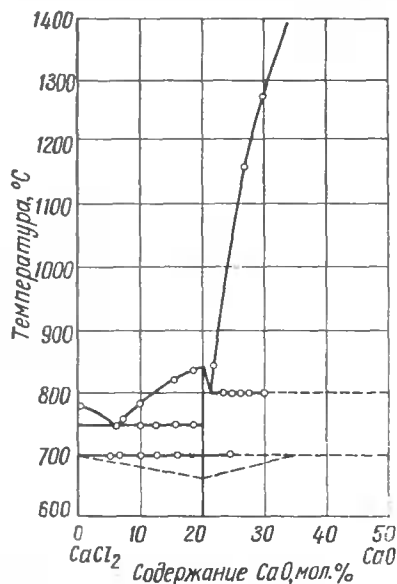


Рис. 172. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$ .

Ниже  $20^\circ\text{C}$  выщелачивание идет слишком медленно, а выше  $30^\circ\text{C}$  происходит сильное окисление поверхности порошка и насыщение его водородом. В этом случае порошок урана получается более пирофорным. В конце выщелачивания порошок урана промывают сначала в течение нескольких минут 5—7%-ной азотной кислотой (для удаления абсорбированных примесей и поверхностной окисной пленки), а затем несколько раз водой, подкисленной до  $\text{pH}=6,4$ . Наконец, порошок промывают чистой дистиллированной водой и каким-либо влагоотнимающим органическим растворителем (например, метанолом). Сушат порошок в вакууме при комнатной температуре, после чего его передают на дальнейшее использование. Средний выход сухого порошка урана составляет 97%. Насыпной вес порошка при свободной насыпке составляет  $9 \text{ г/см}^3$ , при насыпке с утряской  $12 \text{ г/см}^3$ ; истинная плотность  $18,3\text{—}18,6 \text{ г/см}^3$ . Средний размер сфероидальных частиц  $7 \text{ мкм}$  (рис. 173). Ситовой анализ порошка:

|                       |        |              |              |              |       |
|-----------------------|--------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Диаметр отверстия, мм | +0,287 | —0,287+0,095 | —0,095+0,074 | —0,074+0,041 | 0,041 |
| Содержание, вес. %    | 2      | 1,5          | 0,5          | 1,0          | 95    |

Содержание водорода в порошке урана колеблется от 180 до  $800 \text{ см}^3/\text{кг}$  [287]. Типичное содержание примесей в порошке приведено в табл. 101 [288].

В нем содержатся частицы урана не сфероидальной формы, обладающие пирофорными свойствами. При содержании недовосстановленной  $\text{UO}_2$  на спеке наблюдаются участки красного цвета.

Для отделения урана от шлака спек измельчают до  $1,00 \text{ мм}$  и обрабатывают методом выщелачивания. Измельчение спека в шаровых мельницах не рекомендуется из-за сильного окисления и возможного загорания порошка. Выщелачивание производят водой, разбавленной азотной или уксусной кислотой. На практике для выщелачивания обычно используют уксусную кислоту, так как при этом уран не переходит в раствор благодаря буферному действию образующегося ацетата кальция. Это буферное соединение поддерживает  $\text{pH}$  раствора постоянным, равным 5,8. При обработке азотной кислотой имеют место потери урана от растворения, так как  $\text{pH}$  раствора в этом случае равно 2 и ниже.

Выщелачивание порошка проводят в охлажденных реакторах при  $20\text{—}30^\circ\text{C}$ .

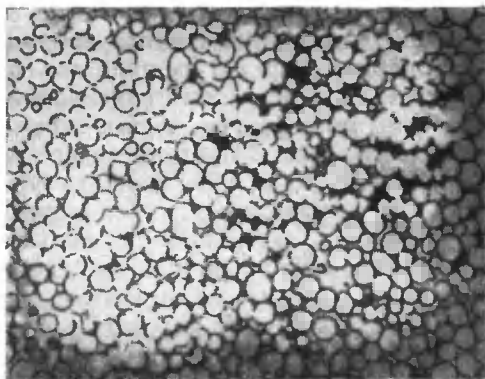


Рис. 173. Порошок урана со сфероидальной формой частиц ( $\times 7$ ).

Типичное содержание примесей в кальциетермическом порошке урана

| Элемент  | Содержание, %       | Элемент | Содержание, %        | Элемент  | Содержание, %     | Элемент  | Содержание, %        |
|----------|---------------------|---------|----------------------|----------|-------------------|----------|----------------------|
| Бор      | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | Фосфор  | $2 \cdot 10^{-4}$    | Алюминий | $8 \cdot 10^{-3}$ | Олово    | $2 \cdot 10^{-4}$    |
| Железо   | $4 \cdot 10^{-3}$   | Фтор    | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | Барий    | $5 \cdot 10^{-6}$ | Кальций  | $1 \cdot 10^{-3}$    |
| Кремний  | $3 \cdot 10^{-3}$   | Кадмий  | $1,5 \cdot 10^{-6}$  | Кобальт  | $2 \cdot 10^{-4}$ | Литий    | $1 \cdot 10^{-5}$    |
| Вольфрам | $5 \cdot 10^{-4}$   | Магний  | $3 \cdot 10^{-4}$    | Медь     | $1 \cdot 10^{-3}$ | Хлор     | $5 \cdot 10^{-5}$    |
| Цинк     | $6 \cdot 10^{-4}$   | Азот    | $6,5 \cdot 10^{-3}$  | Марганец | $3 \cdot 10^{-4}$ | Углерод  | $2,15 \cdot 10^{-2}$ |
| Титан    | $2 \cdot 10^{-4}$   | Хром    | $5 \cdot 10^{-4}$    | Никель   | $1 \cdot 10^{-3}$ | Кислород | $1 \cdot 10^{-1}$    |

Таким образом, в процессе восстановления  $\text{UO}_2$  кальцием достигается высокое прямое извлечение урана в порошок. Содержание металлических примесей в нем невелико и зависит от чистоты исходных материалов. Однако по содержанию кислорода, азота и водорода такой уран значительно отличается от слиткового металла, приготовленного восстановлением фторидов. Содержание этих примесей в нем значительно выше. Производство урана восстановлением  $\text{UO}_2$  кальцием ведут в реакторах небольшой производительности. Масштаб производства определяется спросом на урановый порошок [289].

## § 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УРАНА

### Характеристика метода

Уран может быть выделен на катоде только из расплавленных солей, так как в водных растворах потенциал его ионов значительно отрицательнее водородных. Поэтому при электролизе водных растворов на катоде разряжаются обычно катионы уранила и выделяется гидратированная двуокись урана. Небольшие количества металлического урана с очень малым выходом по току удалось выделить из водных растворов только на ртутном катоде в виде амальгамы. После отгонки ртути из такой амальгамы в вакууме получается очень тонкий порошок урана, который чрезвычайно пирофорен [290].

Для электролитического получения урана из расплавленных солей испытывалось большое количество различных электролитов, состоящих из галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Исключая те случаи, когда в качестве урансодержащих солей использовали соли уранила (при электролизе которых на катоде осаждается двуокись урана), электролиз всех этих смесей приводил к выделению на катоде сравнительно чистого металлического урана в виде кристаллов с достаточно высокими выходами по току. Лучшие результаты с точки зрения качества металла и выходов по току были получены при использовании хлоридов и фторидов урана в смеси с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов [291, 292].

При электролизе этих электролитов в 1930 г. впервые был получен сравнительно чистый уран в лабораторных масштабах [265]. Из этих электролитов в 1942 г. фирма «Вестингауз электрик корпорейшн» производила уран по программе, предусмотренной Комиссией по атомной энергии США [3].

И хотя электролитический метод производства урана вскоре был вытеснен металлותרмическим, в последующие годы велись исследования по разработке такого процесса электролиза, который был бы достаточно производительным, экономически выгодным и обеспечивающим получение чистого урана [288, 293, 294]. При этом принималось во внимание, что в принципе электролитический метод имеет ряд преимуществ перед другими методами. В частности, он не требует дорогостоящих восстановителей, таких, как

кальций и магний. Электролитический метод позволяет производить дополнительную тонкую очистку урана от некоторых примесей. Он не требует стальных реторт и вакуумного оборудования для восстановления, так как оно проводится в обычных электролизных ваннах.

К недостаткам электролитического метода получения урана относятся его периодичность и сравнительно малая производительность одного аппарата.

В отличие от электролитического получения из расплавленных электролитов алюминия, магния и натрия уран при электролизе выделяется на катоде в порошкообразном состоянии, а не в виде компактного металла. При этом прямое извлечение металла после отмывки увлеченного с катодными осадками электролита весьма низкое и достигает иногда всего лишь 40%. Разработка и применение непрерывного процесса электролиза урана с жидким катодом не получили развития вследствие высокой температуры плавления урана и его химической активности при температуре электролиза, равной примерно 1200° С [295]. Для электролиза с жидким катодом применяли фторидно-окисные электролиты, состоящие из фторидов бария, магния и урана, в качестве расходимой соли в которые добавляли окислы урана. Опыты проводили в ваннах мощностью 25 000 а, производительностью до 1000 кг урана в сутки [296]. Основной трудностью в опытах электролиза с жидким катодом были малая растворимость окиси в электролите (не превышающая 2 вес. %) и отсутствие огнеупорных материалов, которые не взаимодействовали бы с электролитом и жидким ураном при 1200—1250° С.

Таблица 102

Сравнительные показатели электролиза [40]

| Сравнительные показатели                   | Процессы электролиза с катодом |                                     |                                                                          |                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            | твердым                        |                                     |                                                                          | жидким                                                                                                                                              |
| Температура электролита, °С                | 400                            | 650                                 | 900                                                                      | 1200                                                                                                                                                |
| Растворитель                               | LiCl — KCl                     | BaCl <sub>2</sub> —<br>— NaCl — KCl | CaCl <sub>2</sub> — NaCl                                                 | 40% BaF <sub>2</sub> —<br>— 40% MgF <sub>2</sub> —<br>— 20% UF <sub>4</sub><br>UO <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>и UO <sub>2</sub> |
| Урансодержащая соль                        | 30% UCl <sub>3</sub>           | 15% UCl <sub>3</sub>                | 5% KUF <sub>5</sub> , UF <sub>4</sub><br>и U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | —                                                                                                                                                   |
| Напряжение на ванне, в                     | 3,4                            | 4                                   | 8                                                                        | —                                                                                                                                                   |
| Катодная плотность тока, а/дм <sup>2</sup> | 23,5                           | 94                                  | 500                                                                      | 330                                                                                                                                                 |
| Выход по току, %                           | 50                             | 95                                  | 40                                                                       | 75                                                                                                                                                  |

В табл. 102 приведены сравнительная характеристика электролитов и основные показатели процессов, применявшихся для получения урана электролизом.

Производство урана электролизом с твердым катодом. Как уже указывалось, первое промышленное производство урана электролизом было организовано в США в 1941—1942 гг. При этом за основу был взят несколько усовершенствованный лабораторный метод получения урана из хлоридо-фторидной ванны состава CaCl<sub>2</sub> — NaCl — KUF<sub>5</sub>, разработанный еще в 1930 г. Дриггсом и Лиллиендалем [265]. Электролиз проводили в ваннах, которыми служили графитовые тигли с внутренним диаметром 25 см, глубиной 55 см и толщиной стенок около 10 см. Стенки тигля одновременно были анодом. Емкость тигля-ванны составляла 45 кг расплавленного электролита. В качестве электролита применяли смесь солей, состоящую из 80 вес. % хлорида кальция и 20 вес. % хлорида натрия, к которому добавляли урансодержащую соль — вначале KUF<sub>5</sub>, а затем при добавках UF<sub>4</sub>. В качестве материала катода использовали железные газовые трубы, покры-



тые снаружи защитным слоем молибдена (в части, погружающейся в электролит).

Электролиз проводили в открытых ваннах без применения защитной атмосферы. При добавках в расплавленную ванну  $KUF_5$  окисление этой соли было незначительным. Электролиз начинался при температуре ванны  $950^\circ C$  и концентрации  $KUF_5$  от 0,5 до 3 вес. %. Для проработки электролита сначала проводили осаждение в течение примерно 5 мин на «холостых» катодах, которые затем извлекали из ванны, и в нее вставляли рабочие катоды. При смене катодов концентрация  $KUF_5$  в электролите повышалась до 5—15 вес. %, причем температура электролита падала до  $900^\circ C$ , предварительный электролиз позволял значительно очистить электролит. Например, содержание бора в нем уменьшалось с 0,0001—0,0003 % до 0,00005 %. Электролиз осуществляли полунепрерывным методом; после каждого извлечения из ванны катодного осадка в нее добавляли  $KUF_5$  и вставляли новый катод. Для поддержания постоянной концентрации в электролите хлоридов кальция и натрия последние периодически добавляли в ванну в количестве, компенсирующем унос этих солей с катодным металлом. При производительности ванны 25 кг порошка урана за 8-часовую смену сила тока на такой ванне поддерживалась равной 1800 а; катодный выход по току составлял приблизительно 50%. При продолжительном использовании электролита выход урана постепенно падает вследствие повышения вязкости электролита из-за возрастания концентрации в нем  $CaF_2$ . Выход крупного порошка урана можно увеличить при условии поддержания малой концентрации  $CaF_2$  и  $KCl$  в ванне.

Большое влияние на образование пирофорного порошка урана на катоде оказывает калий. Поэтому применение  $UF_4$  для корректировки ванн (вместо  $KUF_5$ ) повышает извлечение металла и приводит к образованию крупнокристаллического непирофорного порошка. Уран выделяется на катоде в виде дендритообразных кристаллов (рис. 174). При этом весьма важно, чтобы кристаллы прочно удерживались на катоде и сцеплялись между собою. Из катодных осадков, состоящих из хорошо связанных частиц в виде разросшихся дендритов, легко удалить основную массу электролита путем обжигания. При плохом сцеплении кристаллов выгрузка катодного осадка усложняется, так как частицы урана падают в электролит, образуя тонкую взвесь порошка.

Необязатель катодный осадок состоит приблизительно из 30% металлического урана и 70% солей электролита. При извлечении катодных осадков из промышленных ванн иногда происходит загорание уранового порошка. Для предупреждения этого катодные осадки сразу же после выгрузки из

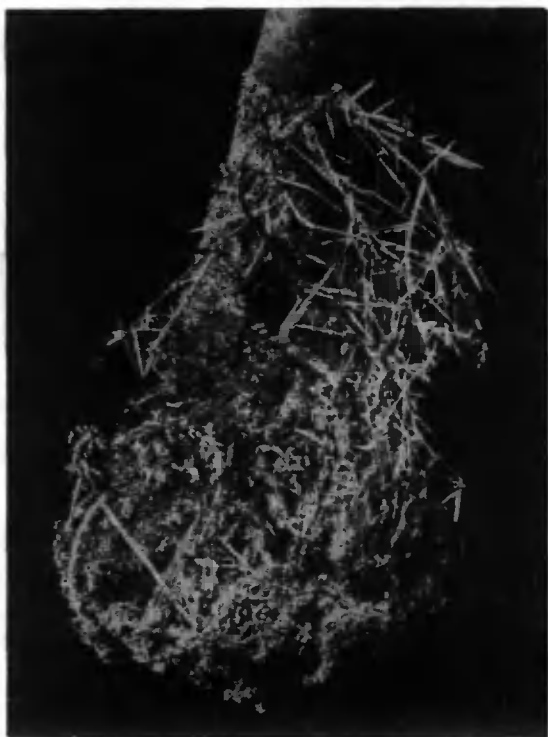


Рис. 174. Катодный осадок урана, на котором видны гроздья дендритообразных отдельных кристаллов.

ванн погружают в контейнеры с сухой поваренной солью, которая на поверхности осадков расплавляется и предохраняет кристаллы металла от соприкосновения с воздухом. Для ускорения охлаждения катодных осадков стенки контейнеров с солью охлаждают водой.

Обработка охлажденных осадков для получения порошка урана производится следующим образом. Осадок сбивают с катода и дробят под молотом на куски, которые погружают в воду и держат в ней до рассыпания. Затем их подвергают мокрому размолу до размера зерна около 2,00 мм. Размолотый металл выщелачивают водой при температуре ниже 30° С во вращающихся барабанах. Промытый водой продукт затем подвергают мокрому

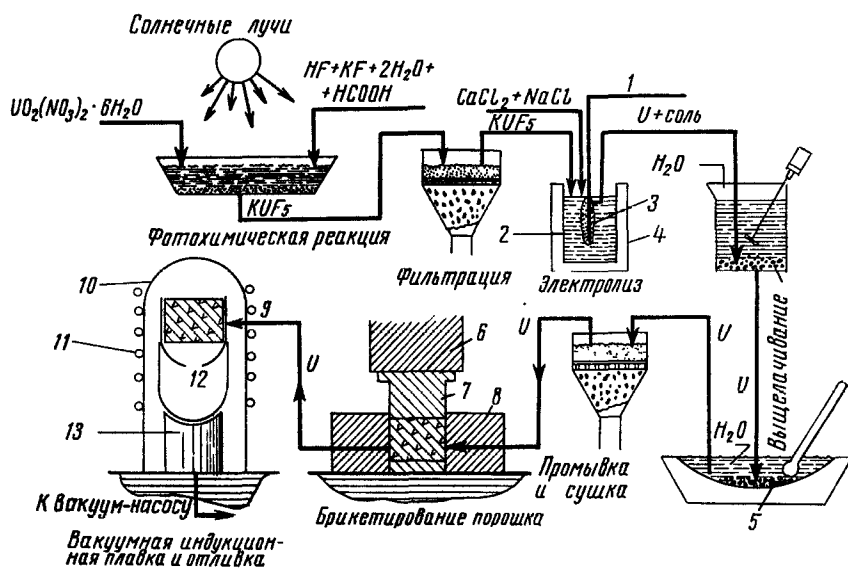


Рис. 175. Схема электролитического процесса получения урана, применявшая фирмой «Вестингауз электрик корпорейшн» в 1942 г.:

1 — катод из молибдена; 2 — расплав; 3 — осадок урана; 4 — графитовый тигель, служащий анодом; 5 — влажные кристаллы урана; 6 — пресс; 7 — пуансон; 8 — фильера; 9 — урановый брикет; 10 — колпак из тугоплавкого стекла, 11 — индуктор; 12 — тигель из BeO; 13 — керамическая подставка.

размолу до размера зерна 0,297—0,149 мм для того, чтобы можно было лучше отмыть нерастворимые фториды и окислы. После этого тонкоразмолотый материал повторно выщелачивают и промывают до полного исчезновения в промывных водах ионов галоидов. Наконец, металл отфильтровывают, промывают спиртом или ацетоном и высушивают под вакуумом. Конечный порошок урана имеет серебристо-белый цвет и не является пирофорным.

В компактное состояние его переводят методом порошковой металлургии или вакуумной переплавки. Образец урана после переплавки в вакууме содержал следующие примеси: 0,11% углерода; 0,0028% водорода; 0,03% железа; 0,005% кремния; 0,001% хлора; 0,002% меди; 0,003% никеля; 0,003% молибдена и 0,0005% азота [205].

Фирма «Вестингауз» осуществила аналогичное производство урана в открытых ваннах мощностью на 4000 а. В качестве электролизной ванны при этом использовались графитовые тигли с внутренним диаметром и глубиной по 40 см [288]. Электролит имел несколько иной состав, а именно 51,5 мол.%  $\text{CaCl}_2$  и 49,5 мол.%  $\text{NaCl}$  при концентрации  $\text{UF}_4$  33 вес.%, что позволяло снизить температуру электролита до 800° С. Показатели процесса были примерно такими же, как и в первом случае. Схема электролитического производства порошка урана показана на рис. 175.

## Механизм процесса электролиза хлоридо-фторидного электролита $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KUF}_5$

Хотя хлоридо-фторидный электролит для получения урана применяется в производственных условиях, механизм процессов, происходящих при его электролизе, до сих пор достоверно не изучен. Наиболее вероятными считаются следующие превращения в этой многокомпонентной системе.

Начальный электролит является трехкомпонентной системой  $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KUF}_5$ . В расплавленном состоянии эти соединения полностью диссоциированы, так что расплав следует рассматривать как смесь ионов  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$ . Конечно, присутствует и некоторая недиссоциированная часть молекул, но ток через электролит переносят только ионы. Выделение продуктов на аноде и на катоде будет зависеть от способности ионов образовывать соединения с наименьшим напряжением разложения. Возможными соединениями в этой системе электролита могут быть  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ . Добавляемые и образующиеся в ванне комплексные соединения типа  $\text{KUF}_5$ ,  $\text{NaUF}_5$  и пр. не принимаются во внимание, так как их напряжения разложения будут намного выше, чем напряжения разложения простых соединений. Напряжение разложения соединения при любых условиях может быть подсчитано из его свободной энергии образования  $\Delta F_T^0$  при тех же условиях по упрощенному уравнению

$$\Delta F_T^0 = -nFE \text{ или } E = -\frac{\Delta F_T^0}{nF},$$

где  $\Delta F_T^0$  — свободная энергия образования соединения при температуре  $T$ ,  $n$  — валентность катионов;  $F$  — число Фарадея;  $E$  — напряжение разложения, в.

Свободная энергия зависит от коэффициента активности ионов в расплаве. Если предположить, что при  $800^\circ\text{C}$  коэффициенты активности всех присутствующих ионов равны единице, можно получить величины напряжений разложения возможных соединений в расплаве, приведенные в табл. 103.

Таблица 103

Напряжения разложения соединений при  $900^\circ\text{C}$

| Соединение      | Напряжение разложения, в | Соединение     | Напряжение разложения, в |
|-----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| $\text{UCl}_4$  | 2,0                      | $\text{UF}_4$  | 4,0                      |
| $\text{CaCl}_2$ | 3,4                      | $\text{CaF}_2$ | 5,3                      |
| $\text{NaCl}$   | 3,3                      | $\text{NaF}$   | 4,4                      |
| $\text{KCl}$    | 3,3                      | $\text{KF}$    | 4,4                      |

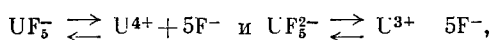
Истинные активности различных ионов в расплавленном электролите подсчитать нельзя из-за отсутствия электрохимических данных по системе электролита, но приблизительная оценка вероятных пределов активности ионов может быть произведена. Вследствие высокой концентрации ионов хлора в электролите отклонение активностей от единицы вряд ли может привести к изменению в значениях напряжения разложения более чем на 0,4 в. При активности же, равной единице, напряжение разложения  $\text{UCl}_4$  будет намного ниже, чем соответствующие значения других соединений. Отсюда следует, что на катоде должны разряжаться ионы  $\text{U}^{4+}$ , а на аноде — ионы  $\text{Cl}^-$ . При этом можно ожидать, что разряжающиеся на аноде ионы хлора будут образовывать молекулы высших хлоридов урана  $\text{UCl}_5$  и  $\text{UCl}_6$ , которые должны улетать из расплавленного электролита, прежде чем произойдет (вследствие их неустойчивости при этих температурах) реакция диспропорционирования на  $\text{UCl}_4$  и  $\text{Cl}_2$ .

Разряжающиеся на катоде ионы урана должны стремиться не только к осаждению, но и к взаимодействию с электролитом с образованием  $U^{3+}$ , так как металлический уран неустойчив в присутствии  $UCl_4$ . В тот момент, когда прикатодный слой становится истощенным ионами  $U^{4+}$ , на катоде должен осаждаться металлический уран. В этих условиях электролизная ячейка не будет равновесной и ионы  $U^{3+}$  должны медленно диффундировать в анолит, где они должны снова окисляться выделяющимся хлором до  $U^{4+}$ . Выход по току при электролизе определяется катодным и анодным выходом по току в отдельности.

В обратимых условиях, т. е. при очень низкой плотности тока и постоянном перемешивании, выход по току должен стремиться к нулю. Для того чтобы получить значительный выход по току при электролизе, необходимо как можно дальше отойти от равновесных условий. Теоретически использование диафрагм для этих целей было бы идеальным решением вопроса, но практически выбор материала для диафрагм, стойких в расплавленных солях, очень труден.

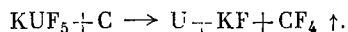
Однако при истощении электролита ионами хлора, когда электролит, по существу, делается фторидным, механизм процесса электролиза становится не похожим на вышеописанный. В этом случае в анодном процессе начинают принимать участие ионы фтора, а на катоде разряд ионов урана будет, видимо, вторичным процессом, возможным в результате диссоциации комплексных урансодержащих анионов. Можно полагать, что весь уран в электролите при этом будет находиться в виде комплексных анионов типа  $UF_6^-$ ,  $UF_6^{2-}$ ,  $UF_6^{3-}$  и пр., образующихся в результате диссоциации устойчивых соединений в двойных и тройных системах фторидов урана, натрия и калия (см. рис. 119 и 120) [297]. В работе [298] показано, что при избытке фтор-ионов в хлоридо-фторидном электролите в равновесии с металлом находятся в основном ионы  $UF_6^{2-}$ , в которых уран трехвалентен.

Разряд катионов урана и анионов фтора из комплексных анионов в этом случае будет происходить, по-видимому, через промежуточные обратимые реакции диссоциации типа [297]



причем осаждению металлического урана из четырехвалентных ионов будет предшествовать перезаряд их до трехвалентных. На графитовом аноде при электролизе обедненного ионами хлора электролита разряжаются ионы фтора с образованием  $CF_4$ .

Суммарную реакцию электролиза в обедненном хлором электролите, таким образом, можно представить в следующем виде:



Накопление KF в электролите по мере хода электролиза обнаруживается аналитически. Образование  $CF_4$  доказано анализом газов, выделяющихся на аноде.

## Г Л А В А XVI

# РАФИНИРОВАНИЕ И ОБРАБОТКА УРАНА

### § 1. ВАКУУМНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ И ЛИТЬЕ УРАНА

#### Удаление примесей из слитков чернового металла

В предыдущей главе было сказано, что в слитках кальциотермического и магниотермического урана содержится до 0,4% шлака восстановительной плавки, до 0,005% металла восстановителя (кальций или магний), примерно по 0,01% кислорода и азота, 0,05% углерода, 8—10 мл водорода на 100 г слиткового урана и от 0,01 до 0,001% других примесей. Такой металл перед изготовлением из него тепловыделяющих элементов подвергают рафинировочной плавке в вакуумных печах. Рафинировочная плавка обычно заканчивается литьем урана в слитки соответствующей формы. Большие слитки чистого урана, полученные прямым восстановлением (дингот-процессом), не нуждаются в рафинировочной плавке и пригодны для изготовления тепловыделяющих элементов без дополнительной переплавки. При рафинировочной вакуумной плавке из урана удаляется избыток восстановителя, включения шлака и примеси элементов, имеющих в условиях плавки достаточно высокую упругость пара.

Примеси элементов с низким давлением пара (приближающимся к давлению пара урана) при вакуумном рафинировании не удаляются. Вакуумное рафинирование урана обычно производится при 1450—1500° С и остаточном давлении около 0,1 мм рт. ст. В этих условиях примеси в уране ведут себя следующим образом.

Первыми в результате испарения удаляются легколетучие щелочные металлы — кальций и магний, попадающие в уран из восстановителя. Однако полного удаления кальция и магния при рафинировании достигнуть не удастся. В рафинированном уране остается примерно 0,0001% кальция и 0,00001% магния. Это указывает на то, что либо растворимость указанных металлов в жидком уране достигает названных пределов, либо они остаются в металле в виде весьма тонких, коллоидного типа, включений.

Малолетучие металлические примеси в уране, такие, как железо, никель, хром, медь, алюминий, марганец, кремний и пр., в данных условиях не удаляются. Они остаются полностью в уране в растворенном состоянии или в виде соединений.

Тугоплавкие неметаллические примеси в черновом уране также не удаляются дистилляцией, но их содержание можно уменьшить за счет ликвации. Средний удельный вес шлаковых включений в жидком уране определяют величиной около 6 г/см<sup>3</sup>, а вес включений из оксикарбонитридов — величиной 13,5 г/см<sup>3</sup>. Поэтому при отстаивании жидкого урана в течение некоторого времени неметаллические включения всплывают на поверхность металла, образуя шлак. Этот шлак содержит не только оксикарбонитриды,

но и большое количество чистого урана (до 70%). По своим физическим свойствам он образует довольно густую суспензию [275]. Применявшийся ранее на урановых заводах верхний слив металла из рафинировочного тигля приводил к загрязнению металла азотом и к снижению выхода рафинированного урана. Это происходило потому, что свободно плавающий на поверхности жидкого урана шлак с малой плотностью легко увлекался при сливе металла в изложницу. Слив урана через графитовое сито в значительной степени устранил данный недостаток, так как неметаллические частицы шлака при этом задерживались на сите и не попадали в изложницу [299].

Но наиболее эффективным методом очистки урана от неметаллических примесей оказался метод донного слива [300]. В этом случае попадающий в изложницу с последними порциями урана шлак остается на поверхности слитка и существенно не влияет на содержание азота в рафинированном уране. Попадание азота в слиток при этом будет определяться только растворимостью этого элемента в жидком уране при температуре рафинирования и взвешенными частицами оксикарбонитридов, занесенными в нижние слои расплавленной ванны конвекционными потоками и не успевшими всплыть на поверхность. Присутствующие в черновом слитке урана нитриды оказывают наиболее вредное влияние на рафинировочную плавку. Они приводят к сильному шлакообразованию и захвату шлаком чистого металла. Карбидные включения в черновом уране существенного влияния на плавку не оказывают, хотя содержание углерода в уране при температуре рафинирования возрастает за счет стенок тигля, но не превышает 0,1%. Это происходит благодаря образованию на поверхности контакта урана с тиглем карбидной пленки, которая предохраняет уран от активного растворения в нем графита.

Значительная часть углерода выпадает в виде включений, обогащенных карбидом. Оставшийся в слитке углерод в количестве около 0,1% связывает до 2% урана и в виде монокарбида с некоторым содержанием азота и кислорода распределяется в объеме металла. При плавке урана в тиглях из окиси магния (вместо графита) содержание углерода в нем уменьшается до 0,03% [301], а при плавке в тиглях из двуокиси урана — до 0,0005—0,0007% [302]. Кислородные включения в уране при плавке удаляются ликвацией до очень низких пределов и всплывают в верхнюю часть слитка в виде оксикарбонитридов и частично в виде двуокиси. С фторидом кальция жидкий уран не образует растворов и химических соединений. При температуре вакуумного рафинирования фторид кальция вследствие малого удельного веса и малой вязкости довольно полно всплывает в верхние слои и собирается в шлаке рафинировочной плавки.

В условиях вакуума некоторая часть фторида кальция испаряется и конденсируется на холодных частях печи. В рафинированном уране включения шлака восстановительной плавки обычно отсутствуют. Шлак рафинировочной плавки содержит частицы шлака восстановительной плавки, оксикарбонитриды урана разного состава и металлический уран. Все эти твердые частицы, взвешенные в верхней части металлической ванны, образуют с ураном шлаковую корку.

В условиях рафинировочной плавки нижняя часть шлаковой корки представляет собой суспензию переменного состава, в которой количество твердых частиц и их размеры увеличиваются по направлению к наружной поверхности. Жидкой фазой во всей шлаковой корке при этой температуре (1380°C) остается только металлический уран. В промышленных рафинировочных плавках шлаковая корка толщиной 40—60 мм имеет плохую теплопроводность, и градиент температуры по высоте ее достигает 200° С [40]. Во время отстоя расплавленного урана при отключенной печи происходит некоторое утолщение шлаковой корки и частичное затвердевание металла, находящегося в корке. При сливе урана в изложницу эта часть шлака, а также наиболее вязкая часть суспензии остаются в тигле. Содержание

азота и углерода в рафинировочном шлаке составляет в среднем 1 и 0,6% соответственно. Содержание азота и углерода в литниках соответственно равно 0,16 и 0,18%.

Слитки после вакуумного рафинирования содержат до 0,001% азота и 0,01% углерода, причем распределение этих примесей по высоте слитков неравномерно. Как правило, азот и углерод сосредоточены в зоне, прилегающей к шлаку. В верхней, сравнительно тонкой части слитков содержание азота в четыре раза больше, чем в средней или нижней. Типичный анализ урана после вакуумного рафинирования и литья приведен в табл. 104.

Таблица 104

Содержание примесей в рафинированном уране [40]

| Элемент  | Содержание,<br>вес. % | Элемент | Содержание,<br>вес. % |
|----------|-----------------------|---------|-----------------------|
| Углерод  | 0,04                  | Бор     | <0,00002              |
| Водород  | 0,0001                | Кадмий  | <0,00002              |
| Хлор     | 0,0005                | Хром    | 0,0020                |
| Кремний  | 0,005                 | Магний  | 0,0005                |
| Азот     | 0,005                 | Серебро | <0,0001               |
| Железо   | 0,005                 | Никель  | 0,004                 |
| Марганец | 0,0013                |         |                       |

### Аппаратура и технология

В производственных условиях слитки урана после восстановления рафинируются в высокочастотных вакуумных печах в графитовых тиглях. Электропечи сопротивления для этих целей не получили применения, так как они малопроизводительны и нагреватель в них помещен внутри вакуумного объема, что сильно усложняет конструкцию.

В высокочастотных вакуумных печах нагревателем служат стенки самого графитового тигля, что обеспечивает высокий коэффициент полезного действия печи и надежность ее работы. В этих печах черновой слиток урана может быть нагрет с предельной необходимой скоростью без ограничения температуры нагрева. Конструкция такой печи довольно проста: внутри ее вакуумного пространства нет арматуры нагревателей. Печи снабжены высокопроизводительными насосами, обеспечивающими разрежение в холодном состоянии не менее  $10^{-3}$  мм рт. ст. Вакуумные насосы для быстрого удаления газов должны иметь большую скорость откачки. Обычно вакуумная система состоит из форвакуумного и паромасляного диффузионного насосов большой производительности.

Для плавки урана применяются два типа индукционных печей: с разливкой металла через верх тигля, когда плавка производится в опрокидывающихся печах, и с разливкой металла через дно тигля в стационарных печах [299]. Имеются конструкции индукционных печей с опрокидывающимися тиглями, пригодные для рафинирования урана. Преимуществом их является многократное использование плавильных тиглей и отсутствие необходимости герметизации дна тигля. Однако для предупреждения загрязнения металла шлаком в этом случае требуется строгий контроль за скоростью стекания струи металла. Поэтому в производстве более широкое применение получили индукционные печи со стационарным тиглем и выпуском металла через донное отверстие. При таком методе разлива верхняя часть металла, загрязненная шлаковыми включениями, сливается в изложницу последней и сосредоточивается в литниковой части отливки. Основная масса отливки при этом получается чистой от шлаков и содержит сравнительно небольшое количество оксикарбонитридов. Донный разлив урана

обеспечивает создание более эффективной литниковой системы с равномерным питанием формы жидким металлом, что улучшает условия кристаллизации. Расположение изложницы под тиглем позволяет более равномерно подогреть ее и тем самым обеспечить условия для направленной кристаллизации.

На рис. 176 показана схема печи для рафинирования урана с дошным разливом [40]. Кожух вакуумной печи изготовлен из нержавеющей стали высотой 2400 мм и диаметром 1050 мм в верхней части, где устанавливаются изложницы. Кожух охлаждается водой. Графитовый тигель нагревается от индуктора, который соединен с мотор-генератором мощностью 200 кВт, частотой 3000 гц. Для предохранения от излучения между индуктором и тиглем поставлен экран из окиси циркония. Все фланцы печи снабжены прокладками для уплотнения.

Откачку печи проводят в две стадии. Вначале форвакуумным насосом печь откачивают до давления 0,2—0,3 мм рт. ст., а затем включают диффузионный масляный насос, понижающий давление до 0,01 мм рт. ст. Давление в печи измеряется вакуумметром. Уран отливают в графитовые изложницы с внутренним диаметром 180 мм, внешним диаметром 280 мм и высотой 1260 мм. На стенки изложницы изнутри, как и в тигле, нанесена плавящая окись магния для увеличения срока их службы и получения хорошей поверхности болванок.

Верхняя часть изложницы, расположенной под тиглем, снабжена экраном, предохраняющим его от теплоизлучения. Поэтому она подогревается до более высокой

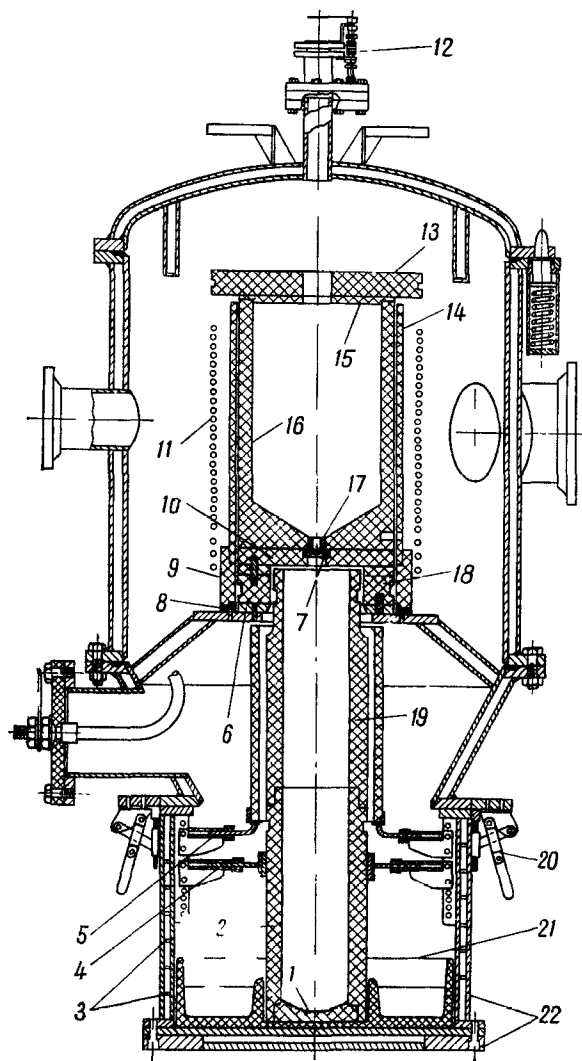


Рис. 176. Схема вакуумной индукционной печи для плавления урана:

1 — основание изложницы; 2 — нижняя часть изложницы; 3 — экраны; 4 — держатель изложницы; 5 — держатель огнеупорного экрана; 6 — кольцевое основание тигля; 7 — ползуны для поднятия пробки; 8 — кольцо для поддержки муфты из окиси циркония; 9 — внутренняя изоляционная муфта; 10 — опора тигля; 11 — индуктор; 12 — смотровое окно; 13 — верхняя изоляционная крышка; 14 — муфта; 15 — крышка тигля; 16 — тигель; 17 — пробка; 18 — изоляционное основание; 19 — верхняя часть изложницы; 20 — рычажное соединение; 21 — донная футеровка; 22 — рубашка изложницы.

температуры, чем нижняя, что способствует кристаллизации металла от дна к верхней части. Такая направленная кристаллизация предохраняет от образования в металле внутренних раковин и обеспечивает получение более чистого слитка, так как неметаллические включения собираются при этом в верхней, литниковой части и могут быть затем удалены



механическим способом. Процесс рафинирования ведут при  $1450^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, после чего выключают нагрев и вакуумные насосы и включают механизм для разрушения графитовой пробки. После слива печь заполняют небольшим количеством гелия для более быстрого ее охлаждения. Вся операция вакуумной плавки занимает около 15 ч.

Благодаря большому удельному весу урана и подаче расплавленного металла сверху при отливке его требуется небольшая литниковая система по сравнению с литниковой системой для большинства других металлов.

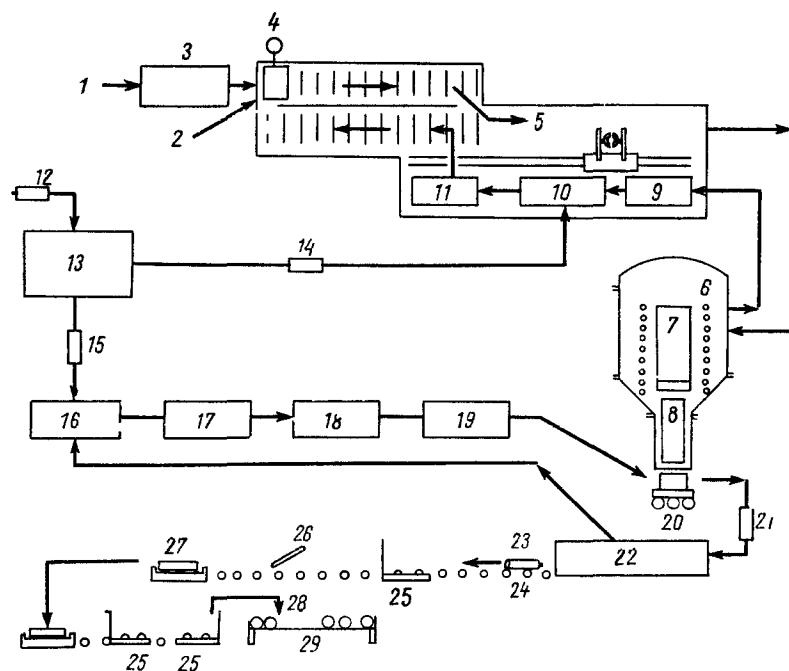


Рис. 177. Схема вакуумного рафинирования чернового урана:

1 — черновой слиток; 2 — металлические обороты; 3 — тележка для транспортировки черновых слитков; 4 — весы; 5 — механическая загрузка тигля; 6 — печь; 7 — тигель; 8 — изложница; 9 — прокаливание тигля; 10 — охлаждение и очистка тигля; 11 — обмазка тигля; 12 — графитовые электроды; 13 — механическая обработка графита; 14 — новые детали тигля для замены; 15 — новые детали изложницы для замены; 16 — обмазка изложницы; 17 — прокаливание изложницы; 18 — сборка изложницы; 19 — контроль сборки изложницы; 20 — транспортировка изложницы; 21 — изложница с ураном; 22 — разборка изложницы; 23 — стержни; 24 — первый контроль; 25 — весы; 26 — распыловка стержней; 27 — транспортировка блоков; 28 — подъемники; 29 — окончательный контроль.

Это очень важно для производства несложных отливок небольших размеров. Например, литье стержней урана диаметром 25 мм можно осуществить так, что металл потечет в форму со скоростью, которая будет соответствовать скорости кристаллизации [40]. Качественное покрытие формы тугоплавкой окисью и ее надлежащая конструкция дают возможность отливать различные изделия из урана с допуском по диаметру  $\pm 0,1$  мм.

В производстве хорошо освоено литье из урана цилиндрических прутков длиной до 1800 мм и диаметром 12,5 мм. Успешно отливают и другие более сложные изделия из урана весом до 250 кг.

На заводе в Спрингфилде (Англия) для вакуумного рафинирования чернового урана и его литья установлены в один ряд восемь высокочастотных печей, в каждую из которых загружают до 500—550 кг черновых слитков. В печах создается вакуум до 5 мм рт. ст. при помощи вакуумных насосов Киней. Уран нагревают перед литьем до  $1600^{\circ}\text{C}$ . Затем поворотом рычага

открывают донное отверстие тигля, и расплавленный металл стекает в графитовую форму, которая может меняться в зависимости от требующихся размеров стержней. Литые стержни урана проходят  $\beta$ -термообработку

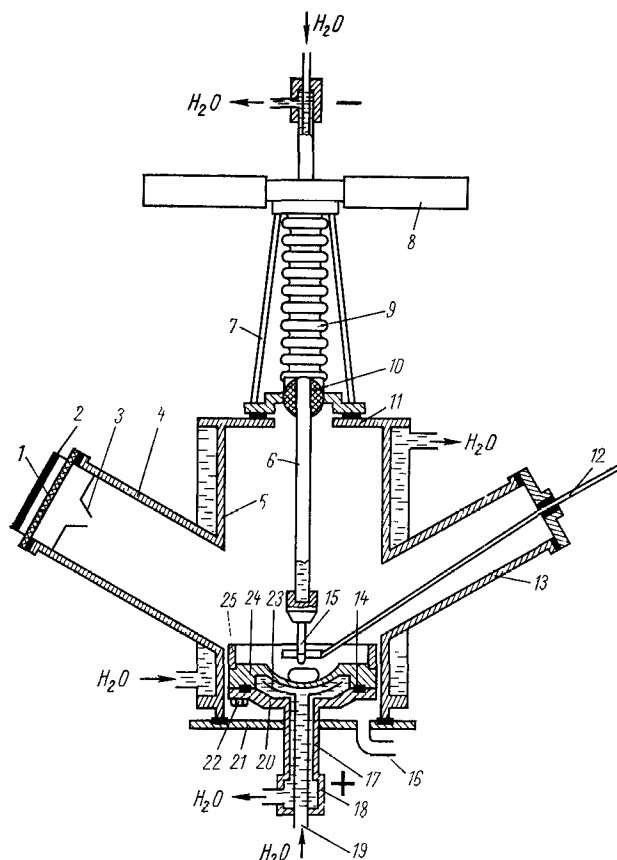


Рис. 178. Схема плавильной камеры универсальной лабораторной дуговой печи МИФИ-9-З:

1 — смотровое стекло; 2 — откидная рамка со светофильтром; 3 — щелевая диафрагма; 4 — боковой отвод; 5 — корпус плавильной камеры; 6 — токовод; 7 — ограничитель; 8 — рукоятки для передвижения токовода; 9 — сильфон; 10 — шаровая опора; 11 — верхняя стенка камеры; 12 — манипулятор; 13 — правый малый отвод; 14 — герметизирующая прокладка; 15 — вольфрамовый электрод; 16 — грибок для откачки камеры и заполнения инертным газом; 17 — токоподводящая трубка тигля; 18 — контакт тигля; 19 — трубка для подачи охлаждающей воды; 20 — тигель; 21 — дно плавильной камеры; 22 — болты для крепления пода на тигле; 23 — диафрагма, обеспечивающая равномерное охлаждение пода; 24 — под для отливки лепешек; 25 — фольго, предохраняющее образцы от падения на дно камеры.

с последующей механической обработкой поверхности. Технологическая схема вакуумного рафинирования черного урана на заводе в Спрингфилде показана на рис. 177.

Иногда для литья урана и особенно для изготовления его сплавов применяют дуговые печи с медным охлаждаемым водой тиглем. Такие печи бывают двух типов: с нерасходуемым и расходуемым электродом. Дуговые печи с нерасходуемым (вольфрамовым) электродом применяют для выплавки небольших количеств металла (рис. 178 и 179) [303]. Плавка в них производится в атмосфере аргона, гелия или в вакууме.

Для больших плавок применяют дуговые вакуумные печи с расходуемым электродом (рис. 180). Они удобны тем, что в них исключено загрязне-

ние расплавленного металла примесями из электрода и в процессе плавки достигается очистка металла от летучих примесей. Недостатком таких печей

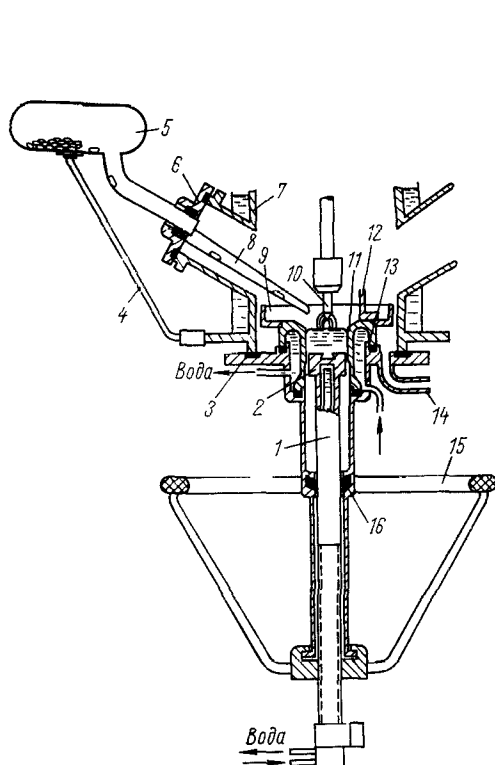


Рис. 179. Схема приспособления для выплавки цилиндрических образцов к печи МИФИ-9-3:

1 — шток для перемещения доннышка; 2 — доннышко тигля с пазом в форме ласточкина хвоста для удержания слитка; 3 — дно плавильной камеры; 4 — регулируемая подставка для бункера; 5 — бункер; 6 — фланец бункера; 7 — корпус плавильной камеры; 8 — лоток для направления шихты из бункера в тигель; 9 — кольцо, предохраняющее шихту от падения на дно печи; 10 — вольфрамовый электрод; 11 — калибрующая часть тигля; 12 — отражатель, препятствующий разбросу шихты по верхней части тигля; 13 — сменный корпус тигля; 14 — грибок для откачки плавильной камеры и заполнения ее инертным газом; 15 — штуцер для перемещения штока; 16 — вакуумное уплотнение штока.

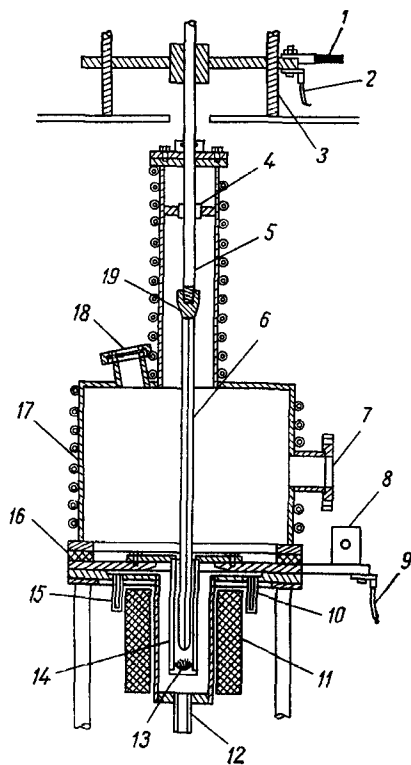


Рис. 180. Схема дуговой печи с расходуемым электродом:

1 — минусовая клемма выпрямителя; 2 — минусовая клемма регулятора положения электрода; 3 — привод электрода; 4 — направляющая электрода; 5 — охлаждаемый водой медный электрод; 6 — расходный электрод; 7 — фланец с вакуумным уплотнением; 8 — плюсовая клемма выпрямителя; 9 — плюсовая клемма регулятора положения электрода; 10 — выход охлаждающей воды; 11 — обмотка соленоида; 12 — вход охлаждающей воды; 13 — начальная загрузка; 14 — медная изоляционная; 15 — выход охлаждающей воды; 16 — кольцо из изоляционного материала; 17 — стенки печи; 18 — смотровое стекло; 19 — навинчивающийся держатель электрода.

является то, что в них можно получать только очень простые отливки, которые требуют большие допуски на обработку, а это снижает эффективность литья.

К недостаткам дугового метода литья относится также и то, что в этом случае не происходит рафинирования металла от неметаллических примесей за счет ликвации. Поэтому при получении сплавов урана сначала их выплавляют в индукционных печах, а затем переплавляют в дуговых. Такая комбинация плавки двумя методами дает возможность получить высококачественные отливки сплавов диаметром до 100 мм и весом около 20 кг [287].

## § 2. ОБРАБОТКА УРАНА ДАВЛЕНИЕМ И РЕЗАНИЕМ

Литой уран с крупнозернистой ориентированной структурой непригоден для изготовления твэлов. Измельчение и дезориентирование его зерна достигается горячей деформацией с последующей термической обработкой

или путем легирования. Изделия различного профиля из слитков урана изготовляют методами прокатки, прессования, выдавливания,ковки на молоте и на ковочной машине, штамповки и волочения [42]. Легкость деформирования урана сильно зависит от температуры. Уран в  $\gamma$ -состоянии настолько мягок и пластичен, что его прокатка и ковка на ротационной машине затруднены и производятся при температуре нижней области  $\gamma$ -фазы. Уран в  $\beta$ -состоянии более твердый и хрупкий, чем в двух других состояниях, но при точном контроле температуры прокатка и выдавливание  $\beta$ -урана выполнимы.

Однако большинство изделий из урана изготовляют в  $\alpha$ -состоянии. При этом необходимо соблюдать некоторые предосторожности от окисления при нагревании слитков урана и следить за температурой, чтобы уран не переходил в хрупкую  $\beta$ -фазу. Поверхность урана обрабатывают обточкой на токарных и фрезерных станках, шлифованием и полированием. Для соединения деталей из урана применяют аргоно-дуговую или электронно-лучевую сварку. Вследствие образования хрупких соединений урана с припоем пайку его осуществляют, нанося гальванические покрытия медью или серебром.

### Прокатка урана

Горячая прокатка урана является промышленным методом получения прутков, используемых в производстве цилиндрических тепловыделяющих элементов [40]. Было установлено, что уран может быть прокатан и охлажденную, если применять умеренные обжатия и промежуточные отжиги. Таким методом была получена урановая фольга толщиной 0,01 мм. Однако при холодной обработке уран сильно наклепывается, и для обжатия его необходимо применять большие усилия (см. табл. 28).

Лучшие результаты дает горячая прокатка при температуре верхней области  $\alpha$ -фазы. В этом случае уран обжимается при меньших усилиях и не подвергается наклепу. Для производства листов урана прокаткой в  $\alpha$ -фазе разработаны режимы горячей прокатки при температурах 250, 300, 400, 500, 600 и 650° С. Прокатка при температуре граничной области  $\alpha$ -фазы (620—650° С) дает предпочтительные результаты, но при этом возможно растрескивание урана из-за случайных переходов в  $\beta$ -фазу.

Для уменьшения направленности зерна в прокатанных листах урана после обжатия на 60% в одном направлении их отжигают в течение 30 мин при 600—625° С с последующим вторым обжатием на 60% в том же направлении. Еще более мелкое дезориентированное зерно дает горячая прокатка по следующему режиму: 1) обжатие на 60% в одном направлении; 2) отжиг; 3) второе обжатие на 25% в этом же направлении и 4) поперечная прокатка с 55%-ным обжатием [304].

На величину зерна листа влияют продолжительность и температура отжига, а также степень обжатия до отжига. Отжиг заметно изменяет и механические свойства листа, причем отжиг в соляной ванне из расплавленных карбонатов калия и лития повышает твердость и хрупкость, в то время как вакуумный отжиг улучшает пластичность. При горячей прокатке прутков урана в  $\alpha$ -состоянии применяют почти такие же режимы прокатки, как и для стали [40].

Горячая прокатка при этом ведется на валках, имеющих различные калибры: круглые, овальные, квадратные и пр. Для нагрева урана прокаткой используют различные методы. В их число входит нагрев в печах с инертной атмосферой, нагрев в карбонатных или хлоридных соляных ваннах, а также индукционный нагрев токами высокой частоты. В производственных условиях при прокатке  $\gamma$ -урана предпочтение отдается высокочастотному нагреву, который обеспечивает более высокие скорости нагрева и лишен трудностей, связанных с испарением солей. Кроме того, в этом случае исключается загрязнение урана водородом, которое имеет место при нагреве урана в соляных ваннах.

Соляная пленка, остающаяся на уране после нагрева его в расплавленных солях, обеспечивает достаточную защиту от нового окисления и предотвращает наблюдаемое в других случаях повышение температуры во время прокатки. Если горячая обработка выполняется достаточно быстро, температура урана может поддерживаться около  $650^{\circ}\text{C}$ , пока присутствует соляная пленка. Обычно эта температура падает на несколько градусов за каждый проход.

Производственное оборудование для прокатки урана в верхней области  $\alpha$ -фазы обычно включает в себя соляную ванну для нагрева слитков, двухвалковый реверсивный стан для первоначальной обжимной прокатки литого металла, подогревательную соляную ванну для поддержания температуры заготовок, полученных при обжимной прокатке, и непрерывный стан чистой прокатки, состоящий из шести клетей [40].

### Прессование урана

Прессование урана рассматривается как один из перспективных методов производства изделий из металлического урана. Этот метод позволяет производить совместное прессование урана с другими металлами. Прессование урана в  $\gamma$ -фазе применялось для изготовления блоков для первых атомных реакторов [40]. Однако впоследствии от него отказались, так как грубозернистая структура блоков при облучении приводит к образованию выпуклостей.  $\gamma$ -Прессование, или выдавливание, урана получило применение лишь для первичной обработки слитков дингот-металла перед прокаткой (см. ниже).

Для изготовления тепловыделяющих элементов оказалось более целесообразным прессование урана в  $\alpha$ -фазе, так как при этом получается более мелкозернистая структура металла. Однако вследствие предпочтительной ориентировки зерен  $\alpha$ -прессованного урана при облучении также наблюдалось серьезное нарушение размерной стабильности. В процессе облучения в реакторе блоки коробились и росли. Коробление и рост блоков  $\alpha$ -прессованного урана были устранены применением предварительной  $\beta$ -термообработки.

Для промышленного прессования урана в  $\alpha$ -фазе используют слитки индукционной плавки (или прессованные в  $\gamma$ -фазе заготовки) диаметром 175 мм. Мощность необходимого пресса для прессования их будет зависеть в основном от глубины вытяжки, которая определяется диаметром конечного прутка. Для прутков с конечным диаметром 37 мм мощность пресса составит 2200 т. Матрицы изготавливают из стали AISI-T-1, термообработанной на твердость 49—54 по шкале «С» Роквелла. Диаметр очка матрицы, определяющий диаметр прутка, составляет 37 мм. Матрица и конус из углеродистой стали поддерживаются в процессе прессования при температуре  $315^{\circ}\text{C}$ . Нагрев заготовок идет удовлетворительно в соляной ванне из хлоридов. Температура ванны сохраняется в пределах  $632\text{--}638^{\circ}\text{C}$ .

В соляной ванне и в процессе транспортировки к рольгангу заготовки поддерживаются подвесками. По рольгангу заготовки по одной поступают на подъемный стол пресса. Все рабочие поверхности контейнера и матрицы перед каждой прессовкой смазываются графито-масляной смазкой. Стандартная заготовка урана представляет собой цилиндр диаметром 173 мм и длиной 532 мм с плоскими торцами. Никаких промежуточных пресс-шайб не применяют.

Температура стальной пресс-шайбы в процессе прессования поддерживается около  $315^{\circ}\text{C}$ . Время от выгрузки из соляной ванны до начала прессования составляет около 1 мин и примерно столько же требуется для самого прессования. По выходе из матрицы прутки попадают в направляющую трубу и закаливается опрыскиванием теплой водой. Дальнейшая правка и обработка прутка резанием производятся так же, как и катаных прутков.

Величина зерна прессованного прутка почти такая же, как и у катаного металла, но глубина рисок на поверхности значительно меньше. Последнее обстоятельство позволяет значительно снизить количество скрапа при обработке резанием и увеличить выход годного металла. Стоимость производства 1 кг годного блока из прессованного металла значительно ниже, чем из катаного металла.

Для ядерных реакторов с большой нагрузкой требуются тепловыделяющие элементы в виде полых цилиндрических блоков, торцовые отверстия которых закрываются пробками. При удалении сердцевинны освобождается пространство на случай нарушения формы блока при облучении. В тепловыделяющих элементах других конструкций предусмотрено отверстие большего диаметра, что обеспечивает внутреннее и наружное охлаждение. Существуют конструкции тепловыделяющих элементов в виде труб.

Полые блоки изготавливают высверливанием внутреннего отверстия у катаного прутка, но это связано с большими затратами на обработку и снижением выхода годного. Более экономичным способом производства полых блоков является прессование [40]. При прессовании нагрев заготовок, их транспортировка и смазка те же, что и для сплошных блоков.

Для устранения разностенности полого блока существенное значение имеет материал и конструкция иглы, особенно наконечника. Игла должна изготавливаться из высокожаропрочной стали и иметь правильную геометрию.

После прессования полые блоки очищают от соли и подвергают термообработке. При этом торцы их закрывают пробками, чтобы избежать местной коррозии от разъедания внутренней поверхности расплавленной солью. Затем производят развертку центрального отверстия блоков с последующей окончательной обработкой резанием до конечных размеров.

### Ковка урана

Ковка урана — один из методов горячей деформации литого металла с крупнокристаллической структурой. Этот способ применялся для первичной деформации слитков  $\alpha$ -урана, изготавливавшихся при разработке процесса производства дингот-металла [40]. На крупных промышленных производствах ковка в дальнейшем была заменена прессованием в  $\gamma$ -фазе.

Ковка представляет интерес для промышленной технологии изготовления некоторых тепловыделяющих элементов и в тех случаях, когда геометрия слитков непригодна для прессования или прокатки. Ковку применяют также для обработки ряда урановых сплавов, так как она обеспечивает более высокий выход годного и хорошее качество поверхности изделий. Однако ковка требует более высоких затрат труда по сравнению с прокаткой или прессованием. Поэтому ее применяют только в тех случаях, когда нельзя по каким-либо причинам применить другие методы деформирования урана.

Нагревают слитки урана перед ковкой в соляных хлоридных ваннах, содержащих  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в весовом отношении 3 : 2 : 1. Этот состав имеет температуру плавления около 527° С и не приводит к существенному наводороживанию урана. Чтобы довести уран до оптимальных пластических характеристик, температуру подогрева нужно держать как можно ближе к температуре  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, однако без риска перехода в  $\beta$ -фазу. С учетом колебаний температуры, которые допускает терморегулятор, обычно в качестве контрольной температуры задают 638° С. В этом случае устраняется возможность фазового превращения под действием тепла, выделяющегося при первых ударах ковочного пресса. При снижении температуры слитка ниже 538° С у поковок появляются наружные и внутренние трещины, если сохраняются те же обжатия за один удар; чтобы избежать этого, слиток возвращают в ванну для повторного подогрева. Продолжительность подогрева зависит от формы и размеров уранового слитка. Обточенные

слитки дингот-металла с отношением высоты к диаметру 1 : 1 и весом 1100—1350 кг необходимо перед началомковки нагревать в течение 3 ч. Наполовину прокованные бруски, которые возвращают в соляную ванну с остаточной температурой 510—538° С, могут быть нагреты до 638° С за 1,5 ч. После дальнейшего обжатия продолжительность повторного подогрева может быть сокращена пропорционально уменьшению поперечного сечения.

Бруски, которые доведены до промежуточного размера 125 × 175 мм для дальнейшейковки в калибрах, можно нагревать в ванне в течение 45 мин. Технологияковки слитков дингот-металла начинается с операции торцового осаживания. Для этого слиток устанавливают так, чтобы продольная ось была перпендикулярна к поверхности бойков. Затем равномерными ударами деформируют слиток по высоте и разрушают литую грубозернистую структуру торцов за счет осаживания и течения металла в боковом направлении. При каждом ударе глубина деформации увеличивается в среднем на 20 мм, причем удар охватывает участок 175—250 мм. Это соответствует оптимальному сочетанию скоростиковки, получению гладкой поверхности и хорошо прокованной структуры. Чтобы избежать трещинообразования, с самого начала необходимо обеспечивать выпуклость торцов. Если торцы удается сохранить выпуклыми, то растрескивание наблюдается редко. Когда же торцы становятся вогнутыми, то возникновение трещин становится вполне вероятным. В начальной стадииковки деформация за удар контролируется визуальноп оператором ковочного прессы. Начальная стадияковки завершается после уменьшения высоты заготовки вдвое. После этого заготовку поворачивают на 90° и производят ковку под прямым углом (поперечнаяковка).

Особенностью поперечнойковки заготовки является полное разрушение литой структуры слитка. При поперечнойковке удлинение бруска происходит под прямым углом к направлению осей столбчатых кристаллов, характерных для литого металла. В этих условиях почти исключено образование волокнистой структуры, столь характерной для спеченных тугоплавких металлов при обработке их на ротационно-ковочном прессы.

Чтобы обеспечить хорошее качество поверхности и структуры металла, в процессековки необходимо поддерживать заданную температуру заготовки. Однако контроль температуры слитка с помощью радиационных пирометров или приборов с контактными термодарами ненадежен из-за влияния поверхностной пленки соли и окислов. Поэтому в производстве независимо от количества сделанных ударов время пребывания заготовки на прессы ограничивается 8 мин, после чего заготовку возвращают в соляную ванну для повторного подогрева, даже если не достигнуто нормальное обжатие.

### Выдавливание урана

Горячее выдавливание, или  $\gamma$ -прессование, урана применяют для разрушения литой структуры слитков дингот-металла. Этот метод имеет ряд преимуществ перед применявшейся для этих целей ковкой урана в  $\alpha$ -фазе.  $\gamma$ -Прессование выбрано для первичной обработки слитков дингот-металла перед прокаткой на новом урановом заводе в Уэлдон-Спринге (США) [40].

Нагрев слитков дингот-металла перед выдавливанием производят индукционно, токами промышленной частоты (60 гц). Так как индукционный нагрев не позволяет избежать окисления (это автоматически обеспечивается в соляной ванне), на слитки наносят защитное покрытие из порошкообразного стекла или соли. Слиток дингот-металла обрызгивают стеклянной суспензией и нагревают в вертикальном индукторе до 1010° С. Затем при помощи гидравлической системы его опускают во вращающийся кантователь, который передает его в приспособление для подачи на конвейер. По наклонному рельсовому конвейеру слиток поступает в загрузочную секцию клинового затвора. Клиновой затвор устанавливается по оси прес-

сования, и толкатель загружает заготовку в контейнер. Затем, перемещая клиновой затвор, горячую матрицу также устанавливают по оси прессования и прижимают к контейнеру. Одновременно в пресс устанавливают горячую промежуточную пресс-шайбу с температурой  $1038^{\circ}\text{C}$  и пресс-шайбу с температурой  $427^{\circ}\text{C}$ . Главный плунжер в прессе перемещается со скоростью  $85\text{ мм/сек}$ .

Выдавленный плунжером пруток урана поступает в установленный непосредственно у матрицы футерованный графитом контейнер, что уменьшает скручивание и искривление прутка при выходе его из матрицы.

Полученные таким образом прутки урана разрезают на равные заготовки для прокатки в блоки или листы. Потери металла от окисления в процессе  $\gamma$ -прессования невелики и составляют в среднем  $0,1\%$ . Выход годного урана при  $\gamma$ -прессовании  $85\text{--}95\%$ .

### § 3. ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ УРАНА

Порошковая металлургия урана находит все более широкое применение при изготовлении тепловыделяющих элементов. Этот метод позволяет получить непосредственно мелкозернистую квазизотропную структуру сердечников [305]. Как уже указывалось (см. гл. V), неустойчивость размеров урановых сердечников под влиянием облучения в реакторе зависит от размеров и ориентации отдельных зерен в поликристаллическом материале. Этот недостаток в значительной мере можно устранить созданием мелкозернистой структуры с беспорядочной ориентацией зерен в урановом сердечнике.

Мелкозернистую и дезориентированную структуру в литом уране можно получить путем его деформации прокаткой с последующей закалкой из  $\beta$ - или  $\gamma$ -фазы, а также путем легирования урана. Метод порошковой металлургии позволяет получить урановые сердечники с необходимой структурой при меньшем числе операций и при повышенном использовании урана в готовом изделии.

Как и для других металлов, порошковая металлургия урана состоит из технологии производства порошка урана, холодного прессования из порошка компактных изделий, их спекания и обработки до нужных размеров (калибровкой, шлифованием и другими методами).

Для труднодеформируемых порошков металлов применяют горячее прессование, в котором операции прессования и спекания порошка совмещены. Аналогично другим металлам качество изделий из порошков урана зависит от крупности частиц исходного порошка, давления прессования и температуры спекания. Однако ввиду химической активности порошков урана и их плохой пластичности порошковая металлургия урана имеет некоторые особенности.

#### Холодное прессование и спекание

Порошки урана для производства компактных изделий должны отвечать определенным требованиям в отношении величины частиц, их формы и структуры [305]. Порошки с размерами частиц меньше  $5\text{ мкм}$  пирофорны и требуют специальных мер предосторожности при работе с ними. Это относится к порошкам урана, полученным разложением гидрида урана, имеющим величину зерна меньше  $5\text{ мкм}$  и угловатую форму частиц [306]. Такие порошки чрезвычайно пирофорны, и работа с ними производится в герметических камерах, заполненных чистым аргоном или гелием.

Спрессованные при комнатной температуре и давлении до  $7\text{ Т/см}^2$  изделия из дегидрированного порошка урана имеют плотность около  $15,5\text{ г/см}^3$ , т. е. около  $80\%$  от теоретической плотности для урана. При спекании изделий с такой плотностью поры между частицами полностью не затягиваются.



Наличие большого количества сообщающихся пор в них является причиной самовозгорания изделий на воздухе. Такие изделия имеют высокую твердость и повышенную хрупкость благодаря природной хрупкости гидрида урана и относительно большой разнице в плотности металлического урана и гидрида урана.

В отличие от порошков других металлов (тория, циркония и др.), спрессованных в таких же условиях, изделия из порошка урана не дают усадки при спекании, пока температура спекания не достигнет 85 % от температуры его плавления.

Для других металлов усадка обычно происходит при температурах, равных примерно 50—60 % от значения их температуры плавления. Для изделий из порошков урана при раздельном прессовании на холоду и последующем спекании не удается получить теоретическую плотность даже при температуре, близкой к температуре плавления урана (1130° С), и дополнительном калибровочном прессовании на холоду при различных давлениях. Изделия из порошков урана с плотностью, близкой к теоретической, удается приготовить только горячим прессованием, когда операции прессования и спекания совмещены (рис. 181).

Однако спекание при повышенных температурах способствует образованию крупнозернистой структуры. Отдельные зерна при этом растут и достигают в диаметре 1500 мкм. Специальным отжигом таких изделий при 550° С измельчают структуру до диаметра зерна 25—30 мкм. Получающиеся при этом зерна представляют собой субзерна бывших крупных зерен, образовавшихся при спекании в  $\gamma$ -области. Субзерна имеют ту же ориентировку, что и зерна, из которых они образовались. Мелкокристаллические изделия из дегидрированного порошка урана с плотностью, близкой к теоретической, можно получить методом горячего прессования в защитной атмосфере при температуре вблизи  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. При горячем прессовании в  $\beta$ -фазе получают изделия с крупнокристаллической структурой. Продолжительность горячего прессования также влияет на размер зерна. Чем медленнее процесс прессования, тем крупнее зерно. Как уже указывалось, изделия из дегидрированного порошка урана имеют повышенную твердость, отличаются хрупкостью и пониженной пластичностью. Чтобы повысить их пластичность и уменьшить хрупкость, необходима дополнительная специальная термообработка.

Лучшие результаты дают порошки урана, полученные восстановлением двуокиси кальциетермическим способом. Однако в зависимости от предварительной обработки при спекании они также ведут себя по-разному. Кальциетермические порошки урана, обработанные азотной кислотой, начинают спекаться при 900° С, и после спекания при 1100° С в течение 2 ч плотность их повышается с 11 г/см<sup>3</sup> (насыпной вес с утряской) до 18,6 г/см<sup>3</sup> при истинной плотности порошка 18,8 г/см<sup>3</sup>. Кальциетермические порошки урана, обработанные уксусной кислотой, начинают спекаться при 750° С. Но при насып-

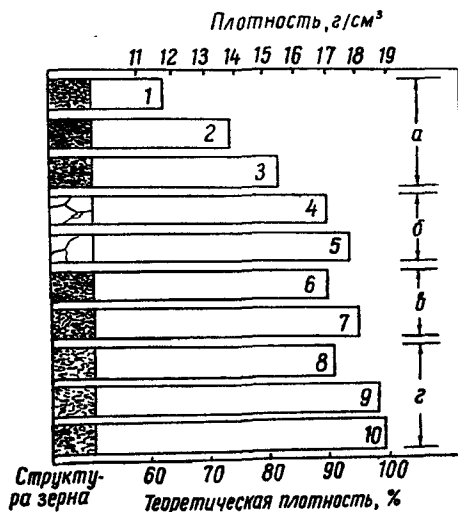


Рис. 181. Плотность и размер зерен урана в зависимости от калибровки изделий:

а — холоднопрессованные при давлении, Т/см²: 4,65 (1), 10,8 (2), 15,5 (3), б — спеченные: 4 — спрессован при 10,8 Т/см², спечен при 1095° С; 5 — спрессован при 10,8 Т/см² и спечен при 1125° С; в — калиброванные и отожженные: 6 — спрессован при 10,8 Т/см², спечен при 1090° С, калиброван при 11,6 Т/см² и отожжен при 500° С; 7 — спрессован при 10,8 Т/см²; 8 — горячепрессованные при температуре, °С: 450 (8), 500 (9), 600 (10).

ном весе с утряской  $12 \text{ г/см}^3$  после спекания при  $1100^\circ \text{C}$  в течение 2 ч плотность спеченного порошка достигает только  $18,1 \text{ г/см}^3$ .

Режим спекания зависит от природы и поведения окисных пленок на частицах порошка. Окисные пленки могут состоять из двуокиси и моноокиси урана. Установлено, что порошки, промытые азотной кислотой, имеют пленку двуокиси урана, а порошки, обработанные уксусной кислотой, — пленку моноокиси урана [289]. Этим объясняется разница температур спекания названных порошков.

При нагревании изделий из спрессованных порошков вначале происходит спекание поверхностных пленок. Образующиеся линейные поры между частицами с возрастанием температуры и времени спекания медленно затываются. Скорость закрытия линейных пор обуславливается скоростью сокращения окисной пленки и скоростью диффузии атомов урана в пограничных слоях.

Так как энергия межфазовой границы  $\text{U} - \text{UO}$  меньше, чем энергия границы  $\text{U} - \text{UO}_2$ , считают, что спекание порошка урана с пленками  $\text{UO}_2$  протекает быстрее и более полно, чем порошка с пленками  $\text{UO}$  [367]. Скорость пограничной диффузии атомов урана тем больше, чем выше температура спекания. Спекание спрессованных изделий из порошков урана лучше производить в вакуумных печах с непрерывной откачкой. В этом случае из изделий удаляются значительные объемы водорода, и они меньше подвержены поверхностному окислению.

Спекание в печах с атмосферой аргона или гелия не обеспечивает удаления водорода при спекании. Для предупреждения окисления при этом требуется тщательная очистка инертных газов от примеси кислорода, влаги и азота.

Качество изделий из спеченного порошка урана характеризуется прежде всего плотностью. От плотности спеченного изделия зависят его физические и механические свойства. Предел прочности при растяжении плотного спеченного урана сравним с прочностью литого урана и равен примерно  $20 \text{ кг/мм}^2$ . Степень деформации, которую можно применять к спеченным изделиям без их разрушения, также зависит от плотности. Чем выше плотность спеченного изделия, тем большую степень деформации можно допустить.

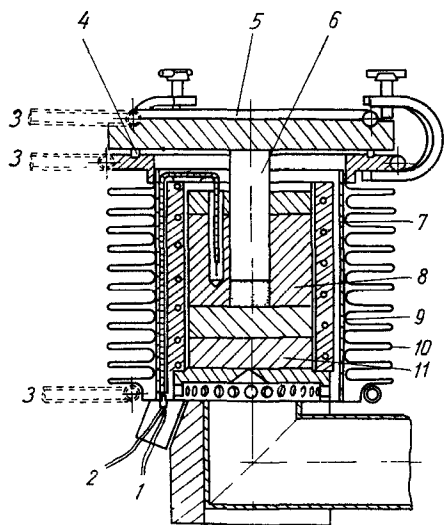


Рис. 182. Вакуумный аппарат для горячего прессования:

1 — термопара; 2 — подвод энергии; 3 — медные водоохлаждающие трубки; 4 — прокладка; 5 — верхняя плита; 6 — пуансон из сплава нимоник; 7 — алюминиевый отражатель; 8 — пресс-форма из сплава нимоник; 9 — огнеупорная труба с нагревательным элементом из нихрома; 10 — медные ребра; 11 — донная плита.

инструмент хорошо противостоит истиранию и не утрачивает своей точности при проведении до 500 операций прессования.

Для прессования в  $\gamma$ -фазе применяют графитовые пресс-формы, причем полученные в них изделия подвергают механической обработке. Графитовые пресс-формы быстро изнашиваются и разрушаются при применении

### Горячее прессование

Плотные блоки и другие изделия из порошка урана готовят методом горячего прессования, при котором операции прессования и спекания совмещены. В качестве материала пресс-инструмента при прессовании в  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазах используют сплавы карбида титана с никелем или кобальтом, сплавы типа стеллит или нимоник. Такой

высоких давлений. Горячее прессование в вакууме производят в камере с остаточным давлением 0,01 мм рт. ст. (рис. 182). При этом пресс-форму медленно разогревают до требуемой температуры, после чего к пуансону в течение 20 сек прилагают нагрузку.

Прессование в  $\beta$ -фазе блоков при 725° С производят при удельном давлении примерно 1,5 Т/см<sup>2</sup>. Полученные при этом изделия имеют плотность 18,6 г/см<sup>3</sup> и прочность на разрыв до 77 кг/мм<sup>2</sup>. Они малопластичны. При прессовании происходит заметная деформация частиц в направлении, перпендикулярном к направлению прессования. Поры концентрируются главным образом в местах пересечения границ нескольких зерен.

Горячее прессование в инертном газе приводит к получению блоков с неоднородной плотностью. Это объясняется частичным окислением порошка при прессовании из-за попадания в систему кислорода.

В производственных условиях наиболее удобным является горячее прессование порошков в открытой пресс-форме. Для лучшего скольжения частиц порошка при прессовании и более равномерного распределения давления порошок урана смачивают керосином. В этом случае при испарении керосина в процессе нагревания пресс-формы создается защитная атмосфера из углеводородов, препятствующая окислению порошка.

Для получения однородной плотности спрессованных блоков и уменьшения потерь энергии на трение прессование производят в пресс-формах с верхним и нижним пуансонами. После засыпки порошка в пресс-форму он подпрессовывается на холоду при давлении около 0,7 Т/см<sup>2</sup>. Затем пресс-форму нагревают до требуемой температуры электрическим нагревателем и производят давление. Блоки с максимальной плотностью получают при прессовании в верхней области  $\alpha$ -фазы (650° С).

Температура прессования влияет на прочность и микроструктуру изделий. Горячее прессование в  $\alpha$ -фазе дает мелкозернистую структуру, а прессование в области температур  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз приводит к образованию крупнокристаллической структуры с размером зерен от 1 до 4 мм [308]. В изделиях, полученных горячим прессованием, наблюдаются окисные включения. При прессовании в температурном интервале ниже 650° С эти включения образуют почти непрерывную сетку. При более высоких температурах включения окислов принимают форму глобулей [285].

Горячим прессованием готовят цилиндрические блоки урана диаметром 25 мм и высотой около 100 мм. Плотность таких блоков, спрессованных при 780° С и выдержке в течение 10 мин под давлением 1,35 Т/см<sup>2</sup>, достигает 18,7—18,9 г/см<sup>3</sup>. Прочность на растяжение блоков 60—70 кг/мм<sup>2</sup>, твердость по Виккерсу 240—255 кг/мм<sup>2</sup>.

### Горячее выдавливание

Блоки урана могут быть получены горячим выдавливанием непосредственно из уранового порошка в  $\gamma$ -фазе. Схема аппарата для горячего выдавливания блоков из порошка урана показана на рис. 183. Выдавленные изделия из аппарата попадают в приемник, через который снизу непрерывно подается аргон.

Рабочие поверхности пресс-инструмента перед выдавливанием покрывают коллоидным графитом, замешанным на спирте. Из порошка урана, смоченного керосином, прессуют небольшой диск, который располагают над отверстием матрицы, и поверх диска насыпают порошок, подлежащий выдавливанию.

Для вытеснения воздуха через приемник непрерывно подают аргон. Во время нагревания матрицы керосин испаряется, создавая защитную атмосферу. Уплотнение порошка начинается при давлении 0,4 Т/см<sup>2</sup>, которое затем увеличивается до 0,5—0,85 Т/см<sup>2</sup> в зависимости от пластической деформации. После начала течения материала давление несколько падает и затем

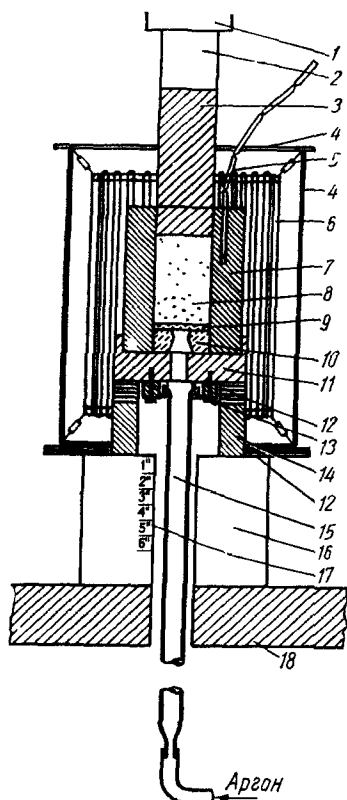


Рис. 183. Аппарат для горячего выдавливания блоков:

1 — шток пресса; 2 — подкладка из сплава ниомоник; 3 — пуансон; 4 — отражатель; 5 — термopара; 6 — нагревательный элемент; 7 — пресс-форма; 8 — порошок урана; 9 — диск для уплотнения порошка; 10 — пресс-инструмент для выдавливания; 11 — плита пресс-формы из сплава ниомоник; 12 — опора; 13 — бортовой болт; 14 — поддерживающее кольцо; 15 — трубка из стекла пирекс; 16 — поддерживающий блок; 17 — измерительная шкала; 18 — стол пресса.

В табл. 105 приведены сплавы урана, полученные каждым из перечисленных способов.

резко возрастает по окончании выдавливания. Выдавливание при  $800^{\circ}\text{C}$  производится при деформациях 72—95%. Давление при выдавливании в зависимости от степени деформации изменяется от 0,35 до 0,85  $\text{T}/\text{см}^2$ . Выдавленные блоки имеют плотность от 18,75 до 18,80  $\text{г}/\text{см}^3$ . Предел прочности на разрыв их 55—63  $\text{кг}/\text{мм}^2$ , удлинение 1—3,5%. Закалка выдавленного блока повышает прочность и пластичность металла.

Методом горячего выдавливания порошка урана можно изготовить трубы с различной толщиной стенок и длиной до 1200 мм. Заготовку для выдавливания труб прессуют в форме шайбы соответствующих размеров. Прессование ведут на холоду из смоченного керосином порошка при давлении около 3  $\text{T}/\text{см}^2$ . Выдавливание труб производится при  $800^{\circ}\text{C}$  и скорости выдавливания около 2  $\text{см}/\text{сек}$  [309].

### Получение плотных изделий из порошка урана и его соединений пропиткой

При изготовлении тепловыделяющих элементов методом порошковой металлургии плотность изделия можно увеличить дополнительной пропиткой пористого сердечника [310]. В зависимости от материала сердечника и требований, предъявляемых к нему, процесс уплотнения проводят следующими способами:

1) пропиткой прессованного порошка урана металлами, имеющими более низкую температуру плавления, чем уран;

2) пропиткой прессованного порошка урана металлами, обладающими более высокой температурой плавления, чем температура плавления урана;

3) пропиткой тугоплавких соединений урана металлами с низкой температурой плавления;

4) пропиткой тугоплавких соединений переходных металлов ураном.

Таблица 105

### Бинарные и псевдобинарные системы сплавов урана, которые можно приготовить пропиткой

| Способ                                                   |                                                       |                                                    |                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                        | 2                                                     | 3                                                  | 4                                                                                                                                                                                                                    |
| U — Al<br>Mg — U<br>Be — Al — U<br>Th — Al — U<br>Ag — U | U — Mo<br>U — W<br>U — Cr<br>U — Zr<br>U — C (графит) | Al — UC<br>Mg — UC<br>Ag — UC<br>U — UC<br>Th — UC | U — силициды<br>( $\text{Mo}_3\text{Si}$ , $\text{WSi}_2$ )<br>U — карбиды<br>( $\text{ZrC}$ , $\text{NbC}$ )<br>U — нитриды<br>( $\text{TiN}$ , $\text{ZrN}$ )<br>U — бориды<br>( $\text{TiB}_2$ , $\text{ZrB}_2$ ) |

#### § 4. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ УРАНА

Наиболее распространенными и экономичными методами приготовления сплавов урана являются следующие: 1) индукционная плавка в вакуумных печах; 2) плавка в дуговых печах с расходуемым литым (или сборным) электродом; 3) плавка в дуговых печах с нерасходуемым электродом; 4) совместное восстановление в бомбе.

##### Индукционная плавка

По этому методу шихту из металлического урана и легирующего металла подвергают индукционной плавке в вакууме, в атмосфере инертного газа или под слоем расплавленной соли. Наиболее часто применяют индукционную вакуумную плавку в графитовых тиглях (в печах для плавки с одновременным литьем, показанных на рис. 176) [40].

При выплавке сплавов любого состава необходимо выполнять три предварительных условия:

1) обеспечивать контакт между легирующим элементом и ураном при заданной температуре в течение времени, достаточного для образования раствора;

2) создавать при заданной температуре достаточно интенсивное перемешивание расплава, которое обеспечило бы равномерное распределение легирующего элемента;

3) иметь в наличии способы, позволяющие выдерживать расплавленный металл при заданной температуре в течение требуемого промежутка времени, не допуская избыточного поглощения углерода из тигля.

Легирующий элемент вводят в шихту в виде прутков, кускового материала или в виде порошка. Работа с порошками, особенно с порошками, имеющими размер частиц менее 0,177 мм, трудна из-за выделения больших количеств газов, но при соблюдении определенных предосторожностей в процессе плавки можно получить хорошие результаты.

Перемешивания, происходящего во время индукционной плавки в вакууме, вполне достаточно, чтобы получить требуемую однородность состава сплава во всем объеме ванны. Оно возникает за счет температурных градиентов, вихревых токов и выделения паров магния (или кальция) из урана. Из этих трех факторов наибольшее значение имеет выделение паров магния (или кальция), создающее исключительно энергичное перемешивание. Если нагрев происходит слишком быстро, то это перемешивание может стать настолько бурным, что приведет к разрушению защитного покрытия тигля. В этом случае происходит быстрое поглощение углерода сплавом, а в некоторых случаях (при нерегулируемом нагреве) оно может привести даже к выбросу порошка легирующей добавки из тигля, прежде чем он успеет раствориться.

Наилучшим средством для предотвращения бурного кипения и разбрызгивания сплава является уменьшение скорости нагрева. При этом следует иметь в виду, что недостаточное перемешивание можно компенсировать продувкой аргона или гелия, вводимого через графитовую трубку.

Поглощение углерода может быть значительным, если расплавленный уран сильно перегревают с целью растворения легирующего металла. Для уменьшения поглощения углерода на тигель обычно наносят защитные покрытия. Наиболее подходящий материал для этих целей — цирконат магния, распыляемый тонкой струей на поверхность нагретого графита. Покрытие при этом быстро сохнет, не образуя пузырей и вздутий. Покрытия из цирконата магния пригодны для температур ниже 1427° С. Для более высоких температур в качестве защитного покрытия может быть рекомендована смесь окиси бериллия с сульфатом бериллия. Однако при этом необходимы специальные меры предосторожности из-за токсичности соединений бериллия.

## Дуговая плавка

При изготовлении относительно небольших количеств сплава удовлетворительные результаты дает дуговая плавка в атмосфере инертного газа с нерасходуемым вольфрамовым электродом в печах, показанных на рис. 178 и 179 [303]. Однако производство более крупных слитков сплавов ведется в дуговых печах с расходуемым электродом, в который заранее введены легирующие добавки. В обоих случаях получают слитки сплавов высокой чистоты, так как при такой плавке металл практически не взаимодействует с материалом изложницы. Содержание углерода и кислорода в приготовленных таким образом сплавах обычно очень мало, даже при введении легирующих добавок с высокой температурой плавления.

Дуговую плавку с расходуемым электродом проводят в герметичных печах, показанных на рис. 180 [40]. Плавку ведут дугой постоянного тока, причем расходуемый электрод делают катодом, а расплавленную ванну — анодом. Расходуемый электрод крепят к расположенному внутри печи охлаждаемому водой медному электроду, играющему роль держателя. Электронный регулятор автоматически устанавливает скорость подачи расходуемого электрода, причем в качестве управляющего сигнала используется разность потенциалов между тиглем и электродом.

После закипания дуги соединенный с регулятором привод поднимает или опускает электрод, устанавливая заданную разность потенциалов, которая затем автоматически поддерживается постоянной путем опускания электрода по мере его расплавления. Расплавленный металл стекает в охлаждаемый водой медный тигель. Он перемешивается электромагнитным полем соленоида, расположенного вокруг жидкой зоны в тигле. Магнитное поле соленоида удерживает дугу в центральном положении, сводит до минимума перебрасывание дуги на стенки тигля и способствует получению однородного сплава. Однако капли металла, попадая в тигель, быстро затвердевают, поэтому заданное отношение компонентов сплава должно быть обеспечено в любом поперечном сечении расходуемого электрода.

Расходуемый электрод может быть изготовлен несколькими путями. По одному из них шихтовой материал предварительно подвергают плавке в вакууме и отливке в индукционной печи. Полученный таким образом слиток разрезают в продольном направлении на полосы, которым придается соответствующее сечение с целью облегчить скрепление трех или четырех таких полос в один электрод. Сварка встык нескольких полос позволяет получить электрод требуемой длины. Полосы можно также соединять внахлестку для более равномерного распределения по длине электрода участков слитка с сегрегацией примесей.

По второму методу расходуемый электрод изготавливают из брикетов, спрессованных из порошков. В этом случае требуемого состава сплава достигают смешиванием порошков соответствующих металлов и спеканием их в длинные электроды.

По третьему методу изготовления расходуемых электродов, используемому главным образом для получения двойных сплавов, стержни чистого металла (проволока или прутки иодидного металла) собирают в виде связок, причем непрерывность по длине электрода обеспечивают сваркой стержней встык. При этом методе изготовления может быть достигнута совершенно одинаковая скорость плавления, даже когда температура плавления легирующего металла значительно отличается от температуры плавления урана.

Получение сплавов методом дуговой плавки сопровождается определенными трудностями, связанными с регулированием дуги и поддержанием инертной атмосферы. Однако этот метод позволяет получить однородные слитки без пор и усадочных раковин, отличающиеся высокой чистотой сплава и хорошим качеством поверхности. Кроме того, этот метод довольно экономичен и позволяет автоматизировать процесс плавки.

### Совместное восстановление

Для производства сплавов урана разрабатывают также процессы совместного восстановления смеси соединений урана и соединений легирующих элементов. При соответствующем составе шихты для восстановления таким путем принципиально возможно получать сплавы любого заданного состава [40]. Однако на практике весьма затруднительно получить точно заданный состав сплава, и это препятствует широкому внедрению метода. Успех проведения плавки совместного восстановления обеспечивается следующими факторами:

- 1) теплотой реакции, которая должна быть достаточной для эффективного отделения металла от шлака;
- 2) выбором соединений легирующего металла, которые даже при температуре реакции должны обладать низким давлением паров;
- 3) присутствием соединений, которые могут вредно влиять на жидкотекучесть и температуру плавления шлаков.

Использование присадок фторидов легирующих металлов для получения сплавов путем совместного восстановления может облегчить обеспечение благоприятного теплового баланса и не изменяет свойств шлаков. Однако в некоторых случаях фториды обладают повышенной летучестью, и их нельзя применить при легировании. Иногда, например при получении сплавов урана с молибденом, удовлетворительные результаты дает применение смеси металла и окиси. Введение легирующих элементов в виде чистых металлов также дает удовлетворительные результаты, однако при этом уменьшается теплота реакции.

# ЧАСТЬ ВТОРАЯ ПЛУТОНИЙ

## ГЛАВА I

### МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЛУТОНИЙ

#### § 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ПЛУТОНИЯ И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поиски трансурановых элементов были начаты еще в начале нашего века, и элемент с порядковым номером 93 дважды «открывался» — под названием «богемия» и «секвания», но в каждом случае сообщения не подтверждались [1]. Поэтому началом обнаружения трансурановых элементов следует считать работы по искусственному получению химических элементов, начатые вскоре после открытия в 1932 г. Чедвиком нейтронов.

Большое число исследований с использованием нейтронов в качестве бомбардирующих частиц провел Ферми. В своих работах он исходил из предположения, что облучаемые ядра могут присоединять к себе нейтроны. В 1934 г. он подверг бомбардировке нейтронами уран и обнаружил радиоактивные продукты, не похожие по своим свойствам ни на один из известных элементов. Ферми и его сотрудники отнесли их к элементам с атомными номерами выше 92, т. е. к трансурановым элементам.

Опыты Ферми многократно повторялись другими исследователями, причем их результаты совпадали с данными Ферми. Ган, Мейтнер и Штрассман обнаружили, что некоторые радиоактивные вещества возникают не сразу, а спустя некоторое время после облучения нейтронами, т. е. в результате последующих радиоактивных превращений. Они составили даже ряды таких превращений, предполагая, что имеют дело с трансурановыми элементами, которые, по их мнению, должны быть аналогами рения, осмия, иридия и т. д. (экарений, экаосмий, экаиридий и т. д.). Однако уже в 1938 г. Жолио и Савич нашли, что в продукте облучения урана присутствует какой-то редкоземельный элемент, а в 1939 г. Ган и Штрассман установили наличие в облученном уране бария и лантана — элементов средней части периодической системы. Чтобы объяснить эти открытия, Мейтнер и Фриш предложили гипотезу, по которой ядро урана при облучении делится примерно на две равные части, названные ими осколками.

С этого времени продукты облучения урана стали рассматривать уже не как трансурановые элементы, а как осколки деления ядра урана, имеющие порядковые номера от 30 (цинк) до 64 (гадолиний). Осколки деления урана, названные ядрами отдачи, были собраны на мишени и подробно изучены.

В 1939 г. Макмиллан изучил продукты деления урана и нашел изотоп с периодом полураспада 2,3 дня, который нельзя было обнаружить среди ядер отдачи. В 1940 г. он показал, что этот изотоп является продуктом  $\beta$ -распада известного ранее изотопа  $U^{239}$  и, таким образом, представляет собой радиоактивный изотоп нового элемента с порядковым номером 93. Этот вывод был сделан на основе закона смещения. Материнский изотоп  $U^{239}$



образуется из  $U^{238}$  при облучении последнего нейтронами. Эти данные были подтверждены изучением химических свойств нового элемента, названного нептунием (Np) в соответствии с названием планеты, следующей за Ураном.

В том же 1940 г. группа химиков в Калифорнийском университете (Сиборг, Макмиллан, Кеннеди и Уол) обнаружила  $\beta$ -активный изотоп следующего трансуранового элемента с порядковым номером 94 и массовым числом 238. Его удалось получить при бомбардировке урана дейтронами (ядрами изотопа водорода  $H^2$ ) на циклотроне. Начало следующего, 1941 г. ознаменовалось открытием второго, наиболее важного изотопа этого элемента с массовым числом 239. Вновь открытый элемент был назван плутонием (Pu) по аналогии с названием планеты, следующей за Нептуном.

Первые химические исследования новых элементов показали, что они не являются аналогами элементов VII и VIII групп периодической системы, а проявляют свойства, весьма похожие на свойства урана [2]. Дальнейшее изучение их свойств послужило экспериментальным доказательством существования группы актинидных элементов, гипотетические предсказания о существовании которой были сделаны Н. Бором еще в 1922 г. Это открытие в значительной степени облегчило химическое выделение остальных трансурановых элементов, которые были синтезированы в последующие годы. Сводные данные об открытых трансурановых элементах приведены в табл. 1 [2].

