

В. С. ЕМЕЛЬЯНОВ, А. И. ЕВСТЮХИН

МЕТАЛЛУРГИЯ  
ЯДЕРНОГО  
ГОРЮЧЕГО

АТОМИЗДАТ • 1964

В. С. ЕМЕЛЬЯНОВ, А. И. ЕВСТЮХИН

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО

СВОЙСТВА И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
УРАНА, ТОРИЯ И ПЛУТОНИЯ

*Допущено Министерством высшего  
и среднего специального образования РСФСР  
в качестве учебного пособия для студентов  
инженерно-физических, металлургических  
и химико-технологических высших учебных заведений  
и факультетов*



А Т О М И З Д А Т

М о с к в а 1 9 6 4

*В основу книги положен курс лекций, прочитанных авторами в Московском инженерно-физическом институте. В ней рассматриваются физико-химические свойства урана, тория и плутония, их важнейших соединений и сплавов, дается характеристика сырья, излагаются основы теории и технологии переработки сырья до металлов и методы их разделения и рафинирования. Обсуждаются основные требования к ядерному горючему и приводятся сведения о способах его физико-механической и термической обработки, применяемой для получения максимального выгорания и радиационной стойкости.*

*Книга является учебным пособием для студентов, аспирантов и слушателей курсов повышения квалификации Московского инженерно-физического института, а также других вузов. Она будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников и научных сотрудников институтов и предприятий, занимающихся вопросами металлургии и металловедения ядерных материалов.*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание настоящей книги вызвано необходимостью дать в систематизированном виде материал по металлургии ядерного горючего, который позволил бы изучить свойства урана, тория и плутония и основы их технологии, не прибегая к многочисленным и часто малодоступным литературным источникам.

В книге приводятся данные о физических, механических и химических свойствах урана, тория и плутония, их сплавах и соединениях, которые применяются или могут быть использованы как ядерное горючее, а также краткие сведения о минералах и сырьевых источниках ядерного горючего, основы технологии переработки сырья, производства важнейших соединений, чистых металлов и сплавов. Авторы рассматривают основные требования к ядерному горючему и приводят сведения о методах физико-механической и термической обработки горючего для получения максимальной радиационной стойкости и живучести, дают сравнительную характеристику различных видов ядерного горючего и оценивают их перспективность.

Авторами сделана попытка впервые изложить в одной книге вопросы металлургии всех трех металлов — урана, тория, плутония, используемых как ядерное горючее или сырье для получения ядерного горючего. В соответствии с этим книга разделена на три части, причем первая, большая по объему, посвящена урану, вторая — торию и третья — плутонию. Если по металлургии и технологии урана за последние три года издан ряд монографий и учебных пособий (например, Я. М. Стерлин. Металлургия урана, 1962; Г. Я. Сергеев, В. В. Титова, К. А. Борисов. Металловедение урана и некоторых реакторных материалов, 1960; А. Н. Холден. Физическое металловедение урана, 1962; В. Б. Шевченко и Б. Н. Судариков. Технология урана, 1961; Ч. Харрингтон и А. Рюэле. Технология производства урана, 1961; М. Бенедикт и Т. Пигфорд. Химическая технология ядерных материалов, 1960 и др.), то по металлургии тория можно сослаться только на две книги: Г. Е. Каплан, Т. А. Успенская, Ю. И. Зарембо и И. В. Чирков. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология (1960) и А. Н. Зеликман. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана (1960). По металлургии плутония учебных пособий и монографий нет.

Предлагаемая книга в известной мере восполняет имеющийся в литературе по этим вопросам пробел. Она написана как учебное пособие для студентов вузов, но она может служить и руководством для молодых инженеров-производственников и справочником для аспирантов и научных работников, занимающихся вопросами металлургии ядерного горючего.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность за просмотр рукописи в целом и ценные замечания по ней д-ру техн. наук проф. А. П. Зефирову, д-ру хим. наук проф. О. Е. Звягинцеву и д-ру техн. наук проф. Б. В. Громову. За просмотр гл. II, III, IV, V и VII (часть первая) и ценные замечания по ним авторы приносят благодарность чл.-корр. АН СССР, д-ру техн. наук проф. А. С. Займовскому. Авторы выражают благодарность также д-ру геол.-минерал. наук проф. Д. Я. Суражскому за просмотр гл. XI (часть первая) и весьма ценные советы по ее составлению. За просмотр гл. III (часть вторая) и ценные замечания по ней авторы выражают благодарность канд. геол.-минерал. наук И. В. Чиркову.

А В Т О Р Ы

# 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  $5f^3 6d7s^2$  (табл. 1).

Таблица 1

Электронная структура атома урана [2]

Уровни	Подуровни	Число электронов в уровнях и подуровнях	Уровни	Подуровни	Число электронов в уровнях и подуровнях
К, или 1	1s	2	О, или 5	5s	2
L, или 2	2s	2		5p	6
М, или 3	2p	6	Р, или 6	5d	10
	3s	2		5f	2 или 3
N, или 4	3p	6	6s	6p	2
	3d	10			
	4s	2	7s	2	
	4p	6			2 или 1
	4d	10			
	4f	14			

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

Однако несомненна также химическая аналогия урана с элементами VI побочной группы периодической системы. Такая двойственность природы урана обусловлена близостью энергий электронов  $5f$  и  $6d$ , что делает возможным переход  $5f$  электронов на подуровень  $6d$  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 начались исследования по использованию атомной энергии урана для военных целей [3]. Он характеризуется тем, что уран и урановые месторождения приобрели большое стратегическое значение. Поиски новых урановых руд и месторождений во всех странах в этот период можно сравнить лишь с веком «золотой лихорадки». Между главными капиталистическими странами развернулась борьба за овладение и эксплуатацию урановых месторождений в колониальных и зависимых странах.

За чрезвычайно короткий исторический период, измеряемый примерно десятилетием, во многих странах была создана крупная уранодобывающая и ураноперерабатывающая промышленность. По данным на 1960 г. [4], ежегодное производство урана (в пересчете на  $U_3O_8$ ) в США достигает 15 000 т, в Канаде — 13 000 т, в Южно-Африканской Республике — свыше 6000 т, в Республике Конго (со столицей Леопольдвиль) — 1000 т, в Австралии — 1000 т и во Франции — 750 т.

В период с 1943 по 1960 г. США вложили свыше 2 млрд. долл. на строительство и реконструкцию газодиффузионных заводов и добыли более 150 000 т  $U_3O_8$ , содержащей свыше 800 т  $U^{235}$  [6].

Ученые посвящают урану очень большое число исследований [5]. Новую мощную природную силу — атомную энергию — начинают использовать не только в военных, но и в мирных целях. В настоящее время создается атомная энергетика, разрабатываются ядерные двигатели для транспортных и силовых установок; широкое применение получили радиоактивные изотопы.

Первая в мире атомная электростанция промышленного типа мощностью 5000 *квт* была введена в действие в СССР более 10 лет назад и с тех пор успешно и бесперебойно работает (рис. 1). В СССР завершается строительство первой очереди крупной атомной электростанции под Воронежем [7], а в апреле 1964 г. пущена первая очередь атомной электростанции в Белоярске.

Уран-графитовый реактор Белоярской атомной электростанции им. И. В. Курчатова электрической мощностью 100 000 *квт* работает на малообогатенном уране. В нем получается перегретый пар при давлении 100 ат. На Ново-Воронежской атомной электростанции будут использоваться водо-водяные реакторы, каждый из которых рассчитан на электрическую мощность 210 000 *квт*.

Имея в виду реакторы с расширенным воспроизводством делящегося вещества и полное использование урана и тория, проблему использования атомной энергии для получения больших количеств энергии в научном отношении можно считать решенной. Расчеты указывают на возможность создания атомных электростанций на общую электрическую мощность, например, 100 млн. *квт*, которые при использовании реакторов на быстрых нейтронах будут расходовать в год менее 1000 т природного урана.

Как известно, для обеспечения работы обычных тепловых электростанций на каменном угле при такой же общей мощности (100 млн. *квт*) необходимо ежегодно сжигать 200—300 млн. т угля. Однако атомные электростанции с реакторами, обеспечивающими расширенное воспроизводство ядерного топлива, еще не испытаны в действии. Необходимо доработать некоторые технические и экономические вопросы. В этом направлении ведется работа в СССР, а также в США, Англии и Франции.

Использование атомной энергии 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 [8, 9] в условных единицах  $Q = 10^{18}$  БТЕ\*:

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

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 долж-

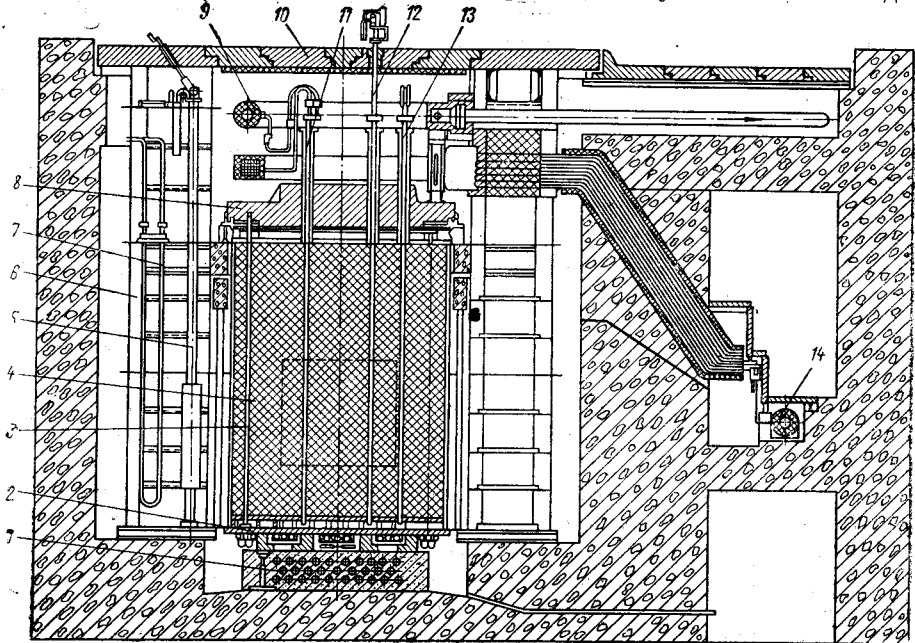


Рис. 1. реактор первой в мире атомной электростанции:

1 и 7 — холодильники; 2 — нижняя плита; 3 — охлаждаемая стойка отражателя; 4 — графитовая кладка; 5 — канал ионизационной 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.

но сыграть решение проблемы управляемой термоядерной реакции [10]. 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.

Ядерная энергия начинает практически применяться на судах морского флота. В 1960 г. провел свой первый и успешный рейс по Северному морскому пути флагман советского ледокольного флота атомный ледокол «Ленин» [11]. В США сооружено торговое судно с атомным двигателем

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

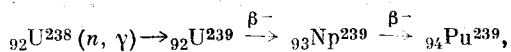
«Саванна». В промышленно развитых странах мира ведутся широкие исследования по разработке ядерных двигателей для самолетов и ракет.

В мирной жизни многих стран широко используются радиоактивные изотопы и ядерные излучения [7]. 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.

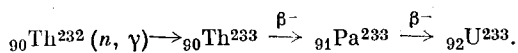
В нашей стране к настоящему времени радиоактивные и стабильные изотопы и ядерные излучения применяются во многих исследовательских и медицинских учреждениях, а также на некоторых промышленных предприятиях. Общее число организаций в СССР, использующих изотопы, превышает 2500. Практически теперь во всех 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 пока используется примерно десятая часть из них. 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 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



а  ${}_{90}\text{Th}^{232}$  — в  ${}_{92}\text{U}^{233}$  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.

## Свойства делящихся изотопов

Для большинства изотопов сечения поглощений нейтронов с тепловой энергией меняются примерно обратно пропорционально скорости нейтронов  $v$ . В табл. 2 приведены сечения захвата, поглощения и деле-

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, барн:			
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

ния для трех изотопов, делящихся на тепловых нейтронах [12]. В процессе деления образуются две группы нейтронов — мгновенные и запаздывающие [13]. Мгновенные нейтроны составляют примерно 99% общего количества нейтронов деления и вылетают в течение очень короткого промежутка времени (порядка  $10^{-14}$  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 м/сек.

$\text{U}^{235}$  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 [14]. 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  $U^{235}$  при тепловых энергиях цепная реакция становится возможной.

Поскольку вероятность процесса деления  $U^{235}$  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

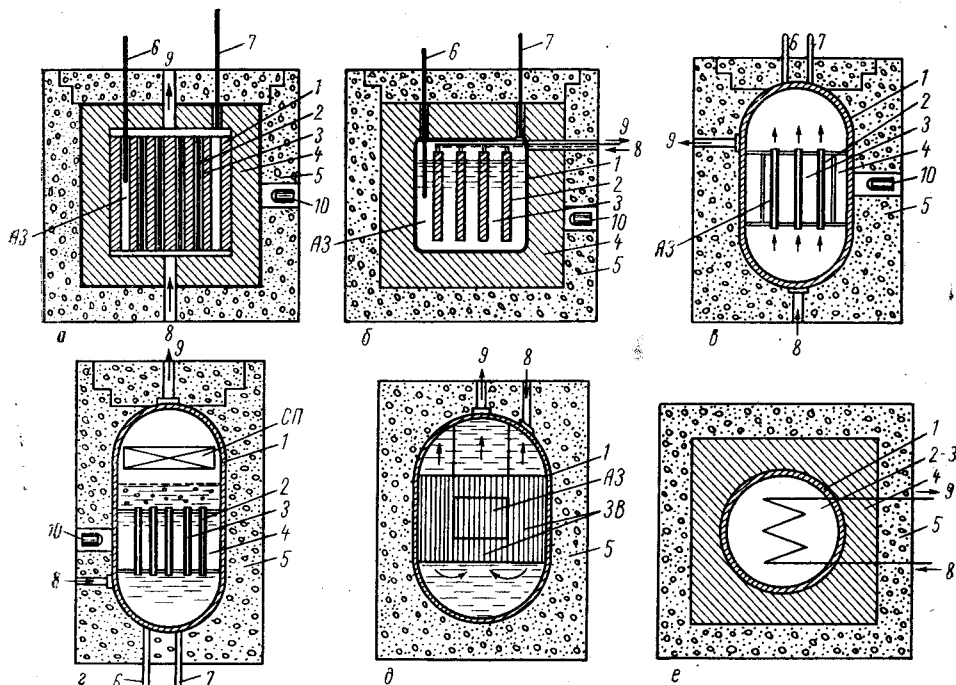


Рис. 2. Конструктивные схемы ядерных реакторов:

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 ( $H_2O$  или  $D_2O$ )]; г — кипящего типа ( $H_2O$  или  $D_2O$ ); д — размножитель на быстрых нейтронах (охладитель — расплавленный натрий); е — гомогенный (раствор солей урана в воде или тяжелой воде) 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 — вход охлаждающего агента; 9 — выход охлаждающего агента; 10 — ионизационная камера; АЗ — активная зона; ВЗ — зона воспроизводства; СР — сепаратор пара.

и атомным весом, например водорода, дейтерия, бериллия или углерода. Быстрые нейтроны, образующиеся 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 обладает и обычная вода, которая применяется также и как теплоноситель. Наиболее важные конструктивные схемы ядерных реакторов с различными теплоносителями представлены на рис. 2.

В реакторах на быстрых нейтронах замедлитель отсутствует. Поэтому энергия и скорость нейтронов в них близка к той, которую 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  $^{92}\text{U}^{235}$  природный уран [15]. От степени обогащения урана и экранирования активной зоны реактора зависит критическая масса горючего, которая, в свою очередь, определяется количеством освобождающихся нейтронов.

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

Изменение количества урана, требующегося для поддержания цепной реакции, является сложной функцией различных параметров. Эти параметры определяются следующими величинами: 1) обогащением (концентра-

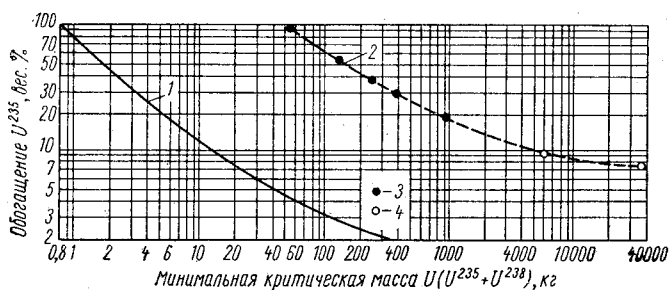


Рис. 3. Зависимость величины минимальной критической массы урана от степени обогащения:

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

цией) 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 приводятся значения для минимальной критической массы при различных степенях обогащения урана

Т а б л и ц а 3

Минимальная критическая масса (общая) урана при различных степенях обогащения

Содержание $\text{U}^{235}$ , %	Общая критическая масса смеси $\text{U}^{235} + \text{U}^{238}$ , 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.

и в зависимости от окружающей среды [6]. 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.

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, 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.

При оценке использования горючего в любом ядерном реакторе очень важной характеристикой является в г о р а н и е ядерного горючего, под которым понимается число выгоревших атомов по отношению ко всем атомам.

Если реактор работает на природном уране, в котором содержится всего 0,714%  ${}_{92}\text{U}^{235}$ , то из этого количества делятся не все ядра  ${}_{92}\text{U}^{235}$ , 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 выражают в мегаватт-днях на тонну урана. Чтобы получить выгорание в килограммах на тонну, необходимо величину в мегаватт-днях на тонну разделить на переводной коэффициент 790.

Другой важной характеристикой работы ядерных реакторов является н а к о п л е н и е. Под накоплением понимается количество образовавшегося вторичного ядерного горючего:  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$  в результате захвата нейтронов ядрами  ${}_{92}\text{U}^{238}$  или  ${}_{92}\text{U}^{233}$  в результате захвата нейтронов ядрами  ${}_{90}\text{Th}^{232}$ .

Предположим, что реактор работает на природном уране и в результате деления 1000 ядер  ${}_{92}\text{U}^{235}$  выделяется примерно 2500 нейтронов, из них 1000 нейтронов пойдут на поддержание стационарного режима цепной реакции, 700 будут поглощены различными материалами активной зоны реактора или вылетят за пределы реактора, а оставшиеся 800 нейтронов будут поглощены  ${}_{92}\text{U}^{238}$  и превратятся в  ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ . Тогда при выгорании 1 кг/т накопление составит 800 г на 1 т.

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

Изотопы урана  $\text{U}^{238}$  и  $\text{U}^{235}$  являются материнскими радиоактивными элементами. Они — родоначальники двух радиоактивных семейств — урана (рис. 4) и актиноурана (рис. 5). Массовые числа членов ряда урана делятся на четыре с остатком 2, а массовые числа членов ряда актиноурана — с остатком 3. В табл. 4 приводится соотношение между продуктами распада в ряду урана и актиноурана в радиоактивном равновесии [16].

Урановый ряд заканчивается устойчивым элементом RaG, который представляет собой изотоп свинца  ${}_{82}\text{Pb}^{206}$ . Важнейшими членами этого ряда являются радий  ${}_{88}\text{Ra}^{226}$  с периодом полураспада 1590 лет, радон  ${}_{86}\text{Rn}^{222}$  с периодом полураспада 3,825 дня и полоний  ${}_{84}\text{Po}^{210}$  с периодом полураспада 140 дней. Эти элементы, открытые при анализе урановой руды, сыграли чрезвычайно важную роль в науке о строении атома. 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 источ-

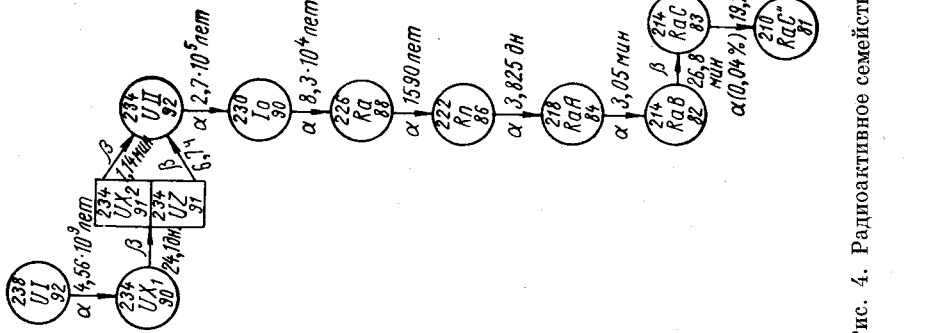


Рис. 4. Радиоактивное семейство урана (ряд  $4n+2$ ).

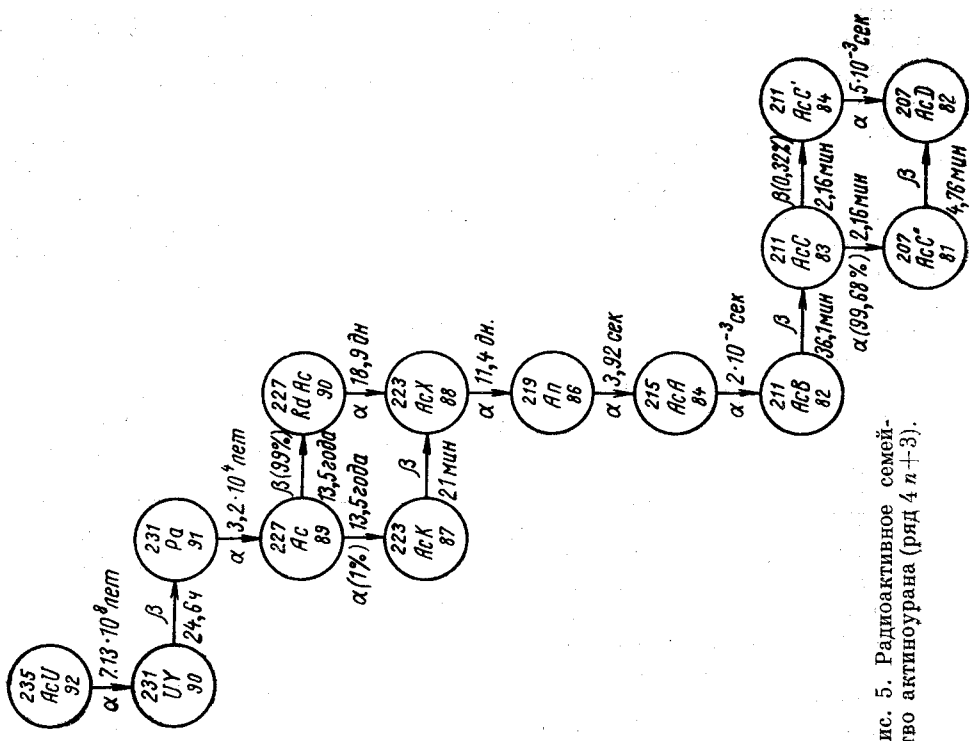
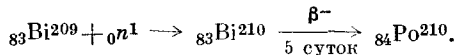


Рис. 5. Радиоактивное семейство актиноурана (ряд  $4n+3$ ).

ник  $\alpha$ -частиц, который можно приготовить искусственно из легко доступного висмута по реакции



Актиниевый ряд заканчивается устойчивым элементом, представляющим собой изотоп свинца  ${}_{82}\text{Pb}^{207}$ . К актиниевому ряду относится природ-

Таблица 4

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

Символ	Элемент	Атомный номер	Количество, г на 1 г $\text{U}^{238}$	Период полураспада Т, сек
UI	Уран	92	1	$4,42 \cdot 10^{17}$
UX <sub>1</sub>	Торий	90	$1,49 \cdot 10^{-11}$	$2,12 \cdot 10^6$
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	$4,89 \cdot 10^{-9}$	$6,94 \cdot 10^8$
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	$5,1 \cdot 10^{-13}$	$1,63 \cdot 10^6$
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.

ный элемент протактиний  ${}_{91}\text{Pa}^{231}$  с периодом полураспада  $3,2 \cdot 10^4$  лет. Протактиний впервые был выделен в 1918 г. из отходов урановой руды после извлечения из нее урана и радия.

К настоящему времени изучены все известные изотопы урана. Установлено, что встречающийся в природе уран состоит из трех изотопов:  $\text{U}^{238}$  (UI),  $\text{U}^{234}$  (UII) и  $\text{U}^{235}$  (актиноуран AcU). Кроме трех естественных изотопов путем различных ядерных реакций получено 11 искусственных изотопов урана с массовыми числами, указанными в табл. 5 [17].

При облучении в реакторе изотопный состав урана изменяется. Часть ядер  $\text{U}^{235}$  при захвате нейтронов превращается в ядра  $\text{U}^{236}$ , устойчивые к делению (см. часть третья, табл. 8). Остальные ядра  $\text{U}^{235}$  распадаются на два осколка и 2—3 нейтрона каждое, причем деление ядра  $\text{U}^{235}$  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 —

Таблица 5

Радиоактивные постоянные естественных и искусственных изотопов урана

Естественные изотопы					Искусственные изотопы			
массовое число	характер излучения	энергия излучения, Мэв	период полураспада T, годы	содержание в природном уране, вес. %	массовое число	характер излучения	энергия излучения, Мэв	период полураспада, T
234(UП)	α	4,76	2,35·10 <sup>5</sup>	0,0051	227	—	—	1,3 мин
					228	α(80%) K (20%)	6,72	9,3 »
					229	α(20%) K (80%)	6,42	58 »
					230	α	5,85	20,8 суток
235 (AcU)	α	4,52	8,91·10 <sup>8</sup> 7,07·10 <sup>8</sup> 8,52·10 <sup>8</sup>	0,71	231	K	—	4,2 »
					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> »
					237	β <sup>-</sup> , γ, e <sup>-</sup>	—	6,8 суток
238(UI)	α	4,21	4,51·10 <sup>9</sup>	99,28	239	β <sup>-</sup> , γ, e <sup>-</sup>	—	23,5 мин
					240	β <sup>-</sup>	0,36	14,1 ч

с массовыми числами от 118 до 161. Подробное исследование реакций деления на медленных нейтронах показало, что существует более 30 различных способов расщепления U<sup>235</sup> [12].

## Г Л А В А II

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

Уран представляет собой очень тяжелый металл с 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  $1850^\circ \text{C}$  [17]. 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  $1130 \pm 1^\circ \text{C}$  [18].

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. 6.

Т а б л и ц а 6

Кристаллографические данные модификаций урана

Фазы	Элементарная ячейка			Теоретическая плотность, $\text{г/см}^3$	Примечание
	тип решетки	параметры, Å	число атомов в ячейке		
$\alpha$ -U, устойчив до $662^\circ \text{C}$	Орторомбическая	$a = 2,852$ $b = 5,865$ $c = 4,915$	4	19,12	—
$\beta$ -U, устойчив от $662$ до $769^\circ \text{C}$	Тетрагональная	$a = 10,759$ $c = 5,656$	30	18,11	При $720^\circ \text{C}$
$\gamma$ -U, устойчив от $769$ до $1130^\circ \text{C}$	Объемноцентрированная кубическая	$a = 3,524$	2	18,06	При $805^\circ \text{C}$

Орторомбическая структура  $\alpha$ -U, аналогичная структуре мышьяка и других нетипичных металлов, устойчива до  $662^\circ\text{C}$  (рис. 7, а). Она может быть представлена в виде «гофрированных» атомных слоев, параллель-

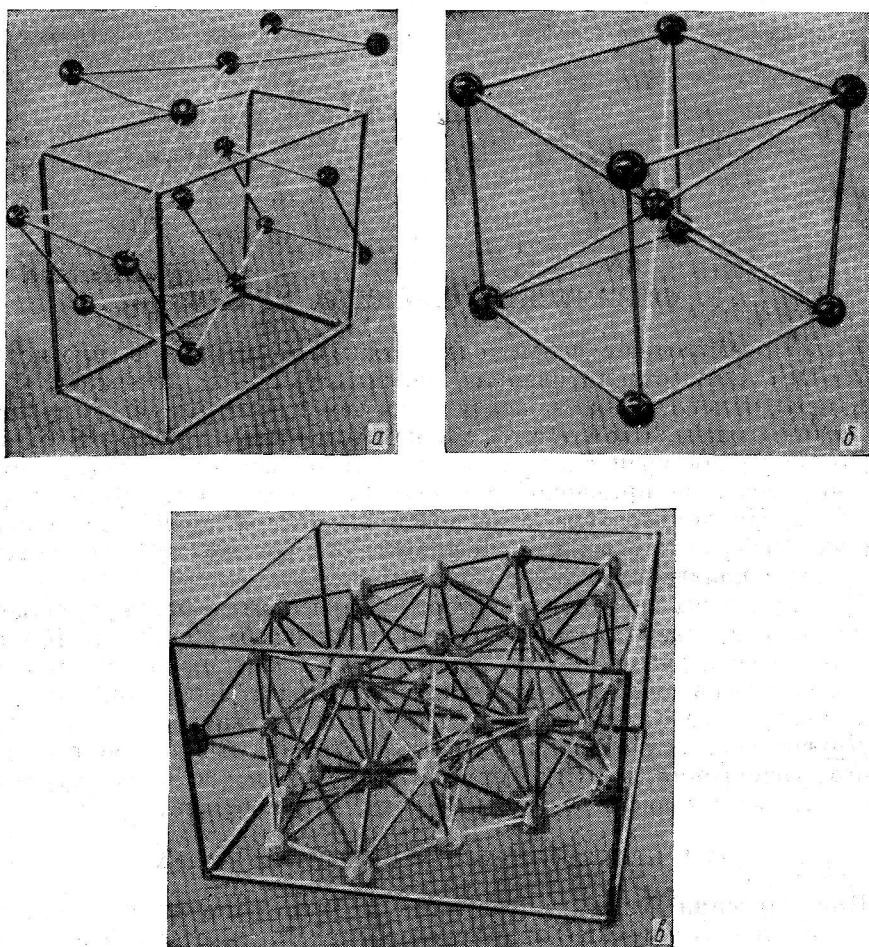


Рис. 6. Модели кристаллических модификаций урана:  
а)  $\alpha$ -фаза; б)  $\gamma$ -фаза; в)  $\beta$ -фаза.

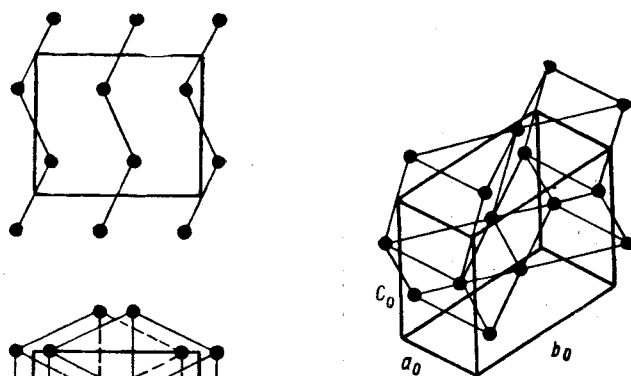
ных плоскости (010). Расстояние между атомами внутри слоя меньше, чем расстояние между разными слоями (соответственно 2,8 и 3,2 Å).

Поскольку прочность связей увеличивается с уменьшением расстояния между атомами, то прочность связей атомов в гофрированных плоскостях больше, чем между плоскостями. Проекция атомов на плоскость (001) напоминает гексагональное расположение, с той лишь разницей, что слои атомов, параллельные плоскости основания, сдвинуты вперед и назад в направлении [010].

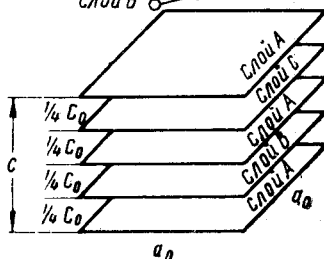
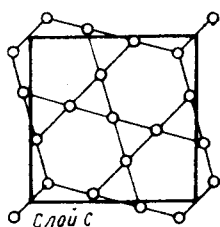
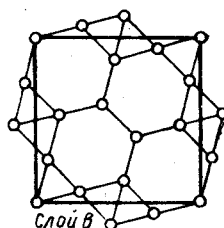
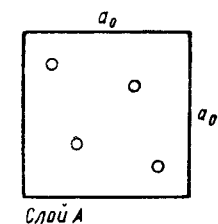
Ковалентная природа связей в  $\alpha$ -U оказывает влияние на многие его физические свойства. Благодаря своей структуре  $\alpha$ -U обладает сильной анизотропией свойств.

Тетрагональная модификация  $\beta$ -U, устойчивая от  $662$  до  $769^\circ\text{C}$ , имеет сложную решетку с 30 атомами на элементарную ячейку. Структура  $\beta$ -фазы урана состоит из слоев, перпендикулярных к направлению [001].

Проекция слоев на плоскость (001) представлены на рис. 7, б. Слои находятся на расстояниях  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  и  $\frac{3}{4} C_0$ .



а



б

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

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

Устойчивая от  $769^\circ \text{C}$  до температуры плавления кубическая объемно-центрированная модификация  $\gamma$ -U в отличие от двух предыдущих кристаллических форм типична для металлов и обладает изотропными 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 при указанных температурах, приведены в табл. 7.

Параметры решетки, объем и плотность урана по рентгеновским данным [9]

Температура, °C	Параметры решетки, $\times 10^{-8}$ см			Объем			Плотность, г/см <sup>3</sup>
	$a_0$	$b_0$	$c_0$	элементарной ячейки, $\times 10^{-24}$ см <sup>3</sup>	атома, $\times 10^{-24}$ см <sup>3</sup>	грамм- атома, см <sup>3</sup>	

$\alpha$ -U, орторомбическая решетка, размерная группа Стет, 4 атома в элементарной ячейке

-200	2,838	} 5,864—	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		4,948	82,66	20,66	12,44	19,13
0	2,852 <sub>3</sub>	5,864 <sub>9</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>	5,864 <sub>8</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>	5,864 <sub>7</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>	5,864 <sub>1</sub>	4,972 <sub>2</sub>	83,50 <sub>5</sub>	20,89 <sub>1</sub>	12,58 <sub>2</sub>	18,92 <sub>1</sub>
300	2,874 <sub>7</sub>	5,862 <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>	5,859 <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>	5,851 <sub>6</sub>	5,018 <sub>7</sub>	85,07 <sub>5</sub>	21,26 <sub>9</sub>	12,80 <sub>9</sub>	18,58 <sub>6</sub>
600	2,910 <sub>7</sub>	5,839 <sub>9</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>	5,831 <sub>0</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>

$\beta$ -U, тетрагональная решетка, размерная группа P4/mmm, 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>9</sub>
772	10,77 <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>

$\gamma$ -U, объемноцентрированная решетка, 2 атома 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 <sub>1</sub>
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>6</sub>	17,85 <sub>0</sub>
900	3,542 <sub>0</sub>	—	—	44,43 <sub>7</sub>	22,21 <sub>9</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>5</sub>	—	—	44,87 <sub>1</sub>	22,43 <sub>6</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>

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 теплоемкость урана (0,028 кал/г·атом·град) в 3,3 раза меньше, чем меди (0,092 кал/г·атом·град), и в 4 раза меньше, чем железа (0,112 кал/г·атом·град). При более высоких температурах значения теплоемкости урана при постоянном давлении ( $C_p$ ) и при постоянном объеме ( $C_v$ ) приводятся в работах [4, 18, 20]. Зависимость удельной теплоемкости урана от температуры представлена графически на рис. 8.

Для определения теплоемкости  $\alpha$ -U при различных температурах в работе [18] предложено следующее уравнение:

$$C_p = 3,15 + 8,44 \cdot 10^{-3}T + 0,80 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Как видно из рис. 8, при переходе  $\alpha$ -U в другую аллотропическую модификацию происходит скачкообразное изменение теплоемкости.

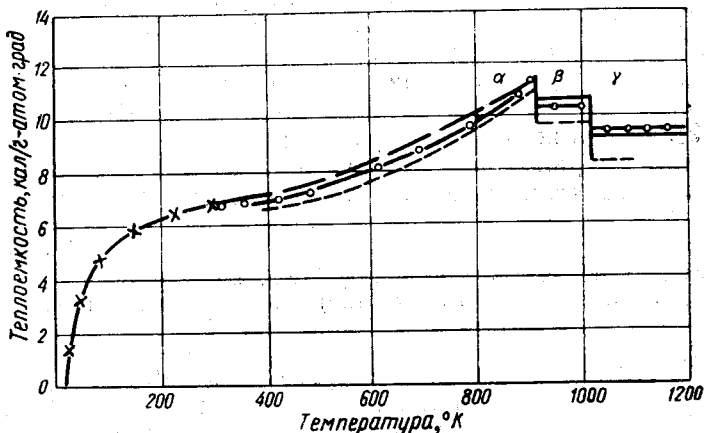


Рис. 8. Удельная теплоемкость урана при постоянном давлении как функция температуры по данным разных исследователей.

### Теплопроводность урана

Теплопроводность является одним из важнейших физических свойств урана, так как ядерное горючее при работе реактора должно передавать большое количество тепла теплоносителю. Удельная мощность в цилиндрических тепловыделяющих элементах часто ограничивается высокими термическими напряжениями, которые возникают вследствие перепада температур между стенкой и центральной частью сердечника.

Перепад температуры в сердечнике в свою очередь уменьшается с увеличением коэффициента теплопроводности. Поэтому чем меньше теплопроводность материала, тем больше внутренние напряжения.

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 продольном 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

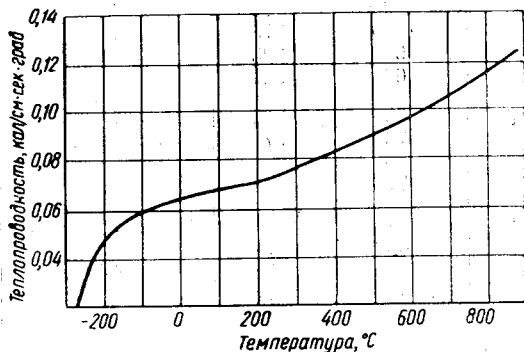


Рис. 9. Теплопроводность урана в зависимости от температуры.

продольном направлении. При переходе из области  $\alpha$ -фазы в область  $\beta$ -фазы резких скачков теплопроводности не наблюдается.

На графике зависимости теплопроводности 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. 8 приводятся экспериментальные значения теплопроводности, измеренные в интервале температур от  $-271,2$  до  $+900^\circ\text{C}$ , по данным работы [19]. В этой же таблице и в том же интервале температур приводятся данные экспериментальных измерений электросопротивления, термо-э. д. с. по отношению к платине и значения магнитной восприимчивости.

Таблица 8

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

Фаза урана	Температура		Электрическое сопротивление, $\mu\text{ком} \cdot \text{см}$	Теплопроводность, $\frac{\text{Мет}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$	Термо-э. д. с. по отношению к Pt, $\text{мв}$	Парамагнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$ э.-м. ед./г
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$				
$\alpha$	$< -271,8$	$< 1,3$	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

Теплопроводности литого урана, закаленного из  $\gamma$ -фазы, и урана, спеченного из порошков плотностью  $18,7 \text{ г/см}^3$ , практически совпадают. 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. 9 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. 10. Однако при легировании урана большим количеством молибдена

(28%) теплопроводность его уменьшается при 200° С в 2 раза, а при 300° С — приблизительно в 1,5 раза.

Т а б л и ц а 9

Теплопроводность урана различной чистоты в зависимости от температуры

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

Т а б л и ц а 10

Влияние легирующих добавок на теплопроводность

Сплав	Теплопроводность, кал/см·сек·град			
	70° С	100° С	200° С	300° С
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	—	—	—

Теплоты превращения урана

В табл. 11 приводятся наиболее надежные данные по теплотам всех превращений урана [21].

Т а б л и ц а 11

Теплоты превращений урана

Превращение	Теплота превращения	
	кал/г	ккал/моль
α → β	2,86—2,99	0,68—0,71
β → γ	4,80—4,89	1,14—1,17
Плавление	19,8—20,0	4,72—4,76
Парообразование	450	107
Сублимация	490	117



## Точка кипения и давление пара урана

Точка кипения урана экспериментально не определена. Ее значение (3813° С) было найдено путем экстраполяции кривой давления пара [22].

Т а б л и ц а 12

Давление пара урана при высоких температурах

Давление пара, мм рт. ст.	Температура		Давление пара, мм рт. ст.	Температура	
	°К	°С		°К	°С
10 <sup>-6</sup>	1598	1325	10 <sup>-3</sup>	2013	1740
10 <sup>-5</sup>	1713	1440	10 <sup>-1</sup>	2433	2160 (расчет)
10 <sup>-4</sup>	1853	1580	760	4086	3813 (точка кипения)

Давление пара урана при температуре ниже 1500° С практически ничтожно мало и определить его весьма трудно. Экспериментальные данные, представленные в виде кривой на рис. 10, а также в табл. 12, получены главным образом в интервале температур 1500 — 2000° С. При температуре выше 2000° С определение давления пара урана с достаточной точностью весьма сложно. Для расчета давления пара урана в работе [23] дано следующее уравнение (для интервала температур 1630—1970° К):

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

где  $p$  — давление пара, мм рт. ст.;  $T$  — температура, ° К.

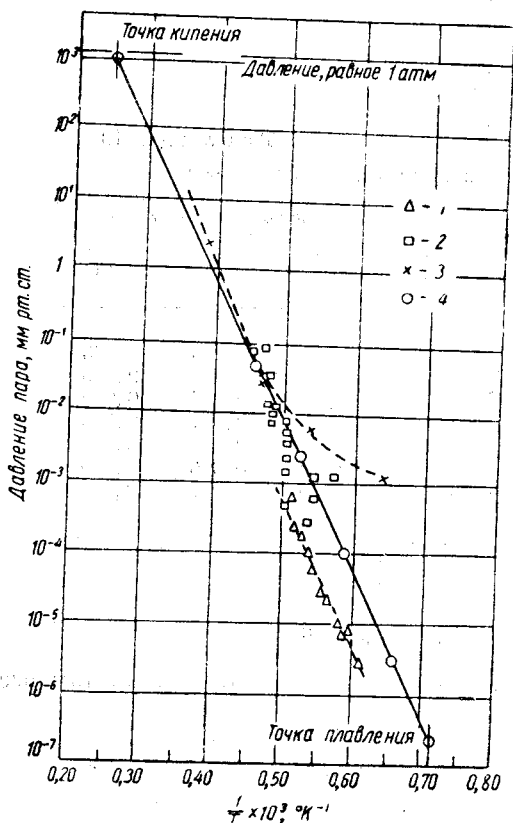


Рис. 10. Зависимость давления пара урана от температуры:

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

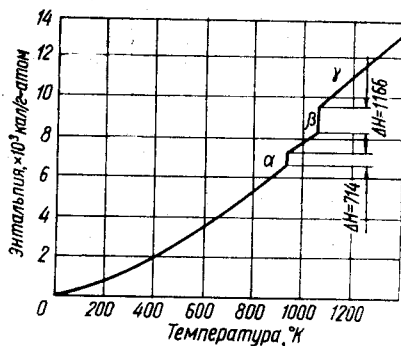


Рис. 11. Теплосодержание (энтальпия)  $U$  в зависимости от температуры.

Энтрония урана при 25° С определяется равной  $11,99 \pm 0,02$  кал/град  $\times$  моль; энтальпия его при той же температуре равна  $1521,4 \pm 1,6$  кал/моль. Изменение энтальпии при возрастании температуры показано на рис. 11.

#### § 4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ УРАНА

Коэффициенты термического расширения модификаций урана зависят от кристаллографического направления. Для анизотропных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз

Таблица 13

Значения коэффициентов термического расширения по трем основным кристаллографическим осям

Температурный интервал, °С	Коэффициент линейного расширения $\alpha \times 10^6 \text{ град}^{-1}$			$\alpha_b \times 10^6$	$\frac{\alpha}{l} \times 10^6$
	$a_0$ [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

урана их определяют по данным рентгеноструктурного анализа, используя зависимость параметров решетки от температуры, или по результатам дилатометрических измерений монокристаллов. Коэффициенты термического расширения изотропной  $\gamma$ -фазы урана определяются дилатометрическим методом поликристаллических образцов. Коэффициенты термического расширения  $\alpha$ -U по трем основным кристаллографическим направлениям приводятся в табл. 13 [24].

В работе [25] изучалось термическое расширение  $\alpha$ -U при температурах от  $-253$  до  $+640^\circ \text{C}$ . Результаты этой работы представлены в виде кривых на рис. 12. Эти кривые иллюстрируют термическое расширение  $\alpha$ -U 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  $63^\circ \text{K}$ , тогда как при снижении температуры до  $20^\circ \text{K}$  наблюдается расширение [26]. Причина такого изменения параметра  $a_0$  при низких температурах в настоящее время пока не установлена.

На том же рис. 12 представлены результаты измерений параметров решетки  $\alpha$ -U в интервале от  $-200$  до  $+500^\circ \text{C}$ , по данным советских исследователей [24]. Эти результаты совпадают с данными работы [25].

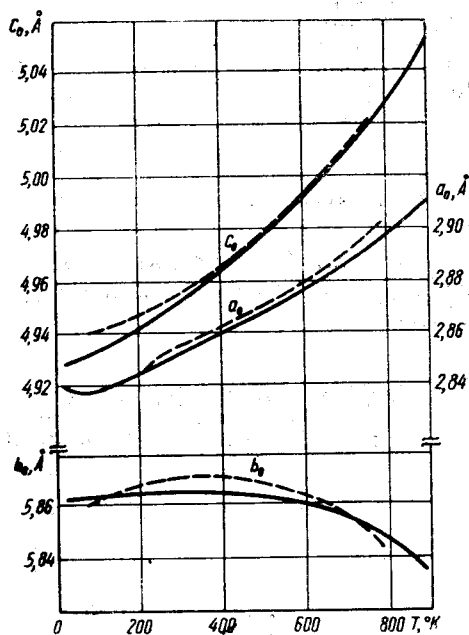


Рис. 12. Зависимость параметров решетки  $\alpha$ -фазы урана от температуры:

--- по данным советских авторов [24];  
— по данным Бриджма и др. [25].

В результате исследований советских ученых были получены следующие выражения для определения параметров решетки  $\alpha$ -U в интервале температур от 0 до 500° С:

$$a_0 = 2,852 (1 + 21,7 \cdot 10^{-6}T + 2,2 \cdot 10^{-8}T^2);$$

$$b_0 = 5,865 (1 + 8,5 \cdot 10^{-6}T - 2,8 \cdot 10^{-8}T^2);$$

$$c_0 = 4,953 (1 + 16,7 \cdot 10^{-6}T + 2,1 \cdot 10^{-8}T^2).$$

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

Таблица 14

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.

В табл. 14 приводятся объемные и линейные изменения в уране, наблюдаемые при фазовых переходах в процессе нагревания и охлаждения [19].

Таблица 15

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° С

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

В табл. 15 приводятся коэффициенты для подсчета линейного расширения беспорядочно ориентированного поликристаллического урана и некоторых его сплавов в интервале температур от 0 до 600° С, по данным работы [4].

## § 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 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  $\alpha$ -U требуется девять констант упругости. Эти константы приводятся в табл. 16 по данным работы [26]. Все они получены с помощью ультразвуковых импульсных методов.

Таблица 16

Упругие константы монокристалла  $\alpha$ -U при 25° С

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

Упругие константы  $\alpha$ -U по основным кристаллографическим направлениям даны в табл. 17.

Таблица 17

Константы упругости монокристалла  $\alpha$ -U

*Модуль Юнга E,  $\times 10^6$  кг/см<sup>2</sup>*

$$\begin{aligned} E [100] &= 2,079 \\ E [010] &= 1,513 \\ E [001] &= 2,126 \end{aligned}$$

*Коэффициент Пуассона  $\sigma^*$*

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= +0,243; \quad \sigma_{21} = +0,177 \\ \sigma_{13} &= -0,017; \quad \sigma_{31} = -0,017 \\ \sigma_{23} &= +0,390; \quad \sigma_{32} = +0,548 \end{aligned}$$

*Линейная сжимаемость,  
 $\times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/кг*

$$\begin{aligned} \beta [100] &= 0,373 \\ \beta [010] &= 0,286 \\ \beta [001] &= 0,221 \end{aligned}$$

*Объемная сжимаемость*

$$\begin{aligned} \beta_V &= 0,879 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кг} \\ \text{Модуль объемной упругости} \\ K &= 1,137 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2 \end{aligned}$$

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

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 [26] приводятся следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{Модуль упругости } E &= 19,9 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2 \\ \text{Модуль сдвига } G &= 8,22 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Объемный модуль } K &= 11,36 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2 \\ \text{Коэффициент Пуассона } \sigma &= 0,2087 \end{aligned}$$

На рис. 13 показано изменение модуля Юнга и модуля сдвига в зависимости от температуры. Оба модуля быстро уменьшаются при возрастании температуры.

## § 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

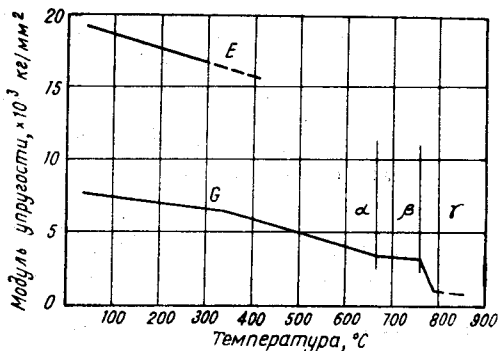


Рис. 13. Влияние температуры на модуль упругости ( $E$  — модуль Юнга,  $G$  — модуль сдвига).

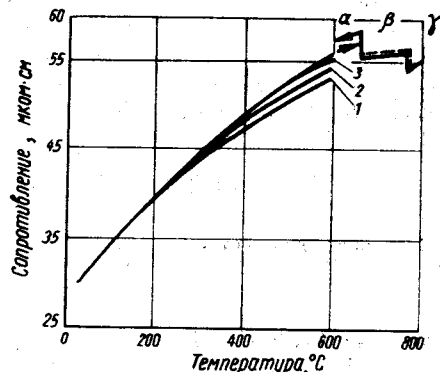


Рис. 14. Электрическое сопротивление урана в зависимости от температуры (цифрами 1—3 указаны следующие один за другим подъемы температуры до 600° С).

зерен урана, а следовательно, от текстуры, возникающей при обработке металла. Прокатанный при 300° С и отожженный в течение 2 ч при 575° С уран имеет удельное электрическое сопротивление 26,4 мком·см. Если

Таблица 18

Удельное электрическое сопротивление урана по основным кристаллографическим направлениям

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

текстурованную таким образом структуру его нарушить путем термической обработки, то удельное электрическое сопротивление урана возрастает до 30,0 мком·см [22]. Удельное электрическое сопротивление урана по основным кристаллографическим направлениям при температурах 273 и 4,2° К приводится в табл. 18 [26].

Электрическое сопротивление поликристаллического урана возрастает с увеличением темпера-

туры и резко падает при аллотропических превращениях в  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификацию (см. табл. 8 и рис. 14).

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° С до  $0,51 \cdot 10^{-3}$  при 650° С.

Графики на рис. 14 показывают, что при последовательных нагревах образцов до 600° С 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° К уран ведет себя как сверхпроводник.

В табл. 19 приводятся результаты измерения электрического сопротивления кальцийтермического литого и спеченного из порошков урана при различных температурах по данным работы [4].

Таблица 19

Электрическое сопротивление спеченного и литого урана

Температура, °С	Электрическое сопротивление, мком·см		Температура, °С	Электрическое сопротивление, мком·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	—

### Магнитная восприимчивость урана

Уран относится к слабопарамагнитным металлам. В табл. 8 и на рис. 15 указана зависимость магнитной восприимчивости урана от температуры по данным работ [19, 20].

Как видно из графика на рис. 15, магнитная восприимчивость урана скачкообразно изменяется при фазовых переходах. В работе [27] было найдено, что магнитная восприимчивость урана (с содержанием 0,07% железа и 0,006% никеля) при 20° С равна  $1,74 \cdot 10^{-6} \text{ э.-м. ед./г.}$  Было установлено, что уран образует неферромагнитные сплавы со многими ферромагнитными элементами. Сплавы его с железом (5 и 10 ат.%) не имеют следов ферромагнетизма.

Из рис. 15 и табл. 8 следует, что величина магнитной восприимчивости  $\alpha$ -У незначительно увеличивается с ростом температуры. В температурном диапазоне  $\beta$ -фазы урана она практически не меняется, а в интервале  $\gamma$ -фазы меняется очень мало.

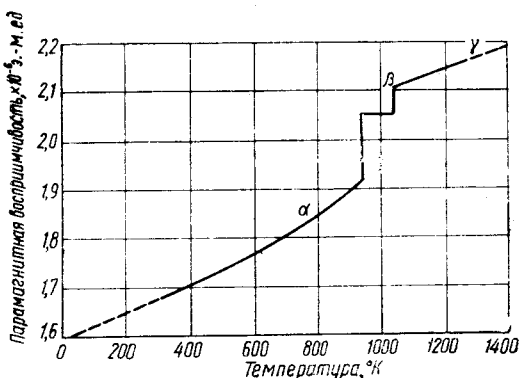


Рис. 15. Зависимость магнитной восприимчивости U от температуры.

## ГЛАВА III

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

#### § 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В ядерных реакторах изделия из урана находятся в течение продолжительного времени в условиях сложнапряженного 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.

Изменение 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 тепловыделяющих 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 указанные выше 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. В реакторах, охлаждаемых водой, уран работает при температурах от 0 до 250° С. Поэтому очень важно знать, как изменяются механические свойства урана в этом интервале температур, хотя возникает необходимость знать их и при более высокой температуре.

Механические свойства отожженного крупнозернистого урана могут быть улучшены путем его термической обработки [20]. 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 обычной чистоты не приводит к фиксации  $\gamma$ - или  $\beta$ -фазы, но она вызывает более или менее резкое изменение макро- и микроструктуры [28], а также измельчение зерна. На степень измельчения зерна закаленного урана влияет 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, уран с пределом прочности  $\sigma_B = 40 \text{ кг/мм}^2$  после закалки в воду с 900° С приобретает прочность ( $\sigma_B$ ) более 60  $\text{кг/мм}^2$ , после закалки в масло — около 55  $\text{кг/мм}^2$ , а после закалки в аргоне предел прочности его остается прежним.

Механические свойства урана могут быть улучшены также в результате пластической деформации с последующим рекристаллизационным отжигом при температуре  $\alpha$ -фазы. Мелкозернистый уран, изготовленный методом деформации и рекристаллизации, обладает значительно большей прочностью при той же пластичности, чем горячекатаный металл. Так, горячекатаный металл имеет предел прочности  $\sigma_B \approx 40 \text{ кг/мм}^2$ , предел текучести  $\sigma_{T_{0,2}} \approx 25 \text{ кг/мм}^2$  и удлинение  $\delta \approx 5\%$ , в то время как деформированный и рекристаллизованный уран имеет пределы прочности и текучести, в два раза большие ( $\sigma_B \approx 80 \text{ кг/мм}^2$  и  $\sigma_{T_{0,2}} \approx 60 \text{ кг/мм}^2$ ) при том же удлинении ( $\delta \approx 5\%$ )\*.

## § 2. ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УРАНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Наличие примесей в уране, ориентировка и размер зерна в нем определяют механическую прочность как при кратковременных, так и при длительных испытаниях.

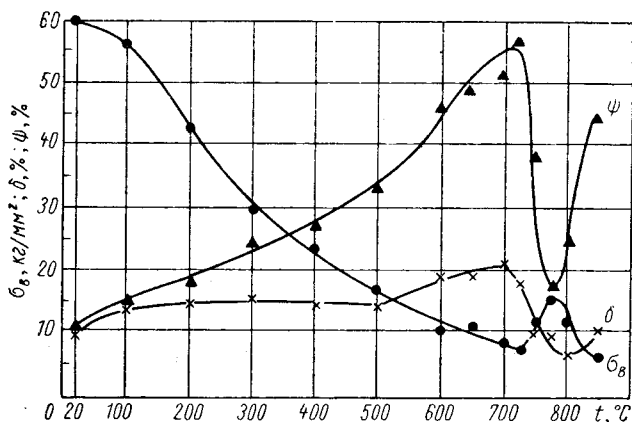


Рис. 16. Влияние температуры на механические свойства урана, прокатанного в  $\gamma$ -области с последующим быстрым охлаждением.

На рис. 16 приводятся результаты кратковременных испытаний прокатанного в состоянии  $\gamma$ -фазы и быстро охлажденного до комнатной темпе-

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



ратуры урана по данным советских исследователей [28], а в табл. 20— данные испытаний  $\beta$ -обработанного урана, полученные американскими авторами [19].

Как видно из этих данных, существует определенная зависимость прочностных свойств урана от температуры в интервале от минусовых температур до  $+850^\circ\text{C}$ . При повышении температуры предел прочности ( $\sigma_B$ ) урана быстро падает с  $60 \text{ кг/мм}^2$  при  $20^\circ\text{C}$  до  $8 \text{ кг/мм}^2$  при  $662^\circ\text{C}$ .

При переходе в  $\beta$ -фазу предел прочности возрастает до  $15 \text{ кг/мм}^2$  и снова резко падает при переходе в  $\gamma$ -фазу.

Т а б л и ц а 20

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

Фаза урана	Температура испытаний, $^\circ\text{C}$	Предел текучести $\sigma_{T0,2}$ , $\text{кг/мм}^2$	Предел прочности $\sigma_B$ , $\text{кг/мм}^2$	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

Т а б л и ц а 21

Механические свойства урана при растяжении в условиях повышенных температур

Характер обработки образцов	Температура испытаний, $^\circ\text{C}$	Предел прочности $\sigma_B$ , $\text{кг/мм}^2$	Предел текучести $\sigma_{T0,2}$ , $\text{кг/мм}^2$	Удлинение, %
Прокатка при $300^\circ\text{C}$ : отжиг в $\alpha$ -фазе . . . . .	Комнатная	78,0	30,2	6,8
» в $\beta$ -фазе . . . . .		45,0	17,2	8,5
Прокатка при $600^\circ\text{C}$ : отжиг в $\alpha$ -фазе . . . . .	»	62,2	18,3	13,5
» в $\beta$ -фазе . . . . .		45,0	17,6	6,0
Прокатка при $300^\circ\text{C}$ , отжиг в $\alpha$ -фазе . . . . .	300	24,6	12,5	49,0
Прокатка при $600^\circ\text{C}$ : отжиг в $\alpha$ -фазе . . . . .	300	22,6	13,6	43,0
» в $\beta$ -фазе . . . . .	300	19,0	10,9	33,0
Прокатка при $300^\circ\text{C}$ : отжиг в $\alpha$ -фазе . . . . .	500	7,8	3,6	61,0
» в $\beta$ -фазе . . . . .	500	7,4	5,0	44,0
Прокатка при $600^\circ\text{C}$ , отжиг в $\alpha$ -фазе . . . . .	500	7,4	3,9	57,0

Характеристики пластичности урана — удлинение  $\delta$  (%) и сужение  $\psi$  (%) — возрастают с увеличением температуры и также скачкообразно изменяются при фазовых переходах.

Механические характеристики горячекатаного урана сильно изменяются при его термической обработке.

В табл. 21 приводятся типичные механические свойства прокатанного и термически обработанного урана в условиях повышенных температур [29].

Как уже указывалось выше, прочностные характеристики урана могут быть повышены также деформацией его с последующей рекристаллизацией. При этом прочность возрастает с увеличением степени деформации.

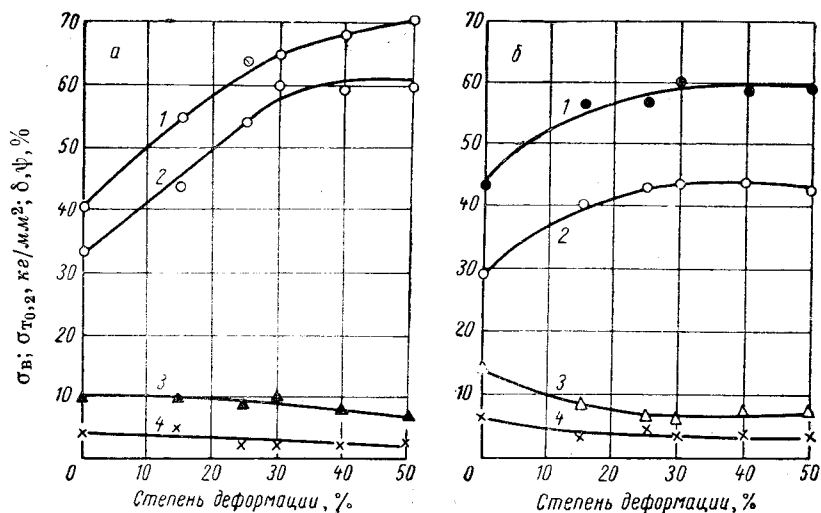


Рис. 17. Изменение механических свойств урана в зависимости от степени деформации при прокатке:

а — без отжига; б — после отжига при 600° С в течение 2 ч; 1 — предел прочности; 2 — условный предел текучести; 3 — относительное удлинение; 4 — относительное сужение площади поперечного сечения.

На рис. 17 приводятся графики изменения механических свойств урана, определенных при кратковременных испытаниях на растяжение, в зависимости от степени деформации при прокатке. Из рис. 17, а видно, что для прокатанного при 500° С с 50%-ным обжатием урана предел прочности с 40,6 кг/мм<sup>2</sup> увеличивается при комнатной температуре до 70,8 кг/мм<sup>2</sup>, т. е. возрастает на 74%. Удлинение и сужение при этом практически не меняются.

Рекристаллизационный отжиг приводит к некоторому снижению характеристик прочности (см. рис. 17, б), однако при всех указанных степенях деформации прочность рекристаллизованного урана существенно превышает прочность исходного горячекатаного металла.