Таблица 1

Трансурановые элементы [2]

| Атомный номер | Название   | Символ | Год открытия | Ядерная реакция при первом получении                          | Первый определенный изотоп | Период полураспада первого определенного изотопа |
|---------------|------------|--------|--------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|
| 93            | Нептуний   | Np     | 1940         | Облучение $U^{238}$ нейтронами                                | $Np^{239}$                 | 2,35 дни                                         |
| 94            | Плутоний   | Pu     | 1941         | Бомбардировка $U^{238}$ дейтронами                            | $Pu^{238}$                 | 86,4 года                                        |
| 95            | Америций   | Am     | 1945         | Облучение $Pu^{239}$ нейтронами                               | $Am^{241}$                 | 458 лет                                          |
| 96            | Кюрий      | Cm     | 1944         | Бомбардировка $Pu^{239}$ ионами гелия                         | $Cm^{242}$                 | 162,5 дня                                        |
| 97            | Берклий    | Bk     | 1949         | Бомбардировка $Am^{241}$ ионами гелия                         | $Bk^{243}$                 | 4,5 ч                                            |
| 98            | Калифорний | Cf     | 1950         | Бомбардировка $Cm^{242}$ ионами гелия                         | $Cf^{245}$                 | 44 мин                                           |
| 99            | Эйнштейний | Es     | 1952         | Облучение $U^{238}$ нейтронами при первом термоядерном взрыве | $Es^{253}$                 | 20 дней                                          |
| 100           | Фермий     | Fm     | 1953         | То же                                                         | $Fm^{255}$                 | 22 ч                                             |
| 101           | Менделевий | Md     | 1955         | Бомбардировка $Es^{253}$ ионами гелия                         | $Md^{256}$                 | 1,5 ч                                            |
| 102 *         | (Нобелий)  | (No)   | 1957         | Бомбардировка $Cm^{246}$ ионами углерода                      | $102^{254}$                | 3 сек                                            |
| 103           | Лоуренсий  | Lr     | 1961         | Бомбардировка $Cf^{252}$ ионами бора                          | $Lr^{257}$                 | 8 сек                                            |

\* Сообщение об открытии элемента 102 было опубликовано в июле 1957 г. Синтез его осуществлен на циклотроне Нобелевского института в Стокгольме объединенной исследовательской группой, состоящей из американских, английских и шведских ученых. Элемент 102 был получен при облучении кюрия ионами углерода, причем для этих целей использовался изотоп углерода с массовым числом 13. В честь А. Нобеля и Нобелевского института физики элемент 102 был назван нобелием (No). На Второй международной женеvской конференции (1958 г.) шведскими учеными были доложены результаты открытия, но они оказались неверными, и название, данное 102-му элементу, в новые издания таблицы Менделеева вошло условно. Советские физики открыли изотоп 102-го элемента с массой 253, а американские — с массой 254. В 1963 г. в результате тончайших экспериментов советские ученые получили самый тяжелый изотоп 102-го элемента с массой 256, а в 1967 г. — самый легкий изотоп этого элемента с массой 252 [3].

По мнению Г. Сиборга [2], следующий, еще не открытый элемент 104 возглавит новую, отличную по свойствам серию элементов с порядковыми номерами 104—112. Однако периоды полураспада элементов этой серии будут еще короче. Период полураспада элемента 104 будет определяться секундами,

элемента 108—долями секунды, а у элементов конца этой серии он будет измеряться миллионными долями секунды [4].

В 1964 г. в Советском Союзе был получен спонтанно делящийся изотоп элемента  $104^{260}$  [4а]. Он образуется при облучении изотопа  $Pu^{242}$  ускоренными до энергии 113—115 Мэв ионами  $Ne^{22}$  и имеет период полураспада около 0,3 сек. Химические опыты с изотопом  $104^{260}$  проводили на ускорителе многозарядных ионов Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). Для облучения использовали мишень из  $PuO_2$  (700  $\mu\text{кг}/\text{см}^2$ ), нанесенной на алюминиевую фольгу. Примененный плутоний содержал около 97% изотопа  $Pu^{242}$ . Мишень облучали на ускорителе ионами  $Ne^{22}$  с энергией 114 Мэв при интенсивности пучка примерно  $2 \cdot 10^{12}$  частиц/сек. Было установлено, что изотоп  $104^{260}$  по своим химическим свойствам резко отличается от актиноидных элементов и близок к гафнию. В опытах было зарегистрировано 12 атомов изотопа  $104^{260}$ . В честь И. В. Курчатова советские ученые предложили назвать элемент 104 курчатовием.

## § 2. ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ КАК ГОРЮЧЕГО

В природе плутоний практически не встречается. В урановых рудах обнаружены только следы изотопа  $Pu^{239}$  (не более  $5 \cdot 10^{-12}\%$  содержания урана) [5]. Изотоп  $Pu^{239}$  образуется при захвате нейтронов ядрами  $U^{238}$ , входящего в состав твэлов (см. стр. 11). Накопление плутония в уране и его изотопный состав зависят не только от длительности облучения, но и от физических особенностей реактора. Воспроизводство плутония в тепловых энергетических реакторах, работающих на высокообогащенном уране, приводит к накоплению смеси изотопов плутония. Наиболее чистый по изотопу

Таблица 2

Ядерные свойства изотопов плутония

| Изотоп     | Период полураспада    | Схема распада и энергия, Мэв                                                        | Основной метод получения | Данные тепловых нейтронов * |            |            |          |        |       |
|------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------|------------|----------|--------|-------|
|            |                       |                                                                                     |                          | $\sigma_a$                  | $\sigma_f$ | $\sigma_c$ | $\alpha$ | $\eta$ | $\nu$ |
| $Pu^{232}$ | 35 мин                | K-захват (98%)<br>$\alpha$ (2%)—6,58                                                | $U^{235}(\alpha + 7n)$   | —                           | —          | —          | —        | —      | —     |
| $Pu^{234}$ | 9 ч                   | K-захват (96%)<br>$\alpha$ (4%)—6,19                                                | $U^{233}(\alpha, 3n)$    | —                           | —          | —          | —        | —      | —     |
| $Pu^{235}$ | 26 мин                | L-K-захваты<br>$\alpha$ (100%)—5,75                                                 | $U^{233}(\alpha, 2n)$    | —                           | —          | —          | —        | —      | —     |
| $Pu^{236}$ | 2,7 года              | $\gamma$ — 0,04                                                                     | $U^{235}(\alpha, 3n)$    | —                           | —          | —          | —        | —      | —     |
| $Pu^{237}$ | 40 дней               | K захват                                                                            | $Np^{237}(\alpha, 2n)$   | —                           | —          | —          | —        | —      | —     |
| $Pu^{238}$ | 90 лет                | $\alpha$ — 5,49; 5,45;<br>5,35<br>$\gamma$ — 0,044; 0,101;<br>0,149                 | $Np^{238}(\beta^-)$      | —                           | —          | —          | —        | —      | —     |
| $Pu^{239}$ | 24 300 лет            | $\alpha$ — 5,15; 5,14;<br>5,10<br>$\gamma$ — 0,389; 0,124;<br>0,100; 0,039;<br>0,05 | $Np^{239}(\beta^-)$      | 1,022                       | 731        | 291        | 0,399    | 2,070  | 2,9   |
| $Pu^{240}$ | 6600 лет              | $\alpha$ — 5,16; 5,12;<br>5,01<br>$\gamma$ — 0,05                                   | $Pu^{239}(n, \gamma)$    | 350                         | 4          | 346        | 86,5     | 0,034  | 3     |
| $Pu^{241}$ | 13 лет                | $\beta$ (99%)—0,02                                                                  | $Pu^{240}(n, \gamma)$    | 1,336                       | 971        | 365        | 0,376    | 2,200  | 3     |
| $Pu^{242}$ | $3,8 \times 10^5$ лет | $\alpha$ — 4,90; 4,85<br>$\beta^-$ — 0,56                                           | $Pu^{241}(n, \gamma)$    | 22,9                        | —          | 22,9       | —        | —      | —     |
| $Pu^{243}$ | 5 ч                   | $\gamma$ — 0,09; 0,12                                                               | $Pu^{242}(n, \gamma)$    | 100                         | —          | —          | —        | —      | —     |

\*  $\sigma_a$ ,  $\sigma_f$  и  $\sigma_c$  — соответственно сечения поглощения, деления и захвата без деления (барн);  $\alpha$  — отношение сечения деления к сечению захвата без деления,  $\eta$  — среднее количество нейтронов, образующихся на один распавшийся атом плутония,  $\nu$  — среднее количество нейтронов, выделяющихся на один акт деления.

$\text{Pu}^{239}$  продукт получается в одноцелевых реакторах-конвертерах, работающих на природном уране и предназначенных только для накопления  $\text{Pu}^{239}$ . Однако экономически одноцелевые реакторы невыгодны, целесообразнее

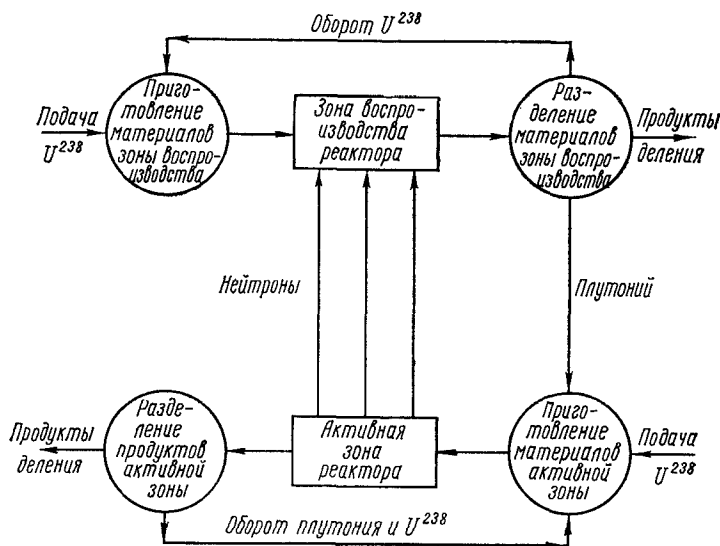


Рис. 1. Схема реактора-размножителя с плутонием и  $\text{U}^{238}$ .

использовать реакторы двухцелевые, которые позволяют получать и плутоний и электроэнергию [6].

При длительном облучении  $\text{U}^{238}$  нейтронами и в результате ядерных реакций нейтронов с другими изотопами урана, плутония и нептуния могут образоваться 11 изотопов плутония с массовыми числами от 232 до 243 (табл. 2) [5].

Наиболее ценен как горючее изотоп  $\text{Pu}^{239}$ . Величина  $\eta$  для  $\text{Pu}^{239}$ , приведенная в табл. 2, вполне достаточна для обеспечения расширенного воспроизводства делящегося материала, но с учетом спектра тепловых нейтронов она может оказаться меньше 2. Это происходит за счет загрязнения  $\text{Pu}^{239}$  изотопами  $\text{Pu}^{240}$ ,  $\text{Pu}^{241}$  и  $\text{Pu}^{242}$ , происходящего при длительном облучении.

Благодаря более высокому среднему выходу нейтронов на один акт деления по сравнению с изотопами урана (см. часть первую, гл. 1, табл. 3) плутоний является лучшим делящимся материалом для расширенного воспроизводства горючего. Оно осуществляется в реакторах-размножителях на быстрых нейтронах (рис. 1). В таких реакторах активная зона из плутония и  $\text{U}^{238}$  окружена зоной воспроизводства из  $\text{U}^{238}$ . В этом случае вылетающие из активной зоны нейтроны не теряются, а захватываются в зоне воспроизводства и осуществляют процесс размножения. В работе [7] приводятся значения коэффициентов воспроизводства, а также загрузки и состава активной зоны для топливного цикла, в котором горючее активной зоны после регенерации вновь загружается в эту зону.

На рис. 2 по данным этой работы построены расчетные графики зависимости коэффициента воспроизводства реакторов-размножителей (с плуто-

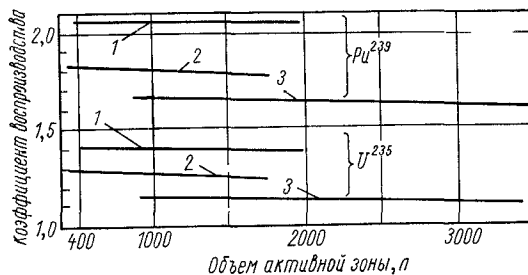


Рис. 2. Зависимость коэффициента воспроизводства реакторов с плутониевым и урановым горючим от размера активной зоны:

1 — металл; 2 — карбиды, 3 — окислы.

ниевым и урановым горючим) от размера активной зоны, а на рис. 3 показана зависимость величины начальной загрузки активной зоны от ее размера. Из этих графиков следует, что плутониевое горючее (металлическое, окисное или карбидное) во всех случаях позволяет на 30% увеличить коэффициент воспроизводства по сравнению с урановым горючим, что указывает на перспективность применения плутония в реакторах-размножителях.

В работах [8, 10] обсуждается вопрос о возможности использования плутониевого горючего для реакторов на тепловых нейтронах. При этом

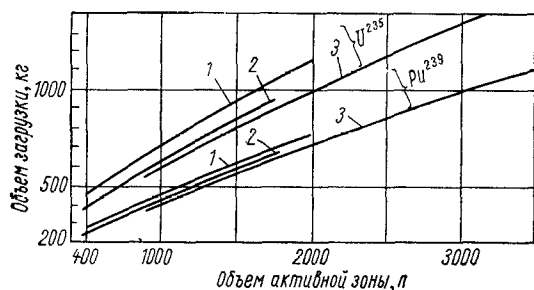


Рис. 3. Зависимость величины начальной загрузки активной зоны от размера активной зоны реактора для плутониевого и уранового топлива:

1 — металл; 2 — карбиды; 3 — окислы.

указывается, что при сравнении плутониевого горючего и  $U^{235}$  необходимо учитывать все изотопы плутония. Изотоп  $Pu^{240}$  может играть роль эффективного поглощающего поглотителя и может быть источником получения вторичного ядерного горючего.

Достоинства плутония и урана как горючего для реакторов на тепловых нейтронах могут быть сопоставлены только приблизительно на основании данных об освобождаемой при делении энергии, данных о поперечных сечениях реакций на тепловых нейтронах и на нейтронах с резонансной энергией (табл. 3) [9]. Это объясняется тем, что цепочка изотопов, образующихся при облучении  $Pu^{239}$  тепловыми нейтронами, резко отличается от цепочки, возникающей при облучении  $U^{235}$  (рис. 4). При более точном сопоставлении необходимо учитывать и другие изотопы плутония помимо наиболее полно изученного  $Pu^{239}$ , который обычно имеют в виду, когда говорят о плутонии.

Таблица 3

Ядерные характеристики реакций на тепловых нейтронах [8]

| Константа                                                                 | $U^{235}$ | $Pu^{239}$ | $Pu^{241}$ |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|------------|
| Поперечное сечение деления $\sigma_f$ , барн                              | 590       | 738        | 1015       |
| Поперечное сечение захвата $\sigma_c$ , барн                              | 108       | 287        | 382        |
| Отношение поперечного сечения деления к поперечному сечению захвата       | 0,183     | 0,39       | 0,38       |
| Вероятность деления на один поглощенный нейтрон $\frac{1}{1+\alpha}$      | 0,84      | 0,72       | 0,73       |
| Выход нейтронов при делении $\nu$                                         | 2,47      | 2,91       | 3,06       |
| Выход нейтронов на один поглощенный нейтрон $\eta = \frac{\nu}{1+\alpha}$ | 2,08      | 2,09       | 2,23       |
| Энергия $E$ , образующаяся при делении, Мэв                               | 194       | 201        | 205        |
| Энергия, образующаяся на поглощенный нейтрон $(l = \frac{E}{1+\alpha})$   | 179       | 145        | 150        |
| Количество образовавшихся атомов $Pu^{240}$ на поглощенный нейтрон        | —         | 0,28       | —          |
| Количество образовавшихся атомов $Pu^{242}$ на поглощенный нейтрон        | —         | —          | 0,27       |

Чтобы полностью оценить достоинства плутония и  $U^{235}$ , необходимо сравнить все их свойства. Так, например, величина коэффициента  $\alpha$ , характеризующего относительную вероятность поглощенного нейтрона к захвату, а не к делению, представляет собой важный показатель, по которому можно судить о ценности плутония как горючего. Вероятность возникновения деления в расчете на один поглощенный нейтрон для  $Pu^{239}$  меньше, чем для  $U^{235}$ , однако величина коэффициента у  $Pu^{239}$  достаточно велика, чтобы в  $Pu^{239}$  и  $U^{235}$  образовывалось примерно одинаковое число нейтронов в расчете на каждый поглощенный тепловой нейтрон.

Хотя при одном акте деления  $Pu^{239}$  высвобождается на 7 Мэв энергии больше, чем при делении  $U^{235}$ , высокий коэффициент  $\alpha$  для  $Pu^{239}$  приводит

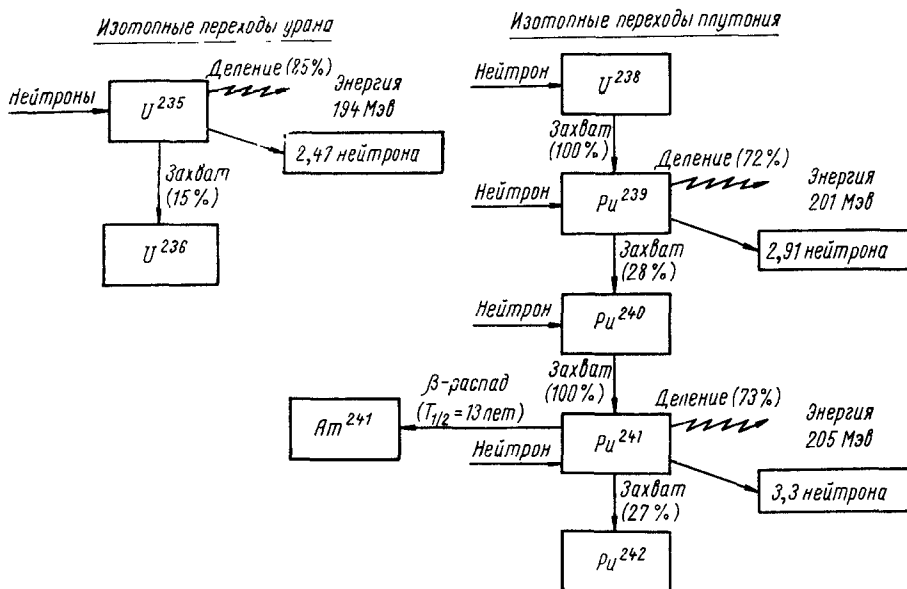


Рис. 4. Схемы распада  $U^{235}$  и  $Pu^{239}$ .

к тому, что при сгорании (за счет делений или ядерных превращений) 1 г  $Pu^{239}$  образующееся тепло составляет лишь 80—90 % величины тепла, возникающего при сгорании такого же количества  $U^{235}$ . Однако благодаря тому, что у  $Pu^{239}$  сечение деления на тепловых нейтронах и сечение захвата намного больше, чем у  $U^{235}$ , плутоний по сравнению с  $U^{235}$  более успешно конкурирует с паразитными поглотителями в нейтронном поле реактора на тепловых нейтронах. В области энергетического спектра, близкой к тепловой, вероятность деления  $Pu^{239}$  (или образования  $Pu^{240}$ ) изменяется в зависимости от энергии попадающего нейтрона гораздо сильнее, чем вероятность деления  $U^{235}$  (или образования  $U^{236}$ ).

Особо важное значение для  $Pu^{239}$  имеет резонанс при энергии 0,3 эв, представляющий собой преимущественно резонанс захвата, для которого  $\alpha \approx 0,75$ , а  $\eta = 1,67$ . Отсюда может показаться, что при увеличении средней энергии нейтрона от тепловой (0,025 эв) до 0,3 эв коэффициент  $\alpha$  для  $Pu^{239}$  возрастет и в результате снизится ценность плутония как горючего. Однако при этом следует учитывать благоприятное влияние самоэкранирования, из-за которого по мере возрастания содержания плутония уменьшается поглощение (на один атом  $Pu^{239}$ ) при энергии резонанса 0,3 эв.

Таким образом, благоприятные ядерные свойства плутониевого горючего позволяют использовать его как в тепловых, так и в быстрых реакторах.

### § 3. СРАВНЕНИЕ ПЛУТОНИЯ С УРАПОВЫМ ГОРЮЧИМ

Плутониевое горючее может быть использовано в различных топливных циклах:

- 1) с обогащением природного урана плутонием, полученным во время предыдущего облучения топлива;
- 2) с повторной загрузкой регенерированного плутония в сочетании с незначительно обогащенным ураном;
- 3) с загрузкой плутония, получаемого в одном реакторе, в реактор другого типа;
- 4) с совместным применением вторичного горючего, получаемого в системах с циклами  $U^{238} - Pu$  и  $Th - U^{233}$  [9].

В каждом из этих топливных циклов могут осуществляться две схемы перегрузки горючего: партиями или постепенно, мелкими порциями. При перегрузке партиями все горючее одновременно загружают в реактор и одновременно выгружают из него незадолго до того момента, когда реактивность станет ниже единицы, причем все это время тепловыделяющие элементы можно периодически менять местами в реакторе. При перегрузке мелкими порциями более или менее непрерывно осуществляют загрузку и выгрузку горючего (перегрузку от  $1/3$  до  $1/5$  всех элементов активной зоны в соответствующие интервалы времени рассматривают как приближенную модель непрерывной перегрузки). Различные варианты этих схем возможны из-за наличия зон с разным обогащением горючего: запальной зоны, зоны воспроизводства и зоны загрузки свежего горючего.

Стоимость топливных циклов должна сравниваться при таком обогащении и всех других условиях, которые дают возможность достичь в обоих случаях минимальной стоимости горючего. При относительной оценке плутониевого и уранового горючего необходимо прежде всего учитывать ядерные свойства продуктов радиационного захвата (особенно  $U^{236}$ ,  $Pu^{240}$  и  $Pu^{141}$ ). Эти продукты образуются в результате захвата нейтронов  $U^{235}$  и  $Pu^{239}$ . Поскольку  $Pu^{239}$  имеет большой коэффициент  $\alpha$ , то выход  $Pu^{240}$  на каждый грамм сгоревшего  $Pu^{239}$  больше, чем выход  $U^{236}$  на каждый грамм сгоревшего  $U^{235}$ .

Таблица 4

Сравнительные величины стоимости расщепляющихся  
и некоторых других материалов на май 1962 г.

| Материал                                          | Стоимость,<br>долл/кг | Значение стоимости<br>по отношению<br>к стоимости<br>природного урана |
|---------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $U^{235}$ в виде реакторного горючего из $UO_2$   | 13 000—15 000         | 550—640                                                               |
| $Pu^{239}$ в виде реакторного горючего из $PuO_2$ | 8 000—11 000 *        | 340—470                                                               |
| $U^{235}$ (90%-ного обогащения) в виде $UF_6$     | 10 808                | 460                                                                   |
| Платина                                           | 2630—2730             | 112—116                                                               |
| $U^{235}$ (20%-ного обогащения) в виде $UF_6$     | 2252                  | 96                                                                    |
| Золото                                            | 1125                  | 48                                                                    |
| $U^{235}$ (5%-ного обогащения) в виде $UF_6$      | 479,4                 | 20                                                                    |
| Торий                                             | 43                    | 1,8                                                                   |
| Серебро                                           | 30                    | 1,3                                                                   |
| Уран (природный) в виде $UF_6$                    | 23,5                  | 1,0                                                                   |

\* В 1966 г. КАЭ США приобретала плутоний, полученный в энергетических реакторах, по 10 000 долл/кг [10], а продавала его по 40 000 долл/кг [12, 13].

Изотоп  $U^{236}$  представляет собой слабый паразитный поглотитель нейтронов и уменьшает активность. Напротив,  $Pu^{240}$  имеет большое сечение реакции образования  $Pu^{241}$ , который в свою очередь обладает большим сечением деления и высоким коэффициентом  $\nu$ , а также характеризуется меньшим сечением реакции образования  $Pu^{242}$ , являющегося, как и  $U^{236}$ , слабым паразитным поглотителем нейтронов.

По сравнению с  $Pu^{239}$  изотоп  $Pu^{241}$  имеет более высокие значения поперечных сечений, коэффициентов  $\nu$  и  $\eta$ , а также энергии, освобождаемой при делении. Сечение поглощения тепловых нейтронов у  $U^{238}$  гораздо меньше, чем у  $U^{235}$ ,  $Pu^{239}$  и  $Pu^{241}$ , а сечение поглощения у  $Pu^{240}$  сравнимо с сечениями деления у  $Pu^{239}$  и  $Pu^{241}$ . Из этого следует, что при определенном сочетании изотопов плутония может сыграть весьма полезную роль большое поглощение нейтронов в  $Pu^{240}$ , поскольку оно позволяет продлить срок службы горючего и дает большую свободу при выборе конструкции тепловыделяющих элементов. Однако помимо ядерных свойств на выбор горючего оказывают влияние и другие важные факторы.

Положение плутония среди других расщепляющихся материалов определяется его стоимостью, критической массой и затратами на устройства для надежной защиты персонала при работе с его препаратами. В табл. 4 приведены сравнительные величины стоимости расщепляющихся материалов по данным работы [11], из которой видно, что стоимость плутония и  $U^{235}$  (90 %-ного обогащения) почти одна и та же. Однако при производстве электроэнергии на атомной электростанции кроме затрат на горючее необходимо учитывать затраты на регенерацию ядерного горючего, изготовление твэлов и затраты на изготовление загрузки зоны воспроизводства.

Таблица 5

Характеристика горючего для реактора на быстрых нейтронах  
фирмы «Вестингауз»

| Характеристика                                                                                                     | Урановое<br>горючее | Плутоние-<br>вое горючее<br>(равновесный<br>состав) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Количество делящегося материала в активной<br>зоне, кг                                                             | 5100                | 3686                                                |
| Среднее обогащение горючего по делящимся изо-<br>топам в активной зоне, %                                          | 21,6                | 15,7                                                |
| Общий коэффициент воспроизводства                                                                                  | 1,10                | 1,57                                                |
| Среднее выгорание горючего, <i>Мвт·сутки/т</i>                                                                     | 100 000             | 100 000                                             |
| Среднее время облучения горючего, сутки                                                                            | 1100                | 1100                                                |
| Энергонапряженность (всего горючего):                                                                              |                     |                                                     |
| тепловая, <i>Мвт/кг</i> ( $U$ или $U + Pu$ )                                                                       | 0,106               | 0,106                                               |
| электрическая, <i>Мвт/кг</i> ( $U$ или $U + Pu$ )                                                                  | 0,042               | 0,042                                               |
| электрическая, <i>Мвт/кг</i> ( $U^{235}$ или $Pu^{239} + Pu^{241}$ )                                               | 0,196               | 0,271                                               |
| Время внешнего цикла, сутки                                                                                        | 200                 | 200                                                 |
| Коэффициент загрузки                                                                                               | 0,85                | 0,85                                                |
| Тепловой к. п. д.                                                                                                  | 0,4                 | 0,4                                                 |
| Расходы на изготовление твэлов, <i>долл/кг</i> ( $U + Pu$<br>или обогащенный уран)                                 | 140                 | 190                                                 |
| Расходы на регенерацию горючего активной зоны<br>и аксиальной зоны воспроизводства, <i>долл/кг</i><br>( $U + Pu$ ) | 90                  | 120                                                 |
| Затраты на изготовление загрузки радиальной<br>зоны воспроизводства, <i>долл/кг</i> $U$                            | 60                  | 60                                                  |
| Затраты на регенерацию горючего радиальной<br>зоны воспроизводства, <i>долл/кг</i> ( $U + Pu$ )                    | 50                  | 50                                                  |

О. Д. Казачковский и Е. В. Кириллов [14] оценили экономическую эффективность использования плутония и обогащенного урана в быстрых и тепловых реакторах.

Таблица 6

Характеристика горючего теплового водо-водяного реактора  
фирмы «Вестингауз»

| Характеристика                                                                                         | Урановое<br>горючее | Плутоние-<br>вое горю-<br>чее * |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Количество горючего в активной зоне, кг (U или U + Pu)                                                 | 125 000             | 125 000                         |
| Среднее обогащение первой загрузки, %                                                                  | 3,5                 | 2,3 (+0,7)                      |
| Среднее обогащение отработанного горючего, %                                                           | 1,5                 | 1,4                             |
| Среднее выгорание горючего, Мвт·сутки/т                                                                | 24 000              | 24 000                          |
| Среднее время облучения горючего, сутки                                                                | 1100                | 1100                            |
| Коэффициент воспроизводства                                                                            | 0,6                 | 0,6                             |
| Энергонапряженность:                                                                                   |                     |                                 |
| тепловая, Мвт/кг (U или U + Pu)                                                                        | 0,026               | 0,026                           |
| электрическая, Мвт/кг (U или U + Pu)                                                                   | 0,008               | 0,008                           |
| электрическая, Мвт/кг (U <sup>235</sup> или U <sup>235</sup> + Pu <sup>239</sup> + Pu <sup>241</sup> ) | 0,32                | 0,33                            |
| Время внешнего цикла, сутки                                                                            | 200                 | 200                             |
| Коэффициент нагрузки                                                                                   | 0,85                | 0,85                            |
| Тепловой к. п. д.                                                                                      | 0,31                | 0,31                            |
| Расходы на изготовление твэлов, долл/кг (U или U + Pu)                                                 | 110                 | 140                             |
| Затраты на регенерацию горючего, долл/кг (U + Pu)                                                      | 50                  | 60                              |

\* Изотопный состав 62 % Pu<sup>239</sup>, 23% Pu<sup>240</sup>; 11% Pu<sup>241</sup>; 4% Pu<sup>212</sup>

Для расчета сравнительных затрат в быстрых реакторах авторами использованы данные (табл. 5) для энергетического реактора на быстрых нейтронах фирмы «Вестингауз» электрической мощностью 1000 Мвт [15—17].

Для расчета сравнительных затрат в тепловых реакторах авторы работы [14] использовали показатели энергетического водо-водяного реактора электрической мощностью 1000 Мвт (табл. 6) [17, 18].

Результаты расчета экономической эффективности использования плутониевого и уранового горючего в тепловых и быстрых реакторах приведены на рис. 5 [143]. Для быстрого реактора цена на плутоний составляет примерно 18 000 долл/кг (рис. 5, а), что в 1,5 раза выше принятой в расчете цены на высокообогащенный уран (около 12 000 долл/кг [21]). Для теплового реактора цена на плутоний составила примерно 9000 долл/кг (рис. 5, б). Обе эти величины незначительно отличаются от результатов расчета цены на плутоний, приведенных в работах [19, 20].

Из сказанного следует, что экономически вторичное ядерное горючее (плутоний) значительно эффективнее использовать в быстрых реакторах,

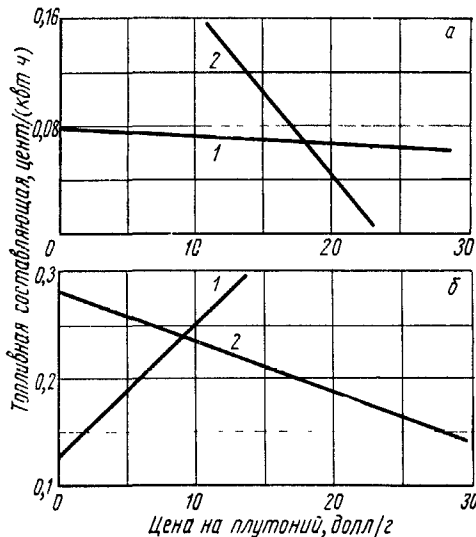


Рис. 5. Зависимость топливной составляющей от цены на плутоний для реакторов на быстрых (а) и тепловых (б) нейтронах: 1 — реактор на плутонии; 2 — реактор на уране



чем в тепловых. Однако опасность возникновения критической массы у плутония значительно больше, чем у урана (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Критические характеристики делящихся материалов \* [11]

| Характеристика                                                                                                                                         | U <sup>233</sup>                                    |                                               | U <sup>235</sup>                                    |                                               | Pu <sup>239</sup> или Pu (горючее)                  |                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                                                                                        | рекомен-<br>дуется<br>для безо-<br>пасной<br>работы | мини-<br>мальная<br>критиче-<br>ская<br>масса | рекомен-<br>дуется<br>для безо-<br>пасной<br>работы | мини-<br>мальная<br>критиче-<br>ская<br>масса | рекомен-<br>дуется<br>для безо-<br>пасной<br>работы | мини-<br>мальная<br>критиче-<br>ская<br>масса |
| Масса кг:<br>в водном растворе<br>в виде металла                                                                                                       | 0,25<br>3,2                                         | 0,59<br>7,5                                   | 0,35<br>10,0                                        | 0,82<br>22,8                                  | 0,22<br>2,6<br>(α-Pu)<br>3,5<br>(γ-Pu)              | 0,51<br>5,6<br>(α-Pu)<br>7,6<br>(γ-Pu)        |
| Диаметр цилиндра бесконечной<br>длины, см:<br>из водного раствора<br>металлического                                                                    | 9,4<br>4,3                                          | 11,2<br>4,8                                   | 12,7<br>6,8                                         | 13,7<br>7,9                                   | 10,7<br>3,6<br>(α-Pu)<br>4,6<br>(γ-Pu)              | 12,4<br>4,3<br>(α-Pu)<br>5,3<br>(γ-Pu)        |
| Толщина безграничной пласти-<br>ны, см:<br>из водного раствора<br>металлической                                                                        | 2,0<br>0,5                                          | 3,0<br>0,8                                    | 3,8<br>1,3                                          | 4,3<br>1,5                                    | 2,9<br>0,5<br>(α-Pu)<br>0,6<br>(γ-Pu)               | 3,3<br>0,7<br>(α-Pu)<br>0,7<br>(γ-Pu)         |
| Объем водного раствора, л<br>Концентрация изотопа в вод-<br>ном растворе, г/л<br>Содержание обогащенного U <sup>235</sup><br>(в гидриде урана), вес. % | 2,3<br>10,0                                         | 3,3<br>11,2                                   | 4,8<br>10,8                                         | 6,3<br>12,1                                   | 3,4<br>6,9                                          | 4,5<br>7,8                                    |
|                                                                                                                                                        | —                                                   | —                                             | 0,95                                                | 1,0                                           | —                                                   | —                                             |

\* Величины в таблице подсчитаны для всех параметров при оптимальных условиях критичности

Критическая масса плутония примерно в три раза меньше критической массы высокообогащенного урана, для которого она сильно возрастает с уменьшением степени обогащения (см. табл. 4 вводной главы). Условия критичности твердого горючего зависят от его разбавления и геометрической формы, причем для чистого металла наименьшую критичность имеет шар [24].

Критичность массы зависит также от сорта и толщины окружающих горючее экранов, которые уменьшают утечку нейтронов, возвращая их обратно в систему и тем самым снижая величину критичности (табл. 8) [22].

Т а б л и ц а 8

Зависимость критической массы сфер из α-плутония от толщины бериллиевого отражателя

| Критическая масса, кг (плотность α-Pu 19,25 г/см³) | Толщина отражателя, см (плотность Be 1,84 г/см³) |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 2,472                                              | 32,0 ± 4,0                                       |
| 3,217                                              | 21,0 ± 1,0                                       |
| 3,933                                              | 13,0 ± 0,01                                      |
| 4,664                                              | 8,17 ± 0,03                                      |
| 5,426                                              | 5,22 ± 0,02                                      |

Особенно сильно критическая масса может уменьшиться при возрастании содержания воды (рис. 6) [23], поэтому большую опасность представляют технологические операции с водными растворами распепляющихся материалов, при которых возможно изменение объема, концентрации, массы и формы (операции выпаривания, слива, разбавления, осаждения и т. д.).

Вследствие большого разнообразия используемых в производстве методик, процессов и оборудования, а также в связи с неоднозначностью величины

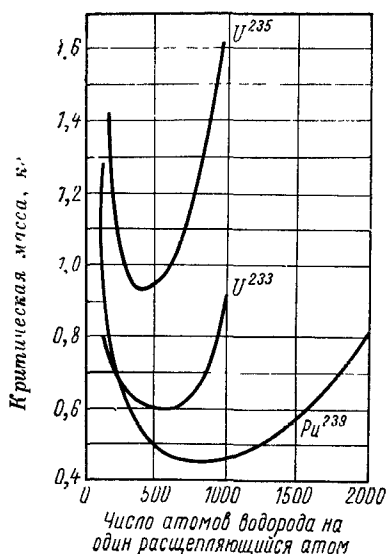


Рис. 6. Кривые критических масс для сферических систем, содержащих растворы распепляющихся материалов в воде при 20° С.

критической массы и изменением ее в зависимости от формы сосуда и условий отражения и замедления нейтронов при работе с растворами трудно установить общие правила безопасности. Чтобы избежать ненужных затрат по конструированию и эксплуатации крупных защитных устройств и предупредить возникновение условий цепной реакции, необходимо рассматривать каждый технологический процесс конкретно с учетом реального оборудования и расположения его в том или другом помещении.

Важным преимуществом плутониевого горючего перед  $U^{235}$  является то, что он может быть отделен от  $U^{238}$  простым химическим способом, так как химические свойства плутония сильно отличаются от свойств урана.

Как уже указывалось, недостатком плутониевого горючего является его токсичность, требующая специального оборудования, производственные издержки на которое могут оказаться выше, чем при работе с обогащенным ураном. Однако при достаточно большом масштабе производства дополнительные расходы на содержание оборудования могут быть значительно снижены, если конструкция теп-

Таблица 9

Максимально допустимые концентрации в воздухе различных опасных веществ (научные рекомендации) \*

| Вещество                                            | Максимально допустимая концентрация в воздухе, мкг/м <sup>3</sup> | Вещество                        | Максимально допустимая концентрация в воздухе, мкг/см <sup>3</sup> |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Плутониевое горючее (смесь изотопов)                | 0,00000012                                                        | $U^{235}$ (95%-ного обогащения) | 1,8                                                                |
| $U^{232}$                                           | 0,00000014                                                        | $U^{235}$ (20%-ного обогащения) | 11,0                                                               |
| $Pu^{239}$                                          | 0,000032                                                          | Природный торий                 | 18,0                                                               |
| $U^{233}$                                           | 0,012                                                             | $U^{235}$ (5%-ного обогащения)  | 42,0                                                               |
| Урановое горючее из ториевого реактора-размножителя | 0,025                                                             | Ртуть                           | 100,0                                                              |
| Бериллий                                            | 2,0                                                               | Свинец                          | 150,0                                                              |
|                                                     |                                                                   | Природный уран                  | 180,0                                                              |
|                                                     |                                                                   | Мышьяк                          | 500 0                                                              |

\* Более строгие ограничения могут быть установлены законодательством для отдельных населенных пунктов.

В табл. 9 приведены значения максимально допустимых концентраций в воздухе различных опасных веществ, основанные на научных данных [25]. Кроме делящихся материалов для сравнения в этой таблице даны максимально допустимые концентрации в воздухе таких токсичных веществ, как бериллий, ртуть, свинец и мышьяк [25]. Можно видеть, что допустимые содержания в воздухе природного урана несколько выше, чем свинца, в то время как максимально допустимые содержания в воздухе  $U^{235}$  (20 %-ное обогащение) и природного тория приблизительно одинаковы.

Примерно эквивалентными являются максимально допустимые содержания в воздухе  $U^{235}$  (90 %-ного обогащения) и бериллия. Максимально допустимые концентрации в воздухе плутония в несколько миллионов раз меньше, что создаст большие трудности при обработке его препаратов. Из вышесказанного следует, что высокая стоимость плутония, его вредное влияние на здоровье при попадании внутрь организма, а также опасность случайного образования критической массы делают предпочтительным ядерное горючее из обогащенного урана.

Обогащенное урановое топливо, особенно при невысоких степенях обогащения (менее 5%  $U^{235}$ ), имеет сравнительно низкую стоимость и может обрабатываться в перчаточных шкафах без применения сложных манипуляторов. Урановое топливо с 1 %-ным обогащением может обрабатываться как природный уран.

#### § 4. ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛУТОНИЯ

Во всех типах ядерных реакторов с топливом из природного или обогащенного урана производится плутоний, который может быть использован как вторичное ядерное горючее или как взрывчатое вещество для мирных и военных целей. К так называемым «ядерным» странам, в которых создана промышленность для производства плутония, относятся США, СССР, Англия, Франция и КНР. Мощность предприятий и количество производимого плутония в этих странах не известны.

Однако в меньшем масштабе плутоний производится и в других странах, имеющих ядерные реакторы для исследовательских или энергетических целей. Количество плутония, производимого в этих реакторах, можно рассчитать исходя из их мощности и существующего соотношения, по которому каждый мегаватт тепловой мощности при работе реактора производит 1 г плутония в день. Таким образом, если реактор в году будет работать 250 дней, то каждые 4 *Мвт* тепловой мощности его обеспечат производство 1 кг плутония в год, а каждые 1000 *Мвт* электрической мощности за тот же срок будут производить 1 т плутония. Количество плутония, которое могут производить «неядерные» страны в действующих и строящихся реакторах, подсчитано и оценено в работе [27]. В табл. 10 по данным этой работы приведены типы и мощности реакторов различных стран и число бомб, которое можно сделать из производимого ими плутония. Среднее количество плутония на одну бомбу при этом принято равным 5 кг, хотя, по литературным данным, оно может изменяться от 4 до 7 кг (среднее количество  $U^{235}$  на одну бомбу примерно равно 12,5 кг).

Количество плутония, полученного от гражданских реакторов США в 1967 г., оценено в 500 кг, и предполагается, что в 1968 г. оно возрастет до 700 кг, в 1970 г. — до 1600 кг, в 1975 г. — до 7100 кг, а в 1980 г. — до 7700 кг [132].

Как было показано, ядерные свойства плутония делают его исключительно ценным для использования в качестве горючего в энергетических и двухцелевых реакторах. В настоящее время подтверждена целесообразность применения плутония в активной зоне тепловых реакторов для устройства так называемых запальных сборок твэлов, создающих избыточную реактивность [28]. Сердечники твэлов для этих целей изготавливают из частиц

## Ядерные реакторы «неядерных» стран [27]

| Страна                            | Реактор      | Страна поставщик | Мощность (тепловыдел), Мвт | Обогащение, %        | Дата пуска | Возможное число атомных бомб в год |
|-----------------------------------|--------------|------------------|----------------------------|----------------------|------------|------------------------------------|
| <i>Исследовательские реакторы</i> |              |                  |                            |                      |            |                                    |
| Австралия                         | PIFAR *      | Англия           | 10                         | 80                   | 1958       |                                    |
| Австрия                           | Astra *      | США              | 12                         | 90                   | 1960       | —                                  |
| Бельгия                           | BR-2 *       | —                | 50                         | 90                   | 1960       | —                                  |
|                                   | BR-3 *       | США              | 40                         | 4,4                  | 1962       | —                                  |
| Бразилия                          | LEAR *       | США              | 5                          | 20                   | 1957       | —                                  |
| Канада                            | NRX          | —                | 40                         | У природный          | 1947       | 2                                  |
|                                   | NRU          | —                | 200                        | »                    | 1957       | 10                                 |
|                                   | NRD          | —                | 80                         | »                    | 1962       | 4                                  |
| Дания                             | DR-2 *       | Англия           | 5                          | 90                   | 1958       | —                                  |
| Индия                             | CJR          | Канада           | 40                         | У природный          | 1960       | 2                                  |
| Израиль                           | Dimona       | Франция          | 24                         | »                    | 1964       | 1                                  |
| Италия                            | PRO *        | —                | 30                         | 90                   | 1964       | —                                  |
|                                   | Essor        | Франция          | 38                         | У природный          | 1967       | 2                                  |
| Япония                            | JRR-2 *      | США              | 10                         | 90                   | 1960       | —                                  |
|                                   | JRR-3        | —                | 10                         | У природный          | 1962       | 1/2                                |
|                                   | JPDR         | США              | 45                         | 2,6                  | 1963       | 2                                  |
| Норвегия                          | HBWR         | —                | 20                         | У природный          | 1959       | 1                                  |
| Пакистан                          | PARR *       | США              | 5                          | 90                   | 1965       | —                                  |
| ЮАР                               | Safari-1 *   | США              | 20                         | 93                   | 1965       | —                                  |
| Швеция                            | R-2 *        | США              | 30                         | 90                   | 1960       | —                                  |
|                                   | R-3/Adam     | —                | 65                         | У природный          | 1963       | 3(6)                               |
|                                   |              |                  | (с увеличением до 130)     |                      |            |                                    |
| Швейцария                         | Diorit       | —                | 20                         | »                    | 1960       | 1                                  |
|                                   | Lucens       | —                | 30                         | 0,95                 | 1965       | 2                                  |
| ФРГ                               | FRG *        | США              | 5                          | 90                   | 1958       | —                                  |
|                                   | VAK          | США              | 60                         | 2,6                  | 1961       | 3                                  |
|                                   | FR-          | —                | 12                         | У природный          | 1961       | 1/2                                |
|                                   | FRJ-1 *      | Англия           | 5                          | 80                   | 1962       | —                                  |
|                                   | FRJ-2 *      | Англия           | 19                         | 80                   | 1962       | —                                  |
|                                   | AVR *        | —                | 49                         | 20                   | 1965       | —                                  |
|                                   | MZFR         | —                | 200                        | У природный          | 1965       | 10                                 |
| Югославия                         | R — A        | СССР             | 10                         | 2                    | 1959       | 1/4                                |
| <i>Энергетические реакторы</i>    |              |                  |                            |                      |            |                                    |
| Бельгия                           | SENA         | США              | 280                        | 3,1                  | 1965       | 56                                 |
| Канада                            | CANDU        | —                | 220                        | У природный          | 1964       | 44                                 |
|                                   | HW-1800      | —                | 900                        | »                    | 1970       | 180                                |
| Чехословакия                      | HWGCR        | СССР             | 150                        | »                    | 1970       | 30                                 |
| Индия                             | TARAPUR      | США              | 380                        | Слабо обогащен.      | 1968       | 76                                 |
|                                   | Rajasthan    | Канада           | 200                        | У природный          | 1969       | 40                                 |
|                                   | RAP-2        | —                | 200                        | »                    | 1970       | 40                                 |
|                                   | Madras       | —                | 400                        | »                    | 1972       | 80                                 |
| Италия                            | Latina       | Англия           | 230                        | »                    | 1962       | 46                                 |
|                                   | SENN         | США              | 160                        | 1,6—2,1              | 1963       | 32                                 |
|                                   | SEINJ        | США              | 270                        | 3                    | 1964       | 54                                 |
| Япония                            | Tokai — Mura | Англия           | 166                        | У природный          | 1965       | 32                                 |
|                                   | Tsuruga      | США              | 300                        | Некоторое обогащение | 1968       | 60                                 |
| Голландия                         | SER-BWR      | США              | 50                         | Слабо обогащенный    | 1967       | 10                                 |

| Страна        | Реактор | Страна-поставщик | Мощность (тепловая), Мвт | Обогащение, %        | Дата пуска | Возможное число атомных бомб в год |
|---------------|---------|------------------|--------------------------|----------------------|------------|------------------------------------|
| Швеция<br>ФРГ | R-4/EVA | —                | 180                      | У природный          | 1968       | 32                                 |
|               | KRB     | США              | 250                      | 2,6                  | 1966       | 50                                 |
|               | KWL     | США              | 240                      | Некоторое обогащение | 1968       | 50                                 |
|               | KBWR    | —                | 240                      | 2,5—3                | 1968       | 50                                 |
|               | HDR     | —                | 25                       | 3                    | 1968       | 5                                  |
|               | KKN     | —                | 100                      | У природный          | 1968/69    | 20                                 |

\* Плутоний, производимый в этих реакторах, не принимался в расчет

$PuAl_4$ , диспергированных в алюминиевой матрице. Такие твэлы успешно работают в реакторах NRX (Канада) и PRTR (США). В США плутоний-содержащие твэлы, предназначенные для накопления трансплутониевых элементов, облучают также в реакторе MTR. Во Франции разработана технология изготовления твэлов в виде свернутых в трубки пластин из сплава алюминия с 10 вес.% плутония в алюминиевой оболочке. Такие твэлы предназначены для радиационных испытаний в реакторе E1-3.

Особое значение приобретает плутоний как горючее для реакторов на быстрых нейтронах. Практически все разработки этого вида реакторов были в основном нацелены на осуществление уран-плутониевого цикла расширенного воспроизводства горючего [29]. Твэлы на основе металлического плутония применяли в первых экспериментальных реакторах на быстрых нейтронах БР-1 и БР-2 (СССР) [30] и реакторе «Клементина» (США) [31]. Твэлы с сердечником из спеченной  $PuO_2$  применены в активной зоне реактора на быстрых нейтронах БР-5 (СССР) [30].

Плутониевое горючее используется в реакторах на быстрых нейтронах EBR-1 [32] и EBR-2 [28] (США), БН-350 (СССР) [33], в реакторе «Рапсодия» (Франция) [28], в реакторе DFR (Англия) [34], в реакторе на быстрых нейтронах PFBR (США) [28] и др.

В США пущен реактор на быстрых нейтронах LAMPRE-1 на топливе в виде жидкого сплава плутоний-железо [35].

Весьма перспективно применение плутония и для других целей. Например, сплав плутония с бериллием является источником нейтронов в результате реакции  $(\alpha, n)$ , причем максимальное нейтронное излучение соответствует интерметаллическому соединению  $PuBe_{13}$  и достигает величины  $6,7 \cdot 10^7$  нейтрон/(кг·сек) [36]. Изотоп  $Pu^{238}$  ( $T_{1/2} = 90$  лет) и изотоп полония  $Po^{210}$  ( $T_{1/2} = 138,4$  дн.) используют для изготовления изотопных источников тока, которые находят применение на автоматических метеорологических и навигационных станциях, расположенных в малонаселенных местностях. Их применяют также в космических устройствах в качестве вспомогательных источников энергии [37, 38]. В большинстве применявшихся до сих пор изотопных источников использовали изотопы, являющиеся мощными  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучателями, что требовало введения специальной защиты в конструкцию источника. Изотоп  $Pu^{238}$  является  $\alpha$ -излучателем и не требует специальной защиты, что позволяет резко снизить вес источника (это особенно важно для летательных аппаратов).

При плотности топлива  $16,0 \text{ г/см}^3$  за счет  $\alpha$ -распада плутониевый источник генерирует тепловую энергию мощностью  $9,3 \text{ Вт/см}^3$  [37]. Без всякого специального обслуживания мощность таких источников сохраняется постоянной в течение длительного времени (10 лет).

## § 5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ

Чистый плутоний представляет собой плотный металл ( $\rho_{25^\circ \text{C}} = 19,816 \text{ г/см}^3$ ) с температурой плавления  $640^\circ \text{C}$  и температурой кипения  $3227^\circ \text{C}$ . По своей структуре и свойствам он сильно отличается от урана и других металлов.

### Электронное строение

Атом плутония имеет большое число энергетических уровней с близкой энергией. Поэтому на его электронные состояния сильно влияют температура, давление, соседние атомы, магнитное и электрическое поля. Как и у других элементов актиноидной подгруппы, электронное строение плутония характеризуется более быстрым заполнением  $5f$ -уровней по сравнению с  $6d$ -уровнями. Точное определение электронных уровней и возбужденных состояний атома плутония весьма затруднено в связи с его крайне сложным спектром.

По мнению Сиборга [2], число  $5f$ -электронов в атоме плутония, находящегося в газообразном состоянии, может быть иным, чем в металлическом состоянии, причем в последнем случае оно может быть неодинаковым для различных аллотропических модификаций этого элемента. Атом плутония характеризуется весьма малой разницей между энергиями электронов, находящихся на  $5f$ - и  $6d$ -уровнях. В результате электроны и того и другого уровня могут принимать участие в образовании химических связей или могут обуславливать магнитные свойства.

В атоме плутония сверх заполненной радоновой оболочки имеется восемь электронов, которые должны быть распределены по 16 стабильным орбитам: семи орбитам  $5f$ -уровня, пяти орбитам  $6d$ -уровня, трем орбитам  $7p$ -уровня и одной орбите  $7s$ -уровня. Сиборг предполагает, что основными состояниями атома газообразного плутония являются  $5f^6 7s^2$  или  $5f^5 6d 7s^2$ .

Если распределение электронов соответствует такому состоянию, то в образовании химических связей могут участвовать электроны  $d$ -,  $f$ - и  $s$ -орбит при условии, что соседние атомы способны отдавать свои электроны. В металлическом плутонии на каждом из  $d$ -,  $f$ - и  $s$ -состояний, по-видимому, как правило, находятся нецелые числа электронов. В различных металлических соединениях плутоний проявляет себя по-разному, что может быть объяснено теорией резонирующих валентных связей Полинга [38]. Согласно Полингу, все элементы делятся на четыре класса: 1) с недостатком электронов; 2) с устойчивой валентностью; 3) буферные элементы, способные отдавать и присоединять электроны; 4) с избытком электронов (рис. 7).

Элементы первого класса характеризуются недостатком электронов, т. е. у них число электронов меньше числа орбит, способных участвовать в образовании связей. В соответствии с этим такие элементы могут увеличить свою валентность путем принятия электронов на эти орбиты.

Элементы четвертого класса имеют избыток электронов и поэтому могут увеличивать свою валентность за счет отдачи электронов. У этих элементов число валентных электронов превышает число орбит, участвующих в образовании связей. После передачи одного из двух электронов какой-либо орбиты, участвующей в образовании связи, эти элементы могут увеличить свою валентность на единицу.

Элементы, относящиеся к третьему классу, называют буферными, поскольку они могут принимать или отдавать электроны. Это переходные  $3d$ -элементы от хрома до никеля и их аналоги с частично заполненными  $4d$ - и  $5d$ -состояниями.

Эти элементы могут отдавать несвязанный  $d$ -электрон или принимать дополнительный электрон в незаполненную  $d$ -оболочку, не изменяя при этом валентности атома металла. Хром, молибден и вольфрам в металлических соединениях являются буферными элементами, однако лишь с точки

зрения их способности принимать дополнительные электроны [22]. К буферным элементам, способным принимать и отдавать электроны, относятся марганец, технеций, рений, металлы железной и платиновой групп. Известное буферное действие могут оказывать и редкоземельные элементы.

Ко второму классу элементов Полинг относит кремний и углерод, которые обладают постоянной валентностью.

Электронное строение атома металлического плутония характеризуется, как правило, явным недостатком электронов и имеет незаполненные *d*- и *f*-орбиты. В этом случае направление передачи электронов оказывает решающее влияние на процесс образования металлических соединений. У плутония ярко выражена тенденция к образованию соединений с элементами, обладающими избытком электронов; он не образует соединений

| Атомы с недостатком электронов                                                                                 | Атомы с устойчивой валентностью                                                              | Атомы с избытком электронов                                                                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div> <div>Li Be B</div> <div>Na Mg Al</div> </div>                                                            | <div>C</div> <div>Si</div>                                                                   | <div>N O F</div> <div>P S Cl</div>                                                                          |
| Буферные атомы                                                                                                 |                                                                                              |                                                                                                             |
| <div> <div>K Ca Sc Ti V</div> <div>Rb Sr Y Zr Nb</div> <div>Cs Ba La Ce Pr Nd</div> <div>Lu Hf Ta</div> </div> | <div> <div>Cr* Mn Fe Co Ni</div> <div>Mo* Tc Ru Rh Pd</div> <div>W* Re Os Ir Pt</div> </div> | <div> <div>Cu Zn Ga Ge As Se Br</div> <div>Ag Cd In Sn Sb Te I</div> <div>Au Hg Tl Pb Bi Po At</div> </div> |

Рис. 7. Расположение элементов Периодической системы в зависимости от соотношения между числом валентных электронов и числом орбит, участвующих в образовании связей. На участках с точками расположены элементы, образующие с плутонием хотя бы одно соединение; горизонтальной штриховкой отмечены элементы, о которых известно, что они не образуют с плутонием интерметаллических соединений.

с элементами, у которых недостаток электронов и число потенциально возможных орбит превосходит число валентных электронов. Исключением являются только соединения плутония с бериллием, магнием, алюминием и цирконием, атомы которых характеризуются недостатком электронов. Однако вполне возможно, что плутоний имеет еще больший недостаток электронов, чем упомянутые элементы IIa, IIIa и IVa групп, и, следовательно, эти элементы будут отдавать свои электроны плутонию.

В некоторых случаях плутоний вступает в соединения с буферными элементами, способными отдавать электроны, например с никелем [22]. При этом количество валентных электронов, образующих связи в соединении, может быть различным и, как правило, дробным. В соединениях от PuNi до PuNi<sub>5</sub> плутоний имеет свободные для образования связи *f*-электроны и подобен церию, а в таких соединениях, как Pu<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, он имеет свободные *d*-электроны и похож на торий.

С буферными элементами, способными только принимать электроны (отмеченные звездочкой на рис. 7, хром, молибден и вольфрам), плутоний соединений не образует.

### Кристаллическая структура

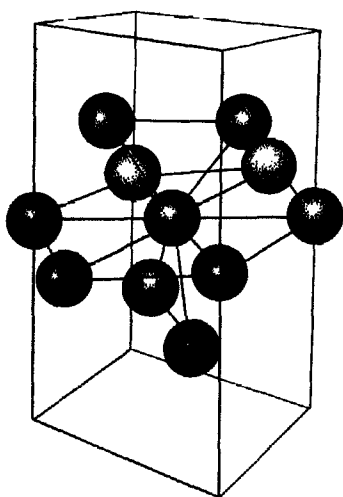
В твердом состоянии от комнатной температуры до температуры плавления плутоний претерпевает пять аллотропических превращений. Он образует шесть твердых фаз с различной кристаллической структурой.

Температуры фазовых превращений, типы кристаллической структуры и плотность различных модификаций плутония приводятся в табл. 11 [22].

Структура модификаций плутония

| Модификация | Температурный интервал, °C | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Элементарная ячейка                   |                                                            | Число атомов в ячейке |
|-------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|
|             |                            |                              | тип решетки                           | параметры, Å                                               |                       |
| $\alpha$    | От -186 до -119            | 19,816 (25° C)               | Моноклиническая простая               | $a = 6,1835, b = 4,8244, c = 10,973, \beta = 101,81^\circ$ | 21° C<br>16           |
| $\beta$     | 119—218                    | 17,82 (133° C)               | Объемноцентрированная моноклиническая | $a = 9,284, c = 7,859, b = 10,463, \beta = 92,13^\circ$    | 190° C<br>34          |
| $\gamma$    | 218—310                    | 17,14 (235° C)               | Гранецентрированная орторомбическая   | $a = 3,1587, c = 10,162, b = 5,7682$                       | 235° C<br>8           |
| $\delta$    | 310—450                    | 15,92 (320° C)               | Гранецентрированная кубическая        | $a = 4,637$                                                | 320° C<br>4           |
| $\eta$      | 450—472                    | 16,0 (447° C)                | Гранецентрированная тетрагональная    | $a = 4,701, a/c = 0,255, c = 4,489$                        | 465° C<br>4           |
| $\epsilon$  | 472—640                    | 16,48 (510° C)               | Объемноцентрированная кубическая      | $a = 3,6361$                                               | 490° C<br>2           |

Все низкотемпературные аллотропические превращения плутония ( $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$ ) обнаруживают значительный температурный гистерезис и крайне чувствительны к скорости нагрева и охлаждения. При охлаждении плутония эти превращения происходят при более низких температурах, чем при нагревании, при этом величина гистерезиса в зависимости от скоростей нагрева и охлаждения может достигать более 80° C [39]. Модель кристаллической решетки  $\gamma$ -плутония показана на рис. 8. Приведенные в табл. 11 значения плотности для различных модификаций плутония вычислены по данным рентгеноструктурного анализа.

Рис. 8. Модель кристаллической решетки  $\gamma$ -плутония.

Совершенно необычно то, что  $\delta$ -фаза плутония, обладая структурой компактной упаковки, имеет наименьшую плотность из всех других модификаций. Это явление будет объяснено в следующем параграфе.

### Коэффициенты термического расширения

Благодаря сложной кристаллической структуре плутоний проявляет сильную анизотропию свойств при нагревании и охлаждении. В табл. 12 приведены коэффициенты линейного термического расширения плутония по кристаллографическим осям и их средние значения.

Обращает на себя внимание ярко выраженная анизотропия термического расширения  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций и отрицательные коэффициенты линейного расширения  $\delta$ - и  $\eta$ -модификаций плутония. Линейное сокращение плутония в  $\delta$ - и  $\eta$ -модификациях при нагревании необычно для металлов с изотропной решеткой и до сих пор не нашло достаточно удовлетворительного объяснения.

Согласно теории, изложенной в работе [92], отрицательный температурный коэффициент расширения  $\delta$ - и  $\eta$ -плутония является следствием непре-



рывного перехода при нагреве электронов из  $5f$ -состояний в  $6d$ -состояния, в результате которого возникают силы сжатия между слоями за счет гибридных направленных связей. Было показано, что в некоторых температурных областях  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фазы сосуществуют подобно тому, как сосуществуют два типа атомов в марганце или вольфраме. Если атомы с различной электронной структурой сосуществуют в пропорции, которая изменяется в зависимости от температуры, то температурный коэффициент в некоторых случаях может стать отрицательным.

Т а б л и ц а 12

Коэффициенты линейного термического расширения плутония по кристаллографическим осям

| Модификация | Температурный интервал измерения, °С | Коэффициенты линейного термического расширения, $1/^\circ\text{C}$ |                          |                          |                                         |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
|             |                                      | $\alpha_a \cdot 10^{-6}$                                           | $\alpha_b \cdot 10^{-6}$ | $\alpha_c \cdot 10^{-6}$ | среднее значение $\alpha \cdot 10^{-6}$ |
| $\alpha$    | 21—104                               | —66                                                                | +73                      | —29                      | —56                                     |
| $\beta$     | 93—190                               | +94                                                                | —14                      | +18                      | +42                                     |
| $\gamma$    | 210—310                              | —19,7                                                              | —39,7                    | —84,3                    | —34,3                                   |
| $\delta$    | 320—440                              | —8,6                                                               | —                        | —                        | —8,6                                    |
| $\eta$      | 450—479                              | +444,3                                                             | —                        | —1063,5                  | —57,9                                   |
| $\epsilon$  | 490—550                              | +36,5                                                              | —                        | —                        | +36,5                                   |

В соответствии с другой термодинамической теорией Варли [22] отрицательный температурный коэффициент расширения возможен, если производная  $\left(\frac{ds}{dv}\right)$  (где  $s$  — энтропия, а  $v$  — атомный объем) имеет отрицательное значение. Были предприняты попытки проверить это предположение путем измерения абсолютной термоэлектродвижущей силы  $E$  плутония. Обычно считается, что величина  $E$  пропорциональна  $R_E$  — относительной скорости изменения числа состояний в перекрывающихся  $5f$ - и  $6d$ -состояниях при изменении энергии. Считается также, что значение  $R_E$  пропорционально электронной составляющей  $\left(\frac{ds}{dv}\right)_T$ . Вычисленная в результате экспериментов с термопарой плутопий — платина величина  $E$  для  $\delta$ -плутония оказалась положительной. В этих условиях величина  $R_E$  также должна быть положительной, что противоречит термодинамической теории Варли.

Для истолкования этого противоречия в свою очередь предложены следующие объяснения. Термоэлектродвижущую силу  $E$ , возникающую при наложении температурного градиента на однородный электронный проводник, можно выразить уравнением  $E = \left(\frac{1}{t}\right) \cdot \left(\frac{d\mu}{dT}\right)$ , где  $\mu$  — электрохимический потенциал свободного электрона. Имеющие место сдвиги электронных уровней в атоме (например,  $f \rightarrow d$  и, вероятно,  $s \rightarrow d$ ) происходят, по-видимому, без существенного изменения электрохимического потенциала и, следовательно, абсолютной электродвижущей силы. Однако такие сдвиги могут повлиять на атомный радиус и ориентацию спинов таким образом, что  $\left(\frac{ds}{dv}\right)_T$  станет отрицательным. В этом случае будет выполнено основное требование термодинамической теории Варли.

Поскольку добавки легирующих элементов изменяют концентрацию и энергию электронов в расчете на один атом плутония, следует ожидать, что оно повлияет и на знак коэффициента расширения плутония. И это действительно имеет место. Так, например, в сплавах с 3 вес. % алюминия  $\delta$ -фаза при всех температурах имеет положительный температурный коэффициент. При меньших добавках алюминия положительный знак коэффициента сохраняется только в нижней области существования  $\delta$ -фазы.

## Объемные изменения и скрытая теплота аллотропических превращений

Фазовые превращения в плутонии сопровождаются объемными изменениями и соответствующими тепловыми эффектами (табл. 13) [29].

Изменение объема во время  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения плутония больше, чем при аллотропическом превращении в каком-либо другом металле, за исключением олова. При нагревании образца плутония высокой чистоты (99,96%) от  $\alpha$ - до  $\delta$ -области он удлиняется на 7,25%, а образец плутония стандартной чистоты (99,8%) — на 5,6% [5].

Таблица 13

Объемные изменения и скрытая теплота аллотропических превращений плутония

| Характеристика превращения         | $\alpha \rightarrow \beta$ | $\beta \rightarrow \gamma$ | $\gamma \rightarrow \delta$ | $\delta \rightarrow \eta$ | $\eta \rightarrow \varepsilon$ | $\varepsilon \rightarrow \text{жидкость}$ |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|
| Объемное изменение, %              | 8,9                        | 2,4                        | 6,7                         | -0,4                      | -3,0                           | 0                                         |
| Скрытая теплота превращения, кал/г | $3,2 \pm 0,5$              | $0,7 \pm 0,1$              | $0,8 \pm 0,1$               | 0                         | $1,6 \pm 0,3$                  | $3,3 \pm 0,5$                             |

Как видно из табл. 13, низкотемпературные превращения плутония ( $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$ ) при нагревании происходят с резким увеличением объема, а высокотемпературные ( $\delta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \varepsilon$ ) — с уменьшением объема. Переход из  $\varepsilon$ -фазы в жидкое состояние для плутония происходит практически без изменения объема. В связи с этим процесс кристаллизации расплавленного плутония и охлаждения вплоть до температуры  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения происходит без усадки, с возрастанием объема, и только при дальнейшем охлаждении наблюдается резкое уменьшение объема. Отливки плутония обычно имеют хорошую поверхность и из-за усадки при затвердевании легко выпадают из опрокинутых изложниц. В слитке плутония встречаются поры, но в нем нет трещин и усадочных раковин.

## Объемные изменения при циклической термообработке

При циклической термообработке плутония с переходом в  $\beta$ -область в металле образуются микроскопические поры и микротрещины [40]; при обработке с переходами  $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$  возникающие в нем поры становятся макроскопическими. Часть таких пор в плутонии исчезает при отжиге в области  $\varepsilon$ -фазы; они могут быть также уничтожены путем наложения внешнего давления во время охлаждения от 300° С до комнатной температуры. Прессование литого металла также уменьшает число и размеры микропор. При циклической обработке между областями  $\gamma \rightleftharpoons \varepsilon$ -фаз структурные изменения не столь резки, как при циклической термообработке с переходом границ областей моноклинных фаз, и поры не образуются.  $\delta$ -Плутоний, стабилизированный при комнатной температуре, не имеет микропор, так как он не претерпевает превращений при охлаждении. Микропоры в плутонии уменьшают плотность, но не влияют на рентгенографические параметры. Этим объясняют некоторые наблюдающиеся различия между рентгенографической плотностью и плотностью, полученной dilatометрическим методом и методом гидростатического взвешивания (табл. 14) [22].

Площадки на термограммах плутония при медленном нагревании, как правило, совпадают с равновесными температурами перехода, но при охлаждении наблюдается гистерезис. При этом  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение идет очень вяло, а  $\gamma \rightarrow \beta$ -превращение имеет мартепситный характер. Кривая  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения, по dilatометрическим данным, имеет вначале резкий излом,

а затем ряд маленьких ступеней с небольшими наклонами, разделенными участками с быстрым сжатием. По своему характеру  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращение является также мартенситным, причем оно растягивается до  $\beta$ -области.

Т а б л и ц а 14

Плотность плутония

| Модификация | Плотность, г/см <sup>3</sup>                                  |                      |                                      |
|-------------|---------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
|             | рентгенографическая                                           | дilatометрическая    | полученная гидростатическим методом  |
| $\alpha$    | 19,737 (25° С)<br>Охлаждена с 300° С под<br>большим давлением | —                    | 19,5—19,62 (30° С)                   |
| $\beta$     | 17,77 (150° С)                                                | 17,07—17,46 (150° С) | 19,4 (литой, 25° С)<br>17,8 (150° С) |
| $\gamma$    | 17,14 (235° С)                                                | 16,64—16,78 (235° С) | —                                    |
| $\delta$    | 15,92 (320° С)                                                | 15,52—15,69 (320° С) | —                                    |
| $\eta$      | 16,01 (477° С)                                                | 15,82—15,87 (477° С) | —                                    |
| $\epsilon$  | 16,48 (510° С)                                                | 16,13—16,46 (510° С) | —                                    |

При закалке  $\delta$ -фазы процесс образования  $\gamma$ -фазы почти полностью подавляется. Однако если нагреть плутоний до области  $\gamma$ -фазы и выдержать при 260° С, то процесс образования  $\gamma$ -фазы записывается очень четко без каких-либо скачков. Скачок, отвечающий  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращению, при охлаждении впервые появляется при  $260 \pm 5^\circ \text{С}$ , а при нагревании это превращение происходит при 315° С. В метастабильной области от 315 до 260° С кривая отчетливо меняет наклон и при 255—300° С имеет изгиб, который, по-видимому, обусловлен превращением второго рода и не зависит от скорости охлаждения.

При циклических нагревах и охлаждениях стержня из плутония от  $\alpha$ -до  $\epsilon$ -фазы происходит увеличение его длины и объема и изменяется форма. Диаметр увеличивается по всей длине, но на концах увеличение больше, чем в середине, а по торцам образуются впадины. После пяти циклов плотность плутония уменьшается с 19,7 до 19,5 г/см<sup>3</sup>, а после семи циклов — до 19,09 г/см<sup>3</sup>. Гистерезис превращений в плутонии обычно зависит от предыдущей обработки и возрастает при увеличении количества примесей.

### Механические свойства плутония

В  $\alpha$ -состоянии плутоний весьма прочен и мало пластичен, поэтому и очень хрупок. Микротвердость плутония при комнатной температуре равна примерно 250 кг/мм<sup>2</sup> и с повышением температуры падает очень незначительно (примерно до 170 кг/мм<sup>2</sup>) [41]. В высокотемпературных фазах значение твердости и прочности уменьшается более резко [42].

По данным работы [22]  $\alpha$ -плутоний имеет механические свойства:

|                                                                               |                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Модуль Юнга, 10 <sup>3</sup> кг/мм <sup>2</sup> :                             |                                        |
| из диаграммы напряжение — деформации                                          |                                        |
| при испытании на растяжение . . . . .                                         | 8,36                                   |
| динамический . . . . .                                                        | 8,8                                    |
| полученный ультразвуковым методом . . . . .                                   | 10,03±0,03                             |
| при сжатии . . . . .                                                          | 9,85±1,09                              |
| Модуль сдвига . . . . .                                                       | 3,8·10 <sup>3</sup> кг/мм <sup>2</sup> |
| Коэффициент Пуассона для выдавленного при 230° С $\alpha$ -плутония . . . . . | 0,21                                   |
| Предел прочности на разрыв (литой, необработанный металл) . . . . .           | 35,2—36,4 кг/мм <sup>2</sup>           |
| Предел текучести . . . . .                                                    | 31,6 кг/мм <sup>2</sup>                |
| Сжимаемость при атмосферном давлении . . . . .                                | 2,0·10 <sup>-6</sup> 1/бар             |
| Коэффициент диффузии D-гелия (при комнатной температуре) . . . . .            | 10 <sup>-20</sup> см <sup>2</sup> /сек |

Как видно из приведенных данных, литой  $\alpha$ -плутоний имеет предел прочности немного выше предела текучести, что указывает на его низкую пластичность при растяжении. В отличие от  $\alpha$ -фазы чистые  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -фазы плутония более пластичны (табл. 15). Однако они становятся хрупкими при значительном содержании примесей других фаз. Механическая прочность высокотемпературных кубических модификаций плутония очень мала.

Таблица 15

Механические свойства нелегированного плутония  
(данные Хэнфордской лаборатории, США) [42]

| Температура, °C | Фаза     | Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup> | Предел текучести, кг/мм <sup>2</sup> | Модуль упругости, кг/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение, % | Поперечное сужение, % |
|-----------------|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| -30             | $\alpha$ | 40,0                                 | 35,2                                 | 10 300                               | 0,018                      | —                     |
| 30              | $\alpha$ | 35,6                                 | 22,5                                 | 10 000                               | 0,068                      | —                     |
| 70              | $\alpha$ | 30,7                                 | 10,6                                 | 8 800                                | 0,430                      | —                     |
| 100             | $\alpha$ | 24,4                                 | 9,51                                 | 6 850                                | 1,000                      | —                     |
| 110             | $\alpha$ | 23,1                                 | 8,60                                 | 7 000                                | —                          | —                     |
| 130             | $\beta$  | 8,46                                 | 7,21                                 | 2 100                                | 294,0                      | 100,0                 |
| 160             | $\beta$  | 3,93                                 | 2,76                                 | —                                    | 370,4                      | 100,0                 |
| 180             | $\beta$  | 2,50                                 | 1,83                                 | —                                    | 503,2                      | 100,0                 |
| 190             | $\beta$  | 2,29                                 | 1,55                                 | 1 120                                | 325,9                      | 97,8                  |
| 200             | $\beta$  | 2,06                                 | 1,53                                 | —                                    | 121,0                      | 82,1                  |
| 230             | $\gamma$ | 3,09                                 | 2,70                                 | 1 260                                | 50,0                       | 75,0                  |
| 265             | $\gamma$ | 2,42                                 | 2,03                                 | —                                    | 57,2                       | 77,0                  |
| 300             | $\gamma$ | 1,41                                 | 1,15                                 | 700                                  | 50,1                       | 82,8                  |
| 325             | $\delta$ | 0,63                                 | 0,55                                 | 266                                  | 67,3                       | 98,0                  |

Примечания

1. Под нагрузкой 7 кг/мм<sup>2</sup> за 10 000 ч скорость ползучести плутония при 31° С оказалась равной 15 · 10<sup>-4</sup>%/ч, а при 100° С — 330 · 10<sup>-4</sup>%/ч.  
2. Среднее значение предела прочности при кручении составило 36,4 кг/мм<sup>2</sup>.

Электросопротивление

Плутоний имеет высокое электросопротивление и разные температурные коэффициенты сопротивления для различных фаз.

В табл. 16 приведены средние значения электросопротивления литого металла и соответствующие температурные коэффициенты [44].

Таблица 16

Средние значения электросопротивления и его температурных коэффициентов

| Модификация плутония   | $\rho$ , ом·см | Температурный коэффициент $1/\rho (d\rho/dt)$ , 10 <sup>-3</sup> ом <sup>-1</sup> |
|------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ (25° C)       | 150            | От -22 до -40                                                                     |
| $\beta$ (200° C)       | 117            | От -5 до -41                                                                      |
| $\gamma$ (300° C)      | 115            | От -4 до -18                                                                      |
| $\delta$ (400° C)      | 108            | От +8 до +18                                                                      |
| $\eta$ (475° C)        | 103            | +45                                                                               |
| $\varepsilon$ (510° C) | 123            | 0                                                                                 |

Магнитная восприимчивость

Все шесть модификаций плутония парамагнитны. Зависимость магнитной восприимчивости плутония от температуры, по данным различных исследователей, показана на рис. 9 [45]. Наблюдающаяся разница в абсолютных значениях магнитной восприимчивости объясняется, очевидно, различной степенью чистоты образцов металла, на которых производились измерения.

п, возможно, калибровкой аппаратуры для измерения. У  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -плутония температурный коэффициент магнитной восприимчивости отрицателен, у  $\eta$ -плутония он положителен, а у  $\alpha$ -плутония почти равен нулю.

По теоретическим соображениям [22], отрицательные коэффициенты магнитной восприимчивости являются следствием увеличения числа  $f$ -электронов, а положительные следствием уменьшения. Отсутствие изменений магнитной восприимчивости в зависимости от температуры связывается с наличием свободных  $d$ -электронов.

### Жидкий плутоний

Плотность жидкого плутония при  $665^\circ\text{C}$  равна  $16,5 \pm 0,08 \text{ г/см}^3$ , а коэффициент объемного расширения составляет  $(50 \pm 25) \cdot 10^{-6}$ . Поверхностное натяжение расплавленного металла, свободного от окисной пленки и адсорбированных газов, равно примерно  $500 \text{ дин/см}$ .

Зависимость плотности жидкого плутония в температурном интервале  $655\text{—}960^\circ\text{C}$  можно выразить эмпирической формулой [46]:

$$\rho = [17,567 - (1,451 \cdot 10^{-3}) T] \pm 0,021 \text{ г/см}^3.$$

Зависимость поверхностного натяжения  $\gamma$  жидкого плутония в указанном интервале температур получают из выражения

$$\gamma \cdot \cos \theta = 1030 - 0,967 \cdot T,$$

где  $T$  — температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $\theta$  — краевой угол жидкого плутония на твердом тантале.

Давление пара чистого плутония в интервале  $1100\text{—}1500^\circ\text{C}$  выражается уравнением [22]

$$\lg p = \frac{17587 + 73}{T} - 7,895 \pm 0,047 \text{ (мм рт.ст.)},$$

где  $T$  — температура,  $^\circ\text{K}$ .

Теплота испарения жидкого плутония в интервале  $1400\text{—}1800^\circ\text{K}$  оценивается в  $80,46 \pm 0,34 \text{ ккал/г-атом}$ . Экстраполяция кривой упругости пара плутония дает точку кипения металла, равную  $3500^\circ\text{K}$  [47].

### Теплоемкость

Удельная теплоемкость  $\alpha$ -плутония в интервале от  $-103$  до  $-111,8^\circ\text{C}$  представлена в виде графика на рис. 10 [5].

Рис. 10. Зависимость теплоемкости и линейного расширения  $\alpha$ -плутония от температуры:

1 — теплоемкость, 2 — линейное расширение.

При комнатной температуре для  $\alpha$ -плутония  $C_p = 0,033 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)}$ ,  $C_v = 0,030 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)}$ . Для  $\beta$  плутония при  $160^\circ\text{C}$   $C_p = 0,040 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)}$ ,  $C_v = 0,036 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)}$ . Атомная теплоемкость для различных модификаций плутония равна,  $\text{кал/г-атом}$  [5]:

|                                  |    |                                    |     |
|----------------------------------|----|------------------------------------|-----|
| $\alpha$ ( $25^\circ\text{C}$ )  | 8  | $\beta$ ( $160^\circ\text{C}$ )    | 9,3 |
| $\gamma$ ( $225^\circ\text{C}$ ) | 12 | $\delta$ ( $400^\circ\text{C}$ )   | 13  |
| $\eta$ ( $170^\circ\text{C}$ )   | 15 | $\epsilon$ ( $500^\circ\text{C}$ ) | 10  |

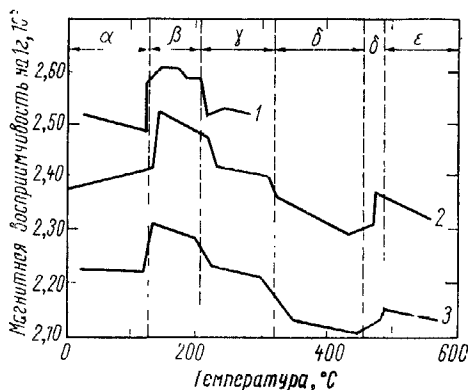
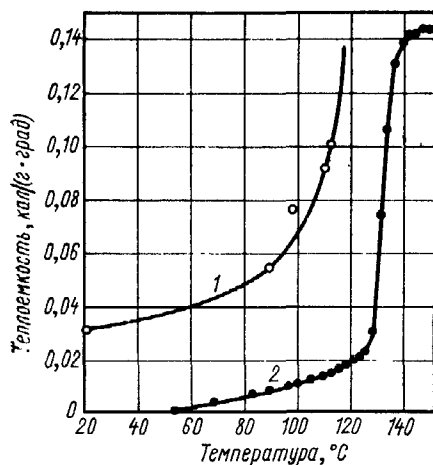


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости плутония от температуры.



## Теплопроводность

Из графиков на рис. 11 [45] для трех образцов  $\alpha$ -плутония следует, что теплопроводность почти линейно возрастает с  $0,004 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$  при  $110^\circ \text{ К}$  до  $0,032 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$  при температуре  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

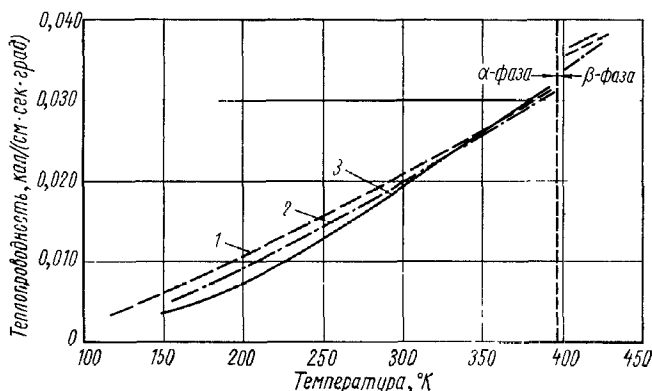


Рис. 11. Изменение теплопроводности плутония в зависимости от температуры (1, 2, 3 — образцы плутония).

Теплопроводность  $\beta$ -плутония при  $413^\circ \text{ К}$  (верхняя область  $\beta$ -фазы) оценивается в  $0,035\text{—}0,040 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$ . Значения коэффициентов теплопроводности для других фаз плутония неизвестны.

## Поверхностная температура

Благодаря  $\alpha$ -активности металлический плутоний в компактном виде самонагревается. Кинетическая энергия  $\alpha$ -частиц превращается внутри слитка металла в тепловую, давая эквивалентный нагрев, равный  $1,923 \times 10^{-3} \text{ вт/г}$ . Для слитка плутония весом 50 г это соответствует повышению поверхностной температуры над окружающей на  $5\text{—}10^\circ \text{ С}$  [22].

## § 6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПЛУТОНИЯ

Плутоний химически более активен, чем уран, и обладает большим сродством к кислороду, водороду и азоту; с углекислым газом реагирует уже при сравнительно низких температурах, восстанавливая его до  $\text{CO}$ , а при избытке плутония — до углерода. Он восстанавливает окиси натрия и калия, но не восстанавливает окись лития; с водородом реагирует уже при комнатной температуре и особенно быстро при  $200^\circ \text{ С}$ . Гидриды плутония  $\text{PuH}_2$  и  $\text{PuH}_3$  образуют твердые растворы. Давление диссоциации гидридов плутония до  $500^\circ \text{ С}$  очень мало. При давлении водорода, равном 1 атм, эти гидриды устойчивы до  $1000^\circ \text{ С}$ . При  $230^\circ \text{ С}$   $\text{PuH}_3$  реагирует с азотом, образуя нитрид  $\text{PuN}$ ; при  $800^\circ \text{ С}$   $\text{PuH}_3$  вступает в реакцию с углеродом, образуя карбид  $\text{PuC}$  [22].

В виде порошка и тонкой стружки плутоний пирофорен и легко загорается на воздухе, образуя аэрозоли окиси. При выдержке на воздухе компактного плутония поверхность его покрывается легко отслаивающейся пленкой окиси, которая также способна образовывать аэрозоли. Образующаяся в очень влажной атмосфере при температурах до  $50^\circ \text{ С}$  пленка двуокиси  $\text{PuO}_2$  имеет желтый цвет.

На рис. 12 показаны кривые скорости коррозии чистого плутония во влажном (относительная влажность 50%) и осушенном воздухе при  $75^\circ \text{ С}$ . Они показывают линейный характер увеличения скорости, при-

чем наименьшая коррозия имеет место в воздухе, осушенном пропускаям над перхлоратом магния  $MgClO_4$  до относительной влажности примерно 1%.

На рис. 13 приведены кривые скорости окисления чистого плутония на воздухе (относительная влажность 50–55%) при различных температурах. Линейная зависимость скорости окисления плутония при температурах до 205° С указывает на образование окисной пленки пористого строения.

С наиболее высокой скоростью окисляется  $\gamma$ -плутоний (при 305° С), в то время как скорость окисления  $\delta$ -плутония (при 416° С) значительно меньше и подчиняется параболическому закону (окисная пленка становится защитной). В этом случае окисная пленка черного цвета имеет хорошее

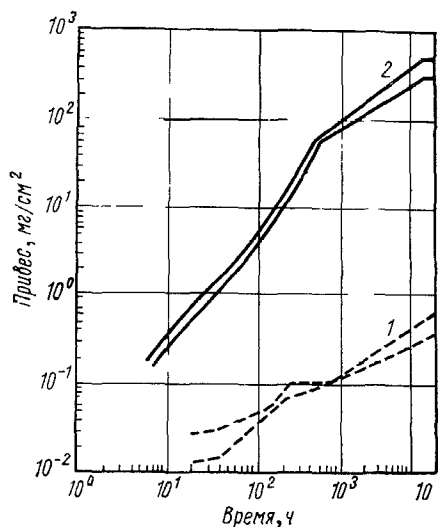


Рис. 12. Коррозия чистого плутония на воздухе:

1 — воздух, осушен  $MgClO_4$ , относительная влажность около 1%; 2 — относительная влажность 50%.

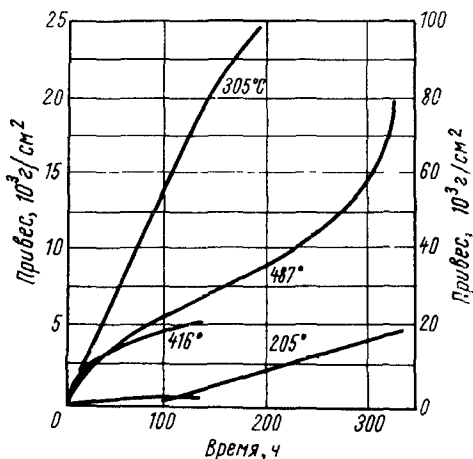


Рис. 13. Коррозия чистого плутония на воздухе при различных температурах.

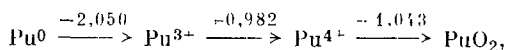
сцепление с металлом. Скорость окисления  $\epsilon$ -фазы плутония вначале подчиняется параболическому закону, но после выдержки в течение 4 ч быстро возрастает вследствие увеличения температуры за счет теплоты реакции (при 487° С), что приводит к самопроизвольному воспламенению плутония, в результате которого образуется окись в виде коричневого порошка. Поэтому при работе с плутонием и его соединениями необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать случайного воспламенения, которое может повести к выделению аэрозолей окиси плутония.

Для предохранения плутония от окисления предложено применять защитные покрытия [22]. Лучшими из них оказались гальванические пленки серебра. Пленки металлов, полученные распылением в вакууме, оказались неудовлетворительными из-за их пористости.

Продуктами коррозии плутония в воде являются двуокись  $PuO_2$ , гидроксид  $Pu(OH)_3$  и гидрид  $PuH_2$ . Последний довольно устойчив к воде. Механизм коррозионного процесса в воде состоит в диффузии ионов кислорода или гидроксила через пленку продуктов реакции. Перенос водорода через пленку совершается ионами гидроксила. Образующийся на внутренней поверхности раздела  $Pu^{3+}$  растворяется в окисном слое. На внешней поверхности пленки происходят катодные реакции образования ионов  $O^{2-}$  и  $OH^-$  из адсорбированного кислорода и молекул воды и разряда ионов гидроксония ( $H_3O^+$ ). Эти реакции облегчаются переносом электронов через границу раздела, и в пленке образуются катионы высшей валентности (положительные дырки), которые диффундируют в нее или восстанавливаются квази-

свободными электронами. Были определены значения рН и потенциалов окисления, выше которых система становится неустойчивой и происходит коррозия.

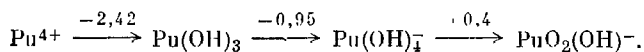
В сильноокислом растворе (1 М НСlO<sub>4</sub>) потенциалы окисления (в вольтах) изменяются по схеме [22]:



откуда следует, что ионы Pu<sup>3+</sup> образуются довольно легко, но ионы Pu<sup>4+</sup> не образуются без сильного окисления, соответствующего наложению напряжений — 0,982 в. Если в этих условиях присутствует PuO<sub>2</sub>, то она будет растворяться, образуя Pu<sup>4+</sup>, при условии, если только не наложено дополнительное напряжение — 1,043 в.

Ход этих реакций осложняется перенапряжением водорода (вследствие которого для окисления требуется наложение дополнительного напряжения 0,5 в) и склонностью ионов Pu<sup>4+</sup> к гидратации. В менее кислом растворе, при рН > 1,5, происходит гидролиз Pu<sup>4+</sup> с образованием Pu(OH)<sup>3+</sup>, а при рН > 3 выпадает желеобразная гидроокись.

В сильноосновных растворах (1 М ОН<sup>-</sup>) потенциалы для самопроизвольной реакции окисления в указанном на следующей схеме направлении даны также в вольтах [10]:



Из этой схемы видно, что в основных растворах и при рН > 3 плутоний будет окисляться до четырехвалентного состояния, но более высоких окислов в продуктах коррозии образоваться не может.

## § 7. СВОЙСТВА ИОНОВ ПЛУТОНИЯ В РАСТВОРАХ

Для плутония, так же как и для урана, характерны четыре валентных состояния: 3 +, 4 +, 5 + и 6 +. Ионы в водном растворе обычно изображают так: Pu<sup>3+</sup>, Pu<sup>4+</sup>, PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы ионов плутония в кислых перхлоратных растворах приведены в табл. 17 [48]. Эти потенциалы относятся к условиям, когда соединения

Т а б л и ц а 17

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы ионов плутония в кислых растворах

| Реакция                                                            | E°, в    | Реакция                                                                                      | E°, в  |
|--------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Pu → Pu <sup>3+</sup> + e                                          | —2,020   | Pu <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O → PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e | 1,022  |
| H <sub>2</sub> (газ) → 2H <sup>+</sup> + 2e                        | 0,000    | Pu <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O → PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e | —1,043 |
| PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> → PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e | —1,0,925 | Pu <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O → PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 4H <sup>+</sup> + e   | +1,610 |
| Pu <sup>3+</sup> → Pu <sup>4+</sup> + e                            | —0,982   |                                                                                              |        |

плутония полностью диссоциированы на простые ионы и коэффициенты активности остаются постоянными. Приблизительно такие условия создаются в перхлоратных растворах, в которых комплексообразование относительно мало, а степень диссоциации высока.

При расчете равновесий по окислительно-восстановительным потенциалам в практически важных азотнокислых растворах необходимо вносить поправки на комплексообразование и на неполноту диссоциации. Например, окислительно-восстановительный потенциал пары Pu<sup>3+</sup> → Pu<sup>4+</sup> в 1 М НСlO<sub>4</sub>, равен 0,982 в, а в 1 М ННО<sub>3</sub> он равен 0,920 в. Ионы Pu<sup>3+</sup> значительно устойчивее ионов U<sup>3+</sup>, хотя для их получения требуются сильные



восстановители (табл. 18) [1]. Кислородом воздуха  $\text{Pu}^{3+}$  окисляется очень медленно; скорость окисления его другими окислителями сильно зависит от pH раствора. Кислые растворы  $\text{Pu}^{3+}$  окрашены в фиолетовый или синий цвет. Эти растворы сильно гидролизуются, образуя  $\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$ ; при нейтрализации их аммиаком осаждается гидроокись  $\text{Pu}(\text{OH})_3$ , желеобразный продукт грязно-голубого цвета. Ионный радиус  $\text{Pu}^{3+}$  очень близок к радиусам редкоземельных элементов, особенно  $\text{Pr}^{3+}$ . Поэтому химия трехвалентного плутония близка к химии лантаноидов.

Таблица 18

Наиболее важные окислители и восстановители ионов плутония

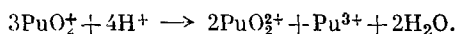
| Восстановитель                                                                                        | Ион плутония                  | Окислитель                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{SO}_2$ , $\text{I}^-$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{NH}_2\text{OH}$                        | $\text{Pu}(\text{VI})$<br>↓ ↑ | $\text{BrO}_3^-$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$<br>(все при нагревании)                  |
| $\text{H}_2$ (газ), электролиз                                                                        | $\text{Pu}(\text{V})$<br>↓ ↑  | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{HNO}_3$<br>(разбавленная при нагревании)             |
| $\text{SO}_2$ (газ при нагревании), $\text{J}^-$ , $\text{U}^{4+}$                                    | $\text{Pu}(\text{IV})$<br>↓ ↑ | $\text{BrO}_3^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{HNO}_3$<br>(концентрированная) |
| $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{NH}_2\text{OH}$ ,<br>электролиз | $\text{Pu}(\text{III})$       |                                                                                                                              |

Используемые в процессах переработки облученного топлива растворы, содержащие  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$  или  $\text{Pu}^{4+}$ , устойчивы по отношению к окислению плутония ураном [48]. Подбором соответствующего восстановителя плутоний можно восстановить от  $\text{Pu}^{4+}$  до  $\text{Pu}^{3+}$ , не изменяя валентного состояния урана.

Ион  $\text{Pu}^{4+}$  проявляет значительную склонность к гидролизу и комплексообразованию, например с анионами азотной и серной кислот. Химия  $\text{Pu}^{4+}$  сходна с химией ионов четырехвалентного урана, церия и тория, так как их ионные радиусы очень близки.

Двуокись плутония получается при прокаливании на воздухе нитрата четырехвалентного плутония. При действии аммиака на водные растворы солей  $\text{Pu}^{4+}$  осаждается светло-зеленая гидроокись  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ .

Пятивалентный плутоний в водных растворах присутствует в виде иона  $\text{PuO}_2^+$  (бесцветный). Он неустойчив и диспропорционирует на  $\text{Pu}^{3+}$  и  $\text{PuO}_2^{2+}$  по реакции



Однако при малых концентрациях и при pH = 1,5 - 8,0 пятивалентное состояние плутония достаточно устойчиво.

В шестивалентном состоянии плутоний подобен шестивалентному урану, хотя и менее устойчив. Получить его можно только действием на растворы плутония таких сильных окислителей, как перманганат калия и бихромат калия, при нагревании. Ион плутонила  $\text{PuO}_2^{2+}$  склонен к гидролизу. Из соединений плутонила имеют значение так называемые плутонаты (например,  $\text{BaPu}_2\text{O}_7$ ), выделяющиеся при действии аммиака или щелочей на растворы солей плутония. Ионы плутония всех валентностей могут существовать в растворе в равновесии друг с другом.  $\alpha$ -Излучение плутония и связанное с ним разложение воды (радиолиз) приводят к постепенному восстановлению его ионов.

Высокая  $\alpha$ -активность плутония приводит к существенным изменениям в системах, содержащих этот элемент. Например, оксалаты плутония под действием  $\alpha$ -излучения разлагаются, превращаясь в карбонаты и частично в окислы; гексафторид плутония разлагается с выделением элементарного фтора.

## ГЛАВА II

# СПЛАВЫ И СОЕДИНЕНИЯ ПЛУТОНИЯ

Плутоний используется в форме металлического, окисного или карбидного горючего. Сплавы плутония с элементами, растворимыми в его твердых фазах, применяются для изготовления металлических твэлов. Сплавы плутония с элементами, образующими с ним интерметаллиды, используются в твэлах дисперсионного типа. Если же плутоний образует низкотемпературные эвтектики, он используется как жидкометаллическое горючее в гомогенных реакторах. Тугоплавкие химические соединения плутония применяются как топливо в высокотемпературных гетерогенных реакторах.

### § 1. МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ГОРЮЧЕЕ

#### Плутоний как сплавобразующий элемент

В чистом виде металлический плутоний как горючее не применяют из-за плохих физико-механических свойств. Легированный плутоний обладает лучшими свойствами, причем некоторые из его сплавов уже нашли практическое применение в атомной технике [49].

При изучении влияния легирования на плутоний было подтверждено участие легирующего элемента в образовании  $d$ -связей, которые влияют на поведение элементов при легировании и, по-видимому, также на аллотропию плутония [50]. Было показано, что в низкотемпературных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах плутония  $5f$ -электроны образуют связи с высокой направленностью. В  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фазах плутония, имеющих более металлический характер, по мере повышения температуры роль  $f$ -электронов в образовании связей убывает и основное значение начинают приобретать электроны  $d$ -орбит. Вблизи температур перехода  $\delta \rightarrow \eta$ - и  $\eta \rightarrow \epsilon$ -фаз  $6d$ -электроны перемещаются на орбиты, не участвующие в образовании связей, и переходят в  $5f$ -состояния [51]. Это предположение согласуется с экспериментальными данными по влиянию легирующих элементов на температуры фазовых превращений —  $\delta \rightarrow \eta$  и  $\eta \rightarrow \epsilon$ , на которые могут повлиять лишь элементы, растворимые в этих фазах плутония. Малые добавки большого числа растворимых легирующих элементов вызывают выклинивание области  $\eta$ -фазы [52].

Те элементы, которые способствуют устойчивости  $\epsilon$ -фазы либо за счет благоприятного размера атомов, либо за счет влияния зон Бриллюэна, будут снижать границу  $\epsilon$ -области. И, наоборот, те элементы, которые хорошо растворяются в кубической гранецентрированной решетке, будут вызывать повышение температуры превращения. В табл. 19 приведены данные о растворимости некоторых элементов в различных фазах плутония и о влиянии этих элементов на положение границы  $\epsilon$ -области [50, 58, 59]. Первые шесть элементов имеют высокую или достаточно заметную растворимость в  $\delta$ -плу-

Растворимость некоторых легирующих элементов  
в различных аллотропических модификациях плутония по данным,  
взятым из опубликованных диаграмм состояния

| Легирующий элемент | Фазы |     |     |       |     |        |    | Влияние легирующего элемента на нижнюю границу области ε-фазы |
|--------------------|------|-----|-----|-------|-----|--------|----|---------------------------------------------------------------|
|                    | δ *  |     |     | η     | ε * |        |    |                                                               |
| Алюминий           | 16   | 13  | 14  | 0,4   | 12  | 6      | 12 | Повышает                                                      |
| Кремний            | 1,4  | —   | —   | 0,04  | —   | —      | —  |                                                               |
| Цинк               | 6,0  | —   | —   | <0,5  | 3—6 | —      | —  |                                                               |
| Церий              | 24   | —   | —   | <0,25 | 14  | —      | —  |                                                               |
| Торий              | 4    | 3—4 | 4   | —     | 5   | 5      | 4  |                                                               |
| Таллий             | —    | —   | 3   | —     | —   | —      | —  | Понижает                                                      |
| Титан              | 4,5  | —   | —   | 5,2   | 8   | —      | —  |                                                               |
| Марганец           | 0,1  | —   | 1   | Мала  | 4   | —      | <1 |                                                               |
| Железо             | 1,5  | 1,4 | 1,5 | 0,3   | 3   | 2,3    | 3  |                                                               |
| Никель             | 0,4  | —   | —   | 0,1   | 4   | —      | —  |                                                               |
| Кобальт            | 0,4  | —   | —   | 0,1   | 2,3 | —      | —  | Немного понижает                                              |
| Цирконий           | —    | 70  | 72  | —     | —   | Полная | —  |                                                               |
| Рутений            | 1,0  | —   | —   | —     | 5   | —      | —  | Понижает                                                      |
| Уран               | —    | —   | <1  | —     | —   | —      | 5  |                                                               |
|                    | 1    | 1   | 1   | 1     | —   | Полная | —  | Немного понижает                                              |

\* В трех колонках приведена растворимость по данным американских, английских и советских исследователей соответственно.

тонии. Для остальных девяти элементов характерны большая растворимость в ε-плутонии и тенденция к снижению температуры превращения, что благоприятно влияет на устойчивость сплавов.

К элементам, склонным к образованию с δ-фазой плутония твердых растворов, относятся алюминий, цирконий, титан, церий, цинк, таллий и торий. Легирование ими плутония с последующей закалкой сплава из области температур δ-фазы позволяет фиксировать пластичную δ-фазу при комнатной температуре.

Сплавы плутония с алюминием

Закаленные сплавы плутония с алюминием при содержании последнего от 2 до 13,6 ат. % являются однофазными и имеют структуру δ-фазы плутония. В таких сплавах δ-фаза плутония остается устойчивой до температур выше 600° С [29].

Необходимо отметить, что в быстро охлажденных сплавах плутония с содержанием менее 5 ат. % алюминия из-за ликвации последнего наблюдается присутствие нежелательной α-фазы. Однако, применяя отжиг

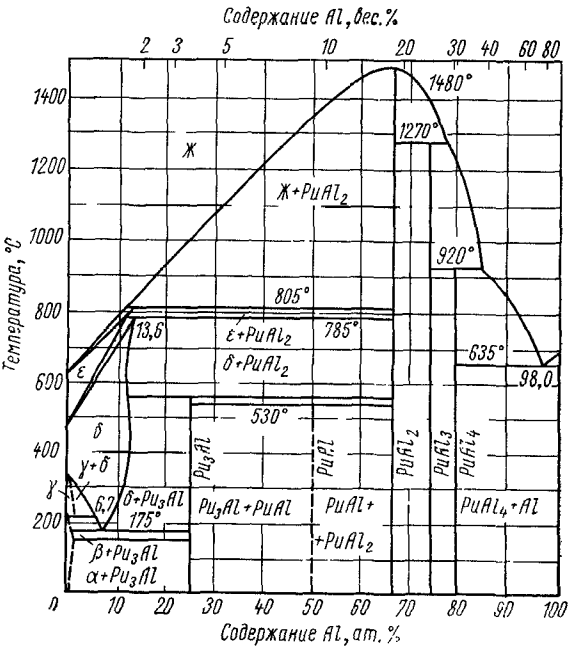


Рис. 14. Диаграмма состояния системы плутоний — алюминий.

в области температур  $\alpha$ -фазы, можно полностью восстановить гомогенность этих сплавов [39]. Сплавы плутония с добавкой более 3 ат. % алюминия имеют положительный коэффициент линейного расширения в отличие от  $\delta$ -фазы чистого плутония. При меньшем содержании алюминия (2—3 ат. %) коэффициент линейного расширения меняет свой знак от положительного при низких температурах до отрицательного при более высоких температурах.

Таблица 20

Характеристика алюминий-плутониевых твэлов, изготовленных в лаборатории «Нумек» [12]

| Тип твэла            | Состав сплава | Содержание плутония, кг | Число твэлов | Материал оболочки |
|----------------------|---------------|-------------------------|--------------|-------------------|
| Прессованные стержни | Al — 10% Pu   | 80                      | 200          | Алюминий          |
| Стержневые твэлы     | Al — 10% Pu   | 65                      | 800          | Циркалой-2        |
| Пластины типа MTR    | Al — 33% Pu   | 5                       | 420          | Алюминий          |

В алюминии плутоний практически нерастворим во всем интервале температур (рис. 14). Структура сильно разбавленного алюминием плутония

состоит из включений интерметаллида  $PuAl_4$  в алюминиевой матрице. Дисперсионные твэлы такого типа изготавливают для экспериментальных и энергетических реакторов (табл. 20).

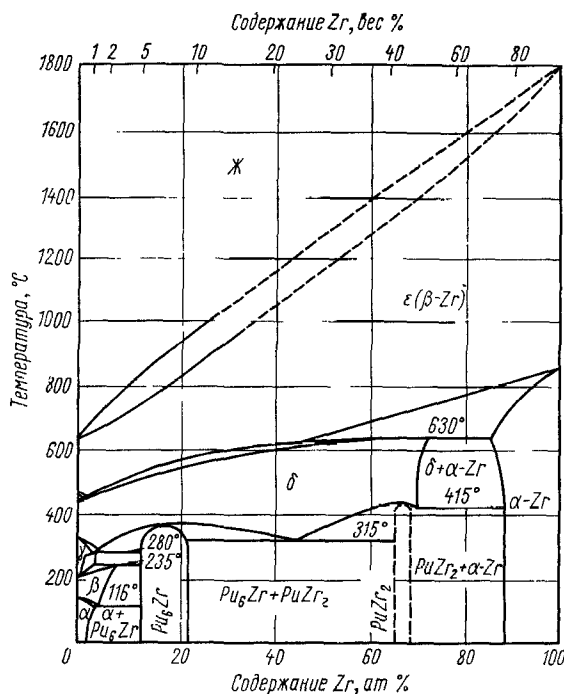


Рис. 15. Диаграмма состояний системы плутоний — цирконий.

граммы состояния (см. рис. 15), в сплавах, содержащих более 21 ат. % циркония,  $\delta$ -фаза претерпевает медленный распад на  $Pu_6Zr + PuZr_2$  [22].

Растворимость всех фаз твердого плутония в  $\alpha$ -цирконии весьма велика и при 630° С близка к 30 вес. %. Поэтому структура сильно разбавленного цирконием плутония представляет собой твердый раствор, и такие сплавы весьма пластичны и коррозионностойки.

### Сплавы плутония с переходными металлами

Легирование плутония переходными элементами: церием, цирконием (рис. 15), торием (рис. 16) и другими — позволяет значительно улучшить свойства плутония. Например, в сплавах плутония с цирконием (3,9—22,9 ат. %) при комнатной температуре фиксируется  $\delta$ -фаза, если применить ускоренное охлаждение этих сплавов из области температур  $\delta$ -фазы [47].  $\delta$ -Фаза сплава плутония с 12,1 ат. % циркония претерпевает медленный распад на  $\gamma$ -плутоний и  $Pu_6Zr$ . Как видно из диа-

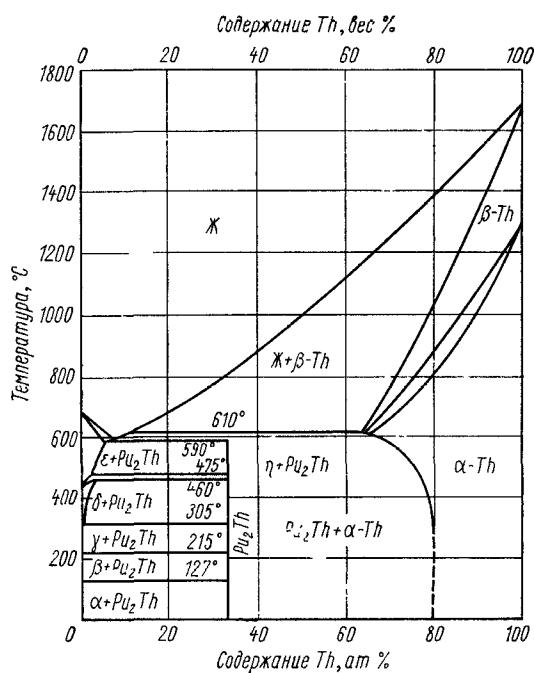


Рис. 16. Диаграмма состояния системы плутоний — торий.

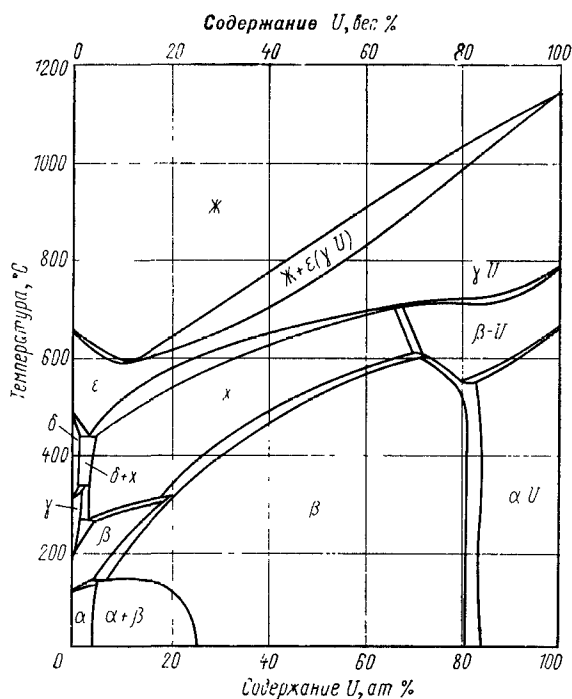


Рис. 17. Диаграмма состояния системы плутоний — уран.

С  $\epsilon$ -плутонием непрерывный ряд твердых растворов, кроме  $\beta$ -циркония, образует  $\gamma$ -уран (рис. 17), а торий дает с ним широкую область твердых растворов (см. рис. 16).

Титан и гафний с  $\epsilon$ -плутонием дают также широкие области твердых растворов.

### Сплавы плутония с металлами группы железа

Марганец, железо, кобальт и никель склонны к образованию твердых растворов с  $\epsilon$ -фазой плутония, причем три последних элемента сильно

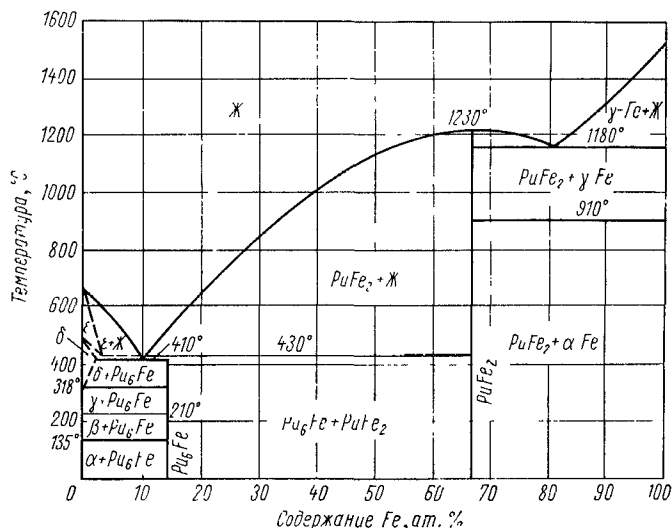


Рис. 18. Диаграмма состояния системы плутоний — железо.

снижают температуру плавления плутония (рис. 18). При этом образуются низкотемпературные эвтектики, пригодные для использования их в качестве жидкометаллического горючего.

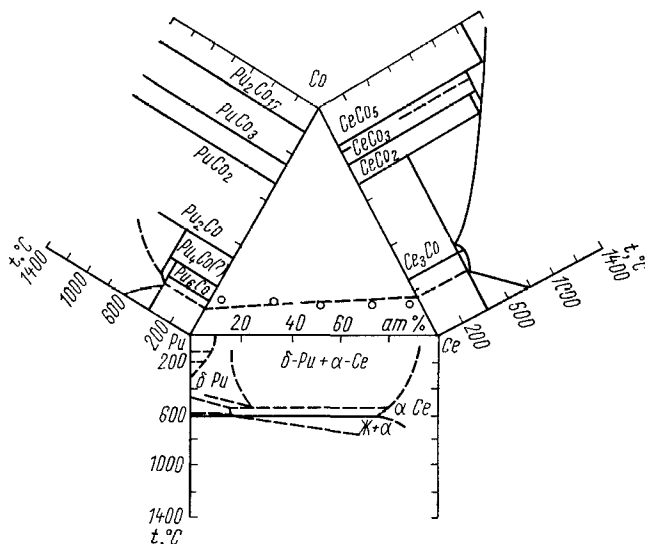


Рис. 19. Тройная система сплавов плутоний — церий — кобальт.

Инертным разбавителем бинарных эвтектик плутония с железом, никелем и кобальтом в этом случае может служить церий [47].

Низкая температура эвтектики плутония с железом заставляет крайне осторожно подходить к использованию стальных тиглей и пресс-форм при обработке плутония в области высокотемпературных фаз.

Для жидкометаллического плутониевого топлива с большим разбавлением важное значение имеют тройные системы плутоний — церий — кобальт и плутоний — церий — никель [53]. Штриховой линией на концентрационном треугольнике системы (рис. 19) показан приблизительный ход эвтектической линии, вдоль которой лежат низкотемпературные сплавы. Эта линия соединяет бинарные эвтектики сплавов плутоний — кобальт и церий — кобальт. Вдоль этой линии при концентрации плутония от 0 до 88 ат. % температура ликвидуса не поднимается выше 450° С.

Низкотемпературные композиции сплавов в системе плутоний — церий — никель (вдоль аналогичной линии, соединяющей бинарные эвтектики сплавов плутоний — никель и церий — никель) имеют температуру ликвидуса, не поднимающуюся выше 475° С. Концентрация плутония при этом может изменяться от 0 до 80 ат. %.

### Сплавы плутония с ураном

Особо важное значение как горючее имеют сплавы плутония с ураном, в частности для реакторов на быстрых нейтронах. При содержании в этих сплавах до 25 ат. % урана фиксируется промежуточная фаза переменного состава  $\beta'$ . Но при содержании урана от 3 до 17 ат. % при комнатной температуре сплав имеет однофазную структуру  $\beta$ -фазы плутония (см. рис. 17) [49]. Для улучшения свойств в двойные сплавы урана с плутонием дополнительно может вводиться третий компонент.

А. С. Займовский [29] рекомендует в качестве третьего компонента в уран-плутониевые сплавы вводить молибден, так как из всех изученных до сих пор сплавов урана наибольшую стойкость при 500—600° С имеет сплав урана с 14 вес. % молибдена.

Возможность использования таких тройных сплавов в настоящее время изучается, причем установлено, что в области, ограниченной содержанием 20 вес. % молибдена и 15 вес. % плутония, можно получить однофазную изотропную структуру на основе урана, стабильную до 550° С [28, 29].

### Сплавы плутония с элементами фиссиума (Fs)

Перспективным горючим для реакторов на быстрых нейтронах считают также уран-плутониевые сплавы, легированные элементами фиссиума (Fs). В таких сплавах  $\delta$ -фаза плутония с о.ц. к.-решеткой весьма устойчива при содержании 70—73 ат. % урана и 8—10 ат. % фиссиума [22]. Как уже указывалось, фиссиумом называется сплав с равновесной концентрацией продуктов деления, полученный в результате повторных циклов пирометаллургической переработки облученного топлива. При переработке жидкого

Таблица 21

Состав типичного сплава фиссиум

| Элемент  | Содержание, вес. % | Элемент                | Содержание, вес. % |
|----------|--------------------|------------------------|--------------------|
| Цирконий | 0,81               | Железо                 | 2,50               |
| Ниобий   | 0,05               | Углерод                | 0,01               |
| Молибден | 0,77               | Кислород               | 0,01               |
| Рутений  | 1,22               | Плутоний (по разности) | 91,99              |
| Лантан   | 1,90               |                        |                    |
| Церий    | 0,74               |                        |                    |

топлива, состоящего из богатого сплава (90 ат. % плутония с 10 ат. % железа), типичный состав фиссиума после 135 дней облучения в реакторе на быстрых нейтронах (примерно 10 %-ное выгорание) приведен в табл. 21 [54].

Присадки элементов фиссиума стабилизируют  $\gamma$ - и  $\beta$ -модификации урана при температуре ниже 555° С. При высоком содержании фиссиума  $\beta$ -превращение в уране полностью подавляется [57].

### Радиационная стойкость плутония и его сплавов

Облучение нелегированного плутония при 350—400° С (область  $\delta$ -фазы) с циклическим охлаждением до температур  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз (44 цикла) привело к полному разрушению металла и показало его непригодность для использования в чистом виде как горючего [39]. Лучшую радиационную стойкость имеют некоторые сплавы плутония и композиции на основе дисперсных частиц, распределенных в матрице из воспроизводящего (уран, торий) или конструкционного (например, алюминия) материала. Однако наиболее важными как горючее уран-плутониевые двойные сплавы (при содержании плутония 7,5 и 10 ат. %), облученные при 500—700 и 315—400° С соответственно, имеют недостаточную радиационную стойкость. Как и в чистом уране, причиной размерной нестабильности этих сплавов следует считать при температурах ниже 400° С радиационный рост урана, а выше 400° С — его газовое распухание.

Термообработка этих сплавов в  $\alpha$ -выдавленном состоянии позволяет избежать радиационного роста, но получающееся при этом укрупнение зерна приводит к появлению излишней шероховатости поверхности образцов после облучения [45].

Литые уран-плутониевые сплавы, содержащие 3—13 вес. % плутония, ведут себя под облучением хуже нелегированного урана, в то время как измельчение зерна (например, выдавливанием в  $\alpha$ -фазе с последующей термообработкой) улучшает радиационную стойкость.

Повышенной радиационной стойкостью отличаются уран-плутониевые сплавы, легированные молибденом, если содержание плутония в них не превышает 10—15 вес. %.

Под облучением при 700° С образец сплава U — 6,5 ат. % Pu — 28 ат. % Mo оказался значительно более стойким, чем двойной сплав урана с плутонием, и не показал видимых изменений своей формы.

Сплав U — 18 ат. % Pu — 28 ат. % Mo имел значительно худшую размерную стабильность при облучении, что, видимо, объяснялось наличием ликвации в испытуемых образцах.

Такое же улучшение радиационной стойкости уран-плутониевых сплавов наблюдалось при легировании их элементами фиссиума, которые влияют, как и молибден.

Радиационная стойкость под облучением сплавов плутония с торием, в пределах содержания плутония от 15 до 47 ат. %, оказалась сравнима с таковой для уран-плутониевых сплавов того же состава. Однако предполагается, что вследствие различия в строении этих сплавов сплавы торий — плутоний должны иметь лучшую размерную стабильность [39].

Высокую радиационную стойкость при выгорании плутония до 60 % имеют сплавы плутония с алюминием (при содержании 0,5—20 вес. % плутония) [55]. Структура этих сплавов с большим содержанием плутония двухфазная и представляет собой отдельные зерна хрупкого интерметаллического соединения  $AlPu_4$ , диспергированные в пластичной алюминиевой матрице.

Очень хорошую размерную стабильность показывают также сплавы плутония с цирконием (при содержании последнего до 36,4 вес. %). Это подтверждают радиационные испытания сплавов при 500° С, т. е. в области структуры твердого раствора на основе  $\delta$ -фазы плутония. При выгорании



до 0,83% всех атомов форма образцов таких сплавов практически не изменялась, причем наиболее высокую радиационную стойкость имел сплав Zr—40 вес.% Pu [56].

Радиационная стойкость жидкометаллического горючего на основе сплавов плутония с железом и церием весьма высока, но при работе с ним возникают сложные проблемы выбора конструкционных материалов, совместимых с жидкометаллическим топливом.

## § 2. ОКИСНОЕ ГОРЮЧЕЕ

Окисное ядерное горючее с использованием  $\text{PuO}_2$  имеет ряд преимуществ перед металлическим плутонием.

Двуокись урана с содержанием плутония порядка 1—5% может быть использована как топливо для реакторов на тепловых нейтронах (в которых  $\text{U}^{235}$  заменен на  $\text{Pu}^{239}$ ); при содержании  $\text{PuO}_2$  в  $\text{UO}_2$  больше 10% топливо может быть использовано в реакторах на быстрых нейтронах [30, 30a]. В СССР топливо из  $\text{PuO}_2$  использовано для экспериментального реактора БР 5 на быстрых нейтронах [60] и намечается для использования в реакторе БН-350 [33].

В США и других странах окисное топливо из  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  используется для реакторов на тепловых и быстрых нейтронах [12, 13, 28]. Для характеристики применения  $\text{PuO}_2$  как горючего в табл. 22 приводятся типы твэлов и состав входящего в них окисного топлива [12].

Таблица 22

Характеристика плутониевых твэлов, изготовленных  
в лаборатории «Нумек» [12]  
(материал оболочки — циркалой-2)

| Тип твэла        | Состав окисного горючего                     | Содержание плутония, кг | Число твэлов |
|------------------|----------------------------------------------|-------------------------|--------------|
| Окисные таблетки | $\text{UO}_2 + 5\% \text{PuO}_2 + \text{Fs}$ | 1,5                     | 8000         |
| Стержневые       | $\text{UO}_2 + 6,6\% \text{PuO}_2$           | 26                      | 530          |
|                  | $\text{UO}_2 + 1,5\% \text{PuO}_2$           | 7,5                     | 545          |

## Окислы плутония

Окислы плутония по своему составу и свойствам во многом отличаются от окислов урана.

Плутоний образует три устойчивых окисла, структура и плотность которых приведены в табл. 23 [61].

Таблица 23

## Окислы плутония

| Состав                                                                   | Тип решетки                      | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|
| $\text{PuO}_2$                                                           | Гранецентрированная кубическая   | 11,46                                      |
| $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ (вероятного состава $\text{PuO}_{1,62}$ ) | Объемноцентрированная кубическая | 10,2                                       |
| $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$                                            | Гексагональная                   | 11,47                                      |

Оксид  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  хорошо изучен. Он изоморфен с полуторными оксидами редкоземельных элементов и может быть приготовлен восстановлением двуокиси металлического плутония при температуре выше  $1500^\circ\text{C}$ . Существование оксида  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  некоторое время подвергалось сомнению, причем фазовый состав его был определен переменным от  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  до  $\text{Pu}_4\text{O}_7$ . Этот оксид можно получить нагреванием  $\text{PuO}_2$  при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$  в вакууме или в инертной атмосфере, а также восстановлением водородом или углеродом [62, 63]. Фазовые отношения между оксидами плутония

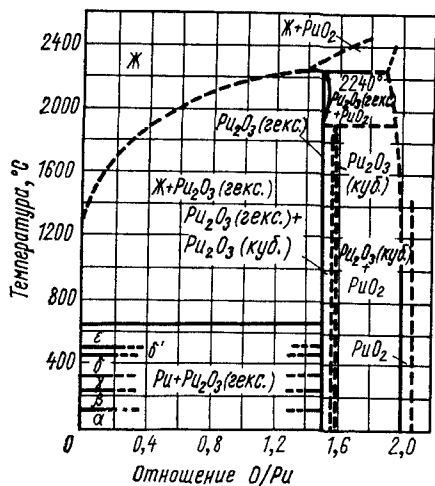


Рис. 20. Предварительная диаграмма состояния системы плутоний — кислород.

приведены на предварительной диаграмме состояния системы плутоний — кислород (рис. 20) [64].

Для изготовления керамических и дисперсионных твэлов наибольший интерес представляет двуокись плутония, которая термодинамически устойчива на воздухе до  $2000^\circ\text{C}$ . Давление кислорода над  $\text{PuO}_2$  при этой температуре определено равным  $0,07\text{—}0,08\text{ атм.}$

Давление пара над  $\text{PuO}_2$  при других температурах может быть вычислено из соотношения [63а]

$$\lg p = -\frac{29\,240}{T} + 8,072 \text{ (атм.)}.$$

Полученные по этой формуле для интервала температур  $1773\text{—}2273^\circ\text{K}$  значения давления пара приведены в табл. 24.

Двуокись плутония готовят прокаливанием на воздухе или в кислороде металлического плутония, его гидроксида, нитрида, оксалатов и других соединений. При получении  $\text{PuO}_2$  из оксалатов и перекиси плутония разложение проводят при медленном нагреве до  $700\text{—}900^\circ\text{C}$ . Для получения кристаллической  $\text{PuO}_2$ , пригодной для изготовления керамических и дисперсионных твэлов,  $\text{PuO}_2$  окончательно прокаливают при  $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$ .

Таблица 24

Упругость пара над  $\text{PuO}_2$  в интервале  $1773\text{—}2273^\circ\text{K}$  [63а]

| Температура,<br>$^\circ\text{K}$ | Давление,<br>мм рт. ст. | Температура,<br>$^\circ\text{K}$ | Давление,<br>мм рт. ст. |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1773                             | $2,8 \cdot 10^{-6}$     | 2073                             | $7,0 \cdot 10^{-4}$     |
| 1873                             | $2,2 \cdot 10^{-5}$     | 2173                             | $3,1 \cdot 10^{-3}$     |
| 1973                             | $1,4 \cdot 10^{-4}$     | 2273                             | $1,3 \cdot 10^{-2}$     |

В зависимости от исходного материала и температуры прокаливания отклонение от стехиометрического состава наблюдается в пределах  $\text{PuO}_2\text{—PuO}_{2,09}$ . При изменении стехиометричности меняются физические и химические свойства  $\text{PuO}_2$ . Так, например, температура плавления чистой  $\text{PuO}_2$ , по данным различных авторов, находится в пределах от  $2170$  до  $2355^\circ\text{C}$ , что объясняется потерями кислорода при нагревании в вакууме. При равновесном давлении кислорода, равном примерно  $1\text{ атм.}$ , точка плавления чистой  $\text{PuO}_2$  определена равной  $2400^\circ\text{C}$  [65].

Коэффициент линейного термического расширения спеченной  $\text{PuO}_2$  сравним с коэффициентом расширения  $\text{UO}_2$ . Среднее значение его для интер-

вала температур 25—1000° С определено равным  $9,7 \cdot 10^{-6}$  единиц на 1° С; в образцах с недостатком кислорода примерного состава  $Pu_4O_7$  коэффициент термического расширения в том же интервале температур повышается до  $13 \cdot 10^{-6}$  единиц на 1° С [65].

Двуокись плутония — химически прочный тугоплавкий окисел. Энтальпия  $PuO_2$  при 298° К —  $\Delta H = 251$  ккаль/моль. Этот окисел нерастворим в кислотах и щелочах, однако при высоких температурах он может восстанавливаться до низших окислов, карбидов или металлического плутония (табл. 25).

Таблица 25

Совместимость  $PuO_2$  с различными материалами [66]

| Материал | Температура, °С | Характер взаимодействия                                                                                                                       |
|----------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| U        | 800             | Частичное восстановление до $Pu_2O_3$                                                                                                         |
| Th       | 800             | Частичное восстановление до $Pu_2O_3$ ; при 1000° С частичное восстановление до металлического плутония, образующего твердый раствор с торием |
| Zr       | 1160            | Частичное восстановление до $Pu_2O_3$                                                                                                         |
| Fe       | 1300            | » »                                                                                                                                           |
| Al       | 600             | Взаимодействия нет                                                                                                                            |
| Mg       | 500             | Частичное восстановление до $Pu_2O_3$ ; при 600° С признаки восстановления до металлического плутония                                         |
| C        | 1000            | Частичное восстановление до $Pu_2O_3$ ; при 1200° С медленное образование $PuC$ , при 1850° С образование $PuC$ и $Pu_2C_3$                   |

Твердые растворы  $UO_2$  —  $PuO_2$

Двуокись плутония образует непрерывный ряд твердых растворов с  $UO_2$ . При растворении  $UO_2$  в  $PuO_2$  параметр решетки последнего линейно изменяется в широком интервале концентраций. Добавка  $PuO_2$  оказывает стабилизирующее влияние на флюоритную кубическую структуру  $UO_2$  (аналогично влиянию  $ThO_2$ ). При содержании  $PuO_2$  выше 40% кубическая структура  $UO_2$  сохраняется при нагревании на воздухе до высоких температур [67]. Хотя точные границы стабилизирующего действия  $PuO_2$  не определены, установлено, что смеси порошков системы  $UO_2$  —  $PuO_2$  (содержащие примерно 30%  $PuO_2$ ) наиболее подходят для реакторов на быстрых нейтронах. При спекании их на воздухе не образуется фаз, подобных  $U_3O_8$ .

Для системы  $UO_2$  —  $PuO_2$  характерно, что один окисел в ней ( $UO_2$ ) склонен к окислению, а другой ( $PuO_2$ ) — к восстановлению. Склонность  $PuO_2$  к потере кислорода с образованием фазы  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  является недостатком, остающимся даже в том случае, когда  $Pu_2O_3$  находится в твердом растворе с  $UO_2$  (по крайней мере при содержании  $PuO_2$  больше 20%). Это обстоятельство усложняет технологию спекания смеси порошков  $UO_2$  и  $PuO_2$ . При спекании смеси порошков  $UO_2$  и  $ThO_2$  такой недостаток отсутствует.

Линии ликвидуса и солидуса в водороде и гелии для системы  $UO_2$  —  $PuO_2$  показаны на рис. 21, из которого видно, что линия ликвидуса в водороде лежит ниже, чем в гелии [68]. Это объясняется, по-видимому, образованием фазы  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  в восстановительной атмосфере водорода. Коэффициент термического расширения  $UO_2$  с 1%  $PuO_2$  существенно не отличается от такового для чистой  $UO_2$ . Керамические таблетки из двуокиси плутония с плотностью 94% теоретической были приготовлены сухим прессованием порошков (полученных из оксалата) с последующим спеканием при 1500° С в водороде, насыщенном при комнатной температуре водяным паром [63]. Метод приготовления порошка  $PuO_2$  оказывает значительное влияние на температуру

спекания. Было найдено, что образцы имеют наибольшую плотность, если изготовлены из порошков  $\text{PuO}_2$ , полученных прокаливанием оксалата при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . Прокаливание оксалата при более низких температурах не обеспечивает полноты разложения; остающиеся следы оксалата в двуокиси при спекании вызывают распухание таблеток. Прокаливание оксалата плутония при более высокой температуре приводит к росту зерна без сохранения кристаллографической формы исходных частичек окиси.

Таблица 26

Плотность спеченной в течение 4 ч  $\text{PuO}_2$  в водороде (1 атм), содержащем различное количество кислорода

| $T, ^\circ\text{C}$ | Парциальное давление кислорода, атм | Плотность спеченной $\text{PuO}_2$ , г/см <sup>3</sup> | $T, ^\circ\text{C}$ | Парциальное давление кислорода, атм | Плотность спеченной $\text{PuO}_2$ , г/см <sup>3</sup> |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1300                | $10^{-15}$                          | 8,5                                                    | 1500                | $10^{-15}$                          | 10,0                                                   |
|                     | $10^{-10}$                          | 9,4                                                    |                     | $10^{-10}$                          | 10,4                                                   |
| 1400                | $10^{-15}$                          | 9,3                                                    |                     | $10^{-5}$                           | 9,7                                                    |
|                     | $10^{-10}$                          | 10,0                                                   |                     | $10^{-15}$                          | 10,2                                                   |
|                     | $10^{-5}$                           | 9,5                                                    |                     | $10^{-10}$ *                        | 10,5                                                   |
|                     |                                     |                                                        |                     | $10^{-5}$                           | 10,0                                                   |

\* Водород, насыщенный парами воды (при комнатной температуре).

Плотность спеченной  $\text{PuO}_2$  сильно зависит от парциального давления кислорода в атмосфере печи (табл. 26) [63]. Наивысшая плотность при каждой температуре соответствует парциальному давлению кислорода около  $10^{-10}$  атм. При этом давлении равновесное отношение атомов кислорода и плутония лежит в пределах 1,98—2,00 для всех изученных температур.

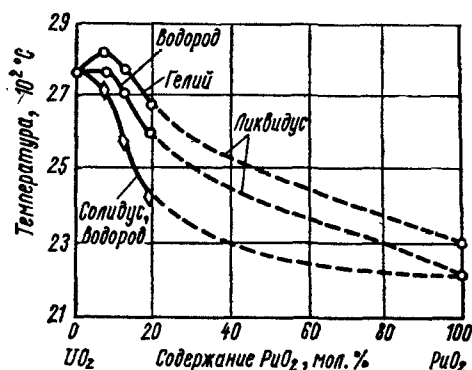


Рис. 21. Линии ликвидуса и солидуса в системе  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ .

На плотность керамики из смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  влияют те же факторы, что при спекании чистой  $\text{PuO}_2$ , а именно: а) способ приготовления исходных порошков; б) температура спекания и в) атмосфера спекания. Однако механизм спекания в этом случае представляется иначе, чем для чистой окиси. При нагревании спрессованных порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  до  $1500^\circ\text{C}$  протекают одновременно два процесса: образование твердого раствора благодаря взаимной диффузии катионов и уплотнение.

Уплотнение смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  в атмосфере аргона и водорода изучалось в работе [63].

При использовании уранатных порошков  $\text{UO}_2$  (со средней поверхностью примерно  $6\text{ м}^2/\text{г}$ ) и порошков  $\text{PuO}_2$  из оксалата (со средней поверхностью примерно  $28\text{ м}^2/\text{г}$ ) было найдено, что в атмосфере аргона смеси порошков спекаются при  $1400\text{--}1700^\circ\text{C}$  с образованием флюоритной кубической фазы. При спекании смеси порошков, содержащих более 20%  $\text{PuO}_2$ , в атмосфере водорода образуется вторая фаза из  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , вероятно, за счет восстановления  $\text{PuO}_2$  перед завершением процесса образования твердого раствора. Графики изменения плотности спеченного в этих средах материала после выдержки в течение  $1650^\circ\text{C}$  показаны рис. 22.

Было установлено, что спеченные в водороде образцы с содержанием от 5 до 15% плутония имеют отношение атомов кислорода к металлу, равное 1,98—1,99. Образование твердого раствора можно ускорить спеканием в окислительной атмосфере. Особенно эффективно спекание в атмосфере  $\text{CO}_2$ , проведенное непосредственно после прессования размолотого в шаровой мельнице порошка. В этом случае в твердый раствор переходит 99,7% плутония при спекании в течение 4 ч при  $1400^\circ\text{C}$ . Плотность спеченного материала при этом выше 95% теоретической. Отношение атомов кислорода к металлу в данном материале около 2,1. Можно ожидать, что при облучении в реакторе эта величина отношения будет уменьшаться.

### Получение порошков $\text{UO}_2$ — $\text{PuO}_2$ и их спекание

Приготовление смесей порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  может быть достигнуто механическим смешиванием отдельно приготовленных окисей металлов, а также соосаждением плутония и урана из нитратных растворов в виде смешанного осадка, который при прокаливании образует твердый раствор окисей.

Механическое смешивание теперь признано лучшим способом по сравнению с соосаждением, так как предполагается, что оно будет дешевле примерно на 20% [13]. Эта экономия связана с применением при механическом смешивании более простого оборудования и с уменьшением количества перерабатываемого плутония на последних «мокрых» операциях, наиболее опасных в отношении критичности. Недостатком этого метода является трудность достижения однородности смеси, но за последнее время получены данные, что облучение улучшает однородность механически смешанного горючего.

Метод соосаждения был исследован в работе [69], в которой авторы производили соосаждение плутония и урана аммиаком из нитратного раствора с последующим прокаливанием и восстановлением порошка водородом. Полученный твердый раствор порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  подвергали холодному прессованию и спеканию.

Применение порошков в виде твердого раствора ограничивает возможности восстановления при спекании в водороде. Однако при содержании плутония выше 40% происходит некоторое дополнительное восстановление с образованием вторичной кубической фазы  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-n}$ . При более низком содержании плутония незначительное восстановление все же, по-видимому, происходит.

Во всех случаях порошки, полученные соосаждением, спекаются в водороде до более высокой плотности, чем при обычном смешивании. Это можно видеть из табл. 27, в которой приводятся данные о спекании порошков, содержащих 1 и 10%  $\text{PuO}_2$  [70]. Наоборот, порошки, содержащие 1%  $\text{PuO}_2$  и приготовленные механическим смешиванием, спекаются в атмосфере  $\text{CO}_2$  лучше, чем соосажденные порошки, что не совсем понятно и до сих пор не объяснено.

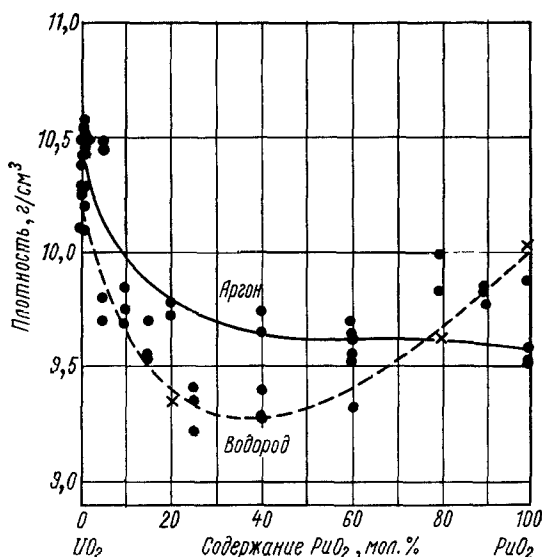


Рис. 22. Спекаемость смесей двуокисей урана и плутония при  $1650^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона (●) и водорода (×).

Подробное изучение приготовления порошков  $\text{UO}_2$  с 1%  $\text{PuO}_2$  методом соосаждения аммиаком из нитратного раствора проводилось в работе [71]. Порошки с лучшей спекаемостью получались при непрерывном методе осаждения при определении pH. При  $\text{pH} = 7 \div 10$  и температуре раствора от 25 до 98° С с применением водного или газообразного аммиака получались порошки, которые легко спекались в водороде при 1500—1550° С в течение 2 ч. Плотность спеченного материала при этом составляет 10,5 г/см<sup>3</sup>. Более низкие плотности этого материала (около 9,5 г/см<sup>3</sup>) были получены при спекании в углекислом газе. Интересно отметить, что при спекании чистой  $\text{UO}_2$  в аналогичных условиях плотность лежит в пределах от 8,6 до 9,6 г/см<sup>3</sup>. Это указывает на то, что присутствие 1%  $\text{PuO}_2$  улучшает спекаемость  $\text{UO}_2$  в водороде.

Таблица 27

Спекаемость порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$ , полученных смешиванием и соосаждением

| Содержание $\text{PuO}_2$ , % | Смешивание (М) или соосаждение (С) | Атмосфера     | Температура спекания (ч), °С | Плотность         |                 |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------------------|-------------------|-----------------|
|                               |                                    |               |                              | г/см <sup>3</sup> | % теоретической |
| 1                             | М                                  | $\text{H}_2$  | 1400                         | 8,4               | 76              |
| 1                             | М                                  | $\text{H}_2$  | 1500                         | 10,1              | 92              |
| 1                             | С                                  | $\text{H}_2$  | 1500                         | 10,6              | 96,5            |
| 1                             | М                                  | $\text{CO}_2$ | 1400                         | 10,6              | 96,5            |
| 1                             | С                                  | $\text{CO}_2$ | 1550                         | 9,9               | 90              |
| 10                            | М                                  | $\text{CO}_2$ | 1550                         | 10,6              | 96,5            |
| 10                            | М                                  | $\text{H}_2$  | 1650                         | 9,7               | 88              |
| 10                            | С                                  | $\text{CO}_2$ | 1550                         | 10,0              | 91              |
| 10                            | С                                  | $\text{H}_2$  | 1550                         | 10,5              | 96              |

На эффективность соосаждения плутония с ураном оказывает влияние валентность его ионов в растворе. Полное соосаждение достигается, когда уран присутствует в шестивалентном состоянии, а плутоний — в четырехвалентном. При этом уран осаждается в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ , а плутоний — в виде  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ . В присутствии  $\text{Pu}(\text{VI})$  в виде  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$  образуется устойчивый коллоидный раствор, из которого плутонат аммония полностью адсорбируется на поверхности кристаллов ураната аммония. Недостатком способа соосаждения аммиаком является то, что тонкий осадок диураната аммония медленно фильтруется.

С целью устранения этого недостатка был разработан и рекомендован метод соосаждения  $\text{U}(\text{IV})$  и  $\text{Pu}(\text{III})$  из нитратных растворов в виде оксалатов (щавелевой кислотой) [72]. Но на практике наибольшее применение и значение получил метод соосаждения  $\text{U}(\text{VI})$  и  $\text{Pu}(\text{IV})$  аммиаком.

По данным работы [73], спеченные из соосажденного этим методом порошка таблетки с содержанием 80 вес.%  $\text{UO}_2$  и 20 вес.%  $\text{PuO}_2$  имели стехиометрический состав, плотность около 95% теоретической (10,57 г/см<sup>3</sup>) и температуру плавления 2700° С. Коэффициент теплопроводности таблеток такого состава при 20° С был равен 0,0149 кал/(см·сек·град). Изготовление таблеток проводилось по следующей технологической схеме:

- 1) сушка соосажденного осадка ураната и гидроокиси;
- 2) восстановление водородом при 750° С в течение 2 ч;
- 3) дробление и просев;
- 4) холодное прессование при  $p = 2,7 \text{ Т/см}^2$  до плотности, равной 50% теоретической;
- 5) спекание в молибденовых лодочках в течение 4 ч при 1600° С в атмосфере, содержащей 94%  $\text{He}$  — 6%  $\text{H}_2$ , насыщенной при комнатной температуре водяным паром.

Метод изготовления таблеток из механически смешанных порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  (рис. 23) наиболее подробно был изучен в работе [13].

Применение смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$ , взятой в весовом отношении 3 : 1, позволяло получать после механического смешивания, холодного прессования (или вибрационного уплотнения) и спекания таблетки плотностью  $10,7 \text{ г/см}^3$  (97,5% теоретической). Спекание проводили при температуре  $1650^\circ \text{C}$  в течение 5 ч в восстановительной атмосфере (90% аргона и 10% водорода). Другие методы уплотнения порошков, например выдавливание и ротационная ковка, вызывали появление остаточных напряжений и образование трещин.

#### Радиационная стойкость горючего из $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$

Стойкость при облучении в реакторе твердых растворов  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  существенно не отличается от стойкости спеченной  $\text{UO}_2$  [74—76]. При облучении окисных таблеток (с 20 вес.%  $\text{PuO}_2$ ) в реакторах на тепловых нейтронах до  $110\,000 \text{ Мвт} \times \text{сутки/т}$  при максимальной мощности твэла около  $125 \text{ кВт/м}$  каких-либо заметных изменений структуры и внешних размеров не было замечено [13]. При облучении таблеток в реакторах на быстрых нейтронах выгорание их доходило до  $77\,400 \text{ Мвт} \cdot \text{сутки/т}$  при максимальной мощности твэла около  $72 \text{ кВт/м}$ .

При этом изменений структуры зерна, формы твэла и его теплопроводности также не было обнаружено [74]. Было замечено, что в результате облучения таблеток с низкой плотностью (65—75% теоретической плотности) происходило их уплотнение и спекание.

Установлено, что топливо из механических смесей  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  менее склонно к росту зерна и газовыделению, чем при использовании топлива из соосажденного порошка [63а, 75].

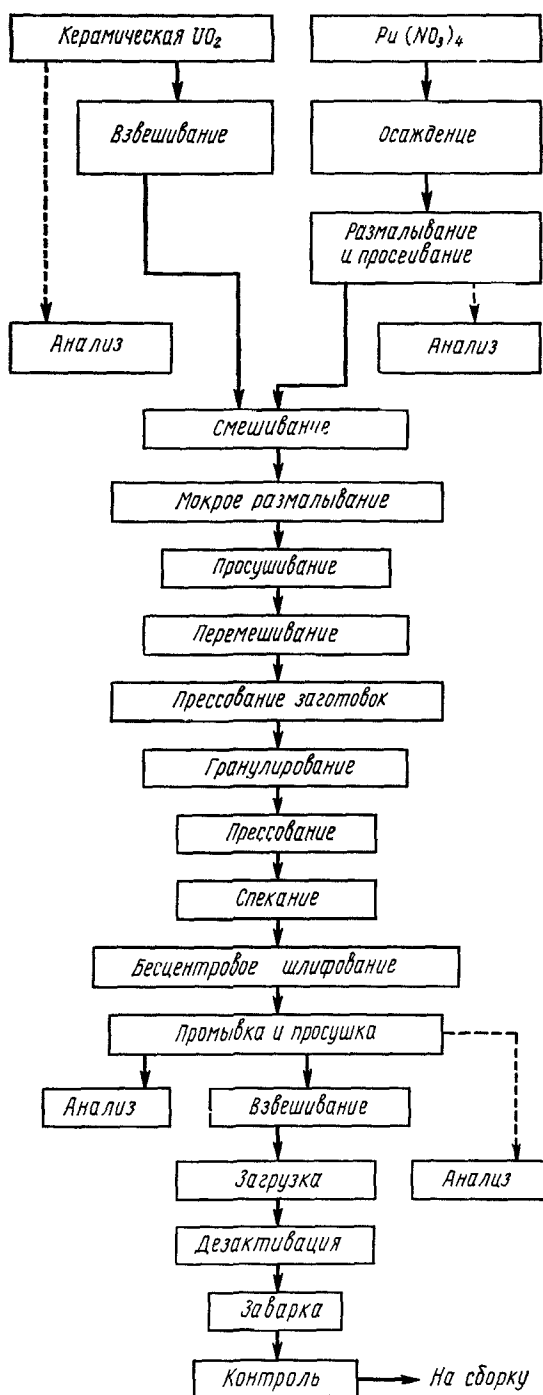


Рис. 23. Технологическая схема изготовления твэлов из  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  методом таблетирования.

## Приготовление дисперсного горючего

Для использования плутония в качестве ядерного горючего большое значение имеют металлокерамические композиции:

$U-PuO_2$ ,  $Zr-PuO_2$ ,  $Fe-PuO_2$ ,  $Mg-PuO_2$ ,  $Al-PuO_2$  и  $Th-PuO_2$ .

Технология изготовления таких керметов, например  $Th-PuO_2$ , следующая: порошок тория (0,053 мм) и порошок  $PuO_2$  (0,149 мм) взвешивают в камере и загружают в герметично закрывающиеся контейнеры. Затем эти контейнеры в заваренных пластмассовых оболочках транспортируют из камеры к смесителям. Смешивание производят в течение 1,5—2 ч. Затем производят холодное прессование брикетов и их спекание при  $1300^\circ C$  в течение 2 ч. Спеченные брикеты взвешивают, контролируют по размерам, плотности и другим показателям, а затем производят укупорку сердечников в алюминиевую оболочку.

При производстве высокотемпературных твэлов двуокись плутония часто вводят в пористую инертную несущую матрицу, например графит. Графитовые матрицы кипятят в растворе нитрата плутония, затем просушивают и прокаливают при  $1000^\circ C$ . При этом нитрат плутония переходит в двуокись. За один цикл пропитки можно получить концентрацию  $PuO_2$   $100 \text{ мг/см}^3$ .

За несколько циклов пропитки концентрацию  $PuO_2$  можно увеличить до  $600 \text{ мг/см}^3$ . При таком способе введения  $PuO_2$  в графит важное значение имеет равномерность распределения двуокиси. Диспергирование  $PuO_2$  зависит от однородности пор графита, его плотности и концентрации раствора нитрата. Содержание плутония в пропитанном графите при этом можно задавать с точностью 5—10%. Твэлы дисперсионного типа с матрицей из графита представляют собой удачное сочетание ядерного горючего, замедлителя и тугоплавкого конструкционного материала. Такие тепловыделяющие элементы могут обладать высокой теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения и значительной прочностью при изменении в широких пределах содержания диспергированного топлива.

Поскольку графитовая матрица способна работать при более высоких температурах и тепловыделениях, то можно ожидать, что применение подобных тепловыделяющих элементов позволит осуществить более дешевое и эффективное преобразование энергии деления в полезную мощность. Эти предположения подтверждаются испытаниями твэлов на радиационную стойкость [77], которые свидетельствуют о том, что такие твэлы способны работать при высоких температурах, больших температурных градиентах и значительных выгораниях.

## § 3. КАРБИДНОЕ ГОРЮЧЕЕ

### Система плутоний — углерод

Подробное изучение системы плутоний — углерод было проведено в работах [78—80]. В этой системе (рис. 24) обнаружены две устойчивые фазы — монокарбид  $PuC$  и полуторный карбид плутония  $Pu_2C_3$  (табл. 28).

Таблица 28

Карбиды плутония

| Состав      | Тип решетки                      | Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup> | Точка плавления, °C                        |
|-------------|----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $PuC_{1-x}$ | Гранецентрированная кубическая   | 13,99                                      | 1654° C, распад по перитектической реакции |
| $Pu_2C_3$   | Объемноцентрированная кубическая | 12,70                                      | 2050° C, то же                             |



Параметр решетки монокарбида  $\text{PuC}_{1-x}$  (4,958—4,974 Å) зависит от содержания углерода и кислорода в образце. Параметр решетки полупуторного карбида (8,126—8,131 Å) изменяется меньше; по-видимому, его состав также колеблется. В первых работах по изучению системы плутоний — углерод отмечалось, что кроме монокарбида и полупуторного карбида в системе при

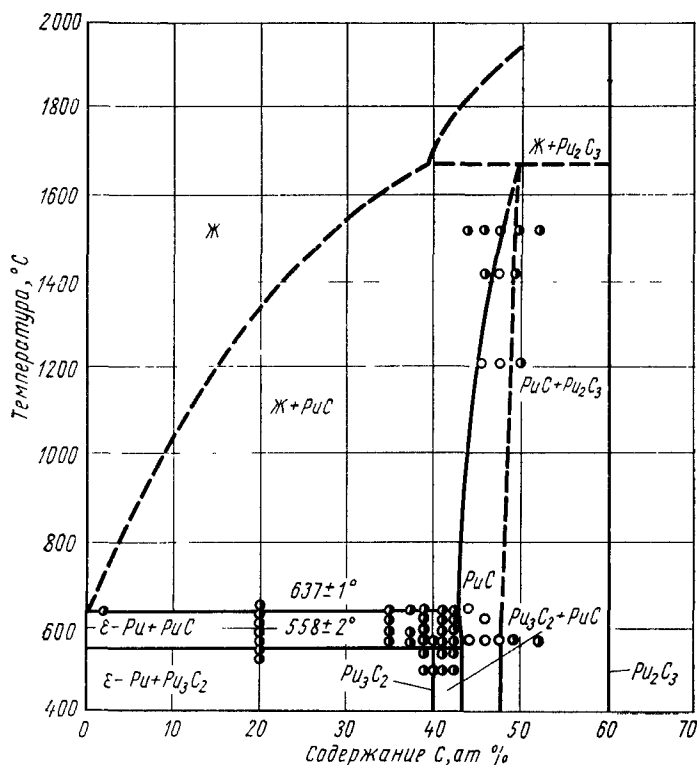


Рис. 24. Диаграмма состояния системы плутоний — углерод:

○ — однофазные сплавы; ● — двухфазные сплавы.

температуре выше 1750° С существует дикарбид плутония  $\text{PuC}_2$ . Но позднее это не было подтверждено, и в последнем варианте диаграммы плутоний — углерод дикаридная фаза отсутствует.

Наиболее характерной чертой монокарбидной фазы плутония является ее относительно низкая точка плавления (1654° С), в которой она распадается по перитектической реакции на богатую плутонием жидкость и  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ . Второй особенностью монокарбидной фазы плутония является существование довольно широкой однофазной области  $\text{PuC}$  при содержании углерода от 43,5 до 48 ат. % (3,73—4,43 вес. %). При содержании углерода более 48 ат. % начинает образовываться полупуторный карбид и система становится двухфазной.

### Свойства карбидов плутония

Монокарбид плутония имеет сравнительно невысокую температуру плавления (1654° С) и относительно низкую теплопроводность (рис. 25). Равновесное давление паров плутония над  $\text{PuC}$  на несколько порядков выше, чем давление паров урана над  $\text{UC}$  при сравнимых температурах [73, 81]. Так, например, при температурах 1500 и 1565° С давление паров над  $\text{PuC}$  составляет соответственно  $2,89 \cdot 10^{-4}$  и  $3,12 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Микротвердость  $\text{PuC}$  зависит от содержания в нем углерода и для образцов, по составу близких к стехиометрическому, равна 1100—1300 кг/мм<sup>2</sup> [82].

Таблица 29

**Коэффициенты термического расширения PuC [82]**

| Температура,<br>°C | $\alpha, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ | Температура,<br>°C | $\alpha, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 100                | 8,9                                 | 500                | 11,2                                |
| 200                | 9,5                                 | 600                | 11,8                                |
| 300                | 10,1                                | 700                | 12,4                                |
| 400                | 10,7                                | 800                | 12,9                                |

Коэффициенты термического расширения спеченного монокарбида плутония с содержанием 4,4 вес.% (47,7 ат.%) углерода и 0,3 вес.% никеля приведены в табл. 29.

Монокарбид плутония легко окисляется при нагревании на воздухе и подвергается гидролизу при кипячении в воде и кислотах. Энтальпия PuC при 298° K  $-\Delta H = 3,7 \pm 3,1 \text{ ккал/моль}$  [83], что свидетельствует о его нестойкости при контакте с другими металлами. Химическая нестойкость PuC делает очень трудным выбор стойких конструкционных материалов для оболочек твэлов из PuC. Поэтому чистый PuC как горючее не используют, он нашел применение в смеси с UC.

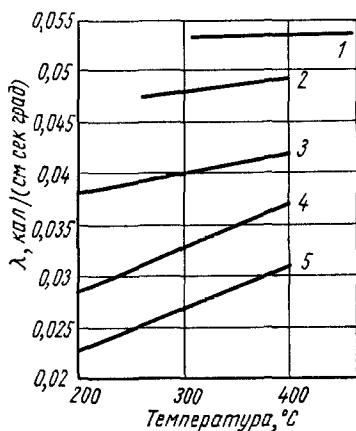


Рис. 25. Зависимость коэффициента теплопроводности твердых растворов от температуры и содержания плутония:

1 — UC; 2 —  $(U_{0,9}Pu_{0,1})C$ ; 3 —  $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ ; 4 —  $(U_{0,7}Pu_{0,3})C$ ; 5 —  $Pu_{0,14}C_{0,86}$ .

### Твердые растворы UC — PuC

Изоморфность кристаллических решеток PuC и UC позволяет получать однофазные твердые растворы  $(U, Pu)C$  до 64 мол.% PuC (рис. 26). При более высоком содержании плутония образуются две фазы, соответствующие составам  $(U, Pu)C_{1-x}$  и  $(U, Pu)_2C_3$ . Твердые растворы  $(U, Pu)C$  в значительной мере свободны от многих недостатков, присущих чистому PuC. С повышением содержания в них урана резко возрастает теплопроводность (см. рис. 25) и уменьшается летучесть [73]. Повышается их химическая прочность и совместимость с оболочечными материалами. По данным работ [73, 84], твердые растворы  $(U, Pu)C$  при температуре около 600° C за 4000 ч не взаимодействуют с не-

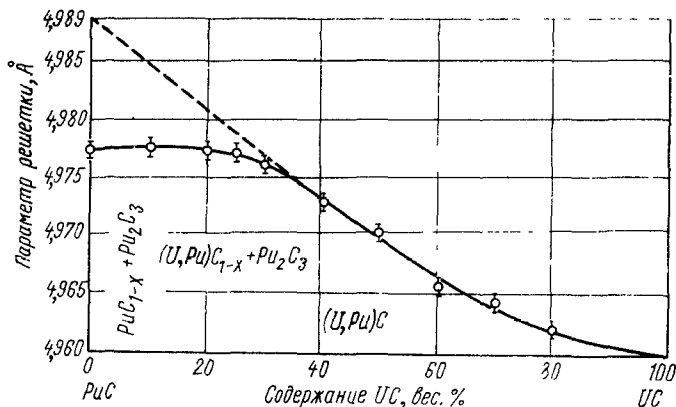


Рис. 26. Изменение параметров решетки в системе UC — PuC.

рижавеющей сталью, сплавами Nb — 1% Zr и инконелем. Подобно UC, они хорошо совместимы с жидкометаллическими теплоносителями (Na и Na — K). Горючее из (U, Pu)C имеет хорошую размерную стабильность при облучении и сравнительно небольшое осколочное газовыделение. Образцы состава  $(U_{0.9}Pu_{0.1})C$  и  $(U_{0.8}Pu_{0.2})C$  при облучении до выгорания  $800\text{—}16\,500\text{ Мвт} \times \text{сутки/т}$  и температуре в центре  $480\text{—}1010^\circ\text{C}$  не изменили своих размеров и не показали укрупнения зерна [74, 84].

### Приготовление сплавов PuC — UC

Монокарбид плутония и его твердые растворы могут быть приготовлены методами, аналогичными описанным для карбидов урана. Однако газовый метод с использованием метана или пропана, который обычно используют для получения UC, не применяют из-за трудности разложения гидрида плутония [73, 85]. Восстановление окислов плутония углеродом в вакууме,

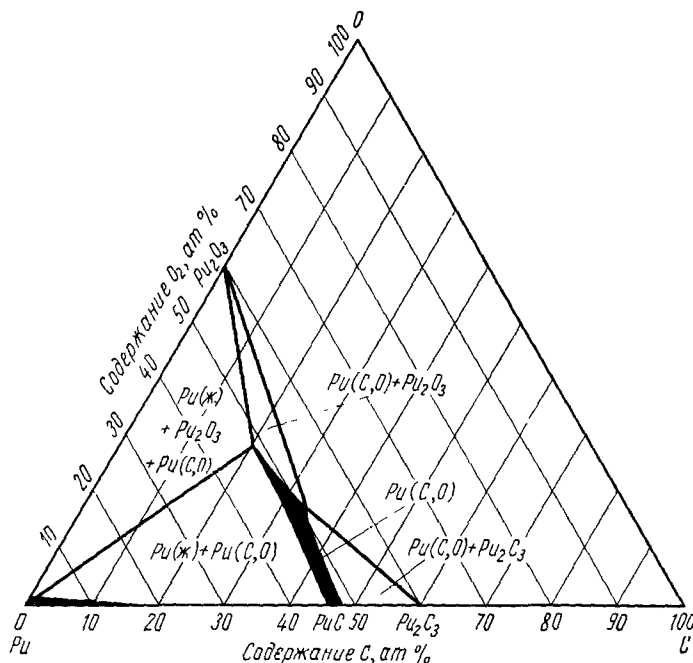


Рис. 27. Изотермический разрез тройной системы плутоний — углерод — кислород в интервале  $1000\text{—}1400^\circ\text{C}$ .

позволяющее сократить число операций до минимума и исключить манипуляции с тонкораздробленным порошком металлического плутония, считается наиболее перспективным. В качестве исходного материала для восстановления при этом выгоднее брать окислы (U, Pu) $O_2$ , полученные соосаждением из растворов, а не механические смеси отдельно приготовленных порошков препаратов. Восстановление окислов в вакууме производится при  $1400\text{—}1500^\circ\text{C}$  и непрерывной откачке. Для получения однофазного продукта шихта предварительно брикетуется и соотношение Pu $O_2$  : C в нем должно быть равно 2,95 [85], иначе восстановление идет с образованием Pu $_2$ C $_3$  почти постоянного состава даже в том случае, когда отношение Pu $O_2$  : C равно 2,6 [86]. Постоянство состава полуторного карбида плутония, по-видимому, объясняется удержанием кислорода в виде оксикарида PuC $_{1-x}$ O $_x$  (рис. 27) [87], который требует избыточного углерода, необходимого для образования Pu $_2$ C $_3$ .

Исходные порошки  $\text{PuC}$  для металлокерамического получения компактного карбида могут быть получены также карбидизацией гидрида плутония. В работе Ф. Г. Решетникова и др. [82] гидрид плутония, полученный из металлического плутония гидрированием при  $280^\circ\text{C}$ , смешивали с углеродом (40% ацетиленовой сажи и 60% графита) и связующей добавкой (1,5%-ный раствор парафина в бензине). Полученную шихту перемешивали и из нее под давлением  $5\text{--}6\text{ т/см}^2$  прессовали таблетки. Карбидизацию таблеток проводили в вакуумных печах при  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Продукт карбидизации затем измельчали до крупности —  $0,044\text{ мм}$ , смешивали с раствором парафина в бензине и прессовали при давлении  $4\text{--}10\text{ т/см}^2$ . Таблетки из монокарбида плутония спекали в вакууме примерно  $1\cdot 10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$  при температуре  $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ . Полученный продукт имел плотность  $92,0\text{--}96,0\%$  теоретической и содержал кроме  $\text{PuC}$   $10\text{--}15\%$   $\text{Pu}_2\text{C}_3$ . Лучшие результаты по спеканию  $\text{PuC}$  были достигнуты при добавке в шихту  $0,2\%$  никеля, который выполнял роль активатора. Применение активатора при спекании  $\text{PuC}$  позволило снизить температуру спекания и получить однофазные сплавы плотностью более  $95\%$  теоретической.

К активатору, вводимому в  $\text{PuC}$ , предъявляются следующие требования: 1) его температура плавления должна быть несколько ниже температуры спекания; 2) металл-активатор должен обладать минимальным сродством к углероду, чтобы сохранялась жидкая фаза в процессе спекания; 3) металл-активатор не должен иметь большую летучесть в условиях спекания. Этим требованиям лучше других металлов удовлетворяет никель.

Для достижения более равномерного распределения никеля в карбиде предварительно приготавливали сплав плутония с никелем. Гидрирование этого сплава происходит быстрее, чем чистого плутония, и начинается при комнатной температуре сразу же после подачи водорода. Порошок гидрида сплава получается крупнее и измельчается несколько труднее, чем гидрид чистого плутония. Карбидизация гидрида сплава производилась по режиму, указанному выше.

## Г Л А В А    III

# МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПЛУТОНИЯ

### § 1. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ГОРЮЧЕГО

#### Состав облученного горючего и методы его регенерации

В ядерных реакторах, производящих плутоний, последний необходимо периодически отделять от урана и продуктов деления. Изменение состава урана после облучения в производящем плутоний реакторе при степени выгорания 0,56% характеризуется данными, приведенными в табл. 30 [87].

Таблица 30

**Изменение состава урана (вес.%) после облучения в реакторе при выгорании 0,56%**

| Период          | U <sup>238</sup> | U <sup>235</sup> | U <sup>236</sup> | Продукты деления | Pu <sup>239</sup> |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| До облучения    | 99,29            | 0,71             | —                | —                | —                 |
| После облучения | 99,01            | 0,43             | 0,04             | 0,24             | 0,28              |

В энергетических реакторах, работающих на природном или слабообогащенном уране, степень выгорания урана остается примерно на том же уровне. Реакторы, действующие на высокообогащенном уране, могут работать с большим процентом выгорания, но и здесь в отработанном ядерном горючем остается значительная часть исходного делящегося материала.

Во всех случаях при переработке отработанного горючего требуется весьма тщательная очистка его от продуктов деления. Общая радиоактивность ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) отработанного горючего [48, 89, 98] составляет несколько тысяч кюри на 1 т извлекаемого урана. Поэтому химической переработке ядерного горючего предшествует выдержка облученного материала от 2 до 6 месяцев, во время которой значительная часть короткоживущих осколков деления распадается. В результате этого активность топлива снижается в несколько раз, что значительно упрощает биологическую защиту персонала завода. Независимо от этого все процессы регенерации топлива осуществляются дистанционно.

В радиохимическом отношении задача регенерации отработанного горючего сводится к очистке его от продуктов деления (табл. 31) [98].

Как видно из табл. 31, основная активность продуктов деления приходится на долю Sr<sup>89</sup>, Y<sup>91</sup>, Zr<sup>95</sup>, Nb<sup>95</sup>, Ru<sup>103</sup>, Ru<sup>106</sup>, Ce<sup>141</sup> и Ce<sup>144</sup>. При непродолжительном охлаждении горючего опасно также жесткое излучение изотопов I<sup>131</sup>, Xe<sup>133</sup>, Pr<sup>143</sup> и Ba<sup>140</sup>, который превращается в La<sup>140</sup> ( $T_{1/2} = 40,2$  ч). Если период охлаждения длится год и более, то основная активность приходится

Основные продукты деления, имеющие техническое значение

| Изотоп               | Период полураспада       | Причина, по которой на изотоп обращается внимание | Энергия, Мэв   |               | Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, бари |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|----------------|---------------|--------------------------------------------------------|
|                      |                          |                                                   | β-излучения    | γ-излучения   |                                                        |
| Kr <sup>85</sup> *   | 10,60 лет                | (а, в)                                            | 0,670          | 0,54 (< 1%)   | < 15                                                   |
| Sr <sup>89</sup>     | 50,4 суток               |                                                   | 1,463          | Нет           | 0,5                                                    |
| Sr <sup>90</sup>     | 28 лет                   | (в, д)                                            | 0,61           | »             | 1,0                                                    |
| Y <sup>90</sup> **   | 64,2 ч                   |                                                   | 2,24           | »             | < 7                                                    |
| Y <sup>91</sup>      | 58 суток                 |                                                   | 1,55           | 1,19          |                                                        |
|                      |                          |                                                   |                | (< 0,1%)      |                                                        |
| Zr <sup>95</sup>     | 63,3 суток               | (б)                                               | 0,364 (54%)    | 0,754 (54%)   |                                                        |
|                      |                          |                                                   | 0,40 (43%)     | 0,722 (43%)   |                                                        |
| Nb <sup>95</sup>     | 35 суток                 | (б)                                               | 0,160          | 0,764         |                                                        |
| Mo <sup>99</sup>     | 67 ч                     |                                                   | 0,45 (13%)     | 0,741; 0,181; |                                                        |
|                      |                          |                                                   | 1,23 (87%)     | 0,040; 0,140  |                                                        |
| Tc <sup>99</sup>     | 2,12·10 <sup>5</sup> лет | (е)                                               | 0,29           | Нет           | 22                                                     |
| Ru <sup>103</sup>    | 41 сутки                 | (б)                                               | 0,217; 0,14    | 0,498         |                                                        |
| Ru <sup>106</sup>    | 1 год                    | (б, в)                                            | 0,0392         | Нет           |                                                        |
| Rh <sup>103</sup>    | Стабилен                 | (ж)                                               | —              | —             | 156                                                    |
| Rh <sup>106</sup> ** | 30 сек                   |                                                   | 3,53           | 0,513; 0,624  |                                                        |
| Te <sup>127m</sup> * | 105 суток                |                                                   | Нет            | 0,0885        |                                                        |
| Te <sup>127</sup> ** | 9,35 ч                   |                                                   | 0,69           | 0,42; 0,36    |                                                        |
| Te <sup>129m</sup> * | 33 суток                 |                                                   | Нет            | 0,106         |                                                        |
| Te <sup>129</sup> ** | 74 мин                   |                                                   | 1,45           | 0,027; 0,21;  |                                                        |
|                      |                          |                                                   |                | 0,48          |                                                        |
| I <sup>131</sup>     | 8,05 суток               | (а)                                               | 0,608; 0,335;  | 0,364; 0,637; | 50                                                     |
|                      |                          |                                                   | 0,250          | 0,284         |                                                        |
| Xe <sup>133</sup>    | 5,27 суток               | (а)                                               | 0,345          | 0,081         | 190                                                    |
| I <sup>135</sup>     | 6,7 ч                    |                                                   | 0,47; 1,0; 1,4 | 1,8; 1,27     |                                                        |
| Xe <sup>135</sup>    | 9,2 ч                    | (ж)                                               | 0,905; 0,55    | 0,60; 0,36    | 2,7·10 <sup>6</sup>                                    |
| Cs <sup>137</sup>    | 30 лет                   | (в)                                               | 0,523; 1,19    | 0,661 ***     | < 2                                                    |
| Ba <sup>140</sup>    | 12,8 суток               |                                                   | 1,02; 0,490    | 0,53; 0,03    | ~12                                                    |
| La <sup>140</sup> ** | 40,2 ч                   | (г)                                               | 1,34; 1,67     | 1,596; 0,4867 | 3,1                                                    |
| Ce <sup>141</sup>    | 32,5 суток               |                                                   | 0,435; 0,580   | 0,145         |                                                        |
| Pr <sup>143</sup>    | 13,7 суток               |                                                   | 0,932          | Нет           |                                                        |
| Nd <sup>143</sup>    | Стабилен                 | (ж)                                               |                |               | 335 *4                                                 |
| Ce <sup>144</sup>    | 290 суток                |                                                   | 0,304; 1,170   | 0,134; 0,081  |                                                        |
| Pr <sup>144</sup> ** | 17,5 мин                 | (г)                                               | 2,98           | 0,695; 2,18;  |                                                        |
|                      |                          |                                                   |                | 1,48          |                                                        |
| Nd <sup>147</sup>    | 11,3 суток               |                                                   | 0,83; 0,38;    | 0,092; 0,532; |                                                        |
|                      |                          |                                                   | 0,60           | 0,318         |                                                        |
| Pm <sup>147</sup>    | 2,52 года                | (е)                                               | 0,223          | Нет           | 60                                                     |
| Sm <sup>149</sup>    | Стабилен                 | (ж)                                               |                |               | 40 800                                                 |
| Sm <sup>151</sup>    | ~100 лет                 | (ж)                                               | 0,075          | 0,020         | 10 <sup>4</sup>                                        |
| Eu <sup>155</sup>    | 1,7 года                 | (ж)                                               | 0,152; 0,252   | 0,060; 0,086; | 1,4·10 <sup>4</sup>                                    |
|                      |                          |                                                   |                | 0,105         |                                                        |

\* В связи с явлением ядерной изомерии через эти ядра распадается лишь часть цепочки. При делении U<sup>235</sup> тепловыми нейтронами выходы осколков следующие: Kr<sup>85</sup> — 0,33%; Te<sup>127m</sup> — 0,056%; Te<sup>129m</sup> — 0,34%.

\*\* Благодаря своим долгоживущим материнским элементам эти изотопы присутствуют тогда, когда продолжительность охлаждения значительно превышает их периоды полураспада. В случае изотопов теллура это справедливо лишь для тех из них, которые распадаются через долгоживущий изомер.

\*\*\* Гамма-кванты излучаются Ba<sup>137m</sup> (T<sub>1/2</sub> = 2,60 мин), образующимся при распаде Cs<sup>137</sup> на 92%.

\*4 См J. J. Nucl. Energy, 7, 199 (1958).

Условные обозначения:

(а) Улетучивается при растворении реакторного горючего.

(б) Затрудняет химическую переработку горючего.

(в) Проблема при ликвидации отходов в связи с большим периодом полураспада.

(г) Проблема защиты в связи с жестким γ-излучением.

(д) Особенно токсичен.

(е) Элемент не известен в природе.

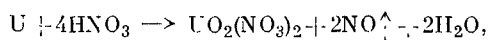
(ж) Нейтронный яд.

на долю долгоживущих изотопов рутения и церия, а также  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Pr}^{147}$ . Чтобы снизить до минимума стоимость ядерного горючего, желательно перерабатывать его после менее продолжительного охлаждения.

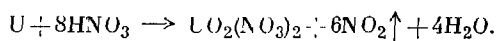
С этой точки зрения наиболее важным производственным методом оказался гидрометаллургический метод<sup>1</sup> переработки, который в конечной стадии подразделяется на осадительный и экстракционный с помощью органических растворителей. Однако для переработки отдельных видов отработанных твэлов более выгодны так называемые сухие методы.

### Гидрометаллургический метод

**Растворение облученного горючего.** Обработку облученного и подвергнутого старению в течение некоторого времени горючего по гидрометаллургическому методу начинают с растворения его в азотной кислоте. Перед растворением урана требуется удалить с него оболочки, так как при совместном растворении материал оболочки может затруднить дальнейший процесс очистки и разделения или может привести к значительному увеличению объема высокоактивных сбросных растворов. Алюминиевые оболочки с облученных твэлов удаляют растворением в смеси едкого натра и нитрата натрия или в азотной кислоте с добавкой катализатора (нитрат ртути). В процессе химического растворения оболочек урановый сердечник должен оставаться незатронутым. После сливания раствора, содержащего материал оболочки, проводят операцию растворения урановых сердечников в кипящем растворе азотной кислоты. Растворение урана в  $\text{HNO}_3$  происходит энергично с образованием азотнокислого уранила и сопровождается бурным выделением смеси окислов азота, причем при растворении в разбавленной кислоте преимущественно выделяется  $\text{NO}$ :



а в концентрированной —  $\text{NO}_2$ :



Для удаления оболочек из перикалужущих сталей и циркониевых сплавов применяют механическую обдирку, химическое или электрохимическое растворение (табл. 32).

В табл. 32 приведены также составы растворителей для различных видов оболочек, для растворения топлива и экстракционного выделения из него плутония.

В зависимости от формы и размеров тепловыделяющих элементов их растворение ведут в аппаратах периодического или непрерывного действия. При определении размеров и формы аппарата для растворения облученных твэлов учитывают их габариты, содержание расщепляющегося изотопа и допустимые критические массы растворов. Для периодического растворения твэлов применяют цельносварные аппараты цилиндрического типа (рис. 28). В них сразу загружают полную порцию металла и часть кислоты. Растворение ведут при кипении и остаточном давлении 250 мм рт. ст. (для предотвращения возможной утечки радиоактивных газов). Аппарат должен иметь достаточное газовое пространство. Площадь сечения подбирают так, чтобы скорость парообразования не превышала 200 кг/ч с 1 м<sup>2</sup> зеркала раствора. В верхней части аппарата имеются штуцеры для подачи реагентов, для отвода активного раствора и паро-газовой смеси, а также вводы для

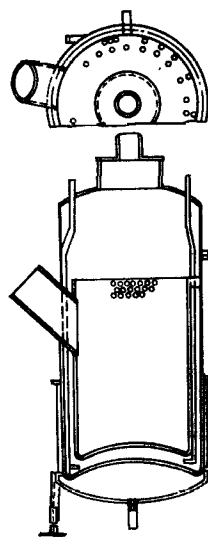


Рис. 28. Аппарат для периодического растворения твэлов.

<sup>1</sup> Этот метод называют также радиохимическим методом.

**Основные способы удаления оболочек и растворители для растворения энергетического горючего и выделения плутония и продуктов деления [91]**

| Тип горючего                                                                       | Метод удаления оболочек                                                         | Растворитель для удаления оболочек                                                                                           | Растворитель для растворения горючего *                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| UO <sub>2</sub> (в оболочке из нержавеющей стали)                                  | Механическая обдирка<br>Химическое растворение<br>Электролитическое растворение | Нет<br>4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>В азотнокислом электролите с электродами из платины                             | HNO <sub>3</sub><br>HNO <sub>3</sub><br>HNO <sub>3</sub>                                             |
| ThO <sub>2</sub> — UO <sub>2</sub> (в оболочке из нержавеющей стали) **            | Химическое растворение<br>То же, что и для UO <sub>2</sub>                      | 5 M HNO <sub>3</sub> — 2M HCl<br>То же, что и для UO <sub>2</sub>                                                            | HNO <sub>3</sub><br>13 M HNO <sub>3</sub> —<br>0,4 M HF —<br>0,4 M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| UO <sub>2</sub> (в оболочке из циркония)                                           | Механическая обдирка<br>Химическое растворение<br>Электролитическое растворение | Нет<br>5,5 M NH <sub>4</sub> F — 0,5M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub><br>В азотнокислом электролите с электродами из платины | HNO <sub>3</sub><br>HNO <sub>3</sub><br>HNO <sub>3</sub>                                             |
| U—Mo (сплав в оболочке из циркония или нержавеющей стали)                          | Механическая обдирка                                                            | Нет                                                                                                                          | 6 M HNO <sub>3</sub> для сплава с 3% Mo и 4 M HNO <sub>3</sub> для сплава с 10% Mo                   |
| U — Zr (сплав в оболочке из циркония)                                              | Химическое растворение<br>То же                                                 | 1 M HF<br>10 M HF или 6 M NH <sub>4</sub> F — 1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | 1 M HNO <sub>3</sub><br>HF — HNO <sub>3</sub> — Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                    |
| UO <sub>2</sub> — кермет в матрице из нержавеющей стали                            | » »                                                                             | 6,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                         | 6 M HNO <sub>3</sub>                                                                                 |
| UC <sub>x</sub> , ThC <sub>x</sub> в оболочках из нержавеющей стали                | Механическая обдирка                                                            | Нет                                                                                                                          | HNO <sub>3</sub>                                                                                     |
| UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub> (в оболочках из нержавеющей стали или циркония) | Химическое растворение                                                          | HNO <sub>3</sub> с добавками активаторов                                                                                     | HNO <sub>3</sub> + HF                                                                                |

\* Растворитель для экстракционного разделения и очистки плутония — 30%-ный ТБФ + + разбавитель.

\*\* Экстракционное извлечение U<sup>2+</sup>

всех контрольно-измерительных приборов. К средней цилиндрической части аппарата приварен тубус для подачи твэлов в сетчатую корзину, укрепленную внутри аппарата. Аппарат снабжен кольцевым барботером для перемешивания раствора воздухом и пароводяной рубашкой для нагревания и охлаждения раствора в процессе растворения.

Растворители колонного типа (рис. 29) применяют для непрерывного процесса растворения. Колонные аппараты работают прямотоком, когда все три фазы имеют направление потока вниз, или по схеме противотока, когда твердая фаза движется вниз, а жидкая и газ — вверх. Аппараты для



растворения связаны с системой для конденсации водяного пара и охлаждения газов, выделяющихся при растворении урана: окислов азота и радиоактивных иода, ксенона и криптона. Последние при выбросе в атмосферу могут представлять опасность для здоровья населения. Поэтому они должны быть удалены из выбросных газов поглотителями или обезврежены рассеиванием.

После конденсации водяного пара и улавливания окислов азота с целью регенерации азотной кислоты оставшийся газ пропускают через насадку, обработанную раствором нитрата серебра для поглощения радиоактивного иода. Непоглощаемые адсорбентами криптон и ксенон в отходящем газе разбавляют воздухом до безопасных концентраций и выбрасывают в атмосферу через высокую трубу.

Расчет высоты трубы, необходимой для рассеивания струи выбрасываемых газов до безопасных концентраций в местах приземления воздушного факела, выполняют по следующей формуле [90]:

$$C_{\text{макс}} = \frac{235M_T}{v_0 H^2},$$

где  $C_{\text{макс}}$  — максимально допустимая концентрация радиоактивных газов на поверхности земли,  $\text{мг/м}^3$  (или  $\text{мкюри/м}^3$ );  $M_T$  — количество газа, выбрасываемого единичным точечным источником,  $\text{г/сек}$  (или  $\text{кюри/сек}$ );  $v_0$  — скорость воздуха,  $\text{м/сек}$ ;  $H$  — высота выброса струи, равная сумме высоты трубы и  $\Delta h$  — возвышению струи газа над трубой,  $\text{м}$ .

При наличии трубы достаточной высоты могут быть созданы условия, необходимые для разбавления выбросных газов до безопасных концентраций. Однако при этом не устраняется возможность медленного накопления радиоактивных веществ в окружающем районе вследствие оседания твердых радиоактивных частиц.

При расчете высоты трубы не учитывается также возможность изменения атмосферных условий (температурной инверсии нисходящих потоков и направления ветра). Таким образом, метод разбавления путем выпуска через дымовую трубу достаточно эффективен только для газообразной части радиоактивных загрязнений и для твердых частиц малых размеров, обладающих практически ничтожно малыми скоростями осаждения. Однако по отношению к частицам более крупных размеров он не дает надежных результатов, вследствие чего могут осаждаться большие количества радиоактивных частиц в одном месте. Чтобы избежать этого, необходимо применять специальные фильтры для удаления радиоактивных веществ из газового потока.

**Извлечение плутония из растворов.** Извлечение плутония из раствора и очистку его от продуктов деления осуществляют методом осаждения на носителях или экстракцией органическими растворителями. В первом случае для разделения металлов создают такие условия, при которых оба металла оказываются в разных валентных состояниях, благодаря чему один из них может быть выделен в осадок, тогда как другой останется в растворе. Очистка металлов в этом случае основывается на разном поведении продуктов деления, урана и плутония в разных химических средах в присутствии соответствующего носителя.

При осаждении с целью разделения урана и плутония в одних случаях в осадок выделяется уран, а плутоний остается в растворе, в других плу-

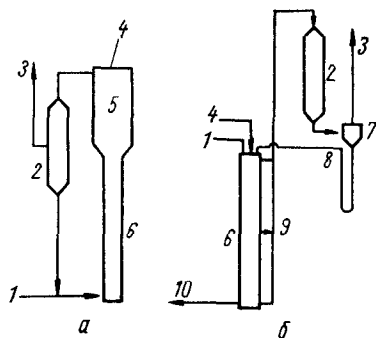


Рис. 29. Схема цепи аппаратов, связанных с растворителем непрерывного действия (а — противоточный и б — прямоточный растворители):

1 — питание кислотой, 2 — конденсатор; 3 — выбросные газы; 4 — подача твзлов, 5 — дефлегматор; 6 — растворитель; 7 — сепаратор загрязнений; 8 — возвратная кислота; 9 — переменная точка удаления газов; 10 — выход конечного раствора.

тоний выделяется в осадок на носителе, а уран остается в растворе. При этом для полноты разделения и достаточной очистки некоторые операции приходится повторять или вводить дополнительные процессы для удаления некоторых продуктов деления.

Серьезными недостатками осадительных методов выделения из растворов и очистки плутония являются: большое число периодических операций значительное количество подлежащих удалению твердых отходов, неполнота регенерации урана и сравнительно низкое извлечение плутония (около 95 %) [88, 89, 98].

Этих недостатков не имеют экстракционные методы, позволяющие полностью выделить из раствора плутоний, достаточно полно регенерировать

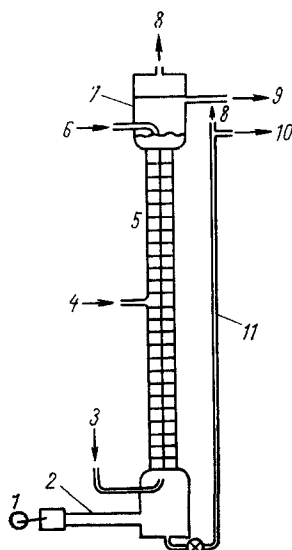


Рис. 30. Схема пульсирующей колонны:

1 — пульсатор; 2 — колено для подачи пульсации; 3 — подача легкой фазы; 4 — питание; 5 — насыщенная часть колонны; 6 — подача тяжелой фазы; 7 — отстойная секция; 8 — сдвиг; 9 — выход легкой фазы; 10 — выход тяжелой фазы; 11 — уравнивающее колено

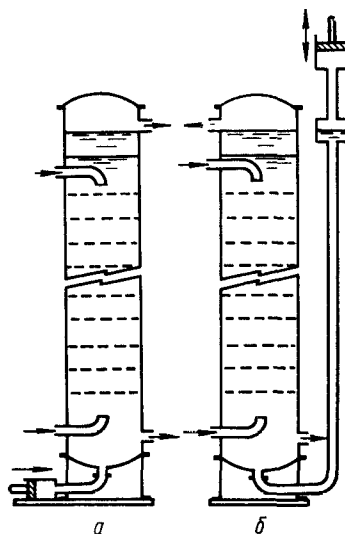


Рис. 31. Способы подачи пульсации на экстракционные колонны:

а — колонна с механическим пульсатором; б — колонна с воздушным пульсатором.

уран и тщательно очистить его от продуктов деления. Как уже было указано в первой части книги, в экстракционных методах имеют дело только с жидкими фазами, что позволяет ввести полностью автоматизированный и непрерывный процесс переработки раствора, получающегося после растворения отработанного горючего. Это особенно важно в связи с тем, что все операции по переработке раствора с радиоактивными элементами должны управляться дистанционно.

В качестве экстрагентов для экстракции плутония применяют те же органические растворители, что и для экстракции урана. Наиболее универсальным из них в настоящее время признан трибутилфосфат. Раствор после растворения облученного топлива поступает на экстракцию в каскад пульсирующих колонн (рис. 30 и 31) для отделения урана и плутония от продуктов деления. В колонне I уран и плутоний экстрагируются из поступающего водного раствора нитратов и переходят в органическую фазу (раствор ТБФ в керосине). Основная масса продуктов деления при этом остается в водной

фазе. Водный раствор нитратов продуктов деления из колонны I поступает на разделение и дальнейшее использование в народном хозяйстве или на захоронение. Органический раствор нитратов урана и плутония после экстракции в колонне I направляют в колонну II, где он контактирует с водным азотнокислым раствором, содержащим восстановитель (ион закисного железа или гидроксилламин). При этом плутоний восстанавливается до слабо экстрагируемого трехвалентного состояния и переходит из органической фазы в водную. Благодаря высаливающему действию азотной кислоты, содержащейся в восстанавливающем растворе, и промывке раствора экстрагентом уран остается в органической фазе.

В колонне III органический раствор из колонны II промывают водой для реэкстракции урана. Для очистки от остатков продуктов деления урановый реэкстракт (водный раствор, содержащий уран) из колонны III концентрируют упариванием, подкисляют азотной кислотой и из него в колонне IV уран повторно экстрагируют свежим раствором ТБФ. В колонне V уран реэкстрагируют из органической фазы, поступающей из колонны IV, и водный реэкстракт урана концентрируют упариванием.

На этой стадии процесса уран уже достаточно очищен от  $\beta$ -активности, но его  $\gamma$ -активность еще в два-три раза превышает допустимую. Окончательной очистки уранового раствора достигают пропусканием его через колонну с силикагелем, который избирательно адсорбирует следы  $\gamma$ -активности продуктов деления. На этом регенерация урана заканчивается и раствор поступает на дальнейший передел в урановом производстве.

Водный раствор плутония из колонны II подвергают дальнейшей очистке в колоннах VI и VII. Для этого плутоний в растворе из колонны II окисляют нитритом натрия сенона до четырехвалентного состояния и направляют в колонну VI для отделения экстракцией от остатков продуктов деления.

В колонне VII органический раствор плутония из колонны VI контактирует с водным серпокислым раствором, содержащим восстановитель (ион закисного железа или гидроксилламин). При этом он восстанавливается до трехвалентного состояния и переходит в водную фазу. Плутоний, содержащийся в водном растворе из колонны VII, концентрируют одним из возможных методов (например, сорбцией на катионитовой смоле с последующим вымыванием из нее) и передают на хранение в виде раствора нитрата или полученной из него двуокиси плутония.

### Сухие методы

Для отделения продуктов деления от урана предложены и испытаны также сухие методы переработки облученного топлива. Эти методы дают возможность исключить многочисленные операции, необходимые при переработке горючего гидрометаллургическим путем. Сухие процессы дают также более компактные активные отходы, чем водные процессы, что облегчает их хранение и захоронение. Однако все сухие процессы и особенно высокотемпературные ставят трудноразрешимые проблемы аппаратного оформления и выбора коррозионностойких материалов, которые затрудняют внедрение их в производство [92].

Сухие процессы подразделяются на две подгруппы: дистилляция фторидов при относительно низкой температуре (около  $100^{\circ}\text{C}$ ) и пирометаллургические процессы при высокой температуре (близкой к температуре плавления урана или выше). Краткие данные о сухих процессах, испытанных в лабораторных условиях или на опытных установках, приводятся в табл. 33 [48].

Во всех сухих процессах переработки отработанного топлива также требуется предварительно механическое или химическое удаление оболочек твэлов. Дистилляцию фторидов используют для отделения металлического урана от плутония и продуктов деления путем возгонки более летучего  $\text{UF}_6$ .

Таким способом уран можно очищать от продуктов деления и направлять  $UF_6$  непосредственно на газодиффузионный завод для изотопного обогащения или превращать его в  $UF_4$  для последующего восстановления до металла. Извлечение плутония из нелетучего остатка в этом случае производят другими методами, например экстракцией органическими растворителями.

Т а б л и ц а 33

Сухие методы переработки облученного горючего

| Процесс                          | Метод                                                                                               | Температура, °C |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Дробная дистилляция фторидов     | Дистилляция $UF_6$ из облученного топлива, растворенного в $BzF_3$                                  | ~ 100           |
| Экстракция жидкими металлами     | Экстракция Pu из жидкого урана расплавленным серебром или магнием                                   | ~ 1200          |
| Экстракция расплавленными солями | Экстракция Pu из жидкого урана расплавом $UF_4$ с добавками фторидов щелочных металлов              | ~ 1225          |
| Вакуумная возгонка               | Вакуумная дистилляция Pu из расплавленного металла                                                  | 1500—1800       |
| Окислительное плакирование       | Отделение продуктов деления от урана в виде окисного плака                                          | ~ 1200          |
| Зонная плавка                    | Отделение продуктов деления расплавленной зоной в конец слитка                                      | 1500—1200       |
| Электролитическое рафинирование  | Анод из облученного урана, электролит расплав $CaCl_2 - UF_4$ (очищенный уран осаждается на катоде) | 900—1050        |

При работе энергетических реакторов на обратном горючем пирометаллургическая переработка последнего для получения вторичного горючего дает возможность избежать большого числа химических операций, производимых с целью очистки. Она устраняет также необходимость обратного восстановления солей урана и плутония до металла, требующегося для повторного изготовления твэлов.

Однако пирометаллургический метод отделения не дает полной очистки урана от продуктов деления. Поэтому обработку урана и плутония, очищенных пирометаллургическими методами, и изготовление из них твэлов необходимо производить дистанционно. В этом случае отпадает необходимость в длительном охлаждении горючего до распада его тяжелых изотопов (например,  $U^{232}$ ). Относительно хорошая устойчивость расплавленных металлов и солей по отношению к облучению делает пирометаллургические процессы пригодными для переработки горючего после коротких периодов охлаждения.

Пирометаллургические процессы пригодны как для извлечения плутония и урана из горючего зоны воспроизводства реакторов на быстрых нейтронах, так и для удаления продуктов деления из горючего активной зоны. В последнем случае основной задачей является удаление продуктов деления с большим сечением захвата нейтронов и продуктов деления, ухудшающих структуру горючего.

Остальные продукты деления, накапливающиеся до вредных концентраций только в результате многократных оборотов горючего, необходимо после этого удалять при помощи какой-либо специальной обработки, например путем водного экстракционного процесса. В пирометаллургических процессах переработки твэлов, когда уран переводят в расплавленное состояние, легко летучие продукты деления могут быть удалены возгонкой при атмосферном давлении. К таким продуктам деления относятся кадмий, стронций, барий, иод и сурьма. Вместе с ними удаляются и газообразные продукты — ксенон и криптон.

Для извлечения плутония из урановых материалов зоны воспроизводства рекомендуются как наиболее применимые из указанных в табл. 33 три пирометаллургических процесса: 1) экстракция расплавленными металлами; 2) экстракция расплавленными солями и 3) вакуумная возгонка. Путем окислительного шлакования и избирательного электрорафинирования удаляют только часть продуктов деления, поэтому данные способы предлагаются для переработки твэлов активной зоны, возвращаемых на повторное облущивание.

При помощи экстракции расплавленными солями избирательно удаляют большинство продуктов деления. Этот способ может быть также использован для непрерывной очистки жидкого горючего из реактора-размножителя с жидкометаллическим уран-висмутовым топливом.

## § 2. ОСНОВЫ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Методы выделения микроколичеств веществ из раствора сильно отличаются от методов выделения веществ, присутствующих в весовых концентрациях. Для извлечения микрокомпонента чаще всего применяют выделение его на носителе, т. е. соосаждение с макрокомпонентом. При этом на носителе могут происходить процессы двух типов:

1. Выделение в виде кристаллических осадков, при котором микрокомпонент входит в кристаллическую решетку и распределяется в объеме осадка непрерывно, хотя не обязательно однородно. Такое осаждение не зависит от избытка осадителя и от наличия многовалентных ионов. В этом случае посторонний ион может быть удален из осадка только при растворении самого осадка.

2. Поверхностное соосаждение, регулируемое законами адсорбции, при котором распределение микрокомпонента не непрерывно по объему, а происходит только на поверхности или даже на определенных плоскостях. Такое осаждение зависит от внешних условий, влияющих на образование осадка, например от температуры, pH раствора, от присутствия многовалентных ионов. В этом случае возможно удаление увлеченного микрокомпонента с адсорбирующей поверхности без изменения осадка.

Закономерности распределения микрокомпонента при совместной кристаллизации и при адсорбции изучали Ган [93], В. Г. Хлопин и др. [90]. Установлено, что химически сходные ионы, обладающие одинаковым координационным числом и близкими радиусами, способны кристаллизоваться в совместной кристаллической решетке, давая непрерывный ряд смешанных кристаллов. Как частный случай, сюда относится и так называемый изоморфизм, когда два вещества кристаллизуются порознь в разных кристаллических решетках, образуя смешанные кристаллы.

Закономерности адсорбционного захвата малых количеств веществ макроскопическими осадками сформулированы Панетом и Ганом [93], И. Е. Стариком [94], А. П. Ратнером [95] и другими исследователями. На поверхности всякого гетерополярного (ионного) кристалла молекулярные силы некоторых внешнерасположенных ионов остаются ненасыщенными. Под действием этих поверхностных сил решетки катион или анион, входящий в состав осадка и имеющийся в растворе в избытке, проникает в решетку на поверхности кристалла и сообщает осадку заряд. Такой процесс называется **п е р в и ч н о й а д с о р б ц и е й**, а ионы, сообщающие заряд поверхности, — **потенциалобразующими ионами**. Они составляют внутреннюю часть неподвижного электрического слоя.