Неметаллические примеси в уране увеличивают его прочность и уменьшают пластичность. Особенно велико влияние углерода на механические свойства урана при 20° С [22].

Пределы прочности и текучести урана возрастают примерно на 40—45% при увеличении содержания углерода от 0,01 до 0,24%. В тоже время удлинение и сужение поперечного сечения при комнатной температуре почти не меняются при изменении содержания углерода.

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

На рис. 18 представлены графики зависимости ударной вязкости, прочностных и пластичных свойств урана от содержания в нем водорода

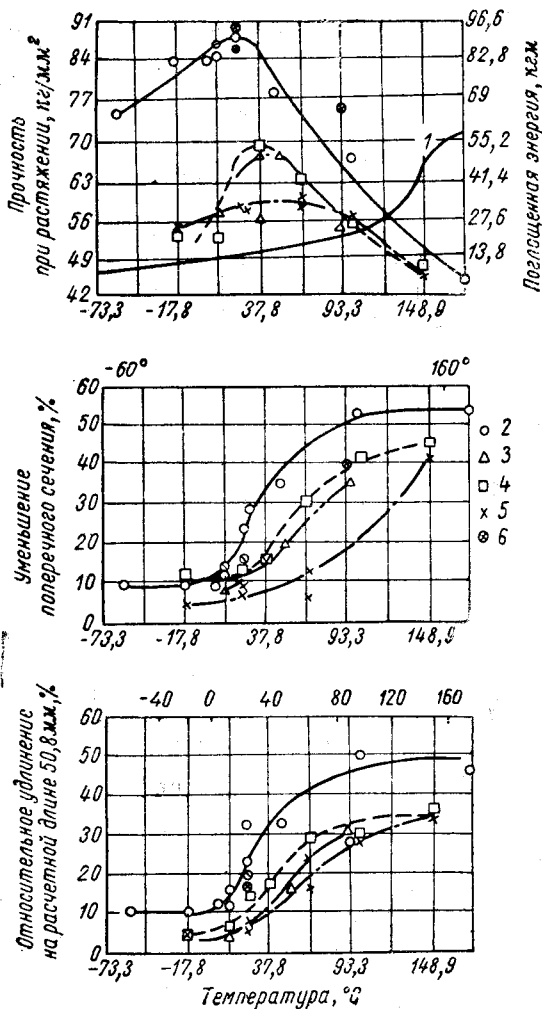


Рис. 18. Зависимость ударной вязкости и механических свойств при растяжении от температуры испытания для урана с различным содержанием водорода:

1 — испытание на копре 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 закалки в воду), содержащий 8 · 10<sup>-5</sup>% 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<sup>-5</sup>%; 5 — насыщен 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<sup>-4</sup>%; 6 — исходный материал (скорость деформации 75%/мин).

противление ползучести урана, так же как и кратковременная прочность, зависит от текстуры металла и от

и температуры испытания по данным работы [30]. 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 при сохранении высокой пластичности. Это можно видеть из табл. 22 и 23, в которых приводятся результаты определения механических свойств урана, легированного хромом и цирконием (при 500° С) [31] 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, не превышающих предел текучести при температуре испытания. Со-

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 $\sigma_{T0,2}$ , кг/мм <sup>2</sup>	Удлинение на образце длиной 50 мм, %	Сужение, %
Исходный U (менее 0,01% С)	0,118	7,87	5,83	26,0	78
		8,81	5,51	29,0	87
U + 0,1 вес.% Cr	0,057	22,2	16,4	24,5	57
		18,3	10,7	25,5	85
U + 0,42 вес.% Cr	0,025	27,2	17,3	23,0	82
		26,2	16,7	23,0	82
U + 1,11 вес.% Zr	0,033	30,6	22,0	11,3	61
		42,6	33,8	21,0	94
U + 2,21 вес.% Zr	0,009	32,4	29,2	18,0	85
		36,9	31,7	24,0	94

Таблица 23

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

Характеристика	Исходный U	U+0,5 вес.% Mo	U+1 вес.% Mo	U+2 вес.% Mo
Предел прочности $\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup>	41,7—73,3	70,0—130,1	81,0—137,0	76,5—135,0
Предел текучести $\sigma_{T0,2}$ , 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, кгм/см <sup>2</sup>	1,26—2,66	0,21—1,05	0,28—0,91	0,14—1,26

В работе [28] 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 напряжений 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  $\beta$ - и  $\gamma$ -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 мелкозерни-

стый уран обладает значительно большей сопротивляемостью деформации.

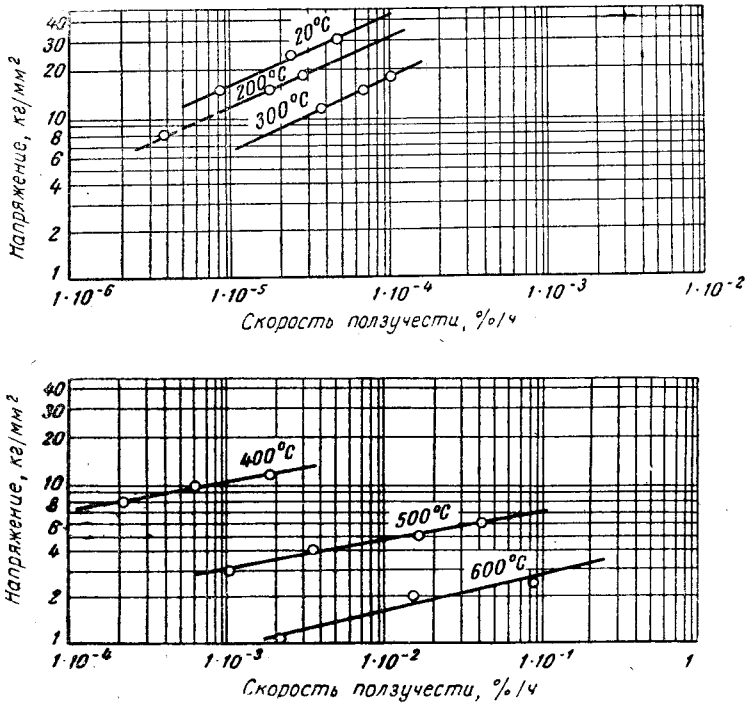


Рис. 19. Изменение скорости ползучести горячекатаного урана в зависимости от температуры и напряжения (содержание основных примесей в уране: Fe —  $4,8 \cdot 10^{-3}\%$ ; Si —  $1,4 \cdot 10^{-3}\%$ ; Ni —  $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ ; C — 0,01%).

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.

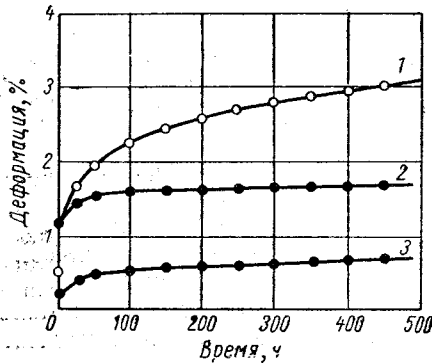


Рис. 20. Влияние режима термомеханической обработки в  $\alpha$ -фазе на сопротивляемость урана ползучести при 300° С,  $\sigma = 22$  кг/мм<sup>2</sup>:

1 — прокатанный в  $\alpha$ -фазе со степенью деформации, равной 60%, и отожженный при 600° С в течение двух часов; 2 — горячекатаный; 3 — прокатанный в  $\alpha$ -фазе со степенью деформации, равной 60%.

Значительное влияние на сопротивление ползучести урана оказывают пластическая деформация и рекристаллизация. Это видно из табл. 24, в которой приводятся результаты испытаний на ползучесть деформированного и рекристаллизованного урана [28].

Из данных табл. 24 следует, что наибольшая скорость ползучести при 300° С наблюдается у мелкозернистого рекристаллизованного урана. При напряжении 22 кг/мм<sup>2</sup> скорость ползучести рекристаллизованного урана в 3—4 раза больше скорости ползучести прокатанного

при 500° С урана и примерно в 5 раз больше, чем скорость ползучести исходного горячекатаного урана.

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° С и напряжении 22 кг/мм<sup>2</sup> для деформированного на 15 и 50% урана с последующей рекристаллизацией при 600° С в течение 2 ч скорости ползучести равны соответственно  $4,2 \cdot 10^{-4}$  и  $1,4 \times 10^{-3}$  %/ч. При этом остаточные деформации равны 1,55 и 3,05%.

Таблица 24

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

Вид обработки урана	Напряжение, кг/мм <sup>2</sup>	Деформация в момент нагрузки, %	Скорость ползучести, %/ч	Интервал замера скорости ползучести, ч	Суммарная деформация 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 со степенью деформации 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 + отжиг при 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 со степенью деформации, 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 + отжиг при 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 разорвались.

Рекристаллизованный уран имеет более низкую температуру начала ускоренной ползучести (225—275° С). Для горячекатаного урана эта область расположена в температурном интервале 300—350° С, а для закаленного урана — при еще более высокой температуре.

#### § 4. ТВЕРДОСТЬ УРАНА

Твердость урана мало зависит от способа его обработки, но весьма сильно снижается с повышением температуры. Зависимость длительной твердости урана (по шкале Кубасова) от времени выдержки при постоянной температуре приводится на рис. 21.

Твердость урана зависит от температуры прокатки в области  $\alpha$ -фазы и от температуры последующего отжига. Эта зависимость показана в табл. 25 [22].

На твердость урана влияет степень горячей деформации металла, причем, как правило, твердость возрастает по мере увеличения степени

Т а б л и ц а 25

Изменение твердости нагартованного урана при отжиге

Температура отжига (длительность от- жига 1 ч), °С	Твердость по Роквеллу		Твердость по Бринелю
	шкала С	шкала В	
310	36,6	109	341
490	24	101	247
600	22	99	240
720	9	90	185
770	—	82	152

деформации [30]. Отклонение от этой закономерности при более высоких температурах 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. На рис. 22 представлена зависимость твердости промышленного ли-

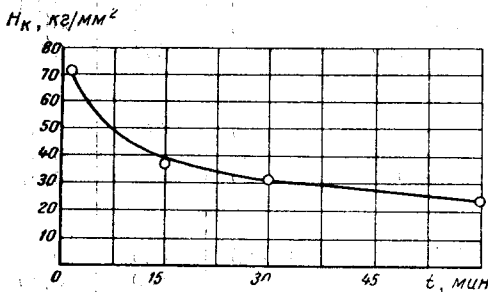


Рис. 21. Изменение длительной твердости урана в зависимости от времени выдержки при 600° С.

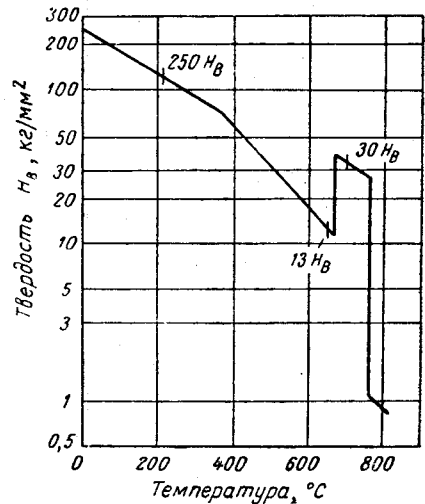


Рис. 22. Изменение твердости литого технического урана в зависимости от температуры.

того урана от температуры в интервале от комнатной до 800° С [22]. С 250 кг/мм² по шкале Бринеля при комнатной температуре твердость урана снижается до 13 кг/мм² при 660° С, возрастает до 30 кг/мм² при переходе в β-фазу и резко падает в γ-фазе.

При легировании урана другими элементами твердость его возрастает так же, как и прочность (см. табл. 22 и 23).

## § 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 надразов, резких переходов сечения от тонкого к толстому и т. д.

Как и другие механические свойства урана, ударная вязкость сильно зависит от температуры испытания. На рис. 18 [29] изображены кривые, характеризующие влияние температуры на ударную вязкость  $\alpha$ -урана. Они показывают, что в противоположность обычным термообработанным

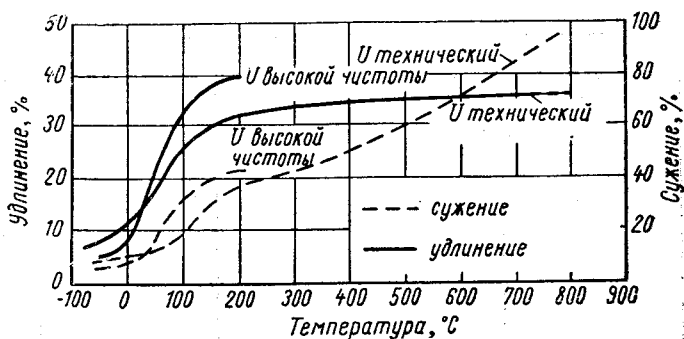


Рис. 23. Влияние температуры испытания на ковкость обработанного в  $\beta$ -состоянии и закаленного урана (образец 5 см).

сталлям температура перехода  $\alpha$ -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 хрупкого состояния в пластичное, определенной по температурной зависимости удлинения и сужения (рис. 23). Причина такого несовпадения точно не установлена, и это явление пока остается не объясненным [36], хотя оно характерно и для других металлов, особенно металлов с решеткой объемноцентрированного куба.

Советскими исследователями [20] установлено, что в области  $\alpha$ -фазы с повышением температуры 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 нельзя было определить. Это подтверждается данными табл. 26.

Таблица 26

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

Температура испытания, °С	Ударная вязкость, кгм/см <sup>2</sup>	Температура испытания, °С	Ударная вязкость, кгм/см <sup>2</sup>	Температура испытания, °С	Ударная вязкость, кгм/см <sup>2</sup>
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

Переход урана из хрупкого состояния в пластичное и его ударная вязкость могут значительно изменяться в зависимости от чистоты металла и его обработки. В табл. 27 приводятся результаты испытания на ударную вязкость урана, обработанного различными способами [20, 32].



Ударная вязкость урана в зависимости от температуры испытания  
и способа обработки

Температура испытания, °С	Ударная вязкость урана, кгм/см <sup>2</sup>				
	прокатанный в α-фазе	литой	закаленный из β-фазы	закаленный из β-фазы и отож- женный в α-фазе	закаленный из γ-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

## 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. Как уже указывалось, в результате исследований установлено, что свойства урана могут быть значительно улучшены путем соответствующей обработки.

Таким же путем можно достигнуть повышения устойчивости урана и живучести твэлов.

#### § 1. СВОЙСТВА УРАНА ПРИ СЖАТИИ

Характер зависимости между пределом текучести урана при сжатии и температурой показан на рис. 24 [32]. 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.

В табл. 28 приводятся значения усилий на валки во время прокатки урана при различных температурах, характеризующие сопротивление его сжатию при различных степенях обжатия и фазовых превращениях [30].

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  $800^{\circ}\text{C}$ .

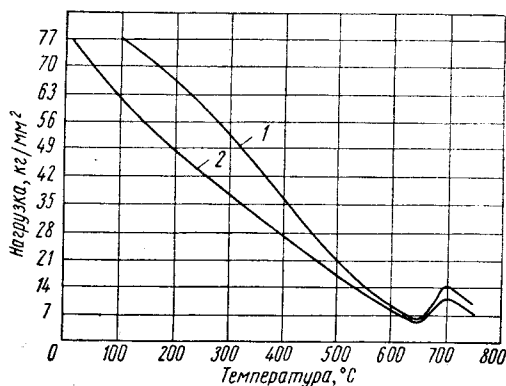


Рис. 24. Зависимость предела текучести при сжатии для урана от температуры испытания: 1 — степень обжатия 20%; 2 — степень обжатия 10%.

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

Таблица 28

Усилие на валки во время прокатки урана при различных температурах

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

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  $\alpha$ -U, полученные рекристаллизацией в  $\alpha$ -фазе и методом фазового  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, легко деформируются при комнатной температуре [33].

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) — [100] и двойникования {130} —  $\langle$ 310 $\rangle$ .

Методами рентгеноструктурного и металлографического анализа показано, что в начальной стадии растяжения монокристалл  $\alpha$ -U деформируется двойникованием по системе (130) — [310] (рис. 25, а).

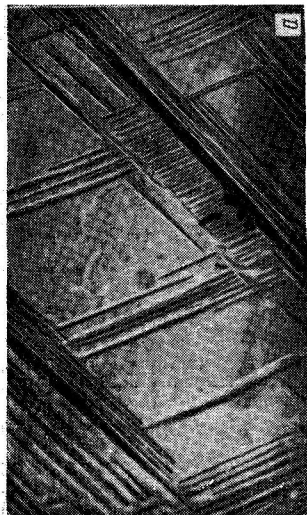


Рис. 25. Микрофотографии монокристалла I после удлинения ( $\times 200$ ):  
 а — удлинение на 3%; б — удлинение на 14%.

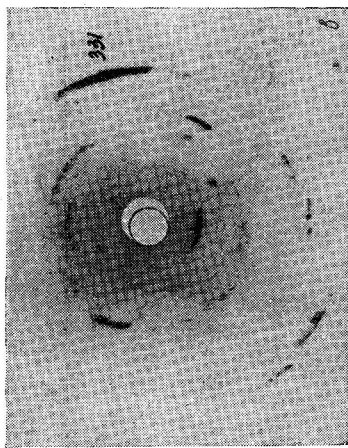
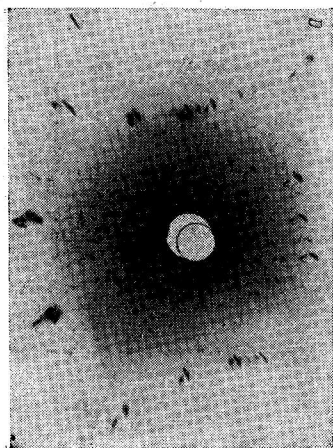
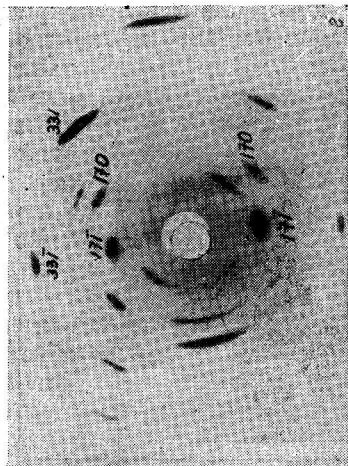
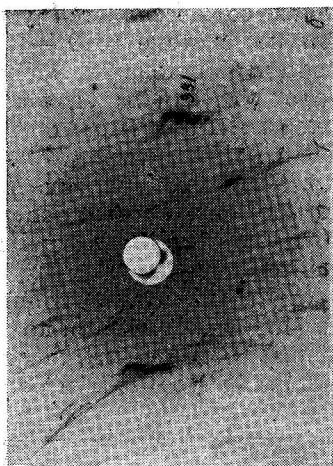


Рис. 26. Рентгенограммы обратной съемки монокристалла IV после деформации растяжением в различной степени:

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



Дальнейшая деформация в монокристаллах осуществляется усилением двойникования по (130) и скольжением по системе (010)—[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).

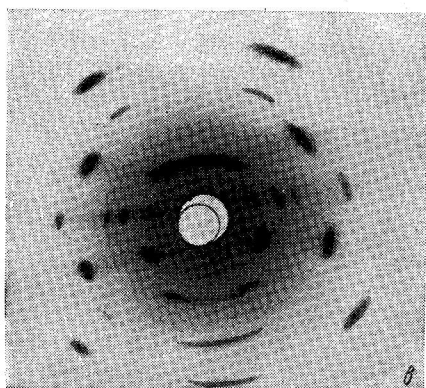
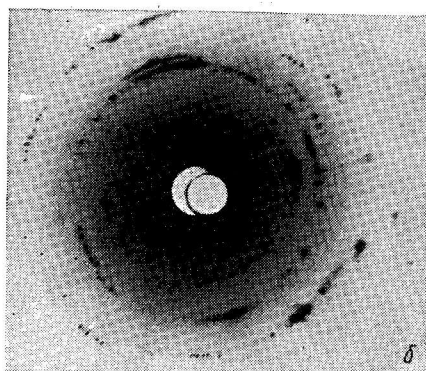
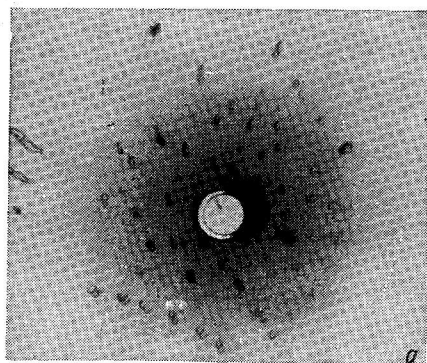


Рис. 27. Рентгенограммы обратной съемки монокристалла III:

а — исходное состояние; б — промежуточное состояние; в — после максимальной деформации (60%).

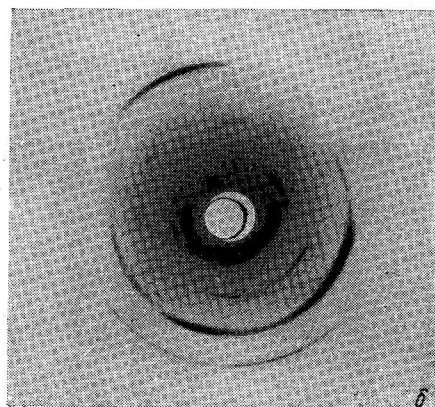
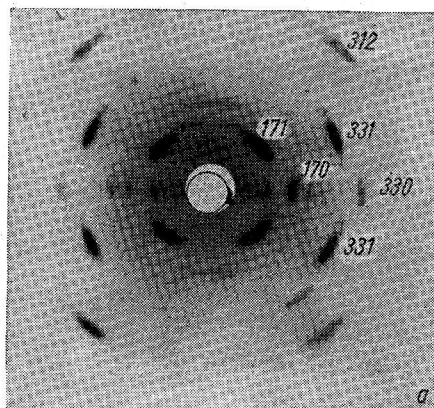


Рис. 28. Текстураграммы образца VII:

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

Рентгенографические исследования изменения структуры в монокристаллах  $\alpha$ -U после различной степени деформации показали, что при малых деформациях на лауэграммах все пятна вытянуты (рис. 26, а, б). Дальнейшее растяжение приводит к исчезновению лауэвских пятен и появ-

лению 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.

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, свидетельствует о хорошо выраженной аксиальной текстуре (см. рис. 28).

### Деформация поликристаллического урана

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

В поликристаллическом уране наблюдаются все основные элементы пластической деформации металлов: скольжение, двойникование и образование полос излома [20].

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> [34]. Низкое значение предела текучести для урана объясняется легкостью скольжения по плоскостям  $\{010\}$ . В работе [35] 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 шлифовании с последующим охлаждением. Образование двойников при нагревании и охла-

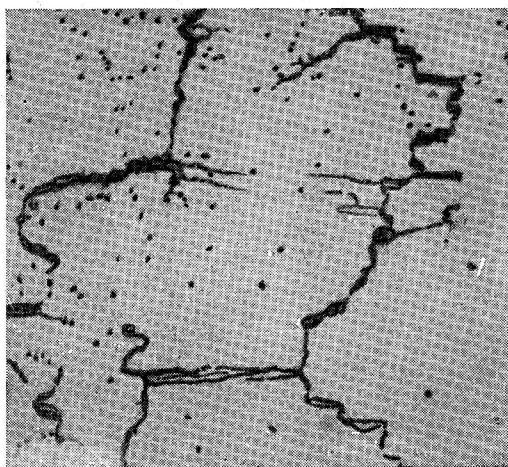


Рис. 29. Поперечное скольжение в уране. Горизонтальные линии скольжения по плоскостям  $\{010\}$  соединяются короткими вертикальными линиями скольжения по плоскостям  $\{001\}$ .  $\times 250$ .

ждении объясняется большой анизотропией коэффициента линейного расширения  $\alpha$ -фазы урана по трем кристаллографическим направлениям.

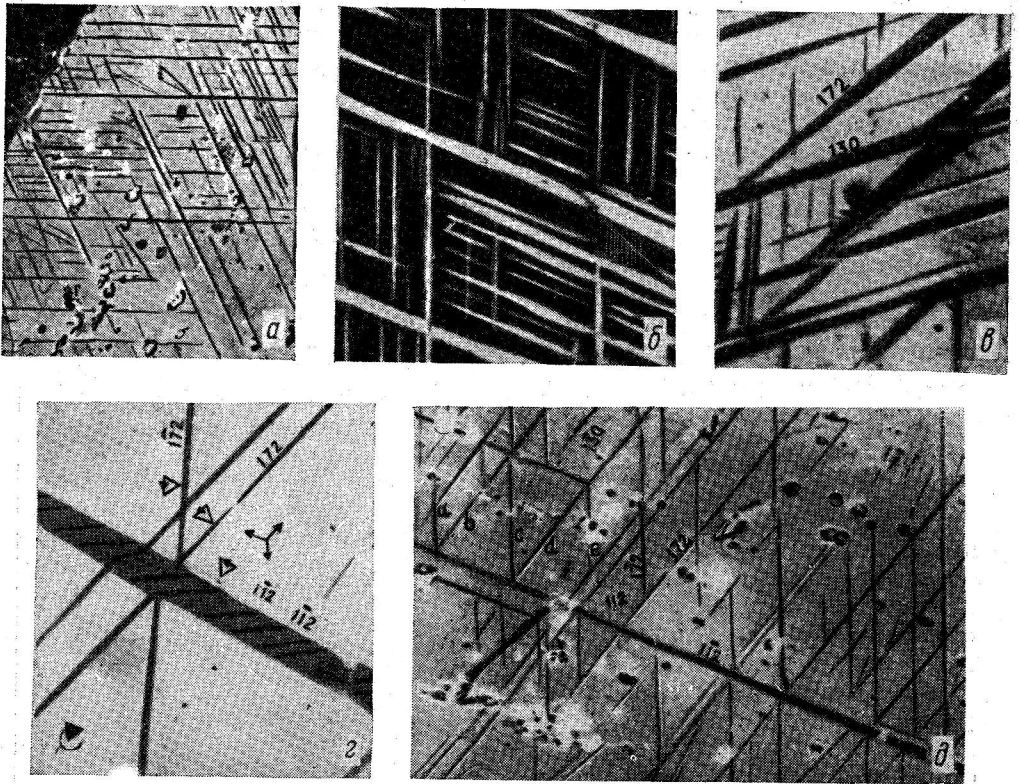


Рис. 30. Двойники в уране:

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  $\{112\}$  между двойниками  $\{112\}$  ( $\times 200$ ).

Это приводит к возникновению значительных внутренних напряжений в двух смежных различно ориентированных кристаллах при изменении

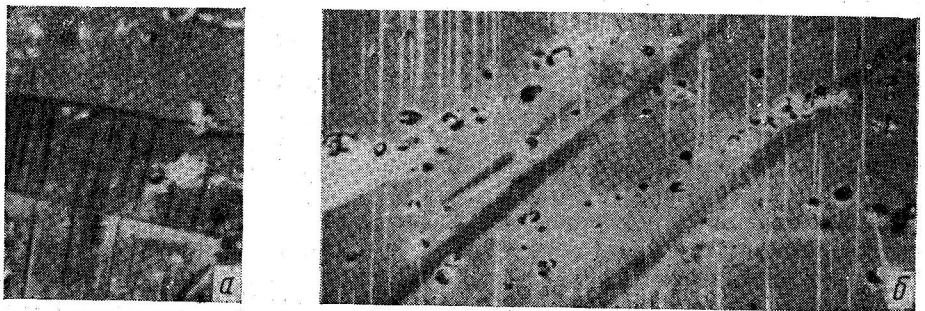


Рис. 31. Полосы излома в уране:

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

температуры. Эти напряжения снимаются за счет двойникования 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, 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 [18].

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  $600^{\circ}\text{C}$  создает 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 [36].

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 беспорядоч-



ной ориентировки обычно зависит от тщательного соблюдения режима термообработки, сопровождающейся фазовыми превращениями.

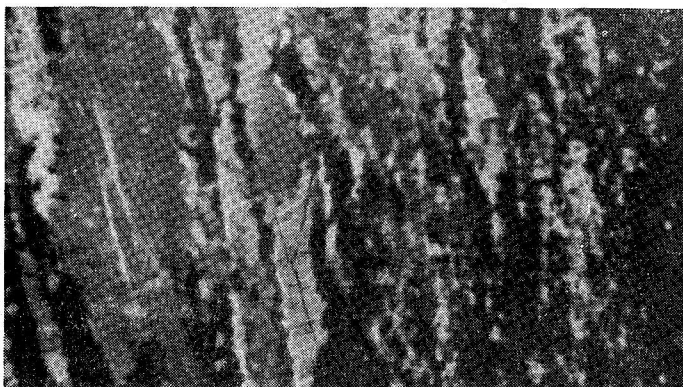


Рис. 32. Структура холоднообработанного  $\alpha$ -урана (видна полосчатость, возникшая в результате пластического течения; металл прямого восстановления обжат одним ударом на 80% при  $640^{\circ}\text{C}$  и закален в воду; электрополировка в ортофосфорной кислоте; поляризованный свет).  $\times 100$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

При обработке урана очень важно учитывать существование  $\beta$ -фазы, образующейся в интервале температур от  $667$  до  $772^{\circ}\text{C}$ . Термообработка с нагревом в этом интервале температур производится как заключитель-

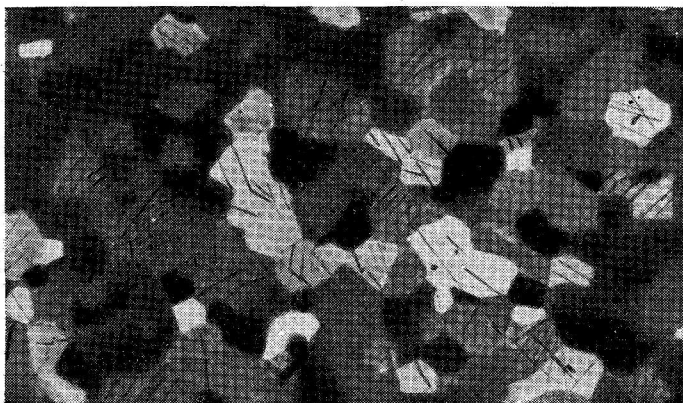


Рис. 33. Структура отожженного после холодной обработки  $\alpha$ -урана с равноосными однородными зёрнами. Металл прямого восстановления деформирован на 80% при  $640^{\circ}\text{C}$  и закален в воду, затем отожжен при  $640^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин и вновь закален в воду. Электрополировка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

ная 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 нём практически отсутствует. Микроструктура такого образца неоднородна, в ней обычно присутствуют как мелкие, так и крупные зёрна. При вращении образцов в поляризованном свете зёрна урана меняют свою окраску, однако они все время остаются четко выя-

вленными независимо от угла поворота. Кроме того, в этих зернах обнаруживаются более мелкие области, называемые субзернами. Диаметр субзерен около 20 мк, 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, также возникающие в результате пластической деформации. Наиболее часто наблюдаются две системы двойников урана, которые характеризуют 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 [37] показано, что превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  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 образованию 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.

### § 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 не искаженной. 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 посторонними 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  $\gamma$ -фазы.

При выборе температуры, с которой производится закалка, и скорости охлаждения следует учитывать, до какой температуры охлаждается образец к моменту закалки в воду и не происходит ли фактически закалка из  $\beta$ -фазы, а не из первоначально существовавшей  $\gamma$ -фазы. Следует также учитывать, насколько велики напряжения, возникающие в результате перепада температур во время закалки в воду, и как они влияют на рекристаллизацию.

При правильно подобранных скорости закалки и продолжительности промежуточной выдержки можно достигнуть некоторого измельчения зерна в структуре урана, возникающей в результате нагрева в  $\gamma$ -фазе. Поэтому при термообработке блоков урана предпочитают закалку из  $\beta$ -фазы, которая позволяет получить лучшие результаты. Термообработка урана в интервале температур  $\beta$ -фазы является производственным методом обработки твэлов [28]. В результате этой термообработки существенно изменяется величина зерна и практически устраняется преимущественная ориентировка, характерная для структуры урана, термообработанного в  $\alpha$ -фазе.

По данным работ [28, 30] 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 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 рекомен-

дуются 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. 29 приводятся типичные значения размеров зерна  $\alpha$ -U, получающиеся при различных способах термообработки [19].

Таблица 29

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

Способ обработки урана	Размер зерна, мк
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

На характер возникающей после закалки структуры очень большое влияние оказывает скорость охлаждения из  $\beta$ -фазы после окончания нагрева. Если в момент перехода через температуру превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  скорость охлаждения невелика, то в этом случае возникает структура с крупными зернами неправильной формы, содержащими большое число



Рис. 34. Структура урана, остывавшего на воздухе из  $\beta$ -фазы. Электролитическая полировка. Поляризованный свет.  $\times 500$ .

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 увеличе-

нием размера зерен по мере приближения к центру поперечного сечения образца. Такая структура также 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 температур  $\alpha$ -фазы. Температура начала рекристаллизации для урана 370—430° С, температура полной рекристаллизации 450—625° С (в зависимости от степени деформации).

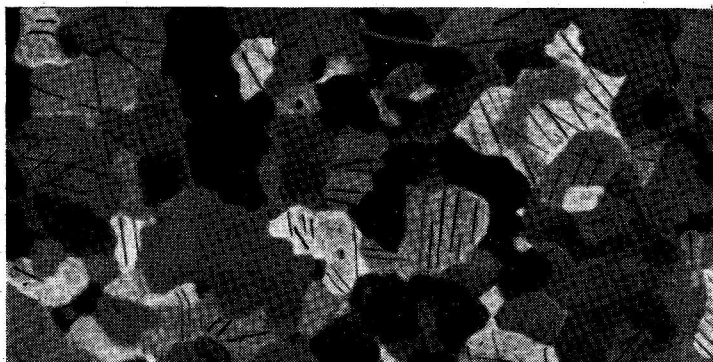


Рис. 35. Структура рекристаллизованного  $\alpha$ -урана. Образец был выдавлен в  $\gamma$ -фазе при 1050° С (коэффициент вытяжки 13,3) и охлаждался на воздухе, вновь нагрет до 720° С и после выдержки в течение 15 мин закален в воду. Рекристаллизация 30 мин при 640° С и закалка в воду. Электролитическая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

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 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 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 решет-

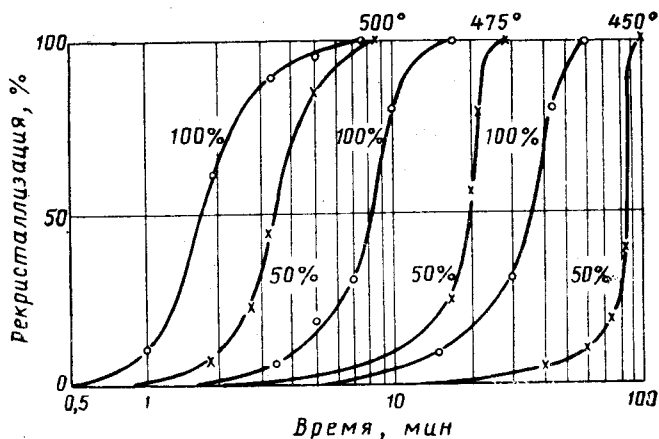


Рис. 36. Кинетика рекристаллизации урана.

ке  $\alpha$ -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 получающегося 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 [28]. 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. 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.

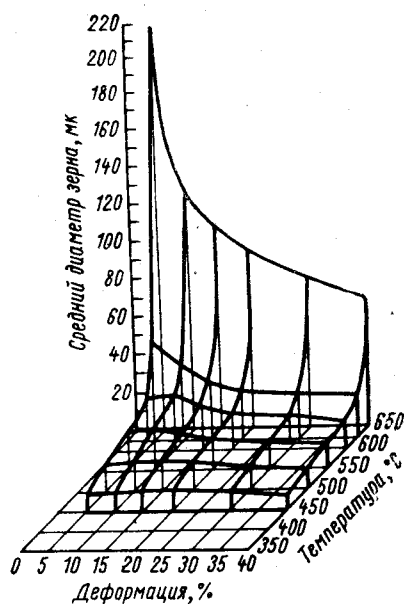


Рис. 37. Диаграмма рекристаллизации урана.

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 [35] температура рекристаллизации урана высокой чистоты в среднем на  $50^\circ$  ниже, чем загрязненного технического урана.

## 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 ориентировкой зерна образец урана увеличивается в разме-

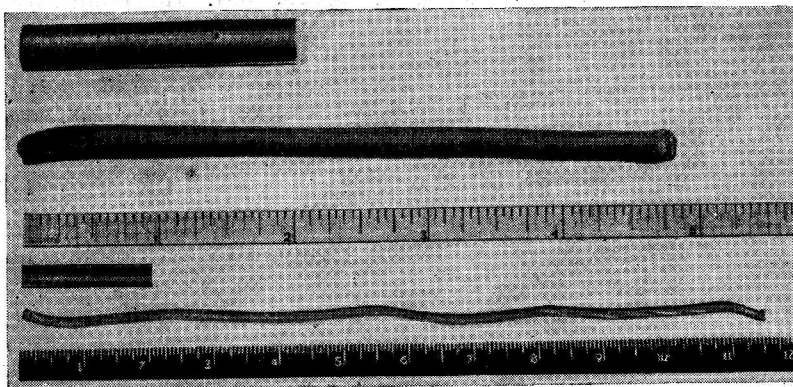


Рис. 38. Прутки, прокатанные при  $300^{\circ}\text{C}$  (обжатие 75%) до и после 1300 и 3000 циклов в интервале температур от  $50$  до  $550^{\circ}\text{C}$  (сверху—образцы исходных размеров).

рах при циклических нагревах и охлаждениях. При этом он растет в направлении предшествовавшей горячей обработки. На рис. 38 показаны образцы горячекатаного металла, подвергавшиеся циклической термообработке [38]. 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 микрочастиц.



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: к первой группе факторов относятся преимущественная ориентировка зерен металла, размеры зерен и химический состав урана; факторы второй группы зависят от режима термоциклирования, к ним относятся верхний и нижний уровни цикла, температурный интервал цикла, скорость нагрева и охлаждения

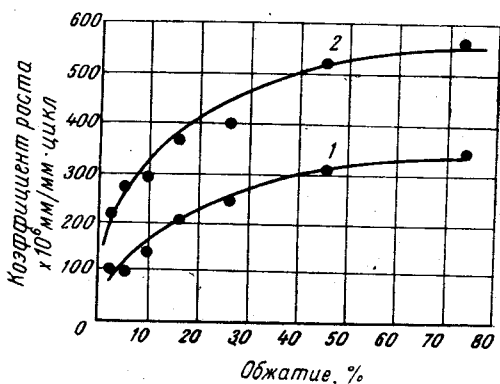


Рис. 39. Влияние степени обжатия на коэффициент роста:

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

ращения длины на длине 1 мм на 1 цикл ( $\times 10^{-6}$  мм/мм·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 и кривой в данной точке, так как по определению

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

Прокатка  $\alpha$ -урана при  $600^\circ\text{C}$  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 [39] показано, что циклические нагревания и охлаждения урана в диапазоне температур  $180\text{--}550^\circ\text{C}$  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  $300^\circ\text{C}$  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  $550^\circ\text{C}$  и напряжении  $4 \text{ кг/мм}^2$  составило 8,4%.

При одновременном действии термических циклов и растягивающей нагрузки остаточное удлинение у этих образцов оказалось равным 63,8%. По данным работы [38] скорость роста урана под воздействием термических циклов увеличивается с уменьшением величины зерна.

На рис. 40 представлены графики зависимости коэффициента роста урана  $G_i$  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 уменьшается с уменьшением величины зерна. Коэффициент роста урана возрастает с увеличением числа циклов. Это может быть объяснено тем, что под воздействием термических циклов происходит

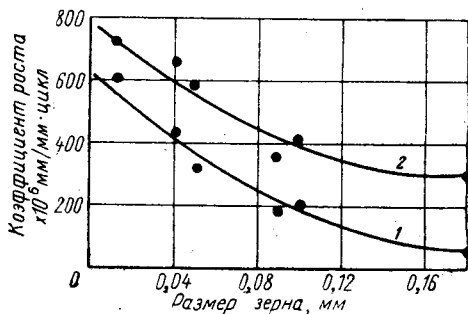


Рис. 40. Влияние размера зерна на коэффициент роста урана:

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

дробление зерен и возникает субструктура, которая в свою очередь вызывает увеличение коэффициента роста.

Переходя к характеристике влияния на рост урана второй группы 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

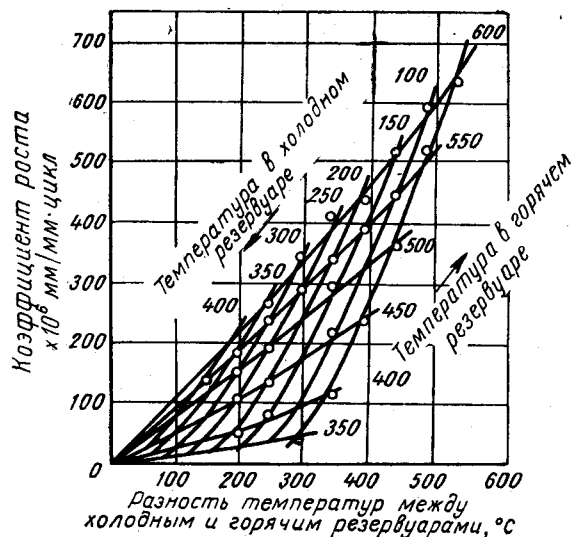


Рис. 41. Влияние температурных интервалов цикла на коэффициент роста урана при различных пределах верхней и нижней температур (время переноса при нагревании и охлаждении 5 сек, время выдержки в горячем резервуаре 5 мин и в холодном 2 мин).

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. 41 графически представлено влияние температурного интервала на коэффициент роста урана. Кривые показывают, что 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 темпера-

турного интервала коэффициент роста остается положительным. В работе [40] указывается, что положительный рост урана наблюдался 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 до тех пор, пока не достигнет определенной постоянной величины. С повышением температуры испытания время, требующееся для достижения постоянной скорости роста, уменьшается.

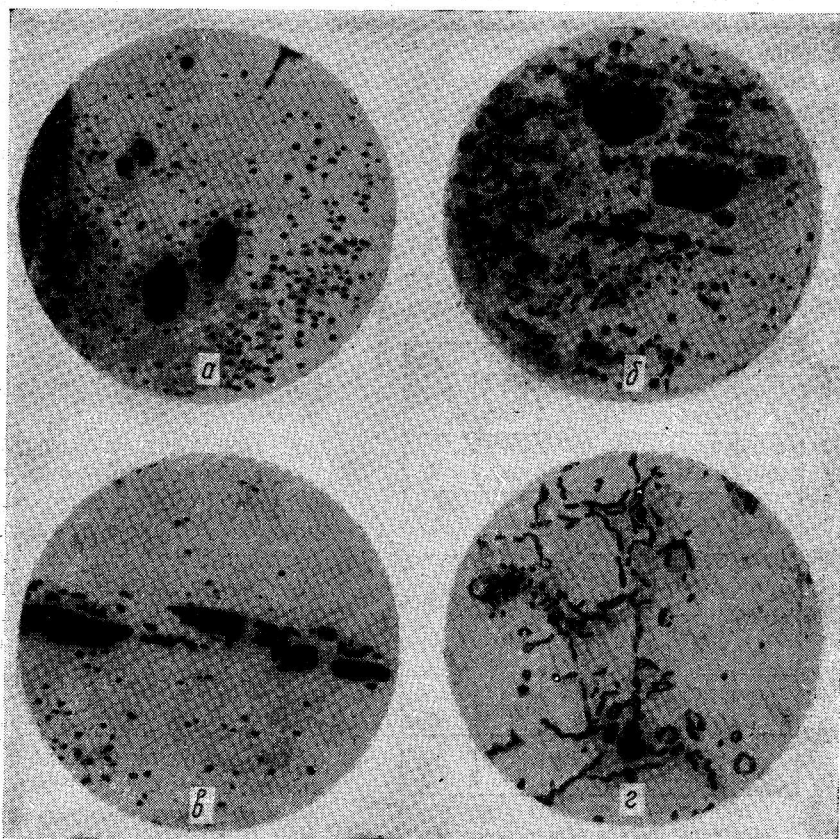


Рис. 42. Образование пористости в уране при циклической обработке в гелии в интервале  $100-550^\circ \text{C}$ :

*a* — 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 ( $\times 600$ ).

Циклическая термообработка урана сопровождается весьма значительными изменениями его микроструктуры. К этим изменениям относятся появление субструктуры в зернах, пористости с соответствующим уменьшением плотности, неровности и миграции границ зерен, рекристаллизации и скольжения по кристаллографическим плоскостям [38, 41, 42]. Изменение микроструктуры при термоциклировании вызывается внутренними напряжениями, возникающими в уране в результате анизотропии коэффициента 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 [38] 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 образуются. Возникновение пустот и микротрещин в уране под действием термических циклов было подтверждено также в работе [42], причем оно сопровождалось уменьшением плотности. Фотографии микроструктур на рис. 42 наглядно иллюстрируют вышесказанное 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 разрушению сердечников твэлов.

## § 2. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ

Под действием на уран нейтронов происходят значительные изменения формы и размеров твэлов, структуры и свойств металла. По внешнему виду 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.

Урановый монокристалл, помещенный в нейтронное поле, удлиняется в направлении [010], сокращается по оси [100] и остается неизменным

по оси [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. 43 приведена схема изменения формы и размеров цилиндрического монокристалла урана при облучении: круглый цилиндр превращается в цилиндр эллиптического сечения большей длины [21]. Значения  $G_i$  ( $G_i = \frac{\Delta l/l}{\Delta m/m}$ ) следует рассматривать как приближенные, что следует также из данных табл. 30. Согласно этим данным, значения  $G_i$  сильно колеблются от образца к образцу, поэтому усредненные величины 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, по-

Рис. 43. 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		$G_i$	$\alpha_t \cdot 10^6$ (25 — 625° С)
100	$a$	-420	36,7
010	$b$	+420	-9,3
001	$c$	0	34,2

ликристаллических образцов, имеющих ясно выраженную текстуру [010] вдоль прокатки. Такой металл, обжатый на 70—80%, имеет степень ориентированности 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. 44 показана зависимость  $G_i$  урана от степени обжатия прокаткой при 500° С и от величины зерна, а на рис. 45 — 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].

При изучении зависимости текстуры от температуры прокатки установлено, что по мере повышения температуры прокатки наряду с основ-

ной составляющей [010], вызывающей продольный рост, вдоль оси прокатки появляется во все возрастающем количестве составляющая [110],

Таблица 30

Значения коэффициента 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	

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

На рис. 46 видно, что нулевой радиационный рост отве-

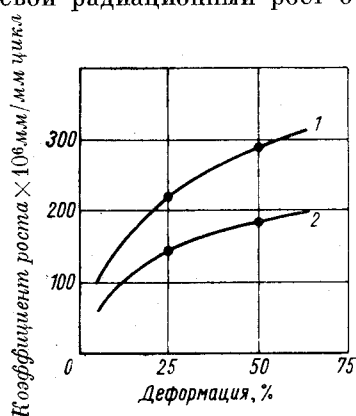


Рис. 44. Влияние степени обжатия при прокатке и величины зерна на радиационный рост урановых цилиндров (выгорание 0,02%):

1 — мелкое зерно; 2 — крупное зерно.

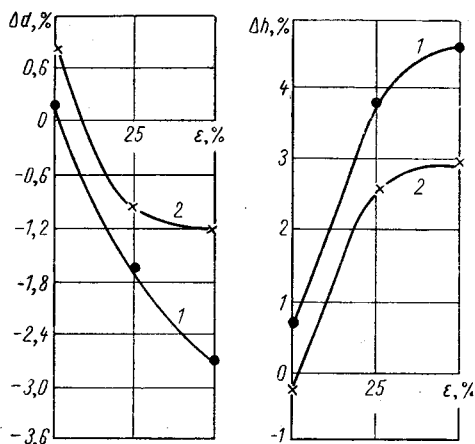


Рис. 45. Изменение высоты Δh и диаметра Δd урановых цилиндров под облучением в зависимости от степени деформации ε в α-области (500° С) и величины зерна (выгорание 0,02%):

1 — мелкое зерно (30—40 мк); 2 — крупное зерно (130—150 мк)

чает температуре прокатки, равной 610—620° С. Если текстура выявлена слабо, то происходит огрубление поверхности облученного урана, тем больше, чем крупнее зерно.

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

При низких температурах, по последним данным, происходит резкое усиление роста. Например, сильно текстурированные урановые проволоки показали  $G_i$  равным 11 400 при 77° К и 22 600 при 20° К [43].

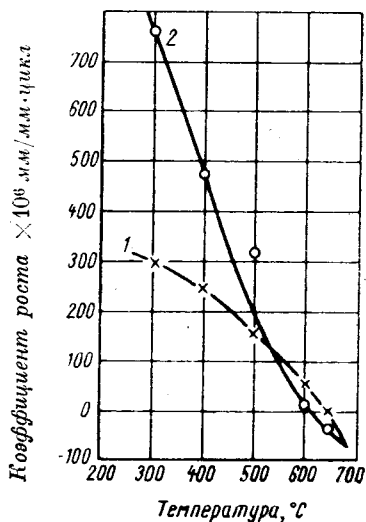


Рис. 46. Влияние температуры прокатки урана в  $\alpha$ -фазе на коэффициент радиационного роста образцов:

1 — рекристаллизованные; 2 — прокатанные.

значением растягивающего (или сжимающего) напряжения на цилиндрической поверхности 15 кг/мм<sup>2</sup>, т. е. пределом текучести, Пью определяет диаметр цилиндра равным 0,1 мк и длину его равной 3 мк.

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 путем 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 поперечником порядка 1 мк 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  $G_i$ . Снижение скорости роста при повышении температуры до 500° С также просто объясняется этой теорией в связи со снижением внутренних напряжений и возрастанием изотропии решетки с повышением температуры. Однако зависимость  $G_i$  от величины и степени совершенства зерна (наличие субзерен) термомеханическая теория убедительно не объясняет.

Одним из основных затруднений термомеханической теории является непродолжительность ( $10^{-11}$  сек) существования термических пиков; возможность обычной пластической деформации за столь короткое время кажется сомнительной. Пью [44], однако, считает это затруднение преодолимым и выдвигает гипотезу, что часть энергии пика на достаточно длительное время задерживается в виде потенциальной энергии точечных дефектов — вакансий и смещенных атомов.

### § 3. ПРИЧИНЫ РАДИАЦИОННОГО РОСТА УРАНА

Теоретические представления о причинах радиационного роста урана в настоящее время еще не являются общепризнанными. Существуют четыре теории, которые не идентично объясняют механизм и температурную зависимость радиационного роста [21].

#### 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 [44] нашел, что один тормозящий осколок деления, в области термического пика выделяющий энергию порядка  $10^5$ — $10^6$  эв, соответствует времени существования термического пика  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  сек. Считая условно область термического пика цилиндром и задаваясь

## Теория Котрелла

Другая теория радиационного роста — теория Котрелла — основана на анизотропии коэффициента расширения урана и по существу является развитием описанной выше термомеханической теории [45]. 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 закрепляет положение атомов, возникшее при нагреве металла в зоне пика.

На рис. 47 эта теория иллюстрируется в схематической форме: 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.

Теория Котрелла позволяет объяснить все главные явления радиационного роста. Например, отсутствие роста вдоль оси  $c$  Котрелл объясняет трудностью возникновения в  $\alpha$ -U  $c$ -дислокаций (т. е. таких, у которых вектор Бюргера направлен вдоль оси  $c$ ). Снижение скорости роста почти до нуля при нагреве до 450—500° С можно объяснить резким возрастанием скорости диффузии, вследствие чего атомы, смещенные из одной дислокации в другую, успевают вернуться до появления нового пика в соседнем участке.

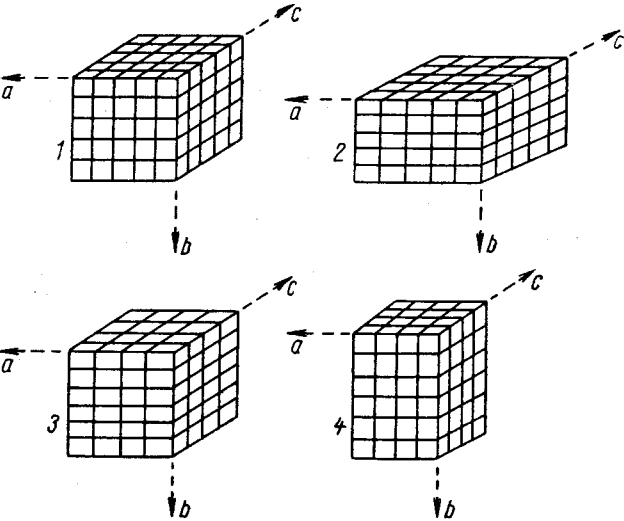


Рис. 47. Схема формоизменения урана в области термического пика под облучением.

## 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 разработана в работах Зейгла и Кастлмэна [46]. Под действием быстрых нейтро-



нов 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. Движущиеся 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 исчезают при встрече их с вакансиями, т. е. рекомбинируют, 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 разрыхлений, 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 Котрелла объясняется тем, что в решетке урана затруднено образование дислокаций с вектором Бюргера 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 падает.

### Теория коррелятивных ударных процессов

Четвертая теория — теория коррелятивных ударных процессов — разработана Гонзером [47] на основе представлений Силсби [48] о том, что благодаря закономерному расположению атомов в кристаллической решетке ударные процессы (под действием, например, быстрого нейтрона, осколка деления и т. п.) проис-

ходят коррелятивно, т. е. в определенной зависимости от энергии удара и его направления в решетке. Это значит, что зона радиационного повреждения, область термического пика (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. 48 приведена плоскость  $ab$   $\alpha$ -U 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. 48, 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.

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 (давка, стесненность — англ.). 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  $\alpha$ -U, 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, причём в этом граничном районе зоны возникает большая плотность смещенных атомов вдоль оси  $[001]$ . Гонзер [47] предполагает, что из зоны повышенной плотности атомы диффундируют в поры и другие полости решетки.

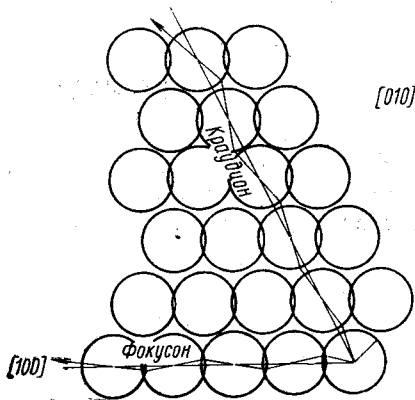


Рис. 48. Схема радиационного роста урана по фокусонно-краудионной теории.

Расчет абсолютной величины радиационного роста по фокусонно-краудонной 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.

Изложенные выше четыре теории о механизме радиационного роста урана не исключают одна другую. В реальном уране под облучением, вероятно, идут и процессы анизотропной диффузии вакансий и смещенных атомов, и ударные процессы — фокусоны и краудионы. Определенное влияние оказывает также и анизотропия коэффициента термического расширения по схеме Котрелла.

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 [224].

#### § 4. ГАЗОВОЕ РАСПУХАНИЕ УРАНА

При выгорании урана его плотность уменьшается. На рис. 49 показано изменение плотности урана, обработанного различными методами, в зависимости от степени выгорания. При малых степенях выгорания плотность урана уменьшается на 4,8% на каждый процент выгорания.

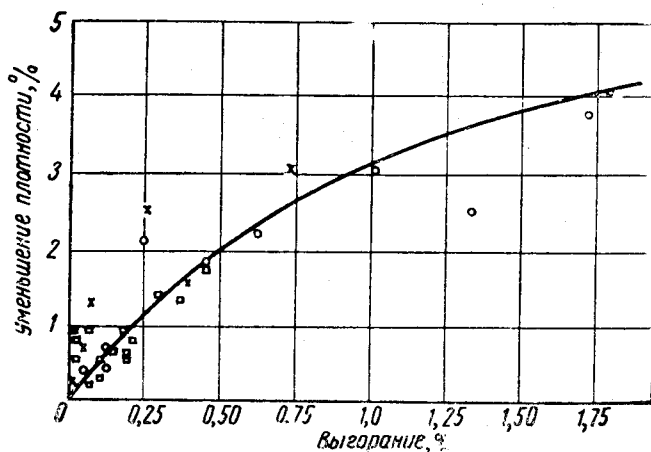


Рис. 49. Влияние облучения на плотность урана:  
 × — прокатка при 300° С; ○ — прокатка при 300° С; закалка из β-фазы; □ — прокатка при 600° С.

При выгорании свыше 0,5% скорость уменьшения плотности замедляется, и при выгорании около 1,8% она уменьшается лишь на 3,9%.

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. Особенно сильно развивается оно при температурах выше 650° С. Газовое распухание не следует смешивать с радиационным ростом урана. Под ростом урана понимают изменение геометрических размеров твэлов с минимальным изменением плотности. Газовое распухание трактуется как изменение геометрических форм и размеров урана с большим уменьшением плотности (рис. 50). Скорость радиационного роста урана достигает максимального

значения при  $200^{\circ}\text{C}$ , уменьшается при дальнейшем повышении температуры и падает до нуля при  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ .

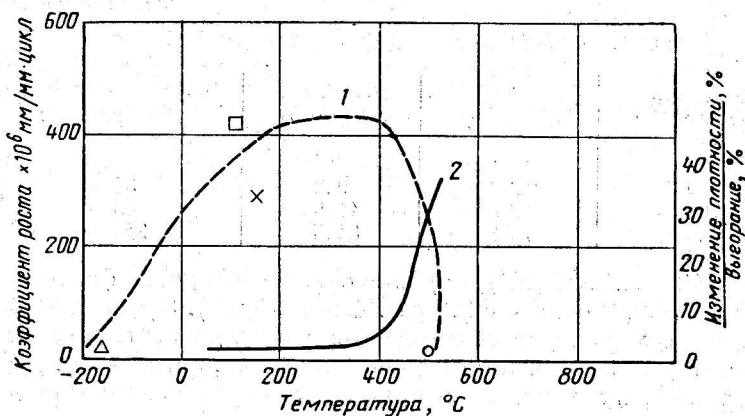


Рис. 50. Влияние температуры на скорость роста и газовое распухание облученного урана:

1 — радиационный рост; 2 — газовое распухание (по данным: × — Туркало; ○ — Плейла; Δ — Кунца и Холдена; □ — Китгела и Пейна [73]).

Температурный порог начала газового распухания пока точно не установлен, но считают, что он лежит в области  $400^{\circ}\text{C}$  [46].

Газовое распухание происходит в результате возникновения пустот в уране благодаря непрерывному образованию газообразных продуктов деления (рис. 51). Поскольку эти пустоты при высоких температурах заполнены газами под давлением, то развитие явления распухания зависит от сопротивляемости урана ползучести. Примерно до  $500^{\circ}\text{C}$  при газовом распухании урана в нем наблюдается образование мелких пор почти одинакового размера. Выше  $500^{\circ}\text{C}$  размер этих пор заметно изменяется и они становятся неодинаковыми. Величина газового распухания зависит от степени выгорания урана и температуры облучения. Это можно видеть из данных табл. 31 [49].

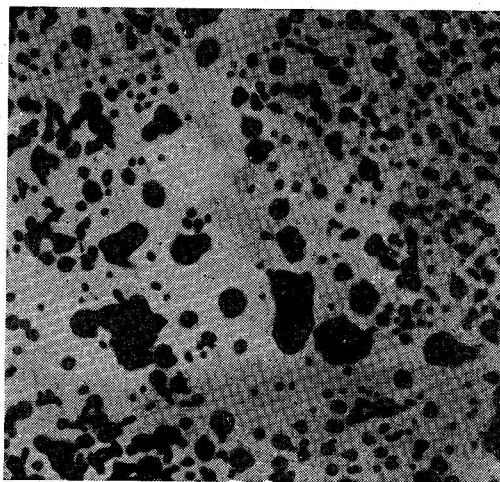


Рис. 51. Разрез образца урана после облучения при выгорании  $0,1\%$ . Кажущаяся плотность изменилась на  $13\%$ . Микрофотография снята на расстоянии при помощи телевизионной установки.

В работе [49] указывается, что скорость выгорания урана должна влиять на увеличение его объема в интервале  $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$ . При одинаковой степени выгорания наибольшее распухание будет при максимальной скорости выгорания.

Для уменьшения вредного влияния газового распухания предложено несколько методов. К наиболее эффективным из них следует отнести легирование урана другими металлами. При этом достигается повышение

прочностных характеристик урана и особенно сопротивляемости его ползучести. При легировании удается устранить  $\alpha$ -фазу (например,

Таблица 31

Газовое распухание урана под действием облучения

Температура облучения, °С	Выгорание от общего числа атомов, %	Увеличение объема, %	Изменение объема, %
			Выгорание, %
630	0,29	9,8	34
700	0,27	11,5	43
800	0,34	84,5	248

в сплаве с 10 вес.% молибдена) или снизить скорость фазового превращения (например, в сплаве с 2,5 вес.% молибдена). Эффективным методом борьбы с газовым распуханием является также диспергирование расщепляющего материала в мягкой матрице (например, алюминии). Для борьбы с распуханием предложено также применение пористого топлива [50] и конструкций с широкими проходными каналами [51].