Вследствие появления заряда у поверхности в непосредственной близости от заряженных ионов накапливаются ионы противоположного знака, компенсирующие заряд. Образуется внешний диффузионный слой, в котором часть ионов находится во внешней обкладке неподвижного электриче-

# И. Ступень извлечения плутония

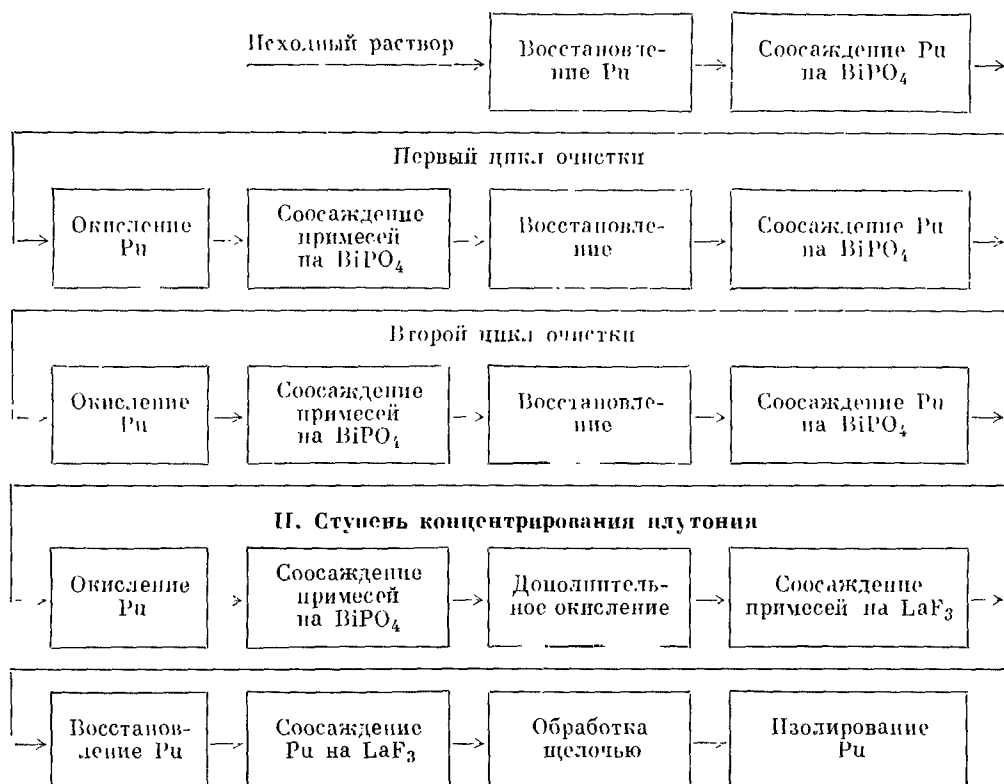


Рис. 32. Общая схема висмут-фосфатного процесса.

ского слоя, а часть — в собственно диффузном слое, т. е. в подвижном слое. Адсорбция ионов из диффузного слоя называется вторичной адсорбцией.

Количественное соотношение концентраций микрокомпонента в осадке и растворе выражается уравнением Дернера — Госкинса [98]:

$$\lg \frac{x}{a} - K \lg \frac{y}{b},$$

где  $x$  и  $y$  — количества микрокомпонента и носителя, оставшихся в растворе;  $a$  и  $b$  — общие их количества в системе;  $K$  — постоянная.

Примером радиохимического соосаждения может служить поведение плутония в различных окислительных состояниях при соосаждении его с фосфатом висмута из азотнокислых растворов.

Этот метод применен в крупномасштабном висмут-фосфатном процессе (рис. 32) для отделения плутония от урана и продуктов деления [96, 98].

Фосфат плутония довольно хорошо растворяется в кислотах, поэтому PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> не соосаждается с фосфатом висмута.

Но растворимость фосфата Pu<sup>4+</sup> крайне мала, и он очень хорошо соосаждается с фосфатом висмута даже в том случае, когда концентрация Pu<sup>4+</sup> настолько высока, что трудно объяснить, каким образом такое большое количество его может замещать Bi<sup>3+</sup> в кристаллической решетке.

Фосфат Pu<sup>3+</sup> более растворим, чем фосфат висмута, поэтому очень слабо соосаждается с последним, хотя оба соединения изоморфны. Осаждением фосфата висмута попеременно из окисленных и восстановленных растворов плутоний отделяется как от растворимых, так и от нерастворимых фосфатов.

но при этом восстановительные условия должны быть такими, чтобы плутоний не восстанавливался до трехвалентного состояния. Плутоний и уран, согласно схеме висмут-фосфатного процесса, которая приведена на рис. 32, разделяются на первом этапе процесса, условно названном ступенью извлечения. На данной стадии исходный раствор сначала обрабатывают нитритом натрия для перевода всего плутония в четырехвалентное состояние. Затем для связывания урана в комплекс вводят раствор сульфата. Из подготовленного таким способом раствора осаждают фосфат  $Pu^{4+}$  на фосфате висмута. Раствор солей урана вместе с частью продуктов деления выводят из процесса. Осадок фосфата висмута растворяют в азотной кислоте, после чего проводят два цикла очистки. Каждый цикл состоит из осаждения примесей на фосфате висмута из раствора, в котором плутоний предварительно окислен до  $PuO_2^{2+}$ , и из последующего соосаждения  $Pu^{4+}$  с фосфатом висмута из восстановленного раствора. Окислителем служит висмутат натрия, восстановителем — двухвалентное железо.

На следующем этапе технологического процесса производят не только углубление очистки, но и главным образом концентрирование плутония. После очередного осаждения фосфата висмута из окисленной среды проводят следующие операции:

- а) осаждение примесей на фториде лантана из окисленной среды;
- б) концентрирование плутония осаждением его из восстановленной среды совместно с фторидом лантана;
- в) обработку фторидов щелочью;
- г) растворение осадка гидроокисей в азотной кислоте;
- д) выделение плутония в виде пероксида.

Однако эта технологическая схема не дает полной очистки плутония от циркония и ниобия. Необходимо проводить дополнительные операции: добавлять фторосиликаты для образования комплекса циркония, что уменьшает захват циркония осадком при осаждении плутония, или добавлять соли церия и циркония для увеличения захвата радиоактивных изотопов циркония и ниобия при осаждении примесей.

Окисление плутония можно проводить твердым висмутатом натрия в 5 *M* азотнокислой среде. Для выделения осадка фосфата висмута раствор разбавляют до 0,1 *M* по  $HNO_3$  и вводят фосфорную кислоту до 0,1 *M* концентрации. После отделения осадка с продуктами деления повышают кислотность раствора до 1 *M* концентрации по  $HNO_3$  и вводят восстановитель (0,05 *M*  $N_2H_4$  или 0,05 *M*  $Fe^{2+}$ ). Снова разбавляют раствор до 0,1 *M* по  $HNO_3$  и вводят соль трехвалентного висмута. Выделяется осадок фосфата висмута с плутонием. Этот осадок растворяют в концентрированной азотной кислоте.

### § 3. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

При переработке облученного горючего применяют экстракционные схемы трех типов:

- 1) схемы, в которых используются экстрагенты, требующие применения солей в качестве высаливателей;
- 2) схемы, в которых используются экстрагенты, требующие применения азотной кислоты в качестве высаливателя;
- 3) схемы, основанные на применении комплексообразователей.

Наиболее важное техническое значение имеют схемы первой и особенно второй группы, в которых для экстракции используются растворы после растворения твэлов в азотной кислоте.

Схемы первой группы основаны на том, что  $PuO_2^{2+}$  обладает теми же свойствами, что и  $UO_2^{2+}$ . Вместе с тем свойства  $PuO_2^{2+}$  отличаются от свойств  $Pu^{4+}$  и  $Pu^{3+}$ . Вследствие этого нитрат плутонила переходит в органическую фазу наравне с нитратом уранила, а нитрат трехвалентного плутония оста-

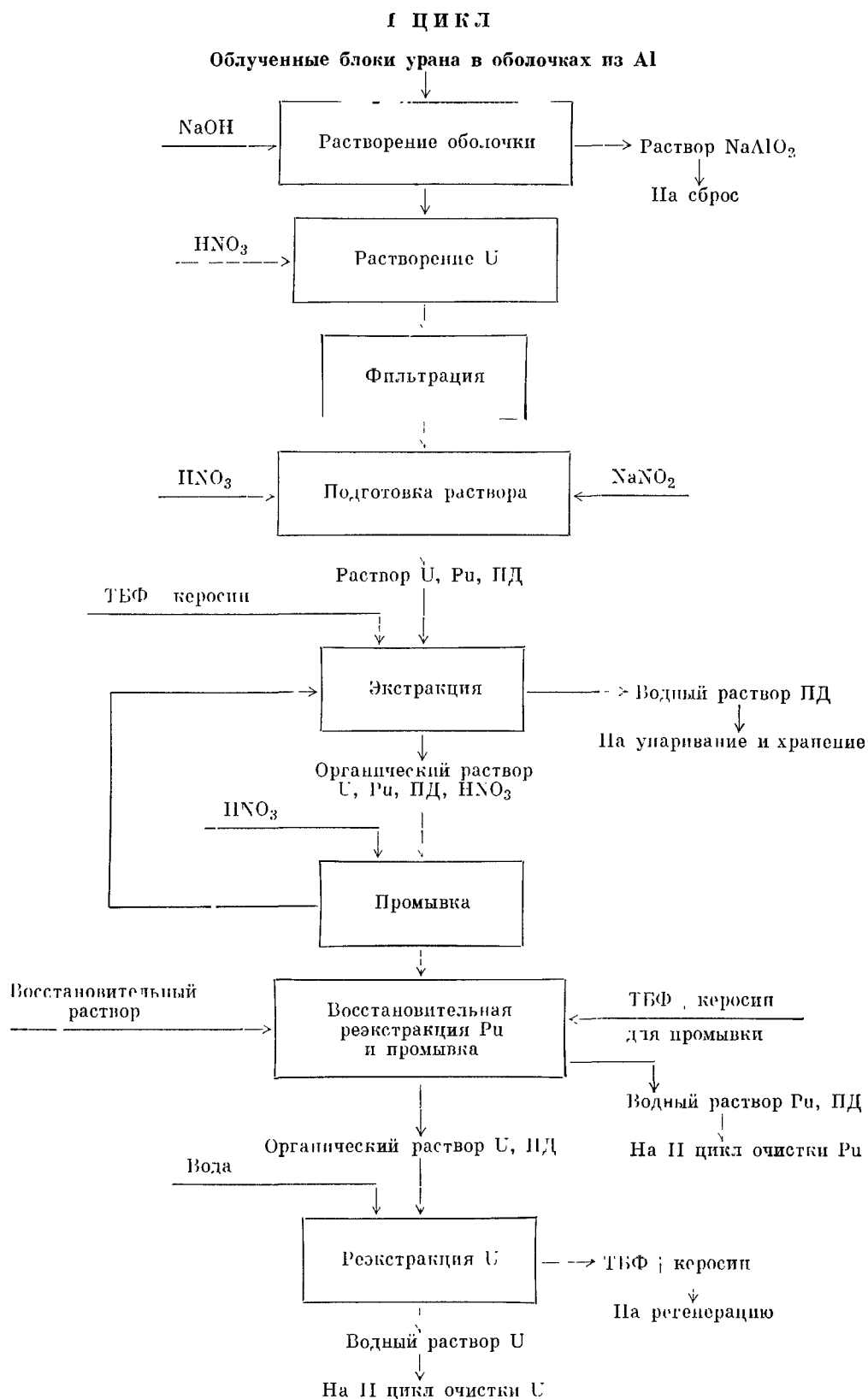
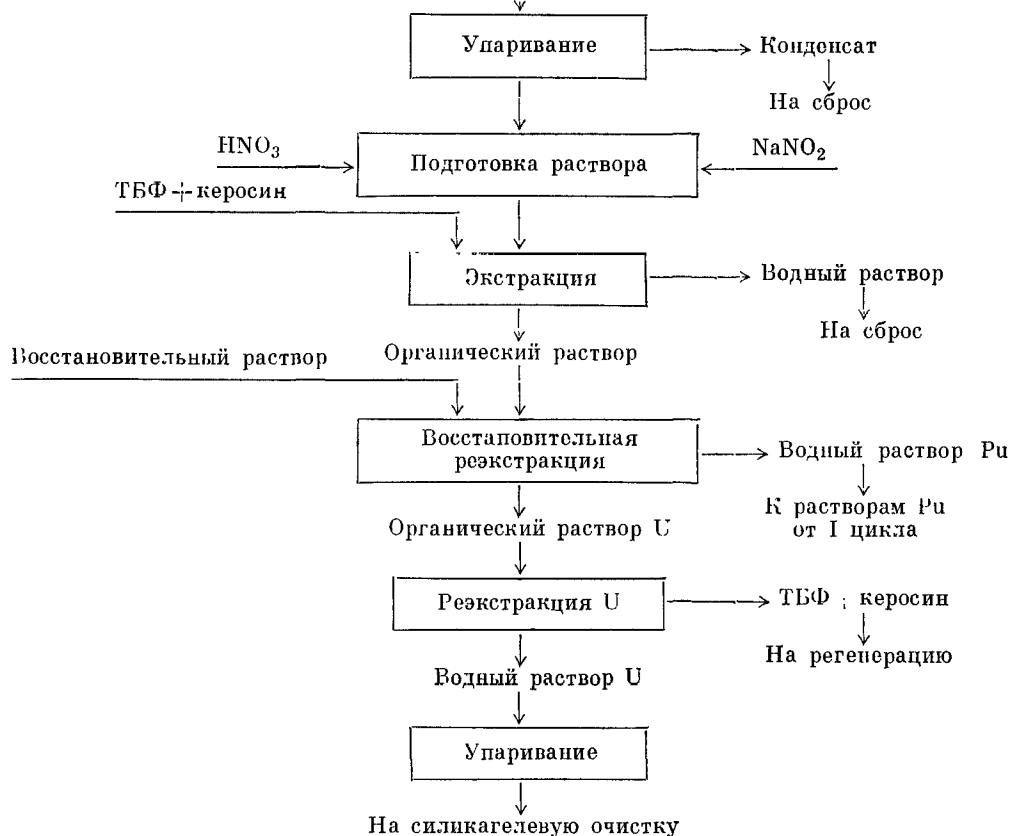


Рис. 33. Принципиальная схема разделения урана и плутония и их очистка путем



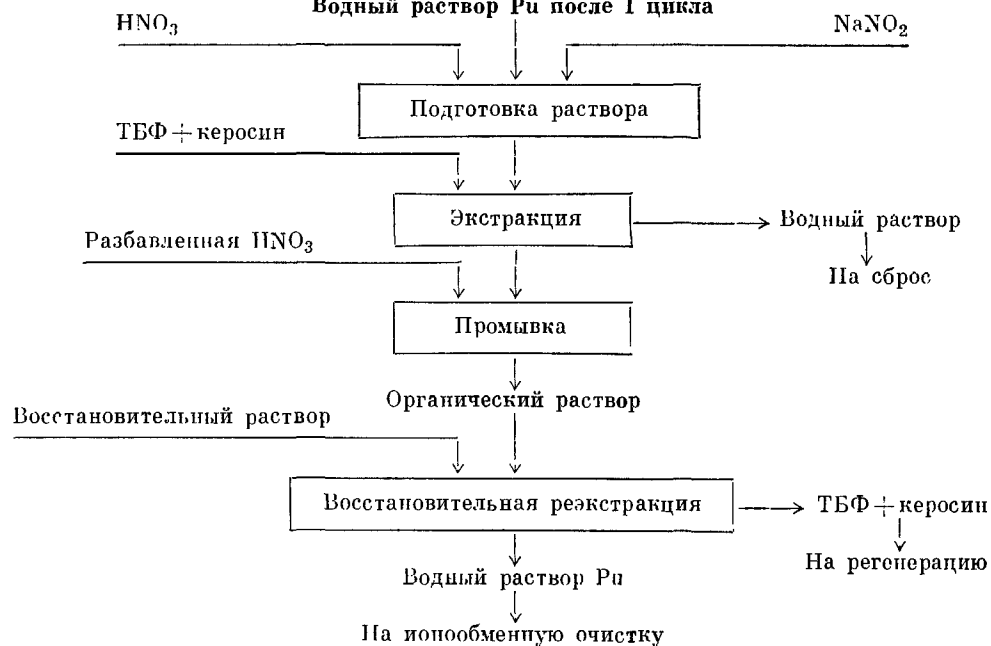
## II УРАНОВЫЙ ЦИКЛ

### Водный раствор U после I цикла



## II ПЛУТОННЕВЫЙ ЦИКЛ

### Водный раствор Pu после I цикла



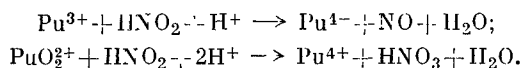
экстракции раствором ТБФ в керосине (ПД — продукты деления).

ся в водной фазе. Нитрат четырехвалентного плутония переходит в органическую фазу в том случае, если он образует комплекс с растворителем. Типичным экстрагентом этой группы является метилизобутилкетон (гексон), а типичным высаливателем — нитрат алюминия. Применение таких схем выгодно для переработки твалов из сплава урана с алюминием, при растворении которого в растворе вместе с нитратом уранила оказывается и высаливатель — нитрат алюминия.

Схемы второй группы, в которых используется в качестве высаливателя азотная кислота, основываются большей частью не на переходе  $\text{PuO}_2^{2+}$  в  $\text{Pu}^{4+}$ , а на валентном переходе  $\text{Pu}^{4+}$  в  $\text{Pu}^{3+}$ . Экстрагенты, применяемые в таких схемах, хорошо извлекают не только  $\text{PuO}_2^{2+}$ , но и  $\text{Pu}^{4+}$ , с которым они образуют прочный комплекс. В этом случае только перевод плутония в трехвалентное состояние дает возможность резко изменить распределение урана и плутония, разделить их. Основы такой схемы (с применением азотной кислоты для высаливания) будут рассмотрены на примере экстракции трибутилфосфатом.

### Экстракция трибутилфосфатом

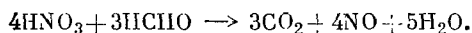
На рис. 33 показана принципиальная схема разделения урана и плутония путем экстракции раствором ТБФ в керосине. Высаливателем при этом служит азотная кислота. Как видно из схемы, исходный раствор уранилнитрата дополнительно подкисляют азотной кислотой до необходимой кислотности (3—4 *M*) и обрабатывают нитритом натрия, чтобы перевести весь плутоний в четырехвалентное состояние:



Подготовленный таким образом раствор экстрагируют смесью ТБФ с керосином. В органический раствор количественно переходят уран,  $\text{Pu}^{4+}$  и частично продукты деления. Органическую фазу промывают 3—4 *M* раствором азотной кислоты. Промывную жидкость присоединяют к исходному раствору. По данным Гольдшмидта и др. [97], при экстракции 40 %-ным раствором ТБФ в керосине соотношение органической и водной фаз должно быть 2,8. При этом в органический экстрагент переходят весь уран, 99,8% плутония и часть продуктов деления (около 5% по  $\beta$ -активности и около 1% по  $\gamma$ -активности).

По другим данным [91, 98], для экстракции применяются 20- и 30 %-ные растворы ТБФ в керосине или других растворителях. Водный раствор, освобожденный от урана и плутония и содержащий большую часть продуктов деления, концентрируют упариванием; при этом часть азотной кислоты регенерируется и используется повторно в процессе.

В некоторых случаях для максимального сокращения объема сбросного раствора продуктов деления азотную кислоту разрушают формальдегидом:



Упаренный водный раствор с продуктами деления выводит на длительное хранение в специальное хранилище. Органический раствор, содержащий уран и плутоний, направляют на восстановительную реэкстракцию, которую проводят путем смешения органического раствора с водным раствором восстановителя. При этом плутоний переводится в трехвалентное состояние и переходит в водный раствор.

В качестве восстановителя применяют 0,3 *M* раствор гидразина с добавкой сульфата закиси железа  $(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe}(0,0025 \text{ M})$  в азотнокислой среде (0,2 *M* по  $\text{HNO}_3$ ). Отношение объемов органического и водного растворов равно 2,5. Водный раствор плутония дополнительно промывают экстрагентом для извлечения урана и затем направляют на второй цикл очистки.

Органический раствор, освобожденный от плутония, направляют на извлечение урана водой. Соотношение воды и растворителя при реэкстракции урана равно 2 : 1. Водный раствор урана идет на вторую ступень очистки. Растворитель после извлечения урана регенерируют и используют повторно. Во втором плутониевом цикле водный раствор  $Pu^{3+}$  окисляют нитритом натрия и подкисляют азотной кислотой. Подготовленный таким образом азотно-кислый раствор  $Pu^{4+}$  экстрагируют растворителем до полного извлечения плутония.

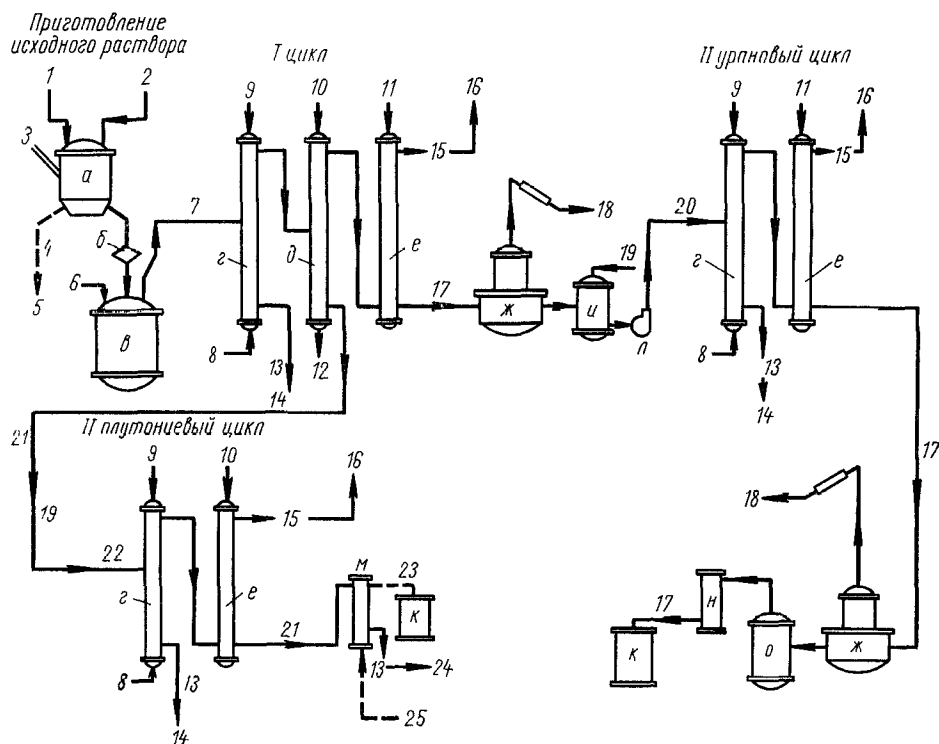


Рис. 34. Аппаратурная схема экстракции урана и плутония смесью ТБФ с керосином:

*а* — аппарат для растворения облученного урана, *б* — фильтр; *в* — бак основного раствора; *г* — экстракционная колонна; *д* — колонна для разделения урана и плутония; *е* — реэкстракционная колонна; *ж* — выпарный аппарат непрерывного действия, *и* — смеситель; *к* — сборник; *л* — насос, *м* — колонна с ионообменной смолой, *н* — колонна с насадкой из силикагеля; *о* — сборник. Потoki растворов: 1 —  $NaOH$  для растворения оболочки, 2 —  $HNO_3$  для растворения блоков; 3 — урановые блоки; 4 — нерастворившиеся отходы оболочки блоков; 5 — в хранилище; 6 — азотная кислота, 7 — исходный раствор ( $U$ ,  $Pu$ ,  $HNO_3$ , продукты деления); 8 — экстрагент (ТБФ в керосине); 9 — промывной раствор ( $HNO_3$ ), 10 — раствор для отмывки плутония ( $HNO_3$ ); 11 — вода для реэкстракции урана, 12 — экстрагент на промывку (ТБФ в керосине), 13 — сбросной водный раствор; 14 — на регенерацию кислоты, 15 — экстрагент после реэкстракции; 16 — на регенерацию экстрагента, 17 — раствор нитрата уранила, 18 — конденсат; 19 — азотная кислота, 20 — исходный раствор II уранового цикла; 21 — раствор плутониевой соли на дальнейшую переработку; 22 — исходный раствор III плутониевого цикла; 23 — исходный раствор на концентрирование, 24 — вытесняющий раствор.

Органическую фазу промывают разбавленной азотной кислотой и направляют на вторичную восстановительную реэкстракцию плутония. Реэкстракцию проводят в водный раствор сульфата гидроксилamina. Для дальнейшей очистки  $Pu^{3+}$  адсорбируют из водного раствора на катионообменной смоле, а затем десорбируют из нее.

Второй урановый цикл начинается с упаривания водного раствора урана, полученного в первом цикле. Затем готовят раствор аналогично подготовке его в первом цикле и частично повторяют первый цикл. При восстановительной реэкстракции извлекаются остатки плутония, увлеченного основным потоком урана.

После реэкстракции урана водный раствор упаривают и затем пропускают через слой силикагеля для полного удаления остаточных продуктов деления путем адсорбции. Растворитель после каждого прохождения через систему регенерируют последовательной промывкой его раствором соды (для удаления кислых фосфатов) и разбавленной азотной кислотой.

В зависимости от удельного веса смеси ТБФ с керосином аппаратное оформление экстракционного процесса может быть двух типов. При относительно низком удельном весе смеси применяют аппаратуру колонного типа, при высокой концентрации ТБФ, когда удельный вес смеси приближается к 0,9, — аппараты типа смеситель-отстойник. На рис. 34 показана упрощенная аппаратная схема экстракции смесью ТБФ с керосином в аппаратах колонного типа.

Распределение плутония и примесей некоторых элементов при экстракции трибутилфосфатом подробно изучалось в работе [99]. В ней были определены коэффициенты экстракции и разделения никеля, железа, хрома, меди, церия, циркония, тория и урана при различной кислотности раствора и разном содержании высаливателя (нитрата алюминия). Было установлено также, что разделение идет наиболее полно, когда исходный водный раствор содержит 3,0 *М* азотной кислоты и 1,7 *М* нитрата алюминия.

#### § 4. ОСНОВЫ СУХОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Из перечисленных в табл. 33 сухих методов разделения и очистки урана и плутония наиболее перспективны пирометаллургические методы: окислительное шлакование и высокотемпературная экстракция жидкими металлами и расплавленными солями. Менее перспективны указанные в этой таблице другие методы разделения. Однако в условиях, когда не требуется тщательной очистки от продуктов деления, они могут оказаться более выгодными по сравнению с гидрометаллургическими методами.

##### Окислительное шлакование

При плавке облученного урана в присутствии кислорода происходит избирательное шлакование редкоземельных продуктов деления, иттрия, стронция и других осколочных элементов, окисляющихся легче урана и плутония. О способности окисления их можно судить по величине свободной энергии образования окислов (табл. 34) [48, 101, 102].

Таблица 34

Свободная энергия образования окислов и карбидов при 1500° К

| Соединение                     | $\frac{-\Delta F,}{\text{ккал}} \frac{1}{\text{г-атом O}_2}$ | Соединение       | $\frac{-\Delta F,}{\text{ккал}} \frac{1}{\text{г-атом O}_2}$ | Соединение        | $\frac{-\Delta F,}{\text{ккал}} \frac{1}{\text{г-атом C}}$ |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------|
| ThO <sub>2</sub>               | 115                                                          | UO <sub>2</sub>  | 98,9                                                         | ZrC               | 43,1                                                       |
| BeO                            | 112                                                          | ZrO <sub>2</sub> | 97,0                                                         | UC <sub>2</sub>   | 33,8                                                       |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 109,7                                                        | BaO              | 95,0                                                         | UC                | ~ 35                                                       |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 107,0                                                        | NbO              | 66,0                                                         | PuC               | (~ 33) *                                                   |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 105,7                                                        | MoO <sub>2</sub> | 38,0                                                         | Mo <sub>2</sub> C | ~ 3,0                                                      |
| SrO                            | 102,0                                                        | TeO <sub>2</sub> | 4,7                                                          | RuC               | > 0                                                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 102,0                                                        | RuO <sub>2</sub> | -2,7                                                         | PdC               | > 0                                                        |
| Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99,0                                                         |                  |                                                              | RhC               | > 0                                                        |

\* Энтальпия PuC при 298° К —  $\Delta H = 3,7 \pm 3,1$  ккал/моль [83].

Образующиеся окислы имеют меньший удельный вес по сравнению с ураном и всплывают на поверхность расплавленного металла. Нелетучие продукты деления, образующие менее устойчивые окислы, например цирконий, ниобий, молибден и рутений, остаются в расплавленном уране. Происходящая при плавке очистка от циркония не может быть объяснена образованием окиси и приписывается отделению карбида циркония, образующегося благодаря наличию в уране примеси углерода. Как видно из табл. 34, цирконий образует более устойчивые карбиды по сравнению с ураном или плутонием. Поэтому он должен избирательно реагировать с присутствующим в расплаве ограниченным количеством углерода.

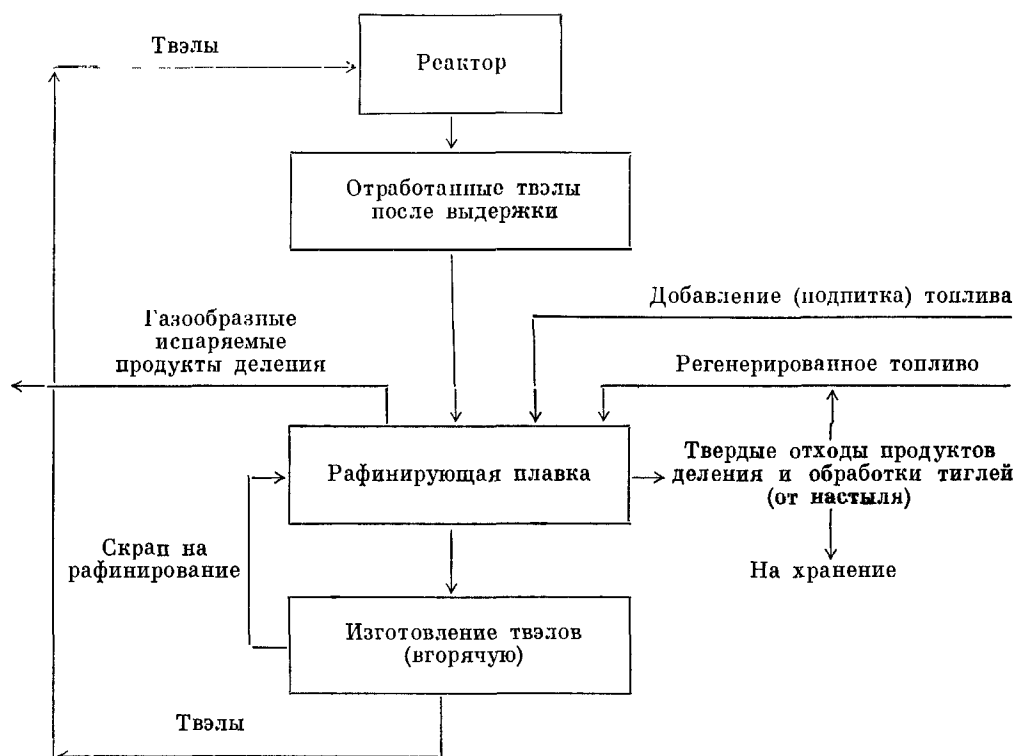


Рис. 35. Схема переработки отработанных твэлов окислительным шлакованием.

Кислород для окислительного шлакования вводят из окисных тиглей или добавляют в расплав менее устойчивые окислы, например  $ZrO_2$  [103]. В процессе плавления облученного урана при  $1200^\circ C$  в тиглях из  $UO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$  и  $ZrO_2$  из него переходит в шлак более 90% осколочных редкоземельных элементов [48]. Для шлакования теллура в расплав вводят 0,1—0,2% нерадиоактивного церия. В этом случае теллур количественно переходит в шлак в виде теллурида церия. Разделения плутония и урана при окислительном шлаковании не происходит из-за близости значений свободной энергии образования  $Pu_2O_3$  и  $UO_2$ .

Метод окислительного шлакования выгоден для отделения урана и плутония от продуктов деления в энергетических реакторах. При применении этого метода химическая форма топлива не подвергается изменению и отпадает необходимость повторного превращения его в металл. Он позволяет также сократить период выдерживания топлива и накопление материалов, подлежащих переработке.

Схема окислительного шлакования (рис. 35) включает в себя: а) рафинирующую плавку твэлов в тугоплавком тигле в окислительных условиях;

б) окисление продуктов деления и скопление их в шлаке на поверхности расплава; в) выпуск очищенного металла через отверстие в дне тигля и литье; г) изготовление твэлов.

Как видно из этой схемы, метод шлакования позволяет перерабатывать твэлы по замкнутому циклу с минимальным количеством операций. Недостатком метода шлакования является сложность создания оборудования для дистанционной работы и трудность его ремонта.

### Высокотемпературная экстракция

Плутоний и некоторые продукты деления могут быть экстрагированы из расплавленного облученного урана путем контактирования с несмешивающимися с ним жидкими металлами или расплавленными солями. В качестве жидкометаллических экстрагентов были испытаны серебро, магний, медь, церий и лантан [98, 101, 104]. Наиболее широко изучены как экстрагенты серебро и магний, причем коэффициент распределения плутония при экстракции серебром был найден равным 20 (при  $1150^{\circ}\text{C}$ ), а при экстракции магнием — 2 (при  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

Редкоземельные осколки деления, цезий, стронций и теллур экстрагируются магнием и серебром с коэффициентом распределения выше единицы. Хорошо экстрагируются этими металлами также цирконий. Рутений и молибден являются продуктами деления, наиболее трудно извлекаемыми из урана экстракцией жидкими металлами. При экстракции серебром коэффициент распределения для молибдена изменяется от 0,01 до 0,1, а для рутения он равен 0,02.

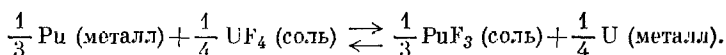
Рутений лучше экстрагируется расплавленным церием или лантаном, но распределение плутония в этих случаях менее благоприятно. При экстракции серебром твэлы плавятся в вакуумной плавильной печи. Более летучие продукты деления — радиоактивные газы, цезий, стронций и др. — удаляют возгонкой, а серебряный экстракт, содержащий плутоний и летучие продукты деления, отделяют от более тяжелой жидкой фазы урана. При этом следует учитывать потери от взаимной растворимости серебра и урана. При  $1135^{\circ}\text{C}$  в серебро переходит до 4% урана, а уран растворяет до 0,03% серебра.

Плутоний из серебряного экстракта может быть выделен двумя методами: контактированием с соевым расплавом  $\text{AgCl} - \text{NaCl}$  или возгонкой серебра при нагревании в вакууме. В первом случае плутоний и редкоземельные продукты деления окисляют до хлоридов, переходящих в соевую фазу, а очищенное серебро направляют на повторное использование. Выделение плутония из солевой фазы и очистку его от продуктов деления производят другими методами, например экстракцией ТБФ. Выделение плутония из серебряного экстракта отгонкой серебра весьма затруднительно ввиду малой упругости пара последнего. Выделение плутония из жидкометаллического экстракта методом возгонки более легко осуществимо при экстракции магнием, так как точка кипения последнего ( $1126^{\circ}\text{C}$ ) приблизительно равна точке плавления урана.

Экстракцию плутония магнием производят в тиглях из графита, тантала или окиси магния. Магний, содержащий плутоний, сливают в другой тигель, из которого его отгоняют и вновь конденсируют в тигле, содержащем уран для повторной экстракции. Плутоний легко выделяют из магниевого экстракта методом возгонки.

Экстракция расплавленными солями предложена для извлечения плутония из облученного урана [102] и для отделения продуктов деления из жидкого уран-висмутного [105] и плутоний-железного топлива [54]. В качестве экстрагентов применяют расплавленные фторидные или хлоридные соевые системы. Из фторидных систем рекомендована эвтектическая смесь  $\text{LiF} - \text{CaF}_2$ . При контактировании расплавленной соли с жидким облученным ура-

ном плутоний переходит в солевую фазу по следующей обменной реакции:



Как следует из величин свободной энергии образования фторидов (табл. 35), плутоний должен концентрироваться в солевой фазе. Это подтверждает константа равновесия вышеприведенной реакции, определяющаяся величиной от 4 до 6 [101].

Таблица 35

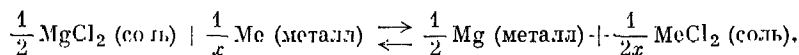
Свободная энергия образования фторидов при 1227° С

| Фторид           | $\frac{-\Delta F, \text{ ккал}}{\text{г-атом F}_2}$ | Фторид           | $\frac{-\Delta F, \text{ ккал}}{\text{г-атом F}_2}$ | Фторид           | $\frac{-\Delta F, \text{ ккал}}{\text{г-атом F}_2}$ |
|------------------|-----------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------|
| StF <sub>2</sub> | 116                                                 | CeF <sub>3</sub> | 111                                                 | CsF              | 87                                                  |
| CaF <sub>2</sub> | 115                                                 | NbF <sub>3</sub> | 109                                                 | UF <sub>4</sub>  | 85                                                  |
| BaF <sub>2</sub> | 115                                                 | MgF <sub>2</sub> | 100                                                 | NbF <sub>5</sub> | 74                                                  |
| LaF <sub>3</sub> | 113                                                 | PuF <sub>3</sub> | 96                                                  | TeF <sub>6</sub> | 32                                                  |
| LiF              | 112                                                 | ZrF <sub>4</sub> | 90                                                  |                  |                                                     |

Все продукты деления, имеющие свободную энергию, более отрицательную, чем UF<sub>4</sub>, также должны экстрагироваться в солевую фазу. Составные части экстрагента (LiF и CaF<sub>2</sub>) имеют столь высокие отрицательные свободные энергии образования, что химически в экстракции не участвуют.

Метод непрерывной экстракции расплавленными хлоридами был предложен для выделения продуктов деления из уран-висмутового топлива [105]. Экстрагентом служила тройная эвтектическая смесь NaCl — KCl — MgCl<sub>2</sub> с точкой плавления 396° С. Температура плавления уран-висмутового сплава изменяется от содержания урана и при рабочей концентрации равна приблизительно 350° С.

При соприкосновении жидких фаз хлорид металла вытесняет растворенный металл из жидкометаллической фазы по следующей обменной реакции:



При этом те металлы, у которых свободные энергии образования более отрицательны, чем свободная энергия образования MgCl<sub>2</sub> (табл. 36), будут концентрироваться в солевой фазе [105].

Как следует из табл. 36, хлориды редкоземельных элементов, цезия, бария и стронция будут экстрагироваться расплавленной солью. Продукты коррозии аппаратуры — железо, никель и хром — останутся в растворе

Таблица 36

Свободная энергия образования хлоридов при 500° К

| Хлорид            | $\frac{-\Delta F, \text{ ккал}}{\text{г-атом Cl}_2}$ | Хлорид              | $\frac{-\Delta F, \text{ ккал}}{\text{г-атом Cl}_2}$ | Хлорид            | $\frac{-\Delta F, \text{ ккал}}{\text{г-атом Cl}_2}$ |
|-------------------|------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------|
| KCl               | 93,1                                                 | CaCl <sub>2</sub>   | 86,4                                                 | UCl <sub>4</sub>  | 53,9                                                 |
| BaCl <sub>2</sub> | 92,8                                                 | LaCl <sub>3</sub>   | 75,4                                                 | CrCl <sub>3</sub> | 34,7                                                 |
| CsCl              | 91,7                                                 | MgCl <sub>2</sub>   | 66,8                                                 | FeCl <sub>2</sub> | 32,2                                                 |
| LiCl              | 88,8                                                 | UCl <sub>3</sub>    | 62,2                                                 | NiCl <sub>2</sub> | 29,0                                                 |
| NaCl              | 87,4                                                 | PuCl <sub>3</sub> * | 58,8                                                 | BiCl <sub>3</sub> | 22,2                                                 |

\* При 1000° К [3].

висмута, так как их хлориды менее устойчивы, чем  $\text{MgCl}_2$ . По этой же причине не будет окисляться и сам висмут.

Свободные энергии хлоридов урана и плутония очень близки к свободной энергии  $\text{MgCl}_2$ . Поэтому они частично будут экстрагироваться, хотя константы равновесия реакций экстракции очень малы (для урана  $K_{\text{выч}} = 0,01$ ). Экстрагированные уран и плутоний могут быть восстановлены добавлением в солевой расплав магния. При этом уран и плутоний снова переходят в висмутовый жидкий сплав.

Для извлечения экстрагированных продуктов деления из солевой фазы предложено обрабатывать ее расплавленным свинцом, содержащим сильный восстановитель (например, кальций или магний). Литой свинец, содержащий растворенные продукты деления, можно хранить в том виде, в каком его получают, или очищать окислительным шлакованием.

### Дистилляция фторидов

Метод дистилляции фторидов предложен для удаления урана из уранциркониевых твэлов [98, 103, 106, 107]. Он основан на использовании высокой летучести  $\text{UF}_6$  (табл. 37), благодаря которой это соединение перегоняется из аппарата для фторирования горючего и очищается от летучих

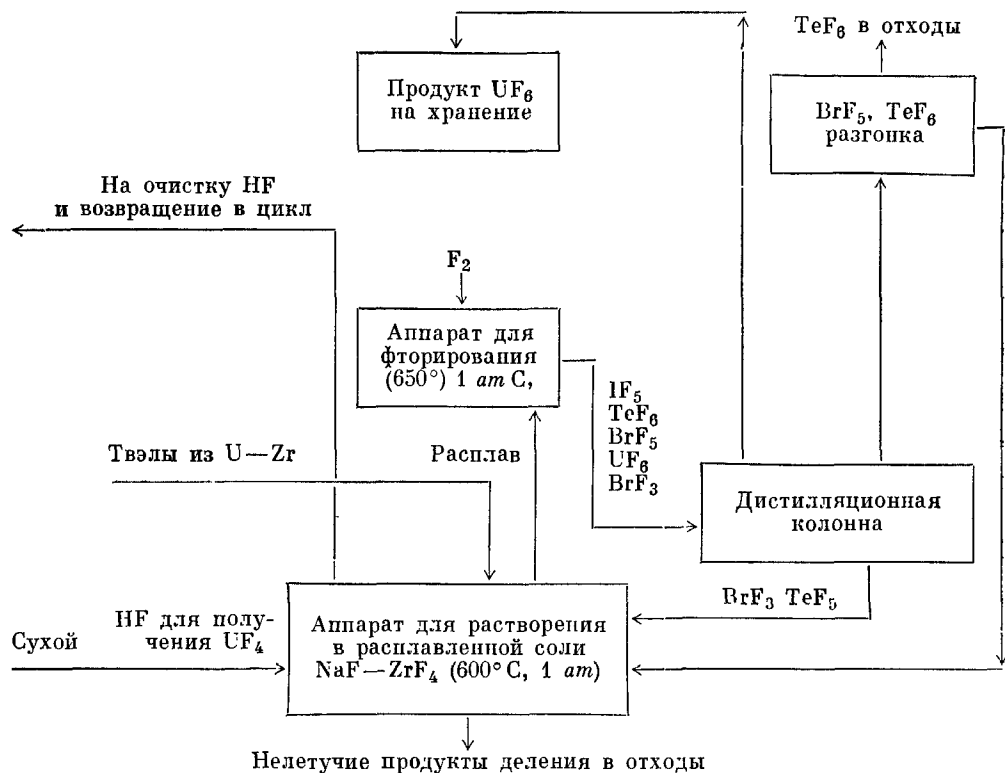


Рис. 36. Технологическая схема опытного завода для испытания метода с использованием расплавленных солей при Аргонской национальной лаборатории.

фторидов в дистилляционных колоннах. Фторид плутония, а также фториды циркония и некоторых других продуктов деления остаются в нелетучей твердой или жидкой фазе и извлекаются каким-либо другим методом.

Разработаны две схемы удаления урана из твэлов дистилляцией фторидов, которые испытаны и проверены в опытных условиях. Первая из них (рис. 36) предназначена для переработки высокообогащенного горючего,



в котором образуются столь малые количества плутония, что извлечение их невыгодно. Процесс переработки по этой схеме ведется с использованием расплавленных солей и включает в себя: а) растворение твэлов в расплаве фторидов путем пропускания через расплав безводного фтористого водорода; б) возгонку  $UF_6$  фторированием расплава пентафторидом брома ( $BrF_5$ ); в) удаление расплавленной соли, содержащей нелетучие фториды плутония и продуктов деления в отходы; г) фторирование дистиллята, содержащего  $UF_6$ , газообразным фтором для перевода элементарного брома (образовавшегося в процессе растворения твэлов) в трифторид брома ( $BrF_3$ ); д) разгонку

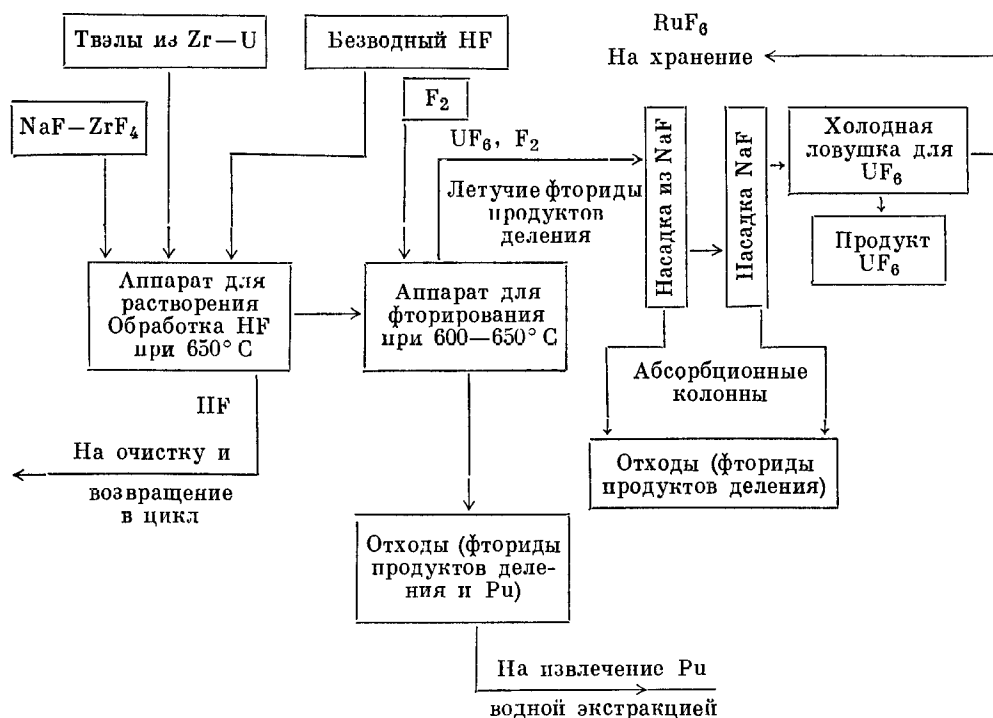


Рис. 37. Технологическая схема опытного завода для испытания метода возгонки фторидов в Ок-Ридже.

фторидов на три фракции:  $BrF_5$  с  $TeF_6$ ,  $UF_6$  и  $BrF_3$ . Разделение проходит в дистилляционной колонне, в которой все время сохраняется жидкая фаза. При этих условиях колонна может работать при давлениях, превышающих давление  $UF_6$  в тройной точке. Если трифторид брома возвращается в цикл, то полностью отгонять из него  $UF_6$  не требуется.

Вторая схема переработки твэлов дистилляцией фторидов (рис. 37) предназначена для уран-циркониевого топлива с низким обогащением. Извлечение плутония в этом случае имеет важное значение. Схема включает в себя следующие операции: а) растворение твэлов также с помощью HF в расплавленной солевой ванне  $NaF - ZrF_4$  при  $650^\circ C$  (оболочки с твэлов должны быть предварительно удалены); б) фторирование расплава газообразным фтором для возгонки  $UF_6$  вместе с летучими фторидами продуктов деления; в) извлечение из отходов плутония путем водной экстракции; г) очистку  $UF_6$  от фторидов продуктов деления сорбцией в колоннах с насадкой из NaF.

Эта схема была проверена на опытной установке по переработке твэлов реакторов для подводных лодок [98]. Такие твэлы с горючим на основе уран-циркониевого сплава облучали до высоких выгораний (до 15%) и охлаждали в течение длительного времени (5—6,5 лет). Затем их подвергали переработке

фторированием в расплаве и дистилляцией, причем достигнутые коэффициенты очистки урана от продуктов деления были весьма высокими: например, для  $Cs^{137}$  и  $Sr^{90}$  они равнялись  $10^8$ – $10^{10}$ , а для  $Ru^{106}$  и  $Nb^{95}$  —  $10^5$ – $10^9$ .

Метод дистилляции фторидов успешно применен также для переработки облученных твэлов реактора АРЕ (опытный реактор для авиационного двигателя).

Таблица 37

Физические свойства веществ, участвующих в процессе дистилляции фторидов

| Вещество     | Температура кипения, °C | Температура плавления, °C   | Теплота испарения веществ, ккал/г-моль |         | Упругость пара при 100° C, мм рт. ст. | Примечание                                                             |
|--------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|---------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|              |                         |                             | жидких                                 | твердых |                                       |                                                                        |
| $F_2$        | —188                    | —218                        | 4,5                                    | —       | Высокое                               | Очень летучи и химически активны; присутствие в дистилляте не доказано |
| $ClF$        | —101                    | —154                        | 5,3                                    | —       | $3 \cdot 10^8$                        |                                                                        |
| $AsF_5$      | —53                     | —80                         | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $TeF_6$      | —38                     | —38                         | 4,5                                    | 6,7     | $2,76 \cdot 10^4$                     |                                                                        |
| $Cl_2$       | —34                     | —101                        | 4,9                                    | 6,5     | $4,56 \cdot 10^4$                     |                                                                        |
| $RuF_8^*$    | —                       | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $IF_7$       | 4,5                     | 5—6                         | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $ClF_3$      | 11,7                    | —76,3                       | 6,6                                    | 8,5     | $1,15 \cdot 10^4$                     |                                                                        |
| $HF$         | 19,5                    | —83,0                       | 1,9                                    | 3,0     | $0,54 \cdot 10^4$                     |                                                                        |
| $MoF_6$      | 35,0                    | 17,5                        | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $BrF_5$      | 42,2                    | —61,2                       | 7,2                                    | 9,2     | $4,36 \cdot 10^3$                     | В присутствии восстановителя превращается в нелетучий $RuF_6$          |
| $UF_6$       | 54,6                    | 64                          | 6,9                                    | 1,5     | $3,14 \cdot 10^3$                     |                                                                        |
|              | (субл.)                 | (тройная точка при 1137 мм) |                                        |         |                                       |                                                                        |
| $AsF_3$      | 58                      | —6                          | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $Br_2$       | 58,9                    | —7,3                        | 7,3                                    | 10,0    | —                                     |                                                                        |
| $PuF_6$      | 62,3                    | 50,7                        | 7,4                                    | 12,1    | $2,3 \cdot 10^3$                      |                                                                        |
| $IF_5$       | 100,5                   | 9,4                         | 9,9                                    | 13,7    | $7,58 \cdot 10^2$                     |                                                                        |
| $BrF_3$      | 125,7                   | 8,8                         | 9,5                                    | 11,4    | $3,2 \cdot 10^2$                      |                                                                        |
| $NbF_5$      | 229                     | 78,9                        | 12,7                                   | —       | 8,3                                   |                                                                        |
| $RuF_5$      | 313                     | 105                         | 16,8                                   | 23,1    | 1,2                                   |                                                                        |
| $TeF_4^{**}$ | 371                     | 129,6                       | 8,2                                    | 14,5    | 2,9                                   |                                                                        |
| $ZrF_4$      | 500                     | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
|              | (субл.)                 |                             |                                        |         |                                       |                                                                        |
| $YF_3$       | > 1000                  | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $LaF_3$      | > 1000                  | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $CsF$        | 1251                    | 684                         | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $CeF_3$      | 1324                    | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $PrF_3$      | 1370                    | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $CeF_4$      | 1460                    | —                           | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $BaF_2$      | 2260                    | 1280                        | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |
| $SrF_2$      | 2460                    | 1300—1400                   | —                                      | —       | —                                     |                                                                        |

\* Точных подтверждений существования  $RuF_8$  нет, возможно существование  $RuF_6$ .

\*\* Разлагается при 194° C.

В обзорном докладе [108] на Третьей международной конференции по мирному использованию атомной энергии описано применение метода дистилляции фторидов к переработке и других видов горючего, в частности к горючему с алюминиевой матрицей, к горючему из керамических композиций и к жидкометаллическому горючему.

## Другие пирометаллургические методы

Возможными методами пирометаллургической переработки твэлов могут быть вакуумная возгонка, зонная плавка и электролитическое рафинирование [48]. Все эти методы испытывались в лабораторных условиях. Было показано, что они сложны и трудны при осуществлении на практике.

Метод вакуумной возгонки предусматривает непосредственную дистилляцию плутония из расплавленного урана при низком давлении. Плутоний и многие продукты деления более летучи, чем уран, и собираются в дистилляте. Давление паров урана, плутония и продуктов деления при температуре выше точки плавления урана приведено в табл. 38 [48].

Таблица 38

Давление паров урана, плутония и продуктов деления при высокой температуре

| Элемент         | Давление пара, <i>атм</i> |             | Элемент   | Давление пара, <i>атм</i> |                    |
|-----------------|---------------------------|-------------|-----------|---------------------------|--------------------|
|                 | при 1227° С               | при 1680° С |           | при 1227° С               | при 1680° С        |
| Селен           | > 10 <sup>3</sup>         | —           | Церий     | —                         | 3·10 <sup>-3</sup> |
| Рубидий         | 43                        | —           | Лантан    | —                         | 6·10 <sup>-4</sup> |
| Мышьяк          | 42                        | —           | Празеодим | —                         | 3·10 <sup>-4</sup> |
| Кадмий          | 40                        | —           | Плутоний  | —                         | 1·10 <sup>-4</sup> |
| Цезий           | 21                        | 90          | Иттрий    | —                         | 2·10 <sup>-5</sup> |
| Теллур          | 2,5                       | 60          | Уран      | —                         | 8·10 <sup>-7</sup> |
| U <sub>13</sub> | 0,43                      | —           | Цирконий  | —                         | 2·10 <sup>-7</sup> |
| Стронций        | 0,35                      | 4           | Рутений   | —                         | 10 <sup>-10</sup>  |
| Сурьма          | 0,14                      | —           | Ниобий    | —                         | 10 <sup>-11</sup>  |
| Барий           | 0,055                     | 1           |           |                           |                    |

При достаточно высокой температуре из расплавленного урана удаляются летучие продукты деления: церий, стронций, барий, олово, кадмий и сурьма. Дистилляцией при высокой температуре (около 1680° С) и давлениях менее 10<sup>-4</sup> *атм* удаляются редкоземельные элементы, плутоний и частично иттрий. Теллур при атмосферном давлении нелетуч, но-видимому, благодаря образованию теллуридов редкоземельных элементов, но в вакууме он улетучивается. Относительно нелетучие цирконий, рутений, ниобий и молибден остаются в расплавленном уране. Недостатком метода вакуумной возгонки являются трудность выбора тиглей, стойких в условиях плавки при очень высоких температурах, и трудности, связанные с конструкцией конденсатора для раздельного улавливания плутония и редких земель [105].

К принципиальным недостаткам метода вакуумной возгонки следует отнести невозможность очистки урана от нелетучих продуктов деления (цирконий, рутений, ниобий и молибден), для отделения которых необходимо применять другие методы.

Примерно такие же недостатки присущи и методу зонной плавки, при котором не достигается полное разделение элементов и требуется дополнительная обработка другими методами. Метод зонной плавки включает в себя: а) нагрев твэлов стержневой формы (к другим формам твэлов метод неприменим) с помощью обмотки сопротивления; б) плавку стержня последовательными небольшими зонами по мере движения нагревателя к нижнему концу стержня; в) медленное затвердевание металла по зонам. Вследствие различия растворимости примесей в жидкой и твердой фазах они переносятся вместе с расплавленной зоной и концентрируются в нижней и верхней частях стержня, которые после достаточного числа проходов обрезаются.

В литературе описаны лабораторные опыты переработки твэлов методом электролитического рафинирования в расплавленном электролите из CaCl<sub>2</sub>—UCl<sub>4</sub> при 900—1050° С [105, 109]. Анодом при электролизе служили подде-

жающие переработке твэлы, жидким катодом — низкоплавкий сплав марганца и урана. Жидкий при температуре электролиза сплав урана — марганца удаляется из катодного пространства и марганец отделяется от урана вакуумной возгонкой. Часть продуктов деления (цирконий, ниобий, молибден, рутений) собирается как анодный шлак.

Редкие газы (ксенон, криптон) удаляются на аноде вместе с хлором. Остальная часть продуктов деления, являющаяся электроотрицательными металлами (цезий, стронций, барий и др.), скапливается в электролите в виде хлоридов. Плутоний также будет оставаться в электролите в виде  $PuCl_3$ , из которого он может быть удален возгонкой.

Большим недостатком этого метода является неполнота извлечения и очистки плутония, трудности создания дистанционно управляемой аппаратуры и ее ремонта.

## Г Л А В А IV

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПЛУТОНИЯ ИЗ СОЛЕЙ, РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ ШЛАКОВ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДОВ

Для применения в сплавах или дисперсных системах (керметах) требуется компактный плутоний или металл в виде порошка. Выбор метода получения плутония из его соединений определяется следующими требованиями: а) простотой приготовления соответствующего соединения в безводном состоянии; б) доступностью восстановителя и простотой обращения с ним; в) возможностью образования сплава или соединения с восстановителем; г) эффективностью процесса восстановления.

При восстановлении плутония необходимо также учитывать возможность взаимодействия металла с материалом тиглей, легкость и полноту извлечения плутония из шлаков. Поскольку плутоний — расщепляющееся вещество, при восстановлении необходимо соблюдать также особые меры, чтобы случайно не получить критическую массу. Это обстоятельство в значительной степени определяет тип и размеры оборудования для восстановления плутония.

Наиболее удовлетворяющими всем этим требованиям оказались металлотермические методы. Методы электролиза для получения плутония не нашли применения, так как из водных растворов он не осаждается на катоде, а из расплавленных солевых систем выделяется в виде тонкодисперсного порошка, при отделении которого от солей электролита встретились большие трудности.

Восстановление соединений плутония углеродом возможно, но сопровождается образованием карбидов, а для восстановления  $PuO_2$  водородом необходима температура порядка  $3000^\circ C$ .

## § 1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЛУТОНИЯ ДО МЕТАЛЛА

### Выбор соединения и восстановителя

В табл. 39 приведены термодинамические свойства соединений плутония, которые могут быть использованы для восстановления [110].

Для металлотермического восстановления наиболее важны фториды плутония, хотя его хлориды и окислы также могут быть восстановлены до металла. Трихлорид плутония был первым соединением, при восстановлении которого получены миллиграммовые коралки металлического плутония. Но недостатком трихлорида является его гигроскопичность и сложность

приготовления в безводном состоянии. Этот недостаток присущ также оксидам и бромидам плутония. При восстановлении окиси плутония кальцием получается мелкодисперсный порошок металла с большим содержанием окиси. Из содержащий окиси порошок мелкодисперсного плутония можно получить дегидрированием гидридов плутония, но для получения последних требуется исходный компактный металл. При восстановлении окиси плутония алюминием получается алюминиево-плутониевый сплав.

Таблица 39

Термодинамические свойства некоторых соединений плутония

| Соединение       | Теплота образования<br>- $\Delta H_{298^\circ \text{K}}$ ,<br>ккал/моль | Температура, $^\circ\text{C}$ |         | Давление пара при<br>$750^\circ \text{C}$ ,<br>мм рт. ст. | Примечание                                                                             |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                  |                                                                         | плавления                     | кипения |                                                           |                                                                                        |
| $\text{PuO}_2$   | 251                                                                     | 2240                          | —       | —                                                         | Негигроскопично, восстанавливается до $\text{Pu}_2\text{O}_3$ и $\text{PuO}$           |
| $\text{PuF}_3$   | 375                                                                     | 1425                          | 2200    | 0,001                                                     | Негигроскопично, разлагается при температуре выше $2000^\circ \text{C}$                |
| $\text{PuF}_4$   | 424                                                                     | 1040                          | —       | —                                                         | То же, выше $750^\circ \text{C}$ диспропорционирует на $\text{PuF}_3$ и $\text{PuF}_5$ |
| $\text{PuF}_6$   | 453 *                                                                   | 51                            | 62      | —                                                         | Гигроскопично, легко разлагается на $\text{PuF}_5$ и $\text{F}$                        |
| $\text{PuCl}_3$  | 230                                                                     | 768                           | 1770    | 0,001                                                     | Гигроскопично, разлагается при температуре выше $1500^\circ \text{C}$                  |
| $\text{PuBr}_3$  | 199                                                                     | 683                           | 1510    | 0,012                                                     | То же, выше $750^\circ \text{C}$                                                       |
| $\text{PuI}_3$   | 155                                                                     | 780                           | 1380    | —                                                         | То же, выше $1000^\circ \text{C}$                                                      |
| $\text{CaPuF}_6$ | —                                                                       | —                             | —       | —                                                         | Негигроскопично, осаждается из водных растворов                                        |
| $\text{PuH}_2$   | 32,5                                                                    | —                             | —       | —                                                         | Диссоциирует выше $500^\circ \text{C}$                                                 |
| $\text{PuH}_3$   | 37—42                                                                   | —                             | —       | —                                                         | То же                                                                                  |

\* Для  $\text{PuF}_5$

Основным преимуществом фторидов плутония как исходных соединений для восстановления является их негигроскопичность на воздухе и относительно простой способ приготовления. При восстановлении их кальцием получается чистый плутоний в виде слитков и корольков. Однако это не относится к  $\text{PuF}_6$ , который летуч и неустойчив при нагревании.

Трифторид плутония готовят в безводном состоянии фторированием окиси или других соединений смесью  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2$  при  $550\text{—}660^\circ \text{C}$ . Получающийся при этом порошок  $\text{PuF}_3$  красного цвета, негигроскопичен на воздухе, имеет насыпной вес около  $3 \text{ г/см}^3$ . Тетрафторид плутония получают при фторировании двуокиси или металлического плутония сухим  $\text{HF}$  при той же температуре. Кристаллический порошок  $\text{PuF}_4$  розового цвета, негигроскопичен на воздухе, но при температуре выше  $700^\circ \text{C}$  диспропорционирует на  $\text{PuF}_3$  и летучий  $\text{PuF}_5$ . Насыпной вес порошка может быть увеличен за счет спекания.

Недостатком процесса сухого фторирования является его большая продолжительность. При плохом контроле за температурой порошок  $\text{PuO}_2$  насыпывается в результате спекания, что затрудняет протекание реакции до конца. Другой недостаток сухого фторирования — это необходимость применения безводной фтористоводородной кислоты при высоких температурах. Этого можно избежать, осаждая подходящие фториды плутония из раствора [57]. Было установлено, что  $\text{PuF}_3$  и плутониево-кальциевый гексафторид  $\text{CaPuF}_6$  могут быть осаждены из азотнокислого раствора и высушены в инертной атмосфере, не подвергаясь гидролизу. Но в  $\text{PuF}_3$  при этом остается около  $0,3 \text{ моль}$  воды на  $1 \text{ моль}$  фторида. Восстановление такого материала приводит к резкому снижению выхода. Остаточное содержание влаги в  $\text{CaPuF}_6$  меньше, и его можно восстановить до металла кальцием или литием, причем

в последнем случае получается значительно более легкоплавкий шлак, чем фтористый кальций (табл. 40) [66].

В данном случае следовало ожидать значительно более эффективного разделения шлака и металла, но на практике этого не произошло, так как корольки металла сливались. Причина такого явления точно не установлена, но предполагают, что она обусловлена силами поверхностного натяжения на

Таблица 40

Шлаки, получающиеся при восстановлении фторидов плутония

| Фторид                                             | Восстановитель | Шлак                                   | Точка плавления шлака, °С |
|----------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|---------------------------|
| $\text{PuF}_3$ , $\text{PuF}_4$ , $\text{CaPuF}_6$ | Кальций        | $\text{CaF}_2$                         | 1418                      |
| $\text{PuF}_3$ , $\text{PuF}_4$                    | Литий          | $\text{LiF}$                           | 850                       |
| $\text{CaPuF}_6$                                   | »              | 80% $\text{LiF}$<br>20% $\text{CaF}_2$ | 765                       |

границах между металлом и шлаком. Из этого следует, что при выборе восстановителя для плутония необходимо учитывать не только его термодинамические данные, но и свойства образующегося шлака, способность восстановителя давать сплавы с плутонием.

Магний и алюминий, например, непригодны для получения чистого плутония, так как при восстановлении они образуют с плутонием сплавы. Натрий и литий сплавов и соединений с плутонием не образуют, но имеют крупный недостаток как восстановители из-за трудности обращения с ними и больших давлений паров, развивающихся в аппарате для восстановления. Восстановление парами лития рекомендовано как удобный способ получения корольков плутония, вес которых измеряется миллиграммами [66].

Для получения чистого плутония наиболее подходящим оказался кальций, так как он не образует с плутонием сплавов, имеет невысокое давление паров и относительно дешев. Образующиеся при восстановлении кальцием шлаки хорошо отделяются от металла и позволяют получать высокий выход при восстановлении. Переходящий в шлак плутоний в этом случае может быть полностью регенерирован.

### Восстановление

При восстановлении соединений плутония кальцием их смешивают с избытком восстановителя и смесь нагревают, пока не начнется реакция. Температуры начала реакции восстановления хлоридов и фторидов довольно близки, но все же для фторидов они несколько меньше и особенно снижаются при введении в шихту подогревающих добавок, например иода (табл. 41) [111].

Таблица 41

Теплоты реакций и температуры начала реакций  
в смесях галогидная соль - кальций

| Шихта                                         | Теплота реакции при 727° С, ккал/моль соли |             | Температура начала реакции, °С | Навеска, г |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------|--------------------------------|------------|
|                                               | $-\Delta H$                                | $-\Delta F$ |                                |            |
| $2\text{PuCl}_3 + 3\text{Ca}$                 | 55,7                                       | 66,2        | 645                            | 10         |
| $2\text{PuF}_3 + 3\text{Ca}$                  | —                                          | 61,0 *      | —                              | —          |
| $\text{PuF}_4 + 2\text{Ca}$                   | 154                                        | 162         | 595                            | 10         |
| $\text{PuF}_4 + 0,3\text{I}_2 + 2,3\text{Ca}$ | 196                                        | 215         | ~ 325                          | 160        |
| $\text{I}_2 + \text{Ca}$                      | 141                                        | 107         | 398                            | —          |

\* При 299° К.

Восстановление можно проводить или в герметичных бомбах, или в специальных аппаратах, в которых реакция идет под атмосферным давлением. Применение бомб целесообразно при использовании подогревающей добавки или при ведении процесса восстановления в газовой фазе.

Для получения хорошего выхода восстановление необходимо проводить так, чтобы продукты реакции были в расплавленном состоянии достаточно долго и вязкость шлака была бы мала. Однако теплоты реакции при восстановлении малых навесок фторидов недостаточно, чтобы расплавить такой тугоплавкий шлак, как  $\text{CaF}_2$  (температура плавления  $1360^\circ \text{C}$ ). Для преодоления этой трудности можно ввести дополнительное тепло извне за счет внешнего обогрева, снизить точку плавления шлака добавлением флюса и увеличить тепло за счет добавления в шихту подогревающей добавки.

Внешний обогрев огнеупорного тигля с шихтой осуществляют индуктором высокочастотного генератора. При этом тепло в реакционной смеси генерируется за счет индукционного нагрева кальция, а затем плутония. Стенки тигля индукционными токами не нагреваются. Время разогрева тигля до начала реакции зависит от количества восстанавливаемой шихты. При загрузках около 20 г фторида плутония оно колеблется в пределах 20–30 сек. При больших загрузках и больших размерах тиглей время нагрева увеличивают.

Подвод тепла за счет введения подогревающих добавок очень удобен, так как он дает не только дополнительное тепло, но и приводит к образованию шлака с пониженной температурой плавления. При восстановлении фторидов плутония кальцием весьма эффективной подогревающей добавкой оказался иод, при взаимодействии которого с кальцием по реакции  $\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \rightarrow \text{CaI}_2$  выделяется большое количество тепла и получается низкоплавкий шлак  $\text{CaF}_2 - \text{CaI}_2$  [112]. Восстановление в этом случае ведут в стальных бомбах со вставными тиглями. Реакцию возбуждают нагреванием стенок тигля при помещении бомбы в индуктор высокочастотного генератора.

Применение в бомбе для восстановления инертной атмосферы, например аргона, улучшает разделение шлака и металла. При этом получается менее вязкий шлак за счет уменьшения содержания в нем окиси и нитрида кальция. Наличие в бомбе для восстановления воздуха или азота приводит к увеличению содержания в шлаке окиси и нитридов кальция. Шлак становится при этом вязким, плохо отделяется от металла и с трудом счищается с его поверхности.

Выход плутония при восстановлении в бомбах зависит от условий восстановления и количества восстанавливаемой шихты. В табл. 42 приводятся

Таблица 42

Оптимальные условия восстановления  $\text{PuCl}_3$  и  $\text{PuF}_4$  кальцием

| Навеска,<br>г | Соль            | Состав шихты                                                                                     | Продолжи-<br>тельность<br>нагрева,<br>мин | Максималь-<br>ная темпе-<br>ратура<br>тигля *, $^\circ \text{C}$ | Выход<br>в слиток, % |
|---------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1             | $\text{PuCl}_3$ | 25%-ный избыток Ca                                                                               | 2                                         | 975                                                              | 90,3                 |
| 1             | $\text{PuF}_4$  | То же и 0,25 моль $\text{I}_2$ на<br>1 моль Pu; слой $\text{I}_2$ и Ca свер-<br>ху и снизу шихты | 2                                         | 975                                                              | 95,0                 |
| 10            | $\text{PuCl}_3$ | То же и 1 г $\text{I}_2$ и 0,16 г Ca<br>сверху шихты                                             | 2,45                                      | 975                                                              | 95,3                 |
| 10            | $\text{PuF}_4$  | То же и 0,25 моль $\text{I}_2$ на<br>1 моль Pu                                                   | 0,40                                      | 470                                                              | 98,0                 |
| 25            | $\text{PuF}_4$  | То же и 0,15 моль $\text{I}_2$ на<br>1 моль Pu                                                   | 4,10                                      | 460                                                              | 98,0                 |
| 160—500       | $\text{PuF}_4$  | То же и 0,3 моль $\text{I}_2$ на<br>1 моль Pu                                                    | 11,0                                      | 325                                                              | 98,8—99,0            |

\* Температура стенок тигля, при которой возбуждается реакция.



величины выхода плутония в слиток при оптимальных условиях и величине навесок от 1 до 500 г по данным Лос-Аламосской лаборатории [76].

При увеличении навесок соли для восстановления до 1—1,5 кг выход плутония при восстановлении улучшается незначительно [100]. При производстве плутония в Англии (рис. 38) восстановление тетрафторида кальция ведется в тиглях из  $\text{CaF}_2$ . Подогревающие добавки к шихте при этом не используют [113].

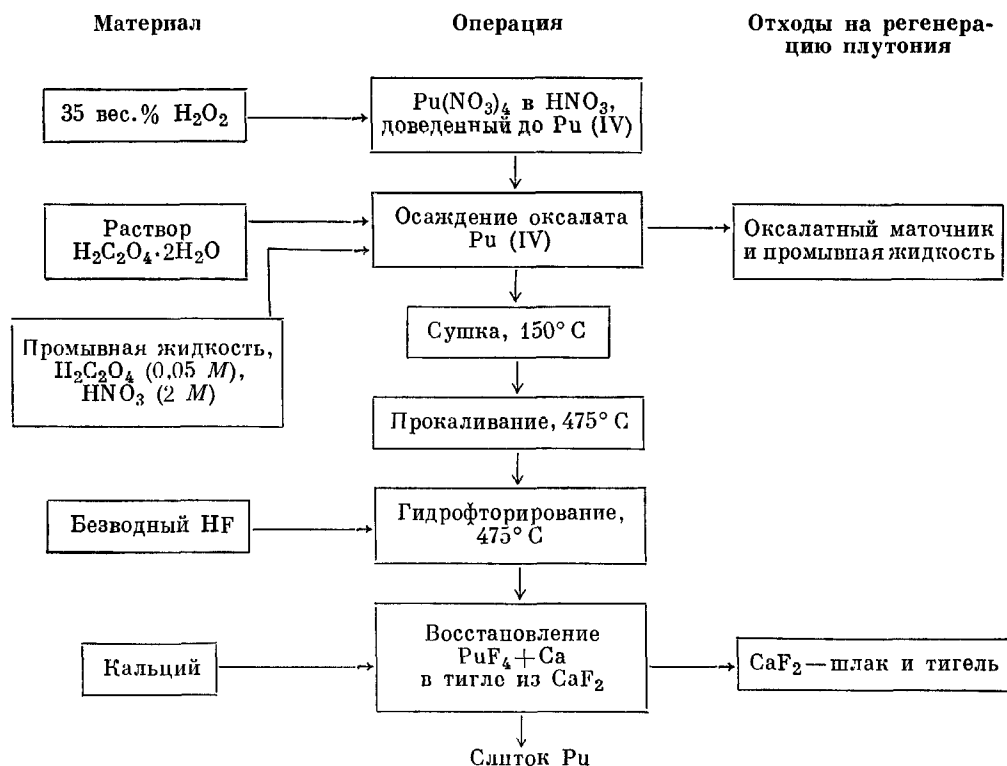


Рис. 38. Схема производства металлического плутония в Англии.

Восстанавливаемая шихта в тигле из  $\text{CaF}_2$  непосредственно нагревается индукционными токами, причем тепло генерируется первоначально в кальции, а затем в плутонии. Процесс восстановления при этом занимает всего лишь несколько минут. Металл хорошо отделяется от шлака.

## § 2. АППАРАТУРА И ТЕХНОЛОГИЯ

Аппаратура для восстановления навесок солей плутония от 1 до 500 г отличается только по размерам. Она состоит из стальной бомбы или внешнего контейнера, предварительно обожженного огнеупорного вставного тигля для шихты и высокочастотного генератора с печью для нагрева бомбы [67].

На рис. 39 показаны детали бомбы для восстановления навесок плутония 160 г, а на рис. 40 дан разрез той же бомбы с указанием размеров. Размеры бомбы для восстановления 320 и 500 г шихты отличаются тем, что внешний диаметр их возрастает до 95 мм и высота — до 265 мм. Все бомбы изготовляют из холоднокатаной стали. Дно и верхний фланец бомбы соединяют с корпусом сваркой. На крышке, крепящейся болтами к фланцу, имеется винт, закрывающий отверстия для откачки воздуха и впуска инертного газа. Крышка уплотняется с помощью медной прокладки. Сбоку к бомбе приваривают чехол для крепления термопары.

Вставной тигель изготовляют из обожженной окиси магния, спеченной при  $2300^{\circ}\text{C}$ . Тигли из окиси кальция ведут себя хуже, чем из окиси магния.

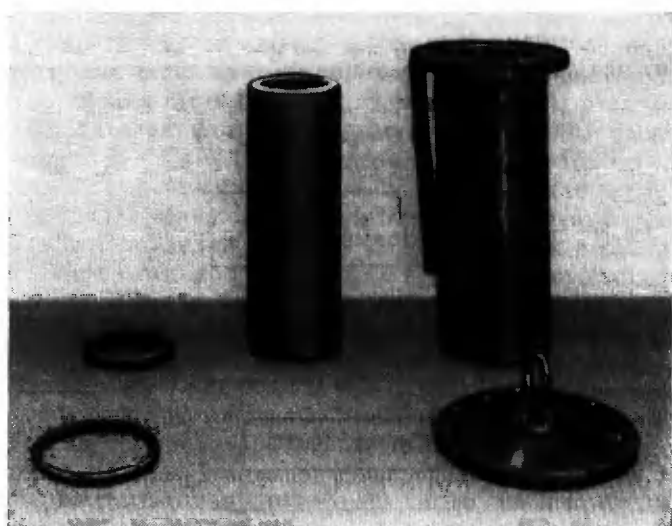


Рис. 39. Бомба и вставной тигель, используемые для восстановления навесок плутония 160 г.

Пространство между тиглем и стенками бомбы заполняют порошком окиси магния крупностью 0,42 мм. Шихту в тигель загружают в перчаточной камере. Галогенную соль плутония смешивают с восстановителем и иодом в закрытом сосуде, и смешанную шихту пересыпают во вставной тигель, предварительно поставленный внутрь бомбы.

Загрузив шихту, вставной тигель накрывают огнеупорной крышкой, а затем крепят болтами крышку бомбы, после этого бомбу откачивают, промывают и заполняют аргоном. Для возбуждения реакции загруженную бомбу нагревают индуктором, форма и размеры которого определяются величиной загрузки. При большом весе шихты бомбу нагревают до температуры начала реакции восстановления. При малых навесках шихты нагревание продолжают и после ее воспламенения. При больших загрузках шихты необходим предварительный прогрев ее до того, как будет достигнута температура воспламенения.

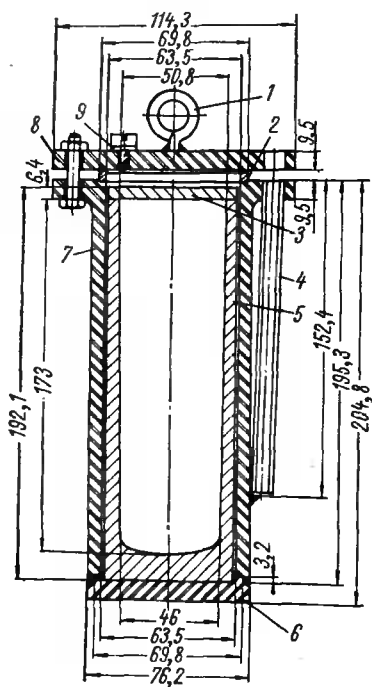


Рис. 40. Разрез бомбы и вставного тигля, используемых для восстановления навески плутония 160 г; 1 — кольцо; 2 — медная прокладка; 3 — крышка тигля; 4 — чехол термонары; 5 — огнеупорный тигель; 6 — дно бомбы; 7 — корпус бомбы; 8 — крышка бомбы; 9 — винт.

Если нагревание шихты производить слишком быстро, то реакция проходит только во внешних ее слоях, в то время как внутренняя часть шихты будет иметь слишком низкую температуру. Теплота реакции поверхностных

слоев в этом случае затрачивается на нагрев остальной массы шихты, в результате чего продукты реакции будут быстро затвердевать. Если предварительный нагрев шихты слишком длителен, то кальций покрывается слоем иодида кальция, и в этом случае происходит замедление реакции восстановления, а тепло затрачивается на нагрев тигля и бомбы, что приводит к плохому отделению металла от шлака.

При восстановлении навесок шихты 160—500 г загруженную бомбу помещают внутрь индуктора диаметром 180 мм и высотой 290 мм, состоящего из 40 витков медной трубки диаметром 6,3 мм, сплюсненной до 3,15 мм. Дно бомбы находится на 25 мм выше нижнего витка катушки.

Внутрь индуктора помещают изолирующий цилиндр из кварца, предохраняющий от возникновения дуги. При нагревании шихты необходимо следить, чтобы перепад температуры вдоль тигля не превышал 75° С. Через 10—12 мин медленного нагревания температура тигля достигает примерно 325° С, что соответствует началу возбуждения реакции. При этом происходит резкое повышение температуры, и ток на индукторе выключается.

После охлаждения бомбу вскрывают и извлекают вставной тигель с его содержимым. Легким ударом молотка тигель разбивают и слиток плутония освобождают от шлака. Шлак после застывания имеет кристаллическое строение. Он состоит из бледно-зеленой матрицы, в которой содержится основная часть непрореагировавшего избыточного кальция в виде внедренных кристаллов. Кристаллы кальция довольно равномерно распределяются в дендритной массе фтористого кальция, хотя встречаются также богатые кальцием относительно крупные отдельные включения. Эта кристаллическая масса очень тверда, и ее легко очистить от прилипших хрупких частей тигля. Обломки тигля загрязнены плутонием, и их следует перерабатывать вместе с другими отходами.

При производстве плутония во Франции [114] шихту из фторидов плутония и кальция перемешивают и перед загрузкой в тигель из  $\text{CaF}_2$  подвергают прессованию в брикеты под давлением 1,5—2,0  $\text{T/cm}^2$ . Предварительное прессование шихты дает лучший контакт между компонентами, что способствует гомогенизации смеси, состоящей из мелких кристалликов фторида и сгруппки кальция со средним размером 0,1—0,3 мм.

Объем массы шихты при прессовании уменьшается примерно в два раза, что позволяет уменьшить емкость тигля. Количество адсорбированного газа в спрессованных брикетах сводится к минимуму, сцепление компонентов в брикете очень хорошее. При восстановлении брикетов весом 50 г выход металла достигает 98,5% и выше. На выход плутония при восстановлении влияют содержание влаги в тигле и скорость реакции.

Тигли из фторида кальция всегда содержат некоторое количество окиси кальция, которая со временем гидратируется. Поэтому перед употреблением их необходимо прокалить в вакууме в течение нескольких часов при 800—900° С и хранить в вакуумном шкафу до момента использования.

В процессе восстановления в тигле могут образоваться трещины, в которые затекает расплавленный металл. Для предупреждения возможности потери металла при этом тигель с шихтой устанавливают во второй тигель больших размеров, причем охранный тигель должен быть также инертен по отношению к плутонию.

### § 3. ЧИСТОТА МЕТАЛЛА

Плутоний, полученный кальциетермическим восстановлением, содержит примесей обычно меньше или столько же, сколько их содержится вместе в тетрафториде и кальции. Обычно происходит уменьшение количества летучих металлических примесей. Огнеупорные тигли, изготовленные спеканием из специально очищенной окиси магния или фторида кальция, добавочных примесей в металл не вносят. По французским данным [114], чистота каль-

Таблица 43

Содержание примесей в прессованной шихте и полученном из нее плутонии,  $10^{-4}$  %

| Примесь  | Исход-<br>ный Са | Исход-<br>ный $PuF_4$ | Полу-<br>ченный<br>Pu | Примесь  | Исход-<br>ный Са | Исход-<br>ный $PuF_4$ | Полу-<br>ченный<br>Pu |
|----------|------------------|-----------------------|-----------------------|----------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| Алюминий | —                | 1                     | 1                     | Магний   | —                | 0,1                   | 0,5                   |
| Барий    | —                | —                     | —                     | Марганец | 0,07             | 0,3                   | 0,1                   |
| Кальций  | —                | 1                     | 0,5                   | Натрий   | —                | —                     | 0,2                   |
| Хром     | —                | 1                     | 0,05                  | Никель   | —                | 10                    | 0,3                   |
| Железо   | 0,15             | 3                     | 1                     | Цинк     | —                | —                     | —                     |

пиретермического плутония 99,96%. Суммарное содержание в нем металлических примесей не превышает 0,03—0,04% (табл. 43).

По данным Лос-Аламосской лаборатории [111], чистота плутония, полученного восстановлением фторида кальцием, не менее 99,8%. Основными примесями в нем являются углерод, кислород, марганец (из кальция), кальций, железо, кремний и магний (из материала тигля) (табл. 44). Было заме-

Таблица 44

Содержание примесей в металлическом плутонии, полученном восстановлением в бомбе (содержание Pu более 99,8%)

| Примесь  | Содер-<br>жание,<br>10 <sup>-4</sup><br>вес. % | Примесь  | Содер-<br>жание,<br>10 <sup>-4</sup><br>вес. % | Примесь  | Содер-<br>жание,<br>10 <sup>-4</sup><br>вес. % |
|----------|------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------|
| Литий    | < 2                                            | Алюминий | 15                                             | Кремний  | 325                                            |
| Бериллий | < 0,2                                          | Калий    | 50                                             | Марганец | 25                                             |
| Бор      | 1,2                                            | Кальций  | 55                                             | Железо   | 85                                             |
| Натрий   | 11                                             | Кислород | 125                                            |          |                                                |
| Магний   | 650                                            | Углерод  | 105                                            |          |                                                |

чено, что содержание некоторых примесей в полученном металле меньше, чем в исходном фториде. К числу таких примесей относятся натрий, медь, серебро, бром, олово, свинец и висмут.

#### § 4. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПЛУТОНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

##### Плавка и литье

Плутоний обладает хорошими литейными свойствами. Он имеет низкую температуру плавления, обладает большой жидкотекучестью и высокой плотностью. При затвердевании его объем изменяется совершенно незначительно. Благодаря этому из него можно получить гладкие отливки с плоскими торцами. Однако резкие изменения объема при фазовых превращениях затрудняют производство сложных отливок. При переходе из  $\epsilon$ -фазы в  $\alpha$ -фазу плотность плутония уменьшается на 3,4%, а при переходе из  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу увеличивается на 12%. Поэтому при изготовлении даже простых сплошных отливок (цилиндров или сфер), когда усадки не играют большой роли, получение изделий с точными размерами весьма затруднено. Противодействие изменению объема в твердом состоянии приводит к разрушению сложных отливок [115]. Избежать этого разрушения можно при помощи изложниц, разбирающихся при температурах существования  $\gamma$ - или  $\beta$ -плутония.

Прерывание цикла охлаждения и выдержка в течение нескольких часов при  $275^{\circ}\text{C}$  (для изотермического превращения до  $\gamma$ -плутония) уменьшают внутренние напряжения и последующее коробление сложных отливок. Плавка и литье плутония должны производиться в глубоком вакууме (не менее  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.). При меньшем значении вакуума на поверхности плутония образуется прочная и плотная окисная пленка. Для разрушения прочного каркаса из этой окисной пленки и освобождения расплавленного металла требуется перегрев металла на несколько сот градусов выше температуры его плавления. Расплавленный плутоний восстанавливает большинство окислов тугоплавких металлов (например,  $\text{BeO}$ ), казавшихся термодинамически более устойчивыми, чем двуокись плутония. В контакте с жидким плутонием эти окислы разлагаются, образуя двуокись плутония и интерметаллические соединения.

Устойчивыми огнеупорами при плавлении плутония оказались только окиси магния и кальция, фторид кальция и сульфид церия.

Для кратковременных плавов плутония могут использоваться тигли из тантала и вольфрама. Если контакт с расплавленным плутонием не превышает нескольких минут и допускается некоторое поглощение углерода, то в качестве тиглей может служить графит. Для предупреждения взаимодействия плутония с графитом изнутри тигли покрывают окисью магния.

Окись магния — наиболее распространенный материал изложниц, однако в последнее время все чаще стали применяться металлические изложницы. Удовлетворительным материалом для изложниц является медь. Однако медная изложница должна быть либо водоохлаждаемой, либо достаточно массивной, чтобы не нагреваться выше  $450^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее важное горючее на основе металлического плутония — это алюминиевый сплав. Растворимость плутония в алюминии в твердом состоянии мала; поэтому плутоний присутствует в сплаве в виде соединения  $\text{PuAl}_4$ , диспергированного в матрице чистого алюминия.

Литье этих сплавов ведут непосредственно в оболочку, причем управляют литьем дистанционно. Технология такого литья была отработана на чистом алюминии и его сплавах с ураном. Она заключается в нагнетании атмосферным давлением расплавленного сплава в холодную или горячую откачанную оболочку. По этой технологии были получены литые стержневые тепловыделяющие элементы (оболочки из нержавеющей стали и циркония длиной до 2,8 м и внутренним диаметром 12—13 мм) без загрязнения наружных поверхностей.

Технология изготовления пластинчатых тепловыделяющих элементов значительно сложнее. Плавку заготовок для пластинчатых элементов производят в открытом тигле, помещенном в герметичный перчаточный шкаф. Алюминий реакторной чистоты расплавляется первым, после этого добавляют литые прутки плутония диаметром 6 мм из расчета 14 вес. %. При этом алюминий защищает плутоний от окисления воздухом, и любой окисел на его поверхности восстанавливается алюминием. Расплавы перемешивают графитовым прутком.

Приблизительно через час после растворения последних остатков плутония в расплаве температуру снижают с  $900^{\circ}\text{C}$  приблизительно до  $700^{\circ}\text{C}$ . Это позволяет приблизить скорость затвердевания отливки к скорости литья, что улучшает качество изделия за счет устранения в нем нежелательных пустот.

Отливки получают в наклонных графитовых изложницах, которые облегчают выход газов и дают возможность оператору поддерживать равными скорость литья и скорость затвердевания. Каждая плавка дает три слитка диаметром 30—32 мм и длиной 200 мм.

Скрап возвращают в плавильный тигель для следующей плавки. Затем в зависимости от результатов анализа разрезают слитки механической ножовкой и получают диски весом примерно 55 г (номинальный вес плутония 8,16 г), которые поступают на дальнейшую обработку давлением.

## Обработка давлением

Плутоний и плутониевые сплавы легко обрабатываются ковкой, штамповкой, прессованием, выдавливанием и прокаткой. Производство тепловыделяющих элементов прессованием выгоднее, чем прокаткой, благодаря меньшему числу операций и более низкой стоимости производства.

Технология прессования может быть легко приспособлена для производства тепловыделяющих элементов с плутонием разных конфигураций и размеров. Прессовое оборудование компактно и хорошо удовлетворяет требованиям работы в защитных камерах. В производстве некоторых видов твэлов операции обработки давлением совмещены с другими видами обработки. Таким примером может служить производство пластинчатых твэлов из плутоний-алюминиевого сплава, плакированного с двух сторон листовым алюминием.

Технология производства пластинчатых тепловыделяющих элементов из плутоний-алюминиевого сплава состоит из большого числа тщательно контролируемых операций [116]. Прямоугольные пластины плутоний-алюминиевого сплава формируют из круглых литых дисков ковкой в горячем штампе на гидропрессе мощностью 200 т, смонтированном внутри перчаточной камеры. Матрицу подогревают при этом нагревателями до 350° С, а пуансон — до 400° С. Для подогрева холодную заготовку укладывают в горячую матрицу, после чего под давлением 125 т прессуют прямоугольную пластину. Затем сборку сваривают со всех сторон и приваривают трубку, после чего сборку помещают в печь, нагретую до 520° С. Обезгаживание производят через трубку и продолжают при 520° С около 10 ч, пока не установится вакуум не менее 0,1 мм рт. ст. После обезгаживания трубку заваривают.

При соблюдении указанных предосторожностей последующая горячая прокатка сопровождается сваркой всех трех слоев между собой. Горячую прокатку производят партиями за шесть-семь проходов с единичными обжатиями до 30% и суммарным обжатием 92%. После черновой обрезки производят отжиг пластин под флюсом для удаления водорода. Пластины, освобожденные от флюса, промытые и протравленные, контролируют на содержание газовых пузырей и прокатывают на холоду до окончательных размеров.

Листы чистого плутония изготавливают так называемой теплой прокаткой [28]. Для этого слитки плутония, полученные плавкой в танталовом тигле и отлитые под аргоном в графитовые изложницы (покрытые окисью алюминия и нагретые до 300° С), прокатывают на валках, температура которых поддерживается равной 175° С. Единичные обжатия за проход при этом могут изменяться от 12 до 34% при суммарном обжатии до 80%.

При охлаждении листы плутония склонны к короблению из-за  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Чтобы избежать этого, их следует охлаждать между теплыми стальными плитами.

Теплая прокатка в верхней части области  $\alpha$ -фазы с обжатиями 7—16% также устраняет коробление листов плутония.

Горячее выдавливание плутония применено для изготовления сердечников твэлов реактора «Зефир» (Англия). Твэлы этого реактора представляют собою прутки выдавленного плутония в никелевой оболочке.

## § 5. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЛУТОНИЯ ИЗ ОТХОДОВ

В производстве плутония получают шлаки, тигли и жидкие отходы, в которых содержится то или иное количество плутония. Все шлаки и отходы необходимо регенерировать с целью извлечения из них плутония. В зависимости от способа восстановления плутония шлаки могут быть фторидными, хлоридными или окисными.

## Фторидные шлаки

В металлургии плутония наиболее важны фторидные шлаки, типичным из которых является фтористый кальций. Регенерация плутония из тиглей, сделанных из  $\text{CaF}_2$ , производится таким же образом, как и из фторидного шлака. Некоторая часть плутония в шлаках находится в виде металла, но большая часть его присутствует в виде фторида или тугоплавкой окиси, распределенных в большой массе  $\text{CaF}_2$ . Растворением в кислотах полное извлечение плутония из этой массы затруднительно, так как фториды плохо растворимы даже в крепких кислотах [110]. Только после нагревания с концентрированной серной кислотой до появления густых паров, при котором удаляется весь фтористый водород, плутоний может быть выщелочен из остатка сульфатов кальция и других металлов.

Растворимость фтористых шлаков можно повысить, применяя растворы, содержащие комплексобразователи. Такими комплексобразователями являются ионы алюминия, циркония или железа, которые уменьшают концентрацию свободных ионов фтора за счет образования растворимых фторидных комплексов. При наличии этих комплексов концентрация свободных ионов фтора поддерживается на таком низком уровне, что постоянная растворимости фторида кальция, равная  $3,9 \cdot 10^{-11}$ , не превышает, и шлак при этом можно полностью растворить. Хорошим растворителем для плутониевого шлака является раствор из 3 М  $\text{HNO}_3$  и 1,5 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Таблица 45

Растворимость фтористого кальция в некоторых водных растворах

| Среда                                                 | Растворимость, г/л | Молярное отношение Al/F |
|-------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$                                  | 0,016              | —                       |
| 1 М $\text{HCl}$                                      | 2                  | —                       |
| 2,3 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$                      | 120                | 1,5                     |
| 3 М $\text{HNO}_3$ + 1,5 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 82                 | 1,4                     |

В табл. 45 приведены данные о растворимости фтористого кальция в этом растворителе и в некоторых других водных средах [110].

Алюминий оказался весьма ценным потому, что его нитрат хорошо растворим в азотной кислоте и не экстрагируется в трибутилфосфат при извлечении плутония из раствора; кроме того, он доступен и дешев. Азотную кислоту добавляют в раствор для того, чтобы воспрепятствовать гидролизу и перенести металлический кальций и плутоний в раствор.

Двуокись плутония, которая присутствует в небольших количествах почти во всех шлаках, с большим трудом растворяется в азотной кислоте, но в присутствии ионов фтора она растворяется лучше. Скорость растворения шлака зависит от температуры, кислотности и степени дисперсности шлака. Для растворения крупных кусков шлака при  $90^\circ \text{C}$  требуется около 24 ч, а измельченный шлак растворяется за несколько часов.

Типичный раствор после выщелачивания шлака раствором азотной кислоты и нитрата алюминия содержит от 1 до 10 г/л плутония, 1,5 моль алюминия, 1 моль кальция, 2 моль фтора и 3 моль азотной кислоты. При одновременном растворении шлака и тиглей количество получаемого раствора значительно увеличивается и концентрация плутония соответственно снижается. Кислотность раствора будет зависеть от количества кислоты, прореагировавшей с плутонием и избыточным металлическим кальцием.

Было показано, что при растворении практически весь фтор переходит в комплексы  $\text{AlF}^{2+}$  и  $\text{AlF}_2^+$ .  $\text{Pu}(\text{IV})$  образует комплексы главным образом

с ионами нитрата, а комплексов  $\text{PuF}^{3+}$  и  $\text{PuF}_2^{2+}$  образуется незначительное количество.

При растворении шлака в азотной кислоте до 20 % плутония может окислиться до шестивалентного состояния. Хотя  $\text{Pu(VI)}$  не образует такого прочного комплекса с нитратом, как  $\text{Pu(IV)}$ , это не играет роли, так как  $\text{Pu(VI)}$  не образует комплекса с фтором. Концентрация свободных ионов фтора в растворе определена равной  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  М.

Извлечение плутония из раствора после выщелачивания шлака производят экстракцией трибутилфосфатом (20 %-ный раствор ТБФ в керосине). Благодаря низкой концентрации свободных ионов коэффициенты распределения плутония при этом достигаются довольно высокие (табл. 46).

Таблица 46

Коэффициенты распределения  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$  между 20 %-ным раствором ТБФ в керосине и растворами фтористого кальция в зависимости от кислотности раствора

| Содержание, моль    |                |                | Коэффициент распределения |                 |
|---------------------|----------------|----------------|---------------------------|-----------------|
| $\text{Al(NO}_3)_3$ | $\text{HNO}_3$ | $\text{CaF}_2$ | $\text{Pu(IV)}$           | $\text{Pu(VI)}$ |
| 1,5                 | 1,0            | 0,75           | 25                        | 28              |
| 1,5                 | 2,0            | 0,75           | 31                        | 15              |
| 1,5                 | 3,0            | 0,75           | 37                        | 11              |
| 1,5                 | 3,0            | Нет            | 76                        | 10              |

Из табл. 46 видно, что коэффициент распределения  $\text{Pu(IV)}$  уменьшается с возрастанием концентрации  $\text{CaF}_2$ , в то время как коэффициент распределения  $\text{Pu(VI)}$  не изменяется [110]. В условиях сильного высаливания азотная кислота экстрагируется почти до предельной концентрации в 20 %-ном растворе ТБФ. После промывки 7М азотной кислотой для удаления захваченного алюминия, кальция и фтора плутоний может быть реэкстрагирован из ТБФ с помощью раствора нитрата гидроксиламина или слабокислой отмывки без восстановления, например раствором 0,2 М  $\text{HNO}_3$ .

Третий возможный метод сводится к обработке раствором ТБФ щавелевой кислоты и получению осадка оксалата плутония.

Преимущества реэкстракции с восстановлением или осаждением оксалата состоят в значительном уменьшении объема раствора, чего невозможно достигнуть при реэкстракции кислотой. В процессе экстракции происходит почти полная очистка от примесей. Только немногие ионы алюминия, железа, кальция или фтора, попавшие в фазу ТБФ, реэкстрагируются в водную фазу вместе с плутонием. Типичные значения коэффициентов очистки при этом следующие: для алюминия —  $8 \cdot 10^4$ , железа —  $2 \cdot 10^3$ , кальция —  $3 \cdot 10^3$  и фтора —  $4,6 \cdot 10^3$ .

#### Другие шлаки и отходы плутония

Хлоридные шлаки плутония, образующиеся при восстановлении  $\text{PuCl}_3$ , содержат небольшой избыток металла-восстановителя и незначительное количество плутония в виде металла или непрореагировавшего трихлорида. Эти шлаки легко растворимы в воде, но лучше растворять их в кислоте, так как при этом не происходит окисления плутония до  $\text{PuO}_2$ . Схема извлечения плутония из хлоридных шлаков основана на сорбции плутония анионообменными смолами из солянокислых растворов [117].

При извлечении плутония из оксалатных и фторидных маточников последние разрушаются выпариванием с азотной кислотой и для удаления примесей подвергаются экстракции растворителем [110].



## § 6. ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ИХ ЗАХОРОНЕНИЯ

Жидкие и твердые отходы предприятий атомной промышленности и энергетики содержат радиоактивные вещества или загрязнены радиоактивными изотопами. Чтобы предотвратить заражение радиоактивными веществами атмосферы, открытых водоемов и почвы, эти отходы перед их выбросом необходимо обезвредить. Жидкие отходы с высоким уровнем радиоактивности (более  $10^{-7}$  кюри/мл), получающиеся после извлечения плутония и в результате переработки ядерного горючего, подвергаются обработке упариванием, соосаждением или адсорбцией [118—120]. В результате этих операций достигается значительное сокращение объема растворов, что облегчает захоронение отходов или снижает затраты на устройство хранилищ.

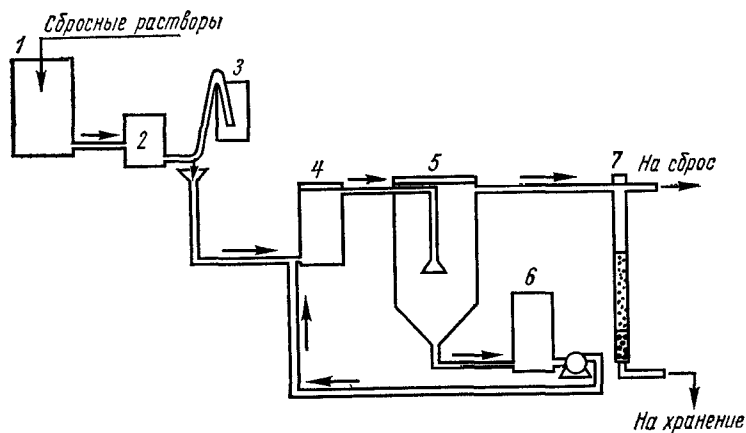


Рис. 41. Схема очистки сбросных растворов от плутония:  
1 — приемный резервуар; 2 — бак постоянного уровня; 3 — подача реагентов; 4 — флокулятор; 5 — отстойник; 6 — приемник шлама; 7 — фильтры.

Жидкие отходы с низким уровнем радиоактивности ( $10^{-7}$  кюри/мл и менее) перерабатываются в основном с помощью разбавления при добавке стабильных изотопов, путем адсорбции, ионообменным способом, посредством биологической очистки (окисление аэробными бактериями) или другими методами.

Для очистки сбросных растворов при производстве плутония наиболее дешевым и эффективным методом оказался метод осаждения на взвеси гидроксида железа. Этот метод позволяет совместить очистку от плутония с очисткой от продуктов деления. Соль железа дозируют в соотношении 20 частей на 1 млн. частей раствора, причем pH раствора поддерживают на уровне 10,5 добавками извести. Коэффициент очистки при этом колеблется от 10 до 500 в зависимости от количества и вида примесей в растворе.

Результаты очистки ухудшаются в присутствии фосфатов, фторидов и других комплексообразующих анионов. При  $\text{pH} = 12$  удается и в этих условиях получить хорошую очистку. Высокую степень очистки от плутония дает также фосфатный метод осаждения. Если в раствор вводятся фосфаты, то даже в присутствии лимонной кислоты достигается высокая степень очистки от плутония при добавке к раствору извести [121, 122].

Загрязненный плутонием раствор при такой очистке подают в воронку (рис. 41), где к нему добавляют реагент. Смешение происходит в трубопроводе, по которому растворы поступают в флокулятор. Из флокулятора отходы проходят в отстойник, представляющий собою цилиндр с коническим дном для сбора шлама.

Слив из отстойника производится по переливной линии непосредственно на песчаный фильтр. Шлам выводится из нижней части отстойника. Он содержит около 1% твердых веществ. При рециркуляции шлама концентрация твердого вещества в нем может быть повышена. Захоронение сконцентрированных сбросных растворов производится несколькими методами [90].

### Захоронение в специальных подземных хранилищах

Этот метод применяется для захоронения высокоактивных растворов, которые сливаются для хранения в подземные хранилища. Хранение производится как кислых, так и нейтрализованных сбросных растворов. В первом случае хранилища делаются из пержавающей стали, во втором — из железобетона, футерованного изнутри малоуглеродистой сталью. Хранилища представляют собой баки диаметром 25 м. Сверху баки покрывают железобетонным сводом, в котором делают отверстия для ввода подающих раствор труб и измерительных приборов (для измерения температуры, давления, уровня жидкости и ее радиоактивности), а также для отбора проб, откачки жидкости, перемешивания и т. д. Хранилище состоит из нескольких баков объемом от 2000 до 5000 м<sup>3</sup> каждый. Заполнение баков может быть индивидуальным или каскадным. Растворы передают в хранилище специальными насосами. Раствор поступает сначала в распределительный желоб, соединяющийся с отдельными баками при помощи перекидных рукавов. Рукава представляют собой жесткие секции труб, снабженные специальными стыковыми насадками, с помощью которых их можно присоединять к стационарно смонтированным отводам, ведущим к бакам. Рукава усаживают дистанционно с помощью манипулятора и системы зеркал. Вокруг всего сооружения бурят скважины для контроля утечки [123].

Во время хранения радиоактивных растворов выделяется тепло вследствие непрерывного распада продуктов деления. Энергия  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей превращается в тепловую. Величина тепловыделения вычисляется по соотношению

$$Q = 5,1EA,$$

где  $Q$  — тепловыделение, кал/ч;  $E$  — средняя энергия  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения всех продуктов деления, Мэв;  $A$  — активность раствора, кюри.

При больших концентрациях радиоактивных веществ выделение тепла может быть в несколько раз больше 1 вт на 1 л раствора [0,861 ккал/(ч·л)].

В больших хранилищах из-за небольшого тепловыделения на единицу поверхности объема скорость конвекции внутри жидкости мала. Это приводит к местным перегревам, чему способствует еще и наличие осадков, образующихся в результате подщелачивания сбросных растворов, которое производится с целью предупреждения коррозии футеровки из углеродистой стали. Благодаря таким местным перегревам происходит внезапное выделение пара и начинается кипение жидкости. При этом нарушается перепад давления и извержение пара становится циклическим (с интервалами примерно в 30 сек). Рассчитано, что при указанных размерах баков-хранилищ растворы могут находиться в состоянии кипения в течение нескольких десятков лет. Из-за наличия осадков температура у дна бака выше температуры кипения жидкости и часто доходит до 176° С. Хранилища, в которых саморазогрев растворов используется для их концентрирования, снабжают оборудованием для конденсации пара и деактивации конденсата. Для отделения увлеченных паром капелек жидкости применяют циклоны, за которыми устанавливают конденсаторы. Конденсаты необходимо очищать от унесенной радиоактивной жидкости на установках для очистки малоактивных сбросных растворов [90]. Предельно допустимыми концентрациями (ПДК) при сбросе конденсатов являются: для изотопов Ra<sup>226</sup> и Ra<sup>228</sup> — менее 10 мккюри/мл, для изотопов Sr<sup>90</sup>, I<sup>129</sup>, Pb<sup>210</sup>, Ra<sup>223</sup> и Pa<sup>231</sup> — (1÷9)·10<sup>-6</sup> мккюри/мл, для Th<sup>232</sup> — 10<sup>-5</sup> мккюри/мл [98].

## Сбрасывание отходов в море

В США и Англии практикуют сбрасывание радиоактивных отходов в море [118].

Подкомитет по удалению и обезвреживанию сбросов Национального бюро стандартов США рекомендует следующие технические нормы захоронения радиоактивных сбросов в океан [124]:

- 1) затопление должно производиться на глубине не менее 2000 м;
- 2) сбрасываемый барабан должен иметь удельный вес не менее  $1,2 \text{ г/см}^3$ ;
- 3) стальные барабаны должны иметь емкость не менее 200 л;
- 4) в связи с большим гидростатическим давлением на больших глубинах барабаны должны быть свободны от пустот и больших объемов сжимаемых веществ;

5) затопление барабанов должно производиться в малодоступных районах океана, поскольку вероятная продолжительность сохранности барабанов коротка по сравнению с периодом полураспада некоторых изотопов;

6) места затопления необходимо фиксировать и контролировать.

Однако сбрасывание радиоактивных отходов в море как способ захоронения экономически невыгоден, так как транспортировка барабанов должна производиться на большие расстояния, а в грузе основной вес (95—99%) приходится на долю защиты (цемента и контейнера) [90]. Кроме того, этот метод нельзя считать безопасным, поскольку после сбрасывания в океан контейнеров контроль над активностью фактически прекращается. При преждевременном разрушении контейнера радиоактивные вещества могут выщелачиваться водой и распространяться океаническими течениями.

## Захоронение в грунт

Этот способ захоронения радиоактивных отходов наиболее экономичен, но он может быть применен только для обезвреживания слабоактивных вод. Возможность применения его определяется гидрогеологическими условиями данной местности и характером сбросных отходов. Для решения вопроса о допустимости захоронения в грунт необходимо точно знать [90]:

- 1) химический и радиохимический состав сбросных растворов;
- 2) эффективность захвата радиоактивных изотопов слоем грунта, лежащим выше уровня грунтовых вод;
- 3) прочность захвата, т. е. возможность выщелачивания изотопов природными водами (грунтовыми водами и атмосферными осадками) или дополнительными сбросными растворами;
- 4) уровень грунтовых вод;
- 5) скорость и направление движения грунтовых вод от места захоронения к естественным водоемам (реки, озера);
- 6) возможности контроля прироста активности и количества грунтовых вод.

Метод основан на адсорбции радиоактивных изотопов грунтом, обычно представляющим собой чередующиеся слои песка, глины разных типов, суглинков и пр.

Для района, где расположены хэпфордские заводы (США), установлено, что лучше всех изотопов местными грунтами захватываются плутоний, цирконий, ниобий, редкоземельные элементы (при  $\text{pH} = 4 \div 9$ ), а также цезий. Хуже других элементов и в более узком интервале  $\text{pH}$  [125] задерживаются стронций и особенно плохо рутений. Средняя емкость грунта для приведенного случая составляла  $0,05 \text{ мг-экв}$  радиоактивных изотопов на 1 г грунта.

По отношению к продуктам деления наибольшая емкость отмечалась для иттрия, наименьшая для цезия и особенно для рутения. На поглощение цезия сильно влияло присутствие в растворе стабильных изотопов в больших

концентрациях. Засоленность сбросных растворов имеет важное значение. Так, при сбросе в грунт 8000 *кюри* продуктов деления с раствором, содержащим мало солей, не было обнаружено радиоактивного загрязнения в грунтовых водах, тогда как при сбросе лишь 800 *кюри* в таком же объеме раствора с высоким солевым составом в грунтовых водах было обнаружено загрязнение порядка  $4 \cdot 10^{-6}$  *мкюри/л*.

Для захоронения в грунт сооружаются хранилища открытого типа и применяется глубинное захоронение. Хранилища открытого типа представляют собой вырытые в грунте на глубине 3—6 м канавы и пруды. При подаче в них сбросных вод надо следить за тем, чтобы скорость подачи соответствовала скорости фильтрации через грунт во избежание попадания раствора на поверхность земли. По мере высыхания таких «кладбищ» ветер может уносить высохшие частицы и заражать окружающий район. Поэтому после использования такие места необходимо вновь засыпать землей. При заполнении хранилища организуют тщательный контроль за проникновением радиоактивных загрязнений в грунтовые воды. При обнаружении зараженности грунтовых вод необходимо прекратить эксплуатацию данного «кладбища» и создать новое на достаточном расстоянии от прежнего. При глубинном захоронении радиоактивные растворы подают под давлением в специальные глубокие скважины, доходящие до формаций, воды которых не сообщаются с грунтовыми водами. Раствор под давлением фильтруется через пласты и смешивается с глубинными водами. Во время фильтрации происходит адсорбция радиоактивных изотопов на породе.

Применение способа глубинного захоронения связано с большими материальными расходами. При его использовании необходимо выполнять ряд жестких требований:

1) во избежание закупорки фильтрующего слоя из раствора должны быть удалены взвешенные вещества;

2) необходима тщательная изоляция скважин сверху донизу от промежуточных формаций и грунтовых вод;

3) не должно быть поблизости других случайных скважин, через которые глубинные воды могут выйти наружу;

4) необходимо иметь химическое соответствие отходов и глубинных пород во избежание химического взаимодействия и разрушения структуры глинистых материалов, вследствие чего может произойти закупорка фильтрующего слоя образующимися гидроокисями и другими осадками;

5) необходимо учитывать опасность разогрева формаций при закупорке вследствие поглощения энергии распада и возможность образования «гейзеров» при бурном кипении растворов.

Несмотря на это, метод глубинного захоронения применяется и ведутся работы по его совершенствованию. Так, в Саванна-Ривере (США) разрабатывается способ слива отходов в виде щелочных растворов в хранилище, вырытое в скальной породе на глубине 400—500 м [126, 127].

### Отверждение растворов

В настоящее время большое внимание уделяется разработке способов захоронения радиоактивных отходов путем перевода их в твердое состояние (в цементную или стеклообразную массу) [127, 131, 133]. В США, например, за время работы с радиоактивными веществами методом прокаливания переведено в твердый остаток около 2 млн. л сбросных растворов, который затем ссыпают в бункеры для хранения. Эти бункеры изготовляют из нержавеющей стали и помещают в бетонированный погреб цилиндрической формы. Бункеры рассчитаны на максимальную температуру загруженной породы 700° С. В случае нарушения целостности бункеров и попадания активной массы в погреб циркуляция охлаждающего воздуха автоматически прекращается и охлаждение идет за счет излучения и отвода тепла бетонными

стенками в грунт. Конструкция бункеров позволяет извлекать содержимое для возможной переработки.

Для превращения жидких радиоактивных отходов в твердую стеклообразную массу разработано несколько способов. По хэнфордскому методу [126] жидкие отходы через пневматическую форсунку вводят в верхнюю часть нагреваемой колонны. Распыленная струя, двигаясь вниз, постепенно высыхивается и обжигается до образования порошка. Последний попадает в зону плавления, где при  $1200^{\circ}\text{C}$  растворяется в расплавленном стекле. Расплавленная масса стекла через сливную трубу или клапан подается в бункер-хранилище. Выделяющиеся газы проходят фильтр из пористого металла, смонтированный на колонне. Уловленная фильтром пыль периодически выдувается в обратном направлении.

По ок-риджскому методу [128] жидкие отбросы с добавками стеклообразующих реагентов (фосфат, соединения лития, натрия, алюминия, кальция и свинца) подаются в реторту из нержавеющей стали, в которой они нагреваются до  $900^{\circ}\text{C}$ . Процесс идет до тех пор, пока содержимое не превратится в стекло. Выделяющиеся газы конденсируются, конденсат и несконденсировавшийся газ возвращаются в испаритель. Аналогичный метод превращения радиоактивных отходов в стекломассу разработан также в Фонтене-о-Роз (Франция) для переработки сбросных вод реакторов — в Маркуле [126].

По брукхейвенскому методу [130] сбросные воды выпариваются с добавлением фосфорной кислоты до образования густой пульпы (увеличение концентрации в 5—10 раз). Пульпа подается в установку непрерывного плавления, где при  $1250^{\circ}\text{C}$  происходит ее дальнейшее выпаривание и превращение в стекломассу. Расплавленное стекло направляется в подогреваемый сборный бак, откуда идет на захоронение.

По методу «Фингел» в Англии [129] сбросные воды в ретортах из нержавеющей стали также превращаются в стойкую насыщенную стекломассу. Здесь три технологические реторты соединены последовательно, причем первая находится в печи при  $1050^{\circ}\text{C}$ , а две другие — в термических шкафах при  $250^{\circ}\text{C}$ . Жидкие отходы перемешивают с суспензией кремнезем — бура в нужных пропорциях и смесь в дозированном количестве закачивают в первую реторту. При нагревании реторты здесь одновременно идет выпарка, дегазация, спекание и плавление, в результате чего образуется свободное от пузырей стекло.

В СССР для отверждения радиоактивных отходов после осаждения продуктов деления применяется цементирование их с помощью портландцемента [133]. При этом количество радиоактивности берется таким, чтобы выделяющаяся теплота не препятствовала гидратации минералов, а величина излучения на поверхности блоков затвердевшего цемента соответствовала требуемым нормам при непосредственном обращении с ними.

# ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ ТОРИЙ и U<sup>233</sup>

## ГЛАВА I МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ТОРИЙ

### § 1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТОРИЯ И ПОЛОЖЕНИЕ ЕГО В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Торий был открыт в 1828 г. шведским химиком Берцелиусом при анализе минерала, найденного в Норвегии и впоследствии названного торитом в честь Тора — бога войны в скандинавской мифологии.

В 60—70-х годах прошлого века изучением свойств тория занимался Д. И. Менделеев [1]. Он относил его к группе «церитовых металлов», т. е. к группе редкоземельных элементов, с которыми торий имеет много общего и сопровождает их в природе.

Группе из 15 редкоземельных элементов, начинающейся с лантана ( $Z = 57$ ) и кончающейся лютецием ( $Z = 71$ ), долго не находили места в периодической системе, так как не был точно известен химический эквивалент этих элементов и они имели различную валентность. Только после опубликования работ английского физика Мозли в 20-х годах XX в., позволивших связать величину заряда ядра атома с его порядковым номером, и теоретических работ Н. Бора по изучению строения атома, редкоземельные элементы были отнесены к III группе периодической системы и вынесены из таблицы под названием лантанидов<sup>1</sup>.

Точное положение тория в периодической системе было определено еще позднее, когда в конце таблицы элементов была открыта II группа «редких земель», начинающаяся с аналога лантана — актиния ( $Z = 89$ ). На основании теории строения атомов существование такой группы элементов в конце периодической системы было предсказано Бором еще в 1922 г. Но в 1946 г. Г. Сиборг [2] выдвинул гипотезу, по которой эта группа элементов должна начинаться с актиния. В новой, переходной, группе элементов, по Сиборгу, должна заполняться электронная оболочка  $5f$  (у лантанидов заполняется оболочка  $4f$ ). Элементы, входящие в эту группу, были названы актинидами и так же, как лантаниды, вынесены из таблицы.

К настоящему времени открыто 15 актиноидных элементов, начиная с актиния ( $Z = 89$ ) и кончая лоуренсием ( $Z = 103$ ) (см. часть вторая, гл. I).

Первые элементы актиноидного ряда — торий, протактиний и уран, — обычно включавшиеся соответственно в IV, V и VI побочные группы периодической системы, не могут по основным химическим свойствам рассматриваться как аналоги актиния и лантаноидов.

По данным спектральных исследований, у тория, протактиния, а возможно, и урана  $5f$ -электроны отсутствуют. Однако значения энергии связи элек-

<sup>1</sup> В последних изданиях периодической системы в СССР лантаниды и актиниды называются лантаноидами и актиноидами.

тронов на уровнях  $5f$  и  $6d$  у атомов тяжелых элементов очень близки между собой, что обуславливает легкость перехода электронов с одного уровня на другой и затрудняет определение начального члена нового семейства элементов [2, 3]. Энергетические уровни  $5f$  и  $6d$  наиболее близки у тория и протактиния, что делает неопределенным их относительное расположение. Энергия перехода электронов между уровнями  $6d$  и  $5f$  у них сопоставима с энергией химической связи. Из этого следует, что в образовании химической связи в данном случае могут участвовать как  $5f$ -, так и  $6d$ -электроны.

По мнению Сиборга, некоторые элементы в семействе актиноидов составляют «область  $5f$  и  $6d$ », а не являются строго разграниченными членами семейства  $5f$ . Поэтому для актиноидов характерно большее разнообразие валентных состояний, чем в семействе лантаноидов, у которых энергетические уровни  $4f$  и  $5d$  более разграничены. Особенно отчетливо проявляется двойственная природа первых членов ряда актиноидов (от тория до плутония), которые имеют сходство и с элементами, в которых происходит заполнение  $6d$ -уровня (гафний, тантал, вольфрам), и с элементами  $f$ -семейства. Валентные электроны в свободном атоме тория имеют конфигурацию  $6d^2 7s^2$  (или  $5f 6d 7s^2$ ) [2]. Это значит, что на высшем уровне атома тория в основном состоянии имеются два неспаренных  $d$ -электрона и два спаренных  $s$ -электрона. Однако близость энергий электронов на  $d$ - и  $s$ -уровнях делает возможным «распаривание»  $s$ -электронов и образование возбужденного состояния  $d^3s$ , в котором один  $s$ -электрон переходит на  $d$ -уровень. В этом состоянии атом тория обладает уже четырьмя неспаренными электронами. Энергия возбуждения  $d^2 s^2 \rightarrow d^3 s$  для тория меньше 14 ккал [2]. Возможны также возбужденные состояния, основанные на переходах  $d^2 s^2 \rightarrow d^2 sp$ , т. е. переход одного  $s$ -электрона на  $p$ -уровень внешнего слоя.

При химическом взаимодействии электроны возбужденных  $d^3s$ - и  $d^2 sp$ -состояний образуют прочные гибридные связи, направленность которых в пространстве определяет координацию атомов или ионов вокруг центрального атома. Это обстоятельство делает понятным склонность атомов и ионов тория к образованию многочисленных интерметаллидов, комплексных соединений и двойных солей, для которых координационное число обычно равно 6 или 8.

## § 2. ТОРИЙ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО

В противоположность урану торий сам по себе не является расщепляющимся материалом. Но при облучении природного тория медленными нейтронами происходят некоторые ядерные превращения, в результате которых образуется долгоживущий расщепляющийся изотоп урана  $U^{233}$  (рис. 1). В этом состоит основная ценность тория как источника пополнения мировых запасов делящихся материалов [4].

Поскольку природные запасы тория примерно в пять раз превышают запасы урана, можно предполагать, что в будущем он может оказаться основным видом ядерного горючего [5]. В последние годы производство тория постепенно увеличивается. Уже в 1960 г. мировое производство тория (без СССР) достигало 1400 т, и надо полагать, что масштабы его быстро возрастут, как только преодолеют трудности, встречающиеся на пути осуществления расширенного воспроизводства горючего при использовании топливного цикла  ${}_{90}\text{Th}^{232} \rightarrow {}_{92}\text{U}^{233}$ . Эти трудности состоят в том, что основная ядерная реакция (на рис. 1 обведена пунктиром) сопровождается вторичными реакциями, снижающими эффективность ториевого цикла воспроизводства (на схеме справа) и повышающими радиоактивность облученного и регенерированного тория (на схеме слева).

Ряд радиоактивного распада, обуславливающий повышенную радиоактивность облученного и регенерированного тория, показан на рис. 2.

В результате указанных вторичных реакций при использовании тория с целью расширенного воспроизводства  $U^{233}$  возникают трудности, которые

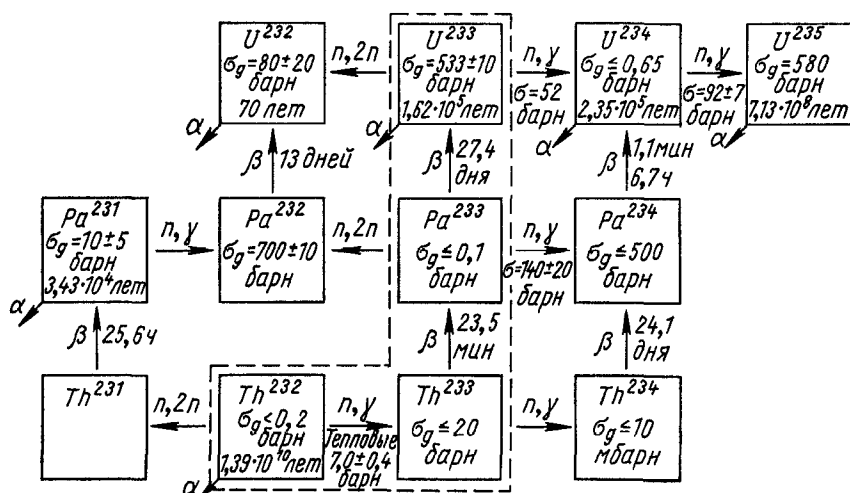


Рис. 1. Схемы ядерных реакций, связанных с использованием тория в реакторах.

делают такие системы малоэкономичными по сравнению, например, с быстрыми реакторами-размножителями, работающими на плутонии. К основным из этих трудностей относятся:

а) низкий темп расширенного воспроизводства в ториевом топливном цикле  ${}_{90}\text{Th}^{232} \rightarrow {}_{92}\text{U}^{233}$ ;

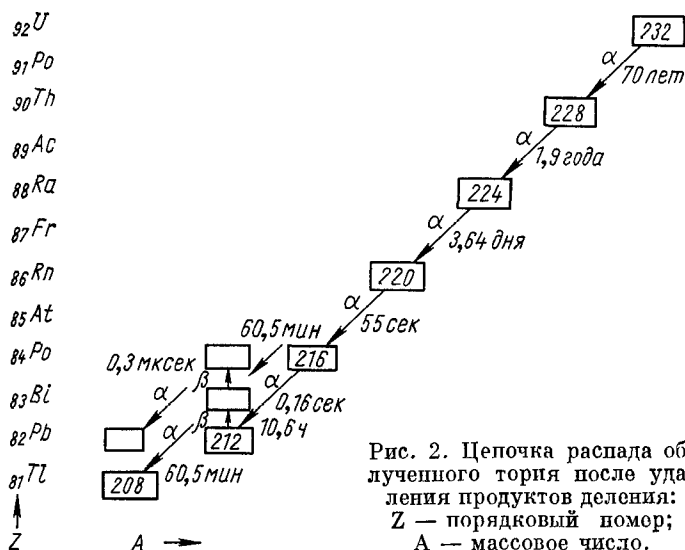


Рис. 2. Цепочка распада облученного тория после удаления продуктов деления:  
Z — порядковый номер;  
A — массовое число.

б) повышенная по сравнению с  $U^{235}$  и  $Pu^{239}$  радиоактивность  $U^{233}$ , связанная с накоплением  $U^{232}$  и его дочерних изотопов<sup>1</sup>;

в) отравление топлива  $Pa^{232}$ , имеющим большое сечение захвата тепловых нейтронов (около 700 барн).

<sup>1</sup> Через несколько дней после выделения  $U^{233}$  из облученного тория обращение с ним требует соблюдения строгих мер предосторожности, а через месяц и более его обработка может осуществляться только дистанционными методами.



Ядерные константы  $U^{233}$  и  $Th^{232}$  (см. часть первая, гл. I, табл. 2) свидетельствуют о том, что, хотя расширенное воспроизводство  $U^{233}$  в цикле  ${}_{90}Th^{232} \rightarrow {}_{92}U^{233}$  возможно на тепловых и быстрых нейтронах, коэффициенты воспроизводства при этом невелики.

В тепловых ториевых реакторах, в которых в настоящее время стремятся осуществить расширенное воспроизводство на базе ториевого цикла (табл. 1), при учете всех потерь коэффициент воспроизводства в лучшем случае достигает величины около 1,1, а на быстрых ториевых реакторах — 1,3 [6].

Таблица 1

Некоторые характеристики ториевых тепловых реакторов [7—12]

| Реактор                    | Назначение и тип                                                               | Мощность<br>(тепловая<br>и электри-<br>ческая),<br>Мвт | Ядерное горючее<br>и воспроизводящий<br>материал                                                        | Дата пуска                                      |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| IRT-1<br>(США)             | Экспериментальные<br>энергетические гомоген-<br>ные водо-водяные реак-<br>торы | 10<br>2                                                | Активная зона: рас-<br>твор $UO_2SO_4$ в $D_2O$ ; зо-<br>на воспроизводства: суспензия $ThO_2$ в $D_2O$ | 1956 г.                                         |
| HTR<br>(США)               |                                                                                | 440<br>100                                             |                                                                                                         | 1959 г.                                         |
| CETR<br>(США)              | Реактор атомной электростанции с обычной водой под давлением                   | 585<br>255                                             | $UO_2$ (93%-ное обогащение) и $ThO_2$ в трубках из нержавеющей стали                                    | 1962 г.                                         |
| KSTR<br>(Голландия)        | Исследовательский водо-водяной реактор малой мощности                          | 0,25                                                   | Суспензия $UO_2 - ThO_2$ в $D_2O$                                                                       | 1959 г.<br>(с 1960 г. реактор нулевой мощности) |
| ERR<br>(США)               | Кипящий реактор на обычной воде для атомной электростанции                     | 58,2<br>22                                             | Стержни из сплава Th с 5 вес.% U (4,3%-ное обогащение) в оболочках из нержавеющей стали                 | 1962 г.                                         |
| HTGR<br>(США)              | Высокотемпературный графито-гелиевый реактор для атомной электростанции        | 115<br>40                                              | Стержни из U — ThC или U — Th (93%-ное обогащение) в графитовой оболочке                                | 1964 г.                                         |
| «Драгон»<br>(Англия)       | Экспериментальный энергетический графито-гелиевый высокотемпературный реактор  | 20                                                     | UC — ThC (90%-ное обогащение) в графитовой оболочке                                                     | 1963 г.                                         |
| LMFR <sup>1</sup><br>(США) | Экспериментальный жидкометаллический гомогенный реактор-размножитель           | 550<br>210                                             | Активная зона: раствор U в расплавленном Bi; зона воспроизводства: взвесь $Th_3Bi_5$ в расплавленном Bi |                                                 |
| SGR<br>(США)               | Экспериментальные графито-натриевые энергетические реакторы                    | 250<br>75                                              | Стержни из сплава Th — U (высокого обогащения) в оболочках из нержавеющей стали                         |                                                 |
| SRE<br>(США)               |                                                                                | 20<br>5,8                                              |                                                                                                         | 1957—<br>1959 гг.                               |

По опубликованным оценкам, тепловые ториевые реакторы могут оказаться достаточно экономичными, если выход вторичного горючего в них будет не менее 8% в год [12]. Однако этому условию пока отвечают лишь жидкометаллические висмутовые реакторы типа LMFR, выбор стойких кон-

струкционных материалов для которых весьма затруднен. В тепловых ториевых реакторах минимальное время удвоения при учете реальных факторов, связанных с работой энергетической ядерной установки, составляет 15—20 лет.

В области промежуточных энергий нейтронов (1 эв — 1 кэв) число  $\nu_{\text{эфф}}$  нейтронов деления, отнесенное на один поглощенный нейтрон, для  $U^{233}$  меньше 2, поэтому расширенное воспроизводство невозможно.

Быстрые плутониевые реакторы-размножители, у которых коэффициент воспроизводства равен 1,5—2,0, а время удвоения может быть значительно меньше 15 лет, более эффективны, чем реакторы с топливным циклом  $Th^{232} \rightarrow U^{233}$ . Чтобы улучшить характеристики быстрых ториевых реакторов и получить топливные системы с периодом удвоения, близким к плутониевым реакторам, А. И. Лейпунский, О. Д. Казачковский, С. Б. Шихов и В. М. Мурогов [6] предложили использовать быстрые реакторы с так называемым «смешанным» топливным циклом.

В таких реакторах одновременно используются в качестве ядерного горючего два делящихся изотопа:  $U^{233}$  и  $Pu^{239}$ , а сырьем для воспроизводства этих изотопов являются  $^{90}Th^{232}$  и  $^{92}U^{238}$ . При использовании «смешанного» топливного цикла в реакторах на быстрых нейтронах баланс нейтронов значительно улучшается по сравнению с ториевым топливным циклом за счет дополнительного вклада от деления  $U^{238}$  и высокого  $\nu_{\text{эфф}}$  для  $Pu^{239}$ . Коэффициент воспроизводства и время удвоения при этом повышаются до величин, близких к плутониевым реакторам.

Наряду со значительным увеличением темпа воспроизводства в смешанном топливном цикле размещение тория в экране реактора на быстрых нейтронах позволяет в некоторой степени уменьшить трудности, связанные с использованием вторичного  $U^{233}$ . Радиоактивность  $U^{233}$ , получаемого в экране, и тория существенно ниже, чем радиоактивность тория как в реакторе на тепловых нейтронах, так и в активной зоне реактора на быстрых нейтронах.

В экране реактора на быстрых нейтронах значительно уменьшается сечение реакции  $Th^{232}(n, 2n)Th^{231}$ , приводящей к образованию  $U^{232}$ , являющегося родоначальником ряда высокоактивных элементов [13]. Кроме того, в экране быстрого реактора сечение поглощения реакции  $\sigma(n, \gamma)Ra^{231}$  (промежуточная реакция, приводящая к образованию  $U^{232}$ ) приблизительно в сто раз меньше, чем в тепловых ториевых реакторах.

За счет этих факторов активность  $U^{233}$ , полученного в экране реактора на быстрых нейтронах, может быть снижена примерно на порядок по сравнению с активностью  $U^{233}$ , получаемого в тепловых реакторах и в активных зонах быстрых реакторов.

Раздельное размещение  $U^{233}$  и тория позволяет также снизить концентрацию  $Th^{228}$  и  $Th^{232}$  за счет систематического отбора из экрана  $U^{233}$ , а следовательно, и  $U^{232}$ , который является источником накопления  $Th^{228}$ .

Таким образом, ядерные свойства  $U^{233}$  позволяют отдать ему предпочтение перед  $U^{235}$  и  $Pu^{239}$  только в больших реакторах-размножителях на быстрых нейтронах с сильно разбавленной активной зоной и при смешанном пикле загрузки топлива.

### § 3. ПРИМЕНЕНИЕ ТОРИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Неядерные области использования тория довольно ограничены [18—22]. Впервые его окись применяли для покрытия сеток газонакаливаемых ламп (использовали свойство  $ThO_2$  ярко светиться при добавке к ней около 1 вес. % окиси перия).

Окись тория (0,8—2,0 вес. %) в качестве присадки, стабилизирующей структуру, добавляли в вольфрамовые нити накаливания. При этом температура рекристаллизации вольфрамовых нитей была повышена до 2000° С

и улучшена их вибропрочность. Окись тория применяли также для изготовления огнеупорных тиглей и электроизоляторов. Металлический торий применяли как геттер в электровакуумных приборах и для изготовления катодов электронных ламп. В последнее время торий получил применение в качестве легирующей добавки, повышающей жаропрочность некоторых железоникелевых [18—19] и алюминий-магние-вых [20] сплавов.

Интерес к торью возрос после открытия деления изотопа  $U^{233}$ , который получается из природного тория. В настоящее время в различных странах ведутся исследования по изучению возможностей использования тория как сырья для получения ядерного горючего.

В СССР использование тория и проверка «смешанного» топливного цикла намечены в опытном реакторе на быстрых нейтронах мощностью 60 *Мвт*, сооружаемом в г. Мелекесе [14]. Предполагается также применить торий в реакторе БН-350 на быстрых нейтронах строящейся АЭС на берегу Каспийского моря (у г. Шевченко). В активную зону этого реактора будет загружаться смешанное горючее из  $U^{233}$ ,  $Pu^{239}$  и  $U^{238}$ , а в зону воспроизводства —  $Th^{232}$  [15].

В США испытывалось несколько типов тепловых реакторов с использованием тория (см. табл. 1). Последний из них — HTGR в Питч-Боттоме — имеет электрическую мощность 300 *Мвт* и рассматривается как прототип реактора электрической мощностью 1000 *Мвт* [16].

В реакторе HTGR используются твэлы дисперсного типа, в которых смесь мелких частиц дикарбидов обогащенного урана и тория распределена в графитовой матрице, покрытой графитовой оболочкой. Реактор HTGR рассчитан на гелиевый теплоноситель. Температура получаемого пара в нем 538° С. Предполагают, что коэффициент воспроизводства в реакторе HTGR составит 0,8—1,4. В настоящее время на таком реакторе накоплен значительный опыт по технологии изготовления и переработки горючего и твэлов [15]. Окончание строительства АЭС с реактором HTGR в США намечено на 1970 г.

В Англии и странах Евратома использование тория предусмотрено в реакторах типа «Драгон» (табл. 2) [16].

Таблица 2

| Характеристика реакторов типа «Драгон» [16]   |                   |         |                              |
|-----------------------------------------------|-------------------|---------|------------------------------|
| Показатель                                    | Проект «Колорадо» | THTR    | Усовершенствованный «Драгон» |
| Мощность, <i>Мвт</i> :                        |                   |         |                              |
| критическая                                   | 330               | 300     | 500                          |
| тепловая                                      | —                 | 750     | 1250                         |
| К. п. д.                                      | 40                | 40      | 43                           |
| Энергонапряженность, <i>Мвт/м<sup>3</sup></i> | 6,3               | 6       | 8                            |
| Выгорание, <i>Мвт·сутки/т</i>                 | 100 000           | 100 000 | —                            |
| Температура, °С:                              |                   |         |                              |
| на входе                                      | 350—400           | 270     | 325                          |
| на выходе                                     | 750—800           | 750     | 750                          |
| горючего                                      | 1500              | 1350    | 1250                         |
| Давление, <i>атм</i> :                        |                   |         |                              |
| теплоносителя                                 | 538               | 525     | 565                          |
| пара                                          | 164               | 180     | 174                          |

В реакторах «Драгон» используется газовый теплоноситель и горючее из смеси спеченных дикарбидов обогащенного урана и тория, заключенное в графитовые трубы, которые выполняют роль оболочки и замедлителя нейтронов.

Выгорание горючего в них доводилось до 24% (по  $U^{235}$ ) без заметного выделения радиоактивного газа. Опыт эксплуатации реакторов «Драгон» и результаты исследований, проведенных в связи с этим, были использованы при разработке усовершенствованной конструкции «Драгон» (см. табл. 2).

Высокотемпературный ториевый реактор ТПТР разработан совместно Евратомом, фирмами «Кёрнфоршунгсанлаге» и «Браун Бовери — Крупп» (ФРГ) как часть первой пятилетней программы развития ядерной энергетики (1962—1967 гг.).

Этот реактор также рассматривается как прототип реактора для АЭС мощностью 1000 Мвт. В нем используется корпус из предварительно напряженного железобетона и шаровые твэлы из дикарбидов обогащенного урана и тория (до 700 000 шт. на активную зону).

Использовать торий намечается также в тяжеловодных реакторах Канады [15]. В реакторе CANDU торий предполагается применить в последующих загрузках активных зон. В реакторе NRX проводится облучение  $\text{ThO}_2$  —  $\text{PuO}_2$  и  $\text{UO}_2$  —  $\text{ThO}_2$ . В реакторе NRU используется небольшой вкладыш из стержней  $\text{ThO}_2$  —  $\text{UO}_2$  (1,5%  $\text{UO}_2$  93%-ного обогащения).

В Швеции и ФРГ изучаются физические характеристики решеток из стержней  $\text{ThO}_2$  в разных комбинациях со стержнями из двуокиси естественного и обогащенного урана.

Достигнуты успехи в разработке тепловых и промежуточных реакторов с жидким горючим из смеси расплавленных фторидов. В тепловом реакторе MSRE в Ок-Ридже (США) используется жидкое горючее из расплавленных солевых смесей  $\text{UF}_4$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{Li}^7\text{F}$ . Этот реактор запущен в 1965 г., а летом 1966 г. он выведен на тепловую мощность 8 Мвт, составляющую 80% проектной. Полученные данные свидетельствуют о коррозионной и радиационной стойкости корпуса реактора из сплава хастеллой и служат основанием для создания реактора-размножителя на тепловых нейтронах [15]. В реакторе на промежуточных нейтронах MOSEL активная зона состоит из смеси расплавленных солей  $\text{UF}_4$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{Li}^7\text{F}$ , которые окружены расплавом солей зоны воспроизводства, состоящей из  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{Li}^7\text{F}$  [17]. С этим типом реактора связывают надежды на создание промежуточного реактора-размножителя. Определенным ограничением применения ториевого цикла в промышленном масштабе является необходимость использования в начальный момент высокообогащенного урана. В дальнейшем, после накопления достаточных количеств не встречающегося в природе  $\text{U}^{233}$ , окажется возможным переход к чисто ториевому циклу [4, 11].

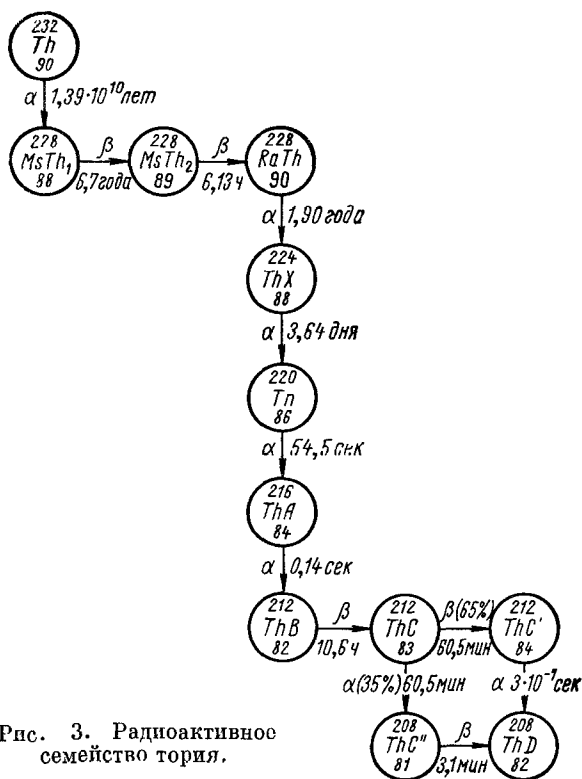


Рис. 3. Радиоактивное семейство тория.

называется ториевым рядом (рис. 3) [3]. Массовые числа членов этого ряда состоят из четно-четного (магического) числа нуклонов [23], причем массовое число любого члена семейства тория выражается формулой  $4n$ . Из рис. 3

#### § 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ТОРИЯ

Торий является родоначальником одного из трех природных радиоактивных семейств элементов, которое

видно, что ториевый ряд заканчивается устойчивым элементом ThD, представляющим собой изотоп свинца  $^{208}\text{Pb}$ . В табл. 3 приведены периоды полураспада и количества радиоактивных веществ ториевого ряда, находящиеся в радиоактивном равновесии [4].

Таблица 3

Количественное соотношение между торием и продуктами его распада в радиоактивном равновесии

| Наименование        | Атомный номер | Период полураспада, сек | Количество на 1 г Th, г |
|---------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|
| Th                  | 90            | $4,38 \cdot 10^{17}$    | 1,0                     |
| MsThI (изотоп Ra)   | 88            | $2,11 \cdot 10^8$       | $4,81 \cdot 10^{-10}$   |
| MsTh II (изотоп Ac) | 89            | $2,21 \cdot 10^4$       | $5,05 \cdot 10^{-14}$   |
| RaTh (изотоп Th)    | 90            | $5,99 \cdot 10^7$       | $1,37 \cdot 10^{-10}$   |
| ThX (изотоп Ra)     | 88            | $3,14 \cdot 10^5$       | $7,17 \cdot 10^{-13}$   |
| Tn (изотоп Rn)      | 86            | 54,5                    | $1,24 \cdot 10^{-16}$   |
| ThA (изотоп Po)     | 84            | 0,14                    | $3,61 \cdot 10^{-19}$   |
| ThB (изотоп Pb)     | 82            | $3,82 \cdot 10^4$       | $8,72 \cdot 10^{-14}$   |
| At (астат)          | 85            | $3,0 \cdot 10^{-4}$     | $6,85 \cdot 10^{-22}$   |
| ThC (изотоп Bi)     | 83            | $3,63 \cdot 10^3$       | $8,29 \cdot 10^{-15}$   |
| ThC' (изотоп Po)    | 84            | $3,0 \cdot 10^{-7}$     | $4,51 \cdot 10^{-25}$   |
| ThC'' (изотоп Tl)   | 81            | 185                     | $1,43 \cdot 10^{-16}$   |

Важнейший член ториевого ряда — мезоторий (MsThI) — является изотопом радия с периодом полураспада  $T_{1/2} = 6,7$  года. Он применяется в технике для активации светящихся составов. Другой важный член семейства, газообразный продукт радиоактивного распада тория — торон Tn ( $^{220}\text{Rn}$ ) — является изотопом радона.

Природный торий практически состоит из одного изотопа с периодом полураспада  $T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$  лет. Концентрация природного изотопа тория — радиотория RaTh ( $^{228}\text{Th}$ ) — с периодом полураспада  $T_{1/2} = 1,9$  года очень мала и составляет всего лишь  $1,37 \cdot 10^{-8}\%$ . Кроме основного природного изотопа тория  $^{232}\text{Th}$  и находящегося с ним в равновесии радиотория RaTh ( $^{228}\text{Th}$ ) известно еще четыре естественных изотопа тория, являющихся членами семейств урана и актиноурана. В семействе урана содержатся изотопы тория — UX<sub>1</sub> ( $^{234}\text{Th}$ ) с периодом полураспада  $T_{1/2} = 24,1$  дня и ионий Io ( $^{230}\text{Th}$ ) с периодом полураспада  $T_{1/2} = 8,1 \cdot 10^4$  лет. В семействе актиноурана содержатся изотопы тория — UY ( $^{231}\text{Th}$ ) с периодом полураспада  $T_{1/2} = 25,6$  ч и RaAc ( $^{227}\text{Th}$ ) с периодом полураспада  $T_{1/2} = 18,6$  дня.

В настоящее время известно также семь искусственных изотопов тория (табл. 4), которые являются короткоживущими, за исключением изотопа  $^{229}\text{Th}$ , имеющего период полураспада  $T_{1/2} = 7 \cdot 10^3$  лет и принадлежащего радиоактивному ряду нептуния.

Таблица 4

Свойства искусственных изотопов тория [2]

| Изотоп                                 | Реакция образования и способ получения                                                                                                                    | Период полураспада             | Продукт распада                                             | Характер излучения               |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| $^{235}\text{Th}$<br>$^{233}\text{Th}$ | $^{238}\text{U} + {}^0_0n^1 \rightarrow ^{239}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{235}\text{Th}$<br>$^{232}\text{Th} + {}^0_0n^1 \rightarrow ^{233}\text{Th}$ | $< 10$ мин<br>23,6 мин         | $^{235}\text{Pa}$<br>$^{233}\text{Pa}$                      | $\beta$<br>$\beta, \gamma$       |
| $^{229}\text{Th}$                      | $^{238}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{234}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} ^{229}\text{Th}$                                                                | $7 \cdot 10^3$ лет             | $^{225}\text{Ra}$                                           | $\alpha$                         |
| $^{226}\text{Th}$<br>$^{225}\text{Th}$ | $^{230}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{226}\text{Th}$<br>Облучение в циклотроне ядрами гелия $^{232}\text{Th}$                                            | 30,9 мин<br>7,8 мин            | $^{222}\text{Ra}$<br>$^{225}\text{Ac}$<br>$^{221}\text{Ra}$ | $\alpha$<br>К-захват<br>$\alpha$ |
| $^{224}\text{Th}$<br>$^{223}\text{Th}$ | $^{228}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{224}\text{Th}$<br>$^{227}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{223}\text{Th}$                                            | $\sim 1$ сек<br>$\sim 0,1$ сек | $^{220}\text{Ra}$<br>$^{219}\text{Ra}$                      | $\alpha$<br>$\alpha$             |

## § 5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

Торий — мягкий серебристый металл, по внешнему виду напоминает сталь, но твердость его мала и равна примерно твердости серебра. По своим физическим свойствам торий имеет преимущества по сравнению с ураном. Он обладает более высокой теплопроводностью и меньшим коэффициентом термического расширения. Оба эти фактора уменьшают термические напряжения, возникающие в тепловыделяющих элементах из тория. Плотность тория значительно ниже плотности урана, что приводит к уменьшению напряжений в ториевых тепловыделяющих элементах, когда они сами по себе являются несущими нагрузку конструкциями. Но главное преимущество тория перед ураном заключается в том, что он имеет изотропную кубическую кристаллическую структуру. Благодаря этому торий не подвергается сильным формоизменениям при циклических термообработках или под действием радиации, которые характерны для урана и объясняются анизотропией свойств его отдельных зерен.

По сравнению с ураном торий обладает более высоким сопротивлением ползучести при действии радиации, что также является важным преимуществом его перед ураном. Благодаря хорошей пластичности торий более технологичен по сравнению с ураном и легко поддается всем видам механической обработки. Недостатком тория по сравнению с ураном является его более высокая температура плавления ( $1695^{\circ}\text{C}$ ), что делает более трудной плавку и литье металла. Литой торий имеет крупнокристаллическую структуру и при холодной деформации легко трескается. Горячекатаный торий можно прокатать при комнатной температуре до  $0,025\text{ мм}$  без промежуточных отжигов. Из тория можно также выдавливать прутки и трубы, тянуть проволоку.

В литературе появляются различные, часто противоречивые, значения физических и химических констант тория. В табл. 5 приведены наиболее достоверные данные [24]:

Таблица 5

Физические константы тория

|                                                          |                                                 |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Атомный номер . . . . .                                  | 90                                              |
| Атомный вес . . . . .                                    | 232,12                                          |
| Естественные изотопы . . . . .                           | 227, 228, 230, 231, 232<br>(примерно 100%), 234 |
| Кристаллическая структура:                               |                                                 |
| $\alpha$ (до $1400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .          | Грапцентрированный куб                          |
| $\beta$ (выше $1400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .         | Объемноцентрированный куб                       |
| Константы решетки, Å                                     |                                                 |
| $\alpha$ (при $20^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .           | 5,089                                           |
| $\beta$ (при $1400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .          | 4,12                                            |
| Атомный диаметр . . . . .                                | 3,59                                            |
| Координационное число . . . . .                          | 12                                              |
| Плотность при $20^{\circ}\text{C}$ , г/см <sup>3</sup> : |                                                 |
| теоретическая . . . . .                                  | 11,71                                           |
| литого металла . . . . .                                 | 11,55—11,63                                     |
| спеченного из порошка . . . . .                          | 11,5—11,6                                       |
| переплавленного в дуге иодидного металла . . . . .       | 11,66                                           |
| Точка плавления . . . . .                                | $1695^{\circ}\text{C}$                          |
| Точка кипения . . . . .                                  | $>3000^{\circ}\text{C}$                         |
| Теплота испарения . . . . .                              | 130—170 ккал/моль                               |
| Удельная теплоемкость, ккал/(моль·град):                 |                                                 |
| при $27^{\circ}\text{C}$ . . . . .                       | 6,54                                            |
| при $99^{\circ}\text{C}$ . . . . .                       | 6,59                                            |
| при $199^{\circ}\text{C}$ . . . . .                      | 6,61                                            |
| Энтропия (при $25^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .           | $13,6 \pm 0,8$ ккал/(моль·град)                 |
| Электрическое сопротивление, мом·см:                     |                                                 |
| металлотермического металла . . . . .                    | 18                                              |
| спеченного из порошка . . . . .                          | 13—14                                           |
| Температура превращения тория в сверхпроводник . . . . . | $1,3-1,4^{\circ}\text{K}$                       |

Другие наиболее важные физические свойства тория приводятся в табл. 6—8. В табл. 6 даны средние значения коэффициентов термического расширения тория при различных температурах [24].

Таблица 6

Средние значения коэффициентов линейного расширения прокованного, прокатанного и отожженного при 788° С тория (отжиг в атмосфере аргона)

| Температура, °С | Среднее значение коэффициента линейного расширения на 1° С, $10^{-6}$ | Температура, °С | Среднее значение коэффициента линейного расширения на 1° С, $10^{-6}$ |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 20—100          | 11,55                                                                 | 30—600          | 12,0                                                                  |
| 30—200          | 11,55                                                                 | 30—700          | 12,5                                                                  |
| 30—300          | 11,65                                                                 | 30—800          | 12,3                                                                  |
| 30—400          | 11,75                                                                 | 30—900          | 12,5                                                                  |
| 30—500          | 11,9                                                                  | 30—1000         | 12,65                                                                 |

Значения коэффициентов теплопроводности тория при различных температурах даны в табл. 7.

Упругие константы тория приведены в табл. 8.

Таблица 7

Коэффициенты теплопроводности тория

| Температура, °С | Теплопроводность, ккал/(см·сек·град) | Температура, °С | Теплопроводность, ккал/(см·сек·град) |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 100             | 0,090                                | 500             | 0,103                                |
| 200             | 0,093                                | 600             | 0,106                                |
| 300             | 0,096                                | 650             | 0,108                                |
| 400             | 0,100                                |                 |                                      |

Таблица 8

Значения упругих констант тория

| Константа                                                           | Значение         | Константа                                    | Значение |
|---------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------|----------|
| Модуль упругости при растяжении (25° С), $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ | $7 \cdot 10^3$   | Коэффициент поперечной деформации (Пуассона) | 0,27     |
| Модуль упругости при сжатии (25° С), $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$     | $6,8 \cdot 10^3$ | Сжимаемость, $\text{см}^2/\text{дин}$        | 16,4     |
| Модуль сдвига (25° С), $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$                   | $2,8 \cdot 10^3$ |                                              |          |

## § 6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

На механические свойства тория очень сильное влияние оказывает даже незначительное количество примесей. Этим объясняется большое различие в свойствах иодидного металла и металла, полученного металлотермическими методами и электролизом.

Твердость по Бринеллю иодидного тория равна 45, твердость металлотермического металла изменяется в пределах от 70 до 150  $H_B$ , а твердость электролизного металла лежит между ними. Как и у других металлов, твердость тория понижается с увеличением температуры.

На рис. 4 приведена кривая зависимости твердости от температуры для кальциетермического прокатанного и отожженного в вакууме тория [24].

Резкое изменение наклона этой кривой указывает на существование критической температуры, при которой наступает пограничная релаксация зерен при деформации. Испытания тория на разрыв показывают, что прочность его

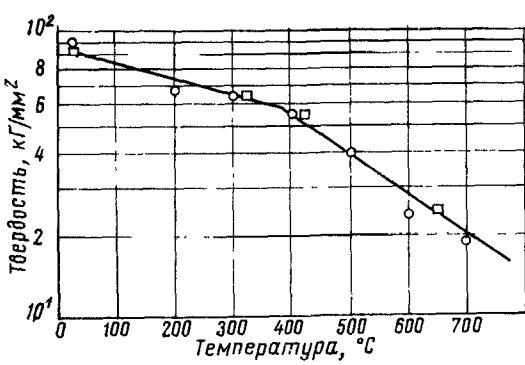


Рис. 4. Изменение твердости листового отожженного кальциетермического тория в зависимости от температуры.

постепенно падает с возрастанием температуры. Понижение прочности тория наблюдается и при изменении скорости деформации. В табл. 9 приводятся результаты испытаний на разрыв отожженных в вакууме листов кальциетермического тория [24]. При испытаниях тория на разрыв было замечено, что пластичность металла с повышением температуры несколько понижается. Некоторое снижение показателей пластичности наблюдается также при уменьшении скорости деформации.

Большое влияние на механические свойства тория оказывает углерод. Он упрочняет металл и вызывает его резкое охрупчивание. На рис. 5 показано влияние углерода на твердость и предел прочности отожженного тория при увеличении содержания в нем углерода от 0,02 (йодидный торий) до 0,12% (кальциетермический торий). Сплавы тория с углеродом могут сильно упрочняться закалкой [25]. Холодная обработка их также повышает прочность.

Таблица 9

Влияние температуры и скорости деформации на прочность прокатанного и отожженного в вакууме кальциетермического тория

| Температура,<br>°C                          | Предел текучести, кг/мм² |             | Предел проч-<br>ности, кг/мм² | Удлинение, % | Сужение, % |
|---------------------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|--------------|------------|
|                                             | максимальный             | минимальный |                               |              |            |
| Скорость деформации 0,1 сек <sup>-1</sup>   |                          |             |                               |              |            |
| 20                                          | 25 90                    | 24,10       | 26,10                         | 35           | 43         |
| 200                                         | 12,50                    | 11,55       | 15,75                         | 26           | 60         |
| 300                                         | —                        | 5,9         | 12,75                         | 25           | 56,5       |
| Скорость деформации 0,659 сек <sup>-1</sup> |                          |             |                               |              |            |
| 20                                          | 33,20                    | 29,60       | 30,80                         | 35           | 43         |
| 200                                         | 15,39                    | 13,70       | 16,20                         | 37           | 50         |
| 300                                         | 10,68                    | 9,60        | 13,70                         | 25           | 48         |
| 400                                         | —                        | 6,24        | 11,05                         | 25           | 58         |

Примеси кислорода и азота в тории заметного влияния на его механические свойства не оказывают, но небольшое содержание металлических примесей — алюминия, бериллия, молибдена, ниобия, титана, урана и ванадия — упрочняет торий, вызывая в некоторых случаях хрупкость при увеличении их содержания (алюминий, бериллий). В табл. 10 приведены механические характеристики тория, полученного различными методами, определенные при кратковременных испытаниях на растяжение при комнатной температуре.

При кратковременных испытаниях на сжатие торий ведет себя почти так же, как при испытаниях на разрыв. Температура рекристаллизации



Таблица 10

## Сравнительные прочностные характеристики тория различного происхождения

| Образец                                                                                | Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup> | Предел текучести, кг/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение, % | Относительное сужение, % | Твердость по Виккерсу, кг/см <sup>2</sup> | Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup> | Ударная вязкость, кгм  |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|
| Из иодидного металла [26]                                                              | 14,2                                 | 7,87                                 | 45,0                       | 60,0                     | 45                                        | —                                         | —                      |
| Из кальциетермического металла [26]                                                    | 20,5—<br>—28,3                       | 11,8—<br>—20,5                       | 40—50                      | 60                       | 100                                       | —                                         | 0,3                    |
| Металлокерамический из электролитического порошка (деформированный и отожженный) [27]  | 16,6                                 | 8,0                                  | 35                         | —                        | —                                         | 53,0                                      | —                      |
| Металлокерамический из кальциетермического порошка (деформированный и отожженный) [27] | 21,7                                 | 13,5                                 | 20,0                       | —                        | —                                         | 70                                        | 1,14—<br>—1,35<br>[16] |

деформированного тория мало зависит от степени деформации. При обжатиях от 20 до 80% температура рекристаллизации иодидного тория лежит в области 500—700° С, а для кальциетермического металла она равна 520—700° С.

На рис. 6 показаны кривые ползучести тория при различных температурах (в нижней части кривая для 204° С находится за пределами точности измерения при напряжении 9,8 кг/мм<sup>2</sup>). При нагрузках выше 10,5 кг/мм<sup>2</sup> скорость ползучести отожженного листового металла при 93° С выше, чем при 204° С [24]. Это явление можно объяснить влиянием упрочнения тория при его деформации. На рис. 7—9 приведены кривые ползучести тория при различных скоростях нагружения и степенях деформации. Они показывают, что торий обладает относительно высоким сопротивлением ползучести и в этом превосходит уран.

Ударная вязкость тория изменяется от 0,21 до 1,45 кгм и зависит от содержания в металле примесей, особенно углерода [28]. С увеличением содержания углерода в тории его ударная вязкость уменьшается. С повышением температуры испытания ударная вязкость тория увеличивается, с понижением температуры — уменьшается. При переходе от высоких температур к низким на кривой ударной вязкости тория наблюдается перегиб (рис. 10).

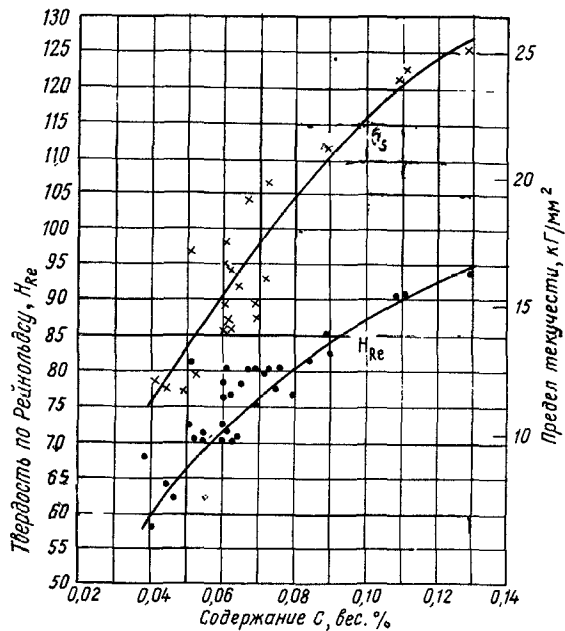


Рис. 5. Зависимость твердости и предела текучести тория от содержания в нем углерода.

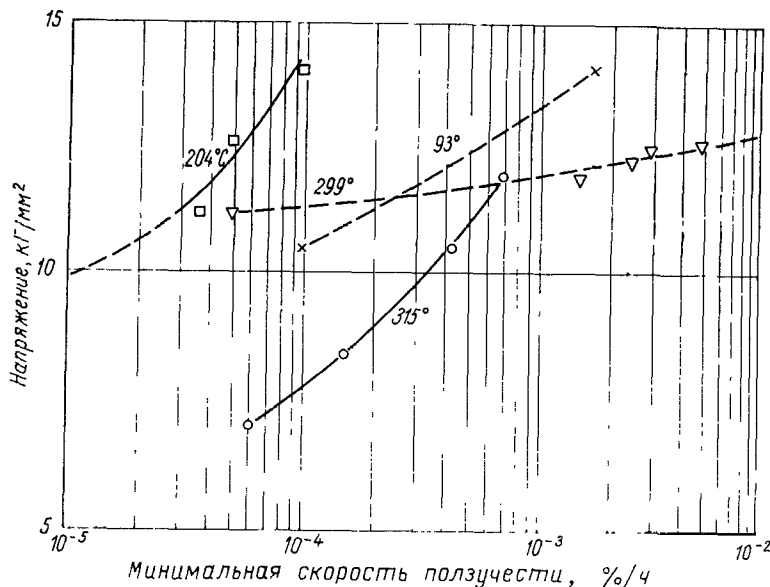


Рис. 6. Зависимость напряжения от минимальной скорости ползучести ториевых листов при 93, 204, 299 и 315° С.

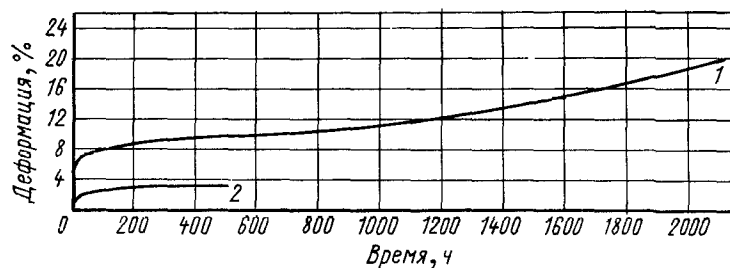


Рис. 7. Кривые ползучести прокатного и отожженного кальциетермического тория при 93° С:

1) 0,0017 %/ч при нагрузке 14 кг/мм², 2) 0,0001 %/ч при нагрузке 10,5 кг/мм².

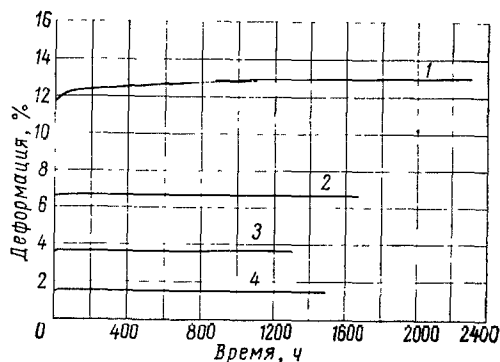


Рис. 8. Кривые ползучести прокатного и отожженного кальциетермического тория при 204° С:

1 — скорость ползучести 0,0001 %/ч при 14 кг/мм² (полная деформация за 2975 ч составила 13,4%, третья стадия ползучести началась после 2400 ч испытания), 2 — скорость ползучести 0,00005 %/ч при 12,6 кг/мм², 3 — скорость ползучести 0,000036 %/ч при 11,2 кг/мм², 4 — отсутствие ползучести при 9,8 кг/мм².

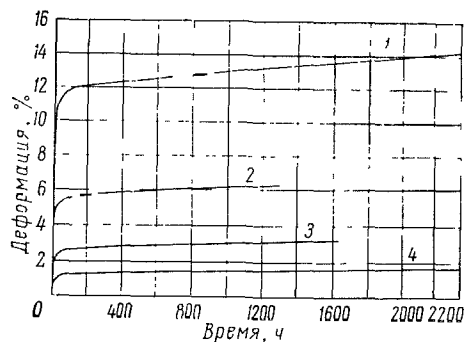


Рис. 9. Кривые ползучести прокатного и отожженного кальциетермического тория при 315° С:

1 — скорость ползучести 0,00072 %/ч при 11,9 кг/мм² (третья стадия ползучести началась после 1600 ч испытания, полная деформация за 3475 ч составила 16%), 2 — скорость ползучести 0,00043 %/ч при 10,5 кг/мм², 3 — скорость ползучести 0,00015 %/ч при 8,4 кг/мм², 4 — скорость ползучести 0,00006 %/ч при 7,0 кг/мм² (полная деформация за 2613 ч составила 1,51%).

Торий имеет относительно высокий предел усталости (табл. 11) [24].

Таблица 11

Предел усталости и результаты испытаний на изгиб  
надрезанных листовых образцов отожженного тория

| Максимальное<br>упругое напря-<br>жение, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ | Число циклов<br>до разрушения | Максимальное<br>упругое напря-<br>жение, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ | Число циклов<br>до разрушения |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 17,5                                                                | 316 000                       | 12,6                                                                | $> 12\,397\,000$              |
| 15,75                                                               | 391 000                       |                                                                     | (образец не раз-              |
| 14,00                                                               | 882 000                       |                                                                     | рушился)                      |

После облучения тория в реакторе прочность его несколько возрастает, твердость повышается с 40,5 до 67  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ . Заметного изменения размеров твэлов при этом не происходит, что объясняется изотропией свойств тория и его высоким сопротивлением ползучести.

## § 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

На воздухе свежееотпированная поверхность тория остается блестящей весьма продолжительное время. Во влажной атмосфере и в воде при комнатной температуре торий ведет себя как устойчивый к коррозии металл. В работе [24] изучалась коррозионная стойкость тория в кипящей дистиллированной воде при 100 и 200° С на образцах литого и переплавленного в дуге кальциетермического металла. Оба образца при 100° С имели высокое сопротивление коррозии; их привес составлял около 0,1  $\text{мг}/\text{см}^2$  в месяц (для некоторых образцов он был еще меньше). Такое же высокое сопротивление коррозии имеют бинарные сплавы тория с цирконием от 5 до 30 вес. %. Однако коррозионная стойкость тория уменьшается в этих условиях при легировании его такими металлами, как алюминий, хром, свинец, молибден, никель, ниобий, кремний и ванадий.

При 200° С коррозионная стойкость нелегированного тория в воде становится меньше, но она несколько улучшается в этих условиях при легировании его цирконием (рис. 11).

Взаимодействие кислорода с торием при 250—700° С изучалось в работе [29]. При температуре ниже 350° С окисление тория весьма незначительно и протекает по параболическому закону, что указывает на образование защитной пленки.

При температуре выше 350° С пленка растрескивается и окисление протекает с линейной скоростью. Саморазогревание наступает, очевидно, при температуре выше 450° С, а примерно при 1100° С формируется достаточно толстая защитная пленка и скорость окисления снова становится параболической. Образование такой самозащитной пленки в данном случае объясняется, очевидно, процессом спекания окиси тория, из которой состоит пленка. Коррозия тория на воздухе при температурах от 100 до 900° С изучалась в работе [30]. Образующаяся при этом на тории пленка в основном состоит

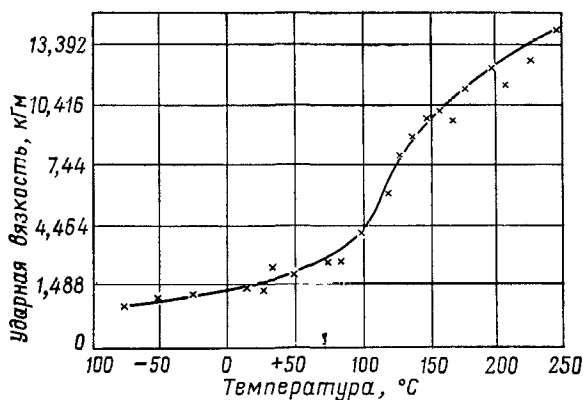


Рис. 10. Изменение ударной вязкости тория в зависимости от температуры.

из  $\text{ThO}_2$ , что указывает на преобладание процесса окисления. В температурном интервале  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  также было отмечено образование нитрида тория.

При кратковременных испытаниях тория в потоке воздуха и азота при  $800^\circ\text{C}$  были определены привесы:  $12\text{ г}/(\text{см}^2\cdot\text{ч})$  в первом случае и  $8,8\text{ г}/(\text{см}^2\cdot\text{ч})$  во втором. Изменение скорости потока газов мало влияло на скорость коррозии. Водород вызывает сильную коррозию тория даже при низкой температуре. При испытаниях тория в атмосфере водорода при нормальном атмосферном давлении потери веса при  $400^\circ\text{C}$  составляли  $80\text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{ч})$ , а при  $505^\circ\text{C}$  —  $129\text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{ч})$ . При продолжительной выдержке тория в водороде образцы рассыпаются в грубый черный порошок [31]. Коррозионная устойчивость тория по отношению к жидкометаллическим теплоносителям (натрию, литию и эвтектическому сплаву натрия — калия) очень высокая. Потери в весе тория в эвтектическом сплаве NaK при  $600^\circ\text{C}$  составляли всего лишь  $0,006\text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{ч})$ . Весьма стоек торий также в жидком натрии при  $500^\circ\text{C}$  и в литии при  $600^\circ\text{C}$ . Никакого коррозионного растрескивания тория в этих металлах не наблюдалось. При выборе материала защитных оболочек ториевого горючего большой интерес представляет совместимость тория с конструктивными металлами.

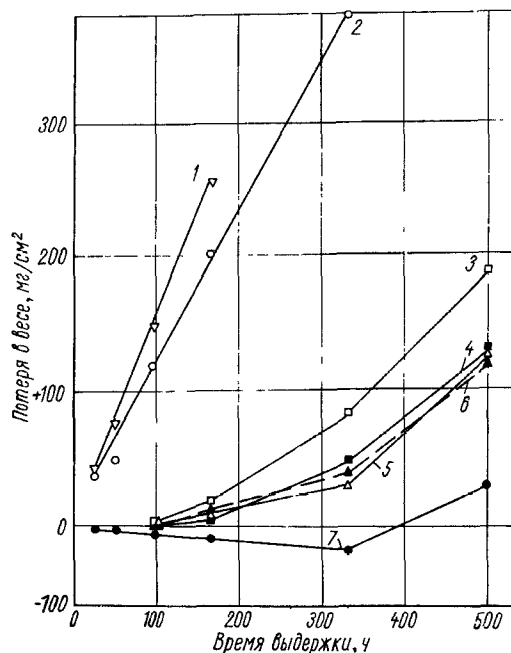


Рис. 11. Коррозионная стойкость тория и его сплавов с цирконием в дистиллированной воде при  $200^\circ\text{C}$ :

1 — нелегированный торий; 2 — сплав тория с 5 вес.% Zr; то же 15 вес.% Zr (3); 20 вес.% Zr (4); 25 вес.% Zr (5); 30 вес.% Zr (6), 10 вес.% Zr (7).

с торием. Растворимость магния в твердом тории очень мала. В жидком состоянии магний образует с торием два интерметаллических соединения [28]. При  $500^\circ\text{C}$  было замечено сильное взаимодействие этих двух металлов, в то время как при  $400^\circ\text{C}$  никакого взаимодействия не наблюдалось в течение месяца. Цирконий, тантал, титан, молибден и вольфрам показали хорошую совместимость с торием при  $900^\circ\text{C}$  в течение трех месяцев. Цирконий и вольфрам не взаимодействовали с торием в течение 1 ч при  $1300^\circ\text{C}$ . Ниобий совместим с торием при  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 месяцев, а при  $900^\circ\text{C}$  в течение недели. Никель образует с торием ряд интерметаллических соединений. При  $800^\circ\text{C}$  он совместим с торием в кратковременных испытаниях, а при  $900^\circ\text{C}$  они сильно взаимодействуют. Сплав никеля нимоник-90 при  $900^\circ\text{C}$  также взаимодействует с торием; при  $700^\circ\text{C}$  он не взаимодействовал с торием в течение недели. Нержавеющая сталь взаимодействует с торием уже при  $700^\circ\text{C}$ . При  $600^\circ\text{C}$  она совместима с торием в течение 2 месяцев (табл. 12).

Плакирование изделий из тория защитными оболочками достигается методом горячего прессования, совместным выдавливанием или прокаткой с целью достижения диффузионного сцепления основного металла с материалом защитной оболочки. Хорошие результаты получены по плакированию тория цирконием. Несколько труднее плакирование тория алюминием (в свя-

Алюминий, образующий в жидком состоянии пять интерметаллических соединений с торием [28], при  $500^\circ\text{C}$  не показал никакого взаимодействия с торием в течение 2 месяцев. Образование в системе торий — алюминий эвтектики при  $640^\circ\text{C}$  является, очевидно, верхним пределом совместимости алюминия

зи с образованием интерметаллических соединений). В качестве плакирующих материалов могут быть использованы также титан, молибден, тантал и другие металлы IVa, Va и VIIa подгрупп периодической системы элементов

Т а б л и ц а 12

Взаимодействие тория с конструкционными металлами

| Конструкционный материал | Температура начала взаимодействия, °С | Конструкционный материал | Температура начала взаимодействия, °С |
|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Алюминий                 | 500 (2 мес.)                          | Ванадий                  | 900 (1 нед.)                          |
| Магний                   | 400 (2 мес.)                          | Молибден                 | 900 (3 мес.), 1350 (1 ч)              |
| Цирконий                 | 900 (3 мес.)                          | Никель                   | 800 (24 ч)                            |
| Тантал                   | 900 (3 мес.)                          | Нимоник-90               | 700 (1 нед.)                          |
| Вольфрам                 | 900 (3 мес.), 1300 (1 ч)              | Нержавеющая сталь        | 600 (2 мес.)                          |
| Ниобий                   | 800 (2 мес.), 900 (1 нед.)            |                          |                                       |

[4]. Эти элементы в различной степени растворимы в тории и не образуют с ним интерметаллических соединений. Промежуточные покрытия при нанесении оболочек на торий производятся гальваническим методом. Для этих целей разработаны методы гальванического покрытия тория цинком, хромом, никелем, медью, оловом, свинцом, серебром, золотом, индием и родием [28].

## ГЛАВА II

# ВАЖНЕЙШИЕ СПЛАВЫ И СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

### § 1. СПЛАВЫ ТОРИЯ

Чистый торий обладает недостаточной прочностью при повышенных температурах. При легировании его другими элементами прочность тория, как правило, повышается. Легирование тория и прочностные свойства его двойных сплавов подробно изучались в работе [32]. В этой работе показано, что при добавках 1 ат. % элементов второго периода периодической системы (от бериллия до кислорода) торий значительно упрочняется и снижает свою пластичность; при добавках около 5 ат. % сплавы, содержащие бериллий и кислород, становятся хрупкими; 5 ат. % бора и азота заметного увеличения прочности тория не дают (по сравнению с добавками этих элементов в количестве 1 ат. %), в то время как углерод сильно упрочняет торий благодаря своей большой растворимости.

Углерод является наиболее упрочняющей добавкой к торию по сравнению со всеми другими элементами. При легировании тория добавками в 1 ат. % непереходных и редкоземельных элементов наиболее упрочняющими оказались элементы III группы — алюминий, галлий, индий и таллий. Элементы VI группы — сера, селен и теллур — являются наименее упрочняющими добавками, причем сера и селен делают сплав даже более ковким, чем нелегированный торий. Влияние 5 ат. % добавок непереходных и редкоземельных металлов проверено только на некоторых из этих металлов, причем элементом, наиболее упрочняющим торий, оказался индий. Легирование тория добавками 1 ат. % переходных металлов оказывает лишь небольшое упрочняющее действие, причем добавки титана, циркония и молибдена вызывают даже некоторое снижение прочности. Добавка 4 ат. % титана к торию снижает его прочность до уровня, характерного для иодидного металла. Сильно снижает прочность и уменьшает пластичность тория кобальт, причем сплав тория с 1 ат. % кобальта очень хрупок.

Добавки к торию 5 ат. % переходных металлов — титана, ванадия, циркония, ниобия и молибдена — сильно снижают прочность тория, в то время как хром, тантал и вольфрам значительно повышают ее по сравнению с нелегированным торием.

### Сплавы тория с ураном

Аналогично хрому, танталу и вольфраму ведет себя уран. Уже небольшие добавки урана к торию сильно упрочняют его, причем прочность растет с увеличением концентрации урана вплоть до 50 вес. % (рис. 12). Это обстоятельство имеет большое практическое значение, так как сплавы тория с ураном являются важнейшим видом ядерного горючего. В сплавах с ураном, в которых  $U^{235}$  вводится в торий, удачно сочетаются расщепляющийся и вос-

производящий материалы. При облучении в реакторе часть тория превращается в  $U^{233}$ , образуя вместо чистого тория сплав торий — уран, состав которого зависит от длительности облучения.

Таблица 13

Механические свойства торий-урановых сплавов при кратковременных испытаниях на растяжение [7]

| Содержание урана в сплаве, вес. % | Сплав с иодидным торием при температуре испытания 20° С |                                      | Сплав с кальцистермическим торием при температуре испытания 500° С |                                      |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                                   | предел прочности, кг/мм <sup>2</sup>                    | предел текучести, кг/мм <sup>2</sup> | предел прочности, кг/мм <sup>2</sup>                               | предел текучести, кг/мм <sup>2</sup> |
| 0                                 | 15,4                                                    | 10,5                                 | 7,7                                                                | 5,6                                  |
| 1                                 | 17,5                                                    | 11,2                                 | 9,8                                                                | 8,4                                  |
| 3                                 | 22,4                                                    | 16,1                                 | 11,9                                                               | 9,8                                  |
| 5                                 | 24,6                                                    | 18,2                                 | 12,6                                                               | 10,5                                 |
| 7                                 | 25,3                                                    | 18,9                                 | 12,6                                                               | 11,2                                 |

Наиболее часто применяют сплав тория с 5 вес. % урана. Этот сплав обладает хорошими механическими (табл. 13) и физическими свойствами.

Теплопроводность сплава тория с 5 вес. % урана близка к теплопроводности металлического урана и в интервале 20—1000° С равна 0,085—0,110 кал/(см·сек·град) [33]. Коэффициенты термического расширения этого сплава характеризуются, по тем же данным, следующими величинами: при 950° С —  $11,8 \cdot 10^{-6}$  1/° С; при 1150° С —  $12,6 \cdot 10^{-6}$  1/° С; при 1350° С —  $13,3 \cdot 10^{-6}$  1/° С. Сплав тория с 5 вес. % урана имеет высокую коррозионную и радиационную стойкость [37]. Так, облучение ториевого сплава с 5 вес. %  $U^{235}$  до выгорания последнего 4,4% при 200° С вызвало незначительные изменения размеров, причем эти изменения носили характер изотропного увеличения объема в среднем до 1% на каждый процент выгорания, что примерно в четыре раза меньше объемного изменения нелегированного урана. Вследствие изотропного увеличения объема под облучением изменения плотности сплава также были ничтожны (в 4—5 раз меньше, чем для урана) и не зависели от начальной концентрации  $U^{235}$  в тории и от предыстории образцов. Сплавы тория с ураном показали повышенную радиационную стойкость и при более высоких температурах облучения (540—675° С) и при больших выгораниях [37].

В некоторых случаях применяют сплавы с более высоким содержанием урана (например, для реактора SRE — сплав тория с 7,6 вес. % урана). Как видно из ториевого угла диаграммы состояния системы торий — уран

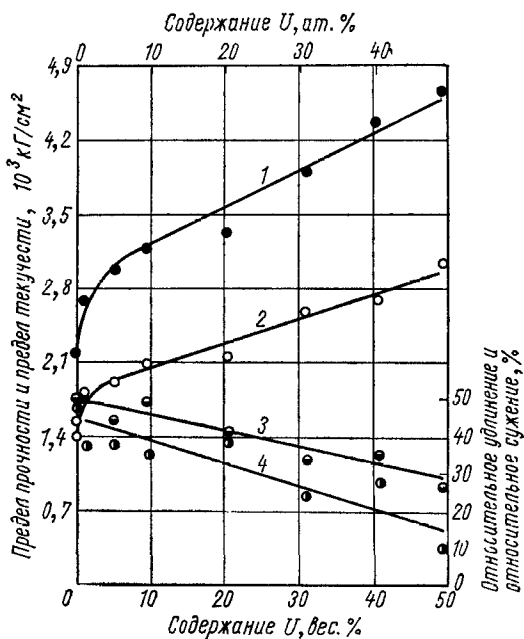


Рис. 12. Влияние легирования ураном на механические свойства отожженных при 850° С в течение 2 ч сплавов тория при комнатной температуре:

1 — предел прочности, 2 — предел текучести; 3 — относительное сужение; 4 — относительное удлинение.

(рис. 13), растворимость урана в тории достигает 1 вес.% при комнатной температуре, 2,5 вес.% при 950° С, 4,5 вес.% при 1150° С и 7,5 вес.% при 1250° С. Это указывает на то, что термически обработанный основной сплав тория с 5 вес.% урана имеет структуру твердого раствора. Такие сплавы

хорошо обрабатываются; при холодной деформации их прочность значительно увеличивается. Однако они не проявляют заметной способности к упрочнению при старении [34].

Дальнейшее упрочнение их может быть достигнуто легированием третьим компонентом, например цирконием, молибденом или ниобием.

### Сложные торий-урановые сплавы

Тройные сплавы тория с ураном и цирконием весьма перспективны для работы при высоких температурах. Как следует из диаграммы состояния тройной системы торий — уран — цирконий (рис. 14), при высоких температурах наблюдается широкая область твердых растворов на основе кубической объемноцентрированной решетки, которая значительно сужается при понижении температуры. Область тройного твердого раствора занимает угол и узкие области, прилегающие к сторонам двойных сплавов уран — цирконий и торий — цирконий [35]. Тройной сплав

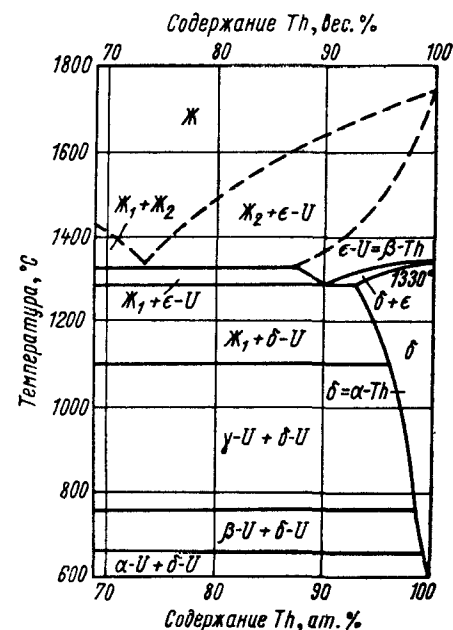


Рис. 13. Ториевый угол диаграммы состояния системы торий — уран.

тория с 5 вес.% урана и 5 вес.% циркония при 650 и 800° С имеет более высокую прочность, чем основной сплав тория с 5 вес.% урана при 500 и 650° С. При 800° С прочность тройного сплава тория с ураном и цирконием в два раза превышает прочность основного сплава тория с 5 вес.% урана [36].

Таким образом, рабочая температура тепловыделяющих элементов с сердечниками из тройного сплава торий — уран — цирконий может быть увеличена примерно на 150° С по сравнению с твэлами из двойного сплава торий — уран. Это позволит получить некоторые дополнительные технические и экономические преимущества, но переработка облученных твэлов при этом усложняется.

Таблица 14

Состав образцов торий-урановых сплавов, подвергавшихся радиационным испытаниям

| Характеристика            | Номер образца * |     |     |     |
|---------------------------|-----------------|-----|-----|-----|
|                           | 1               | 2   | 3   | 4   |
| Содержание урана, вес.%   | 10              | 15  | 20  | 28  |
| Выгорание, ат.%           | 1,0             | 1,1 | 1,1 | 1,3 |
| Температура испытания, °С | 500             | 500 | 500 | 455 |

\* См. рис. 15.

В институте Бэттла (США) разработаны торий-урановые сплавы с повышенной радиационной стойкостью при температуре выше 600° С [36]. К числу таких сплавов относятся тройные сплавы: Th + 10 вес.% U + 1,5 вес.% Mo; Th + 10 вес.% U + 10 вес.% Zr. К сплавам с такими же свойствами



причисляется четверной сплав: Th + 10 вес.% U + 10 вес.% Zr + 2 вес.% Nb [33—36]. В Аргоннской национальной лаборатории проводились испытания радиационной стойкости богатых торий-урановых сплавов при облуче-

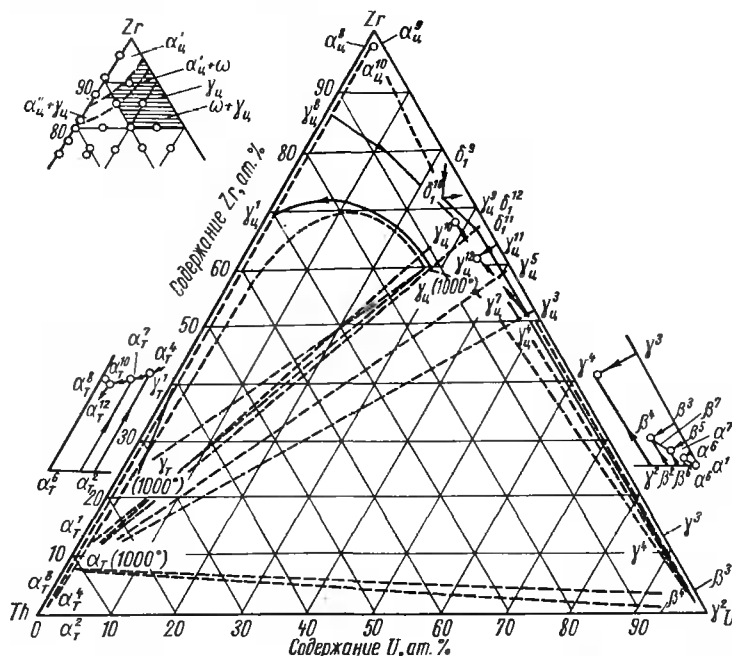


Рис. 14. Диаграмма состояния системы сплавов торий — уран — цирконий.

нии в реакторе [36]. Испытания показали, что богатые ториевые сплавы с содержанием до 20 вес.% урана обладают хорошей радиационной стойкостью при температуре облучения 500° С и выгораниях до 1%.

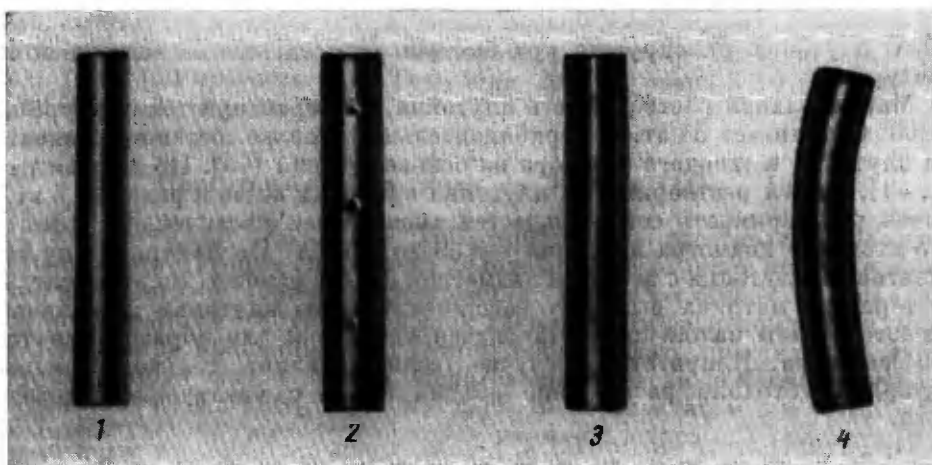


Рис. 15. Внешний вид образцов торий-урановых сплавов после облучения в реакторе.

В табл. 14 приведен состав испытанных сплавов, степень их выгорания и температуры испытания [36], а на рис. 15 — внешний вид образцов после облучения.

Приведенные на рис. 15 фотографии образцов сплавов показывают, что увеличение содержания урана с 20 до 28 вес.%, соответствующее переходу к сплавам эвтектического состава, приводит к резкому ухудшению радиационной устойчивости.

Сплавы тория с ураном изготавливаются сплавлением пихты в дуговой или индукционной печи с последующим литьем. Наиболее устойчивыми тиглями для плавления тория и его сплавов являются тигли из окиси бериллия и окиси циркония, которые имеют высокую температуру плавления. Однако для индукционной плавки тория и его сплавов с ураном оказались удовлетворительными и более дешевые тигли и изложницы из графита, покрытого тонким слоем окисей циркония, бериллия или иттрия. Покрытия графита стабилизированной окисью циркония наносят распылением. Они полностью защищают поверхность графита от действия расплавленного урана, сравнительно дешевы и нетоксичны.

При правильном выборе интервала времени между плавлением и разливкой, а также оптимальной температуры разливки получают плотные слитки сплавов с гладкой поверхностью. Обработку слитков производят ковкой, выдавливанием, прокаткой, штамповкой и другими методами.

### Торий-плутониевые сплавы

Весьма перспективным ядерным горючим являются также сплавы тория с плутонием [37]. В системе торий — плутоний (см. часть вторая, рис. 16) подтверждено только одно соединение, образующееся по перитектической реакции при  $610^{\circ}\text{C}$ . Состав этого соединения, по данным исследования [40], отвечает формуле  $\text{Pu}_2\text{Th}$ , а по данным Пула и др. [41] —  $\text{Pu}_{13}\text{Th}_6$ . При быстром охлаждении образование этого соединения подавляется, и фиксируется неравновесное состояние перитектоида [42]. В сплавах системы торий — плутоний образуются ограниченные области твердых растворов как на основе  $\epsilon$ - и  $\delta$ -фаз плутония, так и на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз тория.

Максимальная растворимость тория в  $\epsilon$ -фазе плутония составляет 5,6 ат.%, а в  $\delta$ -фазе — 3,3 ат.%. При температуре около  $300^{\circ}\text{C}$  происходит эвтектоидный распад  $\delta$ -фазы плутония по реакции  $\delta\text{-Pu} \rightarrow \gamma\text{-Pu} + \text{Pu}_2\text{Th}$ .

В сплавах, содержащих более 2 ат.% тория, твердый раствор на основе  $\delta$ -фазы плутония фиксируется при быстром охлаждении до комнатной температуры.

Максимальная растворимость плутония в  $\alpha$ -тории при температуре около  $600^{\circ}\text{C}$  достигает 34 ат.%. Приблизительно таков же состав по концентрации плутония и твердого раствора на основе  $\beta$ -тория [40]. По данным работ [41, 43], предел растворимости плутония в  $\beta$ -тории выше и равен 48,5 ат.%, причем растворимость сопровождается аномальным увеличением эффективного атомного диаметра плутония с 3,29 до 3,40 Å. По Захариансену [44], валентность плутония с атомным диаметром 3,40 Å равна 4. Из этого следует, что ториевая матрица вызывает расширение атома плутония до величины, при которой его валентность становится идеальной для образования твердого раствора. В противном случае (если бы влиял только размерный фактор) происходило расширение объема атома с увеличением растворимости.

При температуре около  $600^{\circ}\text{C}$   $\beta$ -фаза тория претерпевает эвтектоидный распад по реакции  $\beta\text{-Th} \rightarrow \alpha\text{-Th} + \text{Pu}_2\text{Th}$ .

В реакторах на тепловых нейтронах наиболее целесообразно использовать сплавы тория с 10% плутония [39]. Эти сплавы имеют структуру твердого раствора, хорошо обрабатываются и обладают высокой радиационной стойкостью.

Для применения в реакторах на быстрых нейтронах наиболее подходят сплавы тория с более высоким содержанием плутония (40% и выше). Однако

на практике сплавы тория с плутонием имеют гораздо меньшее значение, чем уран-плутониевые сплавы [7]: их можно использовать лишь в начальный период эксплуатации энергетического реактора с ториевым циклом (подобно сплавам тория с  $U^{235}$ ) с целью накопления первичного количества  $U^{233}$ .

## § 2. ДВУОКИСЬ ТОРИЯ

Двуокись тория может иметь кристаллическое или аморфное состояние в зависимости от способа получения. Аморфная двуокись тория образуется при прокаливании гидроокиси тория в вакууме при температуре до  $340^\circ\text{C}$ . Кристаллическая  $\text{ThO}_2$  получается прокаливанием гидроокиси при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$ , а также в результате термического разложения оксалата или нитрата тория при  $750^\circ\text{C}$ . Двуокись тория во многом сходна с двуокисью урана. Она имеет аналогичную с нею кристаллическую структуру (решетка типа  $\text{CaF}_2$  с  $a_0 = 5,5859 \text{ \AA}$ ) и теоретическую плотность, равную  $10 \text{ г/см}^3$ . Оба соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 16) [45]. В отличие от  $\text{UO}_2$  двуокись тория не окисляется на воздухе, так как это единственный устойчивый окисел элемента. Твердые растворы  $\text{ThO}_2$  с  $\text{UO}_2$  (по меньшей мере до 50 мол.%  $\text{UO}_2$ ) устойчивы против окисления на воздухе до температуры примерно  $1400^\circ\text{C}$  [46]. По сравнению с  $\text{UO}_2$  двуокись тория имеет также более высокую температуру плавления ( $3300^\circ\text{C}$ ), при нагревании до которой она не претерпевает аллотропических превращений. Теплота образования  $\text{ThO}_2$  —  $\Delta H$  —  $293,2 \text{ ккал/моль}$ . Путем экстраполяции из величины упругости пара находят температуру кипения  $\text{ThO}_2$ , которая равна  $4400^\circ\text{C}$  [47]. Упругость пара  $\text{ThO}_2$  при  $2000^\circ\text{C}$  равна  $3 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ , при  $3000^\circ\text{C}$  —  $16,0 \text{ мм рт. ст.}$ .

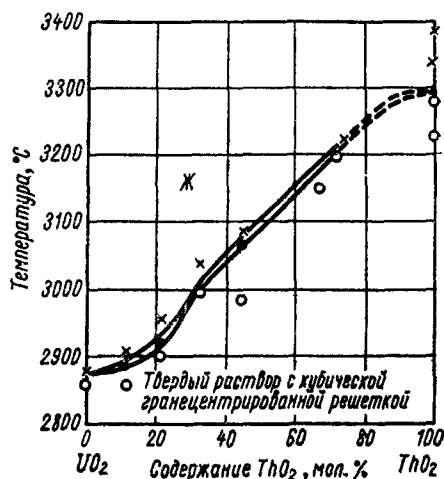


Рис. 16. Диаграмма состояния системы  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ :

○ — линия солидус, ×, ● — линия ликвидус.