### § 5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ

Механические свойства урана при облучении в реакторе отличаются от исходных (до облучения) и конечных (после облучения). Свойства урана после облучения не позволяют судить о вероятной пластичности его под

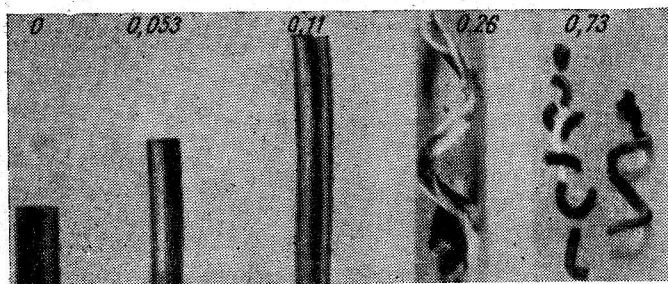


Рис. 52. Влияние облучения на урановые образцы, прокатанные при 300° С (цифры обозначают выгорание в %).

облучением, когда он может деформироваться под влиянием радиационного роста и при наличии растягивающих его усилий. Сопротивление ползучести урана, подвергнутого различным видам обработки и при наличии облучения, изучалось в работе [52]. Авторы работы нашли, что период неустановившейся ползучести для образцов под облучением составляет всего лишь 10—30 ч, а без облучения — 200—400 ч (см. рис. 20). Скорость ползучести урана с дезориентированной структурой под облучением примерно в 50 раз больше, чем скорость ползучести таких же образцов его без облучения. Если скорость ползучести мелкозернистого закаленного урана без облучения в 5—10 раз меньше, чем скорость ползучести крупнозернистого литого металла, то при облучении эта разница сглаживается и понижается до 1,5—3,0. Из сравнения кривых ползучести под облучением при разных напряжениях следует, что высокая скорость ползучести урана под облучением сохраняется как при малых напряжениях (порядка 0,2—0,5 кг/мм<sup>2</sup>), так и при больших напряжениях (15 кг/мм<sup>2</sup>).

Механические свойства урана под облучением при кратковременных испытаниях на растяжение также изучались в работе [52]. Было установлено, что даже при кратковременном пребывании в нейтронном поле удлинение образца урана несколько снижается, а предел прочности заметно возрастает. После облучения пластические свойства урана резко ухудшаются и одновременно изменяется форма образца (рис. 52). В то же время возрастает твердость урана и резко снижается его ударная вязкость, а удлинение образцов падает до нуля.

В табл. 32 приводятся результаты испытаний образцов урана, облученных интегральным потоком  $10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup>; после облучения относительное удлинение падает до нуля (хрупкое разрушение) [53].

Таблица 32

Свойства урана после облучения

Состояние металла	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup>	Ударная вязкость, кгм/см <sup>2</sup>
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, облученный . . . . .	440	28,4	0,71
Горячекатаный . . . . .	351	41,1	3,7
То же, облученный . . . . .	417	27	0,94

Из приведенных данных следует, что образцы урана после облучения сильно охрупчиваются. Отжиг образцов облученного урана в течение 10—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 вышеперечисленным 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. 33 приведены данные о продуктах деления  $U^{235}$ , отнесенные к 1 кг  $U^{235}$  [32].

Некоторые из продуктов деления урана — твердые вещества, другие — жидкие, а третьи — газообразные. К газообразным продуктам в облученном уране относятся ксенон 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  $UJ_4$ , которое при соответствующей температуре может превращаться в нелетучие низшие иодиды.

Диаметр атомов ксенона и криптона (соответственно 4,0 и 4,4 Å) значительно превосходит диаметр атома урана (3,0 Å), причем на каждые четыре делящихся атома образуется один атом инертного газа. Из-за

Продукты деления 1 кг  $U^{235}$  (облучение в течение 150 дней  
с последующей выдержкой в течение 30 дней)

Группа периодической системы	Элемент	Выход, г	Активность, кюри
1	Рубидий	14	—
	Цезий	108	$2,9 \cdot 10^3$
2	Стронций	39	$1 \cdot 10^5$
	Барий	39	$6,6 \cdot 10^4$
3	Иттрий + редкие земли	308	$6,75 \cdot 10^5$
4	Цирконий	114	$1,19 \cdot 10^5$
5	Ниобий	5	$2,20 \cdot 10^5$
6	Молибден	84	$1,9 \cdot 10^3$
	Теллур	14	$1,2 \cdot 10^3$
7	Технеций	26	$1,7 \cdot 10^3$
	Иод	6	$1,1 \cdot 10^4$
8	Рутений, родий, палладий	74	$2,35 \cdot 10^5$
0	Криптон, ксенон	128	$6,3 \cdot 10^3$
	Всего	959	

больших размеров передвижение атомов инертных газов в решетке урана затруднено, и удаление этих газов из урана происходит весьма медленно.

По данным работы [22], при температуре  $600^\circ \text{C}$  за 6 ч из облученного урана извлекается всего лишь 0,015% ксенона, а при  $1000^\circ \text{C}$  — около 0,33% общего количества этого газа.

Криптон начинает заметным образом удаляться из облученного урана при температуре выше  $950^\circ \text{C}$ . Оба эти газа можно удалить в значительных количествах только при температуре, близкой к точке плавления урана. Последнее обстоятельство указывает на высокую энергию активации, равную 54 ккал/моль [22].

По данным работы [53], такая энергия активации соответствует температуре  $200^\circ \text{C}$  и увеличивается с возрастанием температуры. Это указывает на неоднородность и различную степень устойчивости изменений, вызванных облучением. Вследствие медленной диффузии и сложности удаления из-за большой разницы в размерах атомов инертных газов оказывают очень сильное влияние на свойства облученного урана.

По данным работы [22] в  $1 \text{ см}^3$  природного урана при выгорании находящегося в нем  $U^{235}$  может образоваться газ, занимающий пространство  $0,0001 \text{ см}^3$ . Развиваемое этим газом давление достигает 29 000 атм, или более  $280 \text{ кг/мм}^2$ . Это явление приводит к газовому распуханию урана, а при отсутствии в нем достаточного запаса пластичности сопровождается разрушением металла.

Облучение нейтронами изменяет также микроструктуру урана. В ней появляется большое число двойников с сильно волнистыми и извилистыми границами, причем ширина двойников увеличивается. Рельеф границ зерен становится более четким. Равноосная микроструктура рекристаллизованного урана после облучения сильно искажается подобно структуре после холодной обработки. Благодаря росту урана под действием облучения в нем происходит взаимное воздействие беспорядочно ориентированных зерен. В результате этого происходит как бы радиационный наклеп металла. На шлифах такого металла наблюдаются микротрещины и мелкие поры. На изломах образцов видны следы хрупкого разрушения.

## ГЛАВА VI

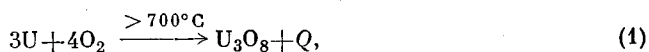
### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

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° С), а порошкообразный металл сильно пирофорен и горит ярким пламенем.

#### § 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ГАЗАМИ (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>)

Установлено, что при низком парциальном давлении кислорода (менее 10<sup>-4</sup> атм.) на металлическом уране образуется пленка монооксида UO, на воздухе при температуре ниже 100° С — пленка двуоксида UO<sub>2</sub>, а в интервале температур от 100 до 700° С на уране образуется пленка смешанного состава, состоящая из UO<sub>2</sub> и U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. При температуре около 1500° С UO<sub>2</sub> медленно реагирует с жидким ураном, образуя моноокись UO. Включения UO<sub>2</sub> и UO металлографически легко обнаруживаются в слитках технического урана при очень малом их содержании.

Растворимость кислорода в уране очень мала даже при температурах выше 2000° С. На рис. 53 приводится кривая растворимости кислорода в уране; при температуре плавления урана растворимость равна приблизительно 0,05 ат.% и возрастает до 0,1 ат.% при 1400° С и до 0,4 ат.% при 2000° С. 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 кривая на рис. 53). Присутствующие в жидком уране твердые частицы UO<sub>2</sub> и UO вызывают повышение вязкости расплавленного металла. При затвердевании жидкого урана они сегрегируются в верхней части слитка. При температуре выше 700° С твердый компактный уран на воздухе и в кислороде сгорает, испуская ослепительно белый свет [17]. При этом образуется закись-окись урана по реакции



где  $Q = 845,2$  ккал/моль. Диаграмма состояния системы уран — кислород к настоящему времени изучена только частично (см. часть первую



гл. VIII, § 2). 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 соединение  $\text{UN}_{1,75}$  [54]. При более высоком давлении азота можно получить динитрид  $\text{UN}_2$ . Если температура реакции поднимается выше  $1300^{\circ}\text{C}$ , то образуется мононитрид  $\text{UN}$ , так как все высшие нитриды урана при этом становятся неустойчивыми.

По недавно опубликованным данным [223], 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 мононитрида. Это обстоятельство является причиной роста вязкости расплавленного урана и сегрегации азота в верхней части слитка при затвердевании жидкого металла [30]. Измерения растворимости азота в уране осложняются тем, что скорость образования нитрида из плотного урана значительна уже при  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ , а из тонкого порошка урана, полученного разложением гидрида, — даже при  $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ . Растворимость урана в мононитриде также не может быть большой, так как параметры кристаллической решетки мононитрида заметно не меняются с изменением соотношения  $\text{U} : \text{N}$  (в препаратах, полученных сплавлением урана с мононитридом при высокой температуре). Мала также и растворимость мононитрида  $\text{UN}$  в уране, по крайней мере в твердом состоянии [17].

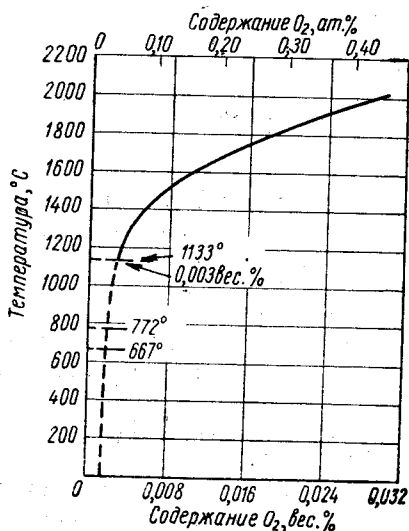
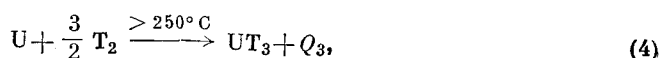
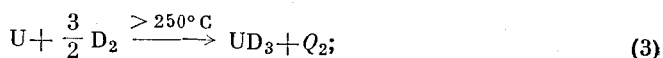
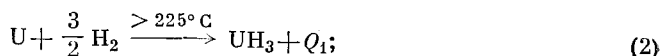


Рис. 53. Растворимость кислорода в уране.

уран — азот недавно была изучена и опубликована в работе [223].

Водород и его изотопы — дейтерий и тритий — вступают в реакцию со стружками или кусками урана при температуре соответственно  $225^{\circ}\text{C}$  и  $250^{\circ}\text{C}$ . При этом образуется гидрид, дейтерид и тритид урана по реакциям



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

Было замечено, что дальнейшее нагревание гидрида, дейтерида и тритида урана до  $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$  при парциальном давлении водорода, дейтерия и трития 1 атм ведет к их разложению.

Наибольшая скорость реакций (2)—(4), равная примерно  $7,5 \times 10^{-4}$  г-атом  $\text{H}/\text{см}^2/\text{мин}$ , соответствует  $225$  и  $250^{\circ}\text{C}$ . Выше указанных температур скорость этих реакций понижается в результате разложения гидрида, дейтерида и тритида. Значения упругости диссоциации гидрида, дейтерида и тритида урана при более высоких температурах приводятся в табл. 34 и 35 [4, 55].

Из приведенных данных видно, что упругость диссоциации дейтерида и тритида урана в 1,5—2,0 раза больше, чем гидрида урана.

Таблица 34

Упругость диссоциации гидрида урана при повышенных температурах [4]

Температура, °C	Упругость диссоциации гидрида урана		Уравнение диссоциации (упругость, мм рт. ст.)
	мм рт. ст.	физ. атм	
400	350	0,46	$\lg P = -\frac{6270}{T} - 6,0146 \lg T + 28,92$
500	2 560	3,29	
600	11 910	15,40	

Таблица 35

Упругость диссоциации  $UD_3$  и  $UT_3$  [55]

Формула соединения	Упругость диссоциации, мм рт. ст.		Температура (упругость диссоциации равна 1 атм), °C	Уравнение диссоциации (упругость, мм рт. ст.)
	25° C	300° C		
$UD_3$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	38	414	$\lg P = -\frac{4500}{T} + 9,43$
$DT_3$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	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° C, т. е. выше температуры разложения гидрида при атмосферном давлении.

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. 54 приведена

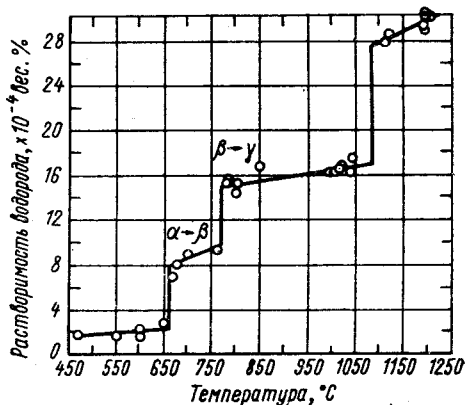


Рис. 54. Растворимость водорода в металлическом уране (в равновесии с водородом при атмосферном давлении).

изобара растворимости при давлении водорода 1 атм [17]. 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° 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  $1250^\circ \text{C}$ .

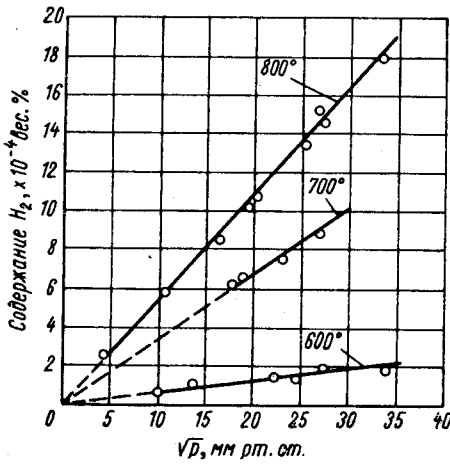


Рис. 55. Зависимость растворимости водорода в металлическом уране от давления водорода при температуре  $600, 700$  и  $800^\circ \text{C}$ .

Было установлено, что растворимость водорода в уране пропорциональна квадрату корню из величины парциального давления водорода. На рис. 55 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. 56 представлена диаграмма состояния системы уран — водород при давлении водорода  $1 \text{ атм}$ . Как следует из диаграммы, при медленном охлаждении урана с высоких температур водород будет выделяться из твердого раствора, и при температуре ниже  $425^\circ \text{C}$  образует гидрид  $\text{UH}_3$ , 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 гидридной сеткой по границам зерен, хотя чаще всего хлопьевидные включения гидрида в слитке урана остаются практически изолированными [30].

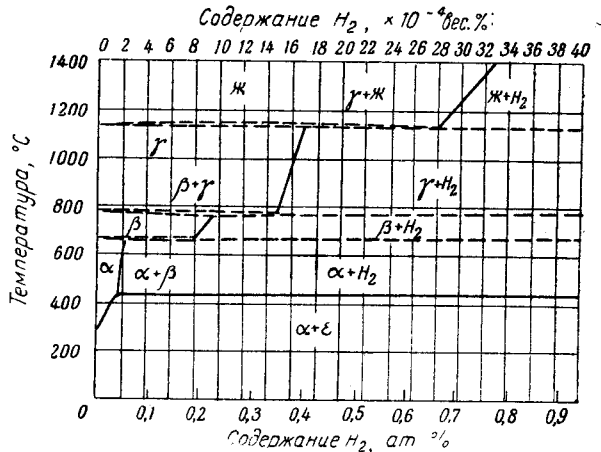
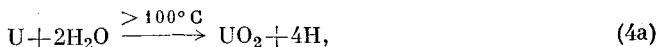


Рис. 56. Диаграмма состояния системы уран — водород.

## § 2. 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 насыщенной водородом воде изменяется линейно с обратной величиной температуры в области от 50 до 225° С, причем в кипящей воде скорость коррозии достигает 2,7 мг/см<sup>2</sup>·ч [56]. Взаимодействие урана с кипящей водой происходит по реакции



причем выделяющийся атомарный водород ускоряет коррозию урана вследствие образования гидрида.

В азирванной 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

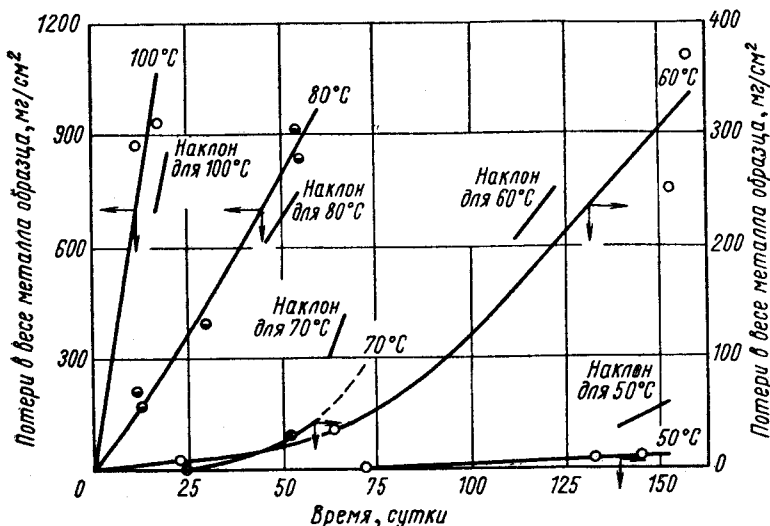
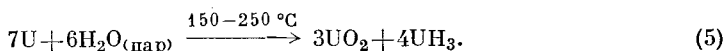


Рис. 57. Коррозия технического урана в насыщенной воздухом дистиллированной воде.

видно из кривых на рис. 57. Водяной пар реагирует с ураном при температуре 150—250° С. Предполагают [17], что при этом происходит следующая реакция:



При 600—700° С образуется чистая двуокись урана и водород. Образование закиси-оксида 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/см<sup>2</sup>·ч при 100° С и 212—328 мг/см<sup>2</sup>·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 все тело сердечника, образуя гидрид урана. Это вызывает газовое набухание, которое сопровождается разрушением оболочки. При этом тонкий порошок гидрида урана диспергируется в теплоносителе и разносится по всему контуру, что приводит к аварийной остановке реактора и затруд-

няет его ремонт. По данным работы [31] коррозионная стойкость урана в пароводяной среде может быть значительно улучшена путем его легирования молибденом, цирконием, ниобием и кремнием (рис. 58).

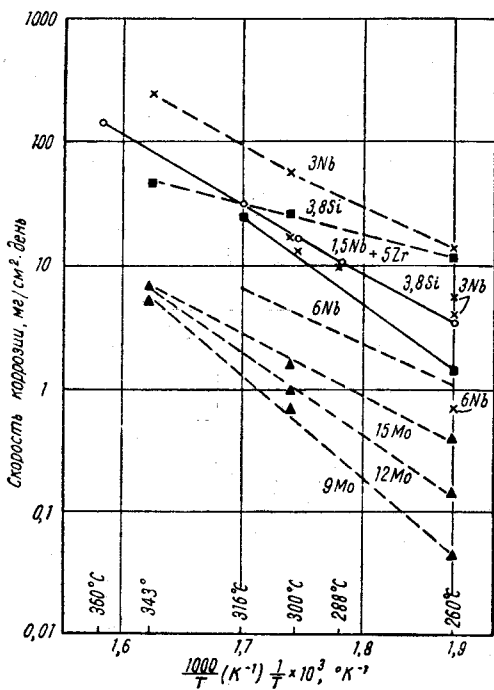


Рис. 58. Влияние легирования урана на скорость коррозии в дистиллированной воде.

### § 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ДРУГИМИ ГАЗАМИ

С воздухом 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 происходит загорание урана по реакции, указанной выше.

Более устойчив уран по отношению к двуокиси углерода. Этот газ нашел применение как теплоноситель в реакторах с газовым охлаждением [56]. В табл. 36 приводятся данные по взаимодействию урана с двуокисью углерода при различных температурах. Для сравнения приведены данные о взаимодействии урана с другими газами в аналогичных условиях.

Таблица 36

#### Взаимодействие урана с газами

Температура, °С	Скорость проникновения, см/ч			
	воздух	водяной пар	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
200	7 · 10 <sup>-5</sup>	5,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,7 · 10 <sup>-6</sup>	2,7 · 10 <sup>-1</sup>
250	4,4 · 10 <sup>-4</sup>	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	2,9 · 10 <sup>-6</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>
300	1,1 · 10 <sup>-3</sup>	2,8 · 10 <sup>-2</sup>	4,3 · 10 <sup>-6</sup>	1,9 · 10 <sup>-1</sup>
350	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	3,5 · 10 <sup>-2</sup>	5,5 · 10 <sup>-6</sup>	—
400	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	5,6 · 10 <sup>-6</sup>	—
450	—	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	1,0 · 10 <sup>-5</sup>	—
500	—	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	5,7 · 10 <sup>-5</sup>	—
550	—	—	—	—
600	—	1,8 · 10 <sup>-2</sup>	—	—

### § 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 [17]. При плавлении урана в графитовых тиглях среднее содержание в нем углерода достигает примерно 0,05 вес. % [30]. Однако в отдельных случаях, особенно при повторных переплавках урана в графитовых тиглях, содержание

углерода в нем может быть значительно выше. На рис. 59 показан урановый угол диаграммы состояния системы уран — углерод [57], из которой следует, что при содержании углерода 0,05 вес.% образуется эвтектика с температурой плавления 1116,6° С. Растворимость углерода в  $\gamma$ -уране при температуре эвтектики достигает 0,017 вес.%. Растворимость углерода в  $\beta$ -уране не превышает 0,002 вес.%, а в  $\alpha$ -уране 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 ближайший к урану карбид UC. Включения монокарбида урана в техническом металле могут иметь форму дендридов, прямоугольных частиц с плоскими гранями или частиц с неправильной крестообразной формой (размером около 20 мк).

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. Взаиморастворимость металлов обычно можно предсказать на основании правила Юм — Розери, зная размеры атомов. 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 Юм — 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 [4]. Сплавы или интерметаллические

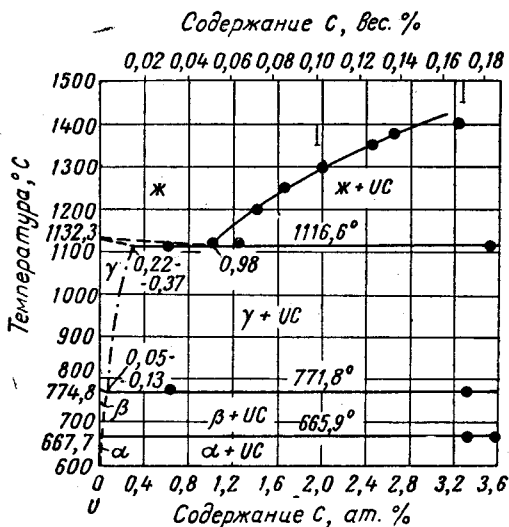


Рис. 59. Урановый угол диаграммы состояния системы уран — углерод.

соединения урана с щелочными или щелочноземельными 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  $500^\circ\text{C}$  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 ( $271^\circ\text{C}$ ) до температуры перехода  $\alpha$ -U в  $\beta$ -U ( $662^\circ\text{C}$ ) от 0,1 до 3 вес.%. Растворимость  $\alpha$ -U в ртути до 1941 г. считалась ничтожной (порядка  $10^{-5}$  вес.%). Однако позднее было установлено, что тонкодисперсный порошок урана из гидрида урана растворяется ртутью с образованием амальгам [17]. Амальгамы, содержащие до 1 вес.% урана, являются жидкими и довольно устойчивыми на воздухе. Амальгамы, содержащие от 1 до 15 вес.% урана, являются серым и пиррофорным твердым веществом.

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, 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 приблизительно определить по правилу Юм — Розери. На рис. 60 схематически представлены 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 никеля), являются взаимно-растворимыми 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 твер-

дым ураном увеличивается в следующем порядке: молибден, титан, цирконий, ниобий, тантал, вольфрам. При этом только два последних метал-

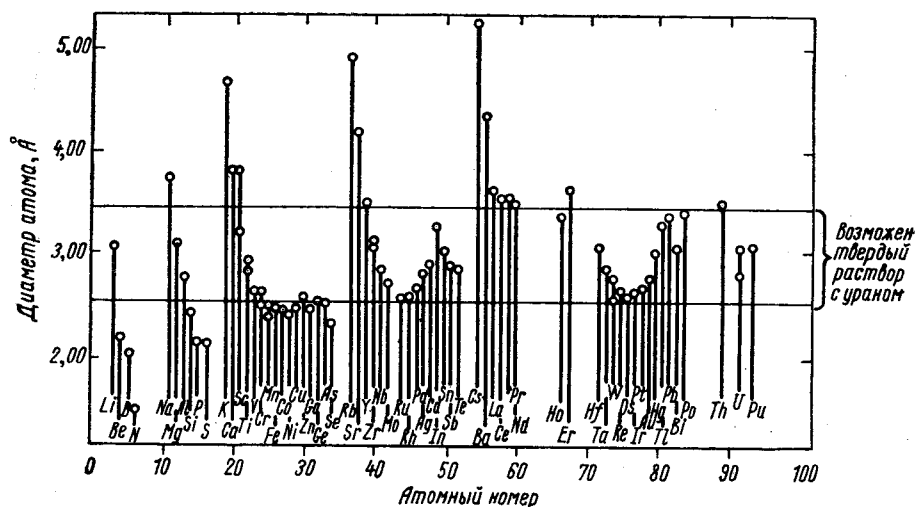


Рис. 60. Атомные диаметры элементов, образующих твердые растворы с ураном.

ла не показывают никаких признаков реакции при температуре ниже температуры плавления урана. Из всех исследованных металлов вольфрам является наиболее инертным по отношению к урану (табл. 37) [4].

Таблица 37

Температуры, при которых оболочки из различных металлов взаимодействуют с ураном

Металл	Температура, при которой оболочка толщиной 0,5 мм пропитывается за 1 мин, °C	Металл	Температура, при которой оболочка толщиной 0,5 мм пропитывается за 1 мин, °C
Вольфрам . . . . .	1500	Тантал с никелевым покрытием	1130
Тантал . . . . .	1460	Хром . . . . .	
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).



## ГЛАВА VII

### СПЛАВЫ УРАНА

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

Возможность использования чистого урана для изготовления металлических твэлов весьма ограничена описанными выше свойствами 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 использование сплавов урана с различными элементами. К таким сплавам в первую очередь следует отнести двойные сплавы урана с молибденом, алюминием, цирконием, ниобием, хромом, кремнием и некоторыми другими металлами. К тройным сплавам относятся сплавы систем уран — цирконий — молибден, уран — цирконий — ниобий, уран — ниобий — молибден и др.

Разрабатываемые в настоящее время сплавы урана для ядерного горючего делятся на две группы: сплавы со структурой  $\alpha$ -фазы, в которых небольшое количество легирующих добавок способствует получению бесструктурного мелкозернистого металла, и сплавы со структурой  $\gamma$ -фазы, в которые легирующий компонент вводится в количестве, достаточном для частичной или полной стабилизации кубической  $\gamma$ -фазы.

Сплавы первой группы на основе природного или слабообогащенного урана применяются главным образом в реакторах на тепловых нейтронах. Примером таких сплавов могут служить сплавы урана с 0,4 вес. % алюминия, с 0,5—2,0 вес. % молибдена, с 2,0 вес. % циркония, с 0,1 вес. % хрома. Сплавы второй группы более универсальны, но из-за высокого содержания легирующих добавок требуют значительного обогащения. Примером сплавов этого типа могут служить сплавы систем уран — молибден, уран — цирконий, уран — ниобий и тройные сплавы системы уран — цирконий — ниобий со значительным количеством легирующих компонентов.

Для создания реакторов с воспроизводством ядерного горючего большое значение имеют сплавы урана с торием. Рациональное использование этих сплавов во многом определит перспективы развития ядерной энергетики.

К сплавам урана предъявляются весьма разнообразные требования [21]. 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 низких механических свойствах 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 [19].

К числу важнейших механических свойств, которыми должно обладать горючее, следует отнести предел прочности, предел текучести и характеристики пластичности — относительное удлинение, сужение площади поперечного сечения и ударную вязкость, а также сопротивляемость ползучести. Вместе с тем 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 [56, 57]. На основе этих диаграмм предсказано и изучено влияние ряда легирующих добавок на структуру и свойства урановых сплавов.

Однако из большого числа изученных сплавов только немногие удовлетворяют, и то лишь частично, вышеуказанным требованиям. К числу таких сплавов, как было сказано раньше, относятся двойные 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 механических 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 проявляют склонность образовываться 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 с вышесказанным 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 [30, 57]. 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.

Почти полностью не смешиваются и практически не растворимы друг в друге уран и магний. Диаграмма состояния этих элементов представляется прямой линией. Растворимость урана в магнии, по последним

данном, определяется в 0,002 вес. % при 650° С и 0,17 вес. % при 1132° С [57]. Температуры фазовых превращений в уране при сплавлении его с магнием практически не меняются. Так же, как кальций, магний используется в качестве восстановителя  $UF_4$  для получения чистого металлического урана.

Диаграмма состояния системы уран — торий представлена на рис. 61. В ней имеются монотектика, эвтектика и перитектоид. Растворимость тория в уране весьма незначительна: по последним данным, она составляет 0,3 ат. % при 900° С и 2,0 ат. % при 1000° С (см. часть вторую, рис. 13). Для создания реакторов с воспроизводством большой интерес

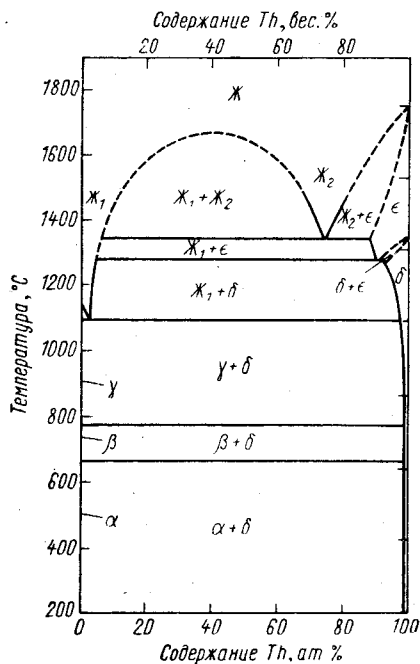


Рис. 61. Диаграмма состояния системы уран — торий.

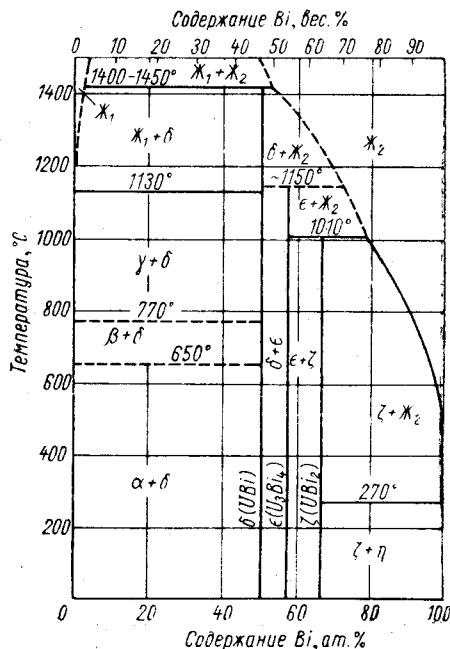


Рис. 62. Диаграмма состояния системы уран — висмут.

представляет легирование ураном тория. Однако этому препятствует малая растворимость урана в тории, которая при температурах работы реактора не превышает 1 вес. %. При добавке 3 вес. % или более урана в торий прочность последнего возрастает при 500° С более чем на 50% [58]. Структура сплавов уран — торий представляет собой в основном механическую смесь эвтектического типа.

### 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 для двух последних элементов они не построены вообще. Сплавы урана с висмутом имеют важное значение при использовании жидкометаллического ядерного горючего. Диаграмма состояния системы уран — висмут приводится на рис. 62. В ней обнаружено существование трех интерметаллических соединений:  $UBi$ ,

$U_3Bi_4$  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.% [57].

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, равную 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 существуют три интерметаллических соединения, из которых одно —  $USn_3$  — хорошо изучено. Оно изоморфно с интерметаллидами  $UAl_3$ ,  $UGa_3$ ,  $UIn_3$  и  $UPb_3$  [57]. Два других интерметаллида в системе уран — олово —  $U_5Sn_4$  и  $U_3Sn_5$  — исключительно пиррофорны, что сильно затрудняет обращение с ними при изучении. Уран в олове практически не растворяется.

Диаграмма состояния системы уран — цинк изучена при давлении паров цинка 5 атм [59]. 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 обнаружено 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 будут рассмотрены ниже.

#### Сплавы урана, в которых имеется незначительная растворимость в твердом состоянии, но нет соединений

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

Диаграмма состояния системы уран — хром представлена на рис. 63 [57]. Эвтектическая точка в ней соответствует содержанию примерно 19,4 ат.% хрома. Интерметаллические соединения в системе отсутствуют. Поэтому 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  $810^\circ C$  равна 4 ат.%.

При температурах 752 и  $640^\circ C$  между хромом,  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазами урана происходят реакции эвтектоидного типа. Растворимость хрома в  $\beta$ -фазе урана при эвтектоидной температуре составляет примерно 1 ат.%. Рас-

творимость хрома в  $\alpha$ -фазе урана равна 0,5 ат.% при температуре 640° С и 0,2 ат.% при 500°С. 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 мк. 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 [57] 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° С при 94,5 вес.% серебра.

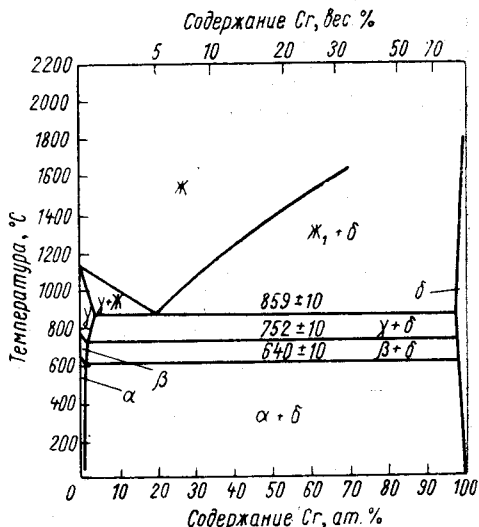


Рис. 63. Диаграмма состояния системы уран — хром.

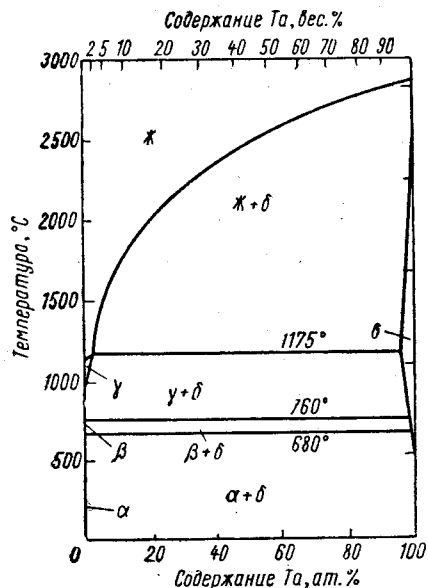


Рис. 64. Диаграмма состояния системы уран — тантал.

На рис. 64 приводится диаграмма состояния системы уран — тантал [57]. Отличительной особенностью ее является наличие перитектической реакции в сплавах, богатых ураном, и незначительная растворимость тантала в  $\gamma$ -уране при более низких температурах (около 2 ат.%). Диаграмма состояния системы уран — вольфрам очень схожа с диаграммой состояния системы уран — тантал [57]. В урановом конце системы при температуре, несколько превышающей температуру плавления урана, имеет место перитектическое превращение. Растворимость вольфрама в уране при 1000° С 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

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  $\gamma$ -уране при  $1040^\circ\text{C}$  (температуре 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  $\beta$ -уране при этой температуре растворяется около 2 ат.% ванадия. Растворимость ванадия в  $\alpha$ -уране 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 медленных нейтронах. Один из его недостатков — несколько большее сечение захвата тепловых нейтронов (4,7 барн), чем у других элементов, обладающих заметной растворимостью в  $\gamma$ -уране; другой важный недостаток ванадия как легирующего компонента — недостаточная стабилизация  $\gamma$ -фазы урана, которая не остается устойчивой в таких сплавах при более низких температурах.

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

В эту группу сплавов входят сплавы девяти важных двойных систем, для которых построены диаграммы состояния. К ним относятся сплавы

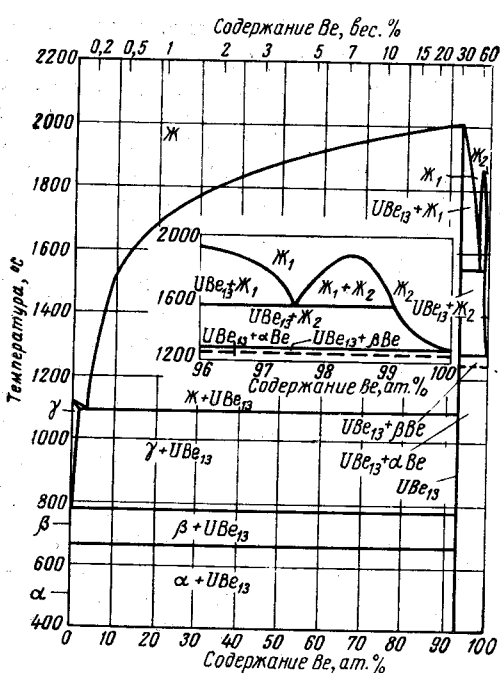


Рис. 65. Диаграмма состояния системы уран — бериллий.

$\gamma$ -уране уменьшается с понижением температуры. Поэтому закалка и последующий отжиг, проводимые после выдержки при температуре максимальной растворимости, приводят к увеличению твердости за счет выделения интерметаллида. Литой сплав урана с 2,5 ат.% алюминия

урана с алюминием, бериллием, железом, никелем, кобальтом, марганцем, золотом, кремнием и водородом. Сюда же следует отнести и недостаточно изученную систему урана с азотом.

Диаграмма состояния системы уран — алюминий и свойства образующихся в ней сплавов подробно описаны ниже (см. рис. 73), так как эти сплавы нашли широкое применение в производстве активных зон реактора. 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

еще достаточно пластичен. Он легко куется при высоких температурах  $\alpha$ -области и может быть несколько упрочнен закалкой с  $1038^\circ\text{C}$  и старением при  $499^\circ\text{C}$ . Однако литой сплав урана уже с 5 ат.% алюминия при температурах  $\alpha$ -области хрупок и не поддается ковке. Его можно прокатать при  $593^\circ\text{C}$  только после разрушения литой структуры прокаткой при  $799^\circ\text{C}$ .

На рис. 65 представлена диаграмма состояния системы уран — бериллий по данным работы [57]. Необходимо отметить, что сплавление урана

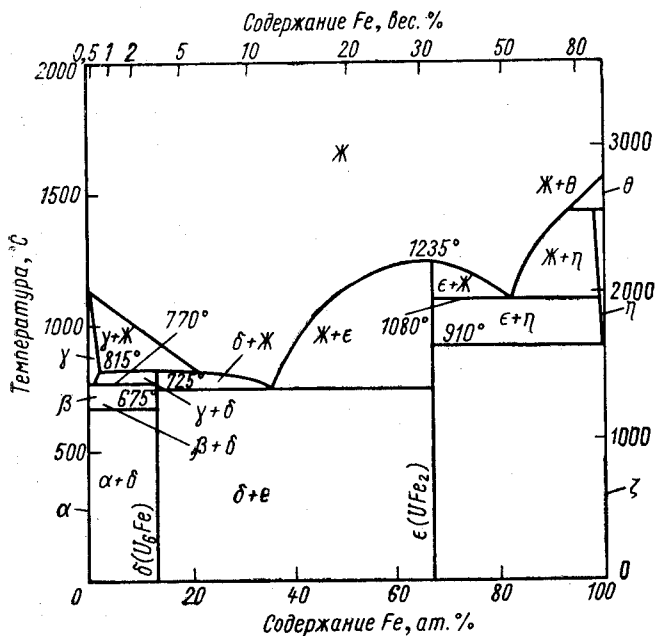


Рис. 66. Диаграмма состояния системы уран — железо.

с бериллием и изучение свойств полученных сплавов связано со значительными трудностями из-за большой разницы в атомных радиусах и удельных весах этих элементов, а также вследствие высокой летучести бериллия при повышенных температурах. Поэтому сплавы урана с бериллием во многих случаях готовятся методом порошковой металлургии. В системе уран — бериллий образуется интерметаллид  $\text{UBe}_{13}$  с температурой плавления  $2000^\circ\text{C}$  (в 1,8 раза выше, чем у урана, и в 1,5 раза выше, чем у бериллия). В первых исследованиях этого соединения ему приписывали объемноцентрированную кубическую структуру с постоянной решетки  $5 \text{ \AA}$ . Позднее было установлено, что оно имеет более сложную гранецентрированную решетку с параметром  $10,27 \text{ \AA}$ , изоморфную с  $\text{ThBe}_{13}$ ,  $\text{ZrBe}_{13}$  и  $\text{CeBe}_{13}$  [60]. При содержании бериллия в уране менее 5 ат.% (0,2 вес.%) между интерметаллидом  $\text{UBe}_{13}$  и ураном образуется эвтектика, соответствующая температуре  $1090^\circ\text{C}$ .

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  $\text{UBe}_{13}$  и бериллием дается на рис. 65 в увеличенном масштабе. Диаграмма состояния системы уран — железо представлена на рис. 66 [57]. 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 уран — железо, в системе образуются два интерметаллических соединения и имеет место перитектическая реакция с обеих сторон диаграммы. 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

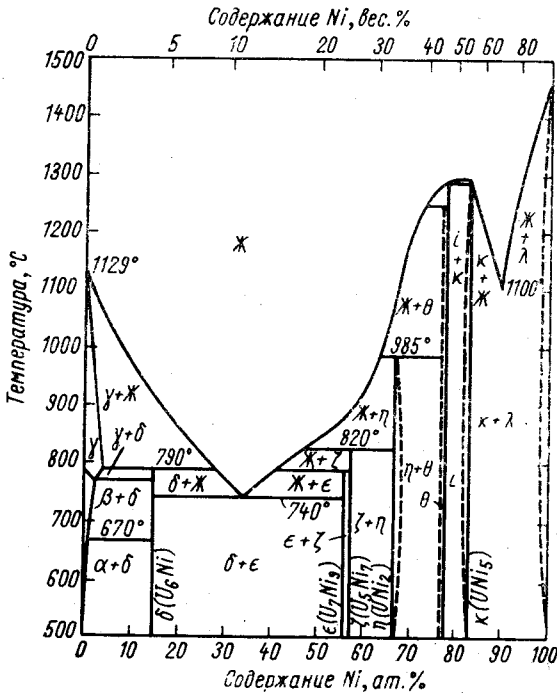


Рис. 67. Диаграмма состояния системы уран — никель.

охлаждения из  $\gamma$ -фазы должно происходить выпадение  $\delta$ -фазы, представляющей собой интерметаллид  $U_6Fe$ . Объемноцентрированная 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  $UCo_2$  и  $UMn_2$ , образующимися в системах уран — кобальт и уран — марганец.

Диаграмма состояния системы уран — никель, представленная на рис. 67 [57], 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 ( $1100^\circ \text{C}$ ). Растворимости в фазах на концах диаграммы весьма ограничены. В  $\gamma$ -уране растворяется около 2 ат.% никеля при температуре перитектического образования  $U_6Ni$  и около 1,25 ат.% при температуре эвтектоидного превращения  $\gamma \rightarrow \beta$ . Растворимость никеля в  $\beta$ -уране при температуре эвтектоидного  $\gamma \rightarrow \beta$ -превращения 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 вышерассмотренную диаграмму системы уран—никель. В системе уран—кобальт подтверждено существование также семи интерметаллидов и большой области растворимости для  $UCo_2$ . 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 молиб-

дена, 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. 68) свидетельствует о полной взаимной растворимости  $\gamma$ -фазы урана и ниобия [61]. Добавка около 10 вес.% ниобия обеспечивает прекрасную стабильность

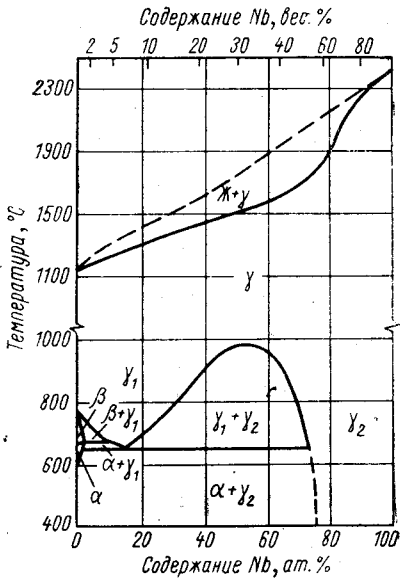


Рис. 68. Диаграмма состояния системы уран — ниобий.

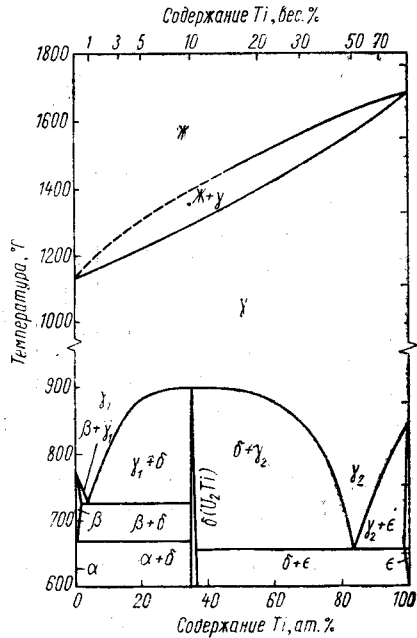


Рис. 69. Диаграмма состояния системы уран — титан.

$\gamma$ -фазы урана и в то же время повышает устойчивость сплава против коррозии [30]. 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  $\gamma'_1$ -фаза 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. 69. 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). В литературе указывается, что определенный интерес представляет сплав, содержащий около 0,5 ат.% титана [30]. 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. 70 приведена диаграмма состояния системы уран — молибден [62]. При повышенных

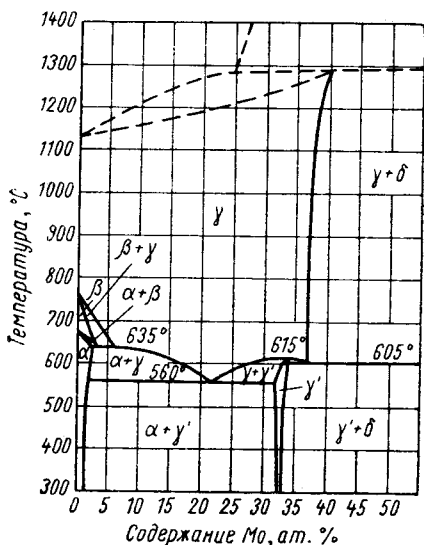


Рис. 70. Диаграмма состояния системы уран — молибден.

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  $U_2Mo$  ( $\gamma'$ -фаза). Однако этот процесс протекает медленно, и для полного превращения требуются длительные выдержки.

На рис. 71 приведена С-образная диаграмма сплава урана с 9 вес.% молибдена, характеризующая кинетику распада  $\gamma$ -фазы: кривая 1 соответствует началу распада  $\gamma$ -фазы, а кривая 2 — его концу. Обратный переход эвтектоида 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).

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 [63]. 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

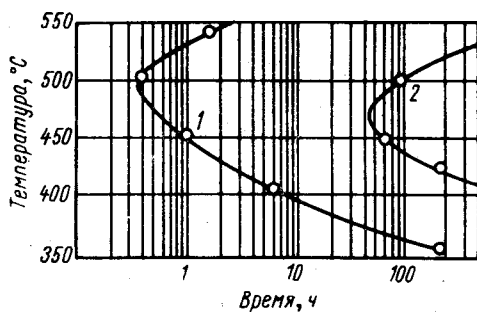


Рис. 71. С-образная диаграмма сплава урана с 9 вес.% молибдена.

выше, при  $560^{\circ}\text{C}$  претерпевает эвтектоидный распад  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ . По мере увеличения содержания молибдена в уране прочностные характеристики сплавов улучшаются (см. табл. 23 и рис. 72). 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. 38) [31].

Как видно из данных табл. 38, сопротивляемость ползучести сплавов уран — молибден много выше сопротивляемости ползучести урана (см. табл. 24). Так, например, при температуре около  $400^{\circ}\text{C}$  и приложенном напряжении  $12\text{ кг/мм}^2$  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  $600^{\circ}\text{C}$  стабильным состоянием является состояние  $\alpha + \gamma'$  (структура эвтектоидного типа).

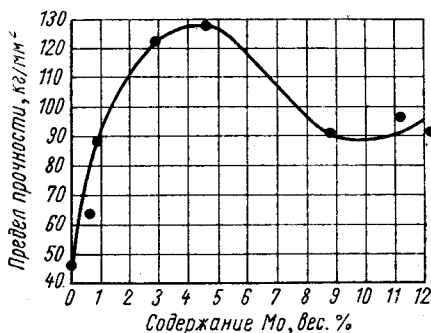


Рис. 72. Изменение предела прочности сплава урана с молибденом в зависимости от содержания молибдена.

Таблица 38

Ползучесть уран-молибденовых сплавов при температуре  $815^{\circ}\text{C}$  ( $\sigma = 0,35\text{ кг/мм}^2$ )

Содержание в сплаве, вес. %	Время испытания, ч	Минимальная скорость ползучести, %/ч	Удлинение без разрушения, %
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

Однако, как впервые было показано исследованиями С. Т. Конобеевского с соавторами [53] и подтверждено зарубежными учеными [64], при воздействии облучения на эти сплавы наблюдается гомогенизация гетерогенной структуры по реакции  $\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$ . Из вышесказанного 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 устойчивости твэлов, работающих в температурном интервале распада  $\gamma$ -фазы. В табл. 39 приве-

дены 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 [56, 65] была 150° С, а прокатанных — 295° С. Эти данные указывают на высокую размерную устойчивость сплавов урана с молибденом под действием облучения при данной температуре.

Т а б л и ц а 39

Результаты радиационных испытаний холоднопрессованных и спеченных уран-молибденовых сплавов

Содержание Мо в сплаве, вес. %	Выгорание под облучением, % от общего числа атомов	Изменение длины образцов, %	Изменение диаметра 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.

С повышением температуры испытания радиационная устойчивость уран-молибденовых сплавов несколько понижается, но остается значительно выше, чем радиационная устойчивость чистого урана.

Сплав урана с 10 вес. % молибдена имеет хорошую радиационную устойчивость при температуре до 600°С и выгорании до 2%. Однако облучение при 700° С до выгорания 0,8% уже вызывает распухание и растрескивание этого сплава [66]. Изучение механических свойств этого сплава показало, что возрастание степени облучения значительно снижает предел прочности, удлинение и модуль упругости.

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: при 316° С 0,1 мг/см<sup>2</sup>·ч, при 360° С 0,3 мг/см<sup>2</sup>·ч; при 400° С 0,8 мг/см<sup>2</sup>·ч.

Из вышесказанного 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 атомной электростанции в СССР, 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 вслед-

ствие 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 указания [67] 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 [68].

#### § 4. СПЛАВЫ УРАНА С АЛЮМИНИЕМ

Сплавы урана с алюминием нашли применение в реакторостроении для изготовления твэлов дисперсионного типа. В этом случае ядерное горючее распределяется в массе, имеющей относительно малое сечение захвата тепловых нейтронов. Алюминий для этих целей выбран благодаря своему низкому сечению захвата нейтронов (0,22 барн), 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 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° С) 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 [19, 56]. Изучена диаграмма состояния системы уран — алюминий (рис. 73), которая является значительно более сложной, чем вышерассмотренная диаграмма 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 α-урани все же наблюдается (0,1 вес. % при 650° С). В системе обнаружены три интерметаллида, причем один из них является весьма тугоплавким соединением состава  $UAl_2$ , плавящимся

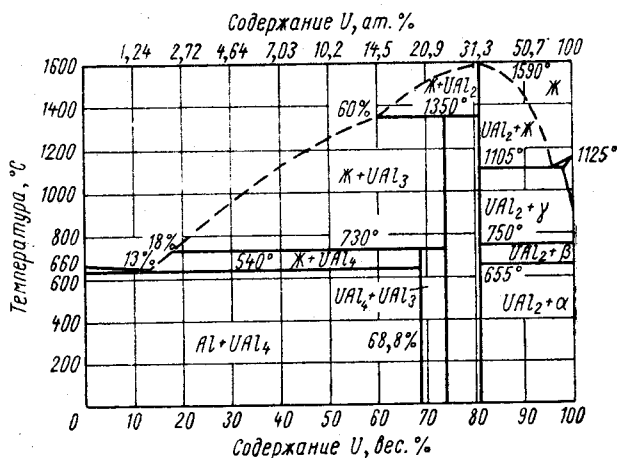


Рис. 73. Диаграмма состояния системы уран — алюминий.

использованию чистого алюминия или его сплавов. Такие оболочки имеют высокую коррозионную стойкость в воде при низких температурах (до 100° С) 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 [19, 56]. Изучена диаграмма состояния системы уран — алюминий (рис. 73), которая является значительно более сложной, чем вышерассмотренная диаграмма 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 α-урани все же наблюдается (0,1 вес. % при 650° С). В системе обнаружены три интерметаллида, причем один из них является весьма тугоплавким соединением состава  $UAl_2$ , плавящимся

с открытым максимумом — при  $1590^{\circ}\text{C}$ . Соединение  $\text{UAl}_4$  образуется по перитектической реакции при  $730^{\circ}\text{C}$  между  $\text{UAl}_3$  и богатой алюминием жидкостью, содержащей 18 вес.% урана. Из трех интерметаллических соединений наиболее важное значение для дисперсионных твэлов имеет соединение  $\text{UAl}_4$ . Сфероидальная 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 [69]. Такие сплавы применялись для реактора MTR [70] и других исследовательских реакторов. Как видно из диаграммы состояния системы (см. рис. 73),

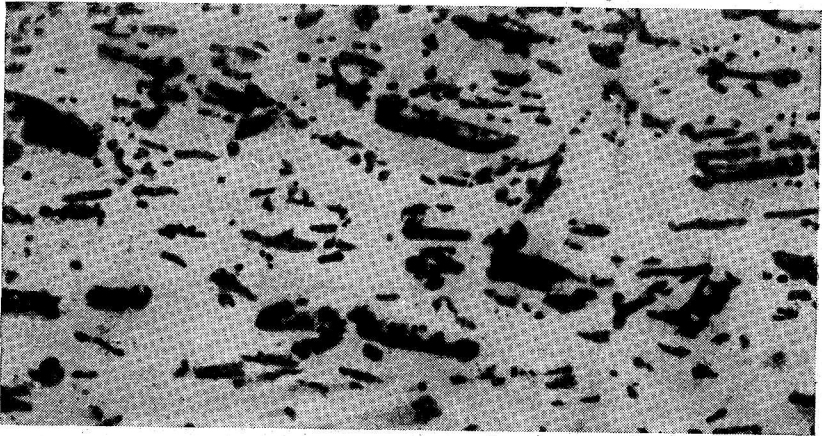


Рис. 74. Структура катаного сплава алюминий — уран с 17,3% урана после отжига в течение 1 ч при  $375^{\circ}\text{C}$ . Травление  $\text{NaOH}$ .  $\times 100$ .

состав выбранного сплава лежит в эвтектической области и большой процент алюминия в нем находится в виде соединения  $\text{UAl}_4$ . Структура сплава состоит из кристаллов первичного соединения  $\text{UAl}_4$ , распределенных в матрице, состоящей из эвтектики  $\text{Al} - \text{UAl}_4$ .

Интерметаллид  $\text{UAl}_4$  в литом сплаве присутствует в виде тонких игольчатых включений. Во время горячей прокатки при  $430^{\circ}\text{C}$  образуется строчечная структура  $\text{UAl}_4$ . При последующем отжиге при  $375^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч происходит укрупнение зерен интерметаллида, в результате чего получается структура, показанная на рис. 74. При изготовлении твэлов из такого сплава пластины металла обычно подвергают горячей прокатке и отжигу при  $595^{\circ}\text{C}$ , 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, изготовляемую из чистого алюминия, которую с двух сторон покрывают алюминиевыми листами. Прочное сцепление между сердечником и плакирующим слоем достигается во время последующей горячей прокатки.

Кроме описанного метода, для изготовления сердечников твэлов дисперсионного типа используют метод горячего совместного прессования порошков. Применение твэлов дисперсионного типа позволяет удлинить срок работы реактора и реже производить замену топлива. Дисперсионные твэлы меньше подвергаются радиационной порче ввиду того, что ча-

стицы делящегося вещества при равномерном диспергировании оказываются окруженными непрерывной сеткой металла матрицы.

Основная радиационная порча таких тепловыделяющих элементов вызывается продуктами деления. Однако при правильном выборе размера делящихся частиц эта порча обычно ограничена 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 не чувствительным к радиационному воздействию нейтронов. При рабочей температуре реактора он сохраняет достаточную прочность, что можно видеть из результатов приводимых ниже испытаний, выполненных при комнатной и повышенной температурах.

Механические свойства при растяжении для сплавов с 11 и 17 вес. % алюминия при 300° С приводятся в табл. 40 [69]. Образцы перед испыта-

Т а б л и ц а 40

Механические свойства алюминий-урановых сплавов при повышенной температуре

Содержание урана в сплаве, вес. %	Температура									
	комнатная			150° С			300° С			
	$\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{T0,5}$ , кг/мм <sup>2</sup>	удлинение, %	$\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{T0,5}$ , кг/мм <sup>2</sup>	удлинение, %	$\sigma_B$ , 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	—	—	—

нием отжигались в течение 1 ч при 370° С; образец с 17,3 вес. % урана отжигался в течение 1 ч при 370° С и испытывался на ползучесть в течение 2000 ч при 150° С. При ступенчатом нагружении были получены данные по ползучести (табл. 41) [69].

Т а б л и ц а 41

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

Легирование урана небольшими добавками алюминия применяется для получения бестекстурного мелкозернистого металла со структурой  $\alpha$ -фазы. При этом алюминий, подобно молибдену, хрому и кремнию, 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 глобулей. Сплавы с содержанием 0,4 вес. % алюминия рекристаллизуются очень быстро и приобретают мелкозернистую полиэдрическую структуру с зернами размером 10—20 мк.

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 облучении.

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%  $\text{U}^{235}$ ) 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 о применении уран-циркониевых сплавов как ядерного горючего в энергетических реакторах США и других стран. За последнее время изучению этих сплавов посвящен ряд обстоятельных работ [19, 56]. Изучена диаграмма состояния системы уран — цирконий, которая приводится на рис. 75, а, б, по данным работы [63].

При температуре выше  $1000^\circ \text{C}$  в системе существует непрерывный ряд твердых растворов между  $\gamma$ -U и  $\beta$ -Zr (см. рис. 75, а). 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 расслоения соответствует 33 ат. % циркония. При температуре  $693^\circ \text{C}$  и содержании 13 ат. % циркония происходит монотектоидное превращение  $\gamma \rightleftharpoons \beta + \gamma_1$ . Монотектоидная горизонталь распространяется от 5,5 до 22,0 вес. % циркония.  $\beta$ -Фаза претерпевает эвтектоидный распад при  $662^\circ \text{C}$  (см. рис. 75, б). Растворимость циркония в  $\alpha$ -фазе урана составляет 0,2 вес. % при  $662^\circ \text{C}$  и  $\beta$ -фазе 0,41 вес. % при  $693^\circ \text{C}$ . Промежуточная фаза  $\alpha$  (интерметаллид  $\text{U}_2\text{Zr}$ ), аналогичная промежуточной  $\gamma'$ -фазе в системе уран — молибден ( $\text{U}_2\text{Mo}$ ), образуется в системе по перитектоидной реакции со стороны урана и по эвтектоидной со стороны циркония. Она имеет гексагональную решетку с отношением  $c : a \approx 0,61$ .

Перитектоидная реакция  $\alpha_U + \gamma_2 \rightarrow \delta$  происходит при  $617^\circ \text{C}$  и 39 вес. % циркония, эвтектоидная реакция  $\gamma_2 \rightarrow \delta + \alpha_{Zr}$  — при  $606^\circ \text{C}$ . Эвтектоидная точка лежит около 55 вес. % циркония.

Термическая обработка уран-циркониевых сплавов приводит к резкому изменению их структуры и свойств. Например, при закалке спла-

вов 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. 76.

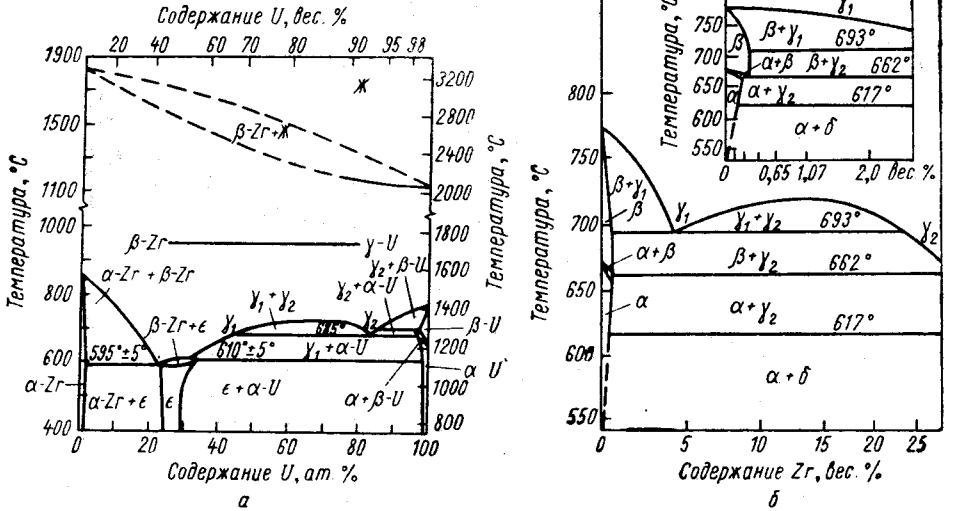


Рис. 75. Диаграмма состояния системы уран — цирконий.