## Приготовление керамики из $\text{ThO}_2$ и $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$

Керамические изделия из  $\text{ThO}_2$  могут быть изготовлены шликерным литьем с последующим спеканием, холодным прессованием порошка и спеканием или методом горячего прессования. Во всех случаях для получения плотной керамики требуется порошок  $\text{ThO}_2$  с малым размером частиц. Порошки  $\text{ThO}_2$  после прокаливания склонны образовывать кристаллиты, так как двуокись тория спекается при значительно более низкой температуре, чем стехиометрическая  $\text{UO}_2$ . Поэтому перед использованием для изготовления керамики  $\text{ThO}_2$  подвергается мокрому помолу в шаровых мельницах. В производстве керамики из чистой  $\text{ThO}_2$  методом шликерного литья 95% частиц размоленного порошка должны иметь размеры меньше  $10 \text{ мкм}$ . Такой порошок после выпечивания, промывки и доведения pH шликерной массы до 1—3,5 идет на приготовление изделий методом литья [48]. Объемный вес сухого шликерного литья довольно высок; пористость его достигает 30%. Литье изделия из  $\text{ThO}_2$  затем подвергают прокаливанию при  $1600-1900^\circ\text{C}$ , причем скорость нагревания должна быть небольшой. Предварительное спекание наступает при  $1300-1400^\circ\text{C}$ , после чего изделия становятся достаточно проч-

ными и нагрев до окончательной температуры спекания может быть значительно ускорен. Литые, спеченные при  $1750^{\circ}\text{C}$  изделия из  $\text{ThO}_2$  имеют плотность выше  $9,6 \text{ г/см}^3$ .

Спекание изделий из  $\text{ThO}_2$ , полученных холодным прессованием, протекает значительно медленнее, чем литых. Однако при такой же тонкости исходного порошка и температуре спекания выше  $1750^{\circ}\text{C}$  достигаются высокие значения плотности керамики, как и в первом методе.

В некоторых работах было показано, что небольшие добавки извести к  $\text{ThO}_2$  улучшают спекание. Например, в работе [49] при спекании чистой  $\text{ThO}_2$  (спрессованной на гидравлическом прессе под давлением  $7,0 \text{ т/см}^2$ ) были получены изделия плотностью  $9,5 \text{ г/см}^3$ . При спекании порошка  $99,5\% \text{ ThO}_2 + 0,5\% \text{ CaO}$  в аналогичных условиях была получена керамика плотностью  $9,73 \text{ г/см}^3$  (99% теоретической). В работе [50] была найдена еще большая разница в плотности этих двух видов керамики. Керамика из чистой  $\text{ThO}_2$ , спеченная в течение 1 ч при  $1800^{\circ}\text{C}$ , имела плотность  $8,02 \text{ г/см}^3$ , в то время как полученная в аналогичных условиях керамика с 0,5 вес. %  $\text{CaO}$  имела плотность  $9,65 \text{ г/см}^3$  (табл. 15).

Уплотнение чистой  $\text{ThO}_2$  при спекании в противоположность  $\text{UO}_2$  не зависит от атмосферы печи. Когда же добавляется к двуокиси тория  $\text{CaO}$ , восстановительная атмосфера печи, по-видимому, нежелательна. Керамика из  $\text{ThO}_2$ , полученная методом горячего прессования при  $1800^{\circ}\text{C}$ , имела плотность  $9,6 \text{ г/см}^3$  [48]. Однако при этом наблюдался значительный рост зерна, особенно на поверхности, и при температуре выше  $1850^{\circ}\text{C}$ . Было также замечено, что при добавках  $\text{CaO}$  рост зерна  $\text{ThO}_2$  уменьшается.

Приготовление керамического топлива из  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$  производится теми же методами, что и керамики из  $\text{ThO}_2$ . Смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{ThO}_2$ , полученные механическим смешиванием или совместным соосаждением, подвергают прессованию и спеканию. При этом, в отличие от  $\text{UO}_2$ , спекание можно проводить на воздухе, а не в восстановительной или защитной среде [37]. При изготовлении твэлов из  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$  в качестве исходного материала можно использовать также порошок  $\text{U}_3\text{O}_8$  [53]. После холодного прессования смеси порошков  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{ThO}_2$  при давлении  $9-10 \text{ кг/мм}^2$  проводят спекание на воздухе при  $1700-1750^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. При этом  $\text{U}_3\text{O}_8$  переходит в  $\text{UO}_2$ , образуя твердый раствор  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ .

### Приготовление горючего из $\text{ThO}_2$ и $\text{UO}_2$ вибрационным уплотнением

К керамическому горючему из  $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  проявляется большой интерес как к возможно более дешевому виду ядерного горючего, которое позволит значительно повысить температуру теплоносителя. Возникающие при этом препятствия связаны с трудностями повторного использования топлива, так как обращение с регенерированным торием опасно даже после полной химической очистки от радиоактивных продуктов деления. Причина заключается в присутствии радиоактивного короткоживущего изотопа  $\text{U}^{232}$ , образующегося при облучении тория в реакторе (см. рис. 1). Наличие этого изотопа и высокорadioактивных продуктов его распада вызывает необходимость обработки материалов с помощью манипуляторов. В связи с этим ограничением при производстве твэлов из  $\text{ThO}_2$  желательно использовать простые технологические процессы с минимальным числом операций, поддающихся дистанционному управлению. Одним из таких методов является вибрационное уплотнение порошка  $\text{ThO}_2$  в предварительно смонтированных сборках из трубчатых оболочек. Успешное проведение вибрационного уплотнения зависит от наличия порошка  $\text{ThO}_2$  с очень большой плотностью и правильно подобранным размером частиц. Эти частицы должны быть, кроме того, достаточно прочными, чтобы исключить возможность нежелательного раздробления их в процессе обработки и уплотнения. Обладающее такими свойствами окисное топливо может быть приготовлено путем дуговой плавки с после-

дующим размолом и просеиванием для отделения фракций с требуемым размером частиц [45].

Однако такой технологический процесс состоит из множества операций, в том числе связанных с обработкой и транспортировкой сухого порошка радиоактивного материала. Это обстоятельство наряду с трудностями обслуживания аппаратов, работающих при очень высоких температурах, значительно усложняет и удорожает герметизацию и эксплуатацию оборудования.

#### Приготовление порошков $\text{ThO}_2$ и $\text{UO}_2$ соосаждением с последующим вибрационным уплотнением

В связи с вышесказанным была разработана технология получения окисного топлива из смесей окиси тория с окисью урана, пригодных для вибрационного уплотнения, непосредственно из солей [36]. Она состоит из четырех простых операций: денитрирования азотнокислого тория с помощью водяного пара, диспергирования твердого остатка в воде с целью получения золя или коллоидной суспензии окисла, выпаривания для удаления воды до образования геля и обжига при сравнительно низких температурах с целью получения плотных и прочных частиц двуокиси.

По внешнему виду и по свойствам частицы  $\text{ThO}_2$ , полученные соосаждением, напоминают плавленную двуокись тория. Они обладают необходимой прочностью, внешне напоминают стекло и имеют плотность, близкую к теоретической. Путем изменения скорости выпаривания или содержания нитрата в остатке можно получить частицы  $\text{ThO}_2$  заданного размера, пригодные для вибрационного уплотнения топлива в тепловыделяющих элементах. Применение такой технологии позволяет исключить наиболее трудные и опасные операции размола и просеивания радиоактивных материалов. Приготовленная по такой технологии чистая двуокись тория после уплотнения вибрационным способом в трубах твэлов имеет плотность, равную 87% теоретической. После аналогичной обработки плотность смеси двуокиси тория с 5% двуокиси урана составляет 86% максимальной. Эти значения плотности в пределах ошибок измерений совпадают с плотностью образцов из двуокиси, полученной путем дуговой плавки.

Было показано, что путем соответствующего изменения режима химических реакций, не затрагивая при этом основной технологической схемы, можно получить смеси двуокиси тория с высоким содержанием двуокиси урана или даже чистую двуокись урана. Вибрационное уплотнение  $\text{UO}_2$  проводится так же, как и  $\text{ThO}_2$ . Оно позволяет и в этом случае исключить наиболее трудные и опасные операции размола и просеивания радиоактивного материала.

Для вибрационного уплотнения порошков  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  применяются электродинамические вибраторы, аналогичные применяемым для вибрационных испытаний в авиационной промышленности. Процесс вибрационного уплотнения заключается в постепенной подаче гранулированного топлива в частично смонтированные сборки трубчатых оболочек. Сборка подвергается вибрации с частотой в несколько килогерц при нагрузке до 2300 кг.

Вибрационное уплотнение позволяет изготавливать трубчатые и стержневые твэлы различного диаметра с оболочкой из нержавеющей стали, толщина стенок которой в некоторых случаях составляет всего 0,13 мм. Изготовленные таким методом тепловыделяющие элементы длиной до 2,44 м показали хорошие результаты после облучения при температуре центральной зоны 2760° С и выгорании 17 000 *Мвт·сутки/т* [36].

#### Свойства керамики из $\text{ThO}_2$ и $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$

По своим физическим свойствам керамика из  $\text{ThO}_2$  весьма близка к керамике из  $\text{UO}_2$ . Теплопроводность ее при 100° С равна 0,02 *кал/(см·сек·град)*, при 400° С она уменьшается до 0,016 *кал/(см·сек·град)*, при 600° С —

до  $0,010 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$ , а при  $1000^\circ \text{C}$  — до  $0,006 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$  [45]. Коэффициент термического расширения керамики из  $\text{ThO}_2$  зависит от температуры и в пределах от комнатной температуры до  $1200^\circ \text{C}$  равен  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

Керамика из  $\text{ThO}_2$  является хрупким материалом, и прочность ее зависит от плотности и размеров образца. При комнатной температуре предел прочности на изгиб керамики из окиси тория лежит в диапазоне от 8,4 до  $10,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$  и незначительно изменяется при возрастании температуры до  $1000^\circ \text{C}$ . Предел прочности керамики из  $\text{ThO}_2$  на сжатие выше  $1400 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ; твердость при комнатной температуре достигает 640 по шкале Кноопа (нагрузка 500 г) [49]. Добавка к  $\text{ThO}_2$  окиси кальция оказывает влияние и на механические свойства керамики, причем это влияние нельзя объяснить простым изменением плотности [46].

Таблица 15

Влияние  $\text{CaO}$  на механические свойства керамики из  $\text{ThO}_2$

| Добавка $\text{CaO}$ , вес % | Температура спекания при выдержке в течение 2 ч, $^\circ \text{C}$ | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Пористость (набухаясь), % | Модуль упругости, $\text{кг}/\text{мм}^2$ | Предел прочности при изгибе, $\text{кг}/\text{мм}^2$ | Предел прочности на сжатие, $\text{кг}/\text{мм}^2$ |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| —                            | 1800                                                               | 8,02                         | 17,6                      | $13,2 \cdot 10^3$                         | 9,1                                                  | 147                                                 |
| —                            | 1900                                                               | 9,14                         | 1,8                       | —                                         | —                                                    | —                                                   |
| 0,5                          | 1800                                                               | 9,65                         | 0,0                       | $14,6 \cdot 10^3$                         | 13,3                                                 | 248                                                 |
| 1,0                          | 1800                                                               | 9,5                          | 0,0                       | $24,7 \cdot 10^3$                         | 1,44                                                 | 280                                                 |
| 3,0                          | 1800                                                               | 9,0                          | 0,0                       | $30,5 \cdot 10^3$                         | 1,82                                                 | —                                                   |

Как видно из табл. 15, модуль упругости и предел прочности керамики из  $\text{ThO}_2$  с добавками извести значительно возрастают, в то время как коэффициент термического расширения изменяется незначительно [50].

Химические свойства  $\text{ThO}_2$  во многом напоминают свойства  $\text{UO}_2$ . При нагревании в воде при  $315^\circ \text{C}$  в течение 400 ч образцы керамики из  $\text{ThO}_2$  не изменили своего веса [51]. Взаимодействие  $\text{ThO}_2$  с различными реагентами зависит от ее предварительной термообработки. Прокаленная при температуре не выше  $600^\circ \text{C}$  она сравнительно легко растворяется в кислотах. Обработка при более высоких температурах делает  $\text{ThO}_2$  весьма труднорастворимой. Однако введение небольших количеств ионов фтора ускоряет процесс растворения  $\text{ThO}_2$  в кислотах. Найдено, что  $0,01 - 0,05 \text{ моль}$  фтористоводородной кислоты или фторосиликата натрия на 1 л раствора азотной кислоты вызывает быстрое растворение  $\text{ThO}_2$  [52]. Такое ускорение растворения объясняется каталитическим действием ионов фтора.

В работе [54] было найдено, что керамическое горючее из  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  имеет высокую радиационную стойкость. Тепловыделяющие элементы в виде таблеток из  $\text{ThO}_2$  с 2,5 вес. %  $\text{U}^{235}\text{O}_2$  не имели повреждений после выгорания до 0,75% при температуре на поверхности около  $200^\circ \text{C}$  и в центре около  $480^\circ \text{C}$ . Заметных разрушений таблеток не наблюдалось также вплоть до  $2000^\circ \text{C}$ . Однако при температурах выше  $2000^\circ \text{C}$  таблетки растрескивались и происходило улетучивание из  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_{2+x}$  высших окислов урана [55].

В настоящее время топливо в виде твердого раствора  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$  уже нашло применение в некоторых реакторах. Например, твэлы с сердечниками из 93,6 вес. %  $\text{UO}_2 - 6,4 \text{ вес. \% ThO}_2$  в оболочках из нержавеющей стали успешно работают с 1962 г. в реакторе с водой под давлением на атомной электростанции «Индиан-Пойнт» (США) [56]. Аналогичные твэлы, только с меньшим содержанием  $\text{ThO}_2$  (около 4,6 вес. %), применяют в кипящем реакторе ERR [57].

В работе [58] рассматривается возможность использования твердых растворов  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$  в дисперсионных твэлах с матрицей из окиси бериллия для реакторов, охлаждаемых углекислым газом.

### § 3. КАРБИДЫ ТОРИЯ

#### Свойства ThC и ThC<sub>2</sub>

В системе торий — углерод (рис. 17) образуются два карбида [60]. Монокарбид тория ThC имеет кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl ( $a_0 = 5,34 \text{ \AA}$ ); температура плавления его равна  $2625^\circ \text{C}$ , теоретическая плотность  $10,65 \text{ г/см}^3$ . В противоположность монокарбиду урана содержание углерода в ThC при комнатной температуре может изменяться от 3,8 до 4,9 вес. % без изменения структуры [59]. Дикарбид тория ThC<sub>2</sub> имеет моноклинную анизотропную структуру и плавится при температуре около  $2655^\circ \text{C}$ . Теоретическая плотность дикарида 9,6 г/см<sup>3</sup>. Оба карбида тория при высоких температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые распадаются при температуре ниже  $2300^\circ \text{C}$  на ThC и ThC<sub>2</sub>. Между монокарбидом тория и металлическим торием существует полная смешиваемость при температуре выше  $1980^\circ \text{C}$ ; ниже этой температуры в области от 0,25 до 3,8 вес. % углерода компоненты не смешиваются, причем максимум на кривой отвечает примерно 2 вес. % углерода. Дикарбид тория образует эвтектику с углеродом при содержании последнего 12,6 вес. %. Температура эвтектического превращения  $2500^\circ \text{C}$ .

В компактном виде карбиды тория очень тверды, но их без особого труда можно разбить на куски и затем измельчить в порошок желто-серого цвета. Тонкий порошкообразный карбид тория чрезвычайно пирофорен. Он быстро подвергается гидролизу при соприкосновении с влажным воздухом. Поэтому обработка его производится в сухой инертной атмосфере. Спрессованные таблетки или шарики карбида тория могут обрабатываться на воздухе, если время экспозиции не слишком велико. Грубо измельченный карбид тория легко растворяется в 1,5 М соляной кислоте.

Чистые карбиды тория неустойчивы при нагревании на воздухе. Они легко реагируют с кислородом и азотом, образуя оксикарбиды и оксикарбонитриды тория. Но химическая устойчивость карбидов тория может быть повышена их легированием карбидами урана и циркония. Монокарбид тория

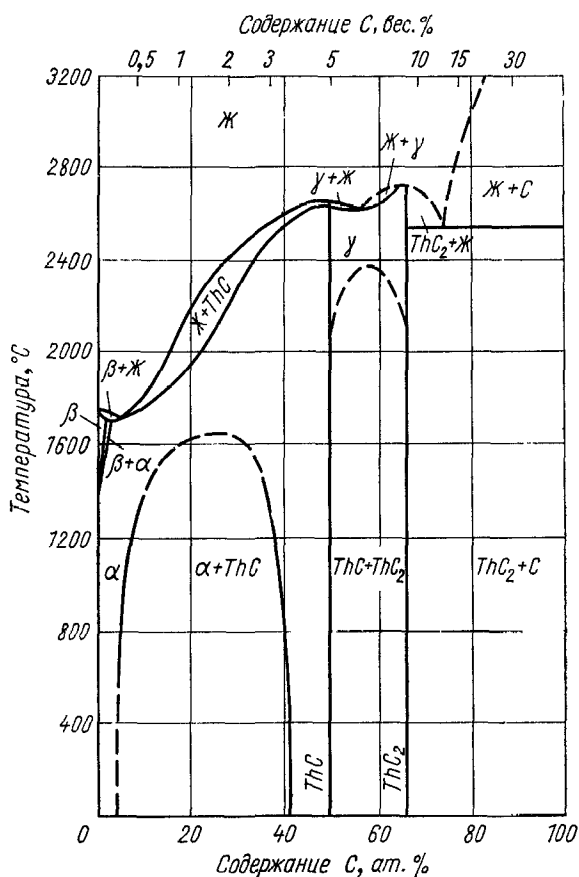


Рис. 17. Диаграмма состояния системы торий — углерод (Вильгельм, Чюотти, 1930) [60].

\* Более поздние исследования [129] позволили представить уточненный вариант диаграммы состояния системы торий — углерод, который все же не может считаться окончательным из-за неясности фазовых равновесий в области составов 6,5—8 вес. % углерода.

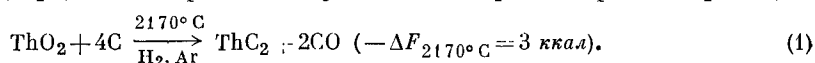
изоморфен с монокарбидом урана и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов [35]. Сплавы ThC и UC могут быть стабилизированы добавками ZrC (см. часть первая, рис. 97). Эти сплавы предложены для использования в качестве высокотемпературного горючего.

Дикарбид тория — насыщенное углеродом соединение — изоморфен с дикарбидом урана. Сплавы ThC<sub>2</sub> — UC<sub>2</sub> используются в качестве горючего в энергетических реакторах HTGR (США), «Драгон» (Англия и страны Евратома) и THTR (ФРГ) [7—12]. Твэлы из дикарбидов обогащенного урана и тория в графитовой оболочке изготавливаются в форме стержней или шаров. Они хорошо совместимы с оболочками из графита, гелиевым теплоносителем и имеют высокую радиационную стойкость при высоких температурах [129].

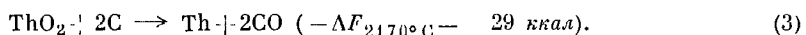
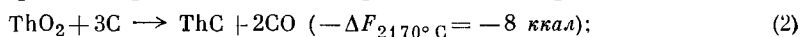
### Приготовление ThC и ThC<sub>2</sub>

Карбиды тория могут быть приготовлены теми же методами, что и карбиды урана. Однако основным методом получения ThC и ThC<sub>2</sub> является восстановление ThO<sub>2</sub> углеродом [45].

При нагревании до 2170° С спрессованных брикетов ThO<sub>2</sub> с углеродом в атмосфере водорода или аргона получается дикарбид тория по реакции



Термодинамические расчеты показывают, что свободная энергия этой реакции больше, чем энергия реакций образования ThC или тория. Величины свободной энергии реакций взаимодействия окиси тория и углерода с образованием монокарбида тория и металла отрицательны и равны



Из этого следует, что восстановление ThO<sub>2</sub> углеродом протекает преимущественно с образованием дикарбида тория, что подтверждается металлографическим анализом. На шлифах полученного таким образом карбида тория фаза ThC<sub>2</sub> обнаруживается в непосредственном контакте с непрореагировавшей двуокисью тория [49]. Производство карбидов тория в промышленности основано на реакции восстановления ThO<sub>2</sub> углеродом при температуре выше 2170° С в атмосфере водорода, аргона или в вакууме. Для увеличения выхода и скорости реакции восстановления исходная шихта предварительно прессуется в брикеты со связующей смазкой декстрина.

В этих условиях реакция протекает до конца в течение 30 мин с 99%-ным выходом дикарбида стехиометрического состава. Содержание кислорода в нем меньше 0,15 вес. %. Реакцию восстановления выгоднее проводить в вакуумных печах с графитовыми нагревателями. В этом случае благодаря непрерывной откачке выделяющегося при восстановлении СО реакция значительно ускоряется. Продукты восстановления при этом получают более высокого качества. Монокарбид тория обычно готовится спеканием спрессованных порошков металлического тория со стехиометрическим количеством дикарбида тория. Его можно приготовить также сплавлением металлического тория с углеродом в дуговой печи. Чистый порошок монокарбида тория может быть получен в результате реакции между порошком тория и метаном в аппаратах, аналогичных применяемым для получения монокарбида урана (см. часть первая, рис. 94).

Плотные сердечники твэлов из чистого порошка карбида тория могут быть приготовлены прессованием порошка с последующим спеканием брикетов в вакууме при температуре около 1700° С. Плотность спеченных брикетов сильно зависит от содержания углерода, азота и кислорода в исходном порошке карбида. Спрессованные брикеты из порошков карбида тория при минимальном количестве кислорода и азота могут быть спечены до плот-



ности, равной 99% от теоретического значения. Операции холодного прессования и спекания порошков карбидов тория могут быть объединены в одну операцию горячего прессования соответствующих смесей порошков компонентов. При восстановлении  $\text{ThO}_2$  углеродом в атмосфере азота получают смешанные оксикарбонитриды [61].

#### § 4. ГИДРИДЫ, НИТРИДЫ И СУЛЬФИДЫ ТОРИЯ

##### Гидриды тория

Порошкообразный металлический торий абсорбирует водород уже при комнатной температуре. При этом образуются твердые растворы внедрения. При действии водорода на компактный торий при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  образуется гидрид  $\text{ThH}_2$  и наблюдается значительное увеличение объема. При снижении температуры до  $250\text{--}320^\circ\text{C}$  происходит дальнейшее насыщение водородом с образованием гидрида состава  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . При этом компактный торий превращается в мелкий порошок гидрида. При температуре выше  $700^\circ\text{C}$   $\text{ThH}_2$  диссоциирует. В вакууме при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  из тория может быть удален весь водород.

Давление диссоциации твердых растворов водорода в тории зависит от содержания водорода. При молярном отношении  $\text{H} : \text{Th} = 0,05$  давление диссоциации при  $700^\circ\text{C}$  около  $10\text{ мм рт. ст.}$ , а при отношении  $\text{H} : \text{Th} = 0,025$  — около  $1,0\text{ мм рт. ст.}$  Растворимость водорода в тории при  $650^\circ\text{C}$  составляет примерно 13 ат. % [62]. Структура и плотность гидридов тория приведены в табл. 16 [63].

Таблица 16

Состав, структура и плотность гидридов тория

| Состав<br>гидрида          | Тип решетки                                               | Параметры<br>решетки, Å  | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| $\text{ThH}_2$             | Тетрагональная гранецентрированная                        | $a = 4,10$<br>$c = 5,03$ | 9,2                             |
| $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ | Кубическая с четырьмя молекулами<br>в элементарной ячейке | $a = 9,11$               | 8,33                            |

##### Нитриды тория

Взаимодействие тория с азотом начинается при температуре выше  $800^\circ\text{C}$ : при этом азот растворяется в тории и образует нитриды. Растворимость азота в тории при  $850\text{--}1500^\circ\text{C}$  линейно возрастает от 0,05 до 0,35 вес. % [64].

В системе торий — азот установлено существование двух нитридов  $\text{ThN}$  и  $\text{Th}_2\text{N}_3$ . Оба нитрида тория разлагаются водой с образованием аммиака. Некоторые свойства нитридов тория приведены в табл. 17.

Таблица 17

Состав, структура и температура плавления нитридов тория

| Состав<br>нитрида       | Тип решетки                       | Параметры<br>решетки, Å    | Температура плавления,<br>$^\circ\text{C}$        |
|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|
| $\text{ThN}$            | Гранецентрированная<br>кубическая | $a = 5,20$                 | $2630 \pm 50$                                     |
| $\text{Th}_2\text{N}_3$ | Гексагональная                    | $a = 3,875$<br>$c = 6,175$ | При $1500^\circ\text{C}$ разлагается<br>в вакууме |

## Сульфиды тория

Торий образует ряд тугоплавких соединений с серой:  $\text{ThS}$ ,  $\text{Th}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Th}_7\text{S}_{12}$  и  $\text{ThS}_2$ . Взаимодействие тория с серой наблюдается при температуре выше  $800^\circ\text{C}$ . Некоторые свойства сульфидов приводятся в табл. 18 [65].

Таблица 18

Некоторые свойства сульфидов тория

| Состав сульфида            | Тип решетки           | Параметры решетки, Å                     | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура плавления, °C | Теплота образования $\Delta H$ , ккал/моль |
|----------------------------|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| $\text{ThS}$               | Градиентированный куб | $a = 5,682$                              | 9,56                         | 2200                      | $-100 \pm 10$                              |
| $\text{Th}_2\text{S}_3$    | Орторомбическая       | $a = 10,99$<br>$b = 10,85$               | 7,87                         | $1950 \pm 50$             | $-258 \pm 2$                               |
| $\text{Th}_7\text{S}_{12}$ | Гексагональная        | $a = 11,063$<br>$c = 3,991$              | 7,73                         | $1770 \pm 30$             | —                                          |
| $\text{ThS}_2$             | Орторомбическая       | $a = 4,68$<br>$b = 7,264$<br>$c = 8,617$ | 7,36                         | $1905 \pm 30$             | $-110 \pm 20$                              |

Дисульфид тория устойчив при обычной температуре на воздухе и не разлагается в воде. При нагревании на воздухе он окисляется и взаимодействует с водяным паром при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ .

## § 5. ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

### Фториды тория

Фториды тория по одной из схем переработки ториевого сырья являются конечным продуктом, из которого готовится металлический торий.

Тетрафторид  $\text{ThF}_4$  осаждается плавиковой кислотой из растворов солей тория в виде октагидрата  $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а также кристаллогидратов с меньшим количеством молекул воды, что зависит от концентрации плавиковой кислоты и температуры [52]. Растворимость  $\text{ThF}_4$  в воде составляет лишь  $0,00017$  г/л, что значительно ниже растворимости фторидов редкоземельных элементов, которые также образуют малорастворимые фториды. Октагидрат фторида тория при высушивании легко переходит в тетрагидрат. Последний при  $100^\circ\text{C}$  переходит в дигидрат. При нагревании дигидрата фторида выше  $250^\circ\text{C}$  образуется основная соль  $\text{ThOHF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которая при красном калении превращается в оксифторид  $\text{ThOF}_2$  [66]. Прокаливанием оксифторида тория при высокой температуре не удается полностью удалить фтор, и только обработка водяным паром при  $900^\circ\text{C}$  позволяет получить двуокись тория, свободную от фтора. Безводная соль  $\text{ThF}_4$  может быть получена в виде белого аморфного порошка нагреванием кристаллогидрата в атмосфере фтористого аммония. Ее можно приготовить также действием фтористого водорода на двуокись тория в присутствии углерода. Безводный тетрафторид тория при комнатной температуре практически не гигроскопичен. Он плавится без разложения в атмосфере азота или другого инертного газа в никелевых или платиновых тиглях. Температура его плавления  $1060^\circ\text{C}$ . Безводный  $\text{ThF}_4$  образует комплексные соли с фторидами щелочных металлов, которые можно приготовить непосредственным сплавлением. Некоторые из них можно выделить из водных растворов. Так, из водных растворов выделены безводные соли  $\text{KThF}_5$  и  $\text{K}_2\text{ThF}_5$ . Натриевые и аммонийные соли подобного состава из водных растворов не выделены.

## Хлориды тория

Тетрахлорид тория  $\text{ThCl}_4$  хорошо растворим в воде и может быть выделен из солянокислого раствора в виде кристаллогидрата с 8, 7, 4 и 2 молекулами воды. Безводный хлорид нельзя приготовить обезвоживанием гидратов, так как при этом протекает гидролиз с образованием оксихлорида  $\text{ThOCl}_2$  [52]. Поэтому безводный  $\text{ThCl}_4$  получают обработкой  $\text{ThO}_2$  при высокой температуре (750—800° С) четыреххлористым углеродом или хлором в присутствии углерода.

В отличие от тетрафторида  $\text{ThCl}_4$  на воздухе сильно гигроскопичен и быстро гидролизуется. В атмосфере нейтрального газа  $\text{ThCl}_4$  плавится при температуре около 770° С и кипит при 921° С.

С хлоридами щелочных металлов  $\text{ThCl}_4$  образует комплексные соли типа  $\text{M}_2\text{ThCl}_6$ . Для лития и аммония известна еще соль состава  $\text{MeThCl}_5$ , для рубидия и цезия —  $\text{Me}_4\text{ThCl}_8$ . Аммонийная комплексная соль хлорида тория легко кристаллизуется из водных растворов. При термическом разложении аммонийной комплексной соли образуется безводный  $\text{ThCl}_4$  — это и есть один из методов его получения. Чистый  $\text{ThCl}_4$  представляет собой белые кристаллы с удельным весом 4,59. При температуре выше 1000—1100° С пары тетрахлорида тория в значительной мере диссоциируют. Трихлорид тория был получен восстановлением тетрахлорида тория алюминием при 430° С. Это соединение является сильным восстановителем и разлагает воду с выделением водорода. При температуре выше 630° С трихлорид тория диспропорционирует на дихлорид и тетрахлорид. При изучении взаимодействия металлического тория с расплавленной смесью хлоридов лития и калия установлено, что при 500—900° С металлический торий растворяется в расплаве в результате восстановления  $\text{Th}^{4+}$  до  $\text{Th}^{3+}$  [67].

## Иодиды тория

Торий взаимодействует с иодом, образуя три иодида:  $\text{ThI}_4$ ,  $\text{ThI}_3$  и  $\text{ThI}_2$ . Все они имеют важное значение в карбоиодидном процессе переработки облученного ториевого горючего [68]. Тетраиодид тория  $\text{ThI}_4$  образуется при взаимодействии паров иода со стружкой или порошком металлического тория; он чрезвычайно гигроскопичен и гидролизуется с образованием оксиодида  $\text{ThOI}_2$  и иодистого водорода.

Трииодид тория  $\text{ThI}_3$  образуется при нагревании металлического тория с его тетраиодидом в вакууме при 800° С. Диодид тория образуется при диспропорционировании  $\text{ThI}_3$  при 550—600° С на  $\text{ThI}_4$  и  $\text{ThI}_2$ . При нагревании до температуры выше 600° С диодид тория в свою очередь диспропорционирует на  $\text{ThI}_4$  и торий.

## ГЛАВА III

# СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ И ПЕРЕРАБОТКА ТОРИЕВЫХ РУД

### § 1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ТОРИЯ В ПРИРОДЕ И ЕГО МИНЕРАЛЫ

По распространенности в природе торий занимает примерно 35-е место среди других элементов [69]. Содержание его в земной коре в пять раз больше, чем урана, и составляет, по последним данным,  $(1,2 \div 1,3) \times 10^{-3}\%$  [70]. Подобно урану торий концентрируется преимущественно в верхних гранитных частях литосферы. Кислые изверженные породы содержат в среднем  $1,8 \cdot 10^{-3}\%$  тория, хотя в некоторых из них содержание тория достигает 0,02—0,03%. Содержание тория в основных породах оценивается только в  $0,3 \cdot 10^{-3}\%$ , т. е. в шесть раз меньше, чем в кислых.

По своим геохимическим особенностям торий имеет много общего с редкоземельными элементами, цирконием и ураном, а его месторождения, как правило, являются комплексными [71]. Подобно урану торий имеет тенденцию накапливаться в остаточных расплавах. При некоторых благоприятных условиях (в виде комплексных соединений в щелочной среде) торий может мигрировать из магматического очага и образовывать пневматолито-гидротермальные и гидротермальные метасоматические и жильные месторождения, связанные с щелочными сиенитовыми и гранитными интрузиями [22].

В горных породах (гранитах, сиенитах, гнейсах, мигматитах, пегматитах) торий находится в рассеянном состоянии и в виде акцессорных минералов: монацита, ортита, циркона, торита, ксенотима, торианита, широхлора, сфена и др. Важные в экономическом отношении россыпные месторождения монацита образовались за счет продуктов выветривания монацитсодержащих горных пород при последующем гравитационном обогащении тяжелых минералов в слоях песка и гравия под действием ветра и воды. Выветривание происходит в тропических и теплых зонах значительно быстрее, чем в холодных районах земли. Поэтому большая часть россыпей ториевых минералов была обнаружена в тропических и субтропических странах на берегах океанов, морей и других водных бассейнов. Известные в настоящее время промышленные концентрации тория в осадочных образованиях связаны только с россыпями. В отличие от урана (изменяющего свою валентность и переходящего в легкорастворимые соединения) торий не образует осадочных месторождений хемогенного и органогенного типов. Известно около 120 ториевых и торийсодержащих минералов, относящихся исключительно к кислородным соединениям (силикаты, окислы, фосфаты, фторкарбонаты). Около 100 минералов содержат до 1% и более окиси тория. Из них более 40 являются соединениями тория или содержат его в качестве одного из главных компонентов [71]. Большинство торийсодержащих минералов относится к числу редких.

Характерная особенность тория в его минералах — постоянная связь с редкоземельными элементами и четырехвалентным ураном. Эта связь объясняется изоморфизмом тория (радиус  $\text{Th}^{4+}$  1,10 Å) с лантаноидами (радиусы ионов от 1,22 до 0,99 Å) и четырехвалентным ураном (радиус  $\text{U}^{4+}$  1,05 Å). Минералы тория в природе ассоциируют с минералами редких земель и урана, а также с минералами циркония, гафния, титана, ниобия, тантала, олова, железа, кальция и некоторых других элементов.

Важнейшими промышленными минералами тория в настоящее время являются монацит, торит и ториянит (ураноторианит). В Индии некоторое значение приобрел чералит  $(\text{Th}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U})(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$ . В США торий извлекается попутно с иттриевыми редкими землями из эвксенита  $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ .

Приобретают значение также и другие торийсодержащие минералы, из которых он может извлекаться как побочный продукт. К таким минералам относятся: браннерит  $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ , уранинит  $k(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \cdot l\text{UO}_2m\text{PbO}$  и его разновидности; пирохлор  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2\text{O}_6 \cdot (\text{F}, \text{OH})$  и его разновидности; допарит  $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ ; циртолит  $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , содержащий торий и уран; иттриалит  $(\text{Y}, \text{Th}, \text{U}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ; ксенотим  $\text{YPO}_4$ ; фергюсонит  $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$  и другие минералы — всего более 20 [72—74]. По мере совершенствования технологии переработки комплексных руд эти и другие торийсодержащие минералы могут приобрести важное значение для производства тория.

### Монацит

Монацит  $(\text{Ce}, \text{La}, \dots, \text{Th} \dots)\text{PO}_4$  содержит чаще всего от 3,5 до 10%  $\text{ThO}_2$  и от сотых долей до 1%  $\text{UO}_2$ . Обычно в монаците содержится 0,1—0,4% урана. Наиболее богатый торием монацит с 28,2%  $\text{ThO}_2$  был найден на Цейлоне. Встречаются, хотя и редко, практически бесториевые монациты (в Боливии). Причины колебаний в содержаниях тория и урана в монаците не выяснены. Предполагают, что уран изоморфно замещает в монаците торий и редкоземельные элементы. Сумма окислов редкоземельных элементов в монаците колеблется в пределах от 55 до 68%, но иногда достигает 74%; иттрий и элементы его группы присутствуют в количестве 3—5% (иногда до 8%). Содержание пятиоксида фосфора в нем изменяется от 18,4 до 31,5%. В незначительных количествах в монаците встречаются также примеси железа, алюминия, титана, циркония, магния, марганца, бериллия, олова и других элементов [71]. Почти всегда в монаците присутствует радиоактивный свинец, количество которого зависит от абсолютного возраста минерала и от соотношения содержания тория и урана. Монацит относится к моноклинной сингонии. Твердость его колеблется от 5 до 5,5, удельный вес — от 4,9 до 5,5. Цвет минерала изменяется от светло-желтого до красно-бурого, но встречаются разновидности монацита почти бесцветные, белые и темноокрашенные: зеленые, коричневые и даже черные. Блеск монацита обычно жирный (смолистый). Минерал умеренно парамагнитен. Это свойство монацита широко используется в обогащательной практике при электромагнитной сепарации для отделения минерала от других тяжелых минералов более магнитных (ильменита, граната и др.) и практически немагнитных (циркона, рутила, силлиманита и др.).

В зависимости от количества тория и урана в монаците изменяется его удельный вес и радиоактивность. На измерении радиоактивности монацита, как и других торийсодержащих минералов, основаны современные методы радиометрического анализа рудных проб тория и каротаж буровых скважин.

Монацит — широко распространенный минерал. Промышленное значение имеют главным образом аллювиальные (речные) и морские монацитсодержащие россыпи. В Южной Африке успешно эксплуатируется также богатое гидротермальное жильное месторождение монацита.

## Торит

Торит  $\text{ThSiO}_4$  содержит до 77%  $\text{ThO}_2$ , но содержание тория в нем может быть значительно меньше. Практически все ториты наряду с торием имеют в своем составе уран, железо, редкие земли и радиоактивный свинец. В небольших количествах в торите присутствует кальций, магний, фосфор, тантал, титан, цирконий, алюминий, олово. Наиболее распространенными разновидностями торита являются: ураноторит, содержащий от 5 до 20% урана; ферриторит (железистая разновидность, содержащая до 14%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); оранжевый гидратизированный торит; гидроторит  $\text{ThSiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; торогуммит с примерным составом  $\text{Th}_2\text{U}(\text{SiO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [22, 71]. Фрондель [72] указывает, что не менее 14 минералов, рассматривавшихся ранее как различные минеральные виды, являются торитом (ураноторитом, ферриторитом) или его разновидностью — торогуммитом.

Торит — минерал тетрагональной сингонии. Твердость его по шкале Мооса 4,5—5,5; удельный вес от 4—5,4 до 6,7 (в зависимости от степени гидратации). Цвет от оранжево-желтого (оранжита) до черного.

В последние годы установлено, что торит — гораздо более распространенный ториевый минерал, чем это считалось раньше. В промышленных количествах он встречается главным образом в жильных (метасоматических) месторождениях, генетически связанных с щелочными изверженными породами, а также как попутный компонент в некоторых россыпях, в частности оловянных.

## Торианит

Торианит  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  содержит от 45 до 93%  $\text{ThO}_2$  и до 50%  $\text{UO}_2$  [71], изоморфен с уранинитом. К разновидностям торианита относятся ураноторианит, содержащий до 50%  $\text{UO}_2$ , и алданит, в составе которого 15—20%  $\text{UO}_2$ . Клевейт (нивенит) и бреггерит, являющиеся разновидностями уранинита, содержат от 3 до 14%  $\text{ThO}_2$ . В состав торианита и его разновидностей, помимо тория и урана, входят редкоземельные элементы (до 8—13%) и радиоактивный свинец (до 13%). Кроме того, в нем присутствуют примеси железа, циркония и в очень небольших количествах — примеси кальция, магния и марганца.

Торианит относится к кубической сингонии. Твердость его 6—7,5; удельный вес 8,9—9,9; минерал хрупкий. Цвет торианита от темно-серого до коричнево-черного и черного. Блеск полуметаллический смолистый. Распространен торианит значительно меньше, чем монацит и торит. Он встречается в пегматитах, связанных с гранитами и сиенитами, иногда в карбонатах, скарно-подобных образованиях и россыпях. Добывается торианит из скарнов (Мадагаскар) и в небольших количествах из некоторых россыпей (Цейлон, Мадагаскар).

## § 2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАПАСЫ И ДОБЫЧА ТОРИЕВЫХ РУД

Еще 12—15 лет назад месторождения тория были представлены только слабозабитыми прибрежно-морскими и аллювиальными россыпями монацита в Индии, Бразилии, Индонезии, США и некоторых других странах, а также ториевыми пегматитами Норвегии и Швеции с ничтожно малыми запасами тория. Почти 99% всей мировой продукции монацита, который являлся практически единственным источником тория (и редких земель), давали прибрежные россыпи Индии и Бразилии [71]. В послевоенные годы благодаря широкому поисковому и разведочным работам, проведенным на радиоактивные элементы в связи с использованием их в атомной промышленности, были найдены, наряду с урановыми, довольно многочисленные новые месторождения торийсодержащих руд, в том числе крупные месторождения новых типов. Помимо тория они обычно содержат редкие земли, уран, ниобий, тантал, цирконий, титан и другие металлы, т. е. являются комплексными.

В результате проведенных работ минеральносырьевые ресурсы тория в разведанных промышленных и потенциально промышленных месторождениях (россыпных и коренных) очень сильно увеличились и в настоящее время лишь немного уступают ресурсам урана [75, 76]. Если учесть еще ориентировочные запасы тория в карбонатитовых (пироксеновых) и некоторых других типах месторождений, пока не эксплуатирующихся, то потенциальные ресурсы тория могут быть увеличены еще примерно вдвое и составят огромную цифру — более 2 млн. *т* [22].

Разведанные запасы монацита в прибрежно-морских и аллювиальных россыпях составляют примерно 8 млн. *т* или в пересчете на окись тория около 670 тыс. *т* [71]. Морские россыпи обычно располагаются с перерывами в узкой прибрежной полосе на протяжении десятков и сотен километров океанических и морских побережий [77]. В Индии (южное побережье, шт. Керала) и Бразилии (штаты восточного побережья) давно известны крупнейшие богатые монацитосодержащие комплексные прибрежно-морские месторождения. До первой мировой войны Бразилия была главным поставщиком монацита. После 1913 г. основным экспортером этого минерала на мировом рынке стала Индия (индийский монацит богаче торием). В последние годы роли Индии и Бразилии в производстве монацитового концентрата в основном выравнивались, но обе эти страны уступили первенство в добыче монацита США и ЮАР [13]. Значительно меньшие, чем в Индии и Бразилии, запасы монацита заключены в россыпях восточных побережий Австралии и Флориды (США), а также в прибрежных месторождениях Индонезии, Цейлона, Бирмы, Южной Кореи, КНР (на о. Тайвань и на Шаньдунском п-ве), в Японии, Уругвае и ряде стран побережья Африки, в Мальгашской Республике, в Испании и некоторых других странах [71].

Большое промышленное значение имеют бедные аллювиальные монацитовые россыпи США (шт. Айдахо, Северная и Южная Каролина и др.) и особенно Индии, где недавно в штатах Бихар и Западная Бенгалия разведаны крупнейшие в мире (около 300 тыс. *т* запасов тория) древние аллювиальные богатые монацитосодержащие россыпи. Правда, последние еще не разрабатываются. Небольшие разработки дельтовых ильменитовых россыпей с попутной добычей монацита ведутся в устье Нила (ОАР).

Уникальным по богатству монацитом (20—75%) и высокому содержанию тория (3—6% в руде) является коренное жильное месторождение Стинкамскрааль в Капской провинции ЮАР, эксплуатирующееся англо-американской компанией [22].

Добыча монацита из различных россыпей и названного выше коренного южно-африканского месторождения за последние 10 лет возросла в шесть-семь раз. Современное мировое производство монацитовых концентратов (без СССР и других социалистических стран) суммарно оценивается в 30—35 тыс. *т* в год [71].

Вместе с тем в последние годы наряду с монацитовыми существенную роль в производстве тория стали играть немонацитовые руды некоторых коренных месторождений. На юге Мадагаскара (близ форта Дофин) французами разрабатываются ураноторианитовые месторождения. Ежегодное производство окиси тория из этих руд оценивается в 250—300 *т*. Имеются также сообщения о небольших разработках торитовых жильных гидротермальных месторождений в Колорадо (США) и об опытной добыче тория из ураноносных пегматитов Банкрофт в Онтарио (Канада), содержащих ураноторит, ураноторианит и монацит. Но наиболее важным событием последнего времени является, пожалуй, организация (с 1959 г.) извлечения тория из отходов урановых производств месторождений Блайнд-Ривер в Канаде. В конгломератных урановых рудах этих месторождений (с браннеритом, уранинитом, монацитом и торитом) содержится в среднем только 0,05% окиси тория (при наличии урана около 0,1%). Однако попутное получение тория на новом автоматизированном заводе оказалось вполне рентабельным (дешев-

ле, чем производство тория из монацита в США), поскольку все расходы по добыче, дроблению и обогащению ториево-урановой руды относятся на уран.

Разведанные промышленные запасы тория в рудах Блайнд-Ривер весьма крупные — около 200 тыс. *т* [71], ежегодное производство соединений тория составляет 200 *т* [18], но в случае увеличения спроса промышленности на торий легко может быть доведено до нескольких тысяч тонн в год.

Официальные сводные данные о добыче руд тория и производительности ториево-редкоземельных заводов в послевоенные годы не публикуются. Однако на основании приведенных выше данных можно заключить, что общее производство окиси тория и других его соединений в пересчете на металл примерно в 30 раз меньше производства урана и, по-видимому, ограничивается цифрой, несколько большей 1000 *т* в год [71]. Разведанные запасы тория превышают уровень добычи этих руд в сотни раз.

Главным потребителем ториевых руд и тория в капиталистических странах (около 65% мирового производства) до последнего времени являлись США. Помимо значительного количества монацитового концентрата, производимого внутри страны, США импортируют его из ЮАР, Австралии, Малайзии и Бразилии. По-видимому, значительная часть монацитового концентрата в переработанном виде поступает на склады Комиссии по атомной энергии США в качестве стратегического резерва. Меньшие количества тория потребляют Франция, Канада, Индия, Бразилия. Ториевые руды и соли тория импортируют Англия, ФРГ и другие европейские страны [22].

Горнорудная ториевая промышленность в настоящее время базируется (примерно на 80%) главным образом на монацитовых рудах, добыча которых из россыпных месторождений сравнительно проста и производительна.

Технология обогащения монацитовых песков и переработки рудных концентратов в настоящее время хорошо освоена. Однако ввиду сложности разделения тория и редкоземельных элементов, неизменных спутников тория, она постоянно совершенствуется с целью удешевления и получения более чистых продуктов.

Монацит является основным источником получения редкоземельных металлов цериевой группы. Из него извлекается также некоторое количество индивидуальных редкоземельных металлов иттриевой группы [78] и небольшое количество урана и фосфора.

### § 3. ОБОГАЩЕНИЕ МОНАЦИТА

Монацитсодержащие пески обычно являются комплексными. Кроме монацита они содержат ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и рутил  $\text{TiO}_2$ . Сам монацит — тоже комплексная руда, в нем всегда содержатся окислы редких земель, уран и фосфор, а также примеси железа, кремния и других элементов [13].

Монацит из россыпей часто добывают одновременно с получением ильменитовых, рутиловых и цирконовых концентратов. При разработке россыпей на монацит попутно извлекают концентраты ильменита, рутила и циркона. Разработка монацитовых россыпных месторождений довольно проста. Монацитсодержащие пески обычно гидротранспортом подаются на обогащательные фабрики, расположенные часого на судах, перевозящих рудные концентраты. На этих фабриках пески подвергают дезинтеграции на шлюзах, в скрубберах, барабанах или грохотах. При этом в отвал выделяется крупная галька, не содержащая монацита, а остальная часть направляется на отсадочные машины или винтовые сепараторы, из которых получается первичный концентрат монацита. Первичный концентрат подвергают затем одной или двукратной перемешке на концентрационных столах. При этом получается черновой концентрат, содержащий до 60% монацита. После сушки черновой концентрат разделяется по крупности зерна на фракции (классы)



0,9; 0,35; 0,28; 0,154 мм. Затем эти фракции доводят до необходимой кондиции на электромагнитных сепараторах, используя различие в магнитных свойствах монацита и сопровождающих его минералов. Монацит — среднепарамагнитный минерал, ильменит и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сильно парамагнитны, а циркон и рутил практически диамагнитны (отталкиваются от полюсов магнита). При пропускании монацитового концентрата через сепаратор с серией сильных электромагнитов различной интенсивности происходит разделение его по магнитным свойствам на три вида [22]:

1) продукт слабого магнитного поля — магнетит;  
2) продукты сильного магнитного поля, подразделяющиеся в свою очередь на продукты: а) первого полюса магнита — ильменит, гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) второго полюса магнита — тонкие зерна ильменита, гранат, эпидот, турмалин; в) третьего полюса магнита — грубые зерна монацита с небольшим количеством циркона, рутила и эпидота; г) четвертого полюса магнита — тонкие зерна монацита;

3) немагнитные продукты — циркон, рутил и минералы пустой породы.

Монацитовые концентраты, полученные в результате такого обогащения, обычно содержат до 95—98% монацита. По незначительно видоизмененной схеме обогащаются монацитовые пески месторождения Траванкор в Индии. Пески этого месторождения поступают на обогатительную фабрику, где их подвергают грохочению для отделения гальки. Затем их сушат и пропускают через магнитный сепаратор со слабым магнитным полем для отделения ильменита. После этого монацит, циркон, рутил и гранат извлекают сначала на пневматических и концентрационных столах, а затем разделяют и переочищают на магнитных сепараторах Веттерли и электростатических сепараторах Хуффа. Бедные монацитовые пески Бразилии (содержащие 0,25—0,3% монацита) обогащают на шлюзах, концентрационных столах и магнитных сепараторах. Обогащенные таким способом пески содержат 85% монацита и в среднем около 6,8% двуокиси тория.

Типичный химический состав монацитовых концентратов Индии, Бразилии и США приведен в табл. 19 [79].

Таблица 19  
Состав россышных монацитовых концентратов, вес. %

| Оксид                   | Индия | Бразилия | США  |
|-------------------------|-------|----------|------|
| $\text{ThO}_2$          | 9,9   | 6,8      | 3,1  |
| $\Sigma \text{РЗЭ}$     | 59,8  | 60,5     | 40,7 |
| $\text{CeO}_2$          | 27,5  | 25,9     | —    |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 29,5  | 25,5     | 19,3 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 0,90  | 0,50     | 4,47 |
| $\text{TiO}_2$          | 0,40  | 1,10     | —    |
| $\text{ZrO}_2$          | 1,76  | 4,7      | —    |
| $\text{MnO}_2$          | 0,01  | 0,01     | —    |
| $\text{U}_3\text{O}_8$  | 0,27  | 0,18     | 0,47 |
| $\text{SiO}_2$          | 1,50  | 2,51     | 8,3  |

В работе [80] сообщается о методе обогащения монацита с одновременным извлечением меди из руд жильного месторождения Стинкампскрааль в ЮАР. Комплексные руды этого месторождения содержат монацит, апатит, циркон, магнетит, пирит, халькопирит и, кроме того, примеси вторичных окислов — гематита, лимонита, лейкоксена и др. Химический состав этих руд приводится в табл. 20 [81].

После измельчения до —0,074 мм (выход 55%) руда поступает на обогатительную фабрику для флотации медных минералов. Процесс флотации

## Химический состав монацита коренного месторождения Стинкамискрааль в ЮАР

| Окисел                         | Содержание,<br>вес. % | Окисел                         | Содержание,<br>вес. % | Окисел                         | Содержание,<br>вес. % |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| ThO <sub>2</sub>               | 5,90                  | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,30                  | ZrO <sub>2</sub>               | 0,5                   |
| CeO <sub>2</sub>               | 24,9                  | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,36                  | CuO                            | 0,55                  |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 0,01                | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,06                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9                   |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,4                   | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,07                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,08                  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,9                   | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,07                  | PbO                            | 0,30                  |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,2                   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 27,0                  | MgO                            | 0,07                  |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,9                   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,5                   | MnO                            | 0,03                  |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,2                   | TiO <sub>2</sub>               | 0,42                  | NiO                            | 0,05                  |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,09                  | SiO <sub>2</sub>               | 3,3                   | CaO                            | 4,6                   |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,95                  | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 0,12                  | ZnO                            | 0,05                  |

осуществляют в щелочной среде с использованием соды, сульфата натрия, изопропилового ксантата и соснового масла. Монацит извлекают затем также методом флотации, для которой используют олеиновую кислоту с нейтральным маслом и силикатом. Количество извлеченного монацита в концентрат по этому методу составляет 81,6%. Химический состав обогащенного концентрата следующий: 51,5% суммы окислов редкоземельных элементов и тория (в том числе двуокиси тория 6,3%), 1,4% серы, 4,3% окиси железа, 0,6% меди, 26,1% пятиокиси фосфора, 10% окиси кальция, 5,5% двуокиси кремния.

## ГЛАВА IV

### ПЕРЕРАБОТКА МОНАЦИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Монацитовые концентраты перерабатывают для извлечения из них соединений тория, редкоземельных элементов, урана и фосфора. Схема переработки монацитовых концентратов сводится к следующим основным операциям:

- 1) вскрытие концентрата с получением соединений тория и редкоземельных элементов, растворимых в минеральных кислотах;
- 2) перевод тория и редкоземельных элементов в раствор;
- 3) отделение тория и редких земель от фосфора;
- 4) разделение тория и редких земель.

Для вскрытия монацитового концентрата предложено много различных методов [52], важнейшими из которых являются:

- 1) обработка концентрированной серной кислотой (метод сульфатизации);
- 2) обработка концентрированным раствором едкого натра (щелочной метод);
- 3) сплавление с едким натром;
- 4) спекание с кальцинированной содой;
- 5) сплавление с фторосиликатами;
- 6) хлорирование;
- 7) восстановление фосфатов при высоких температурах и др.

Из всех перечисленных методов для промышленной переработки монацитовых концентратов применяют только два первых. Метод сульфатизации, применявшийся на практике в течение полувека, прост по своему выполнению и обеспечивает полноту вскрытия монацита. Этот метод хорошо отработан и приспособлен к непрерывному ведению процесса [82]. Однако данный метод имеет большой недостаток, заключающийся в том, что он не дает полного извлечения фосфора. Поэтому за последние годы в мировой практике метод сульфатизации вытесняется щелочным методом, который обеспечивает полноту извлечения ценных продуктов из перерабатываемого сырья и является более экономичным. Перевод продуктов вскрытия монацита в раствор зависит от способа разложения исходного концентрата и способа отделения тория от редкоземельных элементов. Обычно эта операция не вызывает каких-либо затруднений.

Наиболее сложная и трудная задача — разделение тория и редких земель. Это объясняется тем, что редкоземельные элементы близки по своим химическим свойствам к торию. Методы отделения тория от редких земель были предметом многочисленных исследований и в настоящее время они совершенствуются [22, 81, 83].

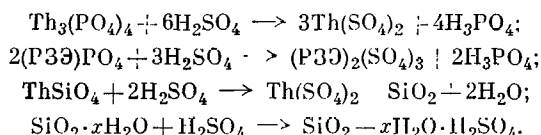
При разделении этих элементов используют небольшие различия в химических свойствах некоторых соединений, чаще всего различия гидролитических свойств тория и редких земель или различия в растворимости их некоторых соединений. Однако такие методы разделения не позволяют достиг-

нуть глубокой очистки тория от примесей редкоземельных элементов. Для использования в ядерной технике торий, очищенный таким способом, необходимо очищать дополнительно (например, электролизом или другими методами). В последнее время для разделения тория и редкоземельных элементов применяют методы экстракции и сорбции.

С помощью экстракционного метода удастся получить соединения тория высокой чистоты, пригодные для непосредственного употребления в ядерной технике. Этот метод позволяет также попутно извлекать из монацитового концентрата присутствующий в нем уран и редкоземельные металлы [83].

## § 1. СУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Для вскрытия по сульфатному методу монацитовый концентрат обрабатывают концентрированной серной кислотой при 200—230° С до образования однородной массы. При этом протекают следующие основные реакции:



При сульфатизации вместе с торием и редкоземельными элементами в растворимое состояние переходит весь уран. Примесь ильменита в концентрате также разлагается полностью или частично с образованием растворимых сульфатов железа и титана. Не разлагаются и не переходят в растворимое состояние только примеси циркона, рутила, кварца, касситерита и некоторое количество неразложившегося минерала. При небольшом масштабе производства сульфатизацию обычно проводят в аппаратах периодического действия — чугунных котлах или чашах с механическим перемешиванием. Измельченный приблизительно до 0,149—0,09 мм монацитовый концентрат медленно вводят в предварительно нагретую концентрированную серную кислоту и нагревают при 200—230° С в течение 2—4 ч. Для разложения берут техническую 93%-ную серную кислоту при весовом соотношении кислоты и концентрата от 1,6 : 1 до 2,5 : 1. Кислоту рекомендуют подогревать до температуры не выше 150° С, так как в процессе разложения температура поднимается до 200° С и выше за счет теплоты реакции. Подъем температуры выше 250° С приводит к образованию нерастворимого пирофосфата тория и к снижению степени извлечения тория из руды. Реакция сульфатизации должна проводиться в аппаратах с хорошей местной вентиляцией для уноса паров кислоты и радиоактивного газа торона, освобождающегося в процессе обработки монацита серной кислотой. Для связывания в нерастворимый остаток радиоактивного мезотория к реакционной массе добавляют соли бария [26]. Образующийся при этом  $\text{BaSO}_4$  изоморфен с  $\text{MsTh}(\text{SO}_4)_2$  и количественно соосаждает последний. При больших масштабах производства сульфатизацию монацитового концентрата проводят в аппаратах непрерывного действия. В СССР применяют вращающиеся сульфатизаторы с автоматической подачей серной кислоты и концентрата и с автоматической непрерывной выгрузкой продуктов реакции [82].

Обработку продуктов сульфатизации монацитового концентрата производят водой с получением кислых растворов. В зависимости от соотношения между жидкой и твердой фазами выщелачивание водой осуществляют по двум вариантам: с полным растворением сульфатов редких земель и тория [31] или же с частичным растворением редких земель [83]. Полный перевод сульфатов тория и редких земель в раствор практически обеспечивается выщелачиванием сульфатной массы при отношении Т : Ж от 1 : 9 до 1 : 12.

Для гарантии полноты растворения сульфатов редкоземельных элементов выщелачивание иногда производят смесью воды со льдом с таким

расчетом, чтобы в конце выщелачивания концентрация смеси окислов редких земель не превышала 64 г/л. Это вызывается тем обстоятельством, что растворимость сульфатов редких земель сильно падает с повышением температуры раствора, что можно видеть из табл. 21.

Таблица 21

Растворимость сульфатов редкоземельных элементов и иттрия в воде,  
г на 100 г воды

| Элемент    | Температура, °С |      | Элемент   | Температура, °С |      | Элемент  | Температура, °С |       |
|------------|-----------------|------|-----------|-----------------|------|----------|-----------------|-------|
|            | 20              | 40   |           | 20              | 40   |          | 20              | 40    |
| Лантан     | 3,8             | 1,5  | Европий   | 2,56            | 1,93 | Эрбий    | 16,00           | 6,53  |
| Церий      | 23,8            | 10,3 | Гадолиний | 2,89            | 2,19 | Иттербий | 34,78           | 22,9  |
| Прозеродим | 12,74           | 7,64 | Тербий    | 3,56            | 2,51 | Лютеций  | 47,27           | 16,93 |
| Неодим     | 7,00            | 4,51 | Диспрозий | 5,07            | 3,34 | Иттрий   | 9,76            | 4,9   |
| Самарий    | 2,67            | 1,99 | Гольмий   | 8,18            | 4,52 |          |                 |       |

Более высокая растворимость сульфатов тория при 45° С по сравнению с растворимостью сульфатов лантаноидов может быть использована для частичного отделения редких земель от тория в процессе выщелачивания.

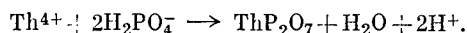
Для избирательного растворения тория и частичного растворения редких земель продукт сульфатизации иногда обрабатывают ограниченным количеством воды при соотношении Т : Ж от 1 : 2 до 1 : 4 [26, 84]. В этом случае общая кислотность раствора значительно выше, что способствует полному переводу сульфата тория в раствор, в то время как сульфаты редких земель на 50% остаются в осадке и отфильтровываются. Однако в нерастворимом осадке при этом удерживается 5—10% тория [26]. Для извлечения тория и редкоземельных элементов из сернофосфорнокислых растворов предложено несколько методов [78]:

- 1) селективное осаждение фосфата тория при определенной концентрации водородных ионов (метод ступенчатой нейтрализации);
- 2) выделение тория в виде безводных или гидратированных сульфатов тория, менее растворимых, чем сульфаты лантаноидов;
- 3) селективное осаждение редкоземельных элементов в виде двойных натриевых сульфатов с последующим выделением из растворов оксалата тория;
- 4) селективное осаждение тория щавелевой кислотой в виде оксалатно-фосфатного комплекса.

Из перечисленных методов наиболее важное промышленное значение имеет первый, хотя на практике применяются и другие методы.

В основу метода ступенчатой нейтрализации сернофосфорнокислых растворов положено различие в значении рН раствора, при котором выделяется фосфат тория и фосфаты лантаноидов. Фосфат тория выделяется из сернофосфорнокислых растворов при рН = 1,0 ÷ 1,2, в то время как фосфаты лантаноидов осаждаются при рН = 2,3 ÷ 4,5. Общая схема процесса ступенчатой нейтрализации приводится на рис. 18.

Для выделения тория сернофосфорнокислый раствор разбавляют, нейтрализуют аммиаком до рН = 1 и нагревают до кипения. При этом 99% тория выделяется в виде малорастворимого осадка пирофосфата тория  $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по реакции



Объем раствора в конце нейтрализации должен быть таким, чтобы суммарная концентрация редкоземельных элементов в растворе не превышала 2%. При этих условиях малорастворимые двойные сульфаты редкоземельных

элементов и аммония удерживаются в растворе, но все же вместе с торием соосаждаются 5—7% находящихся в растворе лантаноидов [26, 83.] Однако по отношению к торию в осадке фосфата лантаноиды будут составлять около 50%. Осадок фосфата тория после длительного отстаивания отделяют от раствора декантацией, затем фильтруют и промывают разбавленной серной кислотой. Он представляет собой ториевый концентрат с соотношением  $\text{Th} : \text{РЗЭ} = 1 : 1$ , который поступает на дальнейшую переработку.

Раствор после отделения осадка фосфата тория подвергают дальнейшей нейтрализации аммиаком до  $\text{pH} = 2,3$ . При этом большая часть лантаноидов

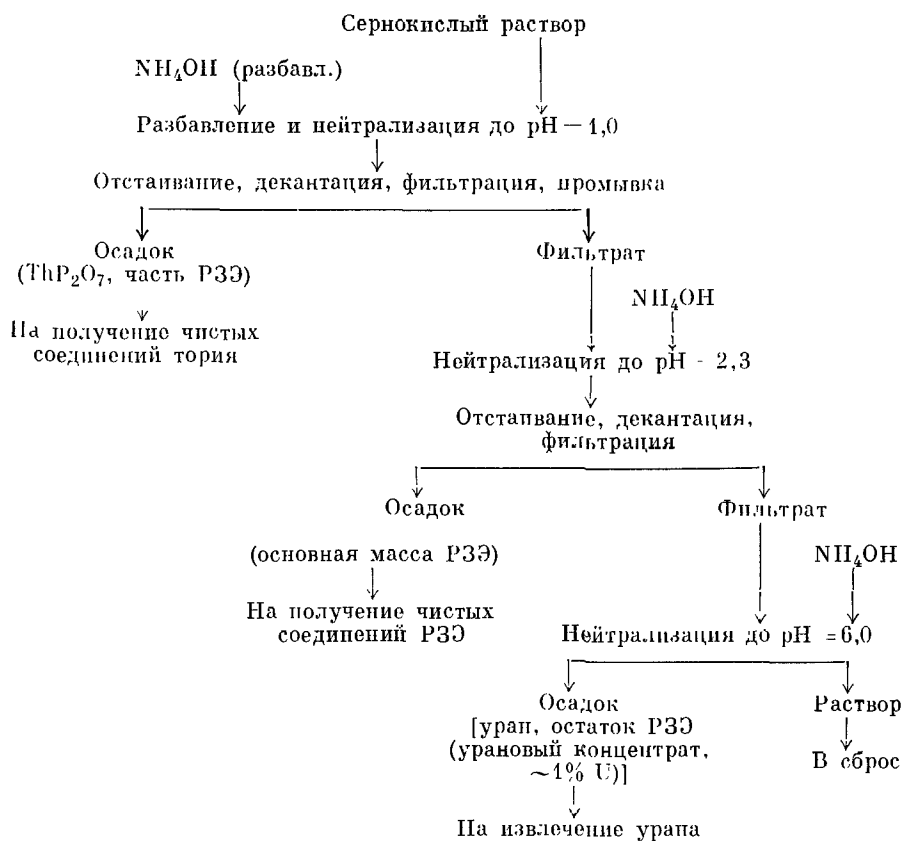


Рис. 18. Схема обработки сернокислых растворов по методу ступенчатой нейтрализации.

осаждается в виде кислых фосфатов типа  $(\text{РЗЭ})_2(\text{HPO}_4)_3$ , которые после отстаивания и фильтрации передаются в отделение для получения чистых соединений редкоземельных элементов.

Фильтрат, содержащий некоторое количество редкоземельных элементов и весь уран, нейтрализуют аммиаком до  $\text{pH} = 6,0$ . При этом выпадает в осадок весь уран вместе с оставшимися в растворе лантаноидами, причем содержание урана в осадке достигает 1%. Осадок, представляющий собой урановый концентрат, направляют на извлечение урана, для чего его растворяют в азотной кислоте. Из полученного раствора уран извлекают экстрагированием трибутилфосфатом. В табл. 22 [79] приводится состав осадков и распределение тория, лантаноидов и урана по фракциям при ступенчатой нейтрализации сернокислых растворов, полученных при сульфатизации индийского монацита.

**Состав осадков и распределение тория, лантаноидов и урана  
по фракциям при ступенчатой нейтрализации**

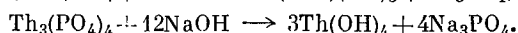
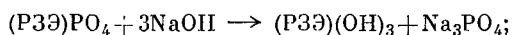
| Продукт              | рН<br>осаждения | Содержание осадков в пересчете на смесь окислов, вес. % |                                   |                               | Извлечение во фракцию, % исходного количества |                                   |                               |
|----------------------|-----------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
|                      |                 | ThO <sub>2</sub>                                        | (РЗЭ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | ThO <sub>2</sub>                              | (РЗЭ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |
| Ториевый концентрат: |                 |                                                         |                                   |                               |                                               |                                   |                               |
| непромытый           | 1,2             | 47,5                                                    | 51,9                              | 0,6                           | 99,1                                          | 18,4                              | 28,0                          |
| промытый             | 1,2             | 68,2                                                    | 31,0                              | 0,8                           | 99,1                                          | 7,5                               | 28,0                          |
| Промывной раствор    | 1,2             | —                                                       | —                                 | —                             | —                                             | 10,9                              | —                             |
| Осадок РЗЭ           | 2,3             | 0,2                                                     | 99,3                              | 0,5                           | 0,9                                           | 78,5                              | 56,0                          |
| Урановый концентрат  | 6,0             | —                                                       | 96,7                              | 3,3                           | —                                             | 3,5                               | 16,0                          |

Метод ступенчатой нейтрализации сернофосфорнокислых растворов после сульфатизации монацита не обеспечивает полного извлечения урана из руды, так как последний распределяется между всеми фракциями (см. табл. 22). Большая часть урана попадает в осадок фосфатов лантаноидов, так как его трудно отмыть из-за большого объема осадков.

## § 2. ЩЕЛОЧНОЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Щелочной метод вскрытия монацита был предложен более полувека назад. Начиная с 1896 г. были изучены и применялись три варианта этого метода: а) сплавление с едким натром; б) сплавление с кальцинированной содой и в) обработка монацита растворами едкого натра [13, 22, 78].

Во всех трех случаях при вскрытии монацита щелочью образуются гидроокиси редкоземельных элементов и тория, а также растворимый в воде трифосфат натрия:



Последний отделяют от гидроокисей, обрабатывая водой, из которой он выкристаллизовывается, и затем используют как ценный побочный продукт ториевого производства. Осадки гидроокисей тория и редких земель растворяются в минеральных кислотах и поступают на дальнейшую переработку. На практике наиболее выгодным оказался третий вариант щелочного метода, когда обработку растворами едкого натра проводят при температуре около 140° С (сплавление с твердым едким натром должно проходить при 400—500° С, а сплавление с содой — при 800—825° С).

Кроме того, при обработке монацита растворами едкого натра гидроокиси редких земель и тория легко растворяются в минеральных кислотах, чего нельзя сказать о гидроокисях, полученных спеканием при высокой температуре. Это обстоятельство в производстве даст очень важное преимущество. Для успешного вскрытия монацита раствором едкого натра требуется предварительное измельчение исходного концентрата. Измельченный до крупности зерна — 0,048 мм концентрат монацита обрабатывают 45%-ным раствором едкого натра при 140° С при перемешивании в течение 3 ч. Если расход едкого натра составляет около 150% веса монацитового концентрата, выходы при вскрытии достигают 98%. В СССР было применено сверхтонкое измельчение монацитового концентрата в вибромельнице до величины частиц 1,9—3,5 мкм [85]. В этом случае удастся снизить расход щелочи при вскрытии монацита и повысить выход при вскрытии до 99,7%. Однако сверхтонкое измельчение монацита требует больших затрат и в производстве не применяется.

В работе Г. А. Меерсона, Г. Е. Каплана и Т. А. Успенской [86] показано, что расход едкого натра можно сократить с одновременной интенсифика-

цией процесса, если разложение проводить в обогреваемой шаровой мельнице при  $130^{\circ}\text{C}$ . Истирающее действие шаров ускоряет реакцию разложения, разрушая пленки гидроокисей, образующиеся на зернах минерала. Исходный концентрат монацита в этом случае подвергается одновременному измельчению и разложению. Необходимость в тонком измельчении монацита при этом отпадает. Размер зерен исходного концентрата может быть порядка 1—5 мм.

Разложение во вращающемся барабане производилось в две стадии. В первой стадии к концентрату добавляли 75% NaOH от веса сырья при

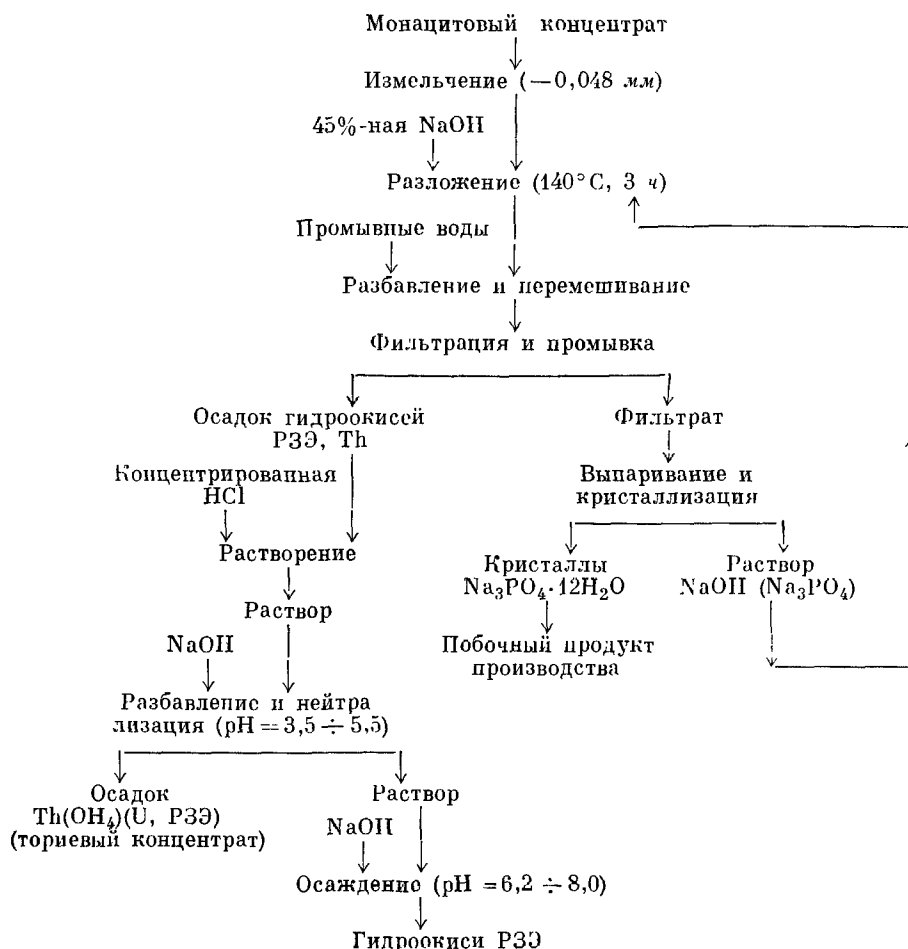


Рис. 19. Технологическая схема щелочного метода переработки монацита.

концентрации раствора 650 г/л. Полученные гидроокиси растворяли в соляной кислоте, а нерастворимые остатки повторно обрабатывали свежим раствором NaOH. Этот раствор затем направляли на первую стадию разложения. При таком осуществлении процесса удастся снизить общий расход щелочи до 75—80% веса концентрата, т. е. сократить его примерно в два раза [78]. Это значительно удешевляет щелочной метод вскрытия монацита при обеспечении очень высокой степени вскрытия (99,97%). Общая схема щелочного метода переработки монацита приводится на рис. 19.

В промышленности разложение монацита щелочью производят в стальных реакторах при атмосферном давлении. После окончания реакции пульпу спускают в бак, где разбавляют промывными водами с последующих опе-



раций до содержания NaOH, равного 30%. Во избежание кристаллизации фосфата натрия пульпу нагревают до 100—110° С. После выдержки при данной температуре в течение 1 ч (для получения легче фильтруемых осадков) производят фильтрование горячей пульпы при 100° С. Гидратный ке́к промывают водой до содержания  $P_2O_5$  не более 0,4%. Фильтрат, содержащий фосфат натрия и избыточную щелочь, выпаривается в выпарных аппаратах и поступает на кристаллизацию тринатрийфосфата ( $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ).

Растворимость  $Na_3PO_4$  в 36%-ном NaOH при 20° С очень мала (1,3%), поэтому большая часть фосфата натрия может быть выделена из раствора в виде кристаллов. Остаточный раствор едкого натра после кристаллизации фосфата натрия возвращают на операцию разложения концентрата.

### § 3. РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРООКИСЕЙ ТОРИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для растворения гидроокисей тория и редкоземельных элементов обычно используют концентрированную соляную кислоту. Если применять для этих целей серную кислоту, то вследствие малой растворимости сульфатов тория и редкоземельных элементов объемы растворов будут в два-три раза больше, чем при растворении в соляной кислоте. Не рекомендуется применять для растворения гидроокисей также и азотную кислоту, так как в этом случае не обеспечивается полнота извлечения.

Соляную кислоту берут в количестве 125% стехиометрического эквивалента, что соответствует примерно 1,5 кг кислоты на 1 кг исходного концентрата. Растворение в соляной кислоте производится в эмалированных или гуммированных реакторах. После нагревания при 80° С в течение 1 ч раствор разбавляют водой. Если нагретый осадок гидроокисей длительное время соприкасается с воздухом в процессе фильтрования, то находящийся в нем трехвалентный церий частично окисляется до четырехвалентного состояния. В этом случае при растворении ке́ка в соляной кислоте наблюдается выделение хлора. Нерастворимый в соляной кислоте остаток, состоящий в основном из кварца, рутила, ильменита и циркона, отфильтровывают и промывают на фильтре.

В раствор переходит около 99,5% тория и редкоземельных элементов. Из солянокислого раствора нейтрализацией аммиаком или едким натром выделяют ториевый концентрат и смесь гидроокисей редкоземельных элементов. Торий обладает менее основными свойствами, чем редкоземельные элементы. Его гидроокись выделяется полностью при  $pH = 3,5 \div 5,5$ . Гидроокиси трехвалентных редких земель осаждаются в пределах  $pH = 6,2 \div 8,2$ . Основность в ряду лантаноидов снижается от лантана к лютецию.

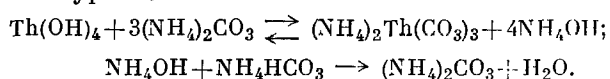
Для выделения тория солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком или едким натром до  $pH = 3,5 \div 5,5$ . Экономически выгодней для нейтрализации применять едкий натр, так как в этом случае можно использовать оборотные растворы с предыдущей операции. При указанном значении pH из солянокислого раствора осаждается 99,7% тория в виде гидроокиси. Вместе с торием осаждается почти весь уран (99,3) и около 3% редкоземельных элементов. В осадок переходят из раствора также примеси железа, титана и фосфора.

По данным работы [87], типичный концентрат гидроокиси тория имеет следующий состав: 36,4% тория, 4,47% кремния, 7,45% РЗЭ, 0,44% фосфора, 0,74% урана, 0,36% хлора, 2,21% железа, 6,73% титана, 23% нерастворимого в кислотах остатка.

Гидроокисный ториевый концентрат поступает на операции получения чистых соединений тория и извлечения урана. Из фильтрата после осаждения тория дальнейшей нейтрализацией его щелочью осаждают смесь гидроокисей редкоземельных элементов. Высушенный осадок гидроокисей лантаноидов имеет следующий состав: 73% РЗЭ, 0,05% тория, 0,005% урана, 0,02% железа, 0,4% кремния, 0,1% фосфора, 7,9% хлора.

В работе советских исследователей [86] растворение осадка гидроокисей после щелочного разложения монацита рекомендуется производить в две стадии. На первой стадии для растворения применяют 10%-ную соляную кислоту, которую берут в количестве 80% теоретически необходимого. При установлении в конце выщелачивания  $\text{pH} = 3,5$  около 85% редкоземельных элементов переходит в раствор, в то время как весь торий остается в осадке. Осадок растворяют затем в соляной кислоте, и из раствора при его нейтрализации до  $\text{pH} = 4,2 \div 4,7$  выделяют ториевый концентрат, в котором отношение  $\text{ThO}_2 : (\text{PЗЭ})_2\text{O}_3 = 10 : 1$ .

В работе [88] изучен и предложен вариант щелочного метода переработки монацита, в котором операция растворения осадка гидроокисей в соляной кислоте заменена выщелачиванием раствором карбоната аммония в смеси с бикарбонатом в автоклавах. При этом в раствор переходят только торий и примесь урана:



Уран при этом переходит в раствор в виде уранилкарбонатного комплекса  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ .

Торий и уран выделяют из раствора, пропуская через раствор пар под давлением при температуре выше  $120^\circ \text{C}$ . При этом в осадок выпадают основной карбонат тория и диуранат аммония. Выделяющийся в процессе обработки растворов паром аммиак поступает в башню карбонизации для регенерации раствора карбоната аммония. Осадок основного карбоната тория с примесью урана растворяется в азотной кислоте, и раствор поступает на экстракционную очистку для отделения тория от урана.

Этот вариант переработки гидратного осадка значительно проще обычно применяемого метода растворения в соляной кислоте. Из кислых растворов путем нейтрализации выделяют ториевый концентрат, содержащий до 15% редкоземельных элементов и сильно загрязненный другими примесями. При этом на нейтрализацию раствора затрачивается щелочь. При работе с солянокислыми растворами в промышленных условиях возникают трудности, связанные с выбором аппаратуры.

При выщелачивании гидроокисных осадков карбонатом аммония происходит практически полное отделение тория от лантаноидов, причем выделение ториевого концентрата осуществляют в результате простой обработки раствора паром. Отсутствие в полученном таким образом ториевом концентрате значительного количества ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  способствует более эффективному осуществлению операции экстракционной очистки тория и отделения его от урана [31].

## ГЛАВА V

# ОЧИСТКА СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ $U^{233}$

В результате переработки обогащенного монацита получают химические концентраты, состоящие из гидроокисей, основных солей, фосфатов или оксалатов. Для ториевых концентратов, выделяемых при щелочной обработке монацита, типичен следующий химический состав [84]: 50—65%  $ThO_2$ ; 1—2,5%  $P_2O_5$ ; 2—15% окислов РЗЭ; 1—3%  $SiO_2$ ; 2—5%  $Fe_2O_3$ ; 1,5—2,5%  $UO_3$ ; 0,1—1%  $TiO_2$ ; 10—30% нерастворимого в кислотах остатка. Конечный продукт очистки такого концентрата — нитрат или двуокись тория — должен быть пригоден для использования в ядерной технике. Особое внимание при очистке соединений тория обращают на удаление редкоземельных элементов, которые имеют большое сечение захвата нейтронов. Для отделения тория от редкоземельных элементов и других примесей обычно применяют несколько различных методов. При этом ториевые концентраты растворяют в серной, азотной или соляной кислотах в зависимости от выбранного метода дальнейшей очистки.

Для очистки используют в основном две группы методов [13]. К первой группе относятся методы селективного осаждения или растворения:

- 1) ступенчатая нейтрализация (при этом используется различие в основности тория и лантаноидов);
- 2) селективное осаждение соединений тория (сульфатов, оксалатов, фторидов и др.), менее растворимых, чем соответствующие соли редкоземельных элементов;
- 3) селективное растворение, основанное на образовании торием растворимых комплексов с оксалатами и карбонатами щелочных металлов и аммония.

Ко второй группе относят методы избирательной экстракции органическими растворителями. В последние годы эти методы приобрели большое значение и широко используются в промышленности. Экстракционную очистку тория можно проводить как из азотнокислых растворов (некоторыми высшими спиртами, кетонами и эфирами фосфорной кислоты), так и из серноокислых (аминами и другими органическими веществами). Наиболее важное промышленное значение получил процесс экстракции тория из азотнокислого раствора с применением трибутилфосфата (см. часть первая, гл. XIII, § 3). Экстракционные методы применяют также при переработке облученных торийсодержащих твэлов для извлечения и очистки  $U^{233}$ .

### § 1. МЕТОД ФРАКЦИОННОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Этот метод, применяющийся при переработке обогащенного монацита для первоначального выделения ториевого концентрата, может быть также использован и для дополнительного отделения редких земель от тория при переработке концентрата. Как уже указывалось, выделение гидроокиси

тория происходит при нейтрализации кислых (не содержащих фосфора) растворов аммиаком в интервале  $\text{pH} = 3,5 \div 5,5$ . Гидроокиси трехвалентных лантаноидов выделяются в данном случае при  $\text{pH}$  от 6,2 (лютеций) до 8,2 (лантан). Если кислый раствор содержит ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ , то торий и лантаноиды при пейтрализации выделяются в виде фосфатов. При этом фосфат тория осаждается при  $\text{pH} \approx 1$ , а фосфаты редкоземельных элементов — при  $\text{pH} = 2,3 \div 4,5$ . Чтобы добиться лучшего разделения тория и лантаноидов, раствор аммиака добавляют к горячему кислому раствору небольшими порциями и при хорошем перемешивании. В этом случае достигается равномерная концентрация водородных ионов по всему объему раствора, исключаются локальные избытки щелочи, а также удается отделить от тория большую часть редкоземельных элементов, но полной очистки не получается. Содержание лантаноидов в гидроокиси тория снижается только до 1—2%.

Поэтому метод нейтрализации кислых растворов тория аммиаком применяют для предварительного, «грубого» отделения редкоземельных элементов от тория. Более глубокую очистку тория от примесей редкоземельных и других элементов достигают дополнительными методами, которые будут описаны ниже.

## § 2. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО СУЛЬФАТА ТОРИЯ

В данном методе используют различие растворимости сульфатов тория и лантаноидов. Из рис. 20 видно, что это отличие возрастает с уменьшением температуры.

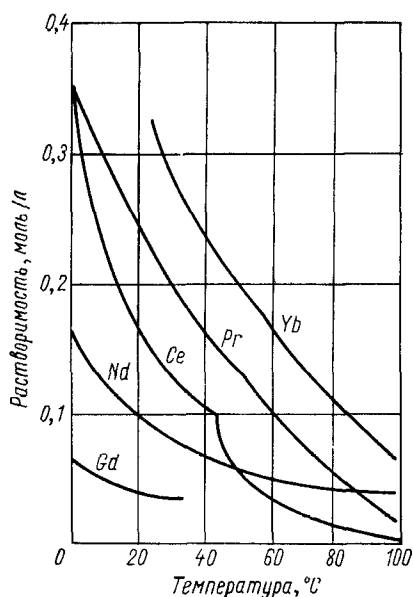


Рис. 20. Растворимость сульфатов лантаноидов в зависимости от температуры.

Растворимость  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (в пересчете на безводную соль) падает с 40 г/л при 45° С приблизительно до 8 г/л при 0° С (рис. 21), что значительно ниже растворимости сульфатов всех лантаноидов. Как видно из рис. 20 и 21,

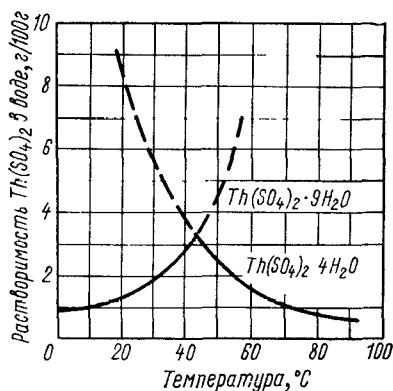


Рис. 21. Растворимость сульфатов тория в зависимости от температуры.

растворимость сульфатов лантаноидов растет с понижением температуры, а растворимость сульфата тория максимальна при 45° С и убывает с уменьшением и повышением температуры.

Перед растворением концентрата в серной кислоте рекомендуется очищать его от фосфора. Для этого предварительно фосфаты обрабатывают раствором едкого натра, и образующийся трифосфат патрия отфильтровывают. Растворяют очищенные гидроокиси в серной кислоте при 45—50° С

с последующим охлаждением раствора до  $0^{\circ}\text{C}$  для кристаллизации сульфата тория.

При растворении гидроокиси тория в серной кислоте используют способность сульфата тория к образованию устойчивых пересыщенных растворов. По данным работы [89], при растворении суспензии гидроокиси тория в серной кислоте до остаточной концентрации последней около  $20\text{ г/л}$  при  $45\text{--}50^{\circ}\text{C}$  можно получить устойчивые растворы с концентрацией  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  до  $150\text{ г/л}$ .

После отстаивания и декантации осветленный раствор сульфата тория охлаждают до  $0^{\circ}\text{C}$  при перемешивании. При этом требуется довольно продолжительная выдержка, так как достижение равновесия происходит медленно. Ускоряющее влияние на кристаллизацию  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  оказывают добавки раствора метилового спирта. Но и в этом случае в маточных растворах после кристаллизации остается до  $15\text{ г/л}$   $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ , что выше равновесного насыщения. Это объясняется не только медленностью достижения равновесия, но и увеличением растворимости сульфата тория в присутствии комплексобразующих соединений, например фосфорной кислоты. Общее извлечение сульфата тория в кристаллы достигает  $85\text{--}88\%$ .

Полученный таким образом сульфат тория в результате первой кристаллизации значительно очищается от примесей и имеет следующий состав:  $47\%$   $\text{ThO}_2$ ;  $0,045\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $0,05\%$   $\sum$  окислов  $\text{PЗЭ}$ ;  $0,02\%$   $\text{SiO}_2$ ;  $0,01\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $0,01\%$   $\text{UO}_3$ ;  $0,02\%$   $\text{TiO}_2$ ; остальное —  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [89]. Его чистота может быть еще более повышена применением повторной кристаллизации сульфата. Остающийся в маточных растворах торий осаждается в виде оксалата, который после превращения в гидроокись возвращается в процесс очистки на стадию растворения в кислоте. Превращение сульфата тория в двуокись производится прокаливанием его при  $950\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ .

### § 3. МЕТОДЫ ОКСАЛАТНОЙ ОЧИСТКИ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

Один из методов оксалатной очистки тория от лантаноидов основан на различии растворимости этих соединений в кислых растворах. Как видно из рис. 22, оксалат тория  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  менее растворим в воде и растворах кислот, чем оксалаты редкоземельных элементов. Поэтому, осаждая оксалаты при различных значениях pH, можно отделить некоторую часть лантаноидов от тория. Одновременно торий будет освобождаться от примесей многих других элементов, не образующих малорастворимых в кислотах оксалатов.

Происходит очистка тория также от примесей железа и урана, которые образуют растворимые комплексные ионы с избытком щавелевой кислоты. Осаждение оксалата тория производят из горячих кислых растворов при добавке твердой щавелевой кислоты или ее насыщенного раствора. Этот метод оксалатной очистки дает меньшую очистку тория от лантаноидов, чем метод кристаллизации гидратированного сульфата тория. Однако в сочетании с другими методами его применяют на практике, например для получения фторида тория в электролитическом методе производства этого металла [82].

Фторид тория состава  $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  менее растворим, чем фториды лантаноидов. Его растворимость в воде равна  $0,00017\text{ г/л}$  в пересчете на  $\text{ThO}_2$ .

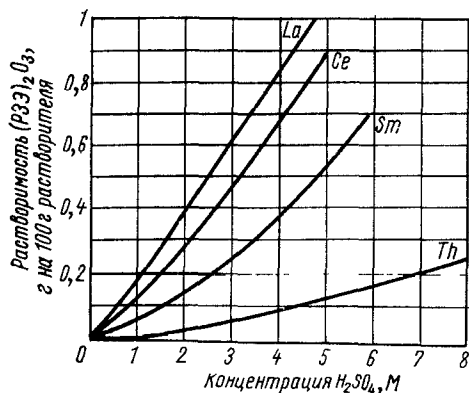
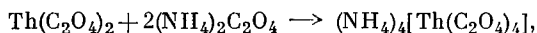


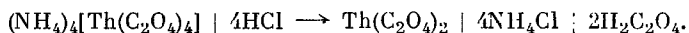
Рис. 22. Растворимость оксалатов тория, церия, лантана и самария в серной кислоте различной концентрации.

Это делает возможным фракционное осаждение и отделение тория от небольших количеств примесей редкоземельных элементов. Кроме того, при осаждении фторида тория отделяются примеси титана, циркония, ниобия, тантала, вольфрама, олова, железа, марганца и U(VI), фториды которых растворимы и остаются в растворе.

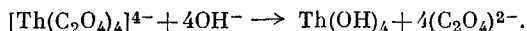
Другой метод оксалатной очистки основан на способности оксалата тория образовывать растворимые комплексы с оксалатом аммония и неспособности к этому лантаноидов. При избытке щавелевокислого аммония оксалат тория переходит в раствор в виде комплекса



в то время как оксалаты лантаноидов остаются в осадке. Это позволяет отделить торий от больших количеств редкоземельных элементов цериевой подгруппы, но не позволяет полностью отделить от тория элементы иттриевой подгруппы [78]. Последнее объясняется способностью элементов иттриевой подгруппы образовывать растворимые комплексы типа  $(\text{NH}_4)_3[(\text{PЗЭ})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , относительная растворимость которых в оксалате аммония равна: тория — 2663, иттербия — 104, иттрия — 11, церия — 1,8, неодима — 1,44, празеодима — 1,13, лантана — 1. Ввиду того что оксалат четырехвалентного церия ведет себя подобно оксалату тория, перед осаждением его необходимо переводить в трехвалентную форму. При подкислении растворов, содержащих комплексный оксалат тория, происходит разрушение комплекса [90]:



Оксалатный комплекс тория может быть также разрушен добавлением гидроокиси аммония или едкого натра:



Оксалатный метод очистки с последующим осаждением фторида тория позволяет получить продукт с содержанием суммы редкоземельных элементов меньше 0,05% [91].

#### § 4. МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

Экстракционная очистка соединений тория имеет большие преимущества перед методами, основанными на различии гидролитических свойств или разной растворимости, так как она позволяет сразу производить глубокую очистку тория от большинства примесей. Как уже было указано, торий экстрагируется из азотнокислых растворов высшими спиртами, кетонами и эфирами фосфорной кислоты. Наиболее важное значение получил процесс экстракции тория из азотнокислых растворов с применением ТБФ [81].

Трибутилфосфат  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$  образует с нитратом тория комплекс  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}$ , переходящий из водной фазы в органическую.

Теория и практика экстракции ТБФ описаны в гл. XIII (см. часть первую) на примере экстракции азотнокислого уранила. Здесь будут освещены только особенности процесса экстракции тория, сопровождаемого в растворах большим количеством редкоземельных металлов.

Коэффициент распределения тория между органической и водной фазами зависит от концентрации азотнокислого тория в растворе, концентрации азотной кислоты и концентрации ТБФ в органической фазе. В табл. 23 приведены значения коэффициентов распределения тория, лантаноидов и некоторых других примесей в зависимости от концентрации азотной кислоты [79].

Из табл. 23 следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициент распределения тория возрастает. Коэффициенты распределения лантаноидов, титана, фосфора и железа значительно ниже, чем тория,

Влияние концентрации азотной кислоты на коэффициент распределения  
( $K = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}$ )

Органическая фаза: 50%-ный ТБФ в керосине.  
Водная фаза (г/л): ThO<sub>2</sub> — 37,12; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> — 0,56;  
(PЗЭ)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 11,44; TiO<sub>2</sub> — 3,44; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 5,28; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,48

| Содержание<br>HNO <sub>3</sub> ,<br>моль/л | Коэффициент распределения |      |       |         |         |       |
|--------------------------------------------|---------------------------|------|-------|---------|---------|-------|
|                                            | U                         | Th   | PЗЭ   | Ti      | P       | Fe    |
| 0,5                                        | 13                        | 0,32 | 0,069 | < 0,002 | < 0,003 | 0,011 |
| 1,0                                        | 23                        | 0,68 | 0,072 | < 0,002 | 0,011   | 0,021 |
| 3,0                                        | 47                        | 1,5  | 0,065 | < 0,003 | 0,007   | 0,018 |
| 5,0                                        | 55                        | 2,5  | 0,046 | < 0,003 | 0,007   | 0,024 |
| 7,0                                        | —                         | 3,7  | 0,028 | 0,005   | 0,007   | 0,26  |
| 9,0                                        | 97                        | 4,5  | 0,032 | < 0,002 | < 0,003 | 0,12  |

что позволяет эффективно их отделять. Только уран отличается более высокой экстракционной способностью, чем торий. При концентрации азотной кислоты 1 моль/л и выше коэффициент распределения понижается с увеличением концентрации тория. При концентрации тория выше 170 г/л (в пересчете на металл) образуется третья фаза за счет разделения органической фазы на две самостоятельные. Одна из них будет представлять комплексное соединение Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4ТБФ, а вторая — смесь ТБФ и керосина. Пределы растворимости нитрата тория в смесях ТБФ — керосин видны на рис. 23 [92]. Отсюда следует, что керосин как разбавитель ТБФ непригоден для экстракции при концентрации тория выше 170 г/л. Из этого также следует, что при выборе разбавителя для ТБФ необходимо учитывать, в какой мере он снижает растворимость в органической фазе комплексного соединения Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4ТБФ. На практике экстракцию тория рекомендуется производить из растворов, содержащих около 30—40 г/л тория и примерно 4 моль избыточной азотной кислоты. Лучшее отделение тория от редкоземельных элементов обеспечивается, когда органическая фаза почти насыщена торием, так как при избытке ТБФ в значительной степени экстрагируются и лантаноиды [93, 94].

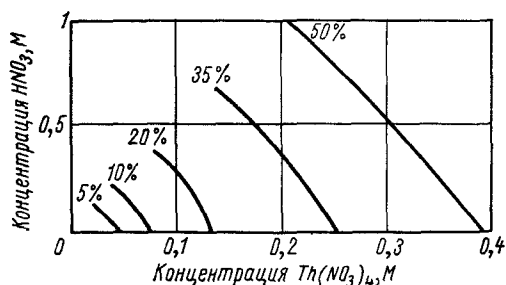


Рис. 23. Пределы растворимости Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в смесях ТБФ — керосин различной концентрации (область двух фаз лежит справа от каждой кривой).