В табл. 42 приведены механические свойства ряда сплавов системы уран — цирконий при 370° С. Испытание проводилось на образцах, полученных механической обработкой в горячую, выдержанных в течение 24 ч при 575° С и охлажденных с печью [31].

Таблица 42

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

Содержание циркония, вес. %	Предел текучести, кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup>	Относительное удлинение (l=50,8 мм), %	Относительное сужение, %
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.

Данные табл. 42 показывают, что наиболее прочными являются сплавы, прилегающие к равновесной  $\alpha$ -фазе с содержанием циркония 40—50 вес.%. При таком количестве циркония превращение настолько замедляется, что  $\gamma$ -фаза урана становится стабильной при комнатной температуре. Эти сплавы имеют повышенную коррозионную стойкость и более высокое сопротивление ползучести.

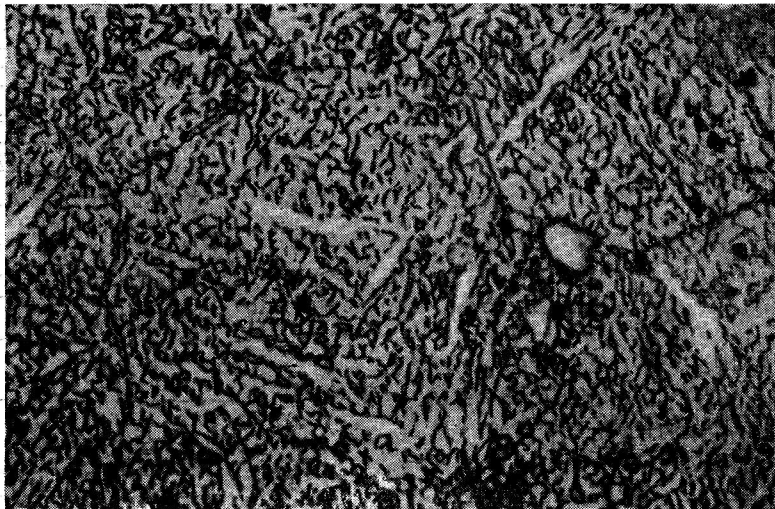


Рис. 76. Тонкая игольчатая структура закаленного в воду сплава урана с 2% циркония. Сплав имеет высокую коррозионную стойкость при травлении. Твердость сплава  $403 \text{ кг/мм}^2$  (по Виккерсу).  $\times 1000$ .

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

В работе [71] исследовано поведение сплава урана с 1,6 вес.% циркония при циклической термообработке в интервале  $100\text{--}550^\circ \text{C}$ . 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 закалки образовывалась игольчатая структура, которая в результате гомогенизирующего отжига в  $\gamma$ -фазе с последующим изотермическим отжигом при  $500\text{--}575^\circ \text{C}$  превращалась в мелкозернистую со сфероидальной формой частиц (рис. 77). Такие сплавы давали ничтожное удлинение, и поверхность их оставалась гладкой после 1000 циклов. Высокую размерную устойчивость показал также сплав с 5,4 вес.% циркония, который имел ничтожную деформацию и сохранял гладкую поверхность даже после охлаждения с печью из  $\gamma$ -фазы.

В работе [65] показано, что термическая обработка деформированного сплава урана с 2—3 вес.% циркония, включающая закалку с  $800^\circ \text{C}$  и длительный отпуск при  $690^\circ \text{C}$ , стабилизирует его размеры и форму под облучением при температурах ниже  $300^\circ \text{C}$ . Для повышения радиационной стойкости уран-циркониевых сплавов предложена также добавка к ним третьего компонента — ниобия. Как уже было сказано, цирко-

ний задерживает фазовое превращение, но для стабилизации  $\gamma$ -фазы при комнатной 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) [56]. Темпера-

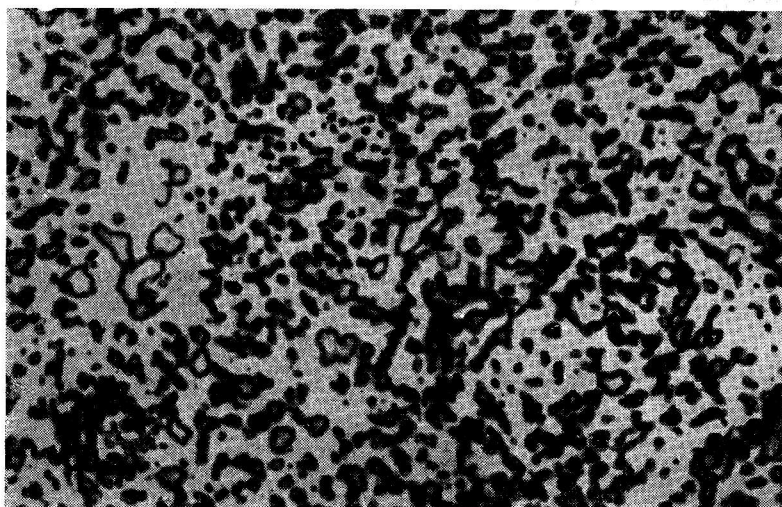


Рис. 77. Структура закаленного из  $\gamma$ -фазы сплава урана с 2% циркония после двухнедельного отжига при 500—575° С ( $\alpha$ + $\beta$ -фазы).  $\times 2000$ .

тура 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 весьма

Т а б л и ц а 43

Влияние термообработки на радиационную устойчивость сплава урана с 5 вес. % Zr и 1,5 вес. % Nb

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

чувствительна к термической обработке. Наиболее коррозионностойким был сплав, закаленный из  $\gamma$ -фазы в воду и имеющий мартенситную структуру. С повышением температуры отпуска сопротивление коррозии сплава падает до нуля. Однако после термообработки, приводящей к высшей кор-

розионной стойкости, сплав подвержен значительному формоизменению под облучением.

Повышение радиационной устойчивости достигается после изотермического превращения при 620—650° С, которое приводит к образованию сфероидальных частиц  $\alpha$ -фазы урана. Образование такой структуры, однако, приводит к снижению коррозионной стойкости 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. 43.

### § 6. СПЛАВЫ УРАН — ФИССИУМ

По пирометаллургическому методу очистки облученного ядерного горючего достигается удовлетворительная очистка от легколетучих редкоземельных элементов. Однако некоторая часть осколочных элементов не

Таблица 44

Равновесные количества осколочных элементов в уране после пирометаллургической очистки

Осколочный элемент	Количество, вес. %	Осколочный элемент	Количество, вес. %
Цирконий . . .	0,40	Рутений, . . .	2,60
Ниобий . . . . .	0,01	Родий, . . . . .	0,47
Молибден . . . . .	3,42	Палладий . . . . .	0,30
Технеций . . . . .	0,99	Уран . . . . .	92,09

может быть удалена этим методом. В результате ряда повторных циклов очистки эти осколочные элементы остаются в уране в некотором равновесном количестве (табл. 44)

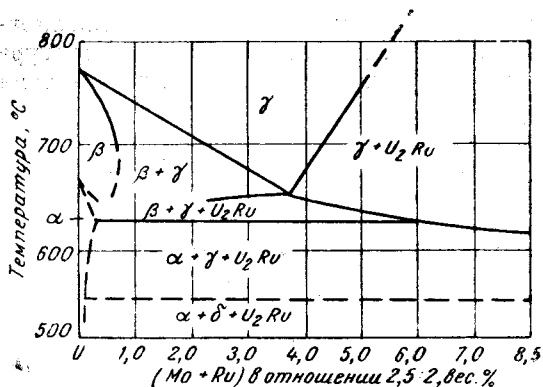


Рис. 78. Вертикальный разрез диаграммы уран — молибден — рутений с отношением Mo : Ru = 2,5 : 2,0.

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 собою 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. 78 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 U — Fs в общем протекают согласно этой диаграмме. В табл. 45 приведены составы исследованных сплавов уран — фиссиум.

Структура литых сплавов уран — фиссиум, содержащих 16,4 вес.% фиссиума, представлена на рис. 79.

Т а б л и ц а 45  
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

Общей закономерностью сплавов уран — фиссиум является возрастание устойчивости  $\gamma$ -фазы по мере повышения концентрации фиссиума.

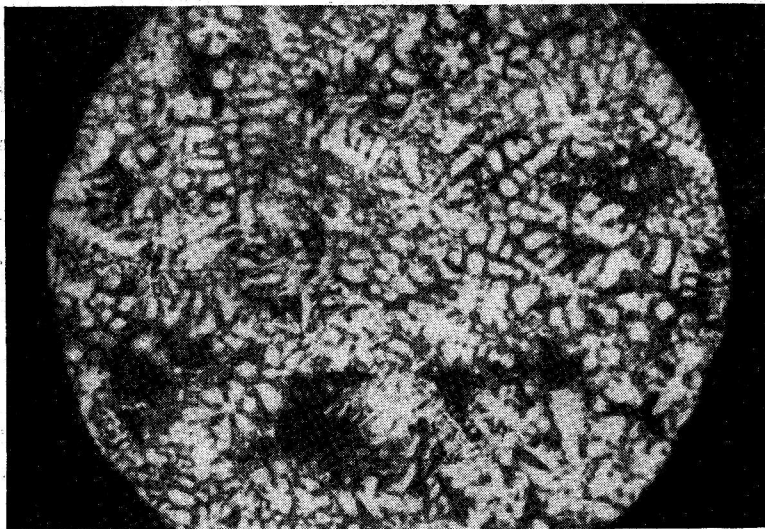


Рис. 79. Литой сплав урана, содержащий 16,4% элементов фиссиума (травитель: 5 частей фосфорной кислоты + 5 частей этиленгликоля в этиловом спирте).  $\times 300$ .

Например, в сплаве  $U + 3$  вес.% Fs закаленная метастабильная  $\gamma$ -фаза распадается при нагреве до  $300^\circ C$ . 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 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, например, плотность закаленных сплавов уран—фиссиум линейно зависит от концентрации фиссиума (рис. 80). Сравнение

теплопроводности урана и сплава  $U + 5 \text{ вес. \% } Fs$  показало, что теплопроводность сплава растет с увеличением температуры быстрее, чем теплопроводность чистого урана (рис. 81) [56].

Горячая твердость сплава урана с 5 вес. % фиссиума приводится на рис. 82. Для сравнения на этом же рисунке даны кривые горячей твердости нелегированного урана и сплавов его с молибденом. Резкое различие в твердosti сплавов фиссиум 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  $800^\circ C$ .

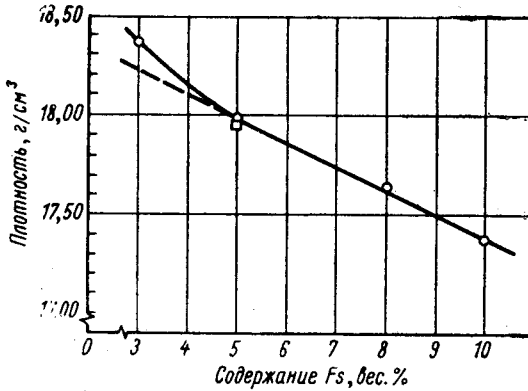


Рис. 80. Плотность сплавов урана с различным содержанием элементов фиссиума при комнатной температуре.

Механические свойства сплава урана с 5 вес. %  $Fs$  (номинальный состав в вес. %:  $U + 2,5 Mo + 0,2 Zr + 1,5 Ru + 0,3 Rh + 0,5 Pd$ ) при температурах 290, 540 и  $690^\circ C$  приводятся в табл. 46. Для сравнения в этой же таблице приводятся прочностные свойства сплава урана с 5 вес. % молибдена [56].

Сплав  $U + 5 \text{ вес. \% } Fs$  использован для твэлов реактора на быстрых нейтронах EBR-II (США) [72]. При циклических нагреваниях в интервале  $66-620^\circ C$  (250 циклов) образцов этого сплава в литом и термически обработанном состояниях заметного роста и изменения поверхности не было обнаружено. Радиационная устой-

чивость сплавов уран — фиссиум изучалась в работе [73]. В ней было показано, что сплав  $U + 5 \text{ вес. \% } Fs$  имеет высокую радиационную стой-

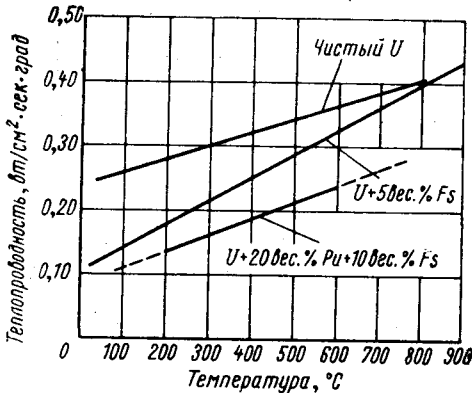


Рис. 81. Теплопроводность сплавов урана с 5 и 10 вес. % элементов фиссиума при различных температурах.

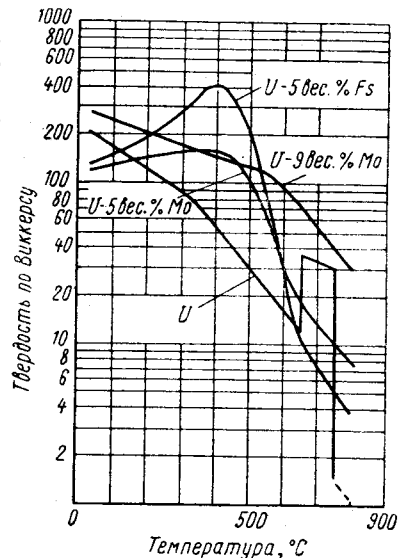


Рис. 82. Твердость при высоких температурах сплавов урана.

чивость сплавов уран — фиссиум изучалась в работе [73]. В ней было показано, что сплав  $U + 5 \text{ вес. \% } Fs$  имеет высокую радиационную стой-

кость; было также установлено, что радиационная стойкость этих сплавов в большой степени зависит от термической обработки. Например, величина коэффициента радиационного роста для сплава U + 3 вес.% Fs изменяется от 50 для кованных закаленных образцов до 0,1 для образцов, оуженных при 650° С в течение 24 ч. Добавка молибдена в эти сплавы устраняет зависимость роста от термической обработки.

Т а б л и ц а 46

Механические свойства сплавов U — 5 вес.% Fs и U — 5 вес.% Mo при высоких температурах

Температура испытания, °С	Состав сплава	Модуль упругости, кг/см <sup>2</sup>	Предел текучести, кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %	Сужение, %
290	U + 5 вес. % Fs	6,93·10 <sup>5</sup>				
540	U + 5 вес. % Fs	6,02·10 <sup>5</sup> 6,72·10 <sup>5</sup>	8,85—10,5	22,84—30,31	13,3—8,6	25—17
690	U + 5 вес. % Mo	—	9,8	22,3	—	—
	U + 5 вес. % Fs	—	—	1,484—0,731	>100	—
	U + 5 вес. % Mo	—	1,97	2,85	>100	—

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.% Mo). Таким образом, сплавы уран — фиссиум обладают хорошей размерной устойчивостью при термических циклах и под облучением. Их выгодно применять для использования 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

Химия урана чрезвычайно сложна и многообразна. В своих соединениях уран проявляет себя многовалентным элементом. Для урана характерны четыре окислительных состояния: +3, +4, +5, +6. Ионы в водном растворе обычно изображаются формулами  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $UO_2^+$ , и  $UO_2^{2+}$ .

Окислительно-восстановительные потенциалы образования этих ионов приводятся в табл. 47.

Таблица 47

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы урана  
в кислых растворах

Реакция	$E^0, e$	Реакция	$E^0, e$
$U \rightarrow U^{3+} + 3e$	-1,80	$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} +$	+0,334
$U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e$	-0,61	$+4H^+ + 2e$	
$H_2(газ) \rightarrow 2H^+ + 2e$	0,00	$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^+ +$	+0,62
$UO_2^+ \rightarrow UO_2^{2+} + e$	+0,05	$+4H^+ + e$	

Ион  $U^{3+}$  в водных растворах неустойчив и быстро окисляется водой. На это указывает весьма высокое значение его отрицательного потенциала. Наоборот, ион  $U^{4+}$  в водных растворах должен быть более устойчив, что подтверждается относительно низким значением отрицательного 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 в окислительном состоянии +5 —  $UF_5$  и  $UCl_5$ . Монокись урана  $UO$ , встречающаяся в виде включений в металлическом уране, имеет окислительное состояние +2. Однако в растворах ионы в окислительном состоянии +2 неизвестны. К твердым соединениям в окислительном состоянии +3 относятся только гидрид урана  $UH_3$  и его галоидные соединения  $UF_3$ ,  $UCl_3$  и  $UJ_3$ .

Наиболее важны окислительные состояния  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$ . Поэтому главный раздел химии урана связан обычно с двумя окислами: двуокисью  $UO_2$  (коричневая окись) и трехокисью  $UO_3$  (оранжевая окись). Важное значение имеет также закись-окись урана  $U_3O_8$  (черная окись), образующаяся

при прокаливании любых соединений урана на воздухе при температуре выше 700° С.

Все окислы урана легко растворяются в азотной кислоте с образованием растворов нитрата уранила  $UO_2(NO_3)_2$ \*. 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. Важное значение в химии и технологии урана имеют его галогидные соединения. К ним относятся три-, тетра- и гексафториды урана и соответствующие хлориды, бромиды и иодиды.

Особенно важны из них тетрафторид урана  $UF_4$  и гексафторид урана  $UF_6$ . Тетрафторид  $UF_4$  является исходным соединением для восстановления металла и для производства  $UF_6$ . Последнее соединение наиболее летучее из известных соединений урана. Пар гексафторида урана по своим свойствам близок к идеальному газу и является рабочим веществом при обогащении урана диффузионным методом. Водные растворы солей урана склонны к образованию растворимых комплексов. Образование таких комплексов имеет большое значение для отделения урана от сопровождающих его примесей методами сорбции и экстракции.

При выщелачивании урановых концентратов растворами серной кислоты в присутствии окислителя, кроме основного соединения  $UO_2SO_4$ , в растворе образуются ионы  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$  и  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$  [76]. Комплексные серноокислые анионы способны к избирательной сорбции на анионообменных смолах. Это явление лежит в основе сорбционной технологии переработки урановых руд.

При выщелачивании урановых руд растворами азотной кислоты, кроме нитрата уранила  $UO_2(NO_3)_2$ , могут образовываться непрочные комплексные ионы уранила  $UO_2(NO_3)^+$  [77]. Способность уранилнитрата к избирательной экстракции растворителями положена в основу экстракционной технологии при очистке соединений урана и переработке облученных теплоделяющих элементов. Экстракция уранилнитрата 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  $UO_2F_2$  весьма прочные комплексные ионы  $UO_2F^+$ ,  $UO_2F_3^-$  и  $UO_2F_4^{2-}$  [78].

Фосфатные комплексы уранила —  $UO_2(H_2PO_4)^+$ ,  $UO_2(H_3PO_4)^{2+}$ ,  $UO_2(H_2PO_4)_2$  и  $UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)$ , — так же, как и вышеупомянутые сульфатные, менее прочны, чем фторидные. Однако они также препятствуют экстракции уранилнитрата.

В присутствии избытка хлор-ионов уранил-ион образует лишь первый комплекс  $UO_2Cl^+$ , но и он довольно нестоек [77]. Такие же непрочные комплексы уранил-ион образует в присутствии избытка бром-ионов  $Br^-$  и нитрат-ионов  $NO_3^-$ .

Растворимость соединений уранила в карбонатных растворах объясняется образованием исключительно прочного комплекса уранилтрикарбоната  $UO_2^2(CO_3)_3^{4-}$ . Существует также второй, значительно менее прочный комплекс  $[UO_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{2-}$ . Однако в растворах, содержащих избыток ионов  $CO_3^{2-}$ , всегда присутствует только трикарбонатный комплекс [79]. Константа образования этого комплекса из  $UO_2^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$  равна  $2 \cdot 10^{18}$ . Для сравнения в табл. 48 приводятся константы образования дру-

\* И. И. Черняев и Г. В. Эллерт [75] нашли, что при растворении урана в азотной кислоте образуется комплекс состава  $[UO_2(H_2O)_6](NO_3)_2$ , но авторы данной книги придерживаются общепринятого написания формул соединений урана и не приводят данных, носящих пока дискуссионный характер.

тих комплексов уранила, которые характеризуют прочность этих соединений.

Устойчивость карбонатных комплексов зависит от концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе.

Таблица 48

Константы образования некоторых комплексов уранил-катиона

Комплекс уранил-катиона	Константы	Литературный источник
$\text{UO}_2^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{F}^+$	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^4$	79
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2$	$(8,6 \pm 0,8) \cdot 10^7$	79
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_3^-$	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	79
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{F}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	$(7,0 \pm 1,5) \cdot 10^{11}$	79
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+$	$5,0 \pm 0,34$	76
$\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	$0,21 \pm 0,01$	81
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4$	50	81
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	350	81
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	2500	81
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$4 \cdot 10^{14}$	79
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$2 \cdot 10^{18}$	79
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}^+$	0,8	77
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Br}^- \rightarrow \text{UO}_2\text{Br}^+$	0,5	77
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{H}^+$	15,5	82
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+$	21,8	82

Уранил-ион устойчив до значения  $\text{pH} < 2$ . При увеличении  $\text{pH}$  образуются комплексы  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8\text{OH}^+$  и  $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$  [80].

Максимальной концентрации каждого комплекса соответствует определенное значение  $\text{pH}$ . При более высоких значениях  $\text{pH}$  начинает осаждаться смесь уранатов, из которых наиболее устойчивы желтые и оранжевые полиуранаты.

В присутствии ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , относительная концентрация которых также зависит от  $\text{pH}$ , образуются очень прочные карбонатные комплексы, устойчивые только при определенных значениях  $\text{pH}$  [83].

В кислотной области карбонатные комплексы разлагаются с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и продуктов гидролиза  $\text{UO}_2^{2+}$ . В сильнощелочной среде они неустойчивы из-за образования труднорастворимых полиуранатов.

Важное значение в химии и технологии урана имеют его не растворимые в воде соединения. К таким соединениям в первую очередь относятся соединения четырехвалентного урана. При выщелачивании руды они могут не переходить в раствор, особенно когда вместо азотной кислоты для выщелачивания применяется серная кислота. В этом случае для обеспечения полноты выщелачивания урана из руды применяются добавки окислителей, например твердого пиролюзита ( $\text{MnO}_2$ ). 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  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ , двузамещенного уранилфосфата  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$  и однозамещенного уранилфосфата  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . При концентрации урана в таких растворах 250 г/л и содержании иона  $\text{PO}_4^{3-}$  более 2,7 г/л уранилфосфаты осаждаются в присутствии 0,2 N  $\text{HNO}_3$  [30]. Растворимость осадка уранилфосфатов повышается с увеличением концентрации азотной кислоты. Повышение растворимости уранилфосфатов также наблюдается в присутствии трех-

валентного железа. В растворе, содержащем железа 28 г/л,  $\text{PO}_4^{3-}$  13 г/л и урана 250 г/л, не наблюдается выпадения осадка уранилфосфатов даже при кислотности 0,05 N. При наличии в аффинажных растворах ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  в количестве до 18 г/л можно избежать потери урана при очистке, добавляя в раствор 2 моль железа на 1 моль фосфата [30]. Железо следует добавлять раньше, чем образуется фосфат-ион, так как растворение осаждаемого 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 большой 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 N, а для раствора с 10 г/л ванадия — при свободной кислотности, равной 1 N. 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 понижением 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 [30].

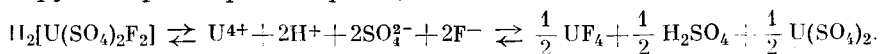
В кислых растворах, не содержащих кислорода, кислот (например, в солянокислых) уран присутствует в виде простого иона  $\text{U}^{4+}$ . Из таких растворов щелочи осаждают гидроксид четырехвалентного урана  $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Плавиковая кислота осаждает нерастворимый тетрафторид  $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . 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 сернокислые, 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





с 1941—1942 гг., когда была открыта моноокись урана  $UO$  и было установлено, что двуокись и закись-окись не являются стехиометрическими соединениями. Система уран — кислород является одной из наиболее сложных двойных систем, детальное изучение которой еще не завершено полностью до сих пор.

Низший окисел урана  $UO$  встречается только в тонких пленках, образующихся на уране или в виде включений в металле. Моноокись

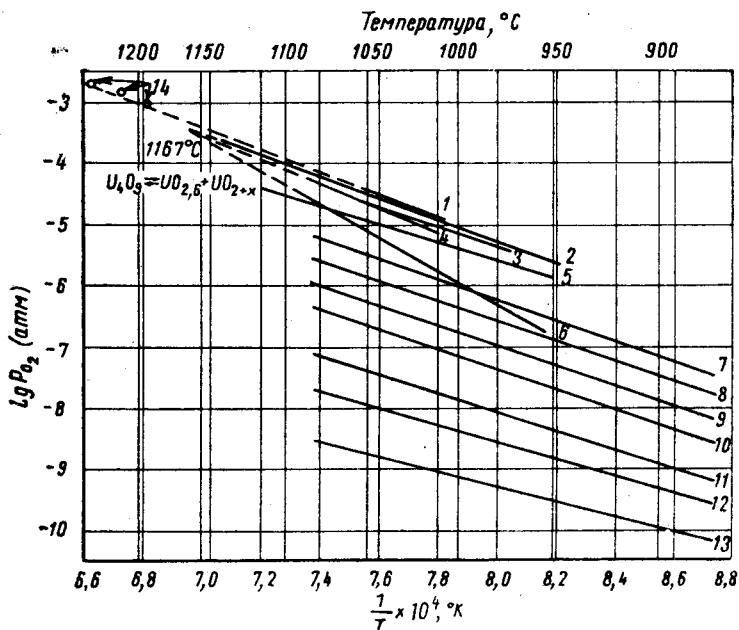


Рис. 84. Равновесные кривые упругости кислорода при диссоциации окислов урана в зависимости от температуры:

- 1)  $U_4O_{9+z} - UO_{2,6}$  (Аккерман и Торн); 2)  $U_4O_{9+z} - UO_{2,6}$  (Блакбурн);
- 3)  $U_4O_9$  (Аронсон и Белл); 4)  $U_4O_9$  (Аккерман и Торн); 5)  $U_4O_9$  (Блакбурн);
- 6)  $UO_{2+x} - U_4O_{9-y}$  (Блакбурн). Данные Аронсон и Белл; 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)  $UO_{2,6}$  (Билтц и Мюллер).

урана может входить также в кристаллические решетки карбида или нитрида урана.

Двуокись урана  $UO_2$  — нестехиометрическое соединение. Она может иметь состав от  $UO_2$  до  $UO_{2,20}$ , причем добавочные атомы кислорода удерживаются в промежутках кристаллической решетки. Структура кристаллов таких окислов зависит от температуры. Уже при температуре около  $300^\circ C$  кристаллы состоят из двух фаз —  $UO_2$  и  $U_4O_9$ , а при  $850^\circ C$  содержание кислорода в нижнем окисле возрастает до  $UO_{2,15}$ . При нагревании  $UO_2$  на воздухе и в кислороде 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. При

температурах, близких к  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha$ -кубическая структура двуокиси устойчива вплоть до содержания в ней кислорода, соответствующего формуле  $\text{UO}_{2,20}$ . Фаза  $\text{U}_4\text{O}_9$  (кубическая гранецентрированная) устойчива при содержании кислорода, изменяющегося от  $\text{UO}_{2,24}$  до  $\text{UO}_{2,26}$ . Орторомбическая фаза  $\text{U}_3\text{O}_8$  существует при соотношении кислорода от  $\text{UO}_{2,62}$  до  $\text{UO}_{2,67}$ . Диаграмма состояния системы уран — кислород представлена в двух вариантах на рис. 83, а, б [56, 84]. Она изучалась при помощи методов рентгеновского анализа, подтвержденного измерениями упругости при диссоциации кислорода вплоть до  $1000^{\circ}\text{C}$  (рис. 84). Фазы  $\text{UO}$  и  $\text{UO}_2$  имеют кубическую гранецентрированную решетку, причем моноокись  $\text{UO}$  имеет структуру каменной соли, а  $\text{UO}_2$  — структуру флюорита. При изменении состава в пределах от  $\text{UO}_{2,62}$  до  $\text{UO}_{3,0}$  происходит непрерывный переход от ромбической решетки к гексагональной. Помимо гексагональной формы

Таблица 49

Константы кристаллических решеток окислов урана

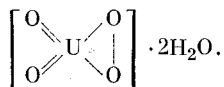
Фаза	Элементарная ячейка			Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пространственная группа	Примечание
	тип	размеры, Å	число молекул	рентгенографические данные	экспериментальные данные		
$\text{UO}$	Кубическая гранецентрированная	$a=4,92$	4	13,63	—	—	Подобна $\text{NaCl}$ , $\text{UC}$ и $\text{UN}$
$\text{UO}_2$	То же	$a=5,4691$	4	10,96	—	—	Подобна флюориту и $\text{ThO}_2$
$\text{U}_4\text{O}_9$	»	$a=5,4411$	—	—	11,459	—	—
$\text{U}_3\text{O}_7$	Тетрагональная	$a=5,447$ $c=5,400$	—	—	—	—	—
$\text{U}_3\text{O}_8$	Орторомбическая	$a=6,71 \pm 0,01$ $b=11,96 \pm 0,03$ $c=7,15 \pm 0,01$	2	8,39	6,97— 8,34	$Amm$	—
$\alpha\text{-UO}_3$	Гексагональная	$a=3,971 \pm 0,004$ $c=4,168 \pm 0,008$	1	8,39	8,34	$\bar{c}3m$	Подобна орторомбической $\text{U}_3\text{O}_8$
$\beta\text{-UO}_3$	Орторомбическая	$a=13,01$ $b=10,72$ $c=7,51$	16	—	7,15	—	—

$\alpha\text{-UO}_3$  трехокись урана существует также в аморфном состоянии и по крайней мере еще в двух, а возможно, и в четырех кристаллических формах, из которых изучена только  $\beta$ -форма. Константы кристаллических фаз, образующихся в системе уран — кислород, приводятся в табл. 49 [57].



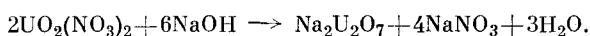


что эту кислоту нельзя нейтрализовать щелочами с образованием соответствующих солей перуранатов [17]. Эти исследователи определили «перекисный» кислород в  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  титрованием перманганатом калия или иодом, причем было установлено, что один атом кислорода является перекисным. На основании этого была предложена следующая структурная формула для  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



С другой стороны, некоторые исследователи рассматривают гидраты перекиси урана как продукты присоединения  $\text{H}_2\text{O}_2$  к  $\text{UO}_3$ :  $(\text{UO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \times y\text{H}_2\text{O}$ , где для  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $x = 1$ ,  $y = 1$ . Все эти предположения еще мало обоснованы, и вывод об истинном строении  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть сделан только на основании полных рентгеноструктурных данных, которых до настоящего времени недостаточно.

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:



Эта реакция дает возможность количественно осажждать уран из растворов, применяя такие доступные и дешевые реагенты, как аммиак или едкий натр.

Осадки диураната аммония при этом используются для получения двуокиси, закиси-окиси или трехокиси урана. Диуранат натрия обычно не прокаливают, а производят повторное переосаждение полученных из него кислых растворов аммиаком. Получающиеся после этого осадки диураната аммония при прокаливании в зависимости от температуры образуют  $\text{UO}_3$  или  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Осадки диуранатов — желтого цвета, аморфные и труднофильтрующиеся продукты. Они не растворимы в воде и щелочных растворах, но хорошо растворяются в разбавленных кислотах (с образованием солей уранила) и в карбонатных растворах (с образованием уранилтрикарбонатов).

#### § 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 в общем довольно высока, а коррозионная стойкость ее по отношению к теплоносителям значительно выше, чем коррозионная стойкость чистого металлического урана. Большим преимуществом керамического топлива перед металлическим является также его большая размерная устойчивость под облучением. Оно не подвергается распуханию под действием радиации, и на поверхности его не появляется жеваности и огрубления.

К недостаткам керамического горючего относят обычно следующие: 1) сравнительно малое содержание урана на единицу объема; 2) низкую сопротивляемость термическим ударам, которые имеют место при пуске и остановке реактора; 3) высокую хрупкость при комнатной температуре,

не позволяющую производить его механическую обработку (кромѣ шлифования), и 4) сравнительно низкую теплопроводность, ограничивающую теплоъем для определенной максимальной температуры в любом данном тепловыделяющем элементе.

Из тугоплавких соединений урана, применяемых для изготовления керамических и дисперсионных твѣлов, двуокись урана является одним из наиболее подходящих соединений. Она имеет высокую температуру плавления ( $2800^{\circ}\text{C}$ ), относительно высокое содержание урана (плотность  $10,97\text{ г/см}^3$ ) и малое сечение поглощения нейтронов вторым компонентом ( $0,0002\text{ барн}$ ). В табл. 50 для сравнения приводятся соответствующие

Таблица 50

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
Окислы . . . .	UO <sub>2</sub>	10,97	2800	0,0002
	ThO <sub>2</sub>	10,00	~3300	0,0002
	PuO <sub>2</sub>	11,46	~2400 (в O <sub>2</sub> )	0,0002
Карбиды . . . .	UC	13,63	~2400	0,0045
	UC <sub>2</sub>	11,68	2470	0,0045
	ThC	10,67	2625	0,0045
	ThC <sub>2</sub>	12,6	2650	0,0045
	PuC	14,00	1650	0,0045
	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	12,70	2050	0,0045
Нитриды . . . .	UN	14,32	~2550	1,78
	ThN	—	2630	1,78
	PuN	13,30	—	1,78
Силициды . . . .	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	12,20	1665	0,13
	USi	10,40	1575	0,13
	Th <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	9,75	1850	0,13
	ThSi	8,92	>1900	0,13

величины для некоторых других тугоплавких соединений урана, тория и плутония, которые перспективны для изготовления керамического и дисперсионного горючего [84].

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 изготовлять сердечники твѣлов только 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 технологии изготовления из нее плотной керамики и изучению свойств изготовленных из нее изделий [4, 19, 84,85].

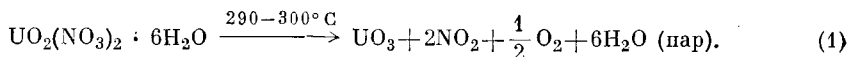
## § 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВ UO<sub>2</sub>

Порошки двуокиси урана производятся несколькими методами. Почти во всех из них высшие окислы урана U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> или UO<sub>3</sub>, полученные тем или другим методом, восстанавливаются водородом до UO<sub>2</sub> при температуре между  $500$  и  $800^{\circ}\text{C}$ .

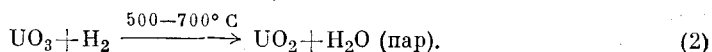
## Термическое разложение уранилнитрата

Одним из основных промышленных методов производства  $UO_2$  является метод прямого термического разложения уранилнитрата до треокиси урана с последующим восстановлением ее водородом до  $UO_2$  [30].

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  $UO_3$  до  $UO_2$  производится водородом или диссоциированным аммиаком (75%  $H_2$  и 25%  $N_2$ ) в печах непрерывного или периодического действия:

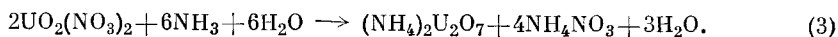


Получаемая таким способом  $UO_2$  используется в основном для приготовления тетрафторида урана ( $UF_4$ ), из которого производятся металлический уран и гексафторид урана.

## Осаждение диураната аммиаком

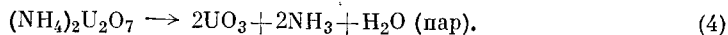
Этот метод является главным для получения порошков  $UO_2$ , используемых при изготовлении керамики. Порошки  $UO_2$ , приготовленные этим методом, имеют размер частиц от 0,08 до 0,44 мк и хорошо спекаются [84].

Метод основан на реакции  $NH_3$  с азотнокислыми или фтористыми растворами уранила



При исследовании продуктов реакции (3) оказалось, что диуранат аммония состава  $(NH_4)_2U_2O_7$  получается только в интервале значений рН раствора, равном 7—8. При других значениях рН он является соединением переменного состава и при обычном режиме осаждения выражается формулой  $(NH_4)_2U_4O_{13}$  [86]. В работе [87] утверждается, что более правильно формулу этого соединения следует писать в виде  $UO_2(OH)_2 \times xH_2O \cdot yNH_3$ , где значения  $x$  и  $y$  зависят от способа осаждения и сушки.

Диуранат аммония разлагается до  $UO_3$  при 300°С на воздухе, в печах периодического или непрерывного действия:



Реакция (4) протекает без заметного спекания образующейся аморфной  $UO_3$ , которая затем восстанавливается водородом до  $UO_2$  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 [84]. Качество порошка  $UO_2$  при этом несколько изменяется в зависимости от режима осаждения и восстановления. Однако эти порошки значительно легче спекаются, чем порошки  $UO_2$ , полученные методом термического разложения  $UO_2(NO_3)_2$ .

Главными факторами, которые приводят к ухудшению спекаемости диуранатных порошков  $UO_2$ , являются: 1) проведение реакции осаждения в разбавленных растворах; 2) медленное добавление реактивов и 3) получение осадков при низких значениях рН.

Предполагают, что эти факторы способствуют образованию аггломерированных осадков со структурой, которая остается и после восстановления порошка. Оптимальными условиями для получения хорошо спекающихся порошков  $UO_2$  являются следующие: концентрация урана 100—200 г/л, концентрация аммиака 13 N, энергичное перемешивание раствора при температуре 60° С и конечное значение рН 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 рН = 7 — 7,5 при малых скоростях реакции и непрерывной подаче реактивов. Полученный таким способом диуранат аммония после прокаливания и восстановления превращается в  $UO_2$  высокого качества.

Легко спекающиеся керамические порошки  $UO_2$  получают этим методом также из уранилфторидных растворов после гидролиза небогатенного изотопом  $U^{235}$  гексафторида урана [88].

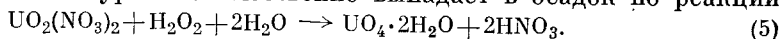
Несколько видоизмененным методом (по которому осадки диураната аммония с содержанием 3—4% фторида прокаливаются и восстанавливаются до  $UO_2$ ) производит керамическую двуокись с улучшенными свойствами компания «Маллинкродт» [89].

### Осаждение перекиси урана

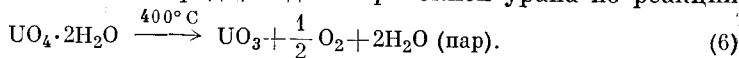
Осаждение диураната аммиаком выгодно из-за дешевизны процесса, но оно требует много времени для отделения осадка ввиду трудности фильтрования. Получающийся осадок диураната аммония практически невозможно отделить путем отстаивания и декантации, особенно если применяется непрерывный метод осаждения.

Более выгоден в этом отношении метод осаждения урана в виде перекиси  $UO_4$ . После восстановления перекиси урана водородом получается  $UO_2$  с хорошей спекаемостью [90], позволяющий получать изделия плотностью 10,7 г/см<sup>3</sup>.

Осаждение перекиси урана производится из растворов азотнокислого уранила, содержащих 100—200 г/л  $HNO_3$ , при добавлении перекиси водорода [30]. При этом уран количественно выпадает в осадок по реакции



Желтоватый аморфный осадок надурановой кислоты отфильтровывается, промывается и высушивается. При нагревании до 400° С он разлагается с образованием кислорода, воды и трехокиси урана по реакции

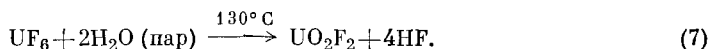


Трехокись урана из надурановой кислоты представляет собой продукт аморфного типа. Она легко восстанавливается до двуокиси урана водородом по реакции (2).

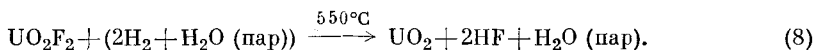
### Сухой метод получения $UO_2$ из $UF_6$

С целью исключения водных операций был разработан сухой метод получения  $UO_2$  из  $UF_6$  [84]. Особенно важное значение этот метод имеет для переработки обогащенного гексафторида. Метод основан на реакция

взаимодействия паров гексафторида урана с паром при высокой температуре:



Безводный уранилфторид затем превращается в  $\text{UO}_2$  обработкой смесью водорода и пара (в отношении 2 : 1):



Двуокись урана затем спекается в водороде при  $1600^\circ\text{C}$  до плотности  $10,6\text{--}10,8 \text{ г/см}^3$ .

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  $550^\circ\text{C}$ .

## § 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 доводится 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 высшего окисла и от температуры восстановления. Чем крупнее частицы порошка исходного высшего окисла и чем выше температура восста-

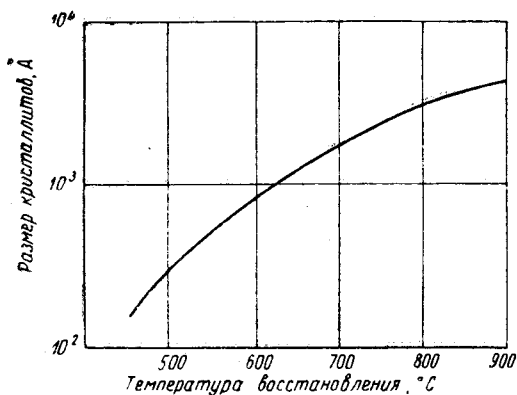


Рис. 85. График зависимости размеров кристаллических частиц от температуры восстановления  $\text{UO}_2$ .

новления, тем крупнее частицы и кристаллиты восстановленного порошка двуокиси. График на рис. 85 наглядно показывает зависимость размера кристаллитов  $\text{UO}_2$  от температуры восстановления [4].

Вследствие разного размера частиц порошков  $\text{UO}_2$ , полученных различными методами, они ведут себя по-разному при спекании. 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  $1 \text{ мк}$  окисляется на воздухе при комнатной температуре до  $\text{UO}_{2,02}$  примерно в течение 1 месяца, в то время как порошок с размером частиц  $0,06 \text{ мк}$  окисляется до  $\text{UO}_{2,135}$  уже через 1 день.

## Прессование и спекание

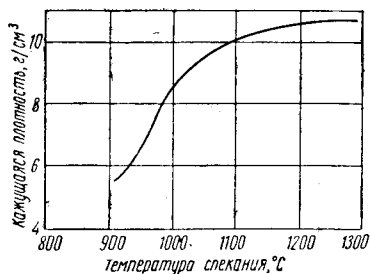
Состав спеченной керамики из  $UO_2$  зависит от состава исходного порошка двуокиси и от процесса спекания. Нестехиометрические порошки исходной двуокиси приводят к потере содержания кислорода при спекании в инертной атмосфере. Для улучшения качества прессования в порошок двуокиси урана вводится небольшое количество твердого смазывающего вещества, хотя это может приводить к снижению плотности конечного продукта [86].

Порошок плотно утрамбовывается в форму и прессуется на механическом или гидравлическом прессе, а затем спекается до плотности 95% теоретического значения. Такая плотность наиболее желательна с точки зрения удержания в твердом теле образующихся газообразных продуктов деления [4].

Плотность спеченной керамики сильно зависит от размера частиц исходного порошка двуокиси (рис. 86), причем наиболее подходящим считают размер частиц порошка меньше 1 мк.

Другим важным фактором, влияющим на плотность керамики, является температура спекания. Она зависит от способа производства исходного порошка и от атмосферы печи, в которой производится спекание. Для стехиометрических порошков, спекаемых в атмосфере водорода или в вакууме, температура обычно достигает около  $1700^\circ C$ . При спекании очень тонких порошков двуокиси урана в атмосфере водорода 95%-ная плотность достигается при температурах от  $1200$  до  $1400^\circ C$  [91].

Рис. 87. Влияние температуры спекания на плотность в нестехиометрической  $UO_2$  (исходный материал  $UO_{2,2}$ , время спекания 1 ч, давление прессования  $15,6 \text{ т/см}^2$ ).



При спекании нестехиометрической двуокиси в атмосфере азота высокие плотности керамики были получены при температуре спекания  $1200-1300^\circ C$  (рис. 87). Поскольку стехиометрическая двуокись урана имеет

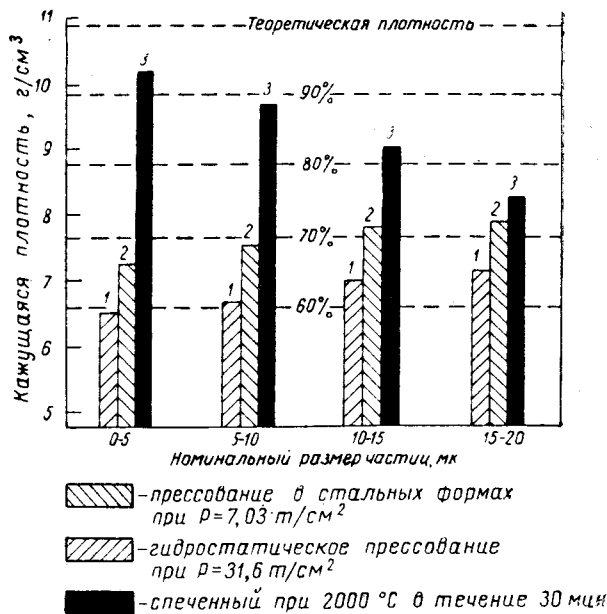


Рис. 86. Изменение плотности изделий из  $UO_2$  в зависимости от размера частиц на различных стадиях обработки.

Рис. 86. Изменение плотности изделий из  $UO_2$  в зависимости от размера частиц на различных стадиях обработки.

Небольшие добавки к спекаемой двуокиси урана  $ThO_2$  и  $Nb_2O_5$  способствуют спеканию, но при этом может образоваться жидкая фаза при температуре спекания [86].

При спекании нестехиометрической двуокиси в атмосфере азота высокие плотности керамики были получены при температуре спекания  $1200-1300^\circ C$  (рис. 87). 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 [92]. Стехиометричность спеченной в атмосфере азота нестехиометричной двуокиси урана может быть восстановлена также непродолжительной выдержкой в атмосфере водорода при той же температуре [92]. Такой же результат можно получить при спекании двуокиси урана в атмосфере водяного пара. В работах [86 и 93] показано, что весьма высокие плотности керамики можно достигнуть при спекании двуокиси урана в атмосфере водяного пара при температуре 1400° С.

В этом процессе охлаждение керамики нужно производить в восстановительной атмосфере, для того чтобы сохранить стехиометрический состав окиси и избежать растрескивания в результате образования высших окислов при более низких температурах.

Таблица 51

Спекаемость порошков  $UO_2$ , полученных различными методами

Метод приготовления	Удельная поверхность, $m^2/g$	Отношение атомов O/U	Давление прессования, $kg/mm^2$	Температура спекания (в $H_2$ ), °C	Предельные значения плотности спеченного материала, $g/cm^3$
Денитрация $UO_2(NO_3)_2$ , восстановление $H_2$ при 800° С . . . . .	0,62—2,75	2,02—2,06	28,3	1700 (30 мин)	7,8—9,2
Гидратация $UO_3$ , полученной денитрацией $UO_2(UO_3)_2$ , при мокром измельчении в шаровой мельнице, восстановление $H_2$ при 800° С . . . . .	1,9—7,9	2,04—2,16	28,3	1700 (30 мин)	10,4—10,8
Осаждение $(NH_4)_2U_2O_7$ при 60° С и pH = 9—9,3 из концентрированных растворов, прокаливание и восстановление $H_2$ при 900° С . . . . .	3,8	≤2,28	28,3	1600—1650 (60—90 мин)	9,5—10,8 (большая часть выше 10,2)
Осаждение перекиси $UO_4$ , восстановление $H_2$ . . . . .	—	—	8,15	1750 (40 мин)	10,7
Гидролиз $UF_6$ паром при 130° С и восстановление пароводородной смесью при 150° С . . . . .	—	—	31,5	1600 (4 ч)	≤10,8
Непрерывное осаждение $(NH_4)_2U_2O_7$ при pH = 7—7,5 и малых скоростях реакции, прокаливание и восстановление $H_2$ при 900° С . . . . .	1—8	—	28,3	1600—1650 (60—90 мин)	8,1—10,7

Ни в одном из этих методов плотность керамики не зависит от длительности спекания, если только время спекания превышает некоторый минимальный период — порядка нескольких часов. Точно так же не существует какого-либо определенного критического давления при прессовании порошков двуокиси урана. Удельные давления при этом изменяются в широком интервале — от 0,75 до 3,0  $t/cm^2$ . Некоторые данные о прессовании и спекаемости порошков  $UO_2$ , полученных различными методами, приводятся в табл. 51 [84].

### Обработка керамики из $UO_2$

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 высверливаются инструментом из карбида вольфрама или ультразвуковым методом с применением инструмента из углеродистой стали и жидкого абразива из карбида бора в парафине. Как обычно, при работе с урановыми порошками необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать попадания в организм тонкой пыли окиси урана.

### Горячее прессование

Практически представляет интерес метод горячего прессования нестехиометрической двуокиси урана при 800° С. Прессованием нестехиометрической двуокиси состава  $UO_{2,2}$  при удельном давлении 1,5  $t/cm^2$  была получена керамика с плотностью 10,6  $г/см^3$ . Этот метод позволяет изготовлять изделия с большей размерной точностью благодаря тому, что при использовании его почти устраняется усадка изделия при спекании, которая обычно при этом не превышает 0,025 мм [94]. Метод может применяться для изготовления длинных стержней, пластин и других изделий.

### Холодная штамповка

Более дешевым методом изготовления таблеток из порошков  $UO_2$  является холодная штамповка на ротационной машине непосредственно в формы твэлов из алюминия или циркалоя [86, 95]. 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 тепловыделяющие элементы оказываются удовлетворительными при радиационных испытаниях. Предполагается, что под действием радиации происходит спекание двуокиси [96].

### Вибрационное уплотнение

В работе [92] указывается, что порошок двуокиси урана, подвергнутый вибрационному уплотнению, спекается при облучении в реакторе с образованием центральной полости вдоль продольной оси твэла без расплавления материала. Максимальное выгорание в таких твэлах при большом теплосъеме с поверхности может достигать 50 000  $Мвт \cdot день/т$



без распухания оболочки. Вследствие этого метод вибрационного уплотнения гранулированной двуокиси урана получил широкое применение для изготовления тепловыделяющих элементов разнообразной формы с различными материалами оболочек. Порошок  $UO_2$  по этому методу подается в частично смонтированные сборки трубчатых оболочек, которые подвергаются вибрации с частотой в несколько килогерц при нагрузке до 2270 кг. Для этого применяются электродинамические вибраторы, используемые для вибрационных испытаний в авиационной промышленности. Такие же результаты достигаются при использовании для уплотнения пневматических вибрационных установок. Методом вибрационного уплотнения порошков плавленной двуокиси урана получают изделия обычно с плотностью  $10 \text{ г/см}^3$  (89% теоретической плотности). Имеются сведения об изготовлении этим методом твэлов длиной 1,22 м и плотностью порошка 92% теоретической [92]. 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  $2760^\circ \text{C}$  и выгорании 17 000 *Мет·день/т*.

Стоимость изготовления твэлов из  $UO_2$  методом вибрационного уплотнения столь же низка, как и при изготовлении таблеток методом штамповки.

## § 7. СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ $UO_2$

### Физические свойства

Плотность спеченной двуокиси урана зависит от многих технологических факторов. Типичным значением плотности изделий из спеченной  $UO_2$  следует считать  $10,4 \text{ г/см}^3$  (т. е. 95% теоретического значения).

Другим свойством керамики из  $UO_2$ , которое может меняться от образца к образцу, является теплопроводность. 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  $UO_2$  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  $UO_2$  избыточные атомы кислорода могут производить деформации решетки, в результате которых следует ожидать

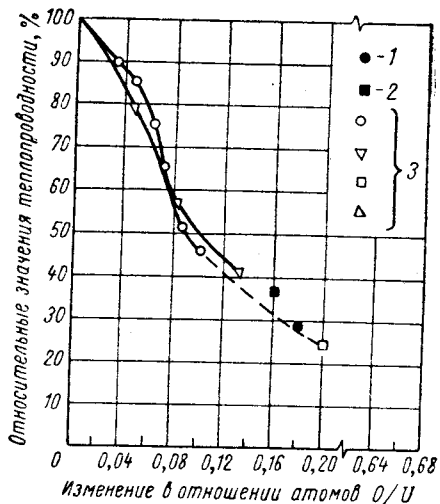


Рис. 88. Теплопроводность нестехиометрической двуокиси урана:

1)  $80^\circ \text{C}$  (данные Белла, 1958 г.); 2)  $60^\circ \text{C}$  (данные Николса, 1958 г.); 3)  $60^\circ \text{C}$  (данные Росса, 1958 г.).

уменьшения теплопроводности. Измерения теплопроводности нескольких образцов нестехиометрической двуокиси ( $UO_{2,16}$  с плотностью  $10,8 \text{ г/см}^3$ ) показали, что при  $60^\circ \text{C}$  они имеют теплопроводность  $0,008 \text{ кал/см·сек·град}$  [4], в то время как для образцов стехиометрической  $UO_2$  с плотностью  $10 \text{ г/см}^3$  в таких же условиях теплопроводность равна  $0,02 \text{ кал/см·сек·град}$ .

Такая заметная разница в теплопроводности стехиометрической и нестехиометрической двуокиси урана была отмечена во многих работах [84, 86, 95] (рис. 88), в том числе и на образцах двуокиси, изготовленных горячим прессованием при  $800^{\circ}\text{C}$ .

Теплопроводность образцов спеченной двуокиси урана заметно уменьшается с возрастанием температуры. Это можно видеть на кривых рис. 89.

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  $\text{UO}_2$  при температуре выше  $1400^{\circ}\text{C}$  был замечен перенос массы на холодные стенки печи, причем уменьшение веса в вакууме было значительнее, чем в атмосфере аргона [94]. 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  $\text{BeO}$ ) улетучиваемость окиси урана возрастает. Отсюда можно заключить, что летучесть  $\text{UO}_2$  сильно зависит от избыточного содержания в системе кислорода.

Было найдено, что модуль упругости спеченной  $\text{UO}_2$  при  $20^{\circ}\text{C}$  равен  $1,96 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$ . При повышении температуры модуль упругости  $\text{UO}_2$  уменьшается [97]. Прочность на сжатие для образцов спеченной  $\text{UO}_2$  (с плотностью  $10 \text{ г/см}^3$  и с отношением длины к диаметру 2 : 1) составляла  $98 \text{ кг/мм}^2$ .

### 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 после восстановления до стехиометрического состава образцы  $\text{UO}_2$  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  $500\text{--}900^{\circ}\text{C}$  значительно меньше, чем скорость окисления металличе-

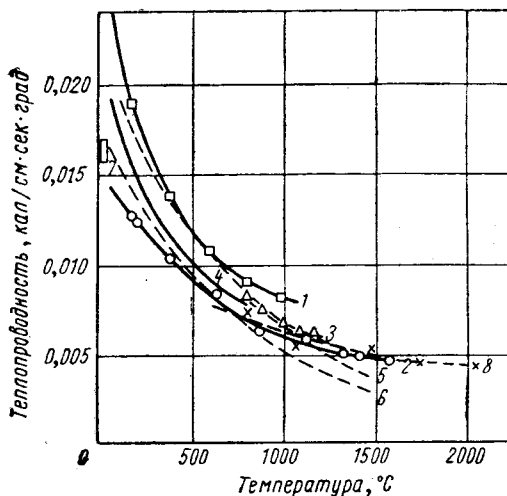


Рис. 89. Графики зависимости теплопроводности  $\text{UO}_2$  от температуры (отнесенные к теоретической плотности):

1 — данные Кингери, 1954 г. ( $\square$ ); 2 — данные Хеджа и Филдхауза, 1956 г. ( $\circ$ ); 3 — данные Скотта, 1958 г. ( $\triangle$ ); 4 — данные Дима, 1960 г.; 5 — данные Хендри, 1960 г.; 6 — данные Росса, 1958 г.; 7 — данные Росса, 1960 г.; 8 — данные Рейсвига, 1961 г. ( $\times$ ).

ского урана; по своему абсолютному значению она изменяется в этом температурном интервале от 0,005 до 0,3  $мг/см^2 \cdot ч$  [95].

О взаимодействии  $UO_2$  с азотом имеется очень мало данных, но спекание  $UO_2$  в атмосфере азота производилось при 1450° С без заметного взаимодействия [4]. О поведении  $UO_2$  в жидком натрии или сплаве натрия с калием имеются противоречивые данные. По термодинамическим данным жидкие натрий и калий должны восстанавливать высшие окислы урана до  $UO_2$ , но не больше. Имеются указания, что образцы  $UO_{2,14}$  под действием натрия и калия рассыпаются, но, с другой стороны, имеются данные также о полном отсутствии взаимодействия стехиометрической  $UO_2$  при 600° С.

С алюминием  $UO_2$  начинает взаимодействовать при температуре выше 500° С, с углеродом — при 1800° С, а с бериллием не наблюдалось взаимодействия  $UO_2$  при 600° С в течение длительной выдержки. Нержавеющая сталь не взаимодействует с  $UO_2$  даже при очень высоких температурах.

Сводные данные о взаимодействии  $UO_2$  с теплоносителями и конструкционными материалами приведены в табл. 52 и 53.

Т а б л и ц а 52

Взаимодействие  $UO_2$  с некоторыми теплоносителями

Теплоноситель	Характер взаимодействия
$CO_2$ . . . . .	Практически не взаимодействует по меньшей мере до 900° С
Вода . . . . .	То же до 300° С
Водород . . . . .	» » » очень высоких температур
Натрий . . . . .	» » » до 600° С (для стехиометрической $UO_2$ )

Т а б л и ц а 53

Взаимодействие  $UO_2$  с конструкционными материалами

Конструкционный материал	Характер взаимодействия
Алюминий . . . . .	Не взаимодействует до 500° С
Бериллий . . . . .	» » до 600° С
Нержавеющая сталь . . . . .	» » при температурах выше 600° С
Ниобий . . . . .	Реагирует при температурах выше 1000° С
Цирконий . . . . .	Реагирует при температурах выше 800° С
Никель . . . . .	Слабо взаимодействует при 1400° С
Медь . . . . .	Не взаимодействует до температуры плавления

### Влияние облучения на свойства $UO_2$

Теперь имеется много экспериментальных данных (полученных главным образом при испытаниях в реакторах с водяным охлаждением), указывающих на то, что керамические тепловыделяющие элементы из  $UO_2$  могут подвергаться облучению до больших выгораний топлива (вплоть до 50 000  $Мвт \cdot день/т$ ) без распухания оболочки [92]. При этом существенных размерных изменений или других каких-либо повреждений также не наблюдается.

Было показано, что только в относительно длинных тепловыделяющих элементах или в элементах с несимметричными тепловыми потоками создаются опасные механические напряжения. Благодаря химической инертности керамики  $UO_2$  для нее найдены вполне надежные оболочки. Однако штампованные таблетки из  $UO_2$  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  $UO_2$ . Типичный пример растрескивания от термических ударов керамики из  $UO_2$ , заключенной в тонкие оболочки из нержавеющей стали, приведен на рис. 90. Исследование облученных образцов показало [95], что трещины обычно образуются в радиальном направлении и лишь изредка в периферическом.

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 [94]. Аналогичное влияние можно наблюдать при местных перегревах образцов нестехиометрической двуокиси в результате нагревания электронной бомбардировкой.

Из приведенных данных следует, что радиационная стойкость керамических твэлов из  $UO_2$  значительно выше, чем металлических. Они позволяют работать при более высоких температурах и достигать большего выгорания горючего за одну кампанию. Изготовление керамических твэлов из  $UO_2$  и защита их от коррозии значительно проще и дешевле, чем металлических твэлов, что указывает на перспективность применения этого вида горючего.



Рис. 90. Растрескивание спеченной  $UO_2$  под действием термических ударов.

## ГЛАВА IX

### ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С УГЛЕРОДОМ, АЗОТОМ, КРЕМНИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ, БОРОМ И СЕРОЙ

#### § 1. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С УГЛЕРОДОМ

Уран является типичным карбидообразующим элементом. В его системе с углеродом образуются три карбида:  $UC$ ,  $U_2C_3$  и  $UC_2$ . Из них наиболее важное значение как топлива имеет монокарбид урана  $UC$ .

Использование монокарбида урана или материалов на его основе в качестве горючего ядерных реакторов весьма перспективно [4,84]. В монокарбиде урана не наблюдаются аллотропические превращения вплоть до температуры плавления. Изделия из  $UC$  механически прочны и не проявляют заметной ползучести при температурах даже выше  $1000^\circ C$ . Теплопроводность монокарбида, в отличие от теплопроводности  $UO_2$ , близка к теплопроводности металлического урана. Монокарбид урана хорошо противостоит циклическим нагревам и охлаждениям и не изменяет своих размеров при облучении до  $14\ 000\text{ Мвт}\cdot\text{день/т}$  при температурах до  $880^\circ C$ . Он обладает почти такой же способностью удерживать продукты деления, как и  $UO_2$ . Плотность  $UC$  на 24% выше плотности  $UO_2$ . Это значит, что содержание урана в нем значительно выше, чем в  $UO_2$  (в  $UC$  оно равно  $13,0\text{ г/см}^3$ , а в  $UO_2$  —  $10,5\text{ г/см}^3$ ), причем второй компонент соединения — углерод — имеет очень малое сечение захвата нейтронов. Ядерное горючее, изготовленное на основе карбида урана, не требует в дальнейшем сложной технологической переработки для извлечения из него плутония и продуктов деления. Простое нагревание на воздухе при  $100$ — $200^\circ C$  приводит к быстрому окислению порошка, который затем легко растворяется в кислотах.

Недостатком монокарбида урана как горючего является его малая коррозионная стойкость по отношению к теплоносителям, недостаточная стойкость к некоторым оболочечным материалам и повышенная хрупкость при обработке.

Вполне возможно, что дикарбид урана  $UC_2$  также приобретет важное значение как горючее, особенно в дисперсионных твэлах с графитовой матрицей [84]. Монокарбид урана считают весьма перспективным материалом также для термоэлектрических преобразователей, предназначенных для прямого превращения атомной энергии в электрическую [97].

#### Диаграмма состояния системы уран — углерод

Диаграмма состояния системы уран — углерод была предметом многочисленных исследований [56, 84] 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. 91 приводится наиболее признанный вариант диаграммы уран — углерод при содержании углерода в системе от 0,15 до 10 вес.% (около 70 ат.%). Урановый угол диаграммы (до содержания 0,15 вес.% углерода) представлен отдельно на рис. 59 (стр. 77). Правый угол диаграммы при содержании углерода в системе свыше 70 ат.% изучен недостаточно и здесь не приводится из-за отсутствия надежных данных. Структура, плотность и температуры плавления карбидов урана приводятся в табл. 54 [57].

Растворимость металлического урана в монокарбиде при 1800° С оценивается величиной, меньшей 1 ат.% [84]. Растворимость дикарбида в монокарбиде при 2300° С определена равной 1 вес.%, а при 1775° С — 0,5 вес.%. Полная взаимная растворимость UC и UC<sub>2</sub> происходит при температурах выше 2350° С.

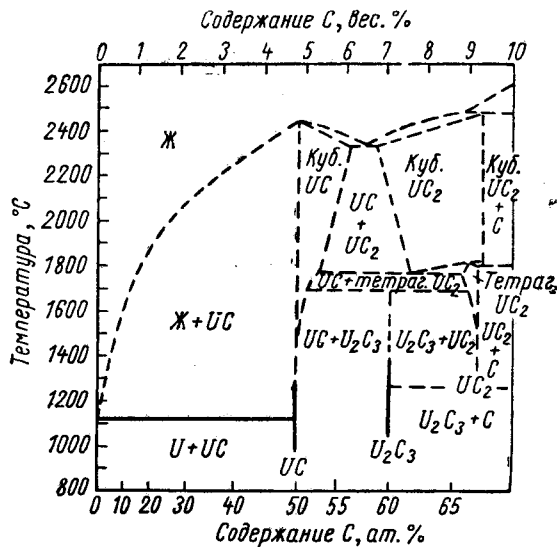


Рис. 91. Диаграмма состояния системы уран — углерод (Ру и Чебб, 1960).

Т а б л и ц а 54

Кристаллографические константы и температуры плавления карбидов урана

Карбид	Кристаллическая структура		Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Точка плавления, °С
	тип решетки	постоянная решетки		
UC	Гранецентрированный куб . . . . . Объемноцентрированный куб . . . . .	$a = 4,951 \pm 0,001$	13,63	2350
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		$a = 8,088 \pm 0,001$	12,88	
UC <sub>2</sub>	Тетрагональная (существует от 1300 до 1800° С, ниже 1300° С распадается на U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> +C) . . . . .	$a = 3,517 \pm 0,001$	11,68	2475 Выше 1800° С претерпевает аллотропическое превращение, при котором UC <sub>2</sub> тетрагональный переходит в кубический
		$c = 5,987 \pm 0,001$		

## Физические свойства карбидов урана

Монокарбид урана имеет относительно низкое электрическое сопротивление, равное для образца с 25%-ной пористостью  $1 \cdot 10^{-4}$  ом·см при комнатной температуре. Это указывает на его высокую электронную проводимость и теплопроводность [4]. В отличие от теплопроводности двуокиси урана теплопроводность монокарбида урана мало зависит от

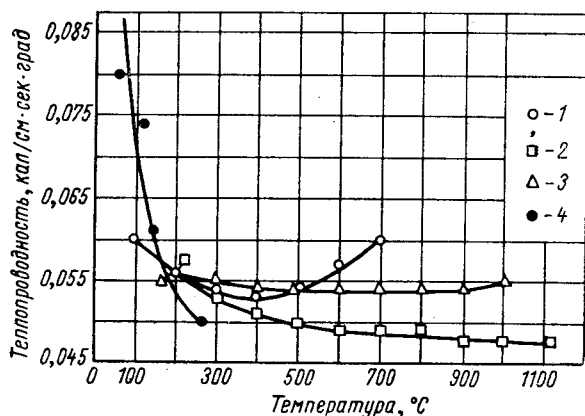


Рис. 92. Теплопроводность монокарбида урана в зависимости от температуры (Ру и Чебб, 1960): 1) U + 5,2 вес.% C, выплавлен в дуговой печи (Секрест и др., 1959); 2) U + 4,9 вес.% C, выплавлен в дуговой печи (Даутон и Типтон, 1959); 3) U + 5,3 вес.% C, выплавлен в дуговой печи (Даутон и Типтон, 1959); 4) U + 4,8 вес.% C, спеченный, плотность  $10,2$  г/см<sup>3</sup> (Бетчер и Штейдер, 1958).

температуры (рис. 92) и примерно в шесть раз превышает ее по своему значению при  $1000^\circ$  C (ср. с рис. 89). Как видно из кривых рис. 92, теплопроводность монокарбида урана также мало зависит от содержания углерода (в интервале от 4,8 до 5,3 вес. %).

О теплопроводности дикарбида урана в литературе сведений почти нет. Приводятся лишь данные 1947 г. [84], по которым для образца  $UC_2$  с плотностью  $10,0$  г/см<sup>3</sup> теплопроводность при  $50^\circ$  C определена равной  $0,082$  кал/сек·см·град. Значения теплоемкости для

монокарбида и дикарбида урана от комнатной температуры до  $2000^\circ$  C определяются следующими уравнениями:

$$\text{для } UC \quad C_p = 7,6 + (2,85 \cdot 10^{-3}) T,$$

$$\text{для } UC_2 \quad C_p = 8,92 + (3,95 \cdot 10^{-3}) T.$$

Было найдено, что коэффициент термического расширения карбидов урана в интервале  $200-950^\circ$  C для UC равен  $11,4 \cdot 10^{-6}$  1/град; для  $UC_2$  он составляет  $14,2 \cdot 10^{-6}$  1/град [84].

Термоионная эмиссия монокарбида урана изучалась при  $1200-2100^\circ$  K на вольфрамовой нити, на которую наносилось покрытие из UC. При этом потенциал ионизации UC был равен  $2,94$  эв [98].

Механическая прочность изделий из монокарбида урана в значительной мере зависит от пористости и величины зерна керамики. Так, например, 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  $2100^\circ$  C, определена равной  $8,4$  кг/мм<sup>2</sup>, а для образцов UC, выдавленных в горячую, —  $35$  кг/мм<sup>2</sup> [99]. По данным той же работы при температуре  $1000^\circ$  C предел прочности на изгиб для образцов, полученных горячим выдавливанием порошка UC, был найден равным  $21$  кг/мм<sup>2</sup>.

Из вышесказанного следует, что механические свойства УС несколько лучше, чем керамики из  $UO_2$ . При комнатной температуре предел прочности на изгиб для монокарбида в три раза выше, чем для двуокиси урана.

### Химические свойства карбидов урана

Все карбиды урана пирофорны. При растирании в порошок они легко загораются, давая сноп искр. Самовоспламеняемость порошка карбидов особенно опасна, когда диаметр частиц его меньше 40 *мк* [84]. При комнатной температуре на воздухе карбиды урана медленно разлагаются в результате реакции с влагой воздуха. При 400° С разложение их идет быстро до  $U_3O_8$  и  $CO_2$ . 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  $CO_2$  карбид урана окисляется, образуя рыхлый порошок  $UO_2$  и свободный углерод. В работе [95] приводятся значения привеса образцов УС в атмосфере  $CO_2$ , 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 взаимодействуют со всеми галоидами.

С хлором они образуют тетрахлорид урана (при 350° С); в парах брома карбид урана воспламеняется при 390° С с образованием тетрабромид урана; с иодом в зависимости от температуры образует три- и тетраидид урана. Газообразный аммиак, хлористый водород и сероводород разлагают карбиды урана при 600° С. Карбиды урана разлагаются минеральными кислотами и щелочами. При этом образуются соответствующие соли и выпадает углерод. 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 [91].

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. Монокарбид урана имеет сравнительно высокую радиационную стойкость. Так, например, цилиндрические образцы УС диаметром 2 *мм*, имевшие плотность, равную 85% теоретического значения, показали хорошую радиационную стойкость при выгорании до 3000 *Мвт·день/т*. Радиационная стойкость монокарбида урана может быть еще повышена за счет увеличения его плотности [84].

Металлический характер монокарбида урана позволяет сваривать или спаивать его с другими металлами лучше, чем двуокись урана.

Коррозионную стойкость монокарбида урана по отношению к воде и газовым теплоносителям можно улучшить путем металлизации 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 *мк*.



Пайка монокарбида урана со слоями цинка и олова, нанесенными путем испарения, 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  $650^{\circ}\text{C}$  и давлении  $15\text{ кг/мм}^2$ .

Прочной связи монокарбида урана с нержавеющей сталью и молибденом в этих условиях получить не удалось.

### 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 [99]. При дуговой плавке в атмосфере аргона или в вакууме применяются вольфрамовые, графитовые и уран-графитовые электроды. Дуговая плавка позволяет получить карбид высокой степени чистоты с плотностью 98—99,5% теоретической [84]. Однако высокие температуры, развивающиеся в дуговой печи (выше  $3000^{\circ}\text{C}$ ), приводят к сильному улетучиванию углерода и к укрупнению 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 холодноспрессованные 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. 93). Поскольку теоретическая плотность смеси исходных порошков урана и углерода, равная  $14,01\text{ г/см}^3$ , значительно не отличается от теоретической плотности образующегося монокарбида УС ( $13,63\text{ г/см}^3$ ), процесс спекания монокарбида с успехом может быть применен для изготовления тепловыделяющих элементов. Исходные порошки с соответствующим размером частиц смешиваются и запрессовываются в требуемые формы. При последующем нагревании их до  $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$  происходит спека-

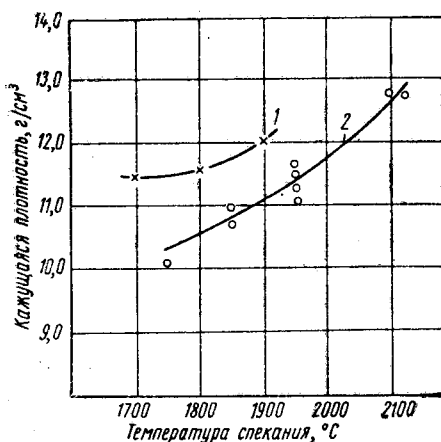


Рис. 93. Влияние температуры спекания на плотность спеченного монокарбида урана:

1 — продолжительность спекания 30 мин (данные Барнса и др.); 2 — продолжительность спекания 1 ч (данные Калгетской лаборатории).

ных печах или в печах с инертной атмосферой (аргона или гелия). При этом плотность спеченного УС будет зависеть от температуры спекания (рис. 93). Поскольку теоретическая плотность смеси исходных порошков урана и углерода, равная  $14,01\text{ г/см}^3$ , значительно не отличается от теоретической плотности образующегося монокарбида УС ( $13,63\text{ г/см}^3$ ), процесс спекания монокарбида с успехом может быть применен для изготовления тепловыделяющих элементов. Исходные порошки с соответствующим размером частиц смешиваются и запрессовываются в требуемые формы. При последующем нагревании их до  $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$  происходит спека-

ние с образованием монокарбида UC, причем объем заготовки изменяется при этом не более чем на 3%. В работе [100] рекомендуется прессовать при 700—800° С, а последующее спекание — при 1100° С. При этом получается материал с 85—90%-ной плотностью от теоретической, в котором не содержится свободного урана.

В работе [99] был получен почти стехиометрический монокарбид с 98%-ной плотностью (от теоретического значения) путем нагревания спрессованной шихты под давлением при 800—1000° С. Этот продукт был значительно тверже, чем карбид, полученный в работе [100]. Он имел твердость 700 кг/мм<sup>2</sup> по Виккерсу, которая приближается к значению твердости материала, спекенного при 2000° С. Однако преимуществом монокарбида, 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/см<sup>2</sup>, причем во избежание растрескивания при выдавливании желательнее применять температуры, не превышающие 800° С [95]. Спекание выдавленных изделий производится в вакууме при температуре 1000—1100° С. При этом получается монокарбид с мелкокристаллической структурой. Механические свойства его выше, чем грубозернистого. Спеченные изделия из UC доводятся до нужных размеров мокрым шлифованием с алмазным абразивом. Отверстия в них делают инструментом из карбида вольфрама или ультразвуковым методом.

По второму методу карбиды урана приготавливаются взаимодействием химически активного порошка урана, получаемого разложением гидрида урана, с газообразными углеводородами, обычно с метаном. Взаимодействие U и CH<sub>4</sub> изображается реакцией



протекающей при температуре от 625 до 800° С с образованием чистого UC. Эта реакция проводится в аппарате, схема которого изображена на рис. 94 [92]. Загружаемый в аппарат уран тщательно очищается с поверхности травлением и подвергается гидрированию осушенным водородом при температуре 250° С с избыточным давлением 0,20 атм. Полученный в результате гидрирования порошок науглероживается в смеси водорода с метаном при температуре 750° С. Содержание углерода в полученном продукте может изменяться в зависимости от температуры и продолжительности реакции, а также от объема науглероживающего газа, пропущенного через аппарат.

Процесс получения монокарбида урана в результате взаимодействия порошкообразного урана с углеводородами имеет следующие преимущества: а) низкую температуру реакции; б) полный контакт между науглероживающим газом и порошком урана; в) возможность получения (при

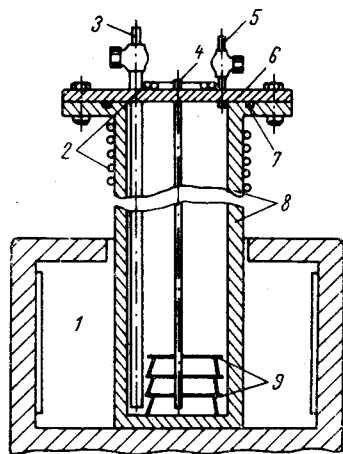


Рис. 94. Аппарат для получения чистого карбида урана посредством реакции с метаном:

1 — печь; 2 — охлаждающий змеевик; 3 — впуск газа; 4 — ввод термопары; 5 — выпуск газа; 6 — крышка реакционного сосуда; 7 — кольцевое уплотнение; 8 — корпус реакционного сосуда; 9 — перфорированная подставка.

последующем прессовании и спекании полученных порошков  $UC$ ) изделий с высокой плотностью.

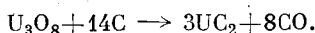
К недостаткам этого метода относится необходимость работы с химически активным гидридным порошком урана.

По третьему методу карбида урана получают взаимодействием окислов урана с углеродом. При смешивании закиси-окиси урана с сажей в стехиометрических количествах и нагревании этой смеси до  $1800^\circ C$  получают монокарбид урана в виде спеченной массы, подобной углю:



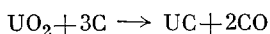
Теплота образования монокарбида урана по этой реакции равна  $21,0 \pm \pm 1,0$  ккал/моль.

При нагревании смеси закиси-окиси урана с углеродом до более высокой температуры ( $2400^\circ C$ ) образуется дикарбид урана в виде кристаллической хрупкой массы:



В промышленных условиях монокарбид урана получают главным образом восстановлением  $UO_2$  углеродом в вакууме при высоких температурах [84].

Реакция восстановления двуокиси урана углеродом



протекает при  $1800-1900^\circ C$  при непрерывной откачке выделяющейся окиси углерода.

Равновесные давления окиси углерода над реакционной смесью  $UO_2 + 3C$  подсчитываются по следующему уравнению:

$$\lg p \text{ (атм)} = 8,57 - \frac{18\,500}{T \text{ (}^\circ K\text{)}}.$$

Это уравнение справедливо для интервала температур  $1150-1400^\circ C$ . При температуре  $1400^\circ C$  равновесное давление  $CO$ , при котором реакция совершенно прекращается, равно  $3,2 \cdot 10^{-3}$  атм.

Исследования кинетики реакций 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  $UO_2$  с размером частиц от 2 до 20  $\mu k$  и углерода с удельной поверхностью 30  $m^2/g$  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,  $K^\circ$ , а давление  $CO$  равно нулю. Это уравнение справедливо для интервала температур  $1200-1450^\circ C$ . Было установлено, что изменение размера частиц исходных реагентов существенного влияния на скорость реакции не оказывает.

При составлении шихты количество углерода берется несколько меньше теоретического (4,8 вес.%) для того, чтобы избежать побочного образования  $UC_2$ , который снижает устойчивость компактных изделий к облучению. Необходимо также малое содержание свободного углерода. 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  $1800^\circ C$  и выдержку ее при этой температуре после достижения начального давления в течение 10—30 мин [101]. Получающийся при этом

продукт реакции представляет собой карбид урана в виде плотных кусков величиной 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 мк. Порошки карбида с размером частиц менее 40 мк пирофорны, порошки с частицами больших размеров устойчивы на воздухе и безопасны в обращении при комнатной температуре.

### Приготовление изделий из порошков

Изделия из порошков UC готовят прессованием в стальных матрицах и 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.

После второго спекания плотность изделия достигает 12 г/см<sup>3</sup>, но оно обладает хрупкостью и имеет крупнозернистое строение. 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 получится конгломерат из частиц порошка, склеенных воском. Для гидростатического прессования труб из карбида урана применяют специальные оправки для формования.

Спекание спрессованных заготовок из UC производят в вакуумных печах (в некоторых случаях в печах с атмосферой аргона). Установлено, что спекание порошков UC протекает значительно труднее, чем спекание порошков UO<sub>2</sub>. Для получения изделий из UC с плотностью, близкой к теоретической, необходимо применять более высокие температуры спекания, проводить спекание в соответствующей атмосфере и добавлять в шихту связующие вещества (воск, этиловый спирт).

Таблица 55

Данные по спеканию порошков UC, полученных измельчением выплавленного в дуге карбида

Общее содержание углерода, вес. %		Кислород, вес. %		Азот, вес. %		Средний диаметр частиц порошка, мк	Давление прессования, кг/мм <sup>2</sup>	Условия спекания		Плотность компактного UC, г/см <sup>3</sup>		Плотность по отношению к теоретической (равной 13,63 г/см <sup>3</sup> ), %
порошок UC	спекенный UC	порошок UC	спекенный UC	порошок UC	спекенный UC			время, ч	температура, °С	спрессованный	спекенный	
4,94	—	0,27	—	0,015	—	20	21	0,5	1700	9,2	10,5	77
4,94	—	0,27	—	0,015	—	20	21	2	1700	9,2	10,8	79
4,94	4,55	0,27	0,19	0,015	0,011	20	21	2	1900	9,2	11,3	83
4,83	4,37	0,079	0,14	0,011	—	25	21	1	1950	8,8	11,2	82
4,94	4,32	0,79	0,36	0,015	0,012	4	21	2	1900	9,1	12,8	84

В табл. 55 приводятся данные по спеканию порошков монокарбида урана, полученных измельчением выплавленного в дуге карбида,

а в табл. 56 — соответствующие данные для порошков UC, полученных науглероживанием из газовой фазы и восстановлением двуокиси урана углеродом [84].

Т а б л и ц а 56

Данные по спеканию порошков UC, полученных науглероживанием металла из газовой фазы и восстановлением двуокиси углеродом

Метод приготовления порошка	Общее содержание, вес. %			Средний размер частиц, мк	Давление прессования, кг/мм <sup>2</sup>	Условия спекания в вакууме		Плотность спекченного UC	
	углерода	кислорода	азота			время, ч	температура, °C	г/см <sup>3</sup>	по отношению к теоретической, %
Науглероживание пропаном . . . . .	4,68*	0,56	0,16	8	24	1	1900	11,4	84
Науглероживание метаном . . . . .	5,98*	0,69	0,095	12	56	1	1900	11,4	84
	4,84*	0,70	0,70	10	28—140	1,5	2050	12,5	92
Восстановление:	3,96**	0,09	1,8	5	28	0,5	1800	13,0	95
UO <sub>2</sub> . . . . .	4,72**	—	0,1	5	28	1,0	1800***	8,6	63
углеродом . . . . .	4,80**	0,04	0,02	5	28	1,0	1800***	10,0	73
	4,87**	0,63	0,04	5	28	0,5	1800***	9,4	69
	4,75**	—	—	5	28	1,0	1900***	10,0	73
	4,75**	—	—	2,5	28	1,0	1950	10,65	78
	4,75**	—	—	0,5	28	1,0	1850	12,50	92

\* Перед спеканием.  
\*\* После спекания.  
\*\*\* В атмосфере аргона.

Из табл. 55 видно, что только в случае тонкого порошка UC (4 мк) при 1800° C и времени спекания 2 ч удается получить изделия с плотностью выше 90 теоретической. В других случаях плотность значительно ниже теоретической.

Уменьшение содержания углерода после спекания объясняется окислением его кислородом, присутствующим в печи.

Как видно из табл. 56, прессование и спекание порошков UC, приготовленных науглероживанием металла углеводородом или восстановлением двуокиси углеродом, в основном протекают аналогично описанному ранее для порошков UC из плавленого в дуге карбида.

Отклонения в значении плотности от теоретической для образцов UC, приготовленных науглероживанием урана из газовой фазы, объясняются присутствием в монокарбиде металлического урана.

#### Керметы и взаимодействие монокарбида урана с другими карбидами и металлами

Карбид урана используют также в виде керметов типа U + UC, UFe<sub>2</sub>— UC, Fe + UC и Cr + UC [84]. Весьма перспективны также карбидные системы урана с торием и некоторыми другими металлами.

Керметы на основе системы U + UC обладают большей плотностью чем чистый UC. Их можно приготовить горячим прессованием, вводя углерода меньше, чем это требуется для стехиометрического образования

UC. Например, смесь с соотношением  $U : C = 98 : 2$  весовых частей дает кермет состава  $U : UC = 50 : 50$ , причем структура такого сплава будет состоять из зерен урана, окруженных карбидной сеткой.

Керметы на основе карбида урана обладают хорошим сопротивлением ползучести вплоть до температуры плавления урана, а твердость их можно регулировать содержанием углерода (рис. 95).

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. 96) растворимость в твердой фазе не обнаружена. Жидкие фазы в этих системах образуются при температурах 1040, 1160 и 1420° C соответственно. Поэтому в системе U — C —  $UFe_2$  полное спекание происходит уже при температуре 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 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 добавляются относительно небольшие количества железа и хрома. В таких керметах образуются крупные сфероидальные зерна UC диаметром приблизительно 100 мк, которые окружаются металлической матрицей. Термическая устойчивость монокарида урана в присутствии углерода может быть повышена легированием его другими карбидами.

Монокарбид урана имеет неограниченную растворимость в  $ZrC$ ,  $ThC$ ,  $TaC$  и  $NbC$  [102] и частичную растворимость в  $TiC$ , VC,  $Cr_2C_3$ ,  $Mo_2C$ , WC и  $Ve_2C$ .

На рис. 97 приведена диаграмма состояния тройной системы UC —  $ThC$  —  $ZrC$  [103].

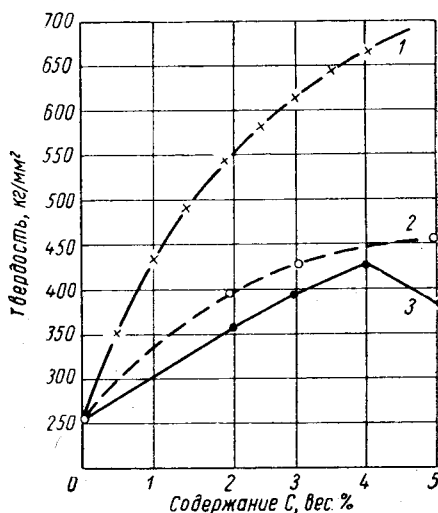


Рис. 95. Изменение твердости керметов U + UC в зависимости от содержания углерода:

1 — горячее прессование и спекание (Дюбиссон и др.); 2 — горячее прессование и спекание (Барнс и др.); 3 — выдавливание и спекание (Барнс и др.).

## § 2. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С АЗОТОМ

Нитриды урана как горючее пока не применяются, но по своим свойствам они весьма перспективны. Плотность расщепляющихся атомов, например в UN, на 4% больше, чем в UC, и последние данные показывают, что при высоких температурах теплопроводность моонитрида урана является по меньшей мере хорошей (при температурах 280—1000° C она определена равной 0,010—0,015 кал/см·сек·град) [84].

Так же, как и в двуокиси урана, конечные отношения атомов катионов и анионов в этом соединении можно регулировать равновесным давлением газовой атмосферы.

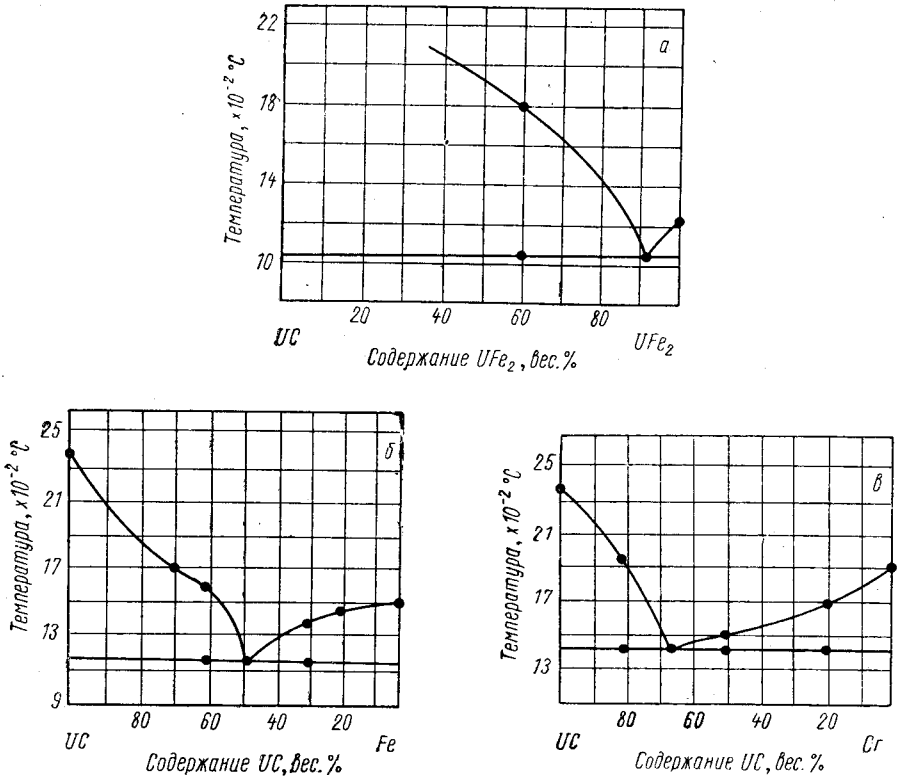


Рис. 96. Псевдобинарные системы UC — металл:  
 а — система UC — UF<sub>62</sub>; б — система UC—Fe; в — система UC — Cr (Уайт и др., 1961).

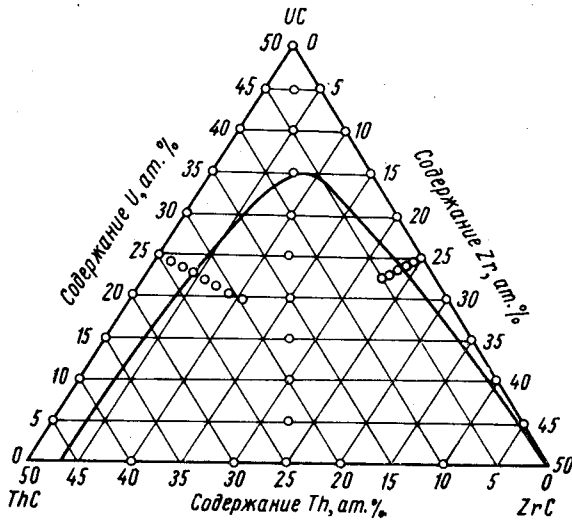


Рис. 97. Диаграмма состояния тройной системы UC — ThC — ZrC.

## Фазовые отношения и химические свойства

Диаграмма состояния системы U — N опубликована в работе [223]. В ней идентифицированы три соединения: UN, U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и UN<sub>2</sub>. Основные свойства этих соединений приводятся в табл. 57 [57].

Т а б л и ц а 57

Свойства нитридов урана

Соединения		Структура		Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Точка плавления, °С
формула	вес.% азота	тип решетки	параметр, а, Å		
UN	5,56	Гранецентрированный куб	4,890	14,32	2850* 2800**
U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	8,11	Объемноцентрированный куб	10,70	11,24	—
UN <sub>2</sub>	10,53	Типа CaF <sub>2</sub>	5,32	11,73	—

\* При давлении азота выше 2,5 атм.

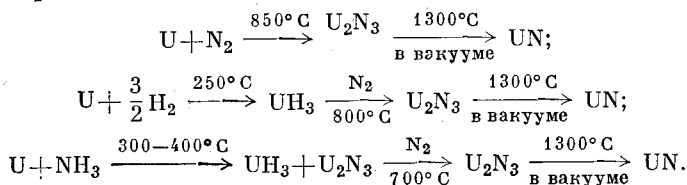
\*\* При давлении азота, равном 1 атм.

Высшие нитриды урана разлагаются, переходя в моонитрид в вакууме при температуре 1300° С. Было найдено, что порошки моонитрида урана с размером частиц от —200 до + 325 меш непирофорны и при хранении на воздухе только слабо взаимодействуют с кислородом при комнатной температуре.

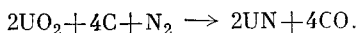
Порошки моонитрида с размером частиц менее 2 мк пирофорны, хотя их устойчивость на воздухе более высокая, чем порошков UC. По отношению к воде моонитрид урана также более устойчив, чем UC. Например, существенного взаимодействия UN с кипящей водой при 100° С не было обнаружено даже после 16 дней испытания, но при температуре воды 200° С взаимодействие наблюдалось уже через 14 дней [84].

### Приготовление нитридов

Чистый моонитрид урана можно приготовить взаимодействием металлического урана или его гидрида с азотом или аммиаком согласно следующим реакциям [104]:



В результате второй и третьей реакции получается мелкодисперсный порошок нитрида с размером частиц в несколько микрон. По первой реакции порошки UN получаются более крупнокристаллическими. Были сделаны попытки получить моонитрид урана непосредственным азотированием окиси урана в присутствии углерода при температуре 1400—1850° С по предполагаемой реакции





Однако полученный при этом продукт содержал значительное количество примесей кислорода и углерода [105]. По-видимому, в процессе реакции образуются сложные по составу и прочные оксикарбонитриды урана.

Динитрид урана можно приготовить, только используя взаимодействие металлического урана с азотом под высоким давлением (126 атм). При этом чистое соединение стехиометрического состава приготовить довольно трудно.

Плотные изделия из мононитрида урана готовятся прессованием порошков UN (с размером частиц от 6 до 50 мк) под давлением около 40,0 кг/мм<sup>2</sup> с последующим спеканием заготовок в вакуумных печах при температуре 1850°С в течение 1—3 ч. При этом были получены изделия с плотностью 95% от теоретического значения [84]. Теплопроводность спеченного мононитрида урана определена равной 0,011 кал/см·сек·град

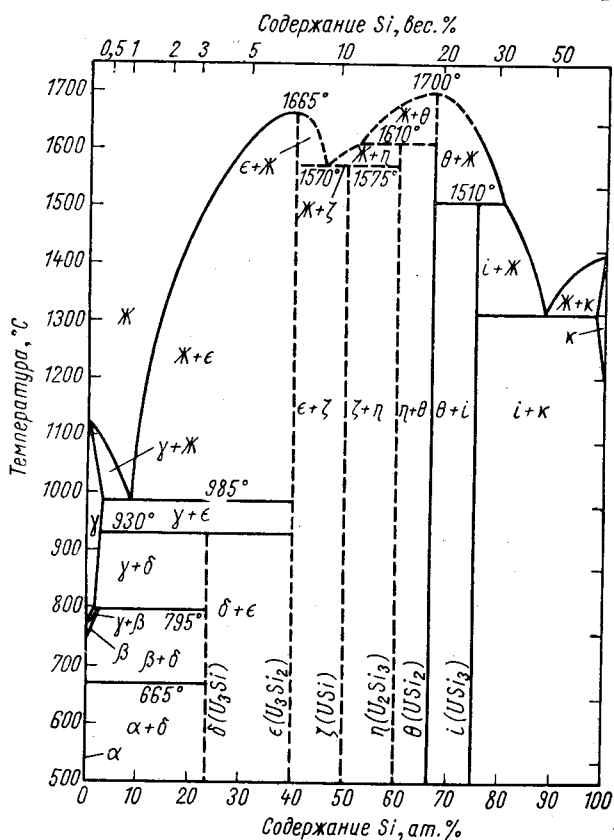


Рис. 98. Диаграмма состояния системы уран — кремний.

стойкость в воде [32]. 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°С). При более высокой температуре оно распадается на  $\gamma$ -U и более тугоплавкое соединение  $U_3Si_2$ .

Силицид урана состава  $U_3Si_2$  термически устойчив, имеет температуру плавления 1665°С и является относительно жаростойким. По плотности и физическим свойствам этот силицид урана приближается к монокарбиду урана, но он менее хрупок и легче обрабатывается.

[106], т. е она близка по своей величине к теплопроводности спеченной двуокиси урана и примерно в 5—6 раз меньше теплопроводности монокарбида и бериллида урана. Радиационная стойкость мононитрида урана изучена недостаточно. Имеются указания, что она аналогична радиационной стойкости монокарбида урана [84].

### § 3. 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. 98) существует шесть соединений с различными точками плавления и структурой (табл. 58) [57].

Соединение с наивысшим содержанием урана  $U_3Si$  имеет довольно высокую коррозионную

Из других силицидов урана термически устойчив только дисилицид ( $USi_2$ ). Он имеет температуру плавления  $1700^\circ C$ , но содержит меньше

Т а б л и ц а 58

Силициды урана

Соединение	Структура	Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Точка плавления (разложения), °C
$U_3Si$ (ε-фаза)	Объемноцентрированная тетрагональная	15,58	930 (распад)
$U_3Si_2$	Тетрагональная	12,20	1665 (устойч.)
$USi$	Орторомбическая	10,40	1575 (распад)
$U_2Si_3$	Гексагональная	9,25	1640 (распад)
$USi_2$	Объемноцентрированная тетрагональная	8,98	1700 (устойч.)
$USi_3$	Кубическая	8,45	1315 (распад)

урана и более хрупок, чем силицид состава  $U_3Si_2$ . Моносилицид урана  $USi$ , трисилицид  $USi_3$  и силицид состава  $U_2Si_3$  термически неустойчивы и распадаются соответственно при температурах  $1575$ ,  $1315$  и  $1640^\circ C$ .

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. Например, для интервала температур от  $20$  до  $900^\circ C$  средние значения коэффициентов линейного расширения силицидов урана равны [107]:

Соединение	$\alpha, \times 10^{-6}$ град-1	Соединение	$\alpha, \times 10^{-6}$ град-1
$U_3Si$ . . . . .	17,5	$USi_2$ . . . . .	16,8
$U_3Si_2$ . . . . .	14,6	$USi_3$ . . . . .	12,0
$USi$ . . . . .	16,5		

Теплоемкости трех силицидов урана определены для температур от  $0$  до  $300^\circ C$ .

Соединение	$C_p, \text{ кал/г}\cdot\text{град}$
$USi_2$ . . . . .	0,065
$USi_3$ . . . . .	0,078
$U_3Si$ . . . . .	0,038

Теплопроводности определены только для двух силицидов урана; установлено, что они близки к теплопроводности карбидов урана [108]. Теплопроводность богатого силицида  $U_3Si$  при  $20^\circ C$  равна  $0,036 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ ; теплопроводность силицида  $U_3Si_2$  при  $230^\circ C$  равна  $0,09 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ , а при  $1000^\circ C$  она уменьшается до  $0,05 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ .

Механические свойства изучались для силицида  $U_3Si$  [107]. Установлено, что это соединение обладает некоторой ковкостью и поддается механической деформации. Предел прочности сжатию этого силицида, равный  $196 \text{ кг/мм}^2$  при комнатной температуре, сохраняется довольно высоким и при повышенных температурах (при  $600^\circ \text{C}$  он равен  $38,5 \text{ кг/мм}^2$ ). Твердость этого силицида равна  $240 \text{ кг/мм}^2$  (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  $U_3Si_2$  устойчив на воздухе при температуре до  $100^\circ \text{C}$  в течение длительного времени. Однако при  $200^\circ \text{C}$  он окисляется по параболическому закону, а после нагревания до  $315^\circ \text{C}$  в течение 16 ч полностью разрушается. Другие силициды урана в литом состоянии также окисляются по параболическому закону. С азотом силициды урана реагируют при  $300\text{--}700^\circ \text{C}$ , причем более энергично, чем металлический уран.

Коррозионная стойкость силицида  $U_3Si$  к воде и пару выше, чем для металлического урана, но она ухудшается, если в силициде присутствуют примеси других фаз [109]. Окисление силицида урана состава  $U_3Si_2$  в углекислом газе при  $700^\circ \text{C}$  происходит с такой же скоростью, как и для металлического урана. Было показано, что силицид урана  $U_3Si$  устойчив в эвтектике  $NaK$  при  $800^\circ \text{C}$  в течение 1 недели. Силициды урана  $U_3Si$  и  $USi_2$  устойчивы в атмосфере водорода. При  $500^\circ \text{C}$  за 1 ч они показывают приросты, равные лишь  $0,1\text{--}0,6\%$ .

### Радиационная стойкость силицидов урана

Радиационная стойкость силицида  $U_3Si$  изучалась в работе [110]. Испытанию подвергались выдавленные образцы силицида в оболочках из циркалоя-2. После выгорания сплава на  $0,01\text{--}0,1 \text{ ат.}\%$  при температурах  $160\text{--}250^\circ \text{C}$  наблюдалось уменьшение плотности 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 [110] предполагают, что эти изменения, вызываемые радиационной дезориентировкой структуры  $U_3Si$ , связаны с превращением гранцентрированной тетрагональной решетки в гранцентрированную кубическую, что и приводит к наблюдаемому уменьшению плотности.

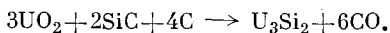
Авторы другой работы [111], исследовавшие радиационную стойкость силицидов урана, заметных изменений размеров литых образцов  $U_3Si$  не наблюдали. Анизотропный рост при облучении наблюдался только для выдавленных образцов силицида. В результате радиационных испытаний силицида  $U_3Si$  при более высоких температурах (до  $660^\circ \text{C}$ ), выполненных в работе [112], наблюдалось лишь незначительное уменьшение плотности при выгораниях до  $0,06 \text{ ат.}\%$ . При более высоких выгораниях уменьшение плотности становится значительным. Так, после выгорания до  $1,2 \text{ ат.}\%$  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 непосредственным синтезом из элементов. В одной из последних работ [108] чистый полуротторный силицид  $U_3Si_2$  приготавливался двумя методами: 1) нагреванием

смеси элементов в тиглях из окиси магния до 1500—1550° С с последующим медленным охлаждением и 2) нагреванием смеси элементов в тех же тиглях до 1750° С с последующим быстрым охлаждением закалкой. Было установлено, что при медленном охлаждении расплава с 1750° С в продуктах кристаллизации обнаруживается значительное количество фазы состава  $USi_2$ . Авторами работы [108] была проверена также возможность получения силицида урана в результате предполагаемой реакции



При этом, однако, оказалось, что указанная реакция не идет до конца и в продуктах ее присутствуют силициды другого состава. Приготовление компактных изделий из порошков силицидов урана рекомендуется производить прессованием их в вакууме при давлениях порядка 40 кг/мм<sup>2</sup> с последующим спеканием при 1400° С в течение 2 ч [113]. При этом получают изделия с плотностью 95% теоретической.

В работе [108] при спекании спрессованных порошков в атмосфере аргона при 1400° С в течение 1 ч были получены образцы силицида даже с более высокой плотностью (96,8—98,4% теоретической). Исходные порошки силицида при этом измельчались до среднего размера частиц менее 2 мк, а прессование проводилось с применением специальной связующей смазки из воска и графита при давлениях порядка 4 кг/мм<sup>2</sup>. При более высоких давлениях прессования (9—12 кг/мм<sup>2</sup>) наблюдалось растрескивание заготовок. Авторы работы [108] применили также горячее прессование порошков силицида в формы из графита. При давлениях прессования 10 кг/мм<sup>2</sup> и выдержках в течение 1 ч при 925° С 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 подом (изложницей). В результате литые сплавы получаются 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° С. 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, просеивания и прессования.

#### § 4. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С БЕРИЛЛИЕМ

Как уже указывалось ранее, бериллий удобен для использования в реакторах из-за своего малого сечения захвата нейтронов (0,009 барн) и относительно высокой температуры плавления (1315° С). Представляют интерес для применения в атомной технике также тугоплавкие соединения бериллия с ураном — бериллиды.

#### Свойства бериллидов урана

Образующийся в системе уран — бериллий (см. рис. 65) бериллид  $UBe_{13}$  значительно более тугоплавок, чем исходные компоненты. Он плавится при температуре 2000° С, имеет теоретическую плотность 4,37 г/см<sup>3</sup> и содержит 67,2 вес. % урана (7,14 ат. %). Это соединение хорошо

удерживает газообразные продукты деления [109] и может быть использовано в качестве ядерного горючего для высокотемпературных реакторов.

Бериллид урана  $UBe_{13}$  образует непрерывный ряд твердых растворов с бериллидом тория  $ThBe_{13}$ . При этом параметры кристаллической решетки соединения непрерывно меняются, но твердость сплавов системы  $UBe_{13}-ThBe_{13}$  по существу остается равной твердости исходных соединений [103].

Твердость спеченных уран-бериллиевых сплавов линейно повышается от 200  $кг/мм^2$  при нулевом содержании бериллия до 480  $кг/мм^2$  (по шкале Виккерса) для сплавов с 60 ат.% бериллия. Начиная с 60 ат.% бериллия, наклон кривой твердости сплавов круто поднимается до 1120  $кг/мм^2$  (твердость спеченного бериллида  $UBe_{13}$ ) и снова падает до 180  $кг/мм^2$  (твердость чистого бериллия). Твердость литого бериллида урана  $UBe_{13}$  определяется величиной 962  $кг/мм^2$ .

Средние линейные коэффициенты термического расширения спеченного  $UBe_{13}$  в температурном интервале 20—1000° С приводятся в табл. 59 [114]. Для сравнения в этой таблице приведены также коэффициенты термического расширения других тугоплавких соединений урана.

Таблица 59

Средние коэффициенты линейного термического расширения спеченных соединений урана (интервал температур 90—1000° С)

Соединение урана	Средний коэффициент линейного термического расширения, $\times 10^{-6}$ град <sup>-1</sup>	Соединение урана	Средний коэффициент линейного термического расширения, $\times 10^{-6}$ град <sup>-1</sup>
U . . . . .	8,3	USi <sub>2</sub> . . . . .	9,3
$UBe_{13}$ . . . . .	9,3	USi <sub>3</sub> . . . . .	9,5
UC . . . . .	7,9	UAl <sub>2</sub> . . . . .	9,3
USi . . . . .	9,2	UO <sub>2</sub> . . . . .	5,6

Как видно из табл. 61, величины коэффициентов термического расширения бериллида, алюминидов 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. 60 [114].

Таблица 60

Теплопроводность спеченного  $UBe_{13}$  в интервале температур от 100 до 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		

Из данных табл. 60 следует, что теплопроводность бериллида урана близка к теплопроводности UC и в противоположность теплопроводности UO<sub>2</sub> увеличивается с возрастанием температуры.

Электрическое сопротивление спеченного  $U\text{Be}_{13}$  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  $U\text{Be}_{13}$  в кипящей воде при давлении в 1 *атм* вообще не изменяют своего веса. Через трое 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>* [56].

С газообразным азотом  $U\text{Be}_{13}$  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 температур 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  $U\text{Be}_{13}$  в  $U_3O_8$ , вступает в реакцию. О коррозионной устойчивости бериллида урана в жидкометаллических теплоносителях, таких, как натрий и его сплавы с калием, количественных данных в литературе нет. Данные об испытаниях бериллида урана при облучении в литературе отсутствуют.

#### § 5. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С БОРОМ

Бор и его соединения 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 [115]. При введении в активную зону

Т а б л и ц а 61

Свойства выгорающих поглотителей

Элемент	Атомный вес изотопа	Содержание в природной смеси, вес. %	Сечение захвата нейтронов, <i>барн</i>	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	

выгорающие поглотители компенсируют реактивность и позволяют увеличить загрузки горючего [116]. Это дает возможность также значительно уменьшить долю реактивности, которую необходимо погасить механической системой регулирования, выравнять 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 (см. табл. 61) [117].

В большинстве построенных и проектируемых реакторов в качестве выгорающего поглотителя применяется природный бор или его изотоп  $B^{10}$ , который производится в значительных количествах [118]. Бор для этих целей используется в виде химических соединений ( $B_4G$ ,  $ZrB_2$  и др.), диспергированных в различных материалах. 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 частичек бора или его химических соединений в основном материале.

### Диаграмма состояния системы уран — бор

Диаграмма состояния системы уран — бор в настоящее время полностью не изучена, но известно, что в ней образуются три соединения —  $B_2U$ ,  $UB_4$  и  $UB_{12}$  [57]. Наиболее устойчивым и тугоплавким из них является диборид  $UB_2$ , температура плавления которого равна  $2440^\circ C$ . Часть диаграммы состояния между ураном и диборидом изучена, причем было определено, что она имеет простую эвтектическую форму с температурой эвтектики между  $1120$  и  $1128^\circ C$ . Соединение  $UB_4$  плавится при очень высокой температуре и образует эвтектику с  $UB_2$  при температуре выше  $1565^\circ C$ . Соединение  $UB_{12}$  неустойчиво и при высоких температурах не существует.

### 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  $12,82 \text{ г/см}^3$ . Приготавливается он в вакуумной печи по реакции в твердой фазе гидростатически прессованной смеси порошков гидрида урана и металлического бора при температуре  $1300$ — $1400^\circ C$ . Получающийся очень пористый продукт измельчается в порошок, снова гидростатически прессуется и спекается в вакуумной печи при температуре  $1680^\circ C$ . Спеченный при указанной температуре диборид урана имеет плотность, не превышающую 60% теоретической. Применение более высоких 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  $12,78 \text{ г/см}^3$ , т. е. 99,6% теоретической [114].

Переплавленный диборид урана очень хрупок. Твердость его по Кноопу 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  $400^{\circ}\text{C}$  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  $600^{\circ}\text{C}$ , после чего скорость реакции сильно возрастает, и диборид разрушается с образованием  $\text{UO}_2$ .

Азот реагирует с диборидом урана значительно медленнее, причем скорость реакции до  $800^{\circ}\text{C}$  определяется параболическим законом. Выше указанной температуры скорость реакции сильно повышается, и образцы диборида разрушаются с образованием нитрида состава  $\text{UN}_x$ , 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 ( $750 \text{ барн}$ ). Однако изотоп бора  $\text{B}^{11}$ , содержание которого в природной смеси изотопов достигает 81,2 вес.%, имеет эффективное сечение поглощения нейтронов  $0,05 \text{ барн}$ .

При выделении изотопа  $\text{B}^{10}$  из природного сырья  $\text{B}^{11}$  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. Физические свойства диборида урана необходимо исследовать значительно глубже и испытать его в реальных условиях под действием радиации.

## § 6. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА С СЕРОЙ

Сульфиды урана по своим свойствам весьма ценны для изготовления керамического горючего [56]. Некоторые из них 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. 99), в системе образуется семь промежуточных фаз, соответствующих пяти соединениям приблизительного состава:  $\text{US}$ ,  $\text{U}_2\text{S}_3$ ,  $\text{U}_3\text{S}_5$ ,  $\text{US}_2$  и  $\text{US}_3$  [119]. Первое из них ( $\delta$ -фаза) при температуре ниже  $1720^{\circ}\text{C}$  имеет область гомогенности, соответствующую составу  $\text{US}_{1\pm x}$ . Выше этой температуры оно стехиометрично и плавится с открытым максимумом при  $2462^{\circ}\text{C}$ . Нестехиометрическое соединение  $\text{US}_{1\pm x}$  образует эвтектику с ураном при  $1125^{\circ}\text{C}$ .

Полуторный сульфид урана  $\text{U}_2\text{S}_3$  ( $\epsilon$ -фаза) является стехиометрическим соединением, разлагающимся по перитектической реакции при температуре выше  $1950^{\circ}\text{C}$ . Таким же соединением является следующий сульфид  $\text{U}_3\text{S}_5$  ( $\xi$ -фаза), который разлагается при температуре выше  $1800^{\circ}\text{C}$ .

Последующие три фазы —  $\eta$ ,  $\theta$  и  $i$  — соответствуют дисульфиду с недостатком серы. Однако все эти фазы существуют при различных темпе-



ратурах 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  $1875^\circ\text{C}$  и образует эвтектику с  $\zeta$ -фазой, вероятно,

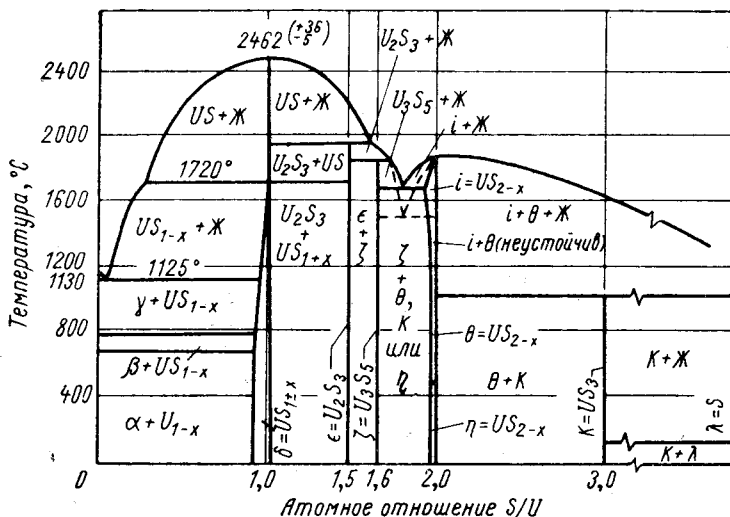
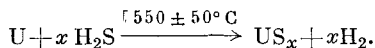


Рис. 99. Диаграмма состояния системы уран — сера.

при температуре  $1700^\circ\text{C}$ . Наконец,  $k$ -фаза ( $US_3$ ), образующаяся в системе уран — сера, по-видимому, стехиометрична и разлагается выше  $1000^\circ\text{C}$  по перитектической реакции.

### Свойства и получение

Моносulfид урана имеет кубическую сингонию с параметром  $a = 5,4840 \text{ \AA}$  и теоретической плотностью  $10,87 \text{ г/см}^3$  [56]. Его электрическое сопротивление равно  $(100 \pm 30) \cdot 10^{-6} \text{ ом}\cdot\text{см}$ , твердость —  $200 \text{ кг/мм}^2$  по шкале Виккерса. Упругость пара моносulfида при  $1800^\circ\text{C}$  равна  $4 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ , при  $2000^\circ\text{C}$  —  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Сульфиды урана образуются при взаимодействии металла с газообразным сероводородом по реакции



Моносulfид урана можно получить также при взаимодействии гидрида урана с требующимся стехиометрическим количеством сероводорода и последующей гомогенизацией продукта реакции при  $1800^\circ\text{C}$ . Для получения компактного продукта гомогенизированный порошок прессуется под давлением  $42,3 \text{ т/мм}^2$  и спекается в инертной атмосфере до плотности  $9,95 \text{ г/см}^3$ , что составляет 91,5% теоретической. Спекание в вакууме приводит к уменьшению плотности, так же как и гомогенизация при температуре выше  $1800^\circ\text{C}$ . Другие сульфиды урана могут быть приготовлены аналогичным методом.

## 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.

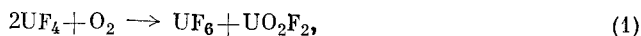
Восстановление тетрафторида урана используется для производства в промышленном масштабе металлического урана. Газообразный гексафторид урана применяется для разделения изотопов урана на газодиффузионных заводах. Важную роль фториды урана играют также в технологии разделения продуктов деления урана и в выборе солевых систем как жидкого ядерного горючего.

Хлориды урана применяются 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 [17, 120, 121]. 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 др. Простые фториды урана легко взаимодействуют с кислородом и влагой, образуя оксифториды, из которых наиболее важным является уранилфторид  $UO_2F_2$ . Из простых фторидов урана наиболее устойчивы 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  $960^\circ C$  (определена термографически при плавлении в атмосфере сухого азота). 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 не летуч при температуре плавления. Наблюдаемая слабая летучесть  $UF_4$  объясняется присутствием уранилфторида  $UO_2F_2$  [17].

Кристаллическая структура — моноклинная с двенадцатью молекулами в одной элементарной ячейке [пространственная группа  $C2|C(C_{2n}^s)$ ]. Кристаллографически с  $UF_4$  изоморфны  $ThF_4$ ,  $CeF_4$ ,  $ZrF_4$ ,  $HfF_4$ . Связи между 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.

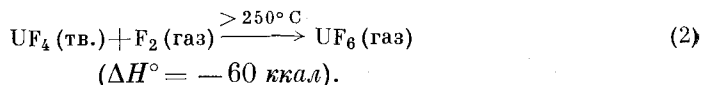
Теоретическая плотность  $UF_4$  равна 6,70 г/см<sup>3</sup>, практическая колеблется от 6,43 до 6,95 г/см<sup>3</sup>. Объемный (насыпной) вес  $UF_4$  колеблется от 1,5 до 3,5 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования  $UF_4$  —  $\Delta H_{298^\circ C} = 445$  ккал/моль. На воздухе  $UF_4$  химически устойчив и при комнатной температуре не обладает заметной гигроскопичностью.

В воде  $UF_4$  практически не растворим: 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:

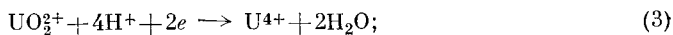


Чистый водород при 1000° С восстанавливает  $UF_4$  до  $UF_3$ . Металлический уран в тонкоизмельченном порошке восстанавливает  $UF_4$  до  $UF_3$  при 1050° С. Щелочные и щелочноземельные металлы, особенно кальций и магний, восстанавливают  $UF_4$  до металлического урана.

### Приготовление тетрафторида урана $UF_4$

В начальной стадии работ тетрафторид урана получали мокрым путем из водных растворов. Этот метод приготовления  $UF_4$  был известен еще на ранней стадии развития химии урана; позже он видоизменялся и совершенствовался. 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 хлористого уранила и применяют различные восстановители, в том числе цинк, гидросульфит натрия ( $Na_2S_2O_4$ ) и др.

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 кипячение раствора. Плавиковую кислоту следует прибавлять медленно и в некотором избытке.

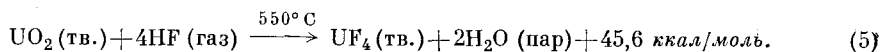
Из водных растворов  $UF_4$  осаждается, присоединяя кристаллизационную воду. Воздушно-сухие кристаллы его имеют состав  $2UF_4 \cdot 5H_2O$ . Это соединение весьма устойчиво и практически не окисляется до шестивалентного урана даже при нахождении на воздухе в течение нескольких недель.

При высушивании влажного осадка  $2UF_4 \cdot 5H_2O$  на воздухе при  $100^\circ C$  образуется соединение, приближающееся по составу к моногидрату  $UF_4 \cdot H_2O$  \*). При дальнейшем нагревании до  $400^\circ C$  вода удаляется полностью, но при этом в значительной степени происходит гидролиз и окисление, причем образуется уранилфторид  $UO_2F_2$ . Лучшие результаты дегидратации  $UF_4 \cdot H_2O$  были достигнуты нагреванием осадка в токе сухого фтористого водорода (HF) при атмосферном давлении.

Хотя мокрый метод получения  $UF_4$  является главным во многих странах и до настоящего времени, в некоторых странах он заменен методами сухого фторирования окислов урана различными фторирующими агентами при повышенных температурах. Эти методы позволяют получить безводный  $UF_4$  высокого качества, являются производительными и экономичными.

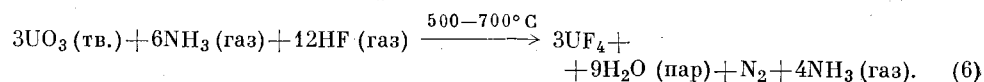
В литературе описано пять методов сухого фторирования для получения безводного  $UF_4$ , которые использованы промышленностью или проверены на крупных установках [30, 120, 121].

1. Метод гидрофторирования двуокиси урана сухим фтористым водородом при атмосферном давлении [123]:



Эта реакция протекает довольно медленно; чтобы она шла до конца, нужно брать большой избыток фтористого водорода. Если в качестве исходного продукта служит трехокись или закись-окись урана, то она предварительно восстанавливается водородом до  $UO_2$ , причем восстановление  $UO_3$  производится при температуре  $650-700^\circ C$ , а восстановление  $U_3O_8$  — при  $800^\circ C$ . Процесс в этом случае становится двухстадийным, что снижает производительность и увеличивает стоимость производства  $UF_4$ .

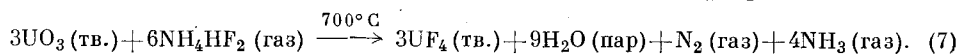
2. Метод гидрофторирования трехокиси урана газообразной смесью аммиака и фтористого водорода [17]:



Этот метод позволяет проводить процесс получения  $UF_4$  из  $UO_3$  в одну стадию, причем реакция идет очень быстро и получается продукт высокой степени чистоты. С точки зрения выхода продукта аммиачно-фтористоводородный метод лучше, чем двухстадийный водород-фтористоводородный [30].

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.

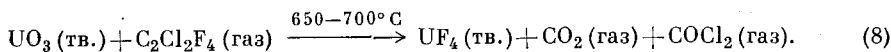
3. Метод гидрофторирования трехокиси урана бифторидом аммония:



\* В. Г. Хлопин и Э. К. Герлинг [122] при высушивании  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$  при  $100-105^\circ C$  над  $CaCl_2$  и  $H_2SO_4$  получили кристаллогидраты состава  $UF_4 \cdot 1,5H_2O$  и  $UF_4 \times 0,5 H_2O$ .

По существу этот метод весьма схож с предыдущим с фтористым водородом и аммиаком. Реакция лучше всего идет при температуре 700° С. Получаемый 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° С) получают соединения типа  $\text{NH}_4\text{UF}_5$  [30].

4. Метод фторирования окислов урана газообразными фреонами (фторхлорпроизводными углеводородов) при повышенных температурах [17]. Наиболее успешно протекает реакция при фторировании  $\text{UO}_2$  дихлортетрафторэтаном\* (фреон-114, имеющий точку кипения +3,5° С):



Исходные продукты перед реакцией должны быть тщательно осушены:  $\text{UO}_2$  — нагреванием при 200—300° С, фреон — пропусканием над фосфорным ангидридом. Реакция проводится в кварцевой аппаратуре, футерованной внутри полированным графитом. Металлическая аппаратура подвергается коррозии и способствует пиролизу фреонов с выделением элементарного углерода. Фторированию фреонами могут подвергаться и другие окислы урана. Во всех случаях применяется большой избыток фреонов.

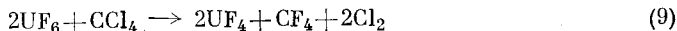
Тетрафторид урана, получаемый при реакциях с фреонами, почти свободен от хлора, а потери урана в виде летучих хлоридов очень незначительны. По своим физическим свойствам получаемый этим методом  $\text{UF}_4$  выгодно отличается от продукта, приготовленного методом гидрофторирования. Он имеет низкий объемный вес и высокую степень чистоты.

Этот метод является одностадийным и менее сложен по сравнению с вышерассмотренными. Однако его недостаток — использование довольно дорогих фторирующих углеводородов, а также дефицит этих соединений во многих странах.

5. Методы получения безводного  $\text{UF}_4$  из гексафторида урана восстановлением четыреххлористым углеродом [124] и водородом [125, 126]. 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 возможность возникновения критической массы  $\text{U}^{235}$ .

При возникновении в процессе работы критической массы  $\text{U}^{235}$  начинается цепная реакция деления урана с выделением тепла и ядерных излучений, которые опасны для здоровья работающего персонала и могут привести к порче дорогих материалов.

Восстановление газообразного  $\text{UF}_6$  четыреххлористым углеродом проводится по реакции



при температуре 225° С в аппаратуре из никеля.

Гексафторид урана током азота уносится в камеру, где смешивается с четыреххлористым углеродом.