Ввиду близости коэффициентов распределения Th<sup>4+</sup> и Ce<sup>4+</sup> последний необходимо предварительно перевести в трехвалентное состояние. Поступающий на экстракцию раствор азотнокислого тория не должен содержать ионов сульфатов и фосфатов. Эти ионы не экстрагируются трибутилфосфатом, но они понижают коэффициент распределения тория и замедляют экстракцию вследствие образования с торием комплексных ионов. При этом вредное влияние иона фосфата PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> значительно сильнее, чем иона сульфата SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Это влияние фосфат-иона может быть уменьшено добавками азотнокислого железа, связывающими фосфат-ионы и недиссоциированный фосфат железа. Однако в присутствии Fe<sup>3+</sup> возрастает экстракция нитратов лантаноидов и возникают затруднения при извлечении редкоземельных элементов из водной фазы после экстракции тория. В присутствии Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> усиливается также вредное влияние сульфат-ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Вредное влияние

фосфат- и сульфат-ионов при экстракции рекомендуется компенсировать увеличением концентрации азотной кислоты [79].

Примеси уранил иона  $\text{UO}_2^{2+}$  в растворе хорошо экстрагируются вместе с торием, переходя в органическую фазу в виде комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ . Для разделения урана и тория экстракционным методом используют большое различие коэффициентов их распределения в 5%-ном растворе ТБФ

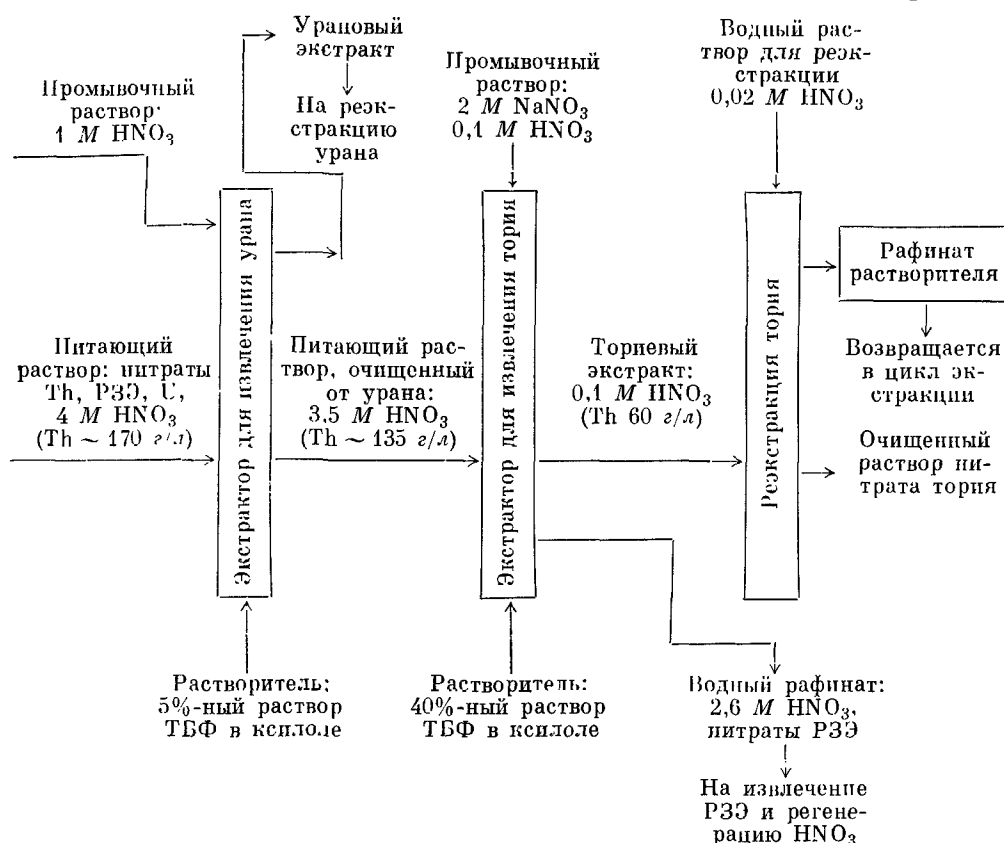


Рис. 24. Принципиальная схема экстракционной очистки раствора нитрата тория.

[81, 92]. В табл. 24 приведены значения коэффициентов распределения урана и тория при экстракции из азотнокислых растворов трибутилфосфатом различной концентрации [78].

Таблица 24

Коэффициент распределения тория и урана при экстракции из азотнокислых растворов (4 М  $\text{HNO}_3$ ) трибутилфосфатом различной концентрации

| Концентрация ТБФ в ксилоле, % | $K_{\text{Th}}$ | $K_{\text{U}}$ | $K_p = \frac{K_{\text{U}}}{K_{\text{Th}}}$ |
|-------------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------------------|
| 40                            | 0,5             | 20             | 40                                         |
| 5                             | 0,04            | 6              | 150                                        |

Как видно из табл. 24, коэффициент распределения  $K_p$  возрастает с 40 до 150 при разбавлении ТБФ ксилолом от 40 до 5%. Такое различие  $K_p$  позволяет удалить весь уран из раствора при экстракции его 5%-ным раствором ТБФ. Затем производят экстракцию тория 40%-ным раство-



ром ТБФ; при этом отделяются редкоземельные элементы. Реэкстракция тория из растворителя производится 0,02 М раствором азотной кислоты. На рис. 24 показана одна из схем экстракционной очистки тория [81]. Она состоит из трех экстракторов колонного типа. В первом экстракторе извлекают уран. Пигающий раствор поступает в среднюю часть колонны, а уран извлекают в ее нижней экстракционной части 5%-ным раствором ТБФ в ксилоле. В верхней промывочной части колонны органическую фазу приводят в контакт с 1 М раствором азотной кислоты. При этом извлекают часть экстрагированного тория. Органическая фаза затем поступает на извлечение урана путем реэкстракции 1 М азотной кислотой. Азотнокислый раствор, очищенный от урана, подают в центральную часть второй колонны, предназначенной для извлечения тория 40%-ным раствором ТБФ в ксилоле.

В промывочной части второй колонны из органической фазы раствором, содержащим 2 М  $\text{NaNO}_3$  и 0,1 М  $\text{HNO}_3$ , извлекают частично экстрагированные ТБФ примеси редкоземельных элементов.

В третьей колонне производят реэкстракцию тория 0,02 М раствором азотной кислоты. Общее извлечение тория по этой схеме из исходного раствора достигает 99,7%. Из полученного азотнокислого раствора торий осаждают в виде оксалата, который прокаливанием превращают в  $\text{ThO}_2$ . Степень чистоты получаемой таким путем окиси тория характеризуется данными табл. 25 [81].

Т а б л и ц а 25

Содержание примесей в окиси тория, полученной методом экстракции растворителем

| Элемент  | Содержание, вес. %  | Элемент   | Содержание, вес. %    | Элемент   | Содержание, вес. %    |
|----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| Бор      | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | Калий     | $< 7,5 \cdot 10^{-3}$ | Лантан    | $5 \cdot 10^{-5}$     |
| Кадмий   | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | Натрий    | $< 5 \cdot 10^{-3}$   | Лютеций   | $< 8 \cdot 10^{-6}$   |
| Литий    | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | Диспрозий | $< 8 \cdot 10^{-6}$   | Неодим    | $6 \cdot 10^{-5}$     |
| Уран     | $< 7 \cdot 10^{-6}$ | Европий   | $4 \cdot 10^{-6}$     | Прозеодим | $1,8 \cdot 10^{-5}$   |
| Кальций  | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | Гадолиний | $< 12 \cdot 10^{-6}$  | Скандий   | $< 3 \cdot 10^{-6}$   |
| Кремний  | $6 \cdot 10^{-3}$   | Самарий   | $< 12 \cdot 10^{-6}$  | Тербий    | $< 1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Алюминий | $< 5 \cdot 10^{-1}$ | Селен     | $1 \cdot 10^{-4}$     | Иттербий  | $< 1,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Свинец   | $< 5 \cdot 10^{-1}$ | Гольмий   | $< 5 \cdot 10^{-6}$   | Иттрий    | $8 \cdot 10^{-6}$     |

## § 5. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ И $\text{U}^{233}$

Переработка облученных твэлов из тория значительно труднее, чем из урана. Это объясняется тем, что разделение и очистка тория и  $\text{U}^{233}$  более сложны, чем разделение и очистка урана и плутония. Трудность заключается в том, что химические свойства тория близки к свойствам некоторых продуктов деления, особенно редкоземельных элементов. Торий не может быть переведен в высшую или низшую валентность подобно плутонию, что заставляет искать для очистки его более тонкие и разнообразные приемы.

При переработке облученного тория путем экстракции выбор экстрагента осложняется еще тем, что торий является макрокомпонентом. В растворе его значительно больше, чем урана, в то время как при переработке облученного урана плутоний присутствует в значительно меньшем количестве, чем уран. Вследствие этого большое значение имеет растворимость нитрата тория в растворителях и соотношение потоков водного и органического растворов. Наконец, разделение осложняется присутствием высокоактивного нераспавшегося  $\text{Pa}^{233}$ , а также наличием активных изотопов  $\text{Th}^{231}(T_{1/2} = 24,1 \text{ дня})$  и  $\text{Th}^{228}(T_{1/2} = 1,9 \text{ года})$ , которые образуются в результате реакций с нейтронами (см. рис. 1 и 2). Химия протактиния очень сложна и извлечение его из растворов является одной из наиболее сложных проблем переработки облученного тория [121, 122, 130].

Экстракцией органическими растворителями протактиний полностью не удаляется, поэтому для отделения его было предложено соосаждение на носителях в кислых нитратных растворах.

В качестве соосаждителей протактиния применяли цирконил-фосфат, иодат тория, гидроокись тория и гидроокись марганца [123], причем во всех случаях отделение протактиния было неполным.

При низких концентрациях в растворе протактиний удается отделить экстракцией диизобутилкарбинолом [124], но лучшие результаты были получены при использовании метода сорбции на силикагеле, а также на измельченном в порошок стекле Викор (без предварительного его спекания) [125]. Методом сорбции на силикагеле (или на стекле) была достигнута степень извлечения протактиния, равная 99%, и высокие коэффициенты очистки (для Th —  $6 \cdot 10^3$ , для U —  $1,6 \cdot 10^4$ , для Ru —  $4 \cdot 10^3$  и для редких земель —  $5,8 \cdot 10^5$ ).

Десорбция протактиния с указанных сорбентов производится растворами щавелевой или винной кислот.

### Экстракция метилизобутилкетонем

После отделения протактиния  $U^{233}$  из растворов может быть извлечен экстракцией метилизобутилкетонем с достаточно высоким коэффициентом

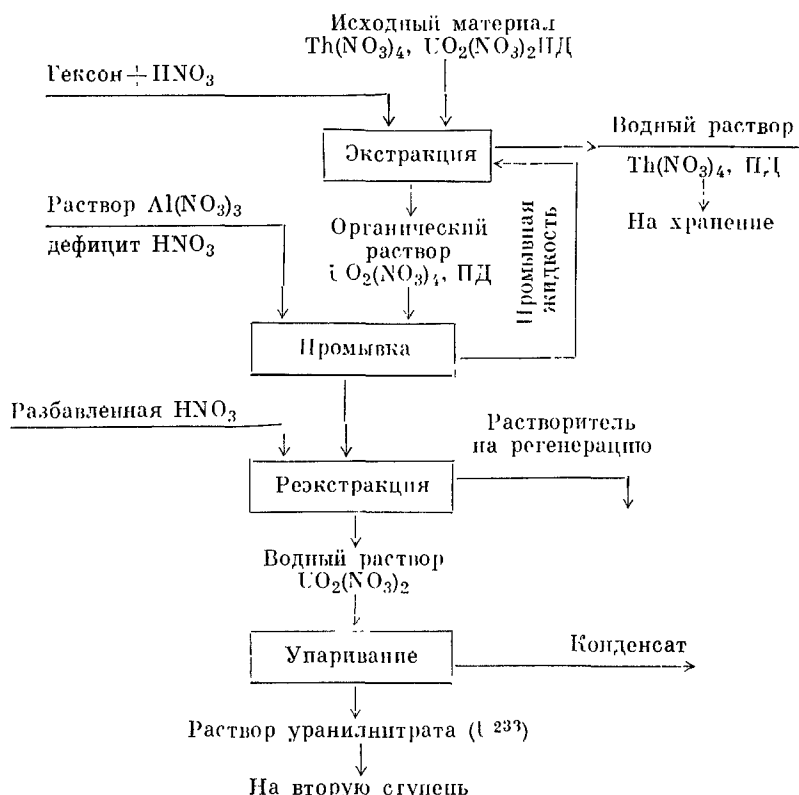


Рис. 25. Принципиальная схема извлечения  $U^{233}$  из облученного тория экстракцией метилизобутилкетонем.

по очистке от продуктов деления [13, 126]. При этом, однако, торий остается в водной фазе неотделенным от продуктов деления, так как он не извлекается в органическую фазу.

В связи с тем, что при экстракции метилизобутилкетонем не обеспечивается отделение  $U^{233}$  от высокоактивного  $Pa^{233}$ , этот процесс используют

только для очищенных от него растворов или твэлов после продолжительной выдержки, в котором почти весь  $\text{Pa}^{233}$  уже распался.

Аналогично процессу разделения урана и плутония в данном случае для высаливания применяют нитрат алюминия (с дефицитом кислоты), что позволяет извлекать  $\text{U}^{233}$  с высокими показателями по очистке. Коэффициент очистки достигает величины  $10^5$ . Так как торий не экстрагируется метилизобутилкетонем, то коэффициент разделения урана и тория превышает  $10^4$ .

Схема первой ступени извлечения метилизобутилкетонем (рис. 25) состоит из следующих процессов: 1) экстракции  $\text{U}^{233}$  из раствора облученного тория в азотной кислоте, в котором высаливателем служит сам нитрат тория; 2) промывки органической фазы раствором нитрата алюминия (с дефицитом кислоты); 3) реэкстракции урана подкисленной водой и 4) упаривания водного раствора урана. Вторую ступень глубокой очистки урана проводят уже на оборудовании с применением ионообменных смол.

### Экстракция трибутилфосфатом

Более удовлетворительное разделение тория и  $\text{U}^{233}$  было достигнуто экстракцией ТБФ [13, 127]. Различия в величине коэффициентов распределения урана, тория, протактиния и редкоземельных продуктов деления в этом случае более значительны (рис. 26), и при определенных условиях процесс экстракции становится эффективным. Например, по так называемому усовершенствованному процессу экстракции с помощью ТБФ обеспечивается достаточная очистка горючего, содержащего 3500 г  $\text{U}^{233}$  на 1 т тория [130]. Большую роль при этом играет растворимость нитрата тория в экстрагенте (см. § 2).

В чистом ТБФ растворимость нитрата тория составляет 20% при комнатной температуре. Введение разбавителя снижает растворимость нитрата тория соответственно снижению доли ТБФ.

Насыщение растворителя нитратом тория способствует очистке от продуктов деления, что связано с высаливающим действием. Разбавление ТБФ керосином осложняет процесс экстракции, так как в определенных условиях органический раствор разделяется на два слоя: один слой представляет собой почти чистый сольват, второй состоит из смеси ТБФ с керосином.

Расслаивание растворителя (см. рис. 23), зависящее от концентрации ТБФ и кислоты, может привести к нарушению работы колонны. Его можно предотвратить ограничением концентрации нитрата тория или кислоты. Концентрацию нитрата тория в органической фазе можно уменьшить или разбавлением водного раствора, или увеличением соотношения органической фазы к водной.

При экстракции ТБФ возможны две схемы производства: 1) совместное извлечение тория и  $\text{U}^{233}$  из исходного раствора с последующим разделением их [128] и 2) последовательное извлечение  $\text{U}^{233}$ , а затем тория из исходного раствора с последующей очисткой каждого металла.

Для проведения технологического процесса по первой схеме (рис. 27) подбирают соответствующее разбавление ТБФ керосином, обеспечивающее извлечение обоих металлов.

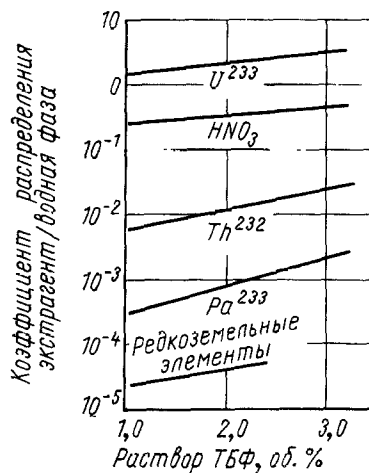


Рис. 26. Коэффициенты распределения урана, тория, протактиния и редкоземельных продуктов деления в разбавленных растворах ТБФ [13].

Азотнокислый раствор из аппарата для растворения<sup>1</sup> подготавливают к экстракции упариванием до удаления избытка кислоты и доводят его до состава, соответствующего недостатку кислоты по отношению к формуле  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . В этих условиях протактиний подвергается гидролизу, что препятствует извлечению его в ТБФ. Высаливателем при экстракции служит нитрат алюминия также с недостатком кислоты по отношению к формуле  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , что способствует лучшей очистке от рутения. Подготовленный раствор в первой экстракционной колонне контактируется с органическим раствором ТБФ, причем торий и уран экстрагируются лучше, чем продукты

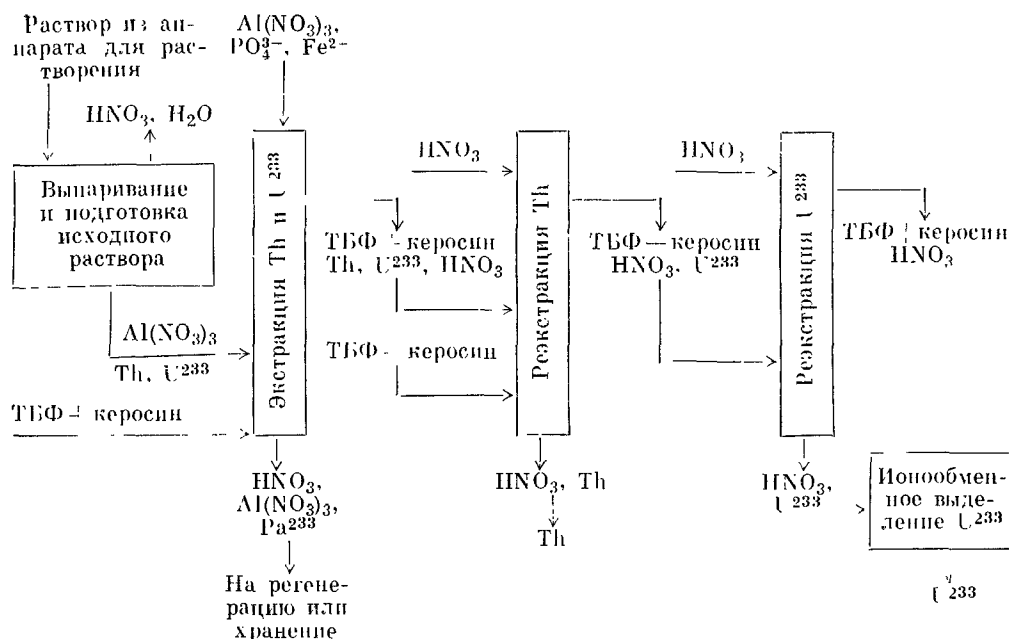


Рис. 27. Технологическая схема совместного извлечения и последующего разделения  $\text{U}^{233}$  и тория смесью ТБФ с керосином.

деления. Часть продуктов деления (в том числе и протактиний), переходящих в ТБФ вместе с торием и ураном, вымывают из органического потока промывным раствором нитрата алюминия, содержащего добавки фосфат-иона и иона закисного железа. Присутствие фосфат-иона содействует очистке от протактиния, образующего с ним трудно экстрагируемый фосфатный комплекс [13], а присутствие  $\text{Fe}^{2+}$  препятствует экстракции соединений шестивалентного хрома, появляющихся в результате коррозии аппаратуры из нержавеющей стали во время подготовки исходного раствора.

Во второй колонне органический раствор, поступающий из первой колонны, контактируется с разбавленной азотной кислотой для извлечения тория, экстрагирующегося хуже урана. В нижнюю часть второй колонны подается свежий экстрагент для извлечения из водной фазы небольших количеств урана, перешедших в нее вместе с торием. Водный раствор тория из второй колонны концентрируется в результате упаривания.

Органический раствор с ураном из колонны II поступает в колонну III, где он реэкстрагируется слабым раствором азотной кислоты.

<sup>1</sup> Горючее из  $\text{ThO}_2$ —5%  $\text{UO}_2$  растворяется в кипящей смеси 13 М  $\text{HNO}_3$ —0,4 М  $\text{HF}$ —0,4М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в течение 8—12 ч; оболочки твэлов из нержавеющей стали предварительно удаляют механическим способом на специальном станке [122] (см. ч. II, табл. 32).

Из колонны III водный раствор урана пропускают последовательно через силикогель для удаления следов протактиния, циркония и ниобия, через малую катионообменную колонну для удаления продуктов коррозии и следов тория и через большую катионообменную колонну для сорбции урана, где дополнительно достигается его очистка.

Для получения концентрированного раствора уран периодически вымывают из катионитовой смолы раствором ацетата аммония или уксусной кислоты. Готовую окись урана получают осаждением пероксида или оксалата с последующим прокаливанием осадка. Коэффициенты очистки урана при этом достигают для  $\text{Pa}^{233}$   $7 \cdot 10^6$ , для суммы окислов РЗЭ (по  $\beta$ -активности) —  $2 \cdot 10^8$ , для Th —  $2 \cdot 10^7$  [93].

### Экстракция дибутилфенилфосфонатом

При больших выгораниях топлива вышеописанная технология экстракции трибутилфосфатом не обеспечивает достаточной очистки  $\text{U}^{233}$  от Th<sup>228</sup> и его дочерних продуктов распада. В результате исследований была разработана технология экстракции  $\text{U}^{233}$  2,5%-ным раствором дибутилфенилфосфоната в диэтилбензоле (вместо ТБФ), которая позволила очищать  $\text{U}^{233}$  от протактиния, Th<sup>228</sup> и его высокорadioактивных дочерних продуктов распада с коэффициентом очистки выше  $10^4$  [122]. При этом усовершенствование технологии экстракции коснулось следующих моментов: 1) очистки пара  $\text{HNO}_3$  (при упаривании исходного раствора) с целью уменьшения коррозии аппаратуры; 2) применения  $\text{HNO}_3$  вместо  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в качестве высаливающего агента (что позволило в 10 раз уменьшить объем отходов высокой radioактивности); 3) улучшения очистки от рутения за счет перевода его в бисульфатные комплексы; 4) дополнительной очистки выдержанного  $\text{U}^{233}$ , содержащего около 40 частей на миллион  $\text{U}^{232}$ , повторной экстракцией 2,5%-ным раствором дибутилфенилфосфоната в диэтилбензоле. Экстракция дибутилфенилфосфонатом позволила также уменьшить высоту ступени пульсирующей экстракционной колонны приблизительно на 50% [122].

### Экстракция расплавленными солями

Для расширенного воспроизводства горючего в цикле Th —  $\text{U}^{233}$  вокруг активной зоны реактора создается зона воспроизводства из тория. Извлечение  $\text{U}^{233}$  из облученных ториевых элементов зоны воспроизводства было целесообразно производить металлургическим путем, не переводя их в раствор [13]. Этот метод дает возможность перерабатывать материал в металлической форме и вводить его в активную зону реактора; он позволит избежать стадии восстановления соединений урана до металла, а также исключить осложнения, связанные с растворением твэлов и применением органических экстрагентов, разлагающихся под действием радиоактивного излучения. Технологическая схема такой пирометаллургической переработки ториевых твэлов (рис. 28) была проверена на опытной установке, и было показано, что она обеспечивает необходимое уменьшение захвата нейтронов [4].

Однако radioактивность продуктов при этом снижается только примерно в 20 раз, поэтому все операции следует выполнять дистанционным методом.

Поскольку при экстракции расплавленными фторидными и хлоридными солями (см. часть вторая, гл. III, § 4) некоторые тугоплавкие продукты деления (химически менее активные, чем уран) не отделяются (особенно молибден, рутений и технеций), небольшую часть тория необходимо направлять на электролитическую рафинировку, чтобы снизить концентрацию этих примесей до нескольких процентов. Считают, что если в тории содержится менее 5% этих элементов, то они не оказывают вредного влияния

на металлы, и потеря нейтронов, поглощаемых этими элементами, остается в допустимых пределах. Однако большим недостатком этого метода является

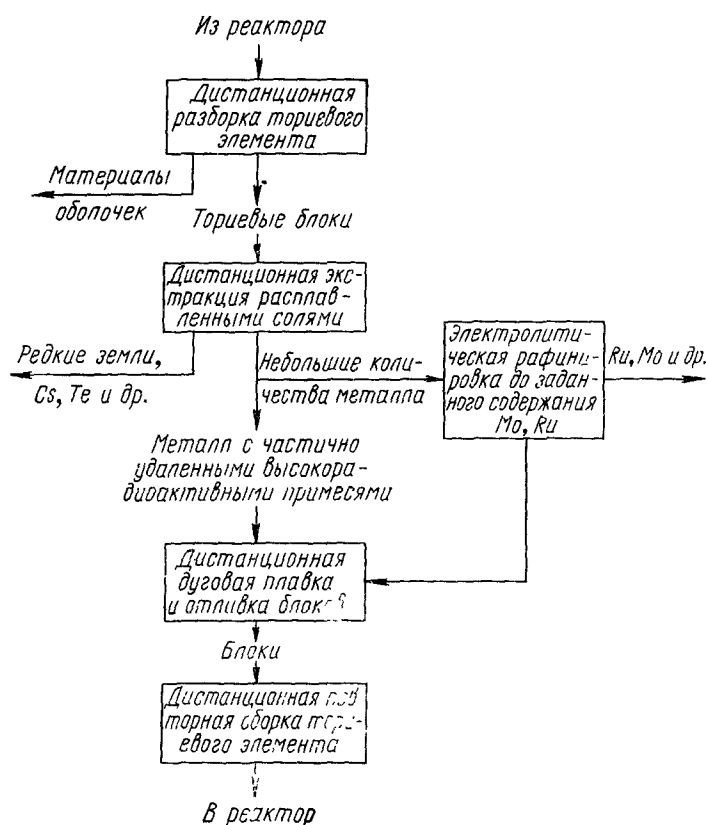


Рис. 28. Принципиальная технологическая схема пирометаллургической переработки торневых тепловыделяющих элементов.

необходимость применения дистанционно управляемой аппаратуры, нуждающейся в частом ремонте, поэтому жидкостной экстракции органическими растворителями нужно отдать предпочтение.

## ГЛАВА VI

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ

Для восстановления соединений тория до металла применяют металлотермические методы или электролиз расплавленных солей. В обоих случаях торий получается в форме порошка или в виде губки, которые превращают затем в компактный металл плавкой или методом порошковой металлургии. Для получения тория высокой степени чистоты используют метод иодидного рафинирования металла.

### § 1. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы получили наибольшее распространение. Первую такую работу провел Берцелиус [95], который восстанавливал  $\text{ThCl}_4$  натрием и калием. Многие другие исследователи разработали методы, основанные на различных вариантах этой реакции [96]. В качестве восстанавливаемых соединений применяли: а) двуокись тория  $\text{ThO}_2$ ; б) фториды  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ThF}_5$ ,  $\text{KThF}_5$  и др.; в) хлориды  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ThCl}_5$ ,  $\text{KThCl}_5$  и др. В качестве восстановителей соединений тория были предложены и испытаны кальций, магний, натрий, калий и алюминий. В последнем случае алюминий реагирует с торием, образуя сплав.

В процессе восстановления фторида тория кальцием, применяемом на заводе в Фернольде (СПА) [97], в качестве подогревающей добавки используют хлорид цинка. При этом торий получается также в виде сплава, в данном случае с цинком, который отделяют от тория возгонкой в вакууме. Сплав тория с магнием получают при восстановлении хлорида тория магнием. Процесс восстановления  $\text{ThCl}_4$  магнием проводят в аппаратах, аналогичных применяемым для восстановления хлоридов титана и циркония. Магний из тория удаляют при этом возгонкой в вакууме. Очень мягкий металлический торий повышенной чистоты получают восстановлением хлорида тория металлическим натрием [98] по реакции, изучавшейся впервые Берцелиусом. В одной из работ вместо натрия восстановление тетрахлорида тория предлагается вести амальгамой натрия [99], а в другой работе пары тетрахлорида тория восстанавливаются парами металлического натрия [100]. Однако два последних процесса менее экономичны и весьма сложны в аппаратном оформлении. Для восстановления двуокиси тория были предложены и применялись различные восстановители, в том числе кальций, магний, кремний и алюминий, причем наиболее успешно протекает восстановление  $\text{ThO}_2$  кальцием в присутствии  $\text{CaCl}_2$  при  $1100^\circ\text{C}$ . При восстановлении двуокиси любым из этих восстановителей торий получается в виде порошка с большим содержанием кислорода. При восстановлении двуокиси тория углеродом получается карбид тория, а для восстановления ее водородом под давлением требуется нагрев до температуры выше  $2500^\circ\text{C}$ .

## Восстановление $\text{ThO}_2$ кальцием

В ряде стран этот метод в настоящее время является одним из главных методов получения тория. Термодинамика и технология восстановления  $\text{ThO}_2$  кальцием очень близки к таковым для восстановления  $\text{UO}_2$  (см. часть первая, гл. XV, § 5) [97, 101]. Восстановление ведут в атмосфере нейтрального газа в аппарате, схема которого показана на рис. 29. Футерованный листовым молибденом или окисью кальция стальной тигель с шихтой помещают в реторту для восстановления с герметичной крышкой, присоединенной в вакуумной системе и системе питания аргоном. Реторта для восстановления делается из нержавеющей или из углеродистой стали, снаружи покрытой жаростойким слоем. После откачки и заполнения реторты аргоном, давление

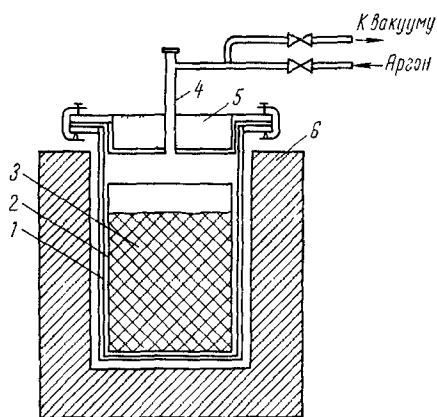


Рис. 29. Принципиальная схема аппарата для восстановления двуокси тория кальцием:

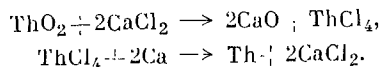
1 — реакционный аппарат из нержавеющей стали, 2 — тигель из стали или инконеля с молибденовым покрытием или футеровкой из окиси кальция, 3 — шихта; 4 — крышка с патрубком, при соединении к вакуумной системе и системе питания аргоном, 5 — теплоизолирующая засыпка, 6 — печь

которого поддерживается равным атмосферному, включают печь и медленно нагревают реторту до  $1000-1100^\circ\text{C}$ . При этой температуре реторту выдерживают в течение некоторого времени для полноты восстановления, а затем извлекают из печи для охлаждения и вскрытия. Измельченные продукты восстановления обрабатывают водой и разбавленной соляной кислотой для удаления шлака и избытка кальция. Затем порошок тория обогащают на концентрационных столах в струе воды с целью отделения толстых фракций ториевого порошка, после чего его очищают от примеси железа магнитной сепарацией. Для удаления окисных пленок с поверхности отдельных частиц порошок промывают 5%-ной азотной кислотой, затем водой и сушат в вакуумных шкафах.

Выход кондиционного порошка тория в значительной мере зависит от крупности частиц порошка и содержания в нем тонких фракций, которые

могут окисляться в процессе обработки растворами и уноситься в виде тонкой взвеси. Размер частиц порошка определяется составом шихты и температурой восстановления. С целью увеличения размера частиц тория рекомендуется вводить в шихту хлористый кальций в количестве 40% веса двуокиси. Механизм действия такой добавки точно не выяснен, но предполагают, что он состоит в следующем.

Хлорид кальция плавится при температуре восстановления и растворяет часть образующейся окиси кальция. Это снижает температуру плавления шлака и уменьшает тормозящее действие окиси кальция на рост частиц тория, в результате чего происходит их укрупнение [102]. Возможно также каталитическое действие  $\text{CaCl}_2$ , состоящее в образовании  $\text{ThCl}_4$  по реакциям [101]



Для улучшения контакта между реагирующими компонентами и более целесообразного использования объема тигля следует проводить предварительное брикетирование смеси  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и кальция. При добавке в шихту  $\text{CaCl}_2$  полнота восстановления  $\text{ThO}_2$  достигается при избытке кальция около 25%. При работе без добавки  $\text{CaCl}_2$  избыток восстановителя при



той же степени извлечения тория в порошок (около 90%) должен быть значительно больше (примерно 100%). Содержание основных примесей в порошке, получаемом по описанной выше методике отмывки шлака, приведено в табл. 26 [101].

Таблица 26

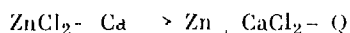
Типичное содержание примесей в тории, полученном восстановлением  $\text{ThO}_2$  кальцием

| Элемент | Содержание, вес % | Элемент | Содержание, вес % |
|---------|-------------------|---------|-------------------|
| Железо  | 0,02—0,04         | Натрий  | 0,002—0,005       |
| Фтор    | 0,02—0,05         | Кальций | 0,1—0,12          |
| Хлор    | 0,002—0,003       | Торий   | 99,6—99,8         |
| Азот    | 0,005—0,017       |         |                   |

Примеси редкоземельных элементов, бора и урана при кальциетермическом восстановлении на 80% переходят в восстанавливаемый металл. Поэтому исходная двуокись тория не должна содержать их более, чем допускается требованиями к ядерночистым материалам.

#### Восстановление $\text{ThF}_4$ кальцием

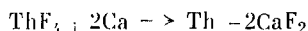
Метод восстановления  $\text{ThF}_4$  кальцием применяют в США для получения металлического тория в больших количествах, измеряемых тоннами [13]. При разработке метода был использован опыт восстановления тетрафторида урана кальцием, являющегося промышленным методом производства урана. Восстановление тория отличается от восстановления урана тем, что количество теплоты реакции восстановления в этом случае недостаточно для расплавления тория, так как он имеет более высокую температуру плавления. Чтобы обойти это затруднение, в шихту вводят подогревающую добавку  $\text{ZnCl}_2$ , реакция восстановления которой



экзотермична так же, как и реакция восстановления  $\text{ThF}_4$ . В результате в системе выделяется дополнительное тепло, необходимое для нагревания реагентов до более высокой температуры. Такой метод имеет и другие преимущества:

- а) цинк, образуя сплав с торием, понижает его точку плавления;
- б) образующийся хлорид кальция снижает точку плавления шлака.

Термодинамические данные для этого процесса приведены в табл. 27 [13]. Как следует из табл. 27, значение свободной энергии реакции восстановления



при температуре плавления тория (2100° K) будет равно

$$\Delta F = 2100 (2 \cdot 37,4 - 62) + (-290,2 \cdot 2 - 477) 1000 - 76 520 \text{ ккал/г-моль.}$$

Это значение показывает, что реакция восстановления должна идти в сторону получения металлического тория, но тепловой эффект реакции недостаточен для расплавления продуктов реакции. Тепловой эффект реакции восстановления  $\text{ZnCl}_2$  кальцием равен  $(-131) - (-80,8) = -50,2 \text{ ккал/моль}$  цинка. Добавление к шихте из  $\text{ThF}_4 + 2\text{Ca}$  даже небольших количеств смеси  $\text{ZnCl}_2 + \text{Ca}$  компенсирует тепловые потери и приводит к расплавлению всего тория. Хлорид цинка вводят в таком количестве, чтобы получить сплав тория с 6–7% цинка, который плавится при 1200° C. Благодаря добавке  $\text{ZnCl}_2$  в процессе восстановления  $\text{ThF}_4$  выделяется примерно на 30% больше тепла, чем без добавки.

Термодинамические данные для процесса восстановления  $\text{ThF}_4$  кальцием

| Характеристики                               | Th          | $\text{ThF}_4$ | $\text{ThCl}_4$ | Ca         | $\text{CaF}_2$ | $\text{CaCl}_2$ | $\text{ZnCl}_2$ | Zn        |
|----------------------------------------------|-------------|----------------|-----------------|------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------|
| Точка плавления, °K                          | 2100        | 1333           | 1038            | 1124       | 1691           | 1035            | 556             | 693       |
| $-\Delta H_{298}$ , ккал/моль                | 0           | 477            | 285,2           | 0          | 290,6          | 190,6           | 99,6            | 0         |
| $\Delta H_{298}$ , ккал/моль:                |             |                |                 |            |                |                 |                 |           |
| 500° K                                       | 1,63        | 6,0            | 6,0             | 1,32       | 3,5            | 3,7             | 4,0             | 1,27      |
| 1000° K                                      | 5,90        | 22             | 23              | 5,24       | 13,4           | 13,3            | 21 (ж.)         | 6,56 (ж.) |
| 1500° K                                      | 11,14       | 59 (ж.)        | —               | 11,21 (ж.) | 26,7           | 32,2 (ж.)       | 32              | (10)      |
| 2100° K                                      | (23,6) (ж.) | (85)           | —               | (15,4)     | (50,6) (ж.)    | (46)            | (46)            | (14)      |
| $(\Delta F - \Delta H_{298})/T$ , ккал/моль. |             |                |                 |            |                |                 |                 |           |
| 298° K                                       | 0           | 76             | 76              | 0          | 42,2           | 36,1            | 37,4            | 0         |
| 500° K                                       | 0           | 76             | 76              | 0          | 41,7           | 35,8            | 37,0            | 0         |
| 1000° K                                      | 0           | 73             | 74              | 0          | 40,5           | 34,2            | 29,6 (ж.)       | 0         |
| 1500° K                                      | 0           | 60 (ж.)        | —               | 0          | 39,8           | 31,9 (ж.)       | —               | —         |
| 2100° K                                      | 0           | (62)           | —               | 0          | 37,4 (ж.)      | (29)            | —               | —         |

Примечание. Данные в скобках получены экстраполяцией.

Поскольку при максимальной температуре реакции 1250–1300° C давление паров цинка высокое, процесс восстановления ведут в герметичных стальных аппаратах, аналогичных аппаратам для восстановления фторида урана магнием (см. часть первая, гл. XV, § 4). Такие аппараты изготавливают из цельнотянутых стальных труб диаметром 150–250 мм и длиной 900–1100 мм, к которым приварены дно и массивный фланец для герметичного присоединения крышки. Аппараты футеруют окисью магния или смесью окисей магния и кальция, получаемой из электроплавяного доломита.

Футеровку производят сухим способом с вибрационным уплотнением. Шихту из  $\text{ThF}_4$ , стружки кальция и безводного  $\text{ZnCl}_2$  засыпают в аппарат с одновременным уплотнением и покрывают графитовым диском, поверх которого насыпают слой футеровочного материала. Затем аппарат закрывают крышкой и устанавливают в печи, где он нагревается до необходимой температуры (рис. 30). Реакция начинается при нагревании стенок аппарата примерно до 650° C. В результате реакции металл и шлак плавятся, причем более тяжелый сплав тория собирается в нижней части реактора. После охлаждения реактора из него извлекают всю реакционную массу и компактный слиток сплава тория с цинком отделяют от шлака. Цинк из слитка удаляют отгонкой. Интерметаллид  $\text{Th}_2\text{Zn}$ , в виде которого цинк содержится в сплаве, разлагается при 1040° C. При нагревании слитка в стальной вакуумной реторте до 1100° C и давлении 0,2 мм рт. ст. цинк легко отгоняется из сплава, причем торий получают в виде губки, которую в дальнейшем брикетируют и переплавляют в дуговых или индукционных печах (в тиглях из  $\text{BeO}$ ). Так как губка при повышенных температурах активно поглощает кислород и азот, перед брикетированием ее охлаждают до комнатной температуры в атмосфере очищенного аргона.

Извлечение тория в слиток составляет 94–96% [79]. При составлении шихты необходимо строго следить, чтобы исходные продукты для восста-

Содержание примесей в торий-цинковом сплаве и очищенном возгонкой губчатом тории

| Элемент  | Содержание примесей, вес % |                     | Элемент | Содержание примесей, вес % |                      | Элемент                  | Содержание примесей, вес % |                     |
|----------|----------------------------|---------------------|---------|----------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------|
|          | сплав                      | губка               |         | сплав                      | губка                |                          | сплав                      | губка               |
| Углерод  | 0,0135                     | 0,0252              | Кальций | —                          | $9,5 \cdot 10^{-2}$  | Марганец                 | —                          | $8 \cdot 10^{-4}$   |
| Азот     | 0,0102                     | 0,0132              | Хром    | —                          | $2,2 \cdot 10^{-3}$  | Никель                   | —                          | $6,6 \cdot 10^{-3}$ |
| Фосфор   | 0,14                       | 0,0290              | Медь    | —                          | $2,6 \cdot 10^{-3}$  | Кремний                  | —                          | $2 \cdot 10^{-3}$   |
| Цинк     | 5,40                       | —                   | Железо  | —                          | $1,53 \cdot 10^{-2}$ | (в виде $\text{SiO}_2$ ) |                            |                     |
| Алюминий | —                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | Магний  | —                          | 0,008—               | Цинк                     |                            | $2,5 \cdot 10^{-2}$ |
| Бор      | —                          | $3,7 \cdot 10^{-5}$ |         |                            | 0,1                  |                          |                            |                     |

новления были чистыми и не содержали влаги, так как образующийся при взаимодействии воды с кальцием водород может вызвать взрыв. Поэтому установка для восстановления должна иметь надежную защиту. Типичное содержание примесей в получаемом этим методом тории приведено в табл. 28 [102].

#### Восстановление $\text{ThCl}_4$

Восстановление хлорида тория натрием, магнием или кальцием термодинамически вполне возможно. Однако тетрагидрид тория легко гидролизуется, поэтому для получения тория обычно предпочитают применять его фторид или двуокись. Несмотря на более трудное приготовление и обращение с безводным хлоридом тория, его восстановление разрабатывалось и изучалось в ряде работ.

В работе [103] приведен процесс восстановления смеси, состоящей из 70%  $\text{ThCl}_4$  и 30%  $\text{ThOCl}_2$ , гранулированным кальцием при  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Для получения более высокого выхода восстановления проводили с большим избытком кальция (175—200%), причем торий в этом методе получается в виде порошка металла достаточно высокой чистоты. При восстановлении  $\text{ThCl}_4$  в большем масштабе восстановление проводят магнием, который дешевле и чище кальция, а расход его на 1 кг тория в 1,5 раза меньше, чем кальция. Однако в отличие от кальция магний образует с торием пиктоплазменный сплав<sup>1</sup>, из которого он может быть удален нагреванием в вакууме.

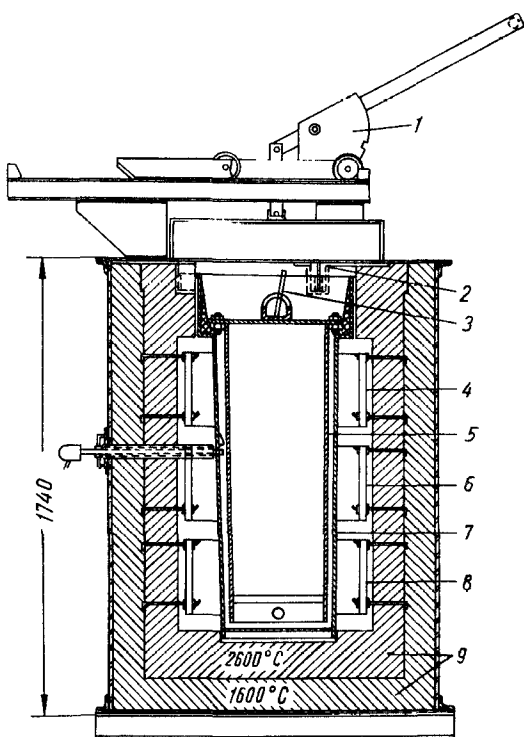


Рис. 30. Разрез печи и реактора для кальцийтермического восстановления фторида тория:

1 — механизм, поднимающий крышку, 2 — подвеска муфеля, 3 — стержень для поднятия крышки, 4, 6 и 8 — нагревательные элементы печи, 5 — тигель печи, 7 — муфель, 9 — огнеупорный кирпич

<sup>1</sup> Эвтектический сплав Mg — 8 ат.% Th плавится при  $582^\circ\text{C}$ .

Из нескольких вариантов способа восстановления  $\text{ThCl}_4$  магнием более эффективным оказался способ восстановления паров тетрахлорида тория магнием [102]. Схема печи и реторты для восстановления паров  $\text{ThCl}_4$  показана на рис. 31. Устройство печи позволяет поддерживать температуру тигля с магнием и тарелок с  $\text{ThCl}_4$  на различных уровнях. При  $825-925^\circ\text{C}$  хлорид тория испаряется, и пары реагируют с жидким магнием, взятым с 65%-ным

избытком. В результате реакции, проходящей при  $750-825^\circ\text{C}$ , образуется губка тория. Конденсацию паров тетрахлорида тория на крышке реторты предотвращают нагреванием внутренней части крышки, заходящей

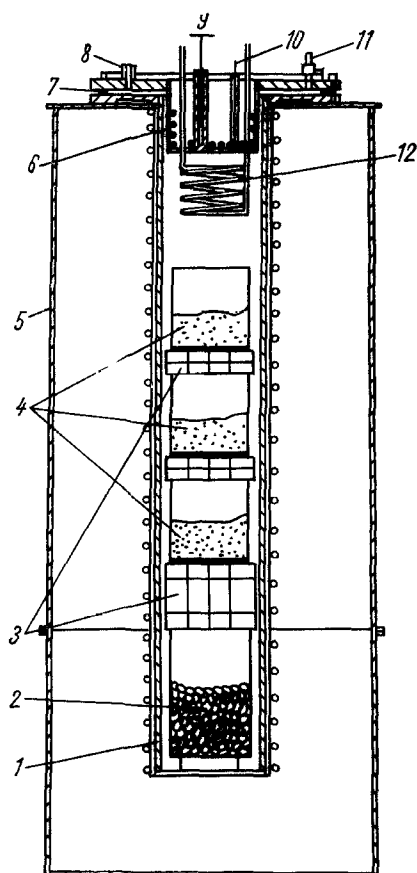


Рис. 31. Схема установки для магнетермического восстановления  $\text{ThCl}_4$  по методу Кроля:

1 — реторта; 2 — тигель с магнием; 3 — перегородка; 4 — тигли с хлоридом тория; 5 — двухзонная печь; 6 — нагреватель крышки; 7 — охлаждаемое уплотнение фланца крышки; 8 — патрубок для подсоединения к вакууму; 9 — предохранительный клапан; 10 — карман для термопары; 11 — патрубок для впуска аргона; 12 — змеевиковый конденсатор.

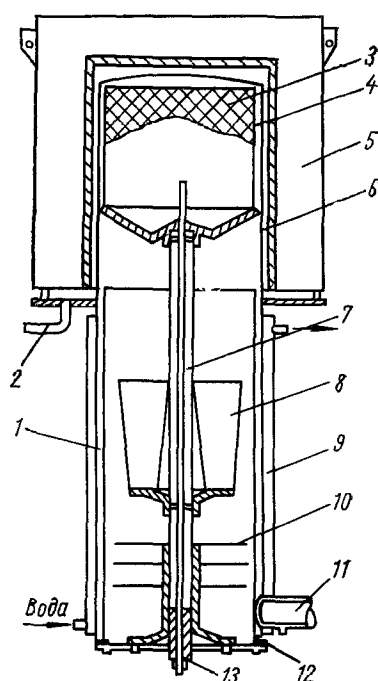


Рис. 32. Схема установки для вакуумтермической очистки ториевой губки:

1 — экран конденсатора; 2 — патрубок для присоединения к конгрвакууму; 3 — губка; 4 — тигель с губкой; 5 — съемная электронагревательная реторта; 6 — опорная колонна; 7 — охлаждаемое уплотнение фланца крышки; 8 — коллектор для хлорида магния; 9 — холодильник; 10 — экраны; 11 — патрубок к вакууму; 12 — уплотняющая прокладка; 13 — термопара.

в реторту. Шлак из  $\text{MgCl}_2$  и избыток восстановителя отделяют от губки тория возгонкой при температуре печи  $950^\circ\text{C}$  и остаточном давлении меньше  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. (рис. 32). При  $800-1000^\circ\text{C}$  упругость пара тория во много раз меньше упругости паров магния и плака из  $\text{MgCl}_2$  (табл. 29), что позволяет очищать губку тория и получить довольно чистый металл (табл. 30) [102]. Губку тория подвергают дроблению и прессуют в брикеты, которые затем сваривают в расходные электроды и плавят в дуговой печи. Выход металла в слиток составляет около 95%. Основными трудностями данного процесса являются высокая агрессивность тетрахлорида тория по отноше-

нию к материалам аппаратуры при температурах испарения, сложность получения безводного хлорида тория достаточно высокой чистоты и трудность обращения с  $\text{ThCl}_4$  из-за его гигроскопичности.

Таблица 29

Упругость паров магния и его хлорида

| Температура, °C | Давление пара, мм рт.ст. |                   |
|-----------------|--------------------------|-------------------|
|                 | Mg                       | MgCl <sub>2</sub> |
| 800             | 25                       | 2,2               |
| 900             | 80                       | 8,0               |
| 1000            | 250                      | 80,0              |

Таблица 30

Типичное содержание примесей в тории, полученном восстановлением  $\text{ThCl}_4$  магнием

| Элемент  | Содержание, вес. % | Элемент  | Содержание, вес. % | Элемент  | Содержание, вес. % |
|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|
| Кислород | 0,19—0,37          | Железо   | 0,05—0,06          | Медь     | 0,005—0,010        |
| Углерод  | 0,008—0,02         | Никель   | 0,002—0,003        | Алюминий | 0,002—0,009        |
| Азот     | 0,001—0,007        | Марганец | 0,002              | Магний   | 0,003—0,005        |

В связи с возросшим требованием к чистоте тория в последние годы на предприятиях Горнорудного управления США организовано производство металла восстановлением тетра-хлорида тория натрием [98]. Посредством реакции натриетермического восстановления, применявшейся еще Берцелиусом, удалось получить очень мягкий металлический торий повышенной чистоты. В нем содержалось от 0,05 до 0,13 вес. % кислорода и от 0,002 до 0,02 вес. % углерода. Такой металл хорошо обрабатывается и обладает лучшей устойчивостью к окислению на воздухе по сравнению с торием, полученным другими методами. После дуговой переплавки слитки натриетермического тория подвергают холодной ковке и получают стержни разнообразных размеров. Эти стержни могут быть прокованы дополнительно с целью получения круглых прутков или прокатаны в холодную в тонкие листы, сохраняющие свою пластичность и поддающиеся обработке давлением.

Безводный тетрахлорид тория, необходимый для восстановления, готовят хлорированием прокатанной из оксалата двуокиси тория четыреххлористым углеродом или другими хлорирующими агентами. Оптимальная температура хлорирования 500—550° С. Качество хлорирования проверяют путем растворения образцов тетрахлорида в воде и этиловом спирте с последующей фильтрацией нерастворимых продуктов (рис. 33).

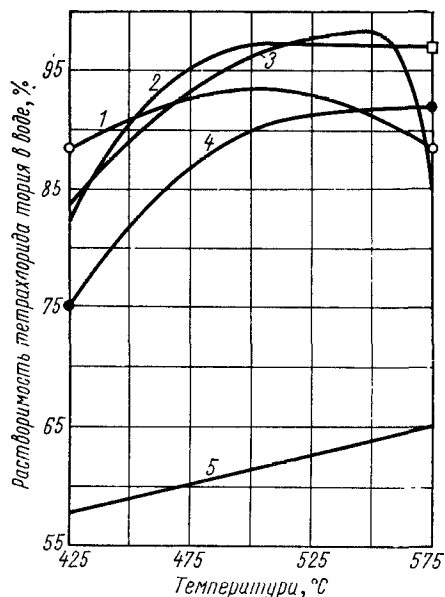


Рис. 33. Влияние температуры на хлорирование двуокиси тория. Хлорирующие агенты:

1 —  $\text{Cl}_2$  и углерод, 2 —  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , 3 —  $\text{COCl}_2$ , 4 —  $\text{CCl}_4$  с гелием, 5 —  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ .

Хлорирование окиси тория проводят в вертикальных хлораторах с постоянным слоем шихты. Для хлорирования  $\text{ThO}_2$  в кипящем слое изготовлены хлораторы диаметром 100 мм, в которых хлорирование идет при толщине слоя от 100 до 254 мм. В качестве газоносителя при этом используют гелий.

Очищают тетрахлорид тория от твердых частичек непрореагировавшей окиси и углерода дистилляцией в вакууме. Для этих целей был предложен также метод фильтрования расплавленной соли. В этом случае расплавленный тетрахлорид тория фильтруют через молибденовую набивку, закрепленную на спеченном инконелсовом диске.

Восстанавливают жидкий хлорид тория парами натрия в реторте из нержавеющей стали, аналогичной применяемой для восстановления тетрахлорида тория магнием (см. рис. 31). Жидкий хлорид тория в реторту вводят в титановом тигле, а натрий испаряется из другого тигля, расположенного выше него. При взаимодействии паров натрия с жидким  $\text{ThCl}_4$  получается губка тория, осаждающаяся на дно титанового тигля. Губку тория отделяют от хлоридного шлага возгонкой в вакууме, прессуют в брикеты и переплавляют в дуговой печи.

Выход тория при восстановлении составляет 80% и выше.

## § 2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Из водных растворов торий, так же как и уран, на катоде не осаждается из-за сильно отрицательного потенциала выделения и склонности его соединений к гидролизу. При электролизе расплавленных солей с твердым катодом торий осаждается в порошкообразном виде. При электролизе с расплавленным жидким катодом он образует сплав, из которого после удаления второго компонента получается губка или порошок.

Наиболее широкое применение в промышленности получил электролиз фторида тория (или его комплексного фторида  $\text{KThF}_6$ ) в расплаве хлоридов щелочных металлов. Проводятся работы также по изучению процесса электролиза хлорида тория в расплаве хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов.

### Электролиз фторида тория

Первое сообщение о лабораторных опытах по получению тория этим методом было опубликовано в 1930 г. [104]. Полные данные о разработке метода в производственных условиях приведены советскими учеными на первой Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. [105]. Условия электролиза фторидо-хлоридных электролитов и механизм процесса были описаны в последовавших затем публикациях советских исследователей [66, 91, 106]. В этих работах изучены свойства и поведение фторидохлоридного электролита, состоящего из смеси хлоридов натрия и калия, в которых растворен простой или комплексный фторид тория.

Электролиз фторидо-хлоридного электролита тория происходит в открытых ваннах, представляющих собой графитовые тигли, которые одновременно служат анодом (рис. 34). Торий осаждается на твердом стальном катоде без покрытия или с молибденовым покрытием. Рабочая температура электролита 750—800° С. Получающийся продукт представляет собой смесь кристаллов тория с затвердевшим электролитом. Электролизная ванна работает непрерывно до полного износа футеровки. Извлеченный из ванны катодный осадок содержит примерно 50 вес.% электролита. Его подвергают дроблению на куски и обработке водой в специальных лопастных мельницах для полного разрушения сростков кристаллов с электролитом и удаления нерастворимых компонентов. Полученная таким образом пульпа проходит через серию гидравлических классификаторов, в которых отделяются круп-

ные конгломераты кристаллов металла и неразрушенные сrostки. После классификаторов пульпу подают на концентрационные столы, на которых происходит деление на три продукта: порошок тория, обратный промежуточный продукт и шламы. Схема всего цикла обработки катодных осадков показана на рис. 35.

Порошок тория очищают от железа магнитной сепарацией, промывают разбавленной азотной кислотой, снова промывают водой, обезвоживают,

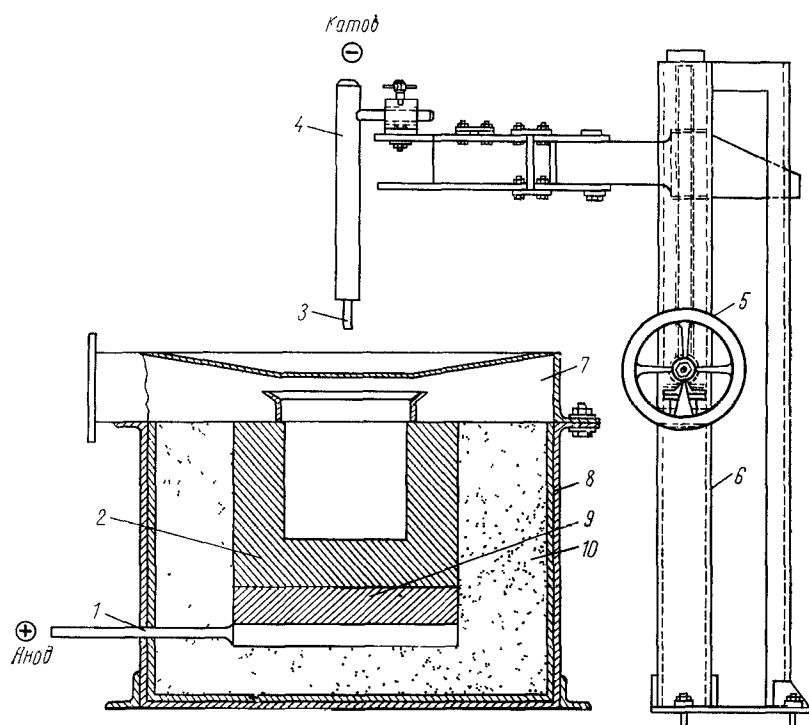


Рис. 34. Схема конструкции электролизера для получения тория из фторидо-хлоридного электролита:

1 — токоподводящая чугунная плита; 2 — графитовый тигель; 3 — железный катод, покрытый молибденом; 4 — держатель катода; 5 — маховик с конической червячной передачей; 6 — неподвижная стойка; 7 — крышка кожуха; 8 — железный кожух; 9 — графитовая плита; 10 — теплоизоляция (кварцевый песок).

сушат и перерабатывают в компактный металл. Сливы концентрационных столов и шламы направляют на металлургическую переработку вместе с другими отходами этой стадии производства.

В работе [91] было показано, что при катодной плотности тока ниже  $4 \text{ а/дм}^2$  торий осаждается в виде очень тонкого порошка. При гравитационном обогащении тонких катодных осадков порошок полностью переходит в шлам. Устойчивый выход по току и по металлу (порядка 70—80%) можно получить только при катодной плотности тока около  $20 \text{ а/дм}^2$ . Критическое значение анодной плотности тока (до наступления анодного эффекта) составляет примерно  $0,5 \text{ а/дм}^2$ . Выход по току и по металлу сильно зависит от температуры электролита. При температуре до  $500^\circ \text{С}$  выход по току очень мал, повышение температуры до  $725\text{—}750^\circ \text{С}$  обеспечивает 70—80%—ный выход по току и по металлу. При этом получается порошок тория необходимого гранулометрического состава. При дальнейшем повышении температуры электролита выход по току и по металлу снова падает, а количество мелкодисперсной фракции порошка увеличивается.

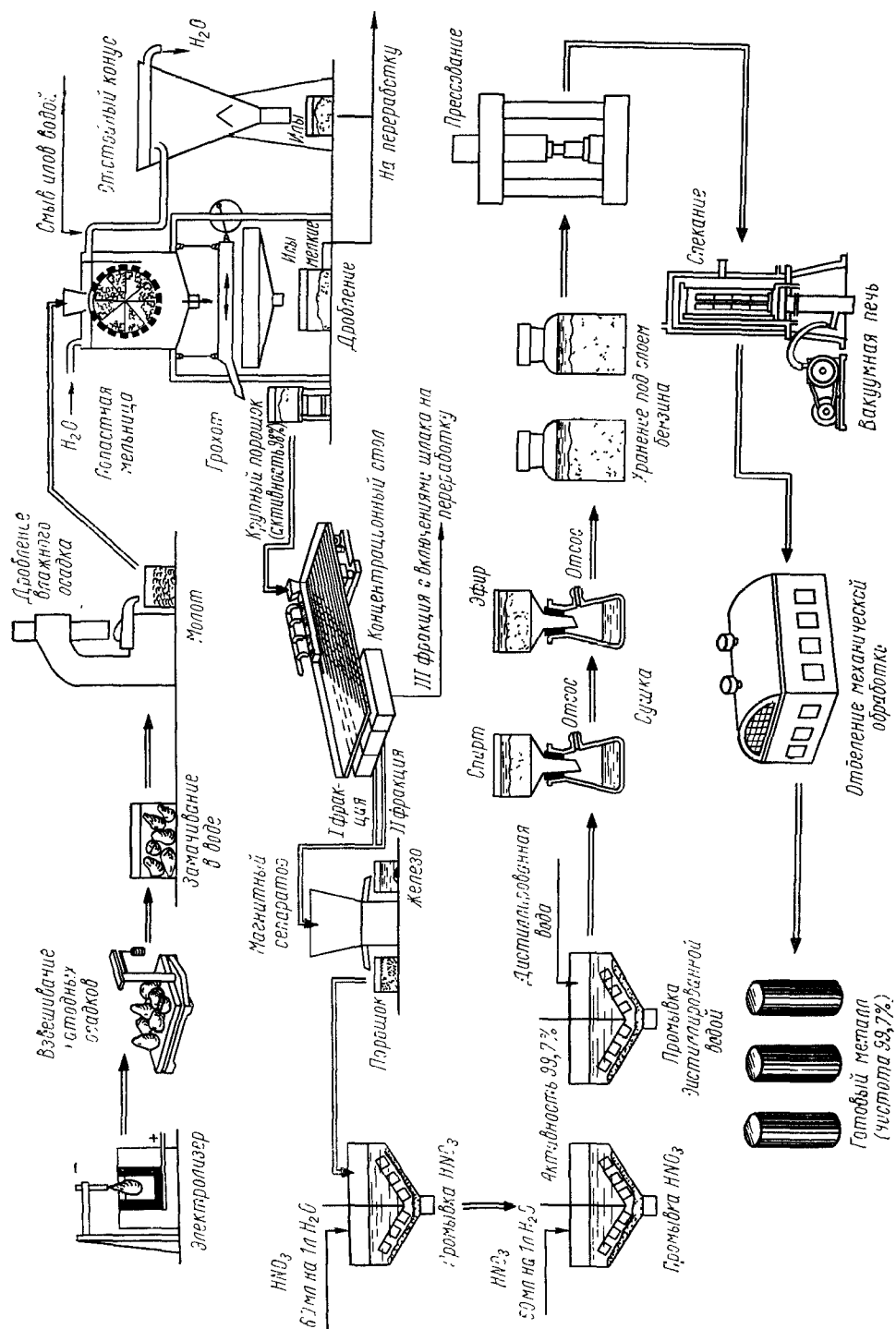


Рис. 35. Технологическая схема переработки катодных осадков тория.

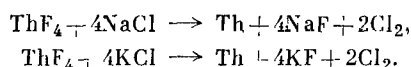


Тепловой режим электролизной ванны в значительной мере зависит от объемной плотности тока, так как температура в промышленной ванне поддерживается за счет джоулевого тепла. Оптимальная температура достигается при объемной плотности тока 60—70 а на 1 кг электролита. На выход по току и по металлу сильное влияние оказывает также концентрация фторида в электролите. В этом отношении механизм электролиза фторидо-хлоридного электролита тория весьма сходен с таковым для фторидо-хлоридного электролита урана (см. часть первая, гл. XV). В начальный период электролиза электролит представляет собой тройную фторидо-хлоридную систему  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{ThF}_4$ , в которой есть ионы  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$ .

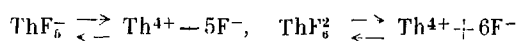
Выделение продуктов на аноде и на катоде будет зависеть от способности образовывать соединения с наименьшим напряжением разложения. Возможными соединениями в этой системе могут быть  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$ . Наименьшее напряжение разложения из этих соединений будет иметь  $\text{ThCl}_4$  (2,2 в). Следовательно, на катоде в первый период электролиза должны разряжаться ионы  $\text{Th}^{4+}$ , а на аноде — ионы  $\text{Cl}^-$ . Разряжающиеся на катоде ионы тория будут стремиться не только к осаждению, но и к взаимодействию с электролитом. При этом образуются ионы  $\text{Th}^{3+}$  и  $\text{Th}^{2+}$ , так как металлический торий неустойчив в присутствии  $\text{ThCl}_4$  [67]. В тот момент, когда прикатодный слой становится истощенным ионами  $\text{Th}^{4+}$ , на катоде должен осаждаться металлический торий. В этих условиях электролизная ячейка не будет равновесной и ионы низшей валентности должны медленно диффундировать в анолит, где они снова должны окисляться выделяющимся хлором до  $\text{Th}^{4+}$ .

Для того чтобы получить значительный выход по току при электролизе, необходимо как можно дальше отойти от равновесных условий. Теоретическое использование диафрагм для этих целей было бы идеальным разрешением вопроса, но практически выбор материала для диафрагмы, стойкого в расплавленных солях, очень труден.

Таким образом, суммарные реакции электролиза в свежем хлоридо-фторидном электролите можно представить в виде следующих уравнений:

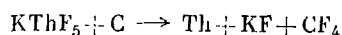


Однако механизм электролиза совершенно изменяется при непрерывном ведении процесса, когда электролит обогащается фтором, связанным в соединения  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$ . В этом случае загружаемый в ванну  $\text{ThF}_4$  образует комплексные соединения типа  $\text{KThF}_5$ ,  $\text{NaKThF}_6$  и др., соответствующие наиболее прочным соединениям в двойных и тройных системах фторидов натрия, калия и тория (рис. 36) [107]. Напряжение разложения комплексных фторидов неизвестно, но оно намного выше, чем напряжения разложения простых солей. Экспериментально это предположение подтверждается тем, что торий на катоде из такого электролита начинает выделяться, если концентрация его в электролите не ниже 40—43 вес.%. В противном случае на катоде выделяются щелочные металлы, сгорающие на поверхности электролита с небольшими взрывами. Разряд катионов тория из комплексных анионов  $\text{ThF}_5^-$  или  $\text{ThF}_6^{2-}$  происходит, по-видимому, через промежуточные обратимые реакции типа



с последующим восстановлением  $\text{Th}^{4+}$  до  $\text{Th}^{2+}$  и  $\text{Th}^0$  [114].

Суммарная реакция электролиза в обедненном хлором электролите



сопровождается сгоранием анода и неустойчивым режимом из-за возникающих анодных эффектов. Для избежания этого в ванну периодически

вводят хлориды натрия и калия наряду с питанием ванны фторидом тория. Образующиеся в процессе электролиза фториды натрия и калия выводятся из него с катодным продуктом. Таким образом, электролит в ванне через определенное время практически обновляется. Кратность обмена электролита в ванне равна примерно 2,5 суток.

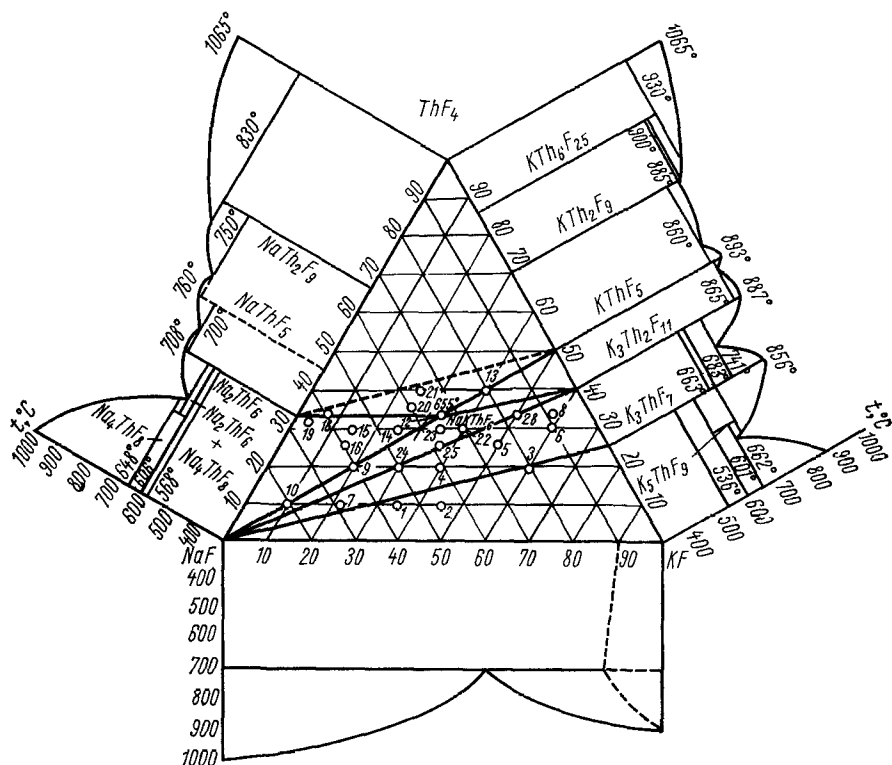


Рис. 36. Диаграмма состояния системы  $\text{NaF} - \text{KF} - \text{ThF}_4$ .

В процессе электролиза происходит очистка тория от ряда примесных элементов, имеющих более электроотрицательные потенциалы, чем торий. К таким примесям относятся редкоземельные элементы, содержание которых в катодном металле снижается в 60—80 раз по сравнению с содержанием их в исходном фториде. Примеси, более электроположительные, чем торий, как, например, цирконий, железо, медь и другие, полностью осаждаются на катоде и загрязняют металлический торий. Вредное влияние на ход процесса электролиза оказывают примеси серы и фосфора. Типичный состав электролитного порошка тория приведен в табл. 31 [91]. Частицы электролитного порошка имеют равноосную форму, что благоприятствует их плотной укладке. Насыпной вес порошка равен  $4,5 \text{ г/см}^3$ , вес утряски  $5,5 \text{ г/см}^3$ .

Таблица 31

Химический состав электролитного порошка тория

| Элемент | Содержание, % | Элемент | Содержание, % |
|---------|---------------|---------|---------------|
| Торий   | 99,6—99,7     | Хлор    | 0,003—0,010   |
| Железо  | 0,024—0,06    | Натрий  | 0,003—0,010   |
| Кремний | 0,021—0,023   | Кальций | 0,003         |
| Фтор    | 0,020—0,045   |         |               |

## Электролиз хлорида тория

Впервые электролиз хлорида тория в смеси с NaCl и KCl был описан в 1904 г. [108]. За последние годы, в связи с выбором экономичного метода производства тория, был выполнен ряд исследований по изучению этого метода в лабораторных условиях [109—111] и на полупромышленных установках [99, 112].

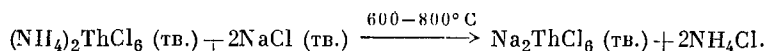
В отличие от электролиза фторида тория, в котором состав электролита меняется в ходе процесса в связи с накоплением фторидов натрия и калия, электролиз хлорида тория не сопровождается изменением состава электролита, за исключением концентрации тория. Это обстоятельство делает возможным применение непрерывного процесса электролиза, что весьма важно для любого промышленного метода. Кроме того, в хлоридном электролизе меньше разрушаются аноды и проще отделение электролита от порошка, так как хлориды хорошо растворимы в воде.

Недостатком метода хлоридного электролиза является сложность приготовления электролита, а также необходимость работать в инертной атмосфере, так как хлорид тория легко реагирует с влагой воздуха. К недостатку метода относятся также большие потери катодного осадка тория за счет его осыпания в ванну.

Для получения безводного хлорида тория предложен метод, основанный на термическом разложении комплексного соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{ThCl}_6$ , которое кристаллизуется из концентрированных солянокислых растворов хлорида тория, содержащих хлористый аммоний.

Основной карбонат тория  $\text{ThOCO}_3$  и его гидроокись растворяют в крепкой соляной кислоте и в раствор добавляют твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из расчета 2 моль на 1 моль  $\text{ThCl}_4$ . Выделение кристаллов комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{ThCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  осуществляют охлаждением раствора и насыщением его хлористым водородом, что снижает растворимость соли, или вышариванием раствора до сиропообразного состояния, после чего соль подают в сушилку для дегидратации при 250—260° С.

Термическое разложение соли  $(\text{NH}_4)_2\text{ThCl}_6$  производят в аппаратах для разложения при 600—800° С с одновременным улавливанием хлорида аммония. Для того чтобы получить сразу солевую смесь, отвечающую составу электролита, в соль для разложения добавляют хлорид натрия. При этом протекает следующая реакция:



Полученный хлорид тория разбавляют до концентрации тория 10—15 вес.% и подают в электролизную ванну, футерованную графитом. Прямоугольную никелевую ванну футеруют графитовыми плитами (216 × 241 × 432 мм) и снабжают рубашкой из малоуглеродистой стали для принудительного воздушного охлаждения [113]. Между никелевыми стенками ванны и графитовой футеровкой засыпают графитовый порошок или ламповую сажу. В начале процесса электролиза некоторая часть электролита проникает через неплотности в теплоизолирующий слой и благодаря воздушному охлаждению затвердевает.

Образование гарниссажа обеспечивает герметизацию ванны. Катодом служит съемный стальной цилиндр с приваренным к нему никелевым стержнем, анодом — графитовый корпус электролизера. Ванну нагревают за счет пропускация переменного тока через V-образный нагреватель, монтированный из графитовых стержней. После расплавления электролита на ванну подают рабочее напряжение (4—5 в) и ведут электролиз при катодной плотности тока 25—30 а/дм<sup>2</sup> (по отношению к начальной площади). При соблюдении этих условий на катоде выделяется крупнокристаллический торий; по мере осаждения на катоде кристаллы снимают.

Процесс электролиза осуществляют непрерывно и ведут в атмосфере аргона, для того чтобы избежать быстрого окисления тория. Рабочая температура процесса поддерживается в интервале 780—860° С. Технологическая схема электролиза расплавленного хлорида тория и натрия показана на рис. 37.

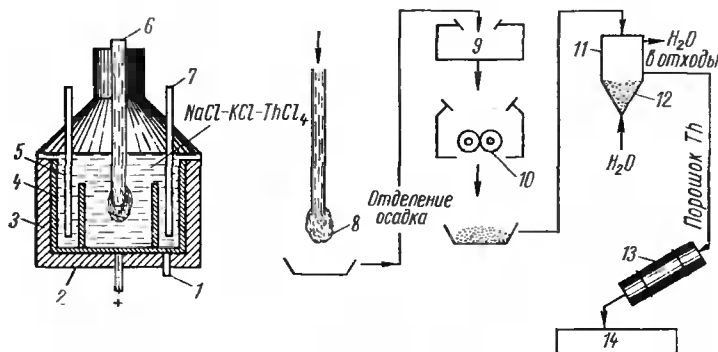


Рис. 37. Технологическая схема электролиза расплавленного хлорида тория и натрия:

1 — герметизированная пробка; 2 — никелевый корпус; 3 — угольная изоляция; 4 — графитовый тигель; 5 — анод; 6 — катод; 7 — нагреватель штывового типа; 8 — катодный осадок; 9 — щековая дробилка; 10 — дробильные валики; 11 — конический промывной аппарат; 12 — порошок тория; 13 — сушильный аппарат; 14 — хранилище ториевого порошка.

При изучении механизма процесса электролиза было установлено, что  $\text{ThCl}_4$  полностью диссоциирует на ионы и при 800° С напряжение разложения его в хлористом натрии равно 2,2 в. Ионы четырехвалентного тория восстанавливаются на катоде до ионов двухвалентного тория, которые затем разряжаются до металла [114].



Рис. 38. Типичный катодный осадок тория из хлоридного электролита.

Катодный осадок (рис. 38) содержит 50-60% кристаллов металлического тория, связанных затвердевшим электролитом. После удаления катода из ванны осадок отделяют и подвергают дроблению в щековой дробилке, а затем в вальцевой мельнице до 0,4 мм. Измельченный материал подвергают выщелачиванию водой в противоточных аппаратах, после чего порошок обрабатывают водой и разбавленной серной кислотой для удаления гидролизированных солей тория.

При оптимальном режиме электролиза и чистых исходных материалах этим методом получают порошок тория чистотой свыше 99,9% с 75%-ным выходом по току и 90%-ным извлечением. Вредное влияние на электролиз оказывают сера и фосфор, поэтому их содержание в исходной соли должно быть минимальным. Такие примеси, как цирконий, железо, никель, кобальт и марганец, более электроположительны, чем торий, и осаждаются на катоде<sup>1</sup>. Редкоземельные элементы в хлоридной ванне также

частично осаждаются вместе с торием, так как их хлориды имеют напряжение разложения, близкое по своему значению к таковому для хлорида

<sup>1</sup> Для удаления их из электролита предварительно электролиз ведут на «холостом» катоде.

тория. В этом отношении электролиз из хлоридо-фторидной ванны имеет несомненное преимущество перед хлоридным электролизом, так как производит дополнительную тонкую очистку тория.

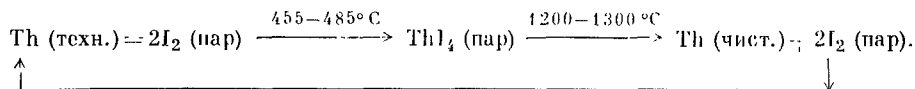
Размер частиц порошка, полученного хлоридным электролизом, изменяется от 0,84 до 0,074 м, причем около 80% частиц имеют диаметр от 0,42 до 0,094 м. Порошки металлического тория превращают в компактный металл плавкой в дуговой печи или методом порошковой металлургии.

### § 3. ИОДИДНЫЙ МЕТОД РАФИНИРОВАНИЯ ТОРИЯ

Для получения очень чистого тория в лабораторных масштабах применяют метод иодидного рафинирования. Этот метод позволяет производить глубокую очистку от неметаллических примесей, например кислорода, углерода, азота и водорода, и от других примесей, которые не взаимодействуют в условиях проведения процесса с парами иода и не образуют летучих иодидов. Иодидным методом не достигается полная очистка примесей, образующих летучие иодиды, сходные по своим свойствам с иодидами рафинируемого металла.

По данным работы [115], при иодидном рафинировании электролитического тория была достигнута очистка: от кислорода и фтора — примерно в 20 раз, от азота — в три раза и от углерода — в шесть раз. При этом содержание примесей редкоземельных элементов в иодидном тории уменьшилось примерно в пять раз, меди, железа и никеля — примерно в два раза, а примеси щелочных металлов, всегда присутствующие в электролитном металле, не были обнаружены спектральным анализом.

Техника иодидного рафинирования тория аналогична применяемой для других металлов [116]. Процесс основан на термической диссоциации  $\text{ThI}_4$  на раскаленной поверхности ториевой нити с отложением на ней чистого металла по реакции



До сих пор иодидное рафинирование тория применяют только в лабораторных масштабах для получения очень чистого металла, требующегося для изучения его свойств и других исследований. Для получения прутков иодидного тория весом в несколько сот граммов за одну операцию применяют аппарат из стекла пирекс (рис. 39).

Аппарат состоит из стеклянной колбы диаметром 100 и высотой 750 мм с двумя сваренными электродами из вольфрамовых прутков диаметром 6,4 мм. К электродам присоединены с помощью молибденовой проволоки концы ториевой проволоки диаметром 0,6 мм и общей длиной 1150 мм. К нижней части петли ториевой нити прикреплен через кварцевое изолирующее кольцо вольфрамовый груз, натягивающий нить.

Аппарат такого размера рассчитан на загрузку 4 кг ториевой стружки, помещаемой в кольцевое пространство между стенкой сосуда и молибденовым перфорированным экраном. В отдельном отводе находится запаянная

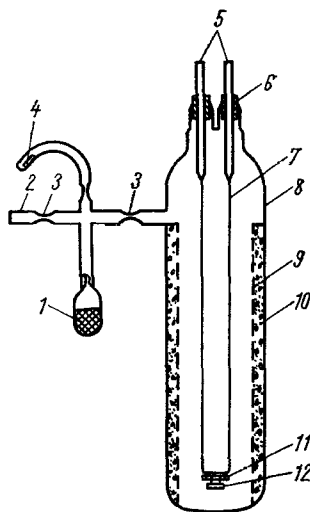


Рис. 39. Схема аппарата для иодидного рафинирования тория:

1 — ампула с иодом, 2 — патрубок в вакуумной системе; 3 — места отпаивки от вакуумной системы и отводка с ампулой, 4 — боек для вскрытия ампулы, 5 — токоподводящие W-электроды, 6 — стеклянный вил для токоподводов, 7 — ториевая нить канала; 8 — стеклянный баллон из тугоплавкого стекла, 9 — молибденовый перфорированный экран; 10 — обмотанная стружка технического тория, 11 — кварцевое изолирующее кольцо, 12 — груз из молибдена или вольфрама.

ампула с 10 г иода. Обезгаживание сырья производят при  $510^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение 24 ч. Затем аппарат охлаждают до  $260^{\circ}\text{C}$  и отпаивают от вакуумной системы.

С помощью бойка, передвигаемого магнитом, ампулу с иодом вскрывают. Иод испаряется в сосуд, после чего производят отпайку ампулы с иодом. Затем аппарат помещают в термостат, в котором температуру поддерживают в интервале  $455\text{--}485^{\circ}\text{C}$ . При этом пары иода реагируют с торием и создается некоторое давление паров  $\text{ThI}_4$ , отвечающее оптимальным условиям осаждения тория на нити.

Для сохранения постоянства температуры нити по мере увеличения ее диаметра необходимо регулировать силу тока и напряжение таким образом, чтобы величина излучаемой мощности с единицы поверхности нити оставалась постоянной. В условиях, когда можно определить истинную температуру нити, этого можно достигнуть, соблюдая соотношение  $I^{1/3} \cdot E = K$ , где  $I$  — сила тока и  $E$  — напряжение. Но истинную температуру нити, при которой необходимо вести осаждение, определить трудно. Поэтому рабочие условия осаждения подбираются опытным путем. Так, найдено, что осаждение тория начинается при таких значениях  $I$  и  $E$ , когда  $K = 0,43$  на 1 см длины нити. Практически процесс ведется при значениях  $K = 0,43 \div 0,63$ . При более высоком значении  $K$  нить перегорает. В аппарате, показанном на рис. 39, осаждение заканчивается при достижении силы тока 100 а и наращивании прутка до диаметра около 6,2 мм. Дальнейшее наращивание в колбе данного диаметра не рекомендуется из-за трудностей отвода большого количества тепла, излучаемого прутком.

Принципиально иодидное рафинирование тория можно проводить и в металлических аппаратах, аналогичных применяемым для рафинирования циркония [117]. Поскольку, однако, образование иодида тория происходит при более высокой температуре ( $455\text{--}485^{\circ}\text{C}$  вместо  $265\text{--}300^{\circ}\text{C}$  для циркония), во избежание коррозии внутренние стенки металлического аппарата должны быть покрыты молибденом или весь аппарат должен быть изготовлен из жаростойкого сплава типа хастеллой (сплав на основе никеля с 17—18% молибдена, 15—18% хрома и 5—7% железа).

## Г Л А В А VII

# МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ТОРИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Получаемые методами кальциетермического восстановления окиси и электролизом фторида или хлорида тория порошки металла превращаются в компактное состояние методом порошковой металлургии. Губчатый торий, получаемый кальциетермическим восстановлением фторида тория или магниетермическим (или натриетермическим) методами, после прессования переплавляют в слитки, которые подвергают ковке и обработке давлением.

### § 1. ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ТОРИЯ

Порошковая металлургия тория является важнейшим производственным методом изготовления из него изделий. Этот метод позволяет получить изделия с мелкокристаллической структурой непосредственно из порошков, получаемых при восстановлении, без переплавки и обработки давлением.

Наиболее полные данные о режимах получения компактного тория из электролитического и кальциетермического порошков содержатся в докладе советских исследователей, представленных на Первую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. [101]. Этот метод применяют также в Англии [118], ФРГ [119] и США [120].

По гранулометрическому составу электролитические и кальциетермические порошки тория близки между собой: 70—80% частиц имеют размеры меньше 90 *мкм*, 45% частиц — меньше 60 *мкм*; максимальный размер частиц 180 *мкм*. Химический состав порошков приведен в табл. 30 и 31. Кальциетермические порошки имеют дендритообразную структуру и состоят из спекшихся конгломератов. Частицы электролитических порошков имеют сфероидальную гладкую поверхность. Порошки тория могут быть приготовлены из губчатого металла или плотного слитка методом гидрирования с последующим дегидрированием. Удаление водорода из гидридных порошков достигается нагреванием их при 700° С в вакууме при давлении ниже 0,5 *мм рт. ст.* Гидридные порошки тория обычно грубозернисты, но легко измельчаются и становятся пирофорными. При работе с ними встречаются те же трудности, что и при работе с гидридными порошками урана.

Порошки тория имеют высокую пластичность и допускают сравнительно низкие давления прессования, хотя кальциетермические и гидридные порошки более твердые, чем электролитические, и для их прессования требуются более высокие удельные давления. Так, например, для получения цилиндрического образца плотностью 10,5—11,0 *г/см³* из кальциетермического порошка тория необходимо давление прессования 8—12 *Т/см²*, а для электролитического порошка — 6—8 *Т/см²*.

Худшая прессуемость кальциетермических порошков объясняется структурой их частиц и повышенным содержанием примесей. Для лучшего уплотнения средней части изделий при прессовании порошки тория смачивают

бензином или смесью спирта и глицерина. Прессование цилиндрических образцов (штабиков) тория производят в стальных прессформах с двусторонним сжатием. В Англии применяют гидростатическое прессование порошка тория в резиновых прессформах [26]. Порошок тория при этом загружают в резиновую герметичную цилиндрическую трубку, окруженную перфорированной стальной формой. Затем прессформу помещают в сосуд с соответствующей жидкостью, в котором производится гидростатическое прессование. При давлении прессования  $3 \text{ T/cm}^2$  получают штабики тория плотностью  $10 \text{ г/см}^3$ . Изделия из тория, полученные таким способом, имеют правильную форму, хорошую поверхность и высокую точность размеров. Этим методом можно получать изделия различной конфигурации, включая и трубки. Прессование электролитических порошков ведут обычно до плотности  $10,5 \text{ г/см}^3$  и выше.

В отличие от электролитических порошков кальциетермические порошки не рекомендуется прессовать до плотности выше  $10,3 \text{ г/см}^3$  вследствие наблюдаемого в процессе спекания вспучивания, связанного с испарением примеси кальция. В менее плотных образцах, где преобладает открытая пористость, это явление не наблюдается. Спрессованные заготовки из порошка тория спекают в вакуумных печах, в которых вакуум поддерживается не ниже  $0,001\text{--}0,005 \text{ мм рт. ст.}$  При более плохом вакууме содержание кислорода в штабиках может возрасти до  $0,2\%$  [22]. Спекание спрессованных штабиков тория начинается при  $1100\text{--}1150^\circ \text{C}$  и достигает максимума при  $1350\text{--}1400^\circ \text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры спекания до  $1570^\circ \text{C}$  плотность спеченных изделий изменяется незначительно. Для получения наиболее прочных и пластичных изделий рекомендуется температура спекания  $1300\text{--}1350^\circ \text{C}$ , при которой происходит образование новой рекристаллизованной структуры.

Время выдержки при этой температуре, когда достигается максимальная плотность, равно  $30\text{--}60 \text{ мин.}$  Необходимую температуру спекания изделий из ториевых порошков можно снизить до  $1100^\circ \text{C}$ , если применить калибровочное прессование спеченных заготовок при давлении  $10\text{--}12 \text{ T/cm}^2$  с последующим отжигом в вакууме при  $1100^\circ \text{C}$ .

Во время отжига происходит дополнительное спекание, повышается плотность и улучшаются механические свойства. Калибровочное прессование устраняет также искажение геометрической формы изделий, происходящее из-за усадки при спекании. Компактные изделия из порошков тория можно получить также горячим прессованием, когда операции прессования и спекания совмещены. Горячее прессование порошка тория производят в вакууме (остаточное давление  $20\text{--}50 \text{ мм рт. ст.}$ ) в графитовых прессформах при  $1100^\circ \text{C}$  и давлении  $85 \text{ кг/см}^2$  [22].

Этот метод позволяет получать компактный торий, превосходящий по своим механическим свойствам металл, полученный холодным прессованием и спеканием. Данные о механических свойствах металлокерамического тория приведены в табл. 10.

## § 2. ПЛАВКА И ЛИТЬЕ ТОРИЯ

Химическая активность и высокая температура плавления затрудняют плавку и литье тория. Это относится прежде всего к выбору огнеупорных тиглей, которые не взаимодействовали бы с расплавленным металлом при  $1800^\circ \text{C}$ , когда торий становится достаточно жидкотекучим. Для предупреждения загрязнения металла кислородом и азотом плавку следует вести в вакууме или атмосфере хорошо очищенного гелия или аргона. При плавке тория в вакуумных индукционных печах применяют тигли из окиси бериллия, которые оказались лучшими из испытанных огнеупоров. Они устойчивы по отношению к расплавленному торию и не подвергаются растрескиванию при резких изменениях температуры.



Плавку тория в индукционных вакуумных печах ведут в тиглях с донным розливом в графитовую изложницу (рис. 40) [96]. Плавильный тигель из окиси бериллия вставлен в графитовый предохранительный тигель, который нагревают индуктором высокочастотной установки до нужной температуры. В центральной части дна тигля имеется отверстие, соединенное через графитовую вставку с графитовой изложницей.

В период плавки отверстие в дне тигля закрыто пробкой из окиси бериллия. Для выпуска металла из тигля изложницу немного поднимают с помощью стержня, упирающегося в дно изложницы. При этом соединительная вставка приподнимает пробку из окиси бериллия. Плавильный тигель, изложница и все связанные с ним устройства помещены в герметическую камеру. Нижняя ее часть, где находится изложница, выполнена из стали и охлаждается водой. Она служит одновременно опорой печи, на которую установлен кварцевый колпак.

Теплоизоляцией служит слой графитового порошка, засыпанный в кольцевое пространство между графитовым тиглем и внутренней кварцевой трубой. Нижняя часть камеры присоединена к вакуумной системе. Индуктор для нагревания графитового тигля монтируют снаружи кварцевого колпака. При выплавке слитков весом 60 кг тория подаваемая на индуктор мощность равна 100 *кка* при частоте тока 3000 *период/сек* и напряжении на генераторе 800 *в*. После загрузки спрессованных брикетов из губки или порошка тория в печи создается вакуум порядка  $1 \cdot 10^{-3}$  *мм рт. ст.* и включается нагрев при непрерывной откачке.

Общее время плавки и литья металла в изложницу составляет около 1,5 ч. Выход металла в слиток равен 94—98%. Отливки тория имеют небольшие усадочные раковины, обработка слитка по образующей на глубину до 1,5 *мм* обеспечивает получение ровной и чистой поверхности. Литой торий имеет твердость по Бринеллю около 175, плотность 11,63 *г/см³*. Содержание примесей в металле индукционной плавки не превышает следующих величин: 2,86%  $\text{ThO}_2$ ; 0,015% бериллия; 0,03% углерода; 0,028% азота; 0,12%  $\text{SiO}_2$ ; 0,06% железа; 0,0015% магния; 0,001% цинка.

Загрязнение металла примесями из тигля можно устранить при плавке в дуговых печах с медным охлаждаемым кристаллизатором. Для этих целей применяют дуговые печи с расходуемым и нерасходуемым электродами, аналогичные применяемым для плавки урана (см. часть первая, гл. XVI, рис. 161 и 162). Для плавки тория в производственных условиях используют дуговые печи с расходуемыми электродами. Electroды готовят прессованием штанг из порошка или губки с последующей сваркой для получения необходимой длины. Подачу расходуемого электрода производят либо с помощью роликов, служащих одновременно для электроподвода, либо с помощью штанги, к которой присоединен расходный электрод. Дуговую плавку тория ведут в вакууме или в атмосфере инертного газа. Печи обычно работают на постоянном токе, причем катодом служит расхо-

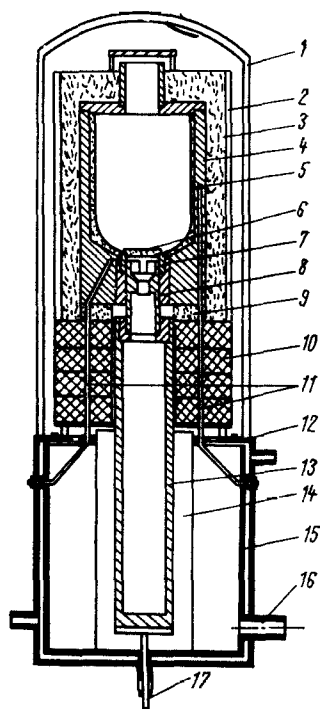


Рис. 40. Схема индукционной печи для плавки тория:

1 — кварцевый колпак; 2 — кварцевая труба; 3 — графитовый порошок; 4 — графитовый тигель; 5 — тигель из окиси бериллия; 6 — пробка из окиси бериллия; 7 — кольцевая вставка из окиси бериллия; 8 — графитовая вставка, служащая для подъема пробки из окиси бериллия и слива металла в изложницу; 9 — огнеупорная подставка из карбонизированной глины; 10 — огнеупорная изоляция; 11 — термонара; 12 — уплотняющая прокладка из неофена; 13 — графитовая изложница; 14 — графитовая подставка для изложницы; 15 — стальная охлаждаемая водой камера; 16 — патрубок к вакуумной системе; 17 — стержень для подъема изложницы.

дущий электрод, а анодом — расплавленная ванна кристаллизатора. Сплавы тория готовят точно так же, как и сплавы урана (см. часть первая, гл. XVI, § 4).

### §. 3. ОБРАБОТКА ТОРИЯ ДАВЛЕНИЕМ

Металлический торий технической чистоты ковек и легко деформируется даже в холодном состоянии. Примеси в металле до 0,2 вес. % кислорода и до 0,1 вес. % азота существенного влияния на его обрабатываемость не оказывают. Включения окиси и нитридов присутствуют в тории в виде круглых зерен, и металл при деформации обтекает эти частички. Такой металл легко может быть прокатан как в холодную, так и в горячую. Более сильное влияние на пластичность тория оказывает углерод. Он упрочняет торий и вызывает его резкое охрупчивание уже при содержании 0,12 %. Сильно ухудшает обрабатываемость тория также примесь алюминия. Последний делает торий красноломким при содержании алюминия выше 0,3 %. При прокатке даже в горячую такой металл растрескивается.

Для тория не существует температурной области, в которой он был бы хрупок. Поэтому он легко может быть прокатан на обычном оборудовании как в горячую, так и в холодную. Горячую прокатку тория ведут при 750–850° С с обжатием от 25 до 30 % за один проход [79]. Операцию прокатки при этом следует вести возможно быстрее, так как вследствие низкой теплоемкости металл быстро охлаждается.

Предварительная горячая обработка тория значительно улучшает способность металла к холодному деформированию. Так, предварительно прокатанный в горячую лист тория можно обжать в холодную на 80–90 % без значительных трещин по кромкам [28]. Горячекатаный лист толщиной 0,5 мм можно прокатать в фольгу толщиной 0,025 мм без промежуточных отжигов. Литые слитки тория легко обрабатываются выдавливанием. Выдавливание производят при температурах от 470 до 1000° С. Перед выдавливанием ториевые заготовки нагревают в соляной ванне в течение 1 ч при 740° С. Пресс-инструмент и все приспособления нагревают до 340° С, причем в качестве смазки применяют суспензию графита в масле. Вместо смазки было рекомендовано проводить прокатку тория в медных или железных оболочках [79]. Но при высоких температурах выдавливания медь и железо взаимодействуют с торием, поэтому в процессе сдирания оболочек имеют место потери тория. При выдавливании тория без оболочек необходимо несколько повышать температуру выдавливания или увеличивать давление. На предприятиях Национальной свинцовой компании (США) выдавливание прутков тория диаметром 26–65 мм производят на прессе мощностью 2450 Т. Давление истечения тория при этом составляет 14 Т/см<sup>2</sup>.

Нагретые до 955° С слитки тория диаметром 180 мм легко куются до различных диаметров без промежуточных нагревов, причемковка производится молотом мощностью 7,5 Т [96].

Прутки тория малых диаметров легко обрабатываются на ротационно-ковочной машине. При этом прутки диаметром до 10 мм удается проковать в проволоку диаметром 1,6 мм без промежуточных отжигов [28]. Прутки тория можно обрабатывать также и на волочильном стане.