Восстановление гексафторида урана водородом проводится в таких же условиях по реакции



\* Были испытаны и другие фреоны: трихлорфторметан (фреон-12)  $\text{CCl}_3\text{F}$  с точкой кипения +23,4° С; дихлордифторметан (фреон-11)  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  с точкой кипения —29,8° С; трихлортрифторэтан (фреон-113)  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  с точкой кипения +48° С и др.

Побочные продукты восстановления гексафторида урана (фтористый водород, фтор- и хлорпроизводные углеводороды) регенерируются и используются вновь. Полученный таким методом четырехфтористый уран практически не содержит воды и имеет теоретический состав.

Сравнительно небольшая по размерам установка для получения  $UF_4$  этим методом может иметь очень высокую производительность. При работе такой установки в незавершенном производстве находится только небольшое количество дорогостоящего продукта.

Установки подобного типа могут быть сделаны периодически или непрерывно действующими. На таких установках выгодно перерабатывать также весь поступающий с газодиффузионных заводов (обедненный изотопом  $U^{235}$ ) гексафторид урана, не переводя его в другие соединения. Получающийся при этом  $UF_4$  высокого качества можно восстанавливать до металла с высокими выходами.

Метод восстановления гексафторида урана приобретает все большее значение не только в связи с увеличением производительности газодиффузионных заводов, но и благодаря вполне реальным возможностям переработки окислов урана и его концентратов в гексафторид урана прямым фторированием [127—129]. 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, рекстракцию 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 собою комплексное соединение типа  $Me_xU_yF_z$ .

Впервые соединения этого типа получил еще Болтон в 1866 г., 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, этилового 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 эта соль использовалась для получения урана методом электролиза расплавленных солей [3].

Комплексные соединения четырехфтористого урана были получены также сплавлением соответствующих солей. При этом было обнаружено,

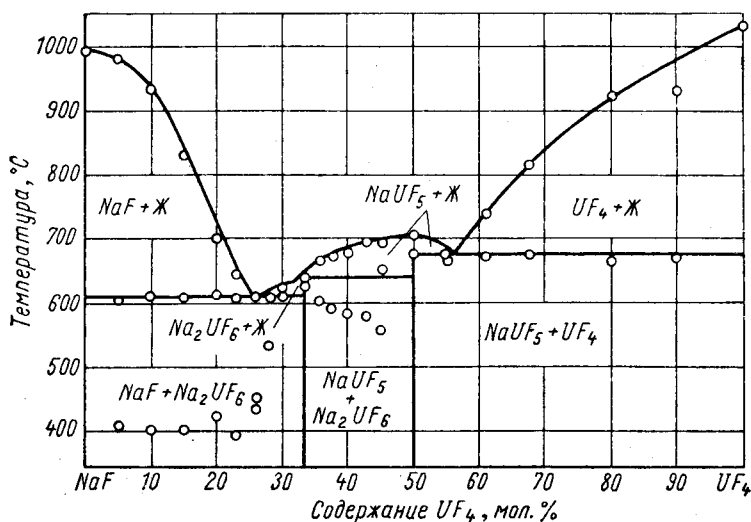


Рис. 100. Диаграмма состояния системы NaF — UF<sub>4</sub>.

что при сплавлении фторидов в системах NaF — UF<sub>4</sub> и KF — UF<sub>4</sub> происходят сложные превращения. В связи с важным значением этих систем

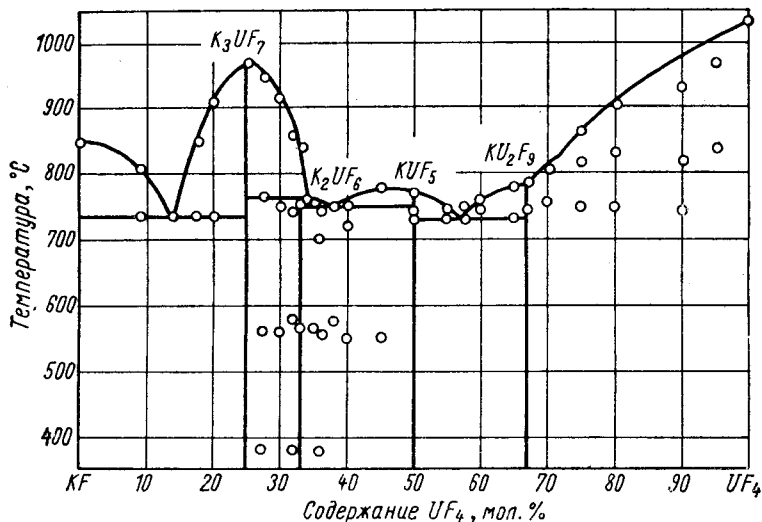


Рис. 101. Диаграмма состояния системы KF — UF<sub>4</sub>.

для жидкого ядерного топлива и для технологии производства урана электролизом расплавленных солей в недавнее время системы NaF — UF<sub>4</sub> и KF — UF<sub>4</sub> были изучены с помощью методов термографического и рентгеновского анализа. На рис. 100 представлена диаграмма состояния системы NaF — UF<sub>4</sub>, в которой подтверждено существование соединения NaUF<sub>5</sub>. Это соединение плавится при температуре 703°С с явным максимумом, отвечающим составу 50 ат.% NaF и 50 ат.% UF<sub>4</sub> [130].

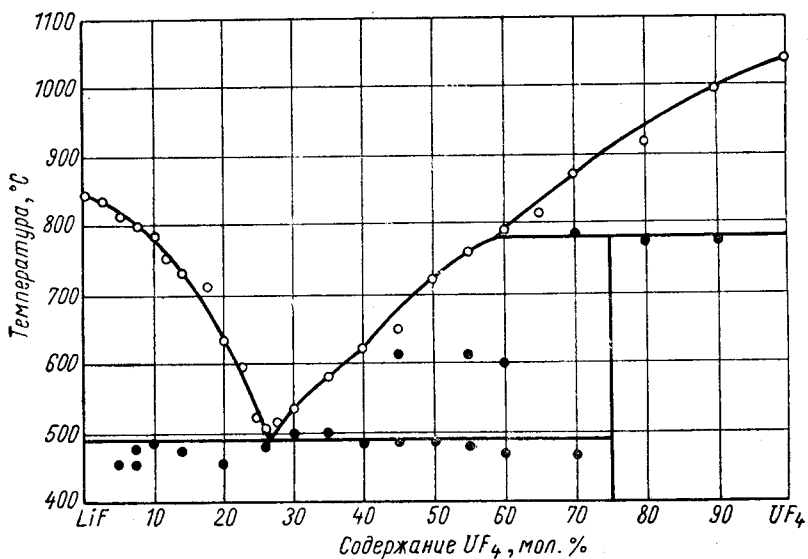


Рис. 102. Диаграмма состояния системы LiF — UF<sub>4</sub>.

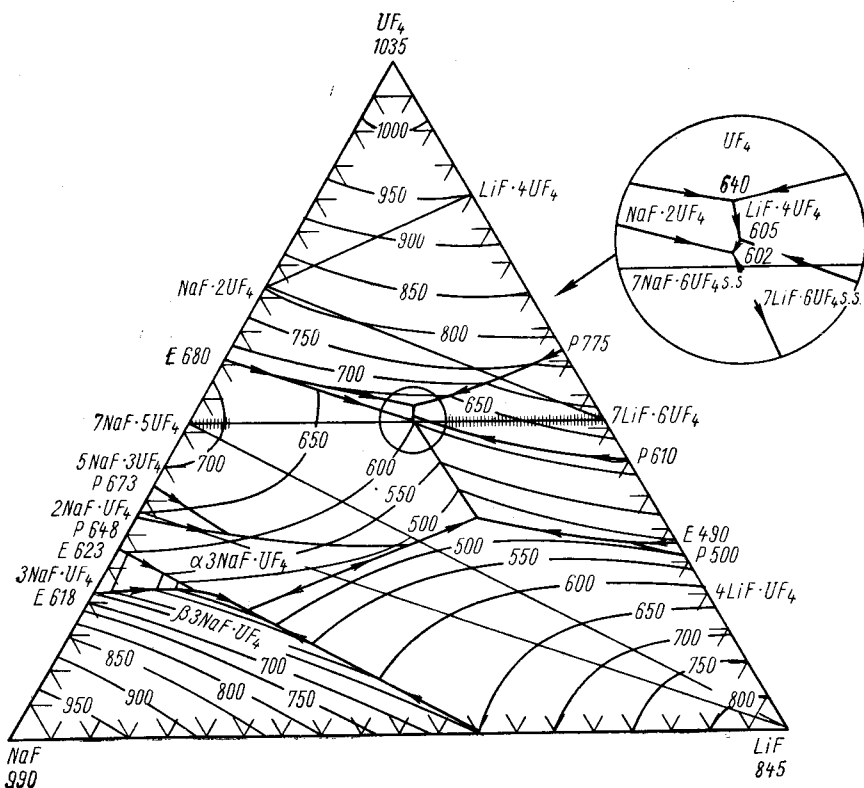


Рис. 103. Диаграмма состояния системы NaF—LiF—UF<sub>4</sub> (P — перитектика; E — эвтектика; SS — твердый раствор).



В системе обнаружено также второе соединение  $\text{Na}_2\text{UF}_6$ , образующееся по перитектической реакции сплава 66,7 ат.%  $\text{NaF}$  и 33,3 ат.%  $\text{UF}_4$ .

На рис. 101 приводится диаграмма состояния системы  $\text{KF} - \text{UF}_4$ . В ней отмечено существование четырех соединений, из которых два —  $\text{K}_3\text{UF}_7$  и  $\text{KUF}_5$  — плавятся с явным максимумом при температуре 970 и 765° С соответственно. Два других соединения —  $\text{K}_2\text{UF}_6$  и  $\text{KU}_2\text{F}_9$  — образуются при перитектических реакциях, происходящих в сплавах с 66,7 и 33,3 ат.%  $\text{UF}_4$ .

На рис. 102 приводится диаграмма состояния системы  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  [131], в которой обнаружено существование только одного соединения  $\text{LiU}_3\text{F}_{13}$ , образующегося по перитектической реакции при 780° С. Низкотемпературная область системы  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  соответствует содержанию 20—30 мол.%  $\text{UF}_4$ . Однако в жидком горючем содержание  $\text{UF}_4$  должно быть значительно ниже. Такое горючее из расплавленных солей может быть получено на основе применения низкоплавких эвтектик. Двойные эвтектики  $\text{LiF}$  с  $\text{KF}$  и тройные эвтектики  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  пригодны в качестве растворителей при относительно небольших концентрациях  $\text{UF}_4$  (менее 15 вес.%).

На рис. 103 приводится тройная система  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{UF}_4$ , имеющая сравнительно низкие температуры плавления. Она может быть использована в качестве горючего для реакторов на расплавленных солях.

### § 3. 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 Å). Такая структура сходна со структурой металлического  $\alpha$ -урана. Молекула  $\text{UF}_6$  практически не имеет дипольного момента. Пар  $\text{UF}_6$  ведет себя как идеальный газ. Важнейшие данные о свойствах гексафторида урана приводятся в табл. 62.

Т а б л и ц а 62

#### Физические и термодинамические свойства $\text{UF}_6$

Тройная точка . . . . .	64,052° С при 1134 мм рт. ст.
Точка возгонки . . . . .	56,4° С при 760 мм рт. ст.
Плотность:	
твердого . . . . .	5,06 г/см <sup>3</sup> при 20,7° С
жидкого . . . . .	3,674 г/см <sup>3</sup> при 65,1° С
Теплота возгонки . . . . .	11,495 ккал/моль при 64,01° С
Теплота плавления . . . . .	4,588 » » » 64,01° С
Теплота испарения . . . . .	6,907 » » » 64,01° С
Теплота образования . . . . .	516 » » для $\text{UF}_6$ (твердого)
Теплота растворения в воде	90 900 кал/г·град при 25° С
Показатель преломления (жидкий) . . . . .	$n_D^{70} = 1,367$
Диэлектрическая постоянная (жидкий) . . . . .	2,57
Магнитная восприимчивость (твердый) . . . . .	$0,12 \cdot 10^{-6}$ э.-м. ед./г
Критическое давление . . . . .	45,5 атм
Критическая температура . . . . .	230° С

На рис. 104 показана зависимость изменения плотности жидкого гексафторида урана от температуры, а на рис. 105 — плотность газообразного  $UF_6$  при различных температурах и давлениях. На рис. 106 приводятся кривые зависимости давления пара 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. 63 приводятся данные по растворимости фтористого уранила в воде при различных температурах.

С возрастанием концентрации  $HF$  в растворе растворимость  $UO_2F_2$  заметно падает, что можно видеть из данных табл. 64.

Однако  $UF_6$  совершенно инертен или слабо взаимодействует с большинством насыщенных фтороуглеродов. Кислород, азот и сухой воздух с гексафторидом урана не взаимодействуют.

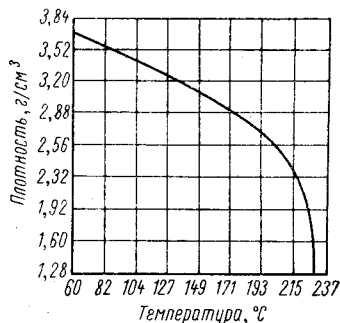


Рис. 104. Зависимость плотности жидкого  $UF_6$  от температуры.

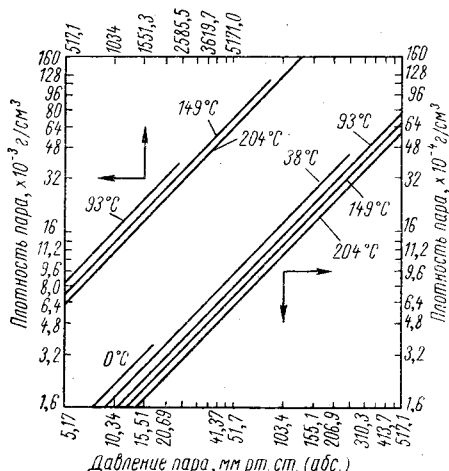


Рис. 105. Плотность пара  $UF_6$  при различных температурах и давлениях.

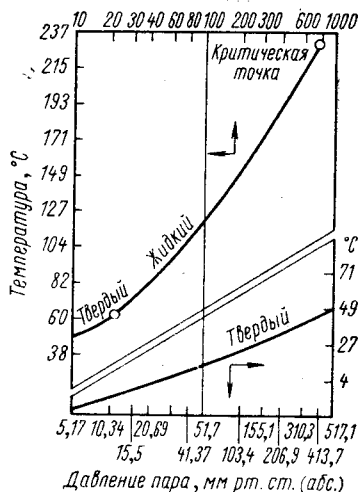


Рис. 106. Зависимость давления пара  $UF_6$  от температуры.

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.

При изготовлении вентилях к контейнерам для перевозки гексафторида урана применяют сплавы на основе алюминиевых бронз [30]. На рис. 107 представлены схемы разреза цилиндрических резервуаров, применяемых для перевозки обогащенного  $UF_6$ , с указанием размеров [6].

Таблица 63

Растворимость  $UO_2F_2$  в воде при различных температурах

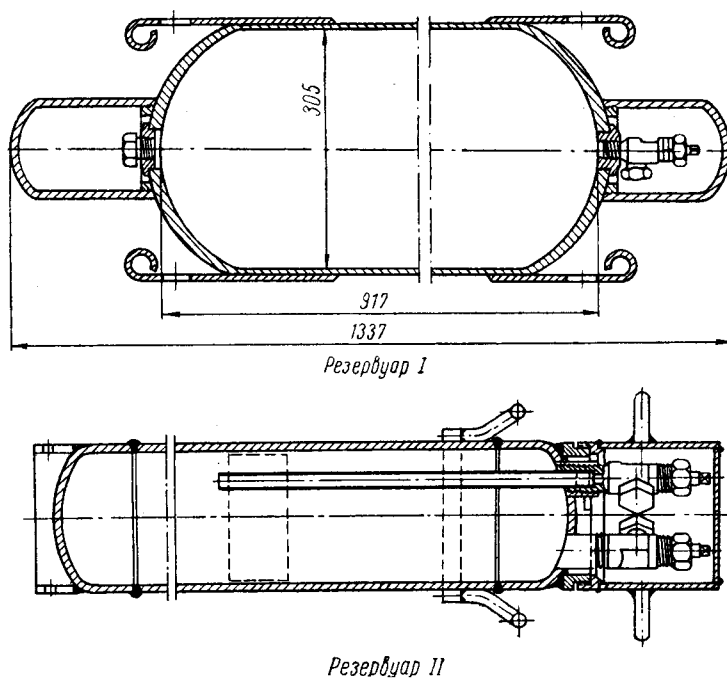
Температура, °C	Растворимость, %
1	61,4
25	65,6
60	71,0
100	74,1

Таблица 64

Растворимость  $UO_2F_2$  в воде при 25° C в зависимости от концентрации HF

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

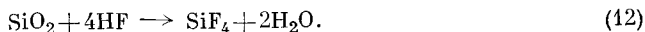
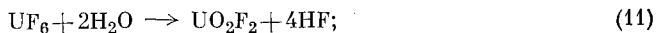
Для работы с гексафторидом урана, из которого полностью удалены следы влаги и HF, можно использовать стекло или кварц. Однако малей-

Рис. 107. Схематический разрез цилиндрических резервуаров для перевозки обогащенного  $UF_6$ :

Резервуар	Емкость по $UF_6$ , кг	Вес пустого резервуара, кг	Материал
I	195	84	Никель
II	25	24,5	Моноль-металл

шие следы этих примесей делают стекло и кварц совершенно неустойчивыми.

В этом случае протекают циклические реакции:



Вода, используемая в реакции (11), выделяется в реакции (12) и, таким образом, ничтожного количества влаги достаточно для разложения больших количеств гексафторида.

Для обрыва этой цепной реакции рекомендуется применять геттеры (поглотители), которыми могут быть плавленные 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 др.

Чистый  $\text{UF}_6$  не образует устойчивых соединений с  $\text{KF}$ , но при наличии  $\text{HF}$  возможно образование нелетучих тройных соединений. Однако количество 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 (полимеризованный тетрафторэтилен), который устойчив к гексафториду урана.

### Получение гексафторида урана

Существуют 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 многообещающи.

При фторировании различных соединений урана по первому методу наиболее выгодно использовать в качестве исходного продукта приготовляемый заранее 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  $\text{UF}_4$  замедляется из-за появления поверхностного глазурованного слоя (вследствие образования легкоплавких промежуточных фторидов  $\text{U}_2\text{F}_9$ ,  $\text{U}_4\text{F}_{17}$  и  $\text{UF}_5$ ).

Условия, при которых эти соединения образуются, можно определить по давлениям диспропорционирования (рис. 108). Как видно из кривых давлений, промежуточные фториды образуются только при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  [30].

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  $400\text{--}510^\circ\text{C}$  температурная

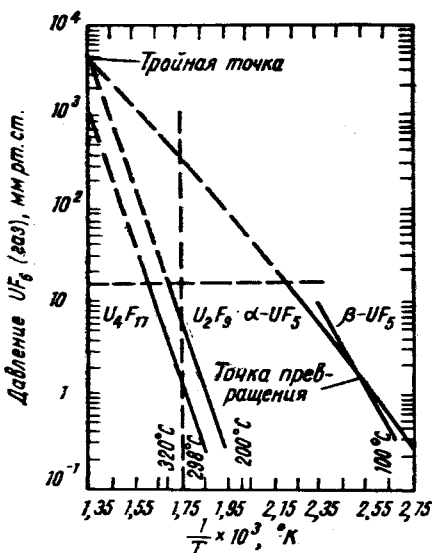


Рис. 108. Давление диспропорционирования фторидов  $\text{U}_4\text{F}_{17}$ ,  $\text{U}_2\text{F}_9$ ,  $\alpha\text{-UF}_5$  и  $\beta\text{-UF}_5$ .

зависимость скорости этой реакции пропорциональна кубу абсолютной температуры [132].

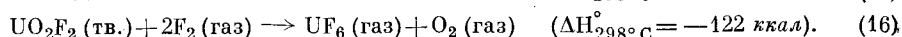
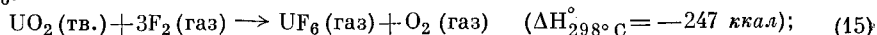
Качественные наблюдения процесса показали, что реакция фторирования идет ступенчато:



Первая ступень протекает быстрее, чем вторая. Поэтому к тому моменту, когда весь тетрафторид превратится в пентафторид, гексафторида либо совсем не образуется, либо 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 уравнению (14), в реактор, где протекает реакция (13). В этом случае будет поглощаться практически весь непрореагировавший в первом реакторе фтор.

Двуокись урана и уранилфторид, обычно присутствующие в небольших количествах в тетрафториде урана, также реагируют с фтором, образуя  $\text{UF}_6$ :



Реакции (15) и (16) вызывают повышенный расход фтора и увеличивают теплоту реакции, но в остальных отношениях не оказывают вредного действия. Примеси, образующие нелетучие 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.

Примеси, образующие летучие фториды, фторируются и возгоняются вместе с гексафторидом урана. В табл. 65 приведены точки кипения и воз-

Таблица 65

Температуры кипения некоторых летучих фторидов, кипящих в интервале от  $-145$  до  $+550^\circ\text{C}$

Соединение	Температура, $^\circ\text{C}$	Литературный источник	Соединение	Температура, $^\circ\text{C}$	Литературный источник	Соединение	Температура, $^\circ\text{C}$	Литературный источник
$\text{OF}_2$	-145	133	$\text{Si}_2\text{F}_6$	-19	133	$\text{VOF}_3$	110	30
$\text{BF}_3$	-100	30	$\text{JF}_7$	4	133	$\text{BrF}_3$	127	133
$\text{ClF}$	-100	133	$\text{ClF}_3$	11	133	$\text{SbF}_5$	150	30
$\text{SiF}_4$	-95	30	$\text{WF}_6$	17	133	$\text{OsF}_6$	204	133
$\text{PF}_5$	-85	30	$\text{BrF}$	20	133	$\text{NbF}_5$	225	133
$\text{C}_2\text{F}_4$	-76	133	$\text{S}_2\text{F}_{10}$	29	133	$\text{JrF}_5$	227	133
$\text{SF}_6$	-64	30	$\text{MoF}_6$	35	30	$\text{MoF}_5$	227	133
$\text{O}_2\text{F}_2$	-57	133	$\text{BrF}_5$	41	133	$\text{TaF}_5$	229	133
$\text{SO}_2\text{F}_2$	-55	30	$\text{Se}_2\text{F}_{10}$	47	133	$\text{WF}_5$	237	133
$\text{AsF}_5$	-53	30	$\text{VF}_5$	48	30	$\text{RuF}_5$	272	133
$\text{SeF}_6$	-46	133	$\text{IrF}_6$	53	133	$\text{RhF}_5$	277	133
$\text{SF}_4$	-40	133	$\text{UF}_6$	56,4	30	$\text{CrF}_4$	300	30
$\text{TeF}_6$	-39	133	$\text{AsF}_3$	58	133	$\text{VF}_4$	327	133
$\text{POF}_3$	-39	30	$\text{Te}_2\text{F}_{10}$	60	133	$\text{SbF}_3$	376	133
$\text{S}_2\text{F}_2$	-38	133	$\text{SeF}_4$	93	133	$\text{PbF}_4$	500	30
$\text{GeF}_4$	-36	133	$\text{IF}_5$	98	133	$\text{BiF}_5$	550	30

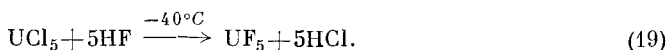
гонки некоторых летучих фторидов, которые могут присутствовать в качестве примесей.

Указанные в табл. 65 примеси обычно не содержатся в тетрафториде урана в таких количествах, чтобы они загрязняли  $UF_6$  выше допустимого предела. Но при необходимости гексафторид урана может быть очищен от них перегонкой или другими способами.

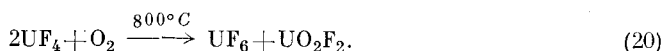
По второму методу для получения гексафторида урана (без применения элементарного фтора) используются две реакции диспропорционирования. В первой из них, протекающей в две стадии, применяют в качестве исходного продукта пентафторид урана:



Необходимый для реакции (17) пентафторид может быть приготовлен по методу Руффа и Хайнцельмана из легко доступного пентахлорида [134]:



Вторая используемая для получения  $UF_6$  реакция основана на действии сухого кислорода на тетрафторид урана при повышенных температурах (приблизительно  $800^\circ C$ ):



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  $UF_6$ , обычно является фтористый водород. Присутствие 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 HF в  $UF_6$  величины давления пара этих компонентов являются аддитивными. Наличие 1 мол. % HF при  $0^\circ C$  увеличивает давление пара  $UF_6$  на 12 мм рт. ст. При  $0^\circ C$  и давлении 17,91 мм рт. ст. существует постоянно кипящая жидкая смесь из гексафторида урана и фтористого водорода [30]. Если содержание HF в гексафториде урана больше 2 мол. %, он выдерживается в вакууме при непрерывной откачке при температуре  $-80^\circ C$ . В результате этого содержания HF в нем становится менее 2 мол. %. Дальнейшее снижение содержания HF может быть достигнуто пропусканием пара  $UF_6$  над геттерами из KF или NaF. Лучшие результаты как геттер дает оксифторид висмута  $BiOF$ , который при  $22^\circ C$  полностью абсорбирует HF и совершенно не абсорбирует  $UF_6$  [30].

Очистка гексафторида урана от более летучих примесей производится посредством дистилляции или сублимации. Дистилляция более эффективна и экономична, чем сублимация. Она осуществляется при давлениях и температурах выше тройной точки гексафторида урана ( $64,052^\circ C$  при 1134 мм рт. ст.) или при условиях, когда применяется растворитель, менее летучий, чем  $UF_6$  (например, трифторид брома). Последний метод

выгодно использовать для отделения урана от продуктов деления при переработке облученных тепловыделяющих элементов. Трифторид брома как растворитель в этом случае связывает в комплексы фториды некоторых продуктов деления и тем самым улучшает очистку при дистилляции [17].

В связи с этим в литературе появилось значительное количество данных о равновесии жидкость — пар для различных систем, содержащих гексафторид урана. В частности, изучены системы  $UF_6$ —  $HF$ ,  $UF_6$ —  $ClF_3$  и др. [30].

---

## 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 Ивенс в 1941 г. —  $(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}\%$ ; Сенфтли 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, иттербия, гафния и таллия.

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, сохранились 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. 66).

Анализ мономинеральных фракций гранитоидов показал [135], что меньше всего урана содержит кварц (не более  $7 \cdot 10^{-4}\%$ ), затем идут полевые шпаты (до  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ), темноцветные минералы (биотит, роговая обманка) и, наконец, акцессорные минералы. В последних содержание урана достигает 0,48% (циркон) и даже 1,2% (ксенотим). Нейербург [136] 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

Т а б л и ц а 66

Среднее содержание урана в изверженных породах

Содержание урана, %				Автор и год определения содержания урана
кислые породы	средние породы	основные породы	ультраосновные 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 Ивенс (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. П. 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. П. Виноградов (1962)
$4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	Таусон (1960)

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 [137], составляют соответственно  $3,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-4}$  и  $1,3 \cdot 10^{-4}$  %.

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), в Канаде и в 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, квасцовые сланцы Швеции, содержащие в среднем  $1 \cdot 10^{-2}$  % урана. Еще более высокими концентрациями урана характеризуются некоторые угли США. Резко повышенной ураноносностью отличаются обычно фосфорсодержащие породы. Многие фосфориты США, Марокко и других стран 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  $(1,8—2) \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л [138].

## § 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 (вольфраматы), хромом (хроматы), германием (германаты), оловом (станнаты), селеном (селенаты), теллуrom (теллулаты) и элементами группы платины [139].

Собственно урановые минералы довольно отчетливо делятся на первичные минералы четырехвалентного урана и вторичные минералы шестивалентного урана.

Кристаллохимически минералы четырех- и шестивалентного урана ясно различаются на основании чисто структурных признаков. Основной 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 редким землям (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  $UO_2^{2+}$  — 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  $UO_2^{2+}$ , 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 браннерита и давидита). Состав их приводится в табл. 67.

Таблица 67

Промышленные минералы урана и их свойства

Минерал	Химический состав	Система	Цвет	Твердость	Удельный вес	Содержание урана, %
<i>Безводные окислы</i>						
Уранинит Настуран	$(U_{1-x}^{4+} U_x^{6+}) O_{2+2x}$	Кубическая	Смоляно-черный	5,06—7,6	7,6—10,8	46,5—88,2
Урановая чернь			Черный	4,0—6,29	4,8—7,7	52,3—76,5
				1—4	3,1—4,8	7,7—34
<i>Силикаты</i>						
Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	Тетрагональная	Черно-коричневый	5—6	5,1	45—67
<i>Ванадаты</i>						
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_1 \cdot 1 - 3H_2O$	Ромбическая	Ярко-желтый, зеленовато-желтый	2—2,5	4,46	51,7—54,5
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 7 - 10,5 H_2O$	Ромбическая	Ярко-желтый	1—2	3,31—4,35	44,5—52,4
<i>Титанаты</i>						
Браннерит	$(U, Ca, Fe, J, Th)_3 Ti_5 O_{16}$	Моноклинная	Желто-зеленый	4,5—5,5	4,5—5,43	27,9—43,6
Давидит	$AB_3(O, OH)$ , где A — He <sup>2</sup> , TR, U, Ca, Na, Zr, Th; B — Ti <sup>4</sup> , Fe <sup>3</sup> , U, V <sup>3</sup> , Cr <sup>3</sup>	Кубическая	Коричневый	6	4,5	до 20

**Группа уранинит — настуран.** В. М. Гольдшмидт [139] указывает два состава:  $UO_2$  — неизменный уранинит и  $U_3O_8$  — 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 Нуффильду [140] достигают  $UO_{2,6}$ , по Макарову [138] не превышают  $UO_{2,5}$ .

Вассерштейн [141] предложил следующую трехчленную классификацию уранинитов:

γ-уранинит	$U_4O_7$	(кислорода недостаточно)
α-уранинит	$UO_2$	(уранинит в строгом смысле);
β-уранинит	$U_3O_7$	(кислород в избытке, настуран в строгом смысле).

Содержание урана в чистом материале колеблется от 46,5 до 88,2%; почти постоянны примеси тория (до 14%)\*, редких земель (до 10%), а также гелия, аргона и неона. Гелий образуется как продукт радиоактивного распада. Точно так же образуется Pb; содержание PbO достигает 16%.

Для уранинита характерны кубические кристаллы, иногда значительного размера, для настурана — 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 As, V и Al. Коффинит является главным минералом зоны первичных руд плато Колорадо и пользуется широким распространением во многих ураноносных районах мира.

**Группа карнотита.** Эта группа объединяет два минеральных вида — карнотит и тюамунит.

Карнотит  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot (1-3)H_2O$  содержит 63—65%  $UO_3$ , 20—21%  $V_2O_5$ , 7—8%  $K_2O$ , а также незначительные количества Ca, Na, Ba, Cr, Mg,  $Fe^2$ , Al и Si. Обычно он встречается в виде кристаллических пластинок и порошковатых масс.

Тюамунит  $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot (7-10,5)H_2O$  образует чешуйчатые агрегаты или плотные массы, реже встречается в виде землистых примазок.

Минералы группы карнотита особенно широко распространены в зоне окисления первичных руд на плато Колорадо (США).

**Группа браннерита.** Состав этого минерала выражается формулой  $(U, Ca, Fe^2, Th)_3(TiSi)_5O_{16}$ ; 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) 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  $AV_3(O, OH)$ , 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%, Th — 0,12%. Редкие земли представлены главным образом элементами цериевой группы.

Спектральные анализы показывают также наличие ниобия, висмута, свинца и алюминия. Давидит — основной минерал месторождения Радим-Хилл в Австралии; кроме того, он встречается в районе Тете (Мозамбик) и в некоторых других местах.

\* Уранинит с высоким содержанием тория называется бреггеритом, а уранинит с высоким содержанием редких земель — клеветом, или нивенитом.

### § 3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА

Природные концентрации урана образовались при самых разнообразных условиях. В зависимости от происхождения урановые месторождения делятся на эндогенные, связанные с магматическими процессами, 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 [142] предложена схема классификации (табл. 68), согласно которой все известные в настоящее время промышленные месторождения урана разделены на 14 типов.

Т а б л и ц а 68

Схема классификации промышленных месторождений урана

Класс	Группа	Тип
А. Эндогенные месторождения	I. Пегматиты и пегматоиды	1. Гранитные пегматиты в форме жильобразных и столбообразных тел с уранитом и (или) сложными окислами урана, тантала, ниобия, титана и др. 2. Пегматоидные жилы с титанатами железа и урана 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 5. Собственно урановые, железо-урановые, медно-урановые и другие пластообразные залежи, сформировавшиеся путем метасоматоза боковых пород 6. Собственно урановые, уран-молибденовые и другие столбообразные и жильобразные залежи, сформировавшиеся путем выполнения открытых полостей и метасоматоза боковых пород
Б. Экзогенные месторождения	III. Сингенетические месторождения в морских осадках	7. Урансодержащие черные сланцы 8. Урансодержащие фосфориты 9. Урансодержащие глины с костными остатками ископаемых рыб 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 12. Собственно урановые пластообразные залежи в каустобиолитах
	V. Метаморфогенные месторождения	13. Собственно урановые пластообразные, линзообразные и гнездообразные залежи в органических известняках, углисто-глинистых и глинисто-кремнистых сланцах
В. Экзогенные месторождения	VI. Древние метаморфизованные россыпи	14. Золото-урановые и уран-ториевые 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-танталатах 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 полевои шпат.

*Тип второй* — пегматоидные жилы с титанатами железа и урана. Найдены, в частности, в Австралии (месторождение Радиум-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 путем наполнения рудным веществом открытых полостей. По составу руд эти месторождения необычайно разнообразны. Наиболее важными рудными формациями являются собственно урановая, уран-никель-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 путем метасоматоза (замещения) боковых пород. Среди месторождений этого типа выделяются три рудных формации:

а) собственно урановая, в которой настуран 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 некоторые другие. 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 путем 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 пунктах 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-фторапатитом 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, сконцентрирован 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 тюамунита, 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, вышедших 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 [143], 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 Битватерсранде (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. 69 [142]. Как видно из этой таблицы,

Т а б л и ц а 69

Некоторые данные о масштабах месторождений различных генетических групп

Группа месторождений	Верхний предел запасов урана, т		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	20 000	20 000	1,50	10,0	23,0
а) жильные	20 000	1000	1,50	6,0	16,0
б) пластовые	20 000	20 000	1,50	4,0	7,0
в) прочие	5000	5000	0,20	—	—
3. Осадочные (сингенетические) месторождения	500 000	100 000	0,06	—	—
4. Метаморфогенные месторождения	50 000	2000	0,10	—	—
5. Инфильтрационные месторождения:					
а) в песчаниках	125 000	25 000	0,25	22,0	40,0
б) в углях	3500	1000	0,30	—	—
6. Древние конгломераты	370 000	100 000	0,08	67,0	34,0
а) золото-урановые	370 000	100 000	0,03	35,0	16
б) уран-ториевые	350 000	100 000	0,08	32,0	18

в структуре запасов 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. Многочисленные мелкие месторождения урановых руд известны также на Пиренейском полуострове, в Западной Германии, в Италии, Японии, на Мадагаскаре, но роль их в общей мировой добыче урана очень невелика,

Суммарные запасы урана в месторождениях капиталистических стран оцениваются в 1 млн. *т*. Из этого количества около 320 тыс. *т* приходится на долю Канады, 270 тыс. *т* — на долю Южно-Африканской Республики и 170 тыс. *т* — на долю США. Содержание урана в перерабатываемых рудах варьирует от сотых долей процента до 1—2%, определяясь для большинства месторождений цифрами порядка 0,1—0,2%.

В 1960 г. в капиталистических странах добыто всего 31,5 тыс. *т* урана, в том числе 12,6 тыс. *т* в США, 9,6 тыс. *т* в Канаде, 5,0 тыс. *т* в Южно-Африканской Республике, 1,1 тыс. *т*. во Франции и 0,8 тыс. *т* в Австралии [144],

#### § 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СОРТА УРАНОВЫХ РУД

В современной практике при классификации урановых руд на технологические сорта учитываются следующие признаки: характер урановой минерализации; «контрастность» горнорудной массы; размеры агрегатов и зерен собственно урановых и ураносодержащих минералов; наличие тех или иных полезных примесей; химический состав нерудной составляющей; содержание основного металла [142].

По характеру урановой минерализации различаются: 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 штUFFов и обломков пород с весьма низким содержанием металла, причем основная часть металла находится в штUFFах, 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 штUFFах 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 стороны, 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) железистоокисные, представляющие собой по существу комплексные железо-урановые руды;

г) сульфидные, содержащие более 20% сульфидных минералов;

д) каустобиолитовые, состоящие в основном из органического вещества;

е) фосфатные, содержащие более 6—8% пятиоксида фосфора, и др.

Химический состав руд часто имеет решающее значение при выборе способа их переработки. Так, например, из силикатных руд уран выщелачивается кислотами, из карбонатных — содовыми растворами; железистоокисные руды подвергаются доменной плавке, при которой уран концентрируется в шлаках; каустобиолитовые руды иногда обогащаются путем их сжигания; обычно же высокое содержание органического вещества, как и пятиоксида 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 сорт — руды, содержащие более 3% урана; 2-й сорт — руды, содержащие уран в пределах от 1,0 до 3,0%; 3-й сорт — руды с содержанием урана от 0,1 до 1,0%; 4-й сорт — руды, содержащие уран в пределах от 0,05 до 0,1%. Руды первых двух сортов в ряде случаев представляют товарный продукт, выдерживающий перевозку на относительно далекие расстояния. Руды третьего и четвертого сортов должны перерабатываться на месте.

## Г Л А В А XII

### МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД

#### § 1. ВЫБОР МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ

До 1941 г. разрабатывались 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:

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 [145]. 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 15 лет назад руда с содержанием  $U_3O_8$  1% считалась непромышленной, то большинство руд новых месторождений содержит ее немногим более десятой доли процента. Например, руда канадского уранового месторождения (Блайнд-Ривер), которое считается одним из крупнейших в мире, содержит всего лишь 0,15%  $U_3O_8$  [146].

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 необычно малые количества урана и отделять уран 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.

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 вагонетках, скипах или автомашинах на радиометрических контрольных станциях (РКС). Для обогащения применяются также специальные радиометрические сортировочные машины. Например, на обогатительной фабрике «Буа Нуар» (Франция) радиометрическое обогащение производится с помощью скиповых РКС и ленточных сортировочных машин со сцинтилляционными 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 обогащением [147].

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 бедных растворов жидкими экстрагентами также получает широкое применение.

Обычные методы механического обогащения (гравитация, флотация, магнитная сепарация и др.) 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, применяемых в настоящее время при переработке урановых руд, характеризуется цифрами, приведенными в табл. 70 [147].

## § 2. ДРОБЛЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ РУДЫ

Обработка руды на современных уранодобывающих предприятиях включает следующие стадии: добычу, дробление, измельчение, выщелачивание, осветление, сорбцию (или экстракцию), десорбцию (или реэкстракцию), осажждение, сушку и упаковку концентрата. Переработка концентратов урановых руд и восстановление чистых соединений до метал-

ла производится, 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

Таблица 70

Данные о переработке урановых руд в капиталистических странах

Показатели	Страны						Всего
	США*	Канада	ЮАР	Австралия	Франция	Прочие	
Число заводов . . . . .	25	19	17	5	4	10(?)	80
Объем переработки руд, тыс. т/год	7000	13 700	22 100	456	1110	680	45646
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
В том числе:							
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
В том числе:							
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.

разбиваются вручную, а на крупных предприятиях — с помощью щековых дробилок. Смешанные куски руды, прошедшие через грохот, пропускаются 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.

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 мелкий 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 нового типа, где руда измельчается в результате свободного падения в барабанах большого диаметра без шаров. Подобные мельницы оказались более экономичными, чем обычные.

Руды перед кислотным выщелачиванием измельчаются обычно до 0,30—1 мм, перед карбонатным выщелачиванием — до 0,15—0,20 мм.

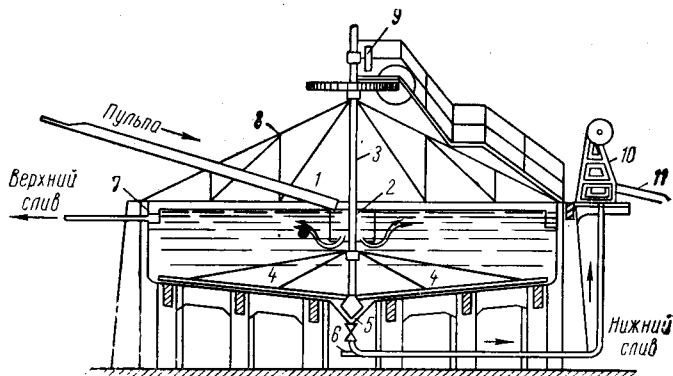


Рис. 109. Схема сгустителя непрерывного действия системы Дорр:

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 — патрубок, соединенный с водопроводом, служащий для размывания образующихся пробок из шлама; 7 — сливной радиальный желоб; 8 — мостовая ферма, поддерживающая мешалку; 9 — штурвал, служащий для поднятия и опускания плеч мешалки (гребков); 10 — диафрагмовый насос системы Дорр; 11 — сливной желоб для сгущенной пульпы.

При использовании процесса классификации рудная пульпа содержит примерно 25% твердого вещества или даже меньше. Поэтому перед выщелачиванием ее нужно сгустить, одновременно удалив растворимые в воде примеси, что обычно выполняется в сгустителях системы Дорр (рис. 109).

Сгустители, или отстойники, системы Дорр представляют собой цилиндрические резервуары, диаметр которых выбирается в зависимости от масштаба производства от 3 до 10 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 (см. рис. 109),двигающихся вокруг вертикального вала, делающего около одного оборота за 15—20 мин. 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) высасывается диафрагмовым насосом.

В зависимости от состояния и плотности ила гребки можно поднимать и опускать. В центре сгустителя вверху 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 мути (в сливной жидкости остается 0,5—1 г/л твердого вещества).

Кроме сгущения пульпы перед выщелачиванием иногда применяют полное разделение жидкой и твердой фаз путем фильтрования. Однако фильтрование пульпы перед выщелачиванием на уранодобывающих заводах применяется редко.

Для перевода урана в раствор применяется кислотное и карбонатное выщелачивание.

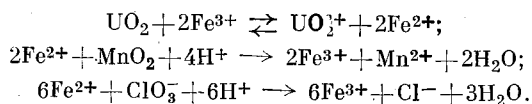
### § 3. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНОВЫХ РУД

#### 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 обрабатываются таким способом. Для выщелачивания можно применять любую минеральную кислоту, но из экономических соображений на практике обычно используется серная кислота.

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 соединения 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 применяется выщелачивание слабым раствором серной кислоты ( $pH = 1-2$ ), 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. 71 [209] приводятся значения  $pH$ , при которых имеет место осаждение малорастворимых соединений уранила.

Расход окислителя  $MnO_2$  или  $NaClO_3$  при выщелачивании доходит до 10 или 2,8 кг на 1 т руды соответственно. Скорость растворения ура-

новых 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,

Таблица 71

Области рН 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

содержащих труднорастворимые минералы, температуру при выщелачивании рекомендуется повышать до 50° С и более.

Однако 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

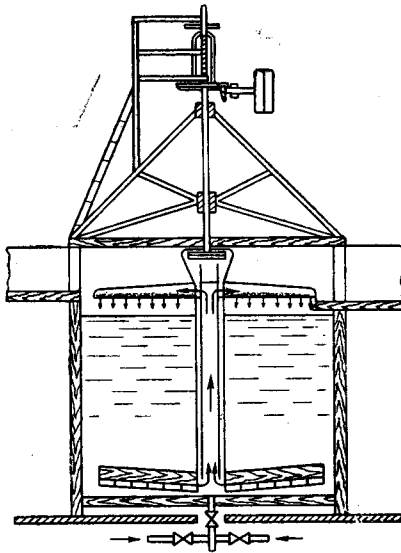


Рис. 110. Схематический чертеж агитатора системы Дорр с вращающейся мешалкой и одновременным перемешиванием воздухом.

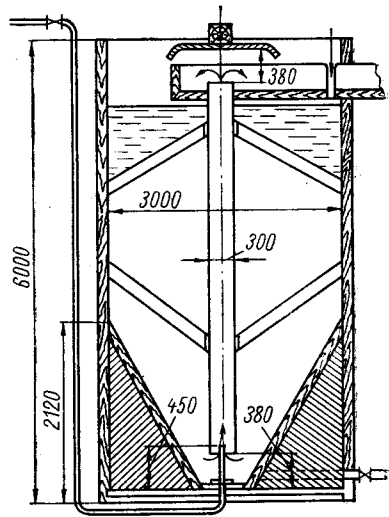


Рис. 111. Схематический разрез аппарата для выщелачивания системы пачука.

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 несколько сот тонн руды в день, эта операция часто выполняется в агитаторах системы Дорр — цилиндрических аппаратах с вращательным механизмом, снабженных аэролифтами для перемешивания пульпы (рис. 110). Обычно для изготовления таких аппаратов используют гуммированную сталь, иногда железобетон, выложенный кислотостойкой плиткой. Для работ в более крупных масштабах широко применяются агитаторы системы пачука. Они представляют собой высокие цилиндрические аппараты с коническим

дном без механической мешалки, но с центральным аэролифтом для перемешивания пульпы (рис. 111).

Размеры пачуков определяются масштабом производства. Обычно диаметр резервуара делается от 3 до 6 м и высота аппарата от 9 до 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. 112 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 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 применяются автоматические фильтр-прессы других конструкций.

Для труднофильтрующихся пульп применяется противоточная декантация. В этом случае для разделения используются три или более последовательно установленных сгустителей 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 песчаных фильтров для того, чтобы подавать в ионообменные колонны на химическую обработку чистый раствор.

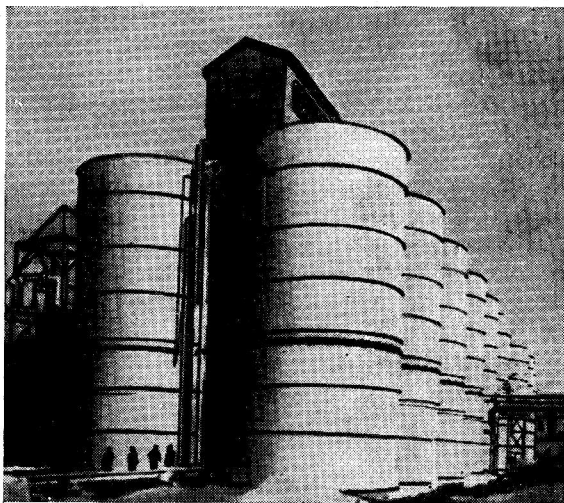


Рис. 112. Пачуки на золотом руднике Вестерн Риф (ЮАР).



На рис. 113 приводится типичная схема кислотного выщелачивания урановых руд с сорбционным извлечением урана из растворов, принятая на канадских заводах Квёрк, Нордик и др.

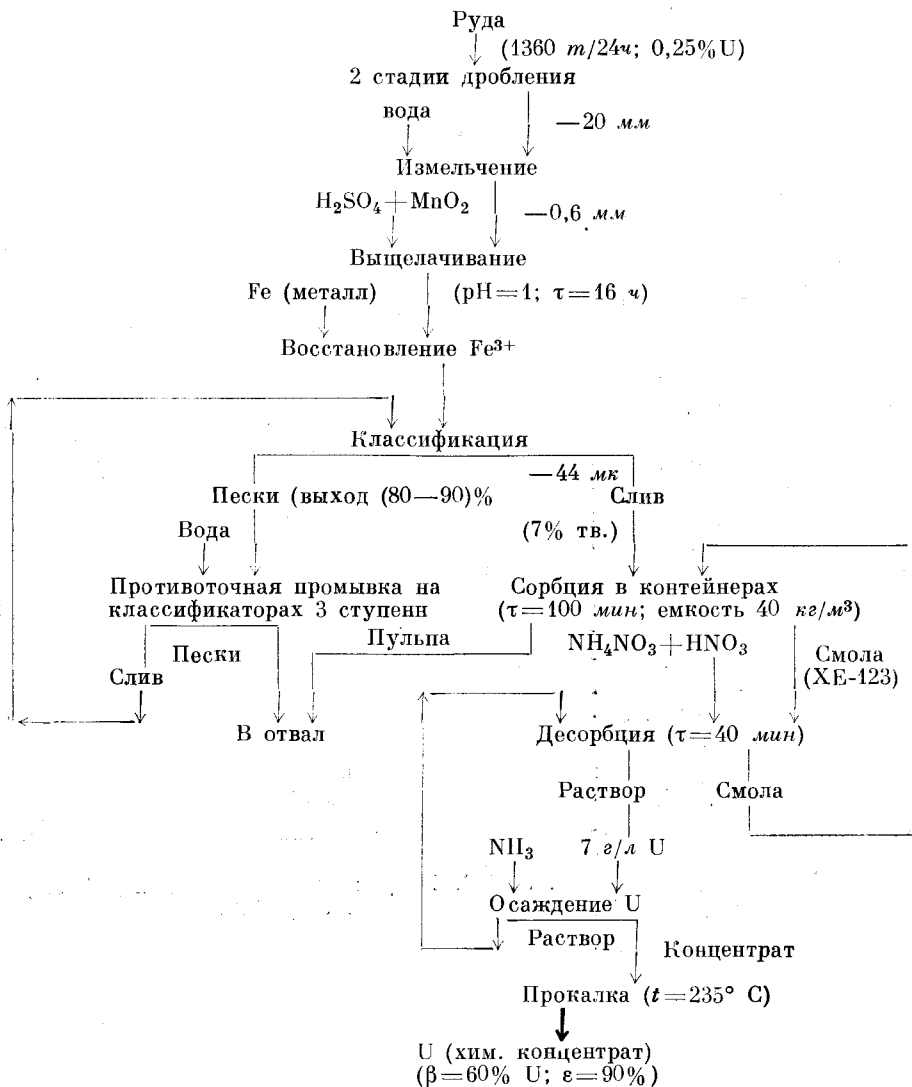


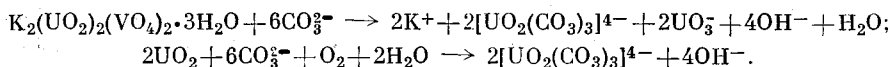
Рис. 113. Типичная технологическая схема кислотного выщелачивания урана с сорбционным извлечением из растворов (заводы Квёрк, Нордик и др., Канада).

### Карбонатное выщелачивание урана

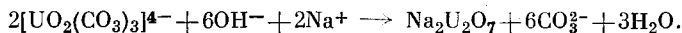
Для урановых руд с высоким содержанием известняка кислотное выщелачивание неприменимо из-за большого расхода кислоты. Выщелачивание таких руд производится в подогретых растворах карбоната и бикарбоната натрия.

При растворении урановой руды в карбонатных растворах образуются ионы уранилтрикарбоната. Образование этих ионов при растворении карнитита, где уран находится в шестивалентном состоянии, или уранинита, где уран находится в четырехвалентном состоянии, происходит по

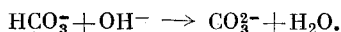
следующим реакциям:



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:



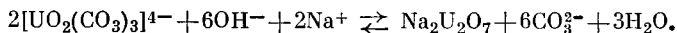
Таким образом, карбонатный процесс выщелачивания очень чувствителен к точному соотношению карбонатных и бикарбонатных ионов. Концентрация этих ионов в растворе должна быть высокой (порядка 50 и 20 г/л соответственно). Для полноты извлечения урана из руд, в которых он находится в четырехвалентном состоянии, 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 легко 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).

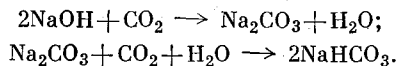
При карбонатном выщелачивании процесс проводится обычно при повышенной температуре (от 70 до 85° С).

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 процессе. 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, уран извлекают из карбонатных растворов осаждением едким натром в виде диураната натрия. Для этого раствор нагревают с целью удаления углекислого газа, что приводит к смещению равновесия реакции



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 более тонкий помол руды,

нагрев раствора и большая продолжительность выщелачивания; к недостаткам относится также более низкое извлечение урана. Начиная с 1953 г. в зарубежной литературе появились статьи, описывающие метод карбонатного выщелачивания урана из руд с применением в качестве окислителя кислорода под давлением [148]. По этой технологии за последние годы построено и работает несколько крупных заводов [149]. На заводе

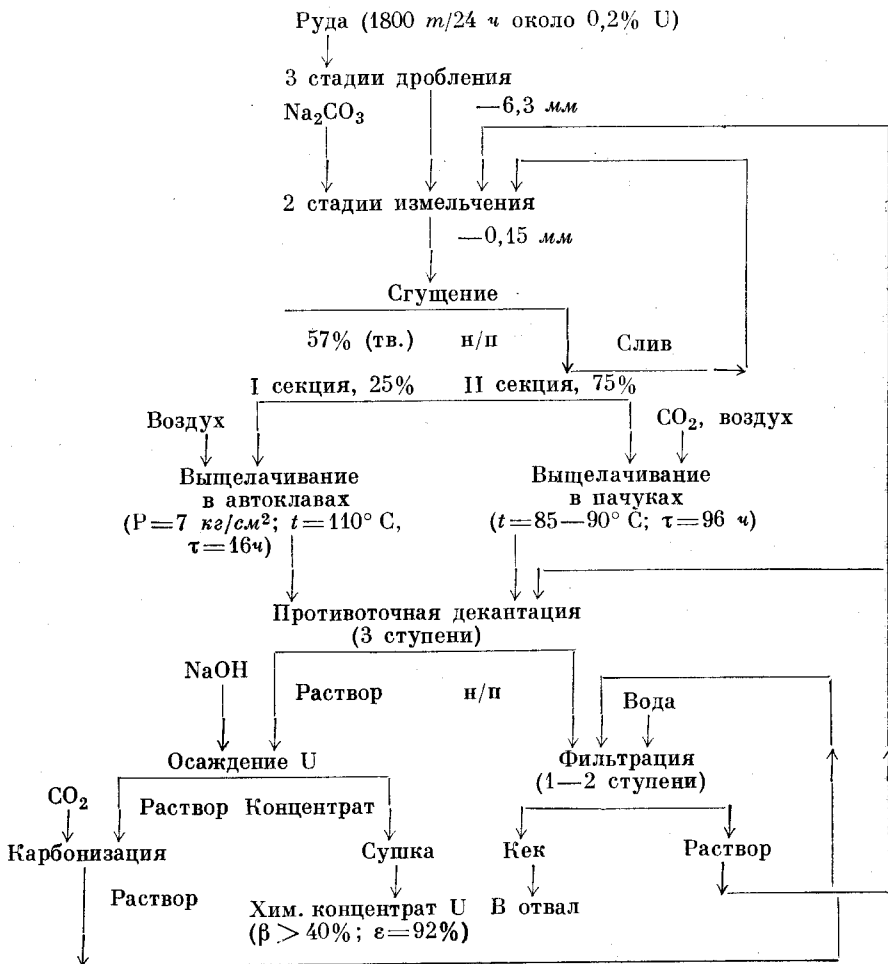


Рис. 114. Типичная технологическая схема карбонатного выщелачивания урановых руд (завод Биверлодж, Канада).

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. 114. Карбонатное выщелачивание под небольшим давлением используется также на заводе в Блуотере и на ряде других заводов США (см. табл. 70).

## § 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 содержание в них примесей в десятки и сотни раз превышает эту концентрацию. Извлечение урана из таких растворов в достаточно чистом виде представляет серьезную химическую проблему. Высокая стоимость дробления, измельчения и выщелачивания руды требует максимального извлечения урана из раствора для компенсации сделанных затрат.

В начальный период создания урановой промышленности для извлечения урана из растворов разрабатывались и применялись химические методы фракционного осаждения урана в виде фосфатов, окислов, ванадатов 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. 72 [150].

Таблица 72

Показатели pH при осаждении урана и сопутствующих ему металлов

Металл	Показатель pH	
	гидроокись или основной сульфат	фосфат
Кальций . . . . .	>10	6,2—8,0
Магний . . . . .	>10	85—10
Марганец . . . . .	8,6—10	5,2—3,0
Железо двухвалентное . . . . .	8,0—9,0 <sup>а</sup>	5,3—5,6
Никель . . . . .	8,0—9,0	5,6—9,0
Кобальт . . . . .	8,0—9,0	5,8—6,5
Цинк . . . . .	6,2—7,0	9,0—6,5
Медь . . . . .	5,2—5,8	4,0—4,6
Алюминий . . . . .	4,0—6,0 <sup>б</sup>	2,7—3,5 <sup>г</sup>
Уранил . . . . .	5,8—6,5 <sup>в</sup>	1,9—2,5
Железо трехвалентное . . . . .	2,5—3,5	1,5—1,9

<sup>а</sup> В присутствии трехвалентного железа 6,0—9,0.

<sup>б</sup> Вновь растворяется при pH=8.

<sup>в</sup> При 40° С составляет 3,8—5,0.

<sup>г</sup> Коллоидный раствор обнаружен при pH=2,2.

На основании этих исследований был разработан метод обработки растворов, содержащих помимо урана большие количества двухвалентного и трехвалентного железа, марганца, алюминия, меди, фосфатов, силикатов и других примесей. Перед фильтрацией рудной пульпы, подвергнутой выщелачиванию, pH увеличивалось до 2, при этом осаждалась большая часть ионов трехвалентного железа и фосфаты.

Затем величина рН отфильтрованного раствора повышалась до 5,8 путем 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 рН остаются в растворе.

Были разработаны и другие варианты этого метода. Однако в настоящее время химические методы осаждения урана из растворов после выщелачивания применяются сравнительно редко. Их вытеснили сорбционные и экстракционные методы выделения урана из кислых растворов и пульп, не требующие трудоемких операций фильтрации и репульсации, связанных с большим расходом электрической энергии, а также позволяющие полностью извлекать уран из бедных растворов.

### Сорбционные методы

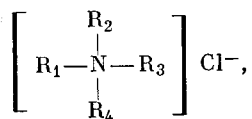
**Общие определения.** Сорбционные методы извлечения урана основаны на использовании процесса ионного обмена на смолах. По своей химической природе ионообменные смолы являются по существу органическими кислотами и основаниями, способными к обычным для кислот и оснований реакциям. Существенная особенность их состоит в том, что они представляют собой высокомолекулярные соединения, кислотные и основные группы которых находятся на периферии довольно крупных образований, являющихся результатом «сшивания» отдельных молекул некоторых органических веществ. Эти периферийные группы и играют главную роль — участвуют в обмене 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  $—OH$ ,  $—COOH$ ,  $—SO_3H$ , аниониты группы  $—NH_2$ ,  $=NH$  или  $\equiv N$ .

При обработке анионита кислотами анион присоединяется с образованием соединения типа соли аммония, например  $NH_4X$ , где X — анион, который и участвует в обмене при последующем разделении элементов.

В уранодобывающей промышленности широко применяются смолы с четвертичными аммониевыми основаниями типа



где  $R_1, R_2, R_3, R_4$  — органические радикалы.

Известная анионообменная смола амберлит URA-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.

Следует отметить, что современные синтетические ионообменные смолы отличаются ценными химическими и механическими качествами. Зерна их не разрушаются под действием кислот и щелочей, мало набухают в воде, механически прочны и хорошо сопротивляются истиранию (рис. 115). Возможность разделения ионов при помощи сорбционного метода осно-

вана на различной способности ионов к обмену. Это различие связано, в частности, с величиной заряда ионов и его размерами, т. е. величиной ионного радиуса, причем прочность связи иона со смолой увеличивается с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса.

Контактирование раствора со смолой проводят, пропуская раствор 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. Чем больше поперечных связей, тем меньше набухает смола и тем меньше скорость ионного обмена, являющегося в значительной мере диффузионным процессом.

Важнейшей характеристикой смолы является ее ионообменная емкость. Различают полную, динамическую и рабочую ионообменные емкости. Полная обменная емкость смолы не зависит от природы ионов, значения рН раствора и других условий процесса сорбции. Она определяется количеством функциональных ионообменивающих 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.

В противоположность полной сорбционной емкости смолы динамическая и рабочая емкости ее зависят от природы ионов, рН раствора и условий сорбции. 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 набухшем состоянии.

Важной характеристикой ионообменных смол, которая определяет эффективность метода, является также устойчивость соединений, образующих 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 сернокислых растворов.** В СССР для сорбции урана применяются катиониты и различные типы анионитов [151]. В сернокислых растворах, которые получают после выщелачивания руды серной кислотой, уран находится в виде катионов и анионов, соотношение между

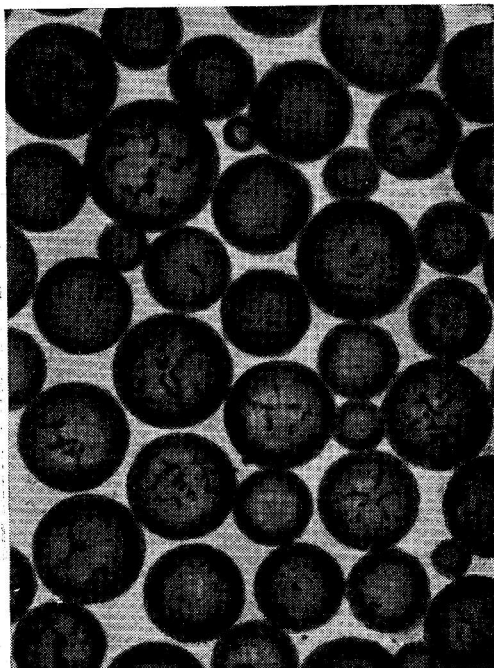
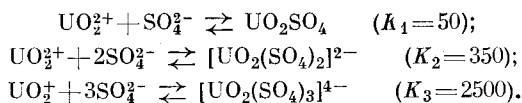


Рис. 115. Частицы анионообменной смолы перед испытанием (10—20 меш).  $\times 8,75$ .

которыми зависит от концентраций сульфат-ионов и ионов уранила. Это соотношение определяется константами равновесия реакции  $K$ :



Из вышесказанного 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 сульфокатионит КУ-2 и карбоксильный катионит типа СГ-1, способны селективно поглощать уран из слабокислых растворов. Заметная сорбция урана карбоксильным катионитом СГ-1 начинается при  $\text{pH} = 1,7-1,9$ . При дальнейшем повышении  $\text{pH}$  до 3—4 сорбционная емкость по урану возрастает в несколько раз (рис. 116).

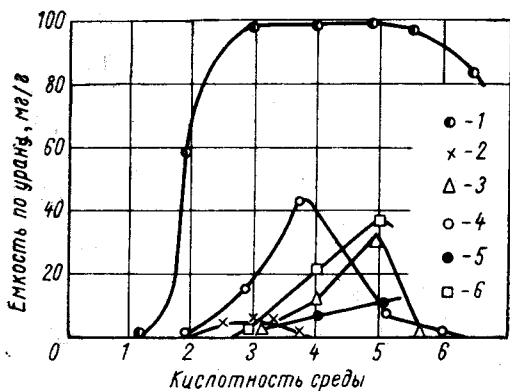


Рис. 116. Зависимость сорбционной емкости смолы СГ-1 по урану и сопутствующим ему примесям от  $\text{pH}$  среды.

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  $\text{Fe}^{2+}$ ; 4 — 1,0 г/л  $\text{Al}^{3+}$ ; 5 — 0,02 г/л  $\text{Cu}^{2+}$ ; 6 — 5,0 г/л  $\text{Mn}^{2+}$ .

С повышением значения  $\text{pH}$  растворов (до 3,8—4,0) за счет увеличения константы диссоциации ионообменных групп возрастает обменная емкость смолы СГ-1. 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  $\text{pH} = 2,8-3,5$  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  $\text{pH} = 2-5,0$ . 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 растворах 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%-ной серной, азотной или соляной).

Низкая стоимость смолы СГ-1, синтезированной на основе акриловой и метакриловой кислот при использовании различных связей, ее высокая

механическая и химическая стойкость, а также большая сорбционная емкость по урану при извлечении его из сернокислых, азотнокислых и солянокислых растворов и пульп (при pH = 2,8—3,8) позволили широко применять этот тип катионитов в СССР.

Для сорбции урана из сернокислых, 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.

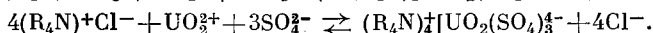
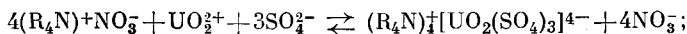
Анионит АН-2Ф, представляющий собой продукт поликонденсации производных фенола и полиэтиленполиаминов, может быть получен в виде шариков по методу жемчужной поликонденсации. Он обладает высокой селективностью и сорбционной емкостью по урану при поглощении урана из растворов с большой избыточной кислотностью.

Анионит ЭДЭ-10П представляет собой продукт поликонденсации эпихлоргидрина и полиэтиленполиамина. 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 (pH = 1,0—2,0) и во всех случаях для сорбции из карбонатных растворов и рудных пульп.

В табл. 73 [151] приводятся сравнительные данные о сорбционной емкости по урану различных анионитов из растворов, содержащих 1 г/л урана, сульфат натрия, серную и фосфорную кислоты.

Механизм сорбции и десорбции урана анионитами из сернокислых растворов изображается следующими реакциями:



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 JRA-400 (при концентрации урана в растворе 0,5 г/л) показано на рис. 117. С увеличением свободной кислотности раствора сорбционная емкость анионитов по урану падает.

Некоторые исследователи отмечают, что емкость сильноосновных смол по урану с уменьшением pH раствора от 2 до 0,5 снижается в шесть раз. Присутствие в растворах таких анионов, как ванадат, цианид, фосфат, молибдат, и таких катионов, как трехвалентное железо, титан и другие,

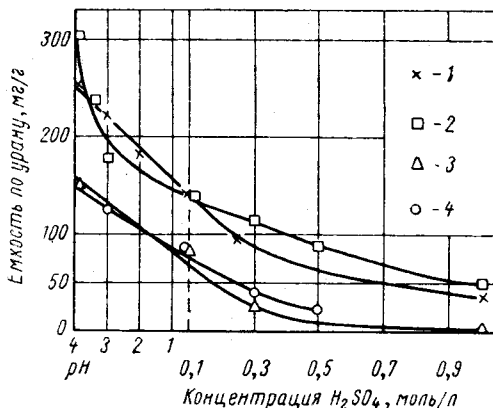


Рис. 117. Влияние избыточной кислотности на сорбционную емкость по урану анионитов:

1 — АН-2Ф; 2 — ЭДЭ-10П; 3 — АМ; 4 — амберлит JRA-410.



также снижает сорбционную емкость анионитов. При увеличении кислотности раствора особенно резко снижается емкость смолы по трехвалентному железу, которое присутствует в растворе в виде анионного комплекса (по-видимому, состава  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ) и сорбируется наряду с ионами уранилсульфата. При увеличении избыточной кислотности с 10 до

Таблица 73

Сорбционная емкость по урану анионитов

Анионит	Страна, в которой применяется	Активные ионогенные группы	Сорбционная емкость, мг/л				
			1 г/л U, pH=1	1 г/л U, pH=1, 50 г/л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 г/л U, 30 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 г/л U, 30 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50 г/л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 г/л U, 30 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 136 г/л H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
АН-2Ф . . . . .	СССР	$-\text{NH}_2; \equiv\text{NH};$	84	64	32	24	20
ЭДЭ-10П . . . . .	»	$-\text{NH}; \equiv\text{N};$	80	70	70	60	60
АМП . . . . .	»	$-\overset{+}{\text{N}} \begin{array}{c} \equiv\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	86	82	20	10	10
АМ . . . . .	»	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	73	64	13	8	8
Вофатит L-150	ГДР	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	96	70	67	60	55
Вофатит SBS-400 . . . . .	»	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	68	40	8	4	4
Амберлит IRA-140 . . . . .	США	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	82	72	20	16	18
Дауэкс 1×8	»	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	88	80	20	15	15
Дауэкс 2×8	»	$-\overset{+}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{CH}_4\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \\ \text{(CH}_3)_2 \end{array}$	82	76	20	14	15
Деацидит F-F . . . . .	Англия	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	88	80	20	7	20

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 pH раствора.

Оптимальная скорость потока раствора при прохождении через слой ионита несколько изменяется в зависимости 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 солянокислыми растворами (рис. 118). Сорбируемые смолы 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, и концентрация урана в нем может до 200 раз превышать содержание урана в исходных растворах. Из десорбионного раствора уран осаждается аммиаком или щелочью, пульпа сгущается и фильтруется для получения осадка, содержащего до 90% окиси урана.

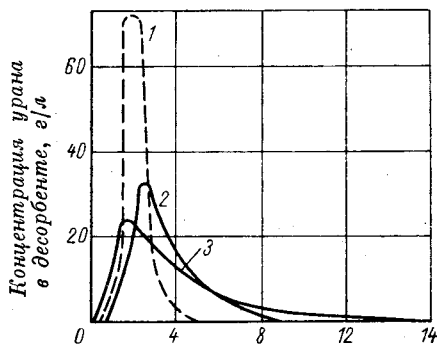


Рис. 118. Зависимость концентрации урана в десорбенте от вида реагента при десорбции урана со смолы:

1 — 0,9 N раствор  $NH_4NO_3$  + 0,1 N раствор  $HNO_3$ ; 2 — 1 N раствор  $NaCl$  + 0,15 N раствор  $H_2SO_4$ ; 3 — 1M раствор  $H_2SO_4$ .

### Схемы сорбционных установок

Типичная, полностью автоматизированная ионообменная урановая установка состоит из трех колонн, расположенных так, что любые две колонны 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 исчерпывающая 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 исчерпывающей колонны, работающей на растворе, вытекающем из колонны, которая в первоначальной паре сорбционных колонн была второй. В течение времени насыщенная ураном колонна десорбируется, затем промывается для удаления десорбента и, наконец, 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 0,06—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 пульпы производится на барабанных вакуум-фильтрах в две стадии.

Осветление 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 pH = 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 бесфильтрационный метод сорбции урана из пульп впервые был предложен в 1955 г. [152] для переработки карнотитовых урановых руд с большим содержанием глинистых материалов. Теперь этот метод усовершенствован и широко применяется в промышленности для переработки самых разнообразных типов урановых руд [147].

По первому, статическому варианту этого метода пульпа с частицами руды размером менее 43 мк (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 взрыхляется потоком раствора и находится во взвешенном состоянии, а при обратном движении уплотняется. Обедненная пульпа, пройдя через указанную цепь ванн, сбрасывается 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. 119). Схема непрерывного процесса сорбции из пульпы по этому методу представлена на рис. 120.

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 пульпы выгодно отличается от всех других предлагавшихся вариан-

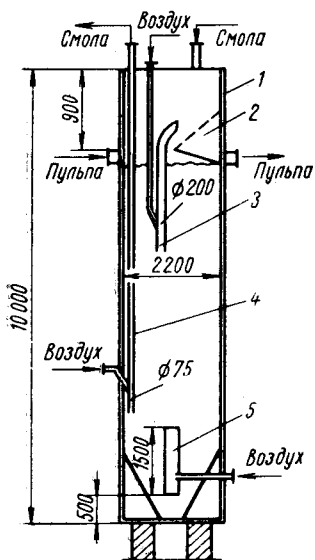


Рис. 119. Схема аппарата для непрерывного процесса сорбции из пульпы:

1 — корпус аппарата; 2 — аэролифт для транспортировки пульпы; 3 — аэролифт для транспортировки смолы; 4 — корпус аппарата; 5 — разделительный элемент; 6 — аэролифт для перемешивания.

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 пульпы выгодно отличается от всех других предлагавшихся вариан-

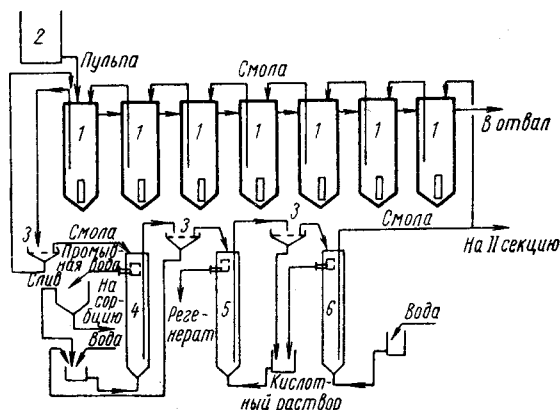


Рис. 120. Схема непрерывного процесса сорбции из пульпы:

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.

тов [147], 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.

Для десорбции смола направляется в цилиндрические колонны с движущимся слоем ионита. Смола непрерывно поступает в верхнюю часть колонны и аэролифтом передается в следующую. Весь узел десорбции состоит из 4 — 5 колонн. 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 пульпы (см. табл. 70). Из них наиболее крупный завод в Моаб (шт. Юта), начавший функционировать еще в 1956 г., имеет производительность 1360 т руды в сутки при содержании урана около 0,25%.

## Экстракционные методы

Начиная с 1956—1957 гг. для извлечения урана из бедных растворов и пульп после выщелачивания руд стали применять экстракционные методы, которые были разработаны для аффинажа урановых солей и для извлечения плутония из продуктов облучения природного урана (см. гл. XIII, § 3). В настоящее время экстракция используется также для

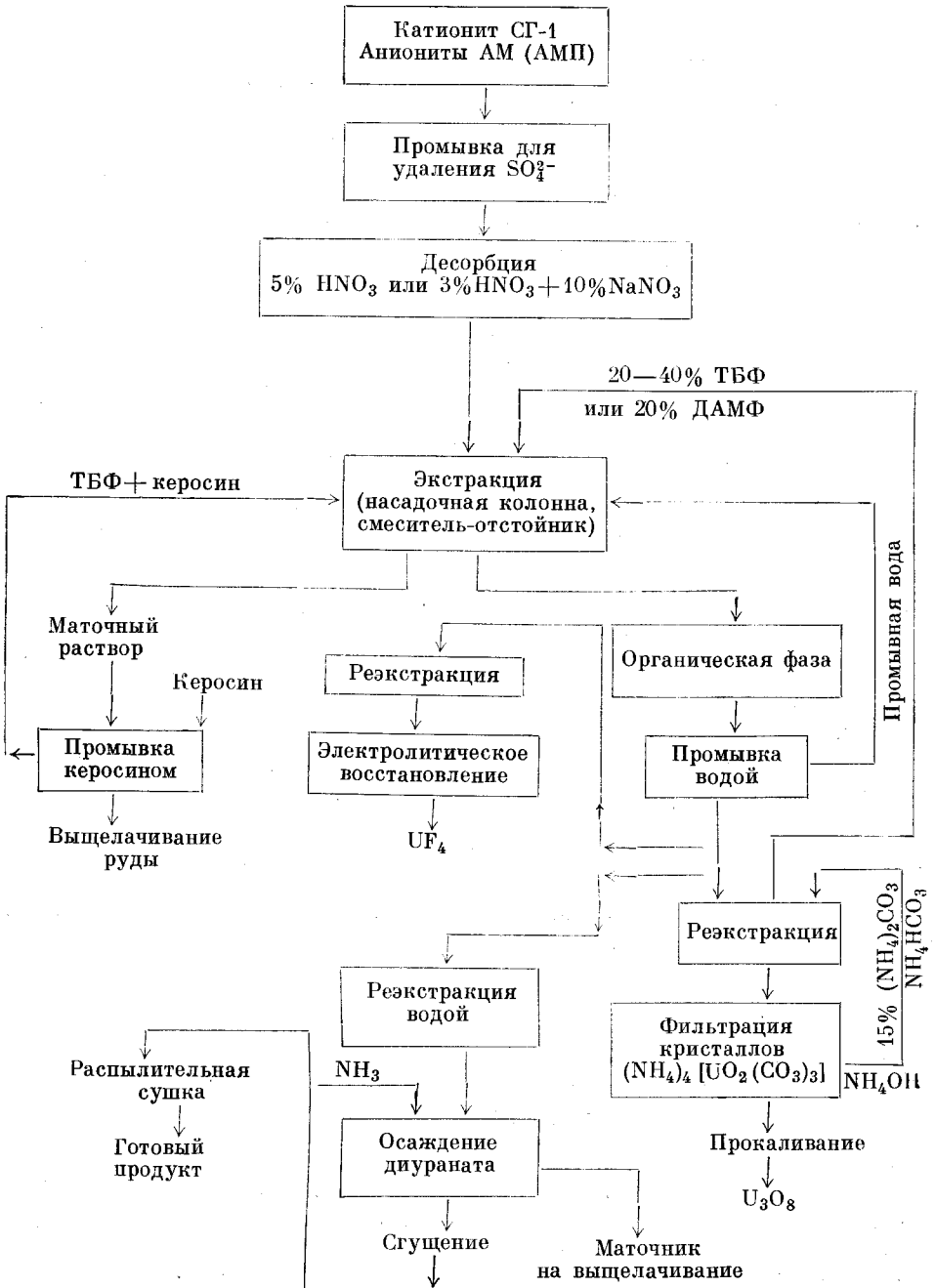


Рис. 121. Технологическая схема экстракционной переточки азотнокислых десорбционных растворов.

получения чистых соединений урана из азотнокислых, солянокислых и сернокислых десорбционных растворов, получаемых при десорбции карбоксильной смолы СГ-1 и анионитов.

На рис. 121 приводится технологическая схема экстракционной пере-  
 стигки азотнокислых десорбционных растворов [147]. В качестве экстра-  
 гента в этой схеме используется раствор трибутилфосфата (ТБФ) в керо-  
 сине; экстракция и реэкстракция проводятся в насадочных колоннах  
 (рис. 122) и смесителях-отстойниках (рис. 123).

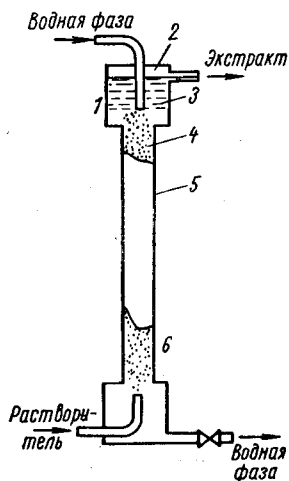


Рис. 122. Насадочная эк-  
 стракционная колонна:

1 — секция разделения фаз;  
 2 — уровень жидкости; 3 —  
 поверхность раздела фаз; 4 —  
 насадка; 5 — насадочная часть  
 колонны; 6 — экстрагент, дис-  
 пергированный в водной фазе.

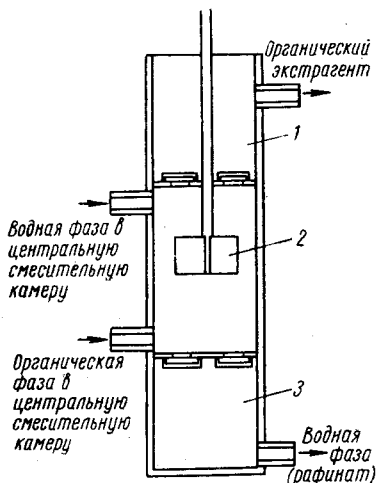


Рис. 123. Аппарат типа смесителя-  
 отстойника для непрерывного про-  
 тивоточного экстрагирования:

1 — верхняя разделительная камера (для  
 органической фазы); 2 — плоскостной  
 смеситель; 3 — нижняя разделительная  
 камера (для водной фазы).

Насадочная колонна (см. рис. 122) [153] 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 др.). 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 прерывности 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.

Эти затруднения в работе колонны растут с увеличением диаметра колонны. Чтобы свести их к минимуму, необходимо не допускать сужения колонны на входе. Большое значение имеет выбор насадки (материал, форма и размер насадки, ее смачиваемость).

Принципиальная схема аппарата типа смесителя-отстойника непрерывного противоточного экстрагирования растворителями показана на рис. 123 [146]. Аппарат сделан из полиэтилена. Он состоит из центральной

смесительной камеры, соединенной с верхней и нижней разделительными камерами каналами с отстойными перегородками. Водная фаза и органический растворитель подаются в центральную смесительную камеру, где они перемешиваются с помощью плоскостного смесителя. Содержащий уран экстрагент через верхнюю разделительную камеру непрерывно выводится из аппарата, а содержащий примеси водный раствор выводится из аппарата через нижнюю разделительную камеру и подается на выщелачивание руды (см. рис. 124).

Извлечение урана из экстрагента по этой схеме можно проводить двумя путями: 1) реэкстрагированием подкисленной водой с последующим электролитическим восстановлением урана до четырехвалентных ионов в электролизерах с ионитными мембранами и осаждением тетрафторида, идущего на производство металлического урана; 2) реэкстрагированием 15—20%-ным раствором углекислого аммония с последующим выделением кристаллов уранилтрикарбоната аммония и прокаливанием его до закиси-окиси.

Для экстракционной перераспределения азотнокислых десорбционных растворов вместо трибутилфосфата с успехом могут использоваться различные алкиламины и диалкиловые эфиры алкилфосфорной кислоты. В табл. 74 приведены экстрагенты, используемые на урановых заводах, и их стоимость [154].

Из табл. 74 видно, что в урановой промышленности используются вторичные и частично третичные амины, полученные на основе оксопроцесса.

Высокая степень метилирования углеводородных радикалов (большая разветвленность) обеспечивает хорошую растворимость в углево-

Типичный состав химических

Месторасположение обогатительных фабрик	Технологический процесс	Компоненты,					
		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 выщелачивание, щелочное осаждение	75—78	1—7	Следы	<0,005	Следы 0,25	0,03
Аризона	Кислотное выщелачивание, экстракция	70—75	0,01—0,1	0,01—0,1	<0,005	0,1	0,01— 0,04
Колорадо	Кислотное выщелачивание, ионный 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— 0,0004	<0,01	—
Банкрофт	» »	60—65	<1	<0,01	0,003— 0,005	<0,01	—
<i>Африка</i> Конго (со столицей Леопольдвиль)	» »	48—73	0,01—0,5	<0,02	0,008— 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—0,2	0,0004— 0,004	0,01—1,0	—

Таблица 74

## Экстрагенты, используемые в урановой промышленности

Экстрагент	Химическая формула	Стоимость 1 кг, амер. долл.
ТБФ (трибутилфосфат)	$(C_4H_9O)_3PO$	1,2
Д-2ЭГФК (ди-2-этил- гексилфосфорная кис- лота) . . . . .	$(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C_2H_5--CH-O_2)_2POH$	2,5
ДГГФ (дигексилгексил- фосфонат) . . . . .	$(C_6H_{13}O)-P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown C_6H_{13} \end{matrix}$	2,25
Тридециловый спирт	$C_{13}H_{27}OH$	0,7
i-Триоктиламин	$[ \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} > CH-(CH_2)_4-CH_2 ]_3N$	} 2,5—3,75
Амин 9D-178 . . . . .	—	
Амберлит LA-1 . . . . .	—	
Амберлит LA-2 . . . . .	—	
Амин S-24 . . . . .	—	

дородах. Алкиламины такого типа в меньшей степени склонны к образованию стойких эмульсий сравнительно с нормальными алкиламинами.

Представляющее большой практический интерес экстракционное выщелачивание урана из пульпы пока не нашло широкого применения ввиду больших потерь дорогостоящих экстрагентов с твердой фазой рудного материала.

Таблица 75

## концентратов урановых руд

вс. %								
прочие галлоиды	Fe	MoO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Редкие земли	ThO <sub>2</sub>
0,03— 0,14	0,1— 0,8	0,02— 0,06	0,05— 0,2	4,5— 9,0	0,2— 2,0	0,05— 0,4	—	—
0,01— 0,4	9—13	0,05— 1,0	0,2— 3,0	0,1— 0,5	0,3— 1,0	0,05— 0,3	—	—
0,08	1—5	0,02— 0,5	1—5,5	0,2—4,5	3,17	0,36	—	—
0,04— 0,22 0,01— 0,04	0,15— 0,45 ~1	0,03— 0,04 0,001— 0,01	0,1— 0,13 0,2—0,6	3—4 1—2	0,5—1,5 0,3—0,5	<0,002 <0,002	0,0015— 0,008 0,005— 0,0075	0,01— 0,85 0,5—0,6
0,02— 0,03	0,4—4,0	0,2—0,6	0,25— 0,7	0,07— 2,0	1—37	0,002— 0,004	—	—
0,03	7,0	0,01	0,06	0,04—0,2	1—5	0,002	—	—
0,05— 0,15	>4	0,01— 0,08	0,1—1,0	2	0,5—2,5	<0,002	—	—



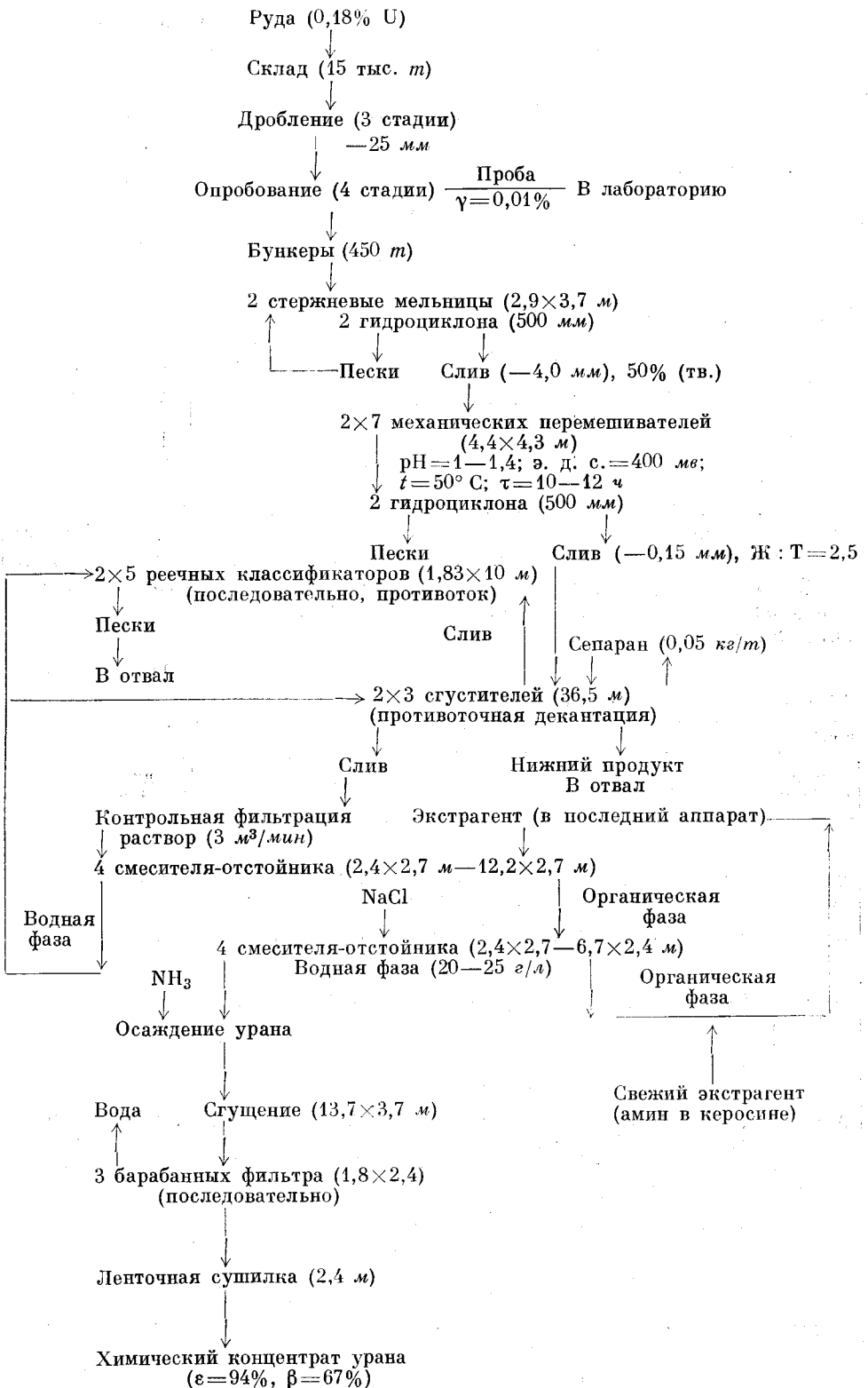


Рис. 124. Технологическая схема завода фирмы «Кермак Ньюклар» (США).  
 γ — весовой выход; β — содержание урана в продукте; ε — извлечение.

Наибольшее число действующих урановых заводов (см. табл. 70) работает по схеме кислотного выщелачивания, противоточной декантации и экстракции. Типичным примером применения этой схемы может служить самый крупный завод в США (расположенный в г. Гранте) фирмы «Кермак Н്യюклеар» производительностью 3300 *т/сутки* (рис. 124) [149].

#### § 5. СОСТАВ КОНЦЕНТРАТОВ УРАНОВЫХ РУД

Типичный состав концентратов урановых руд, получаемых различными методами обогащения и из разных типов руд, приводится в табл. 75 [154].

Как видно из табл. 75, концентраты различных обогатительных фабрик значительно отличаются по содержанию урана и примесей, что необходимо учитывать при выборе метода их переработки.

## Г Л А В А XIII

### МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРАТОВ УРАНОВЫХ РУД

#### § 1. ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ УРАНА И ВЫБОР МЕТОДА ОЧИСТКИ

Для успешного протекания цепной реакции расщепления атомов 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, литий, редкие земли и др. (табл. 76) [32]. Допусти-

Таблица 76

Поперечные сечения поглощения тепловых нейтронов

Элемент	Сечение захвата, барн	Элемент	Сечение захвата, барн	Элемент	Сечение захвата, барн
Кислород . . .	<0,0002	Калий . . .	1,97	Тантал . . .	21,3
Углерод . . .	0,0045	Молибден . . .	2,40	Кобальт . . .	34,8
Бериллий . . .	0,009	Железо . . .	2,43	Серебро . . .	60,0
Фтор . . .	<0,010	Германий . . .	2,35	Гольмий . . .	64,0
Висмут . . .	0,032	Хром . . .	2,90	Литий . . .	67,0
Магний . . .	0,059	Таллий . . .	3,30	Рений . . .	84,0
Кремний . . .	0,13	Медь . . .	3,59	Золото . . .	94,0
Свинец . . .	0,17	Мышьяк . . .	4,10	Лютеций . . .	108,0
Цирконий . . .	0,18	Теллур . . .	4,50	Гафний . . .	118,0
Фосфор . . .	0,19	Никель . . .	4,50	Туллий . . .	120,0
Алюминий . . .	0,215	Ванадий . . .	4,70	Родий . . .	150,0
Водород . . .	0,33	Сурьма . . .	6,40	Индий . . .	190,0
Кальций . . .	0,43	Титан . . .	5,60	Ртуть . . .	380,0
Сера . . .	0,49	Палладий . . .	8,00	Иридий . . .	440,0
Натрий . . .	0,49	Платина . . .	8,10	Бор . . .	750,0
Олово . . .	0,65	Лантан . . .	8,90	Диспрозий . . .	1100,0
Церий . . .	0,700	Празеохим . . .	11,20	Кадмий . . .	2400,0
Цинк . . .	1,06	Селен . . .	11,80	Европий . . .	4500,0
Ниобий . . .	1,10	Осмий . . .	14,7	Самарий . . .	6500,0
Барий . . .	1,17	Вольфрам . . .	19,2	Гадолиний . . .	44000,0

мыми 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 долей процента (0,1—0,3%). Примеси кислорода и углерода в уране не влияют на его ядерные свойства и оказывают неблагоприятное

действие только на физические 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% [155].

Допустимые содержания примесей в уране согласно этой спецификации представлены в табл. 77.

Т а б л и ц а 77

Допустимые содержания примесей в уране по данным Международного агентства по атомной энергии при ООН

Примесь	Содержание		Примесь	Содержание	
	части на миллион (максимально)	вес. %		части на миллион (максимально)	вес. %
Алюминий . . . . .	20	0,002	Железо . . . . .	150	0,015
Бор . . . . .	0,2	$2 \cdot 10^{-5}$	Никель . . . . .	80	0,008
Кадмий . . . . .	0,2	$2 \cdot 10^{-5}$	Азот . . . . .	100	0,010
Углерод . . . . .	600	0,06	Двуокись крем- ния . . . . .	30	0,003
Хром . . . . .	25	0,0025	Кремний . . . . .	40	0,004
Кобальт . . . . .	25	0,0025			

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  $18,80 \text{ г/см}^3$ , размер зерна — не более 200 мк в диаметре, ориентация кристаллов — хаотическая. По внешнему виду отливки должны быть без окислы, 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, приводятся в табл. 78.

### Выбор метода очистки

Высокие требования, предъявляемые к чистоте металлического урана, создают большие затруднения в технологии получения этого металла. Поэтому эта технология связана со многими трудностями и 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

Технические условия на металлический уран (необогатенный), 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 (дву- окись кремния)	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 отлив- вок, г/см <sup>3</sup> . . . . .	—	18,81	18,9	—	18,9	18,95	—	18,80	18,85
Размер зерна, мк . . . . .	2000	—	—	200	20	—	200	—	—
Ориентация кристал- лов . . . . .	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  $\alpha$  для каждого элемента. Величина  $\alpha$ , т. е. произведение содержания примеси  $x$  (в %) на коэффициент захвата нейтронов данной примесью  $\rho$ , вычисляется для каждого элемента по формуле

$$\alpha = \frac{\sigma_a \cdot 238}{A^B},$$

где  $\sigma_a$  — эффективное сечение захвата, барн; 238 — атомный вес урана;  $A^B$  — атомный вес элемента, для которого вычисляется коэффициент.

в вакууме или в инертной атмосфере, 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 про-

мышленное 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. 75), 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, 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 бы за один прием позволил отделить все примеси. Поэтому на практике обычно пользуются комбинацией методов, с тем чтобы получить конечный продукт нужного качества [156].

## § 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

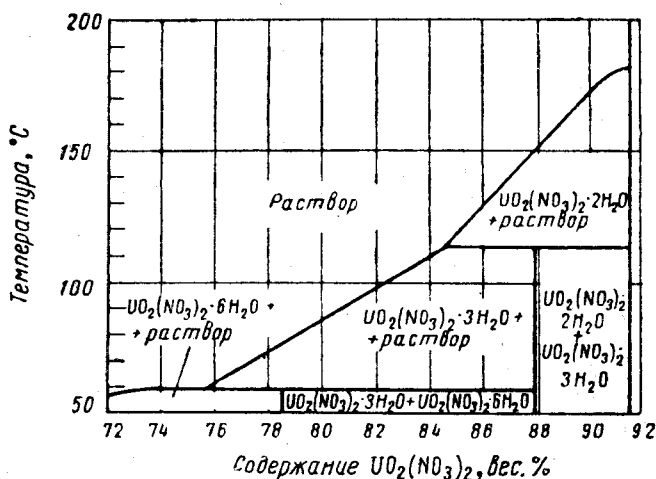


Рис. 125. Диаграмма состояния системы  $UO_2(NO_3)_2-H_2O$ .

(рис. 125) [30]. 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 [157]:

Содержание свободной $HNO_3$ , %	Содержание $UO_2(NO_3)_2$ , %	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 послед-

него 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 щелочных металлов и аммония. Поэтому присутствие в исходном продукте щелочных металлов нежелательно, так как они плохо отделяются при кристаллизации из-за образования двойных солей типа  $MUO_2(NO_3)_3$ .

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 выпадают 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 получают в том случае, если раствор оставляют стоять при комнатной температуре и кристаллизация медленно протекает по мере испарения растворителя.

Технологическая схема очистки технической закиси-оксида урана методом кристаллизации показана на рис. 126. При включении в нее операций упаривания растворов досуха, растворения в горячей воде и фильтрования от нерастворимого осадка после трех перекристаллизаций удается получить химически чистый уранилнитрат [156].

### 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 гидроокись уранила, трехокись 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 уранила, константы образования комплексов и свойства последних описаны в гл. VIII и XII, в параграфах, посвященных карбонатному выщелачиванию урановых руд.

По карбонатному методу очистки к подогретым растворам после обработки концентратов серной или азотной кислотами добавляют горячий раствор карбоната натрия или аммония из расчета небольшого избытка по сравнению со стехиометрическим количеством.

Большая часть ионов сопровождающих уран элементов, таких, как  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Li^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  и др., образуют в карбонатных растворах плохорастворимые соединения — карбонаты, основные соли и гидроокиси [158]. 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

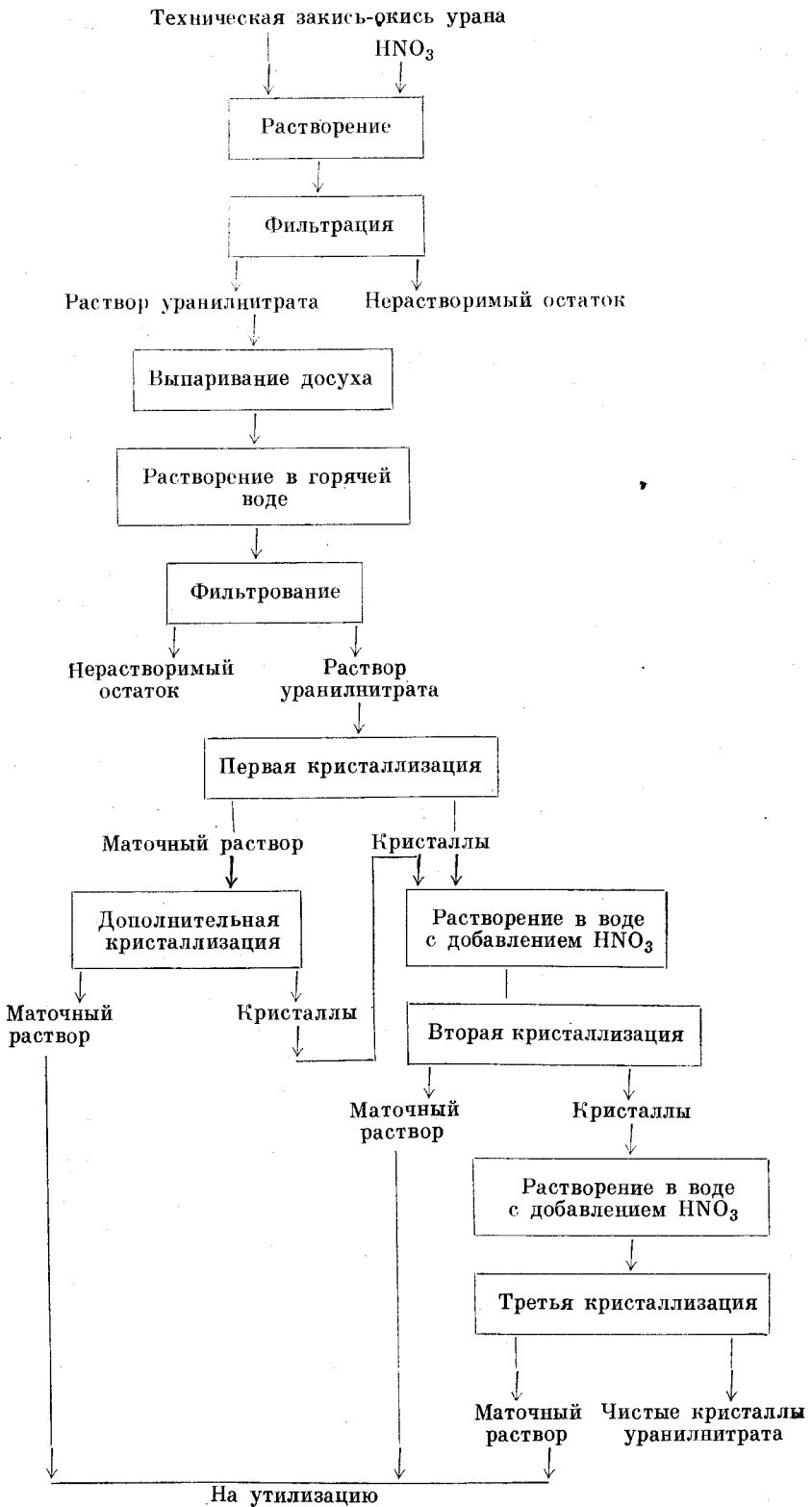


Рис. 126. Очистка технической закиси-оксида урана методом кристаллизации уранилнитрата.



в виде основного карбоната; карбонаты двухвалентного железа в данных условиях также частично растворяются. В избытке карбоната аммония в раствор частично переходят: двухвалентная медь — в виде карбонатного комплекса  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ ; марганец — в виде двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MnCO}_3$ ; алюминий — в виде двойного карбоната алюминия с щелочными металлами [159]. 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 в 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 используется несколько схем карбонатной очистки.

На рис. 127 приводится наиболее типичная схема, применяемая на канадском урановом заводе в Порт-Хоупе [16]. 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 производятся с целью очистки продукта от натрия. Вследствие сложности и малой рентабельности этих операций в настоящее время они не применяются. 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

Существуют 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 оксалата четырехвалентного урана позволяет получать закись-окись, пригодную для дальнейшей ее переработки на двуокись и кондиционный тетрафторид урана [156]. 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 растворе-

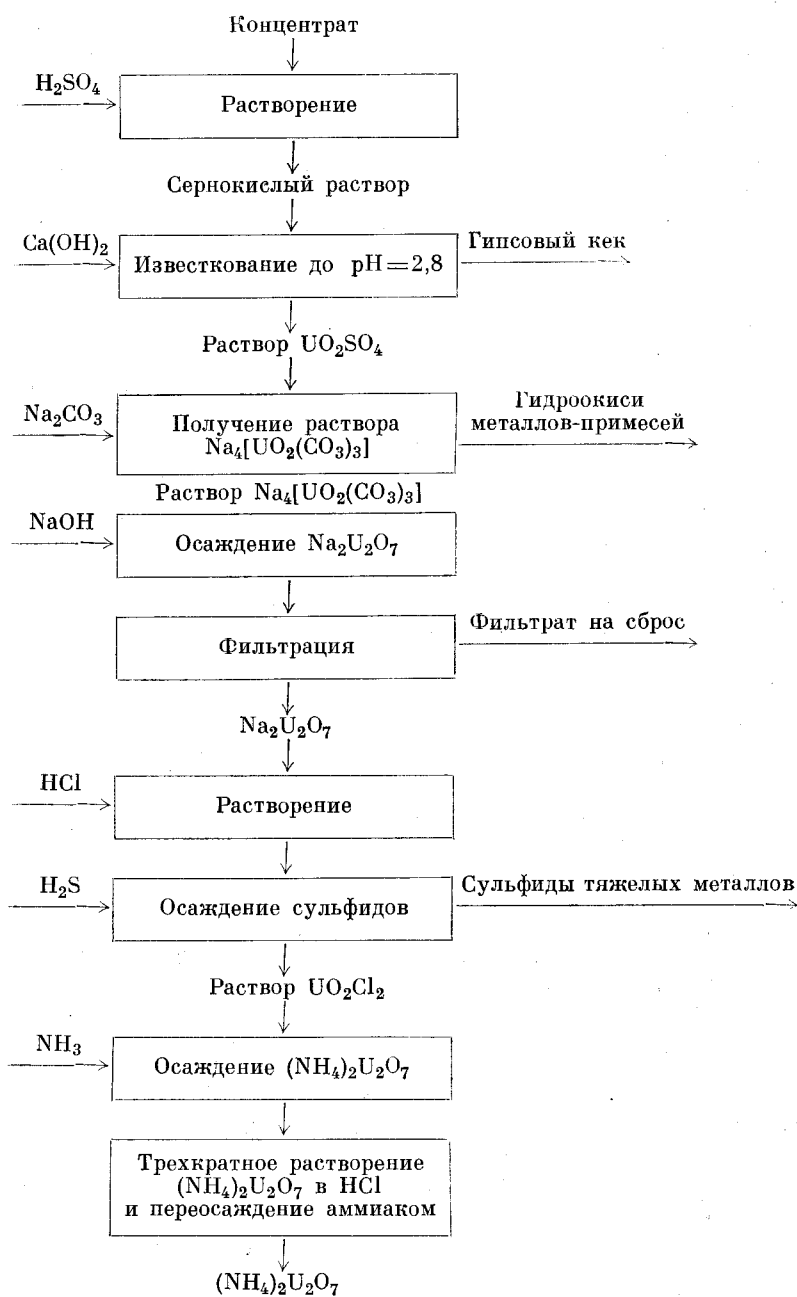
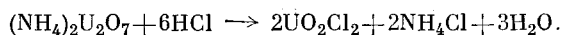


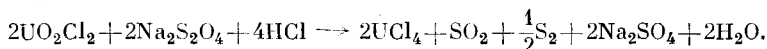
Рис. 127. Технологическая схема карбонатной очистки на заводе в Порт-Хоуп (Канада)

нии концентрата образуется уранилхлорид по реакции

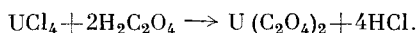


В раствор переходят также железо, марганец, кальций, ванадий, алюминий, кремний и другие элементы. Концентраты урана, полученные из азотнокислых растворов, обычно содержат соли азотной кислоты, которые осложняют восстановление урана до четырехвалентного состояния.

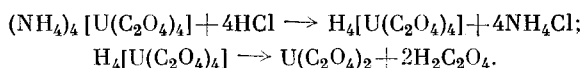
тому перед растворением их хорошо отмывают горячей водой. Растворение концентрата в соляной кислоте ведут в гуммированном реакторе при непрерывном перемешивании. Сначала в реактор заливают воду и 37%-ную соляную кислоту в соотношении 1 : 1, затем в течение 1—2 ч при непрерывном перемешивании загружают 45—50%-ный урановый концентрат из расчета на 300 л раствора кислоты 100 кг концентрата. По окончании загрузки концентрата температура раствора поддерживается примерно 65° С и в течение 30 мин продолжается перемешивание. Для коагуляции кремнекислоты в раствор вводится 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% и 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 температуре 80—90° С при 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 ураноксалат аммония разрушается при добавлении соляной кислоты с образованием оксалата четырехвалентного урана:

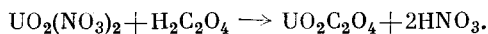


Полученные таким образом кристаллы оксалата урана прокаливаются до окиси.

Достоинством этого метода является то, что он позволяет отделить от урана железо, марганец, ванадий, хром, фосфор, кремний, никель, бор, щелочно-земельные и щелочные металлы. Но он имеет также и крупные недостатки:

1) слишком высокий 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 редко-

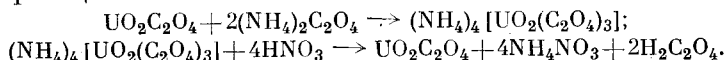
земельных элементов в кислотах не растворяются, так же, как и оксалат урана, но в присутствии последнего их растворимость повышается, что создает благоприятные условия для отделения редкоземельных элементов этим методом от урана.

Химические концентраты предварительно прокаливаются при 700—800° С и растворяются в азотной кислоте. Нерастворимый остаток отфильтровывается, а из раствора осаждаются уранилоксалат. Для этого в реактор из нержавеющей стали заливают раствор уранилнитрата с удельным весом 1,3—1,4 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.

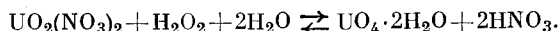
Применение комплексных соединений уранилоксалатов позволяет производить дополнительную очистку урана от примесей. Образование комплексных соединений и выделение уранилоксалата происходит по следующим реакциям:



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, pH = 2—2,5 и концентрации урана в растворе от 25 до 250 г/л [158]. 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 совместно с перекисью урана. Остальные примеси остаются в маточном растворе и отделяются от урана. На урановых заводах Франции [123] и Бельгии [160] пероксидная очистка применяется после экстракционного метода очистки уранилнитрата. При этом происходит дополнительная очистка от натрия, лития, магния, кальция, алюминия, редкоземельных и других элементов.

### § 3. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ УРАНА

#### Общие определения

Экстракционный метод разделения основан на свойстве не смешивающихся с водой органических растворителей (спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, альдегиды, фосфорорганические кислородсодержащие соединения, амины) избирательно образовывать с соединениями урана комплексы, которые растворимы в избытке растворителя. При смешении водных растворов урана и органических растворителей уран распределяется между водной и органической фазами, причем всегда можно подобрать условия, при которых уран количественно переходит в органический растворитель, а примеси остаются в водной фазе. После экстракции производится разделение фаз, экстрагируемое вещество извлекается из органической фазы, которая повторно направляется на экстрагирование.

В результате экстракционного разделения веществ твердая фаза, как правило, не образуется. Это обстоятельство является большим преимуществом перед осадительными операциями концентрирования урана, так как при осаждении урановых концентратов примеси в большинстве своем осаждаются совместно с ураном и тем самым усложняют дальнейшую переработку этих продуктов. При экстракционном извлечении урана достигается концентрирование его с одновременной очисткой от примесей.

При проведении осадительных операций всегда остается некоторое количество урана в сбросных фильтрах, причем чем ниже исходное содержание урана в растворе, тем меньше извлечение его в концентрат. Экстракционный метод лишен этого недостатка, так как извлечение урана в органическую фазу сравнительно мало зависит от его исходной концентрации в растворе. При экстракционном извлечении урана также резко снижается объем сбросных растворов.

Можно отметить также и другие преимущества экстракционного метода извлечения урана перед осадительным. Прежде всего осаждение и кристаллизация осадков — сравнительно длительный и сложный процесс, в то время как экстракционное равновесие устанавливается в течение нескольких десятков минут. В связи с наличием при экстракции только жидких фаз значительно упрощается также аппаратное оформление процесса, который можно полностью автоматизировать.

Экстракционный метод извлечения урана из растворов и пульп имеет ряд преимуществ и перед сорбционными методами: например, экстрагенты, как правило, значительно дешевле ионообменных смол; емкость их по урану намного выше, чем твердых сорбентов; аппаратное оформление экстракционных процессов обычно проще и компактнее, чем сорбционных.

По своей природе экстракционные процессы являются типичными диффузионными процессами, поэтому эффективность их зависит от ряда 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:

$$\mu = \frac{G_{\text{орг}}}{G_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}}V_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}V_{\text{водн}}} = mK_p,$$

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, выраженное в %.

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.

Для проведения процесса экстракции урана на практике наиболее часто используются аппараты периодического и непрерывного действия. К последним относятся экстракционные насадочные колонны (см. рис. 122), аппараты типа смесителя-отстойника (см. рис. 123) и пульсирующие колонны (см. часть третью, рис. 28 и 29).

В качестве экстрагирующих растворителей для солей уранила применяются или применялись следующие вещества: диэтиловый эфир, трибутилфосфат (ТБФ), теноилтрифторацетон (ТТА), метилизобутилкетон (гексон), метилэтилкетон, додецилфосфорная кислота и др. (см. табл. 74). Свойства некоторых из них приводятся в табл. 79 [161].

При выборе экстрагента руководствуются не только значениями коэффициентов распределения, но и чисто технологическими соображениями: его взрывобезопасностью, потерями при экстракции и реэкстракции, простотой регенерации и др. Большое значение имеет растворимость органического растворителя в воде, так как суммарный объем водной фазы

в процессах экстракции, промывки экстрагента, реэкстракции и регенерации экстрагента иногда в несколько раз превышает объем органической фазы. Поэтому при заметной растворимости экстрагента в воде будут наблюдаться его большие потери. Чтобы избежать этого, применяют экстрагенты, не растворяющиеся или слабо растворяющиеся в воде.

Т а б л и ц а 79

Физико-химические свойства некоторых экстрагентов, применяемых для извлечения урана

Экстрагент	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/100 мл	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Температура вспышки, °С	Вязкость, сПз
Диэтиловый эфир	34,5	7,5	0,71	-41	0,24
Дибутиловый эфир	142,0	0,04	0,77	—	—
Метилизобутилкетон (гексон)	73,6	3,7	0,81	-7	—
Трибутилфосфат	289 (разлагается)	0,6	0,97	145	3,45
Монодецилфосфорная кислота	—	0,065	1	Негорючий	3—4
Диизоамилловый эфир метилфосфорной кислоты	—	0,045	1	»	3—4
Октилпирофосфат	—	0,003	—	100	—
Триоктиламин	340	0,0007	0,82	145	—
Керосин	170—240	Нерастворим	0,74	62	0,3—0,5

Для уменьшения потерь экстрагента в воде иногда применяют разбавители, хорошо растворяющие экстрагент, но не смешивающиеся с водой. При выборе экстрагента учитывается также разность удельных весов органической и водной фаз. Чем больше эта разница, тем быстрее и полнее протекает расслаивание. Экстрагенты с большим удельным весом разбавляют легкими углеводородными разбавителями. При этом следует учитывать, что при экстракции удельный вес водных растворов уменьшается, а удельный вес органической фазы возрастает. Для уменьшения потерь экстрагента, а также для большей безопасности экстрагенты должны иметь минимальную летучесть и относительно высокую температуру вспышки.

Теория и практика применения экстракционного метода в урановой промышленности подробно описаны в ряде монографий [162, 163]. Здесь будет рассмотрена экстракция урана только наиболее часто применяемым экстрагентом — трибутилфосфатом.

### 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 гидролизуетея как в щелочной, так и в кислой среде. Гидролиз протекает ступенчато, причем последовательно от ТБФ отщепляется 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 вышеуказанных бутилфосфатов приводятся в табл. 80 [30].

## Физические свойства нормальных бутилфосфатов

Свойства	Трибутилфосфат (ТБФ)	Дибутылфосфат (ДБФ)	Монобутилфосфат (МБФ)
Химическая формула	$(C_4H_9O)_3PO$	$(C_4H_9O)_2(OH)PO$	$(C_4H_9O)(OH)_2PO$
Молекулярный вес	266,32	240,2	154,1
Цвет	Бесцветный	Бледно-желтый	Бесцветный
Плотность 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, мз:			
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/л	64	79	—
Поверхностное натяжение при 25° С, дин/см	25	—	—

Как видно из табл. 80, ТБФ остается жидкостью в широком интервале температур (от  $-80$  до  $+289^\circ\text{C}$ ) и нелетуч 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 (метилизобутилкетон) и керосин.

Гексон, поступающий в продажу, — очищенный углеводород, кипящий при  $65-75^\circ\text{C}$ , состоит в основном из *n*-гексона с небольшой примесью других производных нефти. Плотность его при  $15^\circ\text{C}$  равна  $0,680-0,690$  г/см<sup>3</sup>, температура вспышки  $23^\circ\text{C}$ .

Керосин представляет собой сложный нефтяной дистиллят, кипящий в пределах  $190-270^\circ\text{C}$ . Плотность керосина при  $25^\circ\text{C}$   $0,8$  г/см<sup>3</sup>, температура вспышки  $38-43^\circ\text{C}$ .

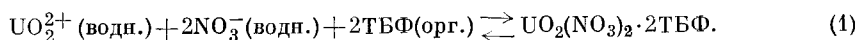
Добавление разбавителя улучшает свойства ТБФ так экстрагента, но при значительных разбавлениях для обеспечения необходимой производительности требуется перерабатывать большие объемы жидкостей, что увеличивает стоимость оборудования. При высоких концентрациях ТБФ



в разбавителе проявляются другие нежелательные свойства экстрагента. Например, при 35%-ной концентрации ТБФ в керосине плотность экстракта может превысить плотность пульпы, поступающей на экстракцию, что приведет к обращению фаз в экстракторе. 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 трибутилфосфатом установлено, что изменение концентраций ТБФ 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:

$$K = \frac{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}}{[\text{UO}_2^{2+}(\text{водн.})][\text{NO}_3^-(\text{водн.})]^2 [\text{ТБФ}(\text{орг.})]^2}. \quad (2)$$

Здесь в скобках даются молекулярные концентрации, а  $\text{ТБФ}_{\text{орг}}$  в знаменателе означает свободный или не связанный в комплекс с уранилнитратом ТБФ, концентрация которого определяется разностью

$$\text{ТБФ}(\text{общ.}) - 2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{орг.}), \quad (3)$$

где  $[\text{ТБФ}(\text{общ.})]$  — начальная концентрация ТБФ, а  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{орг.})$  — концентрация уранилнитрата в равновесной органической фазе. Тогда уравнение (2) для константы равновесия можно переписать так:

$$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}] = K \cdot [\text{UO}_2^{2+}(\text{водн.})][\text{NO}_3^-(\text{водн.})]^2 [\text{ТБФ}(\text{орг.})]^2. \quad (4)$$

Отсюда следует, что количество перешедшего в равновесную органическую фазу урана прямо пропорционально концентрации урана в водной фазе, квадрату концентрации нитрат-иона в водной фазе и квадрату концентрации свободного ТБФ в органической фазе.

Такой термодинамический подход облегчает понимание физической химии экстракции урана, но не отражает истинного ее механизма. Дело в том, что используемые растворы не являются термодинамически идеальными и поэтому необходимо вводить поправки на активность. Величины же активностей компонентов известны лишь для некоторых чистых растворов. Но если даже вводить поправки на активность для более чистых растворов, то при изменении в широких пределах концентраций различных компонентов константа равновесия  $K$  в уравнении (2) может изменяться в 10 и более раз. Вероятно, это происходит потому, что уравнение (2) не полностью отражает происходящие химические реакции. Поэтому для проектирования и эксплуатации экстракционного оборудования обычно пользуются не расчетными, а эмпирическими данными о коэффициентах распределения, полученными в результате большого количества опытов при различных условиях экстракции.

Для изображения экспериментальных данных по экстракции прибегают к различным графическим методам. Наиболее простыми из них являются графические зависимости между равновесными концентрациями урана в органической и водной фазах в простых (или логарифмических) координатах. Для системы водный раствор нитрата уранила — 30%-ный раствор ТБФ в керосине такие графики приведены на рис. 128. На рис. 129 дается зависимость коэффициента распределения  $K_D$  от концентрации урана в водной фазе для этой системы. На приведенных графиках в качестве параметра взята концентрация азотной кислоты в водной фазе, используемой как источник нитрат-ионов для высаливания.

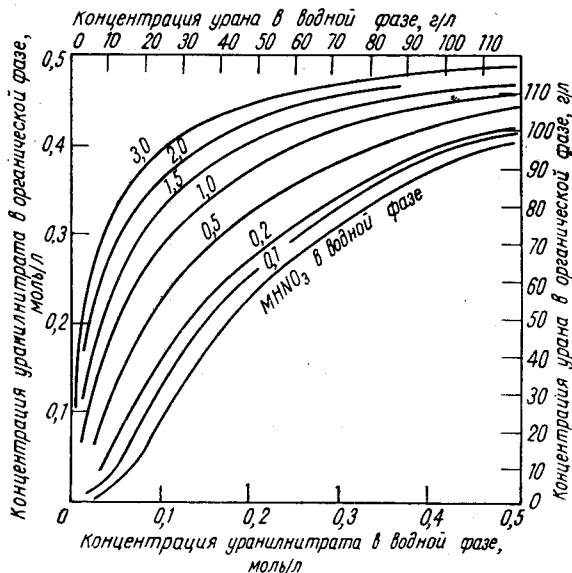


Рис. 128. Кривые равновесного распределения урана между водной и органической фазами в системе водный раствор нитрата уранила — 30%-ный раствор ТБФ в керосине при комнатной температуре.

Влияние увеличения концентрации азотной кислоты в водной фазе на коэффициент распределения видно на рис. 130. При низких концентрациях азотной кислоты с добавлением уранилнитрата коэффициент распределения возрастает вследствие эффекта самовысаливания. Однако в дальнейшем, в результате снижения концентрации ТБФ в органической фазе, коэффициент распределения проходит через максимум и уменьшается. При очень высоких концентрациях уранилнитрата органическая фаза соответствует составу 1 моль уранилнитрата на 2 моля трибутилфосфата, что соответствует образованию комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF$ .

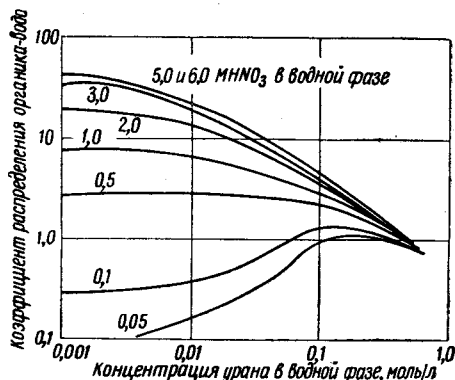


Рис. 129. Зависимость коэффициента распределения урана от малых концентраций урана в водной фазе в системе водный раствор уранила — ТБФ в керосине при комнатной температуре.

Уменьшение количества воды в органической фазе с увеличением концентрации уранилнитрата показывает, что экстрагируемый комплекс не содержит воды. Азотная кислота, действующая как типичный высаливатель, увеличивает коэффициент распределения при всех и особенно при низких концентрациях  $UO_2(NO_3)_2$ , когда не происходит самовысаливания и насыщения растворителя. Если, например, водная фаза содержит менее 10 г/л урана,  $K_D$  может быть увеличен изменением концентрации азотной кислоты в пределах 3—6 N до 300 и более.

Как только органическая фаза становится насыщенной по урану, высаливатели оказывают меньшее влияние. Согласно уравнению (4) коэффициент распределения  $K_p$  изменяется пропорционально квадрату концентрации трибутилфосфата.

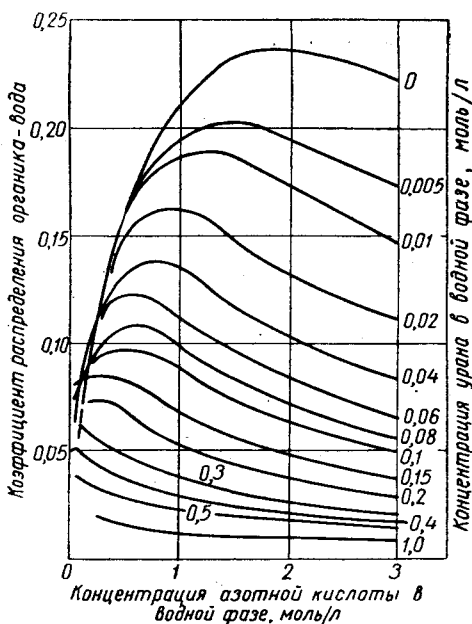


Рис. 130. Зависимость коэффициента распределения азотной кислоты при комнатной температуре от концентраций уранилнитрата и азотной кислоты в водной фазе. Растворитель — 30%-ный раствор ТБФ в керосине.

Это справедливо при низкой концентрации урана и нулевой концентрации азотной кислоты. При высоких концентрациях кислоты зависимость коэффициента распределения от концентрации трибутилфосфата приближается к линейной.

При увеличении температуры значение  $K_p$  для урана уменьшается. Это явление менее выражено при высоких концентрациях урана. В табл. 81 показано, что обладающие большой высаливающей способностью нитраты увеличивают коэффициент распределения  $K_p$  в определенной последовательности [30].

Аналогично экстракции в эфирной системе 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 фтор-иона, образуя с ним комплексный ион. Как видно из рис. 130, азотная кислота также экстрагируется

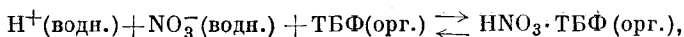
Таблица 81

Влияние добавок азотнокислых солей на коэффициент распределения урана между органической и водной фазами при экстракции 25%-ным раствором ТБФ в гексоне из водных растворов с содержанием урана 1 г/л

Состав добавленной азотнокислой соли, концентрация 4N	$K_p$	Состав добавленной азотнокислой соли, концентрация 4N	$K_p$
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	72	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	340
KNO <sub>3</sub>	110	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	820
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	200	LiNO <sub>3</sub>	1370
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	206	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1740
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	290	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1770
NaNO <sub>3</sub>	310		

трибутилфосфатом, но ее коэффициент распределения приблизительно в 10 раз меньше, чем коэффициент распределения урана.

Экстракция азотной кислоты происходит по реакции



в результате которой одна молекула ТБФ соединяется с одной молекулой  $\text{HNO}_3$ .

При концентрации  $\text{HNO}_3$  свыше 5 *N* может образовываться комплекс  $2\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$ . Как и при экстракции урана, повышение концентрации нитрат-ионов в водной фазе увеличивает коэффициент распределения азотной кислоты вследствие самовысаливания азотной кислотой (см. рис. 130). Этому увеличению препятствует эффект насыщения трибутилфосфата, что вызывается тем, что все большее количество трибутилфосфата связывается в комплекс. Поэтому с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициент распределения проходит через максимум. Уран, экстрагируемый гораздо легче, вытесняет азотную кислоту из органической фазы. Поэтому при высоких концентрациях урана коэффициент распределения азотной кислоты падает до очень низких значений. В обычных условиях (25% ТБФ, 1—3 *N*  $\text{HNO}_3$ ) 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. 82).

Таблица 82

Распределение различных нитратов между водной и органической фазами

Ион	Состав водной фазы	Концентрация ТБФ, вес. %	$K_r$
$\text{Al}^{3+}$	4,7 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 7,2 г/л Al	15	0,0003
$\text{Ca}^{2+}$	4,7 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 7,5 г/л Ca	15	0,0003
$\text{Ca}^{2+}$	1 <i>M</i> $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	30	0,008
$\text{Co}^{2+}$	2,14 <i>M</i> $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	60	0,002
$\text{Cr}^{3+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 1 <i>M</i> $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	100	0,0001
$\text{Cr}^{3+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 1,9 <i>M</i> $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	100	0,0001
$\text{Cu}^{2+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 0,8 <i>M</i> $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	100	0,0004
$\text{Fe}^{2+}$	4,7 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 0,7 г/л Fe	15	0,005
$\text{Fe}^{3+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$	22,5	0,002
$\text{Mg}^{2+}$	4,7 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 2 <i>M</i> $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	15	0,0003
$\text{Na}^+$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 0,2 <i>M</i> $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4 г/л Na	30	0,0003
$\text{Ni}^{2+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 0,9 <i>M</i> $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	100	0,00006
$\text{Na}^+$	2 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 0,18 <i>M</i> $\text{NaNO}_3$	12,5	0,003
$\text{Zn}^{2+}$	2 <i>M</i> $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	12,5	0,0001
$\text{Ce}^{4+}$	1 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , 0,01 <i>M</i> $\text{Ce}^{4+}$	100	52
$\text{Eu}^{3+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , следы $\text{Eu}^{3+}$	22,5	0,04
$\text{Th}^{4+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , следы $\text{Th}^{4+}$	22,5	0,74
$\text{V}^{3+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , следы $\text{V}^{3+}$	22,5	0,005
$\text{Mo}^{6+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , следы $\text{Mo}^{6+}$	22,5	0,001
$\text{V}^{5+}$	3 <i>M</i> $\text{HNO}_3$ , следы $\text{V}^{5+}$	22,5	0,01

Из табл. 82 видно, что для большинства элементов, сопровождающих уран, это условие обычно выполняется [30]. Исключением являются только ионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ . Ион церия (IV), однако, при нормальных условиях экстракции 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.

## Аппаратура и технология экстракции ТБФ

В качестве примера промышленного применения экстракции смесью ТБФ — керосин рассмотрим типовое оборудование и технологию на одном из заводов США [30].

Технологическая схема установки для экстракции смесью ТБФ—керосин на аффинажном заводе в Фернольде показана на рис. 131. Уста-

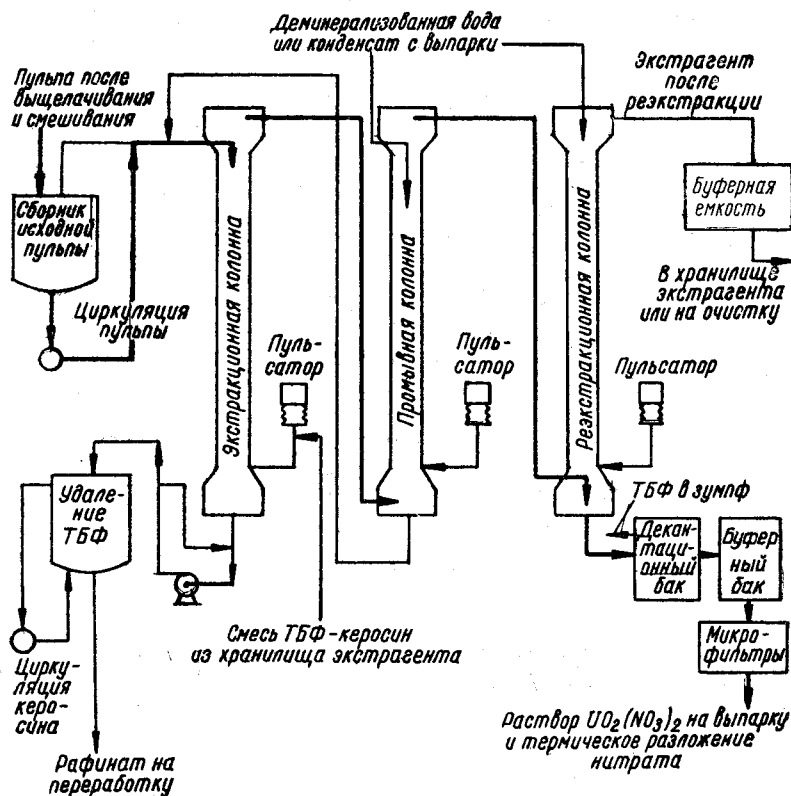


Рис. 131. Технологическая схема установки для экстракции смесью ТБФ — керосин на аффинажном заводе в Фернольде (США).

новка состоит из экстракционной, промывной и реэкстракционной пульсирующих колонн. Важнейшие характеристики этих колонн приводятся в табл. 83.

Таблица 83

Характеристики колонн аффинажного завода в Фернольде

Характеристики	Экстракционная колонна	Промывная и реэкстракционная колонны
Общая высота, м	10,8	10,5
Высота зоны массообмена, м	7,5	7,5
<i>Размеры тарелок</i>		
Расстояние между тарелками, мм	50	50
Толщина тарелки, мм	1,5	1,5
Диаметр отверстий в тарелке, мм	4,7	4,7
Свободное сечение тарелки, %	23	23
Расстояние между центрами отверстий, расположенных по треугольной системе, мм	9,3	6,2

Все колонны оборудованы пульсаторами с тефлоновыми сильфонами. Конструкция пульсаторов позволяет регулировать форму колебания, частоту и амплитуду пульсации. Обычно применяется пульсация синусоидальной формы с амплитудой от 12 до 25 мм и частотой 40—75 колебаний в минуту.

### Экстракционная колонна

Как видно из схемы на рис. 131, пульпа из емкостей смешения перекачивается в бак питания экстракционной колонны, снабженной байпасной линией для рециркуляции. Это позволяет поддерживать высокую скорость движения пульпы и предотвращает возможность осаждения взвешенных частиц. От рециркуляционной линии имеется ответвление для подачи исходной пульпы в верхнюю часть экстракционной колонны. Поток экстрагента вводится обычно через линию, идущую от пульсатора, что значительно уменьшает коррозию последнего.

Экстрагент в колонне является сплошной фазой. Скорость его поступления в колонну может поддерживаться постоянной при помощи регулятора потока, но несколько изменяется в зависимости от состава водной пульпы, поступающей на экстракцию.

Контактирование пульпы и экстрагента в колонне осуществляется с помощью форсуночных смесителей (рис. 132), так как этот тип устройства для контактирования фаз при работе с пульпами (и растворами, склонными давать осадки  $\text{CaSO}_4$  и др.) оказался наиболее эффективным.

Скорость поступления пульпы регулируется таким образом, чтобы концентрация урана в органическом растворе, выходящем из верхней части колонны, составляла примерно 95—110 г/л и концентрация азотной кислоты — 0,2 моль/л при плотности органического раствора 0,995—1,010 г/см<sup>3</sup>. Эта величина соответствует 80%-ному насыщению экстрагента ураном. Отношение органического потока к водному в экстракционной колонне поддерживается примерно 9 : 5 при средней нагрузке по сумме обеих фаз около 42 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. При нормальной работе на поверхности раздела фаз и на дне колонны постоянно скапливается некоторое количество твердого вещества. Периодически это вещество должно удаляться и пропускаться через зумпфовую регенерационную систему.

При переработке некоторых видов сырья происходит значительное эмульгирование. В этом случае необходимо снижать скорости подачи потоков в колонну или полностью останавливать работу и затем начинать ее при более низкой производительности.

При переработке других видов сырья, содержащих большое количество кальция и сульфата (например, руды типа урановой смолки), происходит нарастание осадка на внутренних поверхностях колонны. Когда

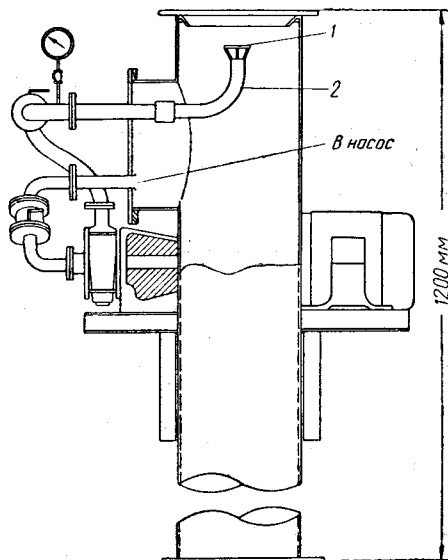


Рис. 132. Секции многоступенчатой экстракционной колонны с форсуночными смесителями:

1 — отбойная тарелка; 2 — форсунка.

слой осадка становится слишком толстым и нарушает нормальную работу, колонна должна быть остановлена и очищена.

Рафинат, выходящий из нижней части колонны, содержит в среднем урана  $0,1 \text{ г/л}$  или меньше (предельно допустимое содержание  $0,2 \text{ г/л}$ ), а также некоторое количество экстрагента, адсорбированного на твердых частицах.

Пульпа промывается керосином в одноступенчатом смесителе-отстойнике для снижения содержания ТБФ до концентрации ниже  $0,2 \text{ г/л}$ . Это позволяет устранять опасность реакций ТБФ с нитратами при высоких температурах на стадии переработки водно-хвостовых пульп.

Промывной керосин обычно используется для приготовления свежего экстрагента и таким образом возвращается в цикл. От рафината отбирается проба, и если содержание в нем урана и органических веществ не превышает установленных пределов, он направляется в отделение переработки рафинатов, где производится термическое разложение нитратов для регенерации азотной кислоты.

### Промывная колонна

Урансодержащий органический раствор, выходящий из верхней части экстракционной колонны, направляется в нижнюю часть промывной колонны. В верхнюю часть промывной колонны поступает получаемый при упаривании готового раствора слабокислый конденсат (см. ниже), содержащий менее  $1\% \text{ HNO}_3$ . Водная фаза в промывной колонне сплошная. В тех случаях, когда конденсат отсутствует, для промывки применяется дистиллированная вода.

Отношение органической и водной фаз в этой колонне обычно поддерживается равным  $9 : 1$ , но при переработке очень загрязненного сырья оно снижается до  $6 : 1$ . Нагрузка промывной колонны в среднем составляет около  $38,0 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ . В этой колонне азотная кислота и основные примеси переходят в водную фазу вместе с некоторым количеством урана.

Промывная колонна работает при температуре, не отличающейся от температуры окружающей среды. Частота пульсаций с амплитудой  $12,7 \text{ мм}$  составляет  $50$  колебаний в  $1 \text{ мин}$ .

В выходящем из колонны водном растворе содержится урана около  $9,0 \text{ г/л}$  (при концентрации урана в органическом растворе  $110 \text{ г/л}$ ).

Промывной раствор объединяется с пульпой, поступающей на экстракцию в верхнюю часть экстракционной колонны. Органический раствор, выходящий из промывной колонны и содержащий урана около  $100 \text{ г/л}$  и азотной кислоты менее  $0,1 \text{ моль/г}$ , поступает в реакционную колонну.

### Реэкстракционная колонна

Органический раствор, поступающий в нижнюю часть реакционной колонны, является сплошной фазой. В верхнюю часть колонны подается слабокислый конденсат, содержащий менее  $1\%$  азотной кислоты. Применение слабокислого конденсата как в этой, так и в промывной колонне диктуется чисто экономическими соображениями. Дистиллированная вода, содержащая менее  $5 \cdot 10^{-5}\%$  твердого вещества, применяется только в отсутствие конденсата.

Ввиду того, что повышение температуры благоприятствует реакционной, вода или конденсат предварительно нагреваются до  $66^\circ \text{C}$ . Частота пульсации с амплитудой  $12 \text{ мм}$  также равна  $50$  колебаниям в  $1 \text{ мин}$ .

Колонна работает при отношении расхода фаз  $1 : 1$  и нагрузке около  $27 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Водная фаза, выходящая из нижней части реакционной колонны, представляет чистый раствор нитрата уранила, содержащий урана около 100 г/л и азотной кислоты меньше 0,1 моль/л. Этот раствор, называемый готовым, пропускается затем через вспомогательную емкость, где происходит окончательное отделение небольших количеств захваченного экстрагента.

Эта предосторожность необходима для предотвращения попадания органических веществ на последующую упарку и стадию термического разложения нитратов, на которой органические вещества могут при высокой температуре бурно реагировать с нитратами.

Затем раствор пропускается через фильтр из спеченного порошка нержавеющей стали (с отверстиями диаметром 20 мк) с целью удаления следов взвешенных твердых частиц.

Ежечасно от этого раствора отбираются пробы, которые анализируются на содержание урана, азотной кислоты, железа и ТБФ. Среднесуточная проба анализируется на содержание примесей. Затем готовый раствор поступает на концентрирование и получение  $UO_3$  путем денитрации.

### Обработка экстрагента

Экстрагент, выходящий из верхней части реакционной колонны, возвращается на экстракцию. На выходе из колонны от него ежечасно отбираются пробы на содержание ТБФ, урана и примесей. Часть экстрагента (37,8 л/мин) пропускается через суперцентрифугу для удаления захваченных твердых частиц. При накоплении в экстрагенте продуктов гидролиза — дибутилфосфата (ДБФ) и монобутилфосфата (МБФ) — полная реакционная урана становится невозможной и потери урана с рафина-том, выходящим из экстрактора, значительно увеличиваются.

Если анализы экстрагента показывают, что после реакционной в нем остается урана более 2 г/л, то соответствующая партия экстрагента выводится из цикла и обрабатывается с целью удаления урана и продуктов гидролиза ТБФ. После этого она возвращается в емкость для хранения экстрагента. Экстрагент вначале промывается в одноступенчатом смесителе-отстойнике 5%-ным раствором соды. При этом дибутилфосфат и монобутилфосфат, являющиеся соединениями кислотного характера, образуют натриевые соли и легко растворяются в щелочном растворе.

Уран переходит в водную фазу с образованием растворимого уранил-трикарбонатного комплекса  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ . Затем с целью разрушения эмульсий и полной нейтрализации оставшейся щелочи экстрагент промывается во втором смесителе-отстойнике водой и в третьем — азотной кислотой (1 M).

Раствор карбоната натрия используется несколько раз и затем передается в зумпфовую регенерационную систему, где после подкисления растворенный уран осаждается окисью магния в виде диураната магния. Последний отфильтровывается и поступает в отделение растворения. Фильтрат используется для приготовления нового карбонатного раствора.

### Переработка рафината

Как показано на рис. 133, рафинат, выходящий из колонн первичной экстракции, после промывки керосином с целью удаления остатков растворителя направляется в выпарной аппарат с принудительной циркуляцией, где его объем уменьшается приблизительно в 10 раз. Температура в выпарном аппарате поддерживается в пределах от 93 до 99° С при остаточном давлении 500 мм рт. ст. Пар, содержащий около 23 вес. % азотной кислоты, направляется в систему регенерации азотной кислоты.



Сгущенная пульпа из выпарного аппарата поступает в две барабанные сушилки с паровым обогревом. При сушке большая часть воды и вся свободная азотная кислота удаляются и получается продукт с влажностью около 10%. Этот материал подается во вращающуюся трубчатую печь, обогреваемую газовым пламенем, где нитраты полностью разлагаются,

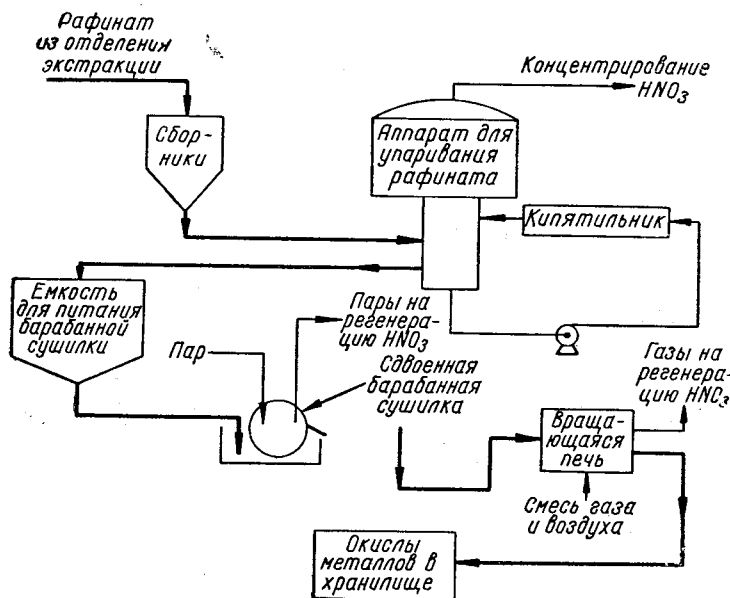


Рис. 133. Технологическая схема переработки рафината на аффинном заводе в Фернольде (США).

образуя твердый остаток окислов элементов, содержащихся в качестве примесей в исходном концентрате. Выделяющиеся газы поступают в поглотитель  $\text{HNO}_3$  для десорбции и концентрирования. Высушенный остаток окислов направляется пневмотранспортом в бетонное хранилище.

### Регенерация азотной кислоты

Газы, поступающие из отделений термического разложения нитрата уранила, отделений растворения руды и из печей прокаливания нитратов, получаемых из рафината, содержат большое количество окислов азота, воды и взвешенных твердых частиц. Эти газы объединяются и пропускаются через систему скрубберов, где из них удаляются пары азотной кислоты, часть водяных паров и твердые вещества. Получаемая при этом разбавленная азотная кислота направляется в аппарат для концентрирования. Твердые вещества предварительно отфильтровываются и поступают в отделение переработки рафинатов. Выходящие из скрубберов газы, содержащие окислы азота, пропускаются через окислительную систему, в которой  $\text{NO}$  переводится в  $\text{NO}_2$ . После этого  $\text{NO}_2$  поглощается в батарее параллельных абсорбционных башен с одновременным окислением. Слабая кислота, выходящая из этих башен, направляется на концентрирование.

Концентрирование производится в обычной барботажной дистилляционной колонне с 12 тарелками, расположенными на расстоянии 60 см друг от друга. Из нижней части этого аппарата выходит 55—60%-ная азотная кислота. Раствор, выходящий сверху колонны, содержит менее 0,5 вес.%  $\text{HNO}_3$ . Общее извлечение азотной кислоты в системе регенерации достигает примерно 92%.

## ГЛАВА XIV

### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ $UO_2$ , $UF_4$ и $UF_6$

Двуокись урана, его тетрафторид и гексафторид являются важными промежуточными продуктами в основном урановом производстве. 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 $UO_2$

Основным промежуточным продуктом для производства  $UO_2$  является трехокись урана, которую, как было указано в гл. VIII, можно получить различными методами.

На урановых заводах наиболее распространено производство  $UO_3$  из водного раствора уранилнитрата выпариванием с последующим прокаливанием нитрата и восстановлением  $UO_3$  водородом до  $UO_2$ . Процесс производства  $UO_2$  при этом состоит из трех основных стадий: 1) выпаривания раствора уранилнитрата до концентрации, соответствующей составу  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; 2) прокалывания этой соли до  $UO_3$  и 3) восстановления  $UO_3$  водородом до  $UO_2$ .

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 0,05 N.

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  $UO_2(NO_3)_2 - H_2O$  (см. рис. 125). Шестигидратный 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  $UO_2$  и окислов азота. Термическое разложение уранилнитрата в вакууме протекает значительно быстрее, чем при атмосферном давлении. Однако денитрация в вакууме при отсутствии жидкой фазы дает продукт в виде аморфной  $UO_3$ .

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 вращают-

ся 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

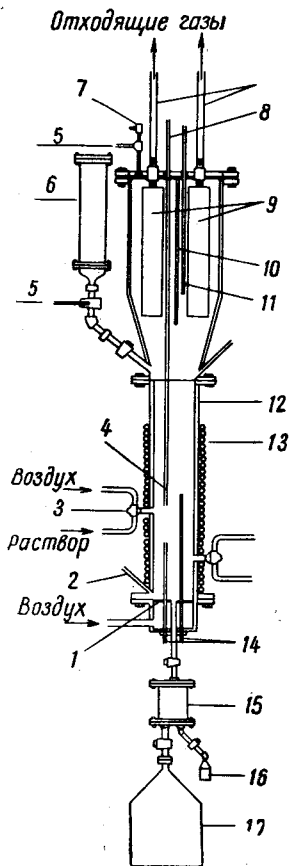


Рис. 134. Аппарат для денитрации по методу кипящего слоя:

1 — пористая перегородка из нержавеющей стали; 2 — трубка для замера давления; 3 — распылитель; 4 — кипящий слой  $UO_2$ ; 5 — очистка воздуха; 6 — загрузочный бункер; 7 — предохранительный клапан для сброса давления; 8 — измеритель уровня кипящего слоя; 9 — пористые фильтры; 10 — разделительная перегородка; 11 — гнезда для термопар; 12 — реакционная камера; 13 — нагреватели; 14 — трубки для термопар; 15 — емкость для продукта; 16 — проботборник; 17 — бункер для продукта.

слое в вертикальной трубе из нержавеющей стали (рис. 134) [30]. Раствор уранилнитрата подается в аппарат сбоку под давлением и распыляется форсункой в средней части трубы. Горячий воздух подается под давлением через пористую перегородку, устроенную на дне аппарата.

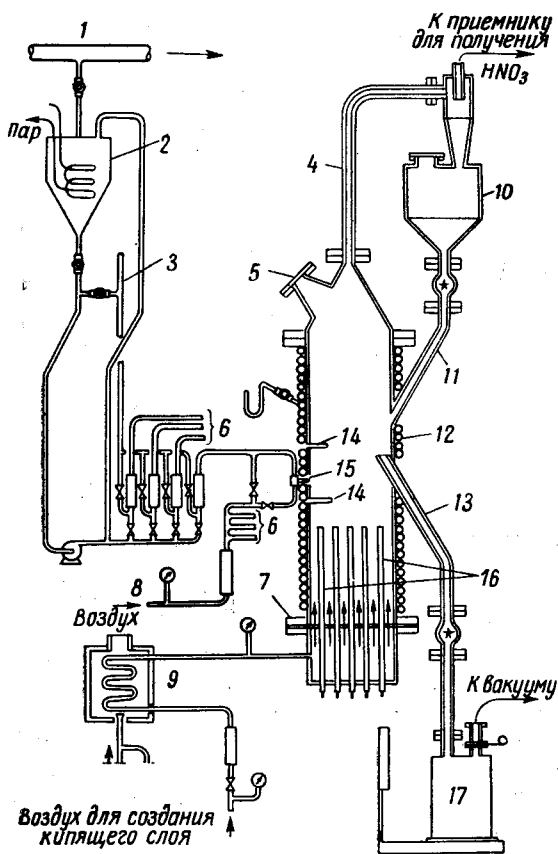


Рис. 135. Полупроизводственный аппарат для разложения уранилнитрата по методу кипящего слоя:

1 — трубопровод, подающий раствор уранилнитрата; 2 — бак для уранилнитрата; 3 — вода; 4 — отходящие газы; 5 — люк для очистки; 6 — сопла; 7 — воздухораспределительная решетка; 8 — распылитель воздуха; 9 — calorifier для нагревания воздуха; 10 — бункер для улавливания порошка; 11 — труба для возврата улавливаемого порошка; 12 — наружные электроннагреватели; 13 — линия выхода продукта; 14 — гнездо для термопар; 15 — форсунка для распыления раствора; 16 — внутренние электроннагреватели; 17 — приемник  $UO_2$ .

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. 134) [30]. Раствор уранилнитрата подается в аппарат сбоку под давлением и распыляется форсункой в средней части трубы. Горячий воздух подается под давлением через пористую перегородку, устроенную на дне аппарата.

Капли распыленного раствора превращаются в быстро падающие частицы  $UO_3$ , которые оседают на дно аппарата и затем выгружаются. Газовые продукты реакции направляются в верхнюю часть аппарата через серию металлических пористых фильтров.

На урановом заводе Маллинкродта (США) в 1957 г. пущен полупроизводственный аппарат для денитрации по методу кипящего слоя (рис. 135) производительностью 750 кг  $UO_3$  с 1 м<sup>2</sup> площади в 1 ч.

Качество порошка  $UO_3$ , полученной в различных аппаратах для денитрации, характеризуется данными анализа в табл. 84 [30].

Т а б л и ц а 84

Результаты анализа  $UO_3$ , полученной в различных аппаратах для денитрации

Аппарат	Содержание, %					Насыпной вес с утряской, г/см <sup>3</sup>
	$UO_3$	$NO_3$	$H_2O$	$U_3O_8$	S	
<i>Периодического действия</i>						
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
<i>Непрерывного действия</i>						
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  $UO_3$  водородом до  $UO_2$  осуществляется также в аппаратах периодического и непрерывного действия. Наиболее распространенная конструкция аппарата для периодического восстановления представляет собой горизонтальную трубу из нержавеющей стали [30]. В реакторе имеются полки, на которые ставятся лодочки, загруженные порошком  $UO_3$ . 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, которая автоматически поддерживает температуру реакции восстановления равной 820°С. Восстановление длится около 5 ч, после чего реактор извлекают из печи и охлаждают сначала сжатым воздухом, а затем водой. Охлаждение  $UO_2$  проводят под током водорода. Расход водорода примерно в 1,5 раза больше, чем это требуется по реакции.

Восстановление  $UO_3$  можно проводить в горизонтальных трубчатых печах, как это делается в металлургии вольфрама и молибдена.

Для непрерывного процесса восстановления  $UO_3$  разработаны три типа реакторов: 1) реактор с движущимся слоем, 2) реактор с кипящим слоем и 3) реактор с транспортировкой материала путем вибрации.

В реакторе с движущимся слоем перемещение  $UO_3$  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  $UO_3$  поступает в шнековый питатель. Если  $UO_3$  находится в передвижном бункере, последний краном устанавливают на платформу и соединяют с питателем реакторной трубы. При восстановлении  $UO_3$  в движущемся слое важное значение имеет температура восстановления, скорость подачи

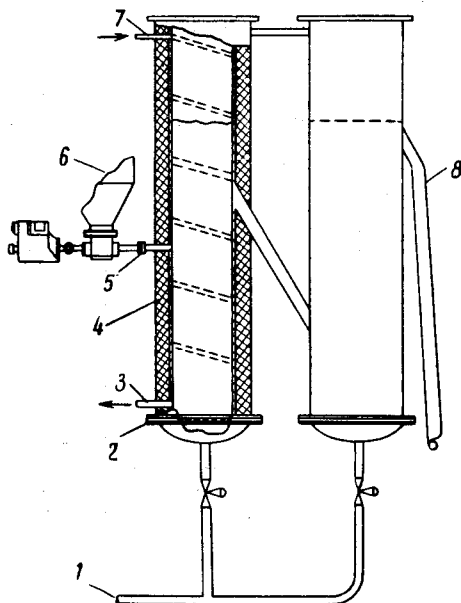


Рис. 136. Схема аппарата, работающего по принципу кипящего слоя:

1 — линия подачи газа; 2 — пористая металлическая перегородка; 3 — патрубок для выхода пара; 4 — электрический нагреватель; 5 — шнек; 6 — питатель  $UO_3$ ; 7 — патрубок для входа пара; 8 — разгрузка продукта в циклон и в бункер для  $UO_2$ .

исходного продукта и скорость пропускания водорода. Температура реакции восстановления  $UO_3$  водородом влияет на химическую активность получающейся  $UO_2$ , проявляющуюся при последующем ее фторировании. В свою очередь химическая активность исходной  $UO_3$  влияет на выбор температуры восстановления. При достаточной активности  $UO_3$  повышается скорость восстановления, в результате чего за короткое время выделяется много тепла за счет теплоты реакции.

В этом случае необходимо задавать такую температуру реакций восстановления, чтобы общая температура в реакторе была не выше оптимальной. При температуре ниже оптимальной скорость реакции восстановления снижается и становится возможным неполное восстановление  $UO_3$ . Повышенная температура реакции восстановления вызывает спекание продукта и укрупнение зерна. Оптимальной температурой восстановления  $UO_3$  для получения двуокиси урана, предназначенной для фторирования, считают  $650^\circ C$  во

всех зонах реактора. Скорость подачи  $UO_3$  шнековым питателем составляет около  $250 \text{ кг/ч}$  при  $650^\circ C$ , что соответствует пребыванию продукта в реакторной трубе до 1,5 ч. Скорость перемешивания  $UO_3$  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  $UO_3$  по принципу кипящего слоя [30] 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  $UO_2$  (рис. 136).

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  $UO_2$  и затем сжигается. В первую трубу сбоку вмонтирован шнековый питатель, который в свою очередь связан с передвижным бункером с исходной  $UO_3$ . Скорость подачи  $UO_3$  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° С.

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. 85 [30].

Т а б л и ц а 85

Типичный химический анализ  $UO_2$  на содержание примесей

Элемент	Содержание, вес. %	Элемент	Содержание, вес. %	Элемент	Содержание, вес. %
Углерод . . . . .	0,0305	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

Общее содержание урана в получаемой двуокиси равно 87,9%. Установка для восстановления  $UO_3$  по принципу вибрационной транспортировки продукта восстановления представляет собой муфельного типа трубу прямоугольного сечения 150×600 мм, длиной 4500 мм.

Установка изготовлена из 12-миллиметрового листового инконеля или полосовой нержавеющей стали марки 347. Температура реакции восстановления зависит от физических свойств  $UO_3$  и от режима восстановления: скорости подачи  $UO_3$ , амплитуды и частоты вибрации, от которых зависит скорость транспортировки продукта.

При восстановлении промышленной  $UO_3$  стенки реактора поддерживаются при температуре 590—650° С. Степень восстановления  $UO_3$  достигает 97%. Недовосстановленная  $UO_3$  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. Получаемая в этих условиях  $UO_2$  более устойчива к окислению.

## § 2. ПРОИЗВОДСТВО $UF_4$

Тетрафторид урана можно приготовить различными методами (см. гл. X). Одним из основных промышленных методов получения  $UF_4$  является фторирование двуокиси урана газообразным фтористым водородом, называемое гидрофторированием [30]. 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 физи-

ческим 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 [30, 164]

Совершенная технология и аппараты непрерывного действия для гидрофторирования  $UO_2$  внедрены на заводе «Уэлдон-Спринг» в 1958 г. На этом заводе  $UO_2$  для фторирования подают в горизонтальный шнековый питатель реактора из промежуточного или передвижного бункера.

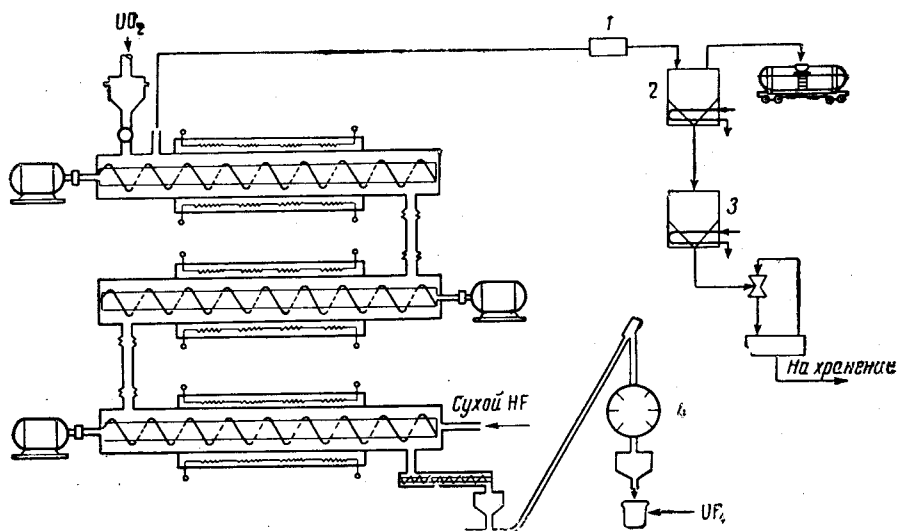


Рис. 137. Схема установки для фторирования:

1 — фильтр; 2 — конденсатор для 70%-ной плавиковой кислоты; 3 — конденсатор для сухого HF; 4 — смеситель.

Реактор состоит из трех горизонтальных труб длиной 6000 мм и диаметром 400 мм каждая, изготовленных из 6 миллиметрового листового инконеля, причем реакторные трубы установлены ступенчато одна над другой (рис. 137) [164].

Реакторы обогреваются электрическими печами сопротивления. Верхний реактор имеет четыре температурные зоны и каждый следующий из них на одну температурную зону меньше (табл. 86).

Таблица 86

Распределение температурных зон в реакторе для гидрофторирования

Труба	Средняя температура в зоне, °С			
	первая зона	вторая зона	третья зона	четвертая зона
Первая . . . . .	371	427	482	524
Вторая . . . . .	524	538	566	—
Третья . . . . .	579	593	—	—

Температурный градиент в начале и в конце фторирования необходим для предупреждения спекания продукта и налипания на стенках реактора, что может привести к повреждению транспортирующего механизма.

Движение порошка  $UO_2$  по трубе и из трубы в трубу осуществляется при помощи винтовых шнеков, имеющих в каждой из них. Скорость подачи  $UO_2$  зависит от ее химической активности. Если активность  $UO_2$  мала, 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, в последней трубе — 12 об/мин. При таких скоростях перемещения продукта производительность установки составляет около 200 кг/ч  $UF_4$  [164].

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 из отходящих газов используют для приготовления промышленной 70%-ной плавиковой кислоты. Применение меньшего избытка 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 промышленной 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.

Продукты завода в Уэлдон-Спринг имеют следующий состав:

	$UO_3$ , вес. %	$UF_4$ , вес. %		$UO_3$ , вес. %	$UF_4$ , вес. %
Общий U	82,2	76,0	$SO_4^{2-}$	0,052	—
$UO_3$	97	—	$UO_2F_2$	—	2,0
$UF_4$	—	96,2	Окислы U	—	1,8

Содержание примесей в  $UF_4$ : Fe —  $5,5 \cdot 10^{-3}\%$ ; Ni —  $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ ; Cr —  $9 \cdot 10^{-4}\%$ ; Mn — более  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , Cd —  $1 \cdot 10^{-5}\%$  и Mo — более  $1 \cdot 10^{-3}\%$ .

На газодиффузионном заводе в Ок-Ридже разработан и применяется процесс непрерывного получения  $UF_4$  вибрационным методом [30]. Установка для фторирования состоит из двух горизонтальных труб длиной 12 м каждая, расположенных одна под другой. Все детали установок 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 подается в установку из цистерн выкачиванием насосом или выдавливанием 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 и автоматическим контролем расхода испаряющейся HF. 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 угольный фильтр и используется для получения плавиковой кислоты. Нагрев реакторных труб установки производится 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 <sub>4</sub> . . . . .	96,8	Примеси:	
UO <sub>2</sub> . . . . .	1,0	Fe . . . . .	0,0035
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> . . . . .	2,0	Ni . . . . .	0,0016
Насыпной вес с утряской,		Cr . . . . .	0,0006
г/см <sup>3</sup> . . . . .	3,5	Cu . . . . .	0,0003

С целью интенсификации процесса фторирования UO<sub>2</sub> был разработан также процесс фторирования ее в кипящем слое [165]. Схема опытной конструкции реактора с кипящим слоем диаметром 75 мм показана на рис. 138 [30].

Как видно из приведенной схемы, аппарат имеет три ступени, разделенные между собой пористыми перегородками. Порошок UO<sub>2</sub> подается на верхнюю ступень кипящего слоя и, постепенно взаимодействуя с HF, переходит на нижние ступени. Фтористый водород подается снизу с такой скоростью, чтобы твердые частицы UO<sub>2</sub> находились в состоянии турбулентного движения, при котором обеспечивается хорошее перемешивание порошка. Фторирование UO<sub>2</sub> в кипящем слое протекает успешно, если размер частиц порошка находится в пределах от 20 до 200 меш. При подаче в указанный аппарат для фторирования такого порошка UO<sub>2</sub> со скоростью около 1 кг/ч и временем фторирования 4 ч в полученном тетрафториде содержится менее 1% непрореагировавшей UO<sub>2</sub>.

В производственных условиях, однако, порошок UO<sub>2</sub> обычно содержит более 50% частиц размером менее 325 меш. Такой материал очень трудно поддается фторированию в кипящем слое, так как образуется много отходящей пыли, а также происходит спекание продукта. Чтобы избежать этого, порошок UO<sub>2</sub> 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, содержащие четыре или пять ступеней кипящих слоев [166]. 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  $UO_3$  работает при температуре кипящего слоя  $575^\circ C$ . Второй реактор, предназначенный для фторирования, имеет зональный подогрев: в верхнем слое поддерживается температура  $400^\circ C$ , в нижнем —  $600^\circ C$ .

### Гидрофторирование на заводах Англии [167, 168]

На заводе в Спрингфилде  $UF_4$  получают из диурата аммония. В первой стадии производят прокаливание диурата для удаления аммиака и получения  $UO_3$ . Прокаливание кеков диурата аммония ведут на горизонтальных противнях в электрических печах. Полученную после прокаливания  $UO_3$  восстанавливают водородом в горизонтальных печах периодического действия. Фторирование  $UO_2$  производят в установках периодического действия газообразным фтористым водородом.

На новом заводе в Спрингфилде осуществлено фторирование по методу кипящего слоя в установке непрерывного действия [169]. Три колонны установки соединены последовательно. В первой из них производится превращение нитрата уранила в  $UO_3$ , во второй — восстановление  $UO_3$  до  $UO_2$  и в третьей — фторирование  $UO_2$  до  $UF_4$ . 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  $UO_3$ , которая находится в колонне во взвешенном состоянии. Взвешенные частицы  $UO_3$  направляют в верхнюю часть второй колонны, снизу по которой противотоком пропускается водород.

В результате взаимодействия взвешенных частиц  $UO_3$  с водородом происходит ее восстановление до  $UO_2$ , которая направляется в верхнюю часть третьей колонны на фторирование. Для образования кипящего слоя в этой колонне снизу пропускается газообразный  $HF$ , который взаимодействует с  $UO_2$ , образуя  $UF_4$ . Готовый продукт выгружается через бункер в нижней части третьей колонны.

### § 3. ПРОИЗВОДСТВО $UF_6$

Для производства гексафторида урана в настоящее время обычно применяется метод фторирования  $UF_4$  элементарным фтором, требующий наименьшего количества фтора и обеспечивающий высокое качество продукта. Другие возможные методы получения  $UF_6$  и условия фтори-

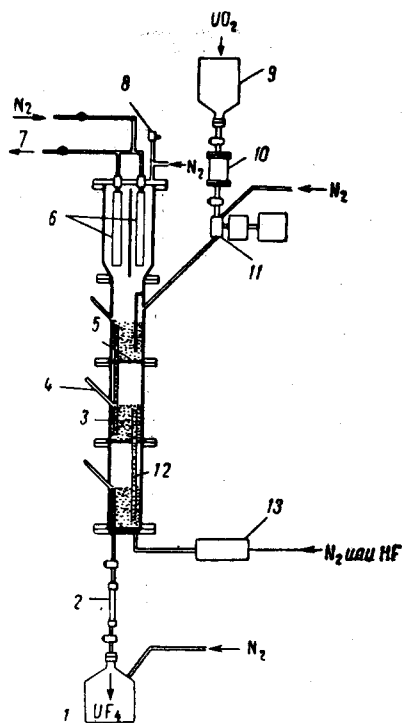


Рис. 138. Трехступенчатый аппарат для фторирования  $UO_2$  по методу кипящего слоя:

- 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 монель-металла; 7 — выход газа; 8 — клапан, регулирующий давление; 9 — загрузочный бункер; 10 — смотровое стекло контроля загрузки; 11 — измеритель расхода; 12 — сливная труба; 13 — подогреватель газа.

рования кратко были описаны ранее (см. гл. X); более подробно они изложены в специальной монографии [121].

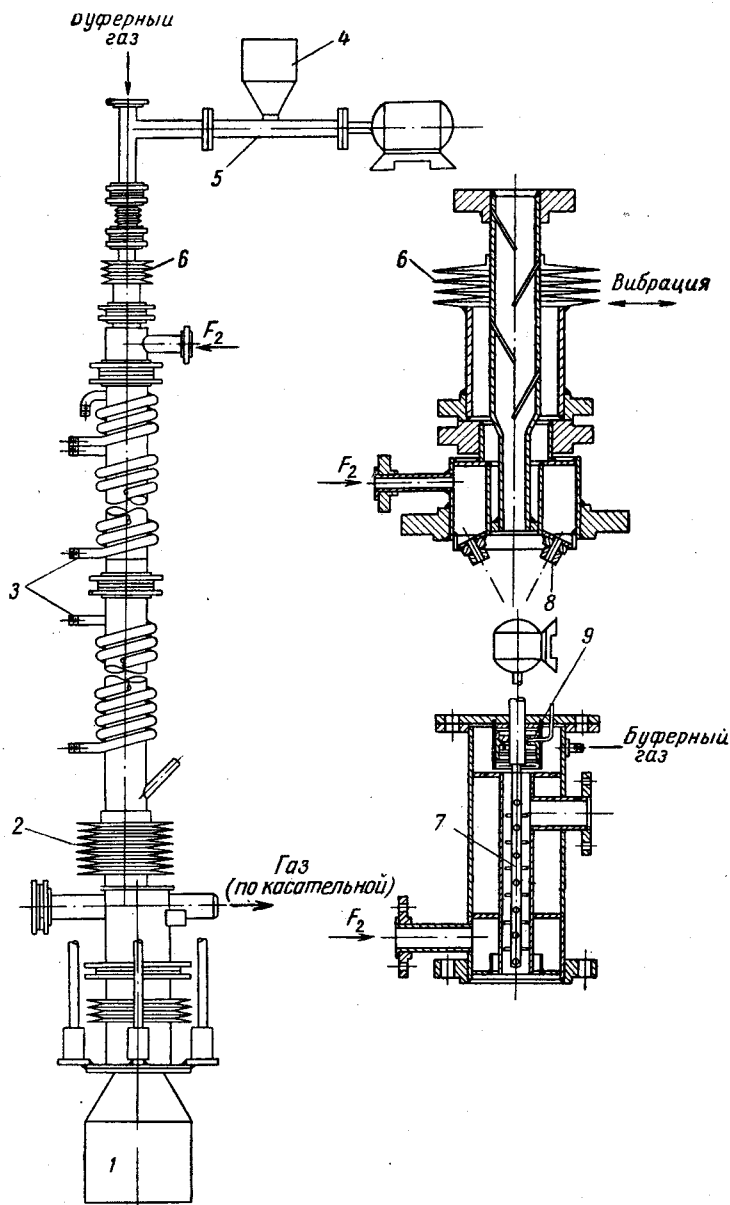


Рис. 139. Схема аппарата для фторирования  $UF_4$  до  $UF_6$  (газо-диффузионный завод в Ок-Ридже, шт. Теннесси, США):

1 — сборник зольного остатка; 2 — сиффон; 3 — охлаждающие змеевики; 4 — питающий бункер; 5 — шнек питателя; 6 — полочный вибрационный диспергатор; 7 — вращающийся диспергатор; 8 — сопла; 9 — уплотнение.

Производство  $UF_6$  вначале осуществлялось в аппаратах периодического действия [30], затем был разработан непрерывный процесс, применяющийся в настоящее время на заводах «Падьюк», «Юнион карбид нуклеар Ко» и «Дюпон карбид корпорейшн» [170]. Непрерывный про-

цесс производства  $UF_6$  состоит из трех стадий: 1) восстановления  $UO_3$  водородом до  $UO_2$  в аппаратах с кипящим слоем; 2) фторирования  $UO_2$  до  $UF_4$  сухим фтористым водородом в реакторах со шнековым перемешиванием и 3) дальнейшего фторирования  $UF_4$  до  $UF_6$  элементарным фтором в аппаратах, схема одного из которых показана на рис. 139 [30].

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  $UF_4$  и фтором. Температура стенок аппарата с помощью холодильника поддерживается в пределах 330—540° С.

Газообразный продукт фторирования, содержащий около 75%  $UF_6$ , 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  $UF_6$  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  $UF_6$  начинает плавиться. Жидкий  $UF_6$  стекает при этом в цилиндрический контейнер. Отходящий газ из ловушки, содержащий фтор, направляется в следующий аппарат для фторирования. В результате коэффициента использования фтора повышается до 99%. Отходы фторирования, составляющие 1—2% исходного  $UF_4$ , собираются в сборнике. После измельчения и просеивания твердые остатки растворяют в азотной кислоте для регенерации урана. Схема установки для непрерывного процесса получения гексафторида урана представлена на рис. 140 [30].

Получающийся в установке для фторирования газообразный гексафторид урана можно конденсировать в виде жидкости или абсорбировать инертным растворителем с последующим разделением перегонкой. При использовании метода конденсации температуру необходимо поддерживать выше тройной точки  $UF_6$ . Для извлечения  $UF_6$  из потока газа, содержащего 25% разбавителя, общее давление должно быть не менее 4130 мм рт. ст. (5,625 кг/см<sup>2</sup>). При этом будет конденсироваться около 85%  $UF_6$ . Остальная часть  $UF_6$  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% неконденсирующихся газов, экономически невыгодно. Абсорбционный метод улавливания газообразного  $UF_6$  состоит из двух взаимозависимых операций: 1) абсорбции газообразного  $UF_6$  инертным растворителем (например, перфтордиметилциклогексаном  $C_6F_{16}$ ) 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 ( $MoF_6$ ,  $UF_5$ ,  $WF_6$ ,  $TaF_5$ ,  $SiF_4$  и др.); при фторировании  $UF_4$  до  $UF_6$  остаются в осадке нелетучие фториды элементов I группы ( $LiF$ ,  $NaF$ ,  $KF$ ,  $CsF$ ), фториды II группы ( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и др.), фториды

элементов III группы, лантанидов, металлов железной группы и др. Содержание как летучих, так и нелетучих примесей в  $UF_6$  должно быть ограничено малыми концентрациями. Нелетучие примеси приводят к забивке труб и другим операционным трудностям. Летучие примеси

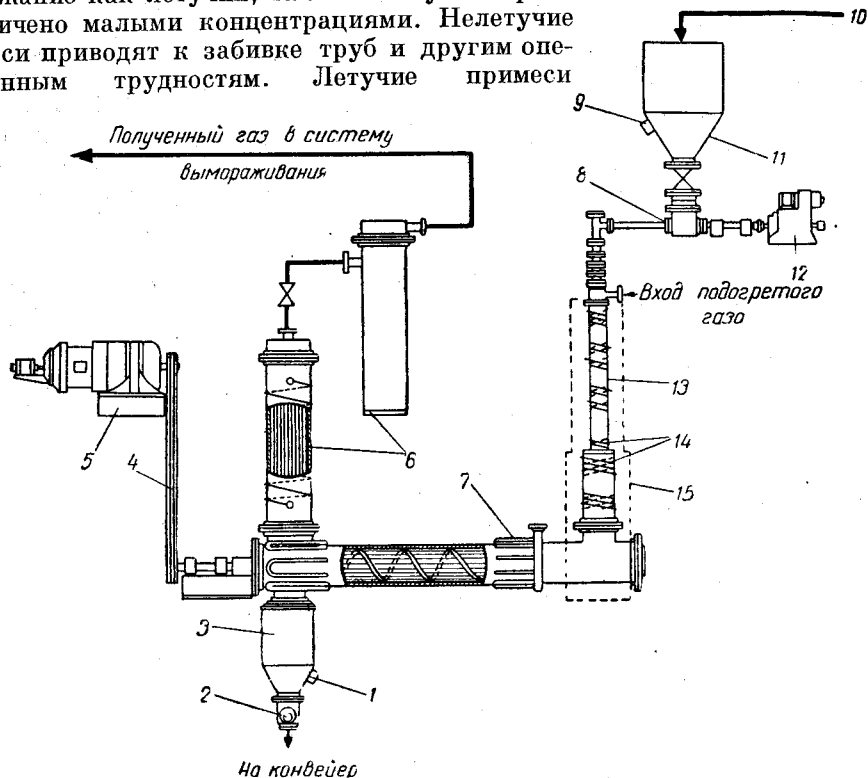


Рис. 140. Система извлечения фтора (газодиффузионный завод, Ок-Ридж, шт. Теннесси, США):

1 — вибратор; 2 — шнековый питатель; 3 — бункер; 4 — привод; 5, 12 — мотор с редуктором; 6 — фильтры; 7 — охлаждающие трубки; 8 — шнековый питатель; 9 — вибратор; 10 — конвейер; 11 — питающий бункер; 13 — реактор; 14 — змеевики, охлаждающие паром; 15 — нагреватель реактора.

(с температурами кипения, близкими к температуре кипения  $UF_6$ ) создают помехи в процессе газовой диффузии. В табл. 87 приводятся результаты анализа на некоторые примеси исходного  $UF_4$  и полученного  $UF_6$  при фторировании элементарным фтором.

Содержание других примесей в гексафториде урана измеряется миллионными долями и меньше, что весьма затруднительно определить обычными аналитическими методами.

Таблица 87

Содержание примесей в  $UF_4$  и полученном из него гексафториде урана

Элемент	Содержание в исходном $UF_4$ , вес. %	Содержание в полученном $UF_6$ , вес. %	Элемент	Содержание в исходном $UF_4$ , вес. %	Содержание в полученном $UF_6$ , вес. %
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	$4 \cdot 10^{-3}$
Натрий . . .	0,70	$7 \cdot 10^{-3}$	Молибден . . .	0,0025	$2,5 \cdot 10^{-4}$

## ГЛАВА 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, начиная с 1941/42 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 щелочноземельными 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 щелочноземельными 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 зонной плавки. Относительно небольшое количество работ было посвящено изучению диспропорционирования и термической диссоциации соединений урана. Однако получение урана этими методами может вестись 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 [171]. В конце прошлого столетия Муассан восстанавливал закись окисла 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 [172].

В 20-х годах текущего столетия проводились исследования по восстановлению окислов урана алюминием, щелочными и щелочноземельными металлами [173—175]. Металлический уран получался при этом в виде порошка, требующего спекания и последующей плавки. Двуокись урана восстанавливалась гидридом кальция при 970° С [176]. 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 ( $KUF_5$ ), растворенной в смеси расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [177]. 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 [30].

Начиная с 1943/44 гг. и до настоящего времени кальциетермический и магниетермический методы восстановления тетрафторида урана стали основными промышленными методами производства металлического урана.

Для производства порошкообразного металлического урана применяются 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 в последствии большое значение алюминотермии. Позднее Н. Н. Бекетов исследовал процессы вытеснения алюминия магнием из криолита [178] 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 [179].

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 [180].

Восстановительные процессы, применяемые при производстве урана, в общем изображаются следующей реакцией:



где X — кислород или галогид; V — восстановитель; U — уран;  $\Delta F_{p. в.}$  — 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 ( $VX + U$ ) 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 вышесказанного, 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  $\Delta Z$ , определяемого термодинамической прочностью восстанавливаемых соединений и получающихся соединений восстановителя при температуре процесса. О прочности соединений судят по величине свободной энергии образования соединений из элементов  $\Delta F_0^o$ .

Изменение свободной энергии реакции образования соединения с температурой выражается уравнением

$$-\Delta F_0^o = \Delta H_0^o + \alpha T \ln T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots + IT,$$

где  $\Delta H_0^o$  — тепловой эффект реакции образования при 0° К;  $T$  — 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  $\Delta F_0^o$  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

$$\Delta F_{p,v}^o = \Delta F_{o,c}^o - \Delta F_{и,c}^o, \quad (2)$$

где  $\Delta F_{o,c}^o$  — свободная энергия образующегося соединения;  $\Delta F_{и,c}^o$  — 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  $\Delta F_{p,v}^o$  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

$$\ln K = -\frac{\Delta F_{p,v}^o}{RT}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что чем больше  $\Delta F_{p,v}^o$ , тем больше  $K$  и тем выше степень восстановления урана.

Если элемент образует ряд соединений различной валентности, то наиболее термодинамически 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 для реакций восстановления металлов наибольший интерес представляют значения свободной энергии образования соединений низшей валентности.



Окислы урана, например  $\text{UO}_3$  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 окислов урана водородом определяются равновесными концентрациями водяного пара в смеси с водородом. Их можно определить из диаграмм равновесия водяной пар — водород для ряда окислов, показанных на рис. 141 по данным работы [181]. Из диаграмм следует, что восстановление  $\text{UO}_2$  водородом при  $1000^\circ\text{C}$  не будет происходить, если

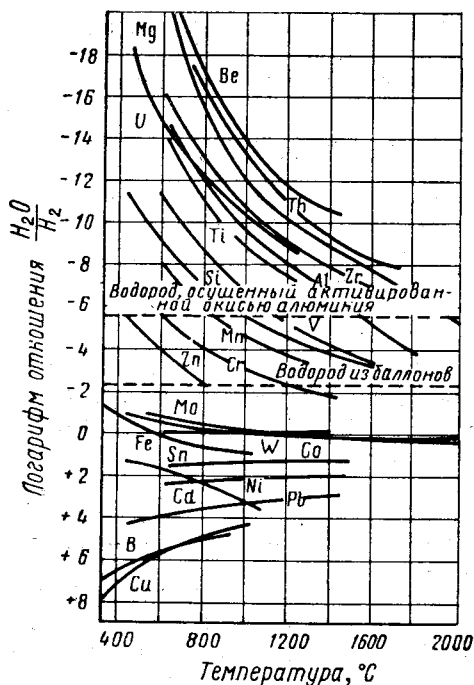


Рис. 141. Диаграммы равновесия водяной пар — водород для некоторых систем металл — окисел металла.

в водороде присутствует водяной пар в количестве хотя бы одной части на  $4 \cdot 10^5$  частей водорода.

Водородом до  $\text{UO}_2$  при сравнительно невысоких температурах, но восстановление последней до металла (как видно из кривых) может происходить только при очень высоких температурах электрической дуги. Такое восстановление было осуществлено еще в 1893 г. Муассаном [182], но он не получил чистого металла из-за образования при высоких температурах прочных карбидов. Опыты Муассана были подтверждены новейшими исследованиями [181].

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 сродством 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 образования окислов этих металлов частично совпадают. Однако алюминий взаимодействует с ураном, образуя с ним сплавы, и таким образом исключает возможность получения чистого металла. Процесс алюминотермического восстановления двуокиси урана представляет интерес для получения сплавов урана с алюминием.

На рис. 142 приводятся кривые изменения свободной энергии образования окислов 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 угле-

Кальций и магний как восстановители двуокиси урана оказываются наиболее подходящими из всех других металлов. Они восстанавливают  $UO_2$  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 проведении же процесса восстановления в ваку-

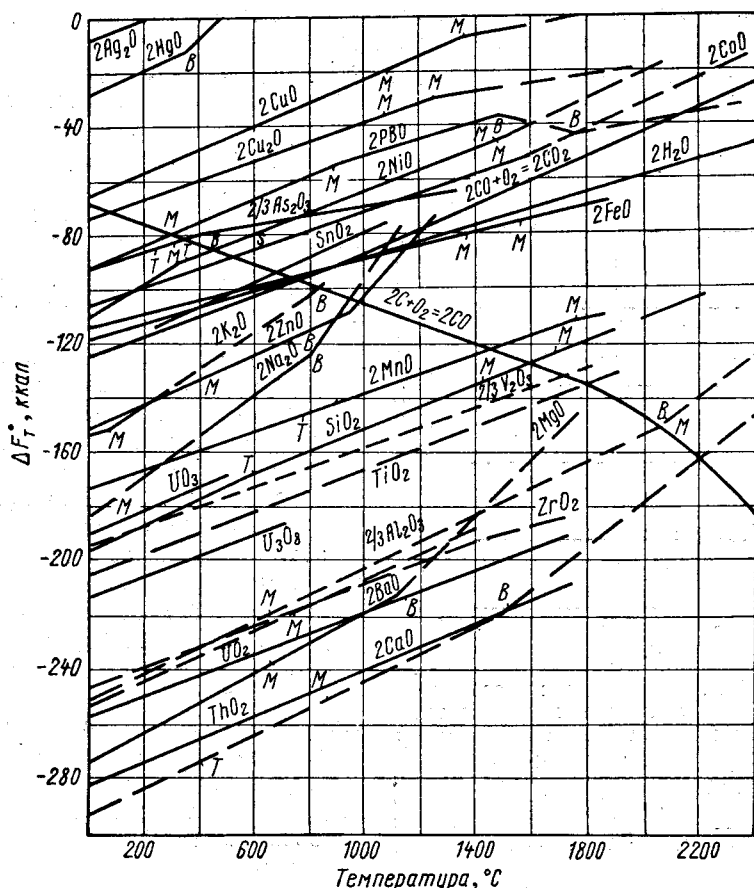


Рис. 142. Кривые изменения свободной энергии образования окислов металлов при различных температурах.

уме, 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  $UO_2$  кальцием или магнием получается металлический порошок, требующий дополнительной химической обработки для отделения окисей кальция и магния.

В этом отношении более выгодно восстанавливать хлориды и фториды урана, так как образующиеся при этом галогенные соединения вос-

становителей относительно легкоплавки и хорошо отделяются от расплавленного металла.

На рис. 143 приводятся кривые изменения свободной энергии образования хлоридов урана и некоторых металлов, применяющихся как восстановители или 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.

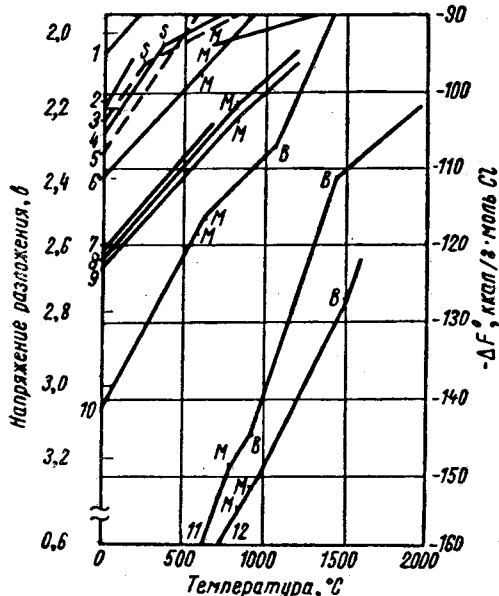


Рис. 143. Кривые изменения свободной энергии образования хлоридов некоторых металлов при различных температурах:

- 1)  $2/3\text{U} + \text{Cl} = 2/5\text{UCl}_5$ ; 2)  $\text{Be} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2$ ;
- 3)  $2/3\text{Al} + \text{Cl} = 1/3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ; 4)  $1/2\text{Zr} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{ZrCl}_2$ ;
- 5)  $\text{Mn} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2$ ; 6)  $1/2\text{U} + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/2\text{UCl}_4$ ;
- 7)  $1/2\text{Th} + \text{Cl} \rightarrow \text{ThCl}_4$ ; 8)  $2/3\text{Th} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2/3\text{ThCl}_3$ ;
- 9)  $2/3\text{U} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2/3\text{UCl}_3$ ; 10)  $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$ ;
- 11)  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ ; 12)  $\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$ .

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 ряде случаев флюсы добавляют для частичного или полного растворения образующихся тугоплавких окислов или галогенидов металлов-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.

Некоторые термодинамические величины для окислов, хлоридов и фторидов урана, металлов-восстановителей и продуктов восстановления

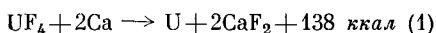
Характеристика	U	UO <sub>2</sub>	UCl <sub>4</sub>	UF <sub>4</sub>	Mg	MgO	MgCl <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	Ca	CaO	CaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
Температура плавления, °С . . .	1133	2500	590	960	650	2642	718	1263	850	2570	782	1418
Температура кипения, °С . . .	3900	—	792	—	1103	2800	1418	2260	1500	2850	1600	2500
Теплота образования $\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал./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./моль . . .	—	—	—	—	—	136	70,7	125,8	—	145	89,9	138,8

Для характеристики наиболее важных восстановителей и продуктов восстановления урана в табл. 88 приводятся температуры