Волочением специальных заготовок из тория можно получить также тонкостенные трубки. Прутки и слитки тория можно обрабатывать также штампованием и резанием. При этом термообработка тория не имеет важного значения, так как металл достаточно мягок для обработки на холоду и не требует промежуточных отжигов. Для предупреждения самовозгорания стружки тория при обработке резанием применяют охлаждающие жидкости.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Мощность АЭС и количество выработанной ими электроэнергии на апрель 1967 г. \*

| Страна и название АЭС | Мощность, Мвт | Общее количество выработанной электроэнергии, Мвт·ч | Страна и название АЭС | Мощность, Мвт | Общее количество выработанной электроэнергии, Мвт·ч |
|-----------------------|---------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------------------------------------|
| <b>США</b>            |               |                                                     | <b>Италия</b>         |               |                                                     |
| «Шиппингпорт»         | 100           | 2 938 015                                           | «Латина»              | 210           | 5 310 211                                           |
| «Дрезден»             | 210           | 6 648 993                                           | «Гарильяно»           | 169           | 2 899 699                                           |
| «Янки»                | 185           | 6 765 458                                           | «Энрико Ферми»        | 252           | 3 387 899                                           |
| «Индиан-Пойнт»        | 292           | 4 754 695                                           |                       |               |                                                     |
| «Биг-Рок-Пойнт»       | 75            | 1 053 120                                           |                       |               |                                                     |
| «Гумбольдт-Бей»       | 70            | 1 119 185                                           | Всего                 | 622           | 11 627 809                                          |
| «Сакстон»             | 4,3           | 60 662                                              |                       |               |                                                     |
| «Элк-Ривер»           | 22            | 408 259                                             | <b>Япония</b>         |               |                                                     |
| «Пиква»               | 11,4          | 70 660                                              | JPDR                  | 12,5          | 84 971                                              |
| «Нарр»                | 17            | 212 216                                             | JAPCo-1               | 169           | 6 054 461                                           |
| EBR-2, Айдахо         | 20            | 77 323                                              |                       |               |                                                     |
| Boopus                | 16,5          | 55 865                                              | Всего                 | 181,5         | 690 432                                             |
| NPR, Хэпфорд          | 800           | 21 263 387                                          |                       |               |                                                     |
| «Спу-Фолс»            | 58            | 34 940                                              | <b>ФРГ</b>            |               |                                                     |
| «Энрико Ферми»        | 69,5          | 1 170                                               | «Гундремминген»       | 237           | 542 934                                             |
| Всего                 | 1950,7*4      | 26 326 908                                          | «Каль»                | 15            | 366 388                                             |
|                       |               |                                                     | MZFR                  | 50            | 147 101                                             |
| <b>Великобритания</b> |               |                                                     | Всего                 | 302           | 1 056 423                                           |
| «Колдер-Холл» **      | 219 }         | 26 626 778                                          |                       |               |                                                     |
| «Чапел-Кросс» ***     | 228 }         |                                                     | <b>Бельгия</b>        |               |                                                     |
| «Беркли» ***          | 334,4         | 8 994 366                                           | BR—3, Моль            | 11,4          | 136 110                                             |
| «Брадуэлл» ***        | 374,1         | 10 839 845                                          |                       |               |                                                     |
| «Ханстертон» ***      | 360           | 7 246 220                                           | <b>Канада</b>         |               |                                                     |
| «Хинкли-Пойнт» ***    | 664,1         | 8 325 958                                           | NPD, Рольфтон         | 22            | 653 565                                             |
| «Траусвинит» ***      | 584,8         | 4 851 418                                           |                       |               |                                                     |
| AGR, Уиндсейл         | 41            | 948 768                                             | <b>Швеция</b>         |               |                                                     |
| «Сайзуэлл» ***        | 652,5         | 2 605 297                                           | «Агеста»              | 10            | 94 276                                              |
| DFR, Даунри           | 13,5          | 201 443                                             |                       |               |                                                     |
| «Данджнесс-А» ***     | 576,6         | 5 143 003                                           |                       |               |                                                     |
| Всего                 | 4048,0        | 75 783 096                                          |                       |               |                                                     |
| <b>Франция</b>        |               |                                                     |                       |               |                                                     |
| «Маркуль» ***         | 85            | 3 215 335                                           |                       |               |                                                     |
| «Шипо» ***            | 270           | 2 225 066                                           |                       |               |                                                     |
| Всего                 | 355           | 5 440 401                                           |                       |               |                                                     |

\* Nucleonics, No 6, 76 (1967).

\*\* 4 реактора.

\*\*\* 2 реактора.

\*1 По состоянию на 1 октября 1967 г. в США работало уже 16 АЭС общей мощностью 2810,2 Мвт, в стадии строительства находилось еще 17 АЭС (11578,5 Мвт) и 50 АЭС планировалось построить, в том числе на 39 были заключены контракты (30806,1 Мвт) и 11 находились в стадии проектирования (9845,4 Мвт). Таким образом, общая мощность всех АЭС после ввода их в строй будет более 55 млн. квт [«Атомная техника за рубежом», № 3,45 (1968)]

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2**  
**Эффективные сечения захвата тепловых нейтронов ( $E \sim 0,025$  эв) химических элементов и их естественных изотопов**

| Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>барн | Изотоп                                                | Сечение захвата,<br>барн            | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % | Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>барн | Изотоп                                                                       | Сечение захвата,<br>барн   | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % |
|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|
| Водород  | 1                     | 0,33                                                  | H <sup>1</sup><br>H <sup>2</sup>                      | 0,33<br>0,00037                     | 0,0156                                             | Натрий   | 11                    | 0,49                                                  | Na <sup>23</sup>                                                             | 0,49                       |                                                    |
| Гелий    | 2                     | 0,008                                                 | He <sup>3</sup><br>He <sup>2</sup>                    | 5000<br>0,0068                      |                                                    | Магний   | 12                    | 0,59                                                  | Mg <sup>24</sup><br>Mg <sup>25</sup><br>Mg <sup>26</sup>                     | 0,03<br>0,27<br>0,05       | 78,60<br>10,11<br>11,29                            |
| Литий    | 3                     | 70                                                    | Li <sup>6</sup><br>Li <sup>7</sup>                    | 950<br>0,033                        | 7,52<br>92,48                                      | Алюминий | 13                    | 0,215                                                 | Al <sup>27</sup>                                                             | 0,215                      |                                                    |
| Бериллий | 4                     | 0,009                                                 | Be <sup>9</sup>                                       | 0,009                               |                                                    | Кремний  | 14                    | 0,13                                                  | Si <sup>28</sup><br>Si <sup>29</sup><br>Si <sup>30</sup>                     | 0,08<br>0,3<br>0,2         | 92,27<br>4,68<br>3,05                              |
| Бор      | 5                     | 750                                                   | B <sup>10</sup><br>B <sup>11</sup>                    | 400<br><0,05                        | 18,83<br>81,17                                     | Фосфор   | 15                    | 0,19                                                  | P <sup>31</sup>                                                              | 0,19                       |                                                    |
| Углерод  | 6                     | 0,0045                                                | C <sup>12</sup><br>C <sup>13</sup><br>C <sup>14</sup> | 0,0045<br>0,001<br>10 <sup>-6</sup> | 1,108                                              | Сера     | 16                    | 0,49                                                  | S <sup>32</sup><br>S <sup>33</sup><br>S <sup>34</sup>                        | 0,50<br>0,14<br>0,26       | 95,05<br>0,74<br>4,20                              |
| Азот     | 7                     | 1,78                                                  | N <sup>14</sup><br>N <sup>15</sup>                    | 1,78<br>0,00008                     | 0,38                                               | Хлор     | 17                    | 31,6                                                  | Cl <sup>35</sup><br>Cl <sup>37</sup>                                         | 43<br>0,6                  |                                                    |
| Кислород | 8                     | 0,0002                                                | O <sup>16</sup><br>O <sup>17</sup><br>O <sup>18</sup> | 0,0016<br><0,5<br>0,00022           | 0,204<br>(в O <sub>2</sub><br>воздуха)             | Аргон    | 18                    | 0,6                                                   | Ar <sup>36</sup><br>Ar <sup>38</sup><br>Ar <sup>40</sup><br>Ar <sup>41</sup> | 6,0<br>0,8<br>0,53<br>0,06 | 0,337                                              |
| Фтор     | 9                     | 0,009                                                 | F <sup>19</sup>                                       | 0,009                               |                                                    | Калий    | 19                    | 1,97                                                  | K <sup>39</sup><br>K <sup>40</sup><br>K <sup>41</sup>                        | 1,9<br>70<br>1,2           | 98,09<br>0,0119<br>6,91                            |
| Неон     | 10                    | 0,1                                                   | Ne <sup>20</sup><br>Ne <sup>22</sup>                  | 0,04                                | 90,92<br>8,82                                      |          |                       |                                                       |                                                                              |                            |                                                    |

| Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата есте-<br>ственной смеси,<br>барн | Изотоп                                                                                           | Сечение захвата,<br>барн       | Содержа-<br>ние в<br>естествен-<br>ной смеси,<br>% | Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата есте-<br>ственной смеси,<br>барн | Источн                                                                                           | Сечение захвата,<br>барн          | Содержа-<br>ние в<br>естествен-<br>ной смеси,<br>% |
|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|
| Кальций  | 20                    | 0,42                                                  | Ca <sup>40</sup><br>Ca <sup>42</sup><br>Ca <sup>44</sup><br>Ca <sup>48</sup>                     | 0,2<br>40<br>0,6<br>1,1        | 96,97<br>0,64<br>2,06<br>0,185                     | Никель   | 28                    | 4,5                                                   | Ni <sup>58</sup><br>Ni <sup>60</sup><br>Ni <sup>61</sup><br>Ni <sup>62</sup><br>Ni <sup>64</sup> | 4,2<br>2,5<br>2,0<br>15,0<br>3,0  | 67,76<br>26,16<br>1,25<br>3,66<br>1,16             |
| Скандий  | 21                    | 11,8                                                  | Sc <sup>45</sup>                                                                                 | 11,8                           |                                                    | Медь     | 29                    | 3,59                                                  | Cu <sup>63</sup><br>Cu <sup>65</sup>                                                             | 4,3<br>2,1                        | 69,1<br>30,9                                       |
| Титан    | 22                    | 5,6                                                   | Ti <sup>46</sup><br>Ti <sup>47</sup><br>Ti <sup>48</sup><br>Ti <sup>49</sup><br>Ti <sup>50</sup> | 0,6<br>1,6<br>8<br>1,8<br>0,14 | 7,95<br>7,75<br>73,45<br>5,51<br>5,34              | Цинк     | 30                    | 1,06                                                  | Zn <sup>64</sup><br>Zn <sup>70</sup>                                                             | 0,5<br>0,09                       | 48,89<br>0,62                                      |
| Ванадий  | 23                    | 4,7                                                   | V <sup>51</sup><br>V <sup>50</sup>                                                               | 4,5<br>—                       |                                                    | Галлий   | 31                    | 2,8                                                   | Ga <sup>69</sup><br>Ga <sup>71</sup>                                                             | 1,8<br>4,5                        |                                                    |
| Хром     | 24                    | 2,90                                                  | Cr <sup>50</sup><br>Cr <sup>52</sup><br>Cr <sup>53</sup><br>Cr <sup>54</sup>                     | 16,0<br>0,7<br>47<br><0,3      | 4,31<br>83,76<br>9,55<br>2,38                      | Германий | 32                    | 2,2                                                   | Ge <sup>70</sup><br>Ge <sup>72</sup><br>Ge <sup>73</sup><br>Ge <sup>74</sup><br>Ge <sup>76</sup> | 3,3<br>0,9<br>14,0<br>0,6<br>0,35 | 20,54<br>27,37<br>7,67<br>36,74<br>7,67            |
| Марганец | 25                    | 12,6                                                  | Mn <sup>55</sup>                                                                                 | 12,6                           |                                                    | Мышьяк   | 33                    | 4,1                                                   | As <sup>75</sup>                                                                                 | 4,1                               |                                                    |
| Железо   | 26                    | 2,43                                                  | Fe <sup>54</sup><br>Fe <sup>56</sup><br>Fe <sup>57</sup><br>Fe <sup>58</sup>                     | 2,2<br>2,5<br>2,4<br>0,8       | 5,84<br>91,68<br>0,31                              | Селен    | 34                    | 12                                                    | Se <sup>74</sup><br>Se <sup>76</sup><br>Se <sup>77</sup><br>Se <sup>78</sup><br>Se <sup>80</sup> | 41<br>82<br>40<br>0,4<br>0,53     | 0,87<br>9,02<br>7,58<br>23,52<br>49,82             |
| Кобальт  | 27                    | 34,8                                                  | Co <sup>59</sup>                                                                                 | 34,8                           |                                                    | Бром     | 35                    | 6,5                                                   | Br <sup>79</sup><br>Br <sup>81</sup>                                                             | 10,2<br>2,6                       |                                                    |

| Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>бари | Изотоп                                                                                                                                                       | Сечение захвата,<br>бари                                | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % | Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>бари | Изотоп                                                                                                                     | Сечение захвата,<br>бари                  | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % |
|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Криптон  | 36                    | 28                                                    | Kr <sup>78</sup><br>Kr <sup>80</sup><br>Kr <sup>82</sup><br>Kr <sup>83</sup><br>Kr <sup>84</sup><br>Kr <sup>85</sup><br>Kr <sup>86</sup><br>Kr <sup>87</sup> | 0,3<br>90<br>40<br>200<br>0,16<br>< 15<br>0,06<br>< 600 |                                                    | Молибден | 42                    | 2,4                                                   | Mo <sup>92</sup><br>Mo <sup>95</sup><br>Mo <sup>96</sup><br>Mo <sup>97</sup><br>Mo <sup>98</sup><br>Mo <sup>100</sup>      | < 0,006<br>13<br>1<br>2<br>0,13<br>0,2    | 15,86<br>15,70<br>16,50<br>9,45<br>23,45<br>9,62   |
| Рубидий  | 37                    | 0,7                                                   | Rb <sup>85</sup><br>Rb <sup>87</sup><br>Rb <sup>88</sup>                                                                                                     | 0,90<br>0,14<br>< 200                                   | 72,45<br>27,85                                     | Технеций | 43                    | —                                                     | —                                                                                                                          | —                                         | 0                                                  |
| Стронций | 38                    | 4,16                                                  | Sr <sup>84</sup><br>Sr <sup>86</sup><br>Sr <sup>88</sup><br>Sr <sup>89</sup><br>Sr <sup>90</sup>                                                             | 100<br>1,3<br>0,005<br>< 130<br>~ 1                     | 0,56<br>9,86<br>82,56                              | Рутений  | 44                    | 2,5                                                   | Ru <sup>96</sup><br>Ru <sup>102</sup><br>Ru <sup>107</sup>                                                                 | 0,01<br>4,2<br>0,7                        |                                                    |
| Иттрий   | 39                    | 4,38                                                  | Y <sup>89</sup>                                                                                                                                              | 1,38                                                    |                                                    | Родий    | 45                    | 150                                                   | Rh <sup>103</sup>                                                                                                          | 150                                       |                                                    |
| Цирконий | 40                    | 0,18                                                  | Zr <sup>90</sup><br>Zr <sup>91</sup><br>Zr <sup>92</sup><br>Zr <sup>94</sup><br>Zr <sup>95</sup>                                                             | 0,1<br>1,5<br>0,2<br>0,07<br>0,05                       | 51,46<br>11,23<br>17,11<br>17,40<br>2,80           | Палладий | 46                    | 7                                                     | Pd <sup>108</sup><br>Pd <sup>110</sup>                                                                                     | 11<br>0,4                                 |                                                    |
| Нюбий    | 41                    | 4,1                                                   | Nb <sup>93</sup>                                                                                                                                             | 1                                                       |                                                    | Серебро  | 47                    | 60                                                    | Ag <sup>107</sup><br>Ag <sup>109</sup>                                                                                     | 30<br>84                                  | 51,35<br>48,65                                     |
|          |                       |                                                       |                                                                                                                                                              |                                                         |                                                    | Кадмий   | 48                    | 2500                                                  | Cd <sup>106</sup><br>Cd <sup>110</sup><br>Cd <sup>112</sup><br>Cd <sup>113</sup><br>Cd <sup>114</sup><br>Cd <sup>116</sup> | ~ 1<br>0,2<br>0,03<br>2500<br>0,14<br>1,4 | 1,215<br>12,39<br>24,07<br>12,26<br>28,86<br>7,58  |
|          |                       |                                                       |                                                                                                                                                              |                                                         |                                                    | Индий    | 49                    | 190                                                   | In <sup>63</sup><br>In <sup>115</sup>                                                                                      | 60<br>52                                  | 95,77                                              |

| Элемент | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>барн | Изотоп                                                               | Сечение захвата естест-<br>венной смеси,<br>барн                 | Атом-<br>ный<br>номер | Элемент   | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % | Сечение захвата,<br>барн | Изотоп                                                               | Сечение захвата,<br>барн                      | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, %       |
|---------|-----------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Олово   | 50                    | 0,65                                                  | Sn112<br>Sn116<br>Sn118<br>Sn120<br>Sn122<br>Sn124                   | 1,3<br>0,006<br>0,04<br>0,001<br>0,04<br>0,004                   | 55                    | Цезий     | 0,95<br>14,24<br>24,01<br>32,97<br>4,71<br>5,98    | 29<br>~15<br><2          | Cs133<br>Cs135<br>Cs137                                              |                                               |                                                          |
| Сурьма  | 51                    | 5,3                                                   | Sb121<br>Sb123                                                       | 5,7<br>3,8                                                       | 56                    | Барий     |                                                    | 1,47                     | Ba130<br>Ba132<br>Ba134<br>Ba135<br>Ba136<br>Ba137<br>Ba138<br>Ba139 | 0,03<br>6<br>2<br>5<br>0,4<br>4,9<br>0,6<br>4 | 0,401<br>0,097<br>2,42<br>6,59<br>7,81<br>11,32<br>71,66 |
| Теллур  | 52                    | 4,5                                                   | Te120<br>Te122<br>Te123<br>Te124<br>Te125<br>Te126<br>Te128<br>Te130 | 70<br>2,7<br>130<br>6<br>4,5<br>0,77<br>0,3<br>0,3               | 57                    | Лантан    |                                                    | 8,9                      | La139<br>La140                                                       | 8,9<br>3                                      |                                                          |
| Иод     | 53                    | 6,7                                                   | I127<br>I129<br>I131                                                 | 6,4<br>44<br>600                                                 | 58                    | Церий     |                                                    | 0,7                      | Ce136<br>Ce138<br>Ce140<br>Ce142                                     | ~25<br>~9<br>0,6<br>4,8                       | 0,193<br>0,250<br>88,48<br>11,07                         |
| Ксенон  | 54                    | 35                                                    | Xe128<br>Xe129<br>Xe130<br>Xe131<br>Xe132<br>Xe134<br>Xe135<br>Xe136 | <5<br>45<br>~5<br>120<br>~5<br>~5<br>3,5·10 <sup>6</sup><br>0,15 | 59                    | Прозеодим |                                                    | 11,2                     | Pr141                                                                | 11,2                                          |                                                          |
|         |                       |                                                       |                                                                      |                                                                  | 60                    | Неодим    |                                                    | 44                       | Nd142<br>Nd143<br>Nd144<br>Nd145<br>Nd146<br>Nd148<br>Nd150          | 18<br>290<br>5<br>50<br>10<br>3<br>2          | 27,13<br>12,20<br>23,87<br>8,3<br>17,18<br>5,72<br>5,60  |

| Элемент   | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>барн | Изотоп                                                                                                | Сечение захвата,<br>барн             | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % | Элемент  | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение за-<br>хвата естест-<br>венной смеси,<br>барн | Изотоп                                                                                                                     | Сечение захвата,<br>барн                 | Содержа-<br>ние в<br>естест-<br>венной<br>смеси, % |
|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|-----------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Прометий  | 61                    |                                                       | Pm <sup>147</sup>                                                                                     | ~ 60                                 |                                                    | Иттербий | 70                    | 36                                                    | Yb <sup>168</sup><br>Yb <sup>174</sup><br>Yb <sup>176</sup>                                                                | 11000<br>50<br>7                         |                                                    |
| Самарий   | 62                    | 8900                                                  | Sm <sup>149</sup><br>Sm <sup>151</sup><br>Sm <sup>152</sup><br>Sm <sup>154</sup>                      | 5000<br>7000<br>150<br>5             | 13,84<br>26,63<br>22,53                            | Лутеций  | 71                    | 108                                                   | Lu <sup>175</sup><br>Lu <sup>176</sup>                                                                                     | ~ 30<br>4000                             |                                                    |
| Европий   | 63                    | 4300                                                  | Eu <sup>151</sup><br>Eu <sup>152</sup><br>Eu <sup>153</sup><br>Eu <sup>154</sup><br>Eu <sup>155</sup> | 8400<br>5000<br>400<br>4000<br>13000 |                                                    | Гафний   | 72                    | 115                                                   | Hf <sup>174</sup><br>Hf <sup>176</sup><br>Hf <sup>177</sup><br>Hf <sup>178</sup><br>Hf <sup>179</sup><br>Hf <sup>180</sup> | ~ 500<br>~ 15<br>370<br>80<br>~ 60<br>13 |                                                    |
| Гадолиний | 64                    | 44000                                                 | Gd <sup>152</sup><br>Gd <sup>155</sup><br>Gd <sup>157</sup><br>Gd <sup>158</sup><br>Gd <sup>160</sup> | 420<br>70000<br>160000<br>4<br>0,8   | 0,20<br>14,73<br>15,68<br>24,87                    | Тантал   | 73                    | 21,3                                                  | Ta <sup>181</sup>                                                                                                          | 21,3                                     |                                                    |
| Тербий    | 65                    | 44                                                    | Tb <sup>159</sup>                                                                                     | 44                                   |                                                    | Вольфрам | 74                    | 19,2                                                  | W <sup>180</sup><br>W <sup>182</sup><br>W <sup>183</sup><br>W <sup>184</sup><br>W <sup>186</sup><br>W <sup>187</sup>       | ~ 20<br>19<br>11<br>2,0<br>34<br>~ 80    | 26,4<br>14,4<br>30,6<br>28,4                       |
| Диспрозий | 66                    | 1100                                                  | Dy <sup>164</sup><br>Dy <sup>165</sup>                                                                | 2700<br>4700                         | 28,18                                              | Рений    | 75                    | 84                                                    | Re <sup>185</sup><br>Re <sup>187</sup>                                                                                     | 100<br>63                                |                                                    |
| Гольмий   | 67                    | 64                                                    | Ho <sup>165</sup>                                                                                     | 64                                   |                                                    | Осмий    | 76                    | 14,7                                                  | Os <sup>181</sup><br>Os <sup>190</sup><br>Os <sup>192</sup><br>Os <sup>193</sup>                                           | ~ 20<br>8<br>1,6<br>600                  |                                                    |
| Эрбий     | 68                    | 166                                                   | Er <sup>166</sup><br>Er <sup>170</sup>                                                                | 9<br>10                              | 33,44<br>14,88                                     | Тулий    | 69                    | 118                                                   | Tm <sup>169</sup>                                                                                                          | 118                                      |                                                    |



| Элемент | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение захвата<br>естественной смеси,<br>барн | Изотоп                                                                                                                     | Сечение захвата,<br>барн                    | Содержание в<br>естественной смеси,<br>% | Элемент     | Атом-<br>ный<br>номер | Сечение захвата<br>естественной смеси,<br>барн | Изотоп                                                                           | Сечение захвата,<br>барн     | Содержание в<br>естественной смеси,<br>% |
|---------|-----------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|-------------|-----------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|
| Иридий  | 77                    | 440                                            | Ir <sup>191</sup><br>Ir <sup>193</sup>                                                                                     | 250<br>120                                  |                                          | Торий       | 90                    | 7,0                                            | Th <sup>230</sup><br>Th <sup>232</sup><br>Th <sup>233</sup><br>Th <sup>234</sup> | 45<br>7,0<br>1400<br>1,7     |                                          |
| Платина | 78                    | 8,1                                            | Pt <sup>195</sup><br>Pt <sup>196</sup><br>Pt <sup>198</sup>                                                                | 33,7<br>4,2<br>3,6                          |                                          | Протактиний | 91                    | —                                              | Pa <sup>231</sup><br>Pa <sup>233</sup>                                           | ~ 200<br>40                  |                                          |
| Золото  | 79                    | 95                                             | Au <sup>197</sup><br>Au <sup>198</sup>                                                                                     | 95<br>38000                                 |                                          | Уран        | 92                    | 3,5                                            | U <sup>234</sup><br>U <sup>235</sup><br>U <sup>238</sup><br>U <sup>239</sup>     | 80<br>101<br>2,8<br>22       |                                          |
| Ртуть   | 80                    | 380                                            | Hg <sup>196</sup><br>Hg <sup>199</sup><br>Hg <sup>200</sup><br>Hg <sup>201</sup><br>Hg <sup>202</sup><br>Hg <sup>204</sup> | 2500<br>2000<br>< 60<br>< 60<br>3,8<br>0,47 |                                          | Нептуний    | 93                    | —                                              | Np <sup>237</sup>                                                                | 150                          |                                          |
| Таллий  | 81                    | 3,3                                            | Tl <sup>203</sup><br>Tl <sup>205</sup>                                                                                     | 11<br>0,7                                   | 70,5                                     | Плутоний    | 94                    | —                                              | Pu <sup>238</sup><br>Pu <sup>239</sup><br>Pu <sup>241</sup><br>Pu <sup>242</sup> | 400<br>361<br>~ 250<br>~ 100 |                                          |
| Свинец  | 82                    | 0,17                                           | Pb <sup>204</sup><br>Pb <sup>206</sup><br>Pb <sup>207</sup><br>Pb <sup>208</sup>                                           | 0,9<br>0,03<br>0,70<br>0,0045               | 1,48<br>23,6<br>22,6<br>58,3             | Америций    | 95                    | —                                              | Am <sup>241</sup><br>Am <sup>242</sup><br>Am <sup>243</sup>                      | 700<br>4000<br>~ 50          |                                          |
| Бисмут  | 83                    | 0,032                                          | Bi <sup>209</sup>                                                                                                          | 0,032                                       |                                          | Кюрий       | 96                    | —                                              | Cm <sup>242</sup>                                                                | —                            |                                          |
| Полоний | 84                    | —                                              | Po <sup>210</sup>                                                                                                          | —                                           |                                          | Берклий     | 97                    | —                                              | Bk <sup>243</sup>                                                                | —                            |                                          |
| Астатин | 85                    | —                                              | At <sup>211</sup>                                                                                                          | —                                           |                                          | Калифорний  | 98                    | —                                              | Cs <sup>245</sup>                                                                | —                            |                                          |
| Радон   | 86                    | —                                              | Rn <sup>222</sup>                                                                                                          | —                                           |                                          | Эйнштейний  | 99                    | —                                              | Es <sup>253</sup>                                                                | —                            |                                          |
| Франций | 87                    | —                                              | Fr <sup>223</sup>                                                                                                          | —                                           |                                          | Фермий      | 100                   | —                                              | Fm <sup>255</sup>                                                                | —                            |                                          |
| Радий   | 88                    | —                                              | Ra <sup>226</sup><br>Ra <sup>228</sup>                                                                                     | ~ 15<br>~ 40                                |                                          | Менделевий  | 101                   | —                                              | Md <sup>256</sup>                                                                | —                            |                                          |
| Актиний | 89                    | —                                              | Ac <sup>227</sup>                                                                                                          | 500                                         |                                          | (Нобелий)   | 102                   | —                                              | No <sup>254</sup>                                                                | —                            |                                          |
|         |                       |                                                |                                                                                                                            |                                             |                                          | Лоуренсий   | 103                   | —                                              | Lr <sup>257</sup>                                                                | —                            |                                          |

## Л И Т Е Р А Т У Р А

### К ПЕРВОЙ ЧАСТИ

1. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13. М.-Л., ГНТИ, 1947, стр. 369.
2. С и б о р г Г. Т., К а ц Дж. Дж. Химия актинидных элементов. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960.
3. С м и т Г. Д. Атомная энергия для военных целей. Перев. с англ. М., Трансжелдориздат, 1946.
4. Материалы для ядерных реакторов. Перев. с англ. Под ред. Ю. Н. Сокурского. М., Госатомиздат, 1963.
5. П а т т о н Ф. С., Г у д ж и н Д. М., Г р и ф ф и т с В. Л. Ядерное горючее на основе обогащенного урана. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1966, стр. 7.
6. «Атомная энергия», 19, вып. 2, 219 (1965); 22, вып. 1, 68 (1967); 23, вып. 3, 263 (1967).
7. Труды Третьей Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964. Т. 1—16, New York, Published by the United Nations, 1966; см. также «Атомная энергия», 18, вып. 2, 157 (1965).
8. П е т р о с ь я н ц А. М. «Атомная энергия», 20, вып. 3, 199 (1966); 23, вып. 5, 379 (1967); см. также «Атомная техника за рубежом», № 4, 11 (1967).
9. С и н е в Н. М. и др. Малогабаритная атомная электростанция ТЭС-3. Proc. of the Third International Conference, Geneva, 1964, Vol. 6, p. 462.
10. М и л л и о н щ и к о в Д. М. и др. «Атомная энергия», 17, вып. 5, 329 (1964).
11. В а л л а н с Дж. Доклад США на сессии Международной энергетической конференции. Токио (окт. 1966); см. перев. «Атомная техника за рубежом», № 5, 9 (1967); см. также «Атомная техника за рубежом», № 6, 11 (1967); № 2, 7 (1968).
- 11а. G r a y J. Energie Nucleaire, No. 7, 447 (1966); см. перев. «Атомная техника за рубежом», № 5, 3 (1967).
12. H a f s t a d L. R. The Role of Engineering in Nuclear Energy Development, TID-5031, 1951, p. 34.
13. K i n g d o n К. Н. Nucleonics, 10, No. 4, 18 (1952).
14. Основные черты геохимии урана. Под ред. А. П. Виноградова. М., Изд-во АН СССР, 1963.
15. Е м е л ь я н о в В. С. «Техника и вооружение», № 5, 38 (1965).
16. К у р ч а т о в И. В. Речь на XX съезде КПСС. Материалы XX съезда КПСС. М., Госполитиздат, 1956.
17. А л е к с а н д р о в А. П. «Атомная энергия», 5, вып. 3, 257 (1958); 13, вып. 2, 109 (1962).
18. М а л и н о в с к и й Р. Я. Речь на XXIII съезде КПСС. Материалы XXIII съезда КПСС. М., Госполитиздат, 1966.
19. Г о р ш к о в С. Г. Кругосветное подводное плавание советских атомных судов. Газета «Правда», № 93 (17410), 3 апреля 1966 г.
20. «Атомная техника за рубежом», № 3, 13 (1966); № 6, 45 (1967); № 9, 46 (1967); № 1, 46 (1968).
21. Е м е л ь я н о в В. С. «Атомная энергия», 5, вып. 3, 217 (1958); 11, вып. 4, 301 (1961).
22. Б е н е д и к т М., П и г ф о р д Т. Химическая технология ядерных материалов. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960.
23. М у х и н К. Н. Введение в ядерную физику. М., Атомиздат, 1965.
24. М э р р е й Р. Л. Введение в ядерную технику. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
25. Л е й п у н с к и й А. И. и др. «Атомная энергия», 5, вып. 3, 277 (1958); 21, вып. 2, 84 (1966); 23, вып. 5, 396 (1967).
- 25а. H a n n u m W. Nuclear Applications, No. 1, 7 (1967); см. также «Атомная техника за рубежом», № 6, 42 (1967).
26. С и б о р г Г. Т., К а ц Дж. Актиниды. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
27. К а ц Дж., Р а б и н о в и ч Е. Химия урана. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
28. Х о л д е н А. Н. Физическое металловедение урана. Перев. с англ. М., Металлургиздат, 1962.

29. Kaufman A. G. Nuclear Reactor Fuel Elements. Metallurgy and Fabrication. New York-London, 1962.
30. Сергеев Г. Я. и др. Металловедение урана и некоторых реакторных материалов. М., Атомиздат, 1960.
31. Займовский А. С. и др. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. М., Госатомиздат, 1962; см. также изд. 2-е. М., Атомиздат, 1966.
32. Wilkinson W., Murphy W. Nuclear Reactor Metallurgy. D. Van Nostrand Co. Inc. Toronto, New York-London, 1958.
33. Rauh E., Thörn K. J. Chem. Phys., **22**, 1414 (1954).
34. Конобеевский С. Т. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 396.
35. Bridge I. R. et al. Trans. AIMS, **206**, 1282 (1956).
36. Чизуик и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 53.
37. Bates L. F., Mallard J. R. Proc. Phys. Soc. (London), **63B**, 520 (1950).
38. Сергеев Г. Я. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 333.
39. Фут. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Металлургия ядерной энергии и действие облучения на материалы». М., Metallurgizdat, 1956, стр. 89.
40. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. Перев. с англ. М., Госатомиздат, 1961.
41. Цветаев А. А. и др. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 5. М., Атомиздат, 1966, стр. 105.
42. Ядерные реакторы. Т. III. Материалы для ядерных реакторов. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 278.
43. Бутра Ф. П. и др. «Физика металлов и металловедение», **15**, вып. 6, 873 (1963).
44. Lloyd L., Chiswick H. Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs, **203**, 1206 (1955).
45. Nucl. Engng, 521 (Dec. 1957).
46. Foote F. G. Physical Metallurgy of Uranium. A Symposium conducted by American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, IMD Special Report Series No. 1, Oct. 17, 1955, p. 65.
47. Bement A. L., Wallace W. P. Martensitic Reaction for Uranium. USAEC Report IW-51084, June 25, 1957.
48. Klopes et al. J. Nucl. Materials, **8**, No. 1, 143 (1963).
49. Гуляев А. П. Металловедение. М., Оборонгиз, 1963, стр. 229.
50. Resnic R. et al. J. Nucl. Mater., **5**, 5 (1962).
51. Adda J. et al. Compt. rendu, **253**, 3 (1961).
52. Rothman S. et al. J. Appl. Phys., **33**, 6, 2113 (1962).
53. Бочвар А. А. и др. «Атомная энергия», **18**, вып. 6, 601 (1965).
54. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А., Жомов Ф. И. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 5. М., Атомиздат, 1964, стр. 92.
55. Бочвар А. А., Кузнецова В. Г., Сергеев В. С. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 370.
56. Adda J. et al. Compt. rend. Acad. sci., **247**, No. 9, 744 (1958).
57. Rothman S. et al. Trans. Met. Soc. AJME, **218**, 605 (1960).
58. Peterson N., Rothman S. Phys. Rev., **136**, No. 3A, 842 (1964).
59. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 6. М., Атомиздат, 1967, стр. 181.
- 59a. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 7. М., Атомиздат, 1968.
- 59b. Rothman S. et al. Trans. Met. Soc. AJME, **236**, No. 6, 897 (1966).
60. Чизуик, Клеман. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 184.
61. Бочвар А. А. и др. «Атомная энергия», **8**, 112 (1960).
62. Mayfield R. M. Trans. Amer. Soc. Metals, **50**, 926 (1958).
63. Бочвар А. А. и др. «Атомная энергия», **5**, 555 (1958).
64. Бочвар А. А., Томсон Г. И. «Атомная энергия», **11**, 520 (1957).
- 64a. Христенко П. И. и др. В кн. «Тр. Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 655.
65. Quere J. Dulat G. Compt. rend. Acad. sci. (Paris), **27**, No. 252, 1305 (1961).
66. Weinberg C., Quere J. Colloque de Metallurgie Relations entre Defauts a l'Echelle atomique et Proprietes macroscopique. Saclay, 1962, p. 35.
67. Loomis B. et al. Appl. Phys. Lett., **5**, 135 (1964).

68. Конобеевский С. Т. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967, стр. 255.
69. Иью. В кн. «Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы». М. ГНТИ, 1956, стр. 668.
70. Cotrell A. G. Nucl. Power, 5, No. 46, 130 (1960).
71. Seigle L. L., Castlemann R. S. Proc. Sec. Geneva Conf., 6, 55 (1958).
72. Gonser U. J. Nucl. Mat., 2, No. 1, 43 (1960).
73. Sielsbee R. H. J. Appl. Phys., 25, 961 (1954).
74. Buckley S. N. Properties Reactor Mater. and Effects Radiat. Damage. L. Butterworths, 1962, p. 413.
75. Makin M. J. et al. UK AEA Report AER-3523, 1961.
76. Silox J., Hirsch P. Phyllos. Mag., 4, No. 48, 1356 (1959).
77. Кителл, Пейн. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 310.
78. Бернс и др. Там же, стр. 325.
79. Хейуорд Б., Бэттл Г. «Атомная техника за рубежом», № 3, 40 (1959).
80. Bellamy R. Uranium and Graphite. Proc. Symp., London, 27, March 1962.
81. Доклад № 622 (США), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).
82. Доклад № 239 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
83. Blake L. B. J. Nucl. Energy, 14, No. 1, 31 (1961); 15, No. 2—3, 140 (1961).
84. Займовский А. С. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 573.
85. Roberts A., Cotrell A. Phyllos. Mag., No. 8, 711 (1956).
- 85а. Конобеевский С. Т. и др. В кн. «Исследования в области геологии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 263. (Докл. советской делегации на Международной конф. по мирному использ. атомной энергии, Женева, 1955).
86. Хейуорд Д., Бетта Г. «Атомная техника за рубежом», № 3, 40 (1959).
87. Quere Y., Nakache F. J. Nucl. Mat., 2, 208 (1959).
88. Garlik A., Shaw D. J. Nucl. Mat., 16, No. 3, 333 (1965); см. также «Атомная техника за рубежом», № 11, 5 (1966).
89. Gmelins. Handbuch der anorganischen Chemie. Uran und Isotope. System-number 55, 1936.
90. Nucleonics, No. 1, 64 (1964). См. также «Атомная техника за рубежом», № 5, 19 (1964).
91. Bigeleisen J. J. Amer. Chem. Soc., 76, No. 23, 5957 (1954).
92. Мертен и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 29.
93. Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы. Т. II. Техника ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
94. Саллер, Руг. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 141.
95. Blumenthal B. J. Nucl. Mat., 2, No. 3, 197 (1960).
- 95а. Buzzard R. et al. J. Res. Natl. Bur. Standards, 50, № 2, 63 (1953).
96. Кутайцев В. И. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962; см. также Раф Ф., Бауэр А. «Сплавы урана и тория». Материалы ин-та Бэттла. Перев. с англ. М., Изд. управления информации и выставок, 1960.
97. Bentle G. G. A physical metallurgical study of thoriumrich thorium-uranium alloys. Atomic International — NAA-SR-2069, 1958.
98. Chioffi P. et al. J. Metals, 9, 51 (1957).
99. Bacziger N. et al. Acta crystallogr., 2, 258 (1949); 5, 394 (1952).
100. Rogers B. et al. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2, 244 (1957).
101. Конобеевский С. Т. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 396.
102. Иванов О. С., Бадаева Г. А. Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием. М., Госатомиздат, 1961.
103. Calkins S. D. et al. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2, 260 (1957).
104. Kittel I. H., Paine S. H. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2 (1957).
105. Vagi I., Martin D. C. BMI-942, Aug. 16, 1954.
106. Nucl. Engng., 2, No. 12, 112 (1957).
107. Сэллер. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы», М., Металлургиздат, 1956 стр. 242.
108. Каннинггем, Бойл. Там же, стр. 286.

109. Гибсон Г., де Бойзленк Д. Тр. Международной конференции по порошковой металлургии. Нью-Йорк, 1965; см. также «Атомная энергия», 21, вып. 1, 67 (1966).
110. Самойлов А. Г., Каштанов А. И., Волков В. С. Дисперсионные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. М., Атомиздат, 1965.
111. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy. Vol. 2. N.-Y., 1962.
112. Ziegler S. T., Chiswick H. H. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2 (1958).
113. Чизуик и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 53.
114. Киттел и Пейн В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1955, стр. 309.
115. Гатимер В. Окислительные потенциалы. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
116. Черняев И. И., Эллерт Г. В. «Атомная энергия», 14, 383 (1963); см. также Комплексные соединения урана. Под ред. И. И. Черняева. М., Наука, 1964.
117. Ahrland S. Acta chem. scand., 5, 1151 (1951).
118. Ibid., p. 1271.
119. Ahrland S., Larsson R. Acta chem. scand., 8, 354 (1954).
120. Мак-Пейн Л. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургиздат, 1957, стр. 38.
- 120a. Betts R., Michels R. J. Chem. Soc., № 2, 286 (1949).
- 120b. Thamer B. J. Amer. Chem. Soc., 79, 4398 (1957).
121. Sutton J. Chem. Soc., 275 (1949).
122. Blake C. et al. J. Amer. Chem. Soc., 78, 5978 (1956).
123. Vaughan D., Melton C., Gerd A. Report NBMJ 1175, March 1957.
124. Blum P., Guinet Ph., Vaugoueau H. Comptes Rendu, 2<sup>e</sup> Sem., 275, No. 22 (1963).
125. Dawson J. K., Sowden R. G. Chemical Aspects of Nuclear Reactors. Vol. 1, London — Butterworths, 1963.
126. Bell Ed. Uranium Dioxide:  $UO_2$ . Properties and Nuclear Applications. Available from Superintendent of Documents, Washington 25, D. C. July, 1961.
127. Chalder G. H. et al. Proc. Sec. Geneva Conf., 6, 590 (1958).
128. Dean A. M. USAEC Report AERE-R3411, 1960.
129. Placek C., North E. Ind. Eng. Chem., 52, 458 (1960).
130. Mallinkrodt Chemical Company — Improvements in the preparation of ammonium diuranat. U. S. Patent Spec. No. 845235 (1960).
131. Wirths G., Ziehl L. Proc. Sec. Geneva Conf., 4, 16 (1958).
132. Неймарк, Спаларис. Доклад № 233 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.
133. Джонс В. Основы порошковой металлургии. М., «Мир», 1965, стр. 344.
134. Bel A., Carteret Y. Proc. Sec. Geneva Conf., 6, 612 (1958).
135. Nuclear Fuels and Materials Developments, TID-11295, 1961.
136. Runfors N. et al. Proc. Sec. Geneva Conf., 6, 605 (1958).
137. Murray, Williams. Proc. Geneva Conf., 6, 538 (1958).
138. Belle J. Ibid., p. 569.
139. Murray P. et al. Symposium on fuel element technology, Paris, Nov., 1957.
140. Власов В. Г. Исследование процессов диссоциации, окисления и восстановления оксидов урана. Докторская диссертация, Урал. политехнический институт им. С. М. Кирова, г. Свердловск, 1963.
141. Matzke H., Linder R. Atomkernenergie, No. 1—2, 2 (1964).
- 141a. Горбань Ю. А., Павлинов Л. В., Быков В. Н. «Атомная энергия», 22, вып. 6, 465 (1967).
142. Carbides in Nuclear Energy. Vol. 2, Ed. L. Russel, Macmillan and Co., Std., 1964. См. также «Атомная техника за рубежом», № 7, 25 (1966); № 4, 16 (1968).
143. Hergqvist K. Nucleonics, 17, No. 7, 49 (1959).
- 143a. Термоэмиссионное преобразование энергии. Сб. статей. М., Атомиздат, 1964.
144. Доклад № 235 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.
145. Там же, доклад № 237 (США).
146. Там же, доклад № 122 (Англия).
147. Там же, доклад № 554 (Италия).
148. Goslee D. Nucleonics, 21, No. 7, 48 (1963).
149. Доклад № 19 (Канада), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
150. Там же, доклад № 240 (США).
151. Там же, доклад № 3386 (СССР).
152. Ainscough J. Nucl. Engng, 8, No. 87, 272 (1963).

153. Sayers J. Nucl. Engng, 9, No. 94, 96 (1964).
154. Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М., Атомиздат, 1964.
155. Frost B. R. et al. Venice Conf., Vol. 3 (1963), p. 219.
156. Ruppolds O. Nucleonics, 17, No. 5, 104 (1959).
157. Доклад № 234 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
158. Стормс Е. К. Доклад на Симпозиуме по термодинамике ядерных материалов, Вена, 22—27 июля, 1965.
159. Imoto S. et al. Proceed. of Symp. Hold at Harwell «Carbides in Nuclear Energy», Vol. 1, Nov., 1963.
160. Огнеупоры для космоса. Справочник по материалам Ин-та Бэттла. Перев. с англ. М., «Металлургия», 1967.
161. Russel L. et al. Carbides in Nuclear Energy. Vol. 1, 2. London, 1964.
162. Haas G. A., Jensen J. T. J. Appl. Phys., 31, No. 7, 1231 (1960).
163. Barnes E. et al. Progress in Nuclear Energy Series V. Vol. 1, Chap. 6—1. Pergamon Press, London, 1956.
164. Dubuisson J. et al. Proc. Second. Geneva Conf., 6, 551 (1958).
165. Меерсон Г. А. и др. «Атомная энергия», 9, 387 (1960).
166. Хаммоунд Дж., Адамсон Г. Активация спекания монокарбида урана. Тр. Международной конференции по порошковой металлургии. Нью-Йорк, 1965; см. также «Атомная энергия», 21, вып. 1, 68 (1966).
167. Иванов О. С., Бадаева Т. А. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1958, стр. 347.
168. Бенезовский Г., Руди Е. «Проблемы современной металлургии», № 6, 131 (1961).
169. «Атомная техника за рубежом», № 3, 23 (1966).
170. Keller D. L. et al. Proceed. of the 4-th Plansee Seminar-Reutte, Austria, 1961.
171. Williams J., Sambell R. J. Less-Common Metals, 1, 217 (1959).
172. Imoto S., Stöcker H. Symposium on Thermodynamic with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids. Vienna, 22—27, July 1965.
173. Stoops R., Hamme J. J. of Amer. Ceram. Soc. 47, No. 2, 69 (1964).
174. Anselin F. et al. Symposium on Carbides in Nuclear Energy. Harwell, Paper A 11, 1963, p. 113.
175. Sano T. et al. Conf. Proceeding. Vol. 1, Prague, 1—5, July, 1963, p. 429.
176. Street R. et al. J. Less-Common Metals, No. 3, 217 (1959).
177. Williams et al. J. Less-Common Metals, No. 3, 295 (1963).
178. Accary et al. J. Trouvé Carbides Nucl. Energy. Vol. 1, London, 1964, p. 29.
179. Katsura M., Sano T. J. Nucl. Scie Techn., 1, No. 1, 22 (1964).
180. Stöcker H., Nickel H., Imoto S. Deutsch. Keram. Gesellschaft., 43, No. 2, 130 (1966).
181. Bulg J., Keller D. Nucleonics, 22, No. 99, 66 (1964).
182. Litz L. M. Advance papers of an international Symposium on High Temperature Technology (October 6—9, 1959). Stanford Research Institute, California, USA, p. 162.
183. Taylor K., McMurtry C. Synthesis and fabrication of refractory uranium compounds, U.S.A.E.C. Report, NMI-1145, 1956.
184. Loch L. et al. BMI-1124, 1956.
185. Epremian E. Symposium on fuel element technology, Paris, Nov., 1957.
186. Bleiberg M., Jones L. Trans. Met. Soc., AJME, 212, 758 (1958).
187. Kittel J., Smith K. USAEC Report, ANL-5640, 1960.
188. Howe L. Atomic Energy Comission of Canada Ltd Report, CR Met-904, 1960.
189. Nichols R. Nucl. Engng, Aug., 1958.
190. Eisenkolb F. Fortschritte der Pulvermetallurgie. Bd. 2. Academic Verlag. Berlin, 1963.
191. Самсонов Г. В. Бериллиды. Киев. «Наукова думка», 1966.
192. Thummler F. Berichte DKG, No. 2, 159 (1963).
193. Рауб О., Плате В. «Проблемы современной металлургии», № 4, 102 (1952).
- 193a. Волков В. С. и др. «Атомная энергия», 11, 109 (1961).
194. Радковский А. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 717.
195. Nucl. Sci. Engng., 4, No. 3, 357 (1958).
196. Ibid., 4, No. 34, 11 (1959).
197. Howlett B. W. J. Inst. Metals, 88, 467 (1960).
198. Самсонов Г. В. и др. Бор, его соединения и сплавы. М., Металлургия, 1960.
199. Picon M., Flahaut J. Bull. Soc. Chim. France. № 6, 772—80 (1958).
200. Shalek P. J. Amer. Ceram. Soc., 46, No. 4, 155 (1963).
201. Галкин Н. П. и др. Технология урана. М., Атомиздат, 1964.
202. Галкин Н. П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961.

- 202a. Некрасова Н. П. и др. «Атомная энергия», 22, вып. 4, 296 (1967).
203. Хлопп В. Г., Герлинг Э. К. «Ж. общ. химии», 6, № 2, 1701 (1936).
204. Доклад № 464 (ЮАР), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.
205. Гольдшмидт, Верт. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 2. М., Metallurgizdat, 1956, стр. 7; там же: Уилхелм, стр. 16.
206. Эрн и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 553.
207. Смилей, Брайтер. Там же, т. 7, стр. 561.
208. Кутберт и др. Там же, т. 6, стр. 551.
209. Смилей, Брайтер. Там же, т. 7, стр. 587.
210. Лавровский и др. Там же, т. 7, стр. 615.
211. Пауэлл. Там же, т. 7, стр. 641.
212. Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы. Т. 2. Техника ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 576.
213. Annal Report ORNL 1965. Operated by Union Carbide Corp. for the US AEC, p. 20.
214. Barthold. Kerntechnik, No. 7, 315 (1966); см. также «Атомная техника за рубежом», № 12, 6—12 (1966); «Атомная энергия», 22, вып. 1, 10 (1967).
215. Граймс и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 199.
216. Smiley S. et al. Session XIII, General Information Meeting. Oak-Ridge, USA, Oct. 24—25, 1949.
217. Ruff O., Hinzelmann A. Ber., 42, 495 (1909).
218. Adams J. A. S. et al. Phys. Chem. Earth, 3, 298 (1959).
219. Нейсбург. В кн. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 73 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
220. Holland H. D., Kulp J. L. Geochim. et cosmochim. acta, 5, No. 5, 197, 214 (1954).
221. Goldschmidt V. M. Geochemistry, Oxford, 1954.
222. Brooker E., Nuffield E. Amer. Mineralogist, 37, No. 5—6, 363 (1952).
223. Хейнрих Э. У. В кн. «Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья». Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
224. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960; см. также «Атомная энергия», 23, вып. 5, 403 (1967).
225. Нейерберг Д. И. В сб. «Геологии атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 73.
226. Beaton L. Must the bomb spread. The Institute for Strategic Studies Great Britain. Nicholls and Company Ltd., 1966.
- 226a. Mining J., 267, No. 637 (1966); Engng and Mining J., 167, No. 11 (1966); см. также «Атомная техника за рубежом», № 8, 20 (1967).
227. Башлов Н. Я. Введение в технологию редких элементов. М., Госхимиздат, 1932.
228. Ласкорин Б. Н. и др. «Атомная энергия», 12, вып. 6, 503 (1962); 9, вып. 5, 485 (1960).
229. Зефиров А. П. и др. «Атомная энергия», 11, 153 (1961).
230. Галкин Н. П., Тихомиров В. Б. Основные процессы и аппараты технологии урана. М., Госатомиздат, 1961, стр. 27.
231. Стерлип Я. М. Металлургия урана. М., Госатомиздат, 1962, стр. 186.
232. Патчинг С. У. В кн. «Извлечение и очистка редких металлов». Перев. с англ. Под ред. О. П. Колчина. М., Атомиздат, 1960, стр. 128.
233. Зефиров А. П. и др. Заводы по переработке урановых руд в капиталистических странах. М., Госатомиздат, 1962.
234. Гелли и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 485.
235. Ласкорин Б. Н., Смирнова П. М., Гапتمان М. Н. Ионнообменные мембраны и их применение. М., Госатомиздат, 1961.
236. Ковда Г. А., Ласкорин Б. Н., Невский Б. В. В кн. «Советская атомная наука и техника». Юбилейное изд. М., Атомиздат, 1967, стр. 226.
237. Холлис, Макартур. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1957, стр. 17.
238. Ласкорин Б. Н., Токарев П. Н., Водолазов Л. И. В сб. «Иовообменная технология». М., «Наука», 1965, стр. 55.
239. Connick R., Nugus J. J. Amer. Chem. Soc., 74, 6012 (1952).
240. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Госатомиздат, 1961.

241. Uranium Ore Processing, NI. Ed. by Clegg I. W., Foley D. D. Adison Wisley Publ. Co., 1958.
242. Материалы Совета управляющих Международного агентства по атомной энергии, GOV/238, 15 декабря 1958 г., приложения А, В.
243. Галкин Н. П. и др. Технология переработки концентратов урана. М., Атомиздат, 1960.
244. Colani A. Bull. Soc. chim., 39, 1243 (1926).
245. Аналитическая химия урана и тория. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
246. Mellor J. W. Inorg. Theor. Chem., 14, 370 (1917).
247. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 192.
248. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. М., Госатомиздат, 1960.
249. Розен А. М. В сб. «Экстракция». Вып. 1 и 2. М., Госатомиздат, 1962.
250. Тайер В. в кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 5.
251. Мальванин. Там же, т. 7, стр. 436.
252. Lawroski S. et al. Proc. Sec. Geneva Conf., 17, 485 (1958).
253. Грейнджер В. в кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 185.
254. Nucl. Energy, 13, No. 130, 146 (1959).
255. Atomic World, 10, No. 3, 99 (1959).
256. Пауэлл В. в кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 641.
257. Zimmernann C. Ann. chim. 216, 14 (1883).
258. Moissan H. Ann. chim. phys., 7, No. 9, 264 (1896).
259. Jander Z. anorgan. und allgem. Chem., 138, 321 (1924).
260. Botolfsen. Bull. Soc. chim. France, 4, No. 45, 626 (1929).
261. Goggins J., Cronin J. Ind. Eng. Chem., 18, 114 (1926).
262. Alexander P. P. Metals and Alloys, 9, 270 (1938).
263. Driggs F., Liliendahl W. Ind. ENG. Chem., 22, 516 (1950).
264. Бекетов П. Н. Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими. Харьков, 1865.
265. Елютин В. П. и др. Ферросплавы. М., Металлургиздат, 1951.
266. Мурач Н. Н., Верятин У. Д. Внепечная металлотермия. М., Металлургиздат, 1956.
267. Копельман В. в кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 213.
268. Moissan H. Compt. rend. Acad. sci. (Paris), 116, 347 (1893).
269. Buderly J. H., Hedger H. J. Progress in Nuclear Energy S. V. Metallurgy and Fuel. Pergamon Press, London, 1956.
270. Перес М. et al. Nucleonics, 5, No. 9, 559 (1960).
271. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy. Vol. 1. N. Y., 1962.
272. Дубровин И. М., Евсеев А. К. «Атомная энергия», 9, 114 (1960).
273. Там же, стр. 192.
274. Harper J., Williams E. J. Inst. Metals, No. 5, 143 (1957).
275. Гольдшмидт Б., Верт П. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургиздат, 1956, стр. 7.
276. Декро и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 485.
277. Vertes P. Energia nucl., 3, No. 3, 199 (1961).
278. Уплхем Н. А. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы. М., Металлургиздат, 1956, стр. 16.
279. Spedding F. H. et al. U. S. Atomic Energy Commis. CT-2711. Ames. Laboratory Iowa State College. Ames., Iowa, 1956.
280. Дубровин И. М., Евсеев А. К. «Атомная энергия», 7, вып. 4, 379 (1959).
281. Koenehan J., Metcalfe W. Trans. Amer. Soc. Metals., 51, 1072 (1959).
282. Mallett M. W. et al. A Review and re-determination of Hydrogen-Uranium Relationship. Presented at the Nuclear Science and Engineering Congress, Dec. 12, 1955.
283. Nucl. Energy, 13, No. 130, 146 (1959).
284. Woodeson J. Nucl. Power, 4, No. 35 (March 1959).
285. Korruar A. et al. Proc. Sec. Geneva Conf., 4, 30 (1958).
286. Bellamany R. G., Buderly I. H. Nucl. Power, 2, No. 13 (May 1957).
287. Haynes W. B. et al. J. Metals, 8, No. 8, 1076 (1956).



288. Buddery J. H. Progress in Nuclear Energy. Series I. Metallurgy and Fuels, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1956.
289. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy. Vol. 1. N. Y., 1962, p. 416.
290. Brandt W. E., Linford H. B. Trans. Electrochem. Soc., 70, 431 (1936).
291. Marden J. W. Trans. Electrochem. Soc., 66, 39 (1934).
292. Meister L. Metal. Progr., 53, 515 (1948).
293. Kantan S. K. et al. Chem. Engng Progr. (Symposium Ser., No. 12), 50, 63 (1954).
294. Blumenthal B. J. Metals., 7, No. 11, 1199 (1955).
295. Niedrach J. M., Dearing B. A. J. Electrochem. Soc., 105, No. 6, 353 (1958).
296. Niedrach J. M. et al. Nucleonics, 16, No. 1, 64 (1958).
297. Евстюхин А. И. и др. В сб. «Металлургия и металлосодержащие чистых металлов». Вып. 1. М., Изд. МИФИ, 1959, стр. 7.
298. Смирнов М. В., Корюшин А. П., Скиба О. В. Тр. ин-та электрохимии УФАИ СССР. Вып. 8 и 9. Свердловск, 1966.
299. Rentgotiff G. W., Lowrie H. W. Metal Progr., 72, No. 3, 76 (1957).
300. Mogard H., Cabane G. Rev. metallurgie, 51, No. 9, 617 (1954).
301. Blumenthal B. Nucl. Sci. and Eng., 2, No. 4, 407 (1957).
302. Dahl A. J., Cleaves H. E. J. Res. Nat. Bur. Standards, 43, 513 (1949).
303. Евстюхин А. И. и др. В кн. «Труды Первой межвузовской конференции по чистым металлам». М., Металлургиздат, 1959, стр. 188.
304. Обзоры ин-та Беттла. Конструкционные материалы и технологии теплоделяющих элементов. Кн. 2. Перев. с англ. Под ред. Д. М. Сорова. М., Госатомиздат, 1962, стр. 13.
305. Тернер, Вильямс. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 570.
306. Chiotti P., Regres B. Metal Progr., 60, No. 3, 60 (1951).
307. Williams J., Westmacott K. H. Rev. metallurgie, 53, No. 3, 189 (1956).
308. Finniston H., How J. Metallurgy and Fuels. Vol. 1, Series V. Progress in Nuclear Energy. London, Pergamon Press Ltd., 1956, p. 69.
309. Kiffer R., Sodlatshek K. Proc. Sec. Geneva Conf., 6, 96 (1958).
310. Wordsworth A. Nuclear Fuel Handling. London — Butterworths, 1963.
311. Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии М., Атомиздат, 1967.

## КО ВТОРОЙ ЧАСТИ

1. Лаврухина А. К., Золотов Ю. А. Трансурановые элементы. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Сиборг Г., Кац Дж. Актиниды. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955; см. также Scient. Amer., 208, No. 4, 68 (1963).
3. Флеров Г. Н. и др. «Атомная энергия», 22, вып. 2, 90 (1967); 20, вып. 3, 223 (1966); 20, вып. 3, 230 (1966); 22, вып. 6, 494 (1967).
4. Мухин К. П. Введение в ядерную физику. М., Атомиздат, 1965, стр. 413.
- 4а. Флеров Г. Н. и др. «Атомная энергия», 17, 310 (1964); 21, вып. 2, 83 (1966).
5. Бегли К. Плутоний и его сплавы. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1958.
6. Nuclear Metallurgy. Vol. IX. A. Symposium on Materials for Sodium-Cooled Reactors. N. Y., 1963.
7. Hummel H. H. et al. Nucleonics, 21, No. 1, 43 (1963).
8. Eshbach J. and Goldsmith C. Ibid., p. 42.
9. Storhok B. Ibid., p. 52.
10. Материалы Международной конференции в Вашингтоне по промышленному использованию плутониевого горючего. Nucl. Engng. No. 119, 270 (1966).
11. Паттон Ф., Гуджин Д., Гриффитс В. Ядерное горючее на основе обогащенного урана. М., Атомиздат, 1966.
12. Коммерческое использование плутония. Nucl. Engng., № 120, 366 (1966); см. также «Атомная техника за рубежом», № 9, 25 (1966).
13. Перспективы повторного использования плутония. Nucleonics, № 5, 58 (1966); см. также «Атомная техника за рубежом», № 18, 32 (1966).
14. Казачковский О. Д., Кприлов Е. В. «Атомная энергия», 22, вып. 6, 439 (1967) «Атомная техника за рубежом», № 4, 3 (1968).
15. Link L. et al. Fuel Cycle Economics of Fast Reactors. Доклад № 248 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
16. Koch L. et al. Sodium Cooled Fast Breeder Reactors. Доклад № 207 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
17. Power Reactor Technology, 8, 137 (1965).
18. Dawson F. et al. Nucleonics, 23, No. 8, 101 (1965).

19. Edlund M., *Nucleonics*, 18, No. 8, 110 (1960).
20. Baker A., Ross R. Comparison of the Value of Plutonium and Uranium Isotopes in Fast Reactors, ANL-6792 (1963).
21. Federal Register, 26 (103), 4756 (1961).
22. Уилкинсон У. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Атомиздат, 1962, стр. 7.
23. *Nucleonics*, 13, No. 3, 63 (1955).
24. Николс К. М., Джиллисоп А. Х. «Атомная техника за рубежом», № 7, 44 (1958).
25. Maynard E. and Donn W. Toxicology and Pharmacology, Amino Data. US AEC, HASh-58, 30, 1959.
26. Sterner J. Industrial Health in the Atomic Energy Industry. Amer. Med. Assoc. Publication, 17 (6), 4, June 1958. National Bureau of Standards Handbook, 69, Washington (1959).
27. Beaton L. Must the bomb spread. The Institute for Strategic Studies Great Britain. C. Nicholls and Company Ltd., 1966.
28. Плутоний. Сб. докладов иностранных ученых. Перев. с англ. и франц. М., Атомиздат, 1964.
29. Коэн К., Теллер Э. «Атомная техника за рубежом», № 3, 3 (1968).
30. Лейпунский А. И. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 2. М., Атомиздат, 1959, стр. 215.
- 30а. Лейпунский А. И. и др. Доклад № 312 (СССР), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964); см. также «Атомная энергия», 17, 345 (1964).
31. Хустон Н. Ядерные реакторы. Т. 2. Техника ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 707.
32. *Appl. Atomics*, No. 375, 9 (1962).
33. Лейпунский А. И. и др. «Атомная энергия», 21, вып. 6, 450 (1966); см. также «Атомная энергия», 21, вып. 2, 84 (1966).
34. Картрайт Г. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 430.
35. «Атомная техника за рубежом», № 4, 8 (1962).
36. См. ссылку 22, стр. 142.
37. «Атомная техника за рубежом», № 7, 10 (1963).
38. Pauling L. Proc. Royl. Soc. (London), A196, 343 (1949).
39. Уолдроп и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 142.
40. Nelson R. D. J. Nucl. Mater. 20, No. 2, 153 (1966).
41. Копобеевский С. Т. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 396.
42. Бочвар А. А. и др. «Атомная энергия», 5, 5 (1958).
43. «Атомная энергия», 12, 550 (1962).
44. Ball J., Lord V. Inst. Metals, 86, No. 8, 369 (1958).
45. Kaufman A. Nuclear Reactor Fuel Elements. Metallurgy and Fabrication. New York — London, 1962.
46. Материалы для ядерных реакторов. Перев. с англ. Под ред. Ю. И. Сокурского. М., Атомиздат, 1963.
47. Коффинберри А. С. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 157.
48. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М., Госатомиздат, 1960.
49. Бочвар А. А. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 376.
50. Уобер Дж. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 102.
51. Elliott R., Larson A. Conference on Metal Plutonium. Ed. Coffinberry A. and Miner W. The Univ. of Chicago Press, 1961.
52. Elliott R. Effect of Small Amounts of Alloying Elements and Impurities on Delta-Prime Plutonium. Ph. D. dissertation, Univ. of Calif., 1958.
53. Hannum, Petherson. Nuclear News, 9, No. 4, 21 (1966).
54. Муллинс Л. и др. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 94.
55. Ранпальс Д. Д. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 380.

56. McIntosh A., Grainger J. Nucl. Engng., 7, No. 20, 122 (1962).
57. Kruger O. J. Nucl. Materials, 19, No. 1, 29 (1966).
58. Schonfeld F. et al. Progress in Nuclear Eng., Ser. 5, Vol. 2, Pergamon-Press, N. Y., 1960, см. также К у а й ц е в В. И. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962.
59. К о н о б е с е в с к и й С. Т. Диаграммы состояния некоторых систем на основе плутония. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание отделения химических наук. М., Изд-во АН СССР, 1955.
60. Лейпунский А. И. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 9. М., Атомиздат, 1959, стр. 348.
61. Dawson J., Sowden R. Chemical Aspects of Nuclear Reactors. Vol. 1, London, 1963, p. 462.
62. Roberts L. et al. Proc. Sec. Geneva Conf., 28, 215 (1958).
63. Russell L. E. Nucl. Materials, 5, No. 2, 216 (1962).
- 63а. Металловедение реакторных материалов. Кн. первая. Ядерно-горючие материалы. М., Атомиздат, 1961. (Обзоры ин-та им. Беттла).
64. Holley C., Mulford et al. Proc. Sec. Geneva Conf., 215 (1958).
65. Brett N., Russell L. Proc. Conf. Intern. sur la Metallurgie du Plutonium. Paper 5, Grenoble, 1960.
66. Уолдроп М. Б. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 667.
67. Fox A., Brett N. UK AEA Report AERE-R, 3937, 1962.
68. Pijanowski S. et al. US AEC Report, KAPL-1957, 1960.
69. Davidson J. et al. The fast oxide breeder the fuel cycle US AEC Report KAPL-1757, 1957; см. также Nucleonics, 17, No. 1, 88 (1959).
70. Harrison J. et al. US AEC Report AERE 3765, 1961.
71. Sowden R. et al. Progress in Nuclear Energy, Series IV, 5, 347, Pergamon (1962).
72. Sowden R., Stockdale G. UK AEA Report AERE-R. 3767, 1961.
73. Доклад № 238 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
74. Там же, доклад № 236 (США).
75. Storhok V. Nucleonics, 22, No. 4, 86 (1964).
76. Nucl. Engng., 9, No. 93, 55 (1962); No. 94, 96 (1964); No. 95, 135 (1964).
77. Nuclear Fuels and Materials Development, TID-14295, 1961.
78. Mulford R. et al. Proc. Conf. Intern. sur la plutonium. Paper No. 32. Grenoble, 1960.
79. Pascard R. Proc. Fourth Plansee Seminar (Reutte, Austria). 1961, p. 35.
80. Rosen S. et al. J. Materials., 10, 90 (1963).
81. Russell L. et al. Carbides in Nuclear Energy. Vol. 1, 2. London, 1964.
82. Решетников Ф. Г. и др. «Атомная энергия», 22, вып. 6, 445 (1967).
83. Tables of Thermodynamic Data. Technical Reports Series No. 38, Vienna, 7AEA, 1964, p. 9.
84. Доклад № 240 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
85. Ogard A. et al. Proc. Fourth Plansee Seminar (Reutte, Austria), 1961, p. 34.
86. Drummond J. et al. J. Chem. Soc., 4785 (Dec. 1957).
87. Hausner H. and Roboff S. Materials for Nuclear Power Reactors. Reinhold Publishing Corp. N. Y., 1955, p. 98.
88. Мартин, Майлс Н. Химическая переработка ядерного топлива. М., Госатомиздат, 1961.
89. Прусаков В. Н., Пушленков М. Ф. «Атомная энергия», 18, вып. 2, 171 (1965).
90. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Госатомиздат, 1961.
91. Доклад № 249 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
92. Доклад № 251 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
93. Хан О. Прикладная радиохимия. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
94. Старик И. Е. и др. «Ж. неорг. химия», 3, вып. 1, 3, 6, 121, 136, 139 (1958).
95. Ратнер А. И. «Докл. АН СССР», 3, 47 (1946).
96. Thompson S., Seaborg G. Progr. in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry, Vol. 1 Pergamon Press, London — New York, 1956, p. 163.
97. Гольдшмидт и др. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 606.
98. Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии М., Атомиздат, 1967.

99. Кристепсен и др. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 73.
100. Harmon K., Reas W. Conversion of Plutonium Nitrate. Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels. Brussels. TID-7534, 1957, Book 1, p. 332.
101. Мотта Е. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 733.
102. Там же, доклад № 544, стр. 720.
103. Там же, доклад № 823, стр. 707.
104. Там же, доклад № 545, стр. 726.
105. Там же, доклад № 550, стр. 743.
106. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy. Vol. 1. N. Y., 1962, p. 552.
107. Стейнберг, Фогель. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 174.
108. Доклад № 250 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
109. Chemistry and Engng., News. 34, 2690 (1956).
110. Дженкинс И. и др. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 28.
111. Бекер Р., Мараман У. Там же, стр. 56.
112. McCreary W. J. Amer. Chem., Soc., 77, 2113 (1955).
113. Хоулс и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 69.
114. Аяселли Ф. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 60.
115. Федченко В., Перлип И. «Атомная техника за рубежом», № 12, 114 (1961).
116. Wick O. Proc. Sec. Geneva Conf., 1959.
117. Prevot J., Regnaud F. Progress in Nuclear Energy, Series III. Process Chemistry, II, Pergamon Press, N. Y., 1958, p. 377.
118. Liberman J., Gorman A. Proc. Amer. Soc. Civil Engns., 80, No. 3, 1 (1954).
119. Winkler R. Chem. Technik, 10, No. 4, 9 (1958).
120. Химические процессы и оборудование. Сборник материалов КАЭ, США. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 17.
121. Christensen C. et al. Indust. Engng. Chem., 43, 1509 (1951).
122. Newell J. et al. Ind. Eng. Chem., 43, 1516 (1951).
123. Андерсон, Рормен. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. Л., Госхимиздат, 1958, стр. 790.
124. Liberman J. Nucleonics, 12, No. 12, 54 (1955).
125. Браун, Паркер, Смит. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Л., Госхимиздат, 1958, стр. 823.
126. Gruwer J., Fainman P. Nuclear Engng., No. 120, 382 (1966).
127. Reactor Fuel Processing, No. 3, 171 (1966); см. также «Атомная техника за рубежом», № 5, 22 (1967).
128. Reactor Fuel Processing, 9, No. 9, 4 (1965—1966).
129. Там же, 8, № 2, 112 (1965).
130. Там же, 9, № 2, 114 (1966).
131. Доклад № 586 (СССР), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
132. Бойер Д., Гудмен Е. Доклад SM 88/10, представленный США на Симпозиум по использованию плутония в качестве ядерного горючего. Брюссель, март 1967; см. также «Атомная техника за рубежом», № 10, 30 (1967).
133. Jaderná energie, № 3, 87 (1967); см. также «Атомная техника за рубежом», № 12, 21 (1967); № 2, 34 (1968). «Атомная энергия», 24, вып. 2, 133 (1968).

## К ТРЕТЬЕЙ ЧАСТИ

1. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13. М.—Л., ГИТИ, 1947.
2. Сяборг Г. Т., Кац Дж. Активиды. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит. 1955; см. также Хайд И. и Сяборг Г. Трансураниевые элементы. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
3. Бреслер С. Е. Радиоактивные элементы. Изд. 3. М., Гостехтеориздат, 1957.
4. The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium Held Oct., 11 (1956). American Society for Metals, cleveland, Ohio (1958); см. перев. Торий. М., Атомиздат, 1962.
5. Емельянов В. С. «Атомная энергия», 5, 217 (1958); 11, 301 (1961).
6. Лейпунский А. И., Казачковский О. Д., Шихов С. Б., Муротов В. М. «Атомная энергия», 18, вып. 4, 342 (1965).

7. Займовский А. С., Калашников В. В., Головин И. С. Тепло-выделяющие элементы атомных реакторов. Изд. 2-е. М., Атомиздат, 1966.
8. Nucl. Power, No. 69, 66 (1962).
9. Форд Дж. Проекты энергетических реакторов. Перев. с англ. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956.
10. Доклад № 785 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
11. Вейнберг Э. М. В кн. «Экспериментальные реакторы и физика реакторов». М., Гостехиздат, 1956, стр. 598.
12. Nucleonics, 21, No. 6, 60 (1963).
13. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960.
14. Лейпунский А. И. и др. «Атомная энергия», 21, вып. 6, 450 (1966).
15. Сообщения на совещании рабочей группы экспертов по использованию тория в энергетических реакторах при МАГАТЭ, 12—14 декабря 1966 г.; см. «Атомная энергия», 23, вып. 1, 86 (1967).
16. Nuclear Engng, No. 122, 536 (1966).
17. Kerntechnik, 7, 315 (1966); см. перев. «Атомная техника за рубежом», № 12, 6 (1966).
18. Mining J., 60 (May 1963).
19. Iron Age, 178, No. 11, 98 (1957).
20. Light Metals, 20, No. 227, 58 (1957).
21. Metal Progr., 71, No. 2, 97 (1957).
22. Капал Г. Е. и др. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технологии. М., Атомиздат, 1960.
23. Мухин К. Н. Введение в ядерную физику. М., Атомиздат, 1965.
24. Материалы для ядерных реакторов. Перев. с англ. Под ред. Ю. Н. Сокурского. М., Госатомиздат, 1963.
25. Hughes D. J. et al. Problems in Nuclear Engineering, Pergamon Press, London, 1957.
26. Grainger L. Uranium and Thorium. V. 8, London, 1958.
27. Меерсон Г. А. и др. В кн. «Доклады советских ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 113.
28. Килер Дж. Р. В кн. «Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы». Т. III. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 226.
29. Levesque P. and Cubicciotti D. J. Amer. Chem. Soc., 73, 2028 (1951).
30. Mallett W. M. Albrecht W. M. The corrosion of thorium in air. Battelle Memorial Institute—BMI-819 (1953).
31. Carlson O. X. et al. Metallurgy of thorium and its alloys Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Paper 566, Vol. 9, 1955, p. 74.
32. Ogden H. et al. Problems in Nuclear Engineering. Vol. 1. Pergamon Press, London, 1957, p. 200.
33. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy. Vol. 2, N. Y — London, 1962, p. 935.
34. Bentley G. G. A physical metallurgical study of thorium-rich thorium-uranium alloys. Atomics International — NAA-SR-2069, 1958.
35. Иванов О. С., Бадаева Т. А. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 347.
36. Nuclear Fuels and Materials Development. TID 14295 (1961).
37. Киттел, Пейн. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 309.
38. Кутайцев В. И. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962.
39. Федорченко В., Перлип Н. «Атомная техника за рубежом», № 12, 14 (1961).
40. Бочвар А. А. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 376.
41. Poole P., Williamson G., Marples J. J. Inst. of Metals, 86, 172 (1957).
42. Уолдрон и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 667.
43. Waldron M. Atomic and Nucl. Energy, 8 (10), 383 (1957).
44. Cramer D., Roof R. Acta Cryst., 12, 942 (1949).
45. Dawson J., Sowden R. Chemical Aspects of Nuclear Reactors. Vol. 1. London, 1963.
46. Lambertson W. et al. J. Amer. Ceram. Soc., 36, 397 (1953).
47. Lynch E. et al. Ibid., 43, 520 (1960).
48. Murray P., Livey D. Progress in Nucl. Energy. Series V. Vol. 1. Chapt 6—2. Pergamon Press, London, 1956.
49. Lang S., Knudsen F. Amer. Chem. Soc., 39(12), 115 (1956).

50. Curtis C., Johnson J. J. Amer. Chem. Soc., 40(2), 63 (1957).
51. McCreight J., Sourman H. Amer. Ceram. Soc. Bull., 35(5), 177 (1956).
52. Gmelins-Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Thorium und Isotope, No. 44, 1955.
53. Колельмап В. Материалы для ядерных реакторов. М., Атомиздат, 1962.
54. Johnson L. R. Problems in Nuclear Engineering. Vol. 1, pp. 71—78 (1957).
55. Wilson W. B. Stabilisation of CO<sub>2</sub> by valence compensation. US AEC. Reports, BMI-1318 (1959); BMI-1467 (1960).
56. Nucleonics, 21, No. 4, 74 (1963).
57. Ibid., No. 7, 36 (1963).
58. Доклад № 543 (Австралия), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. (Женева, 1964).
59. Hunt E., Rundle R. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4777 (1951).
60. Chiotti P. Thorium — Carbon System, AEC-D-3072 (1950); см также Rough F. A., Bauer A. A. Constitutional Diagrams of Uranium and Thorium. A. Wisely Publ. Co., 1958.
61. Scaife D., Wylie A. The Preparation of Thorium Carbide and Some Aspects of the High Temperature Decontamination of Irradiated Carbide Fuels Conference the Beacful Uses of Atomic Energy in Australia. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Melbourne, 1958.
62. Mallett W. et al. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4850 (1951).
63. Zachariassen W. J. Sci (Iowa State College), 6, 393 (1953).
64. Gard A., Mallet M. J. Electrochem. Soc., 101, 175 (1954).
65. Estman et al. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4019 (1950).
66. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. «Атомная энергия», 4, 107 (1956).
67. Смирнов М. В., Юшина И. Д. «Изв. АН СССР, сер. хим.», № 2, 251 (1959).
68. Scaife D., Wylie A. Proc. Sec. Geneva Conf., 4, 245 (1958).
69. Вернадский В. И. Очерки геохимии (очерк 6-й). Избранные сочинения, т. 1. М., Изд-во АН СССР. 1954, стр. 224.
70. Виноградов А. И. «Геохимия», 7, 555 (1962).
71. Чирков И. В. и др. Справочник для геологов. Вып. 72. Торий. М., Госгеолтехиздат, 1961.
72. Фропдель К. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 662.
73. Heinrich E. W. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. No. 1, Toronto — London, 1958.
74. Керр П. Ф. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Геология атомных сырьевых материалов. М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 119.
75. Твенхофф В. С., Бак К. Л. Там же, стр. 307.
76. Джонсон Дж. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 192.
77. Махадеван В. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 319.
78. Зеликман А. Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. М., Металлургияиздат, 1960.
79. Cuthbert F. L. Thorium production thechnology. Addison — Wesley, USA (1958).
80. Иппкей, Уорд. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 107.
81. Одсли и др. В сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960, стр. 428.
82. Каплан Г. Е. и др. В кн. «Доклады советских ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 105.
83. Одсли и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 165.
84. Крамхольц, Готтденкер. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургияиздат, 1958, стр. 156.
85. Каплан Г. Е., Успенская Т. А. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 274.
86. Мессерон Г. А. и др. «Атомная энергия», 3, 259 (1957).
87. Bearse A. E. et al. Chem. Engng Progr., 50, No. 5, 235 (1954).
88. Rajgoralan P. R. Ind. min J., 5, No. 4, 11 (1957).

89. Vickerу R. C. Chemistry of the Lantanous. London, 1953.
90. Родден К., Уорф Дж. Аналитическая химия урана и тория. Перев с англ. Под ред. И. И. Палеев. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
91. Евстюхин А. И., Емельянов В. С., Леонтьев Г. А. Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. I. М., МИФИ, 1959, стр. 7.
92. Маккей Х. А. Ц. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Химия ядерного горючего. М. - Л., Госхимиздат, 1956, стр. 496.
93. Куллер Ф. Л. Там же, стр. 258.
94. Грески А. Т. Там же, стр. 141.
95. Berzelius J. Pogg. Ann., 16, 385 (1929).
96. Hampel G. Rare Metals Handbook, No. 1, 431 (1954).
97. Карлсон и др. В кн. «Труды Международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Т. 9. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 100.
98. Nuclear Fuels and Materials Development, TID-11295 (1961).
99. Progress in Nuclear Energy, Ser. 111, Process Chemistry, Vol. VI, Pergamon Press, London, 1958, p. 233; см. также «Атомная техника за рубежом», № 1, 29 (1958).
100. Reid R. C. et al. Chem. Engng Progr. 54, No. 4, (1958).
101. Меерсон Г. А. и др. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 227.
102. Dean O. Methods for the Production of Thorium Metal. Second Nuclear Engineering and Science Conference. Paper № 57 — NESC-49, March, 1957.
103. Lilliendahl W. Thorium, USP 2537067 (1951).
104. Driggs F., Lilliendahl W. Ind. Eng. Chem., 22, 1302 (1930).
105. Каплан Г. Е. и др. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 223.
106. Евстюхин А. И. Тезисы докладов, представленных на конференцию по электрометаллургии легких металлов. ИИ им. Калпина. Л., 1957, стр. 74.
107. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. «Атомная энергия», 3, вып. 4, 107 (1956); вып. 5, 80 (1956).
108. Moissan H., Honigschmidt O. Ann. Chem. Phys., 8, No. 7, 182 (1905).
109. Steinberg et al. J. Electrochem. Soc., 101, 63 (1954).
110. Steinberg. Forum Report Commercial and International Developments in Atomic Energy. No. 7 (1956); pp. 425—429.
111. Gibson et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 4, 237 (1958).
112. Raynes B. et al. J. Metals, 9, No. 10, 1373 (1957).
113. Abraham L. et al. J. Electrochem. Soc., 104, No. 12, 724 (1957).
114. Каплан Г. Е. и др. Электролиз в металлургии редких металлов. М., Metallurgizdat, 1963, стр. 218.
115. Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Абанин Д. Д. Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. II. М., Госатомиздат, 1960, стр. 5.
116. Методы получения чистых металлов. Сборник статей. Под ред. В. С. Емельянова и А. И. Евстюхина. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
117. Ластмен, Керз. Металлургия циркония. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 91.
118. Smith M., Honeycombe R. J. Inst. Metals, 83, No. 4, 421 (1955).
119. Espe W. Powder Metallurgy Bull. 4, 257 (1949).
120. Lilliendahl W. Thorium Rare Metals Handbook, 1954.
121. US AEC. Report TJD 7675, 1963; см. также Хайд Э. и др. Ядерные свойства тяжелых элементов. Перев. с англ. Вып. 5. Изотопы тория, протактиния, урана. М., Атомиздат, 1968.
122. Доклад № 249 (США), представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
123. Rainey R. et al. USAEC Report ORNL-2591, 1958.
124. Oliver J. et al. USAEC Report ORNL-2668, 1959.
125. Moore J., Rainey R. USAEC Report TJD-7675, 1963.
126. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Госатомиздат, 1961.
127. Flannery G. R. Progress in Nuclear Energy. Series, III, Process Chemistry Vol. I, Pergamon Press, London — New York, 1956.
128. Harmon K., Reas-Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels. Brussels, TJD-7534, 1957, Book 1, p. 332.
129. Материалы и горючее для высокотемпературных ядерных энергетических установок М., Атомиздат, 1966, стр. 191.
130. Петерсон Э. Уаймер Р. Химия в атомной технологии. М., Атомиздат, 1967, стр. 245.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                          |   |
|------------------------------------------|---|
| Предисловие ко второму изданию . . . . . | 3 |
|------------------------------------------|---|

### Часть первая. УРАН

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Г л а в а I. Вводная . . . . . | 5 |
|--------------------------------|---|

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| § 1. История открытий урана и его положение в периодической системе . . . . | 5  |
| § 2. Применение урана . . . . .                                             | 6  |
| § 3. Уран как ядерное горючее . . . . .                                     | 11 |
| § 4. Радиоактивность и изотопный состав урана . . . . .                     | 16 |

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| Г л а в а II. Физические свойства урана . . . . . | 20 |
|---------------------------------------------------|----|

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| § 1. Кристаллическая структура урана . . . . .            | 20 |
| § 2. Плотность урана . . . . .                            | 22 |
| § 3. Термодинамические свойства урана . . . . .           | 23 |
| § 4. Коэффициенты термического расширения урана . . . . . | 27 |
| § 5. Упругие свойства урана . . . . .                     | 29 |
| § 6. Электрические и магнитные свойства урана . . . . .   | 30 |

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| Г л а в а III. Механические свойства урана . . . . . | 32 |
|------------------------------------------------------|----|

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| § 1. Общая характеристика . . . . .                      | 32 |
| § 2. Прочностные свойства урана при растяжении . . . . . | 33 |
| § 3. Прочность урана при длительных испытаниях . . . . . | 36 |
| § 4. Твердость урана . . . . .                           | 38 |
| § 5. Ударная вязкость урана . . . . .                    | 40 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Г л а в а IV. Влияние на физико-механические свойства урана механической и термической обработки . . . . . | 42 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| § 1. Свойства урана при сжатии . . . . .                       | 42 |
| § 2. Пластическая деформация и структура зерна урана . . . . . | 43 |
| § 3. Термообработка урана . . . . .                            | 50 |
| § 4. Рекристаллизация $\alpha$ -урана . . . . .                | 52 |
| § 5. Самодиффузия в уране . . . . .                            | 54 |

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Г л а в а V. Влияние на физико-механические свойства урана циклических нагревов и облучения . . . . . | 58 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| § 1. Влияние циклических нагревов и охлаждений . . . . .                                    | 58 |
| § 2. Влияние облучения . . . . .                                                            | 62 |
| § 3. Причины радиационного роста урана . . . . .                                            | 66 |
| § 4. Газовое распухание урана . . . . .                                                     | 71 |
| § 5. Изменение физико-механических свойства урана при облучении и после облучения . . . . . | 74 |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| Г л а в а VI. Химические свойства металлического урана . . . . . | 78 |
|------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| § 1. Взаимодействие урана с газами (кислородом, азотом и водородом) . . . . . | 78 |
| § 2. Взаимодействие урана с другими газами . . . . .                          | 82 |
| § 3. Взаимодействие урана с водой и паром . . . . .                           | 83 |
| § 4. Взаимодействие урана с углеродом . . . . .                               | 84 |
| § 5. Взаимодействие урана с жидкими металлами . . . . .                       | 85 |
| § 6. Взаимодействие урана с оболочками . . . . .                              | 86 |



|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Г л а в а VII. Сплавы урана</b>                                                                               | 88  |
| § 1. Общая характеристика и требования к сплавам урана                                                           | 88  |
| § 2. Уран как сплавобразующий элемент                                                                            | 89  |
| § 3. Сплавы урана с молибденом                                                                                   | 96  |
| § 4. Сплавы урана с алюминием                                                                                    | 100 |
| § 5. Сплавы урана с цирконием                                                                                    | 103 |
| § 6. Сплавы уран — фиссиум                                                                                       | 107 |
| <b>Г л а в а VIII. Соединения урана с кислородом</b>                                                             | 111 |
| § 1. Химия соединений урана                                                                                      | 111 |
| § 2. Окислы урана                                                                                                | 115 |
| § 3. Гидраты окислов урана                                                                                       | 118 |
| § 4. Двуокись урана как горючее                                                                                  | 120 |
| § 5. Приготовление порошков $UO_2$                                                                               | 121 |
| § 6. Приготовление керамики из порошков $UO_2$                                                                   | 126 |
| § 7. Свойства спеченной $UO_2$                                                                                   | 129 |
| <b>Г л а в а IX. Тугоплавкие соединения урана с углеродом, азотом, кремнием, бериллием, бором и серой</b>        | 135 |
| § 1. Соединения урана с углеродом                                                                                | 135 |
| § 2. Соединения урана с азотом                                                                                   | 148 |
| § 3. Сложные соединения урана с кислородом, углеродом и азотом                                                   | 151 |
| § 4. Соединения урана с кремнием                                                                                 | 155 |
| § 5. Соединения урана с бериллием                                                                                | 159 |
| § 6. Соединения урана с бором                                                                                    | 161 |
| § 7. Соединения урана с серой                                                                                    | 163 |
| <b>Г л а в а X. Соединения урана с фтором</b>                                                                    | 167 |
| § 1. Тетрафторид урана                                                                                           | 167 |
| § 2. Комплексные соединения $UF_4$                                                                               | 171 |
| § 3. Расплавленные фториды урана как горючее                                                                     | 174 |
| § 4. Гексафторид урана                                                                                           | 175 |
| <b>Г л а в а XI. Месторождения и руды урана</b>                                                                  | 180 |
| § 1. Уран в земной коре                                                                                          | 180 |
| § 2. Минералы урана                                                                                              | 181 |
| § 3. Месторождения урана                                                                                         | 183 |
| § 4. Технологические сорта урановых руд                                                                          | 188 |
| <b>Г л а в а XII. Методы обогащения урановых руд</b>                                                             | 190 |
| § 1. Выбор метода обогащения                                                                                     | 190 |
| § 2. Дробление и измельчение руды                                                                                | 192 |
| § 3. Выщелачивание урановых руд                                                                                  | 194 |
| § 4. Извлечение урана из растворов                                                                               | 199 |
| § 5. Состав концентратов урановых руд                                                                            | 217 |
| <b>Г л а в а XIII. Методы очистки концентратов урановых руд</b>                                                  | 219 |
| § 1. Требования к чистоте урана и выбор метода очистки                                                           | 219 |
| § 2. Осадительные методы                                                                                         | 221 |
| § 3. Экстракционный метод очистки урана                                                                          | 228 |
| <b>Г л а в а XIV. Производственные методы получения <math>UO_2</math>, <math>UF_4</math> и <math>UF_6</math></b> | 234 |
| § 1. Производство $UO_2$                                                                                         | 234 |
| § 2. Производство $UF_4$                                                                                         | 238 |
| § 3. Производство $UF_6$                                                                                         | 242 |
| § 4. Производство обогащенного $UF_6$                                                                            | 245 |
| <b>Г л а в а XV. Методы производства металлического урана</b>                                                    | 247 |
| § 1. Краткие исторические сведения                                                                               | 247 |
| § 2. Основные сведения из металлургии урана                                                                      | 248 |
| § 3. Восстановление $UF_4$ кальцием                                                                              | 253 |
| § 4. Восстановление $UF_4$ магнием                                                                               | 258 |
| § 5. Восстановление $UO_2$ кальцием и магнием                                                                    | 267 |
| § 6. Электролитический метод получения урана                                                                     | 271 |

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Г л а в а XVI. Рафинирование и обработка урана . . . . . | 277 |
| § 1. Вакуумное рафинирование и литье урана . . . . .     | 277 |
| § 2. Обработка урана давлением и резанием . . . . .      | 283 |
| § 3. Порошковая металлургия урана . . . . .              | 288 |
| § 4. Получение сплавов урана . . . . .                   | 293 |

## Ч а с т ь в т о р а я. П Л У Т О Н И Й

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Г л а в а I. Металлический плутоний . . . . .                                                                                                | 296 |
| § 1. Краткая история открытия плутония и трансурановых элементов . . . . .                                                                   | 296 |
| § 2. Ядерные свойства плутония как горючего . . . . .                                                                                        | 298 |
| § 3. Сравнение плутония с урановым горючим . . . . .                                                                                         | 302 |
| § 4. Производство и применение плутония . . . . .                                                                                            | 307 |
| § 5. Физические свойства плутония . . . . .                                                                                                  | 310 |
| § 6. Химические свойства металлического плутония . . . . .                                                                                   | 318 |
| § 7. Свойства ионов плутония в растворах . . . . .                                                                                           | 320 |
| Г л а в а II. Сплавы и соединения плутония . . . . .                                                                                         | 322 |
| § 1. Металлическое горючее . . . . .                                                                                                         | 322 |
| § 2. Окисное горючее . . . . .                                                                                                               | 329 |
| § 3. Карбидное горючее . . . . .                                                                                                             | 336 |
| Г л а в а III. Методы извлечения и очистки плутония . . . . .                                                                                | 341 |
| § 1. Основные процессы переработки облученного горючего . . . . .                                                                            | 341 |
| § 2. Основы осадительной технологии разделения и очистки урана и плутония . . . . .                                                          | 349 |
| § 3. Экстракционные схемы разделения и очистки урана и плутония органическими растворителями . . . . .                                       | 351 |
| § 4. Основы сухой технологии разделения и очистки урана и плутония . . . . .                                                                 | 356 |
| Г л а в а IV. Методы получения металлического плутония из солей, регенерация получающихся при этом шлаков и обезвреживание отходов . . . . . | 365 |
| § 1. Восстановление соединений плутония до металла . . . . .                                                                                 | 365 |
| § 2. Аппаратура и технология . . . . .                                                                                                       | 369 |
| § 3. Чистота металла . . . . .                                                                                                               | 371 |
| § 4. Методы обработки плутония и его сплавов . . . . .                                                                                       | 372 |
| § 5. Регенерация плутония из отходов . . . . .                                                                                               | 374 |
| § 6. Переработка жидких и твердых отходов для их захоронения . . . . .                                                                       | 377 |

## Ч а с т ь т р е т ь я. Т О Р И Й И $U^{233}$

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Г л а в а I. Металлический торий . . . . .                                    | 382 |
| § 1. История открытия тория и положение его в периодической системе . . . . . | 382 |
| § 2. Торий как сырье для получения ядерного горючего . . . . .                | 383 |
| § 3. Применение тория и его соединений . . . . .                              | 386 |
| § 4. Изотопный состав тория . . . . .                                         | 388 |
| § 5. Физические свойства тория . . . . .                                      | 390 |
| § 6. Механические свойства тория . . . . .                                    | 391 |
| § 7. Химические свойства тория . . . . .                                      | 395 |
| Г л а в а II. Важнейшие сплавы и соединения тория . . . . .                   | 398 |
| § 1. Сплавы тория . . . . .                                                   | 398 |
| § 2. Двухокись тория . . . . .                                                | 403 |
| § 3. Карбиды тория . . . . .                                                  | 407 |
| § 4. Гидриды, нитриды и сульфиды тория . . . . .                              | 409 |
| § 5. Галогенные соединения тория . . . . .                                    | 410 |
| Г л а в а III. Сырьевые ресурсы и переработка ториевых руд . . . . .          | 412 |
| § 1. Распространенность тория в природе и его минералы . . . . .              | 412 |
| § 2. Месторождения, запасы и добыча ториевых руд . . . . .                    | 414 |
| § 3. Обогащение монацита . . . . .                                            | 416 |
| Г л а в а IV. Переработка монацитовых концентратов . . . . .                  | 419 |
| § 1. Сульфатный метод переработки монацитового концентрата . . . . .          | 420 |
| § 2. Щелочной метод переработки монацитового концентрата . . . . .            | 423 |
| § 3. Разделение гидроокисей тория и редкоземельных элементов . . . . .        | 425 |

|                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Г л а в а V. Очистка соединений тория и извлечение <math>U^{233}</math></b> | <b>427</b> |
| § 1. Метод фракционной нейтрализации                                           | 427        |
| § 2. Метод осаждения гидратированного сульфата тория                           | 428        |
| § 3. Методы оксалатной очистки соединений тория                                | 429        |
| § 4. Методы экстракционной очистки соединений тория                            | 430        |
| § 5. Методы разделения тория и $U^{233}$                                       | 433        |
| <b>Г л а в а VI. Методы получения металлического тория</b>                     | <b>439</b> |
| § 1. Металлотермические методы                                                 | 439        |
| § 2. Электролитические методы                                                  | 446        |
| § 3. Иодидный метод рафинирования тория                                        | 453        |
| <b>Г л а в а VII. Методы обработки тория и изготовления изделий</b>            | <b>455</b> |
| § 1. Порошковая металлургия тория                                              | 455        |
| § 2. Плавка и литье тория                                                      | 456        |
| § 3. Обработка тория давлением                                                 | 458        |
| Приложение 1                                                                   | 459        |
| Приложение 2                                                                   | 460        |
| Литература                                                                     | 466        |

*ЕМЕЛЬЯНОВ Василий Семенович*  
*ЕВСТЮХИН Александр Иванович*

## **МЕТАЛЛУРГИЯ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО**

**Свойства и основы технологии урана,  
плутония и тория**

Редактор *Г. М. Пчелинцева*  
Художественный редактор *А. С. Александров*  
Технический редактор *Е. И. Мазель*  
Корректор *И. Н. Бакакина*

Сдано в набор 12.XII 1967 г.  
Подписано в печать 23 V 1968 г Т-04855  
Формат 70 × 108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типографская № 1  
Усл. печ. л. 42,35 Уч.-изд. л. 44,51 Тираж 3100 экз.  
Цена 1 р 76 к Заказ изд 1881 Заказ тип 7  
Атомиздат, Москва, К-31, ул. Кданова, 5/7

Московская типография № 16  
Главполиграфпрома Комитета по печати  
при Совете Министров СССР  
Москва, Трехпрудный пер. 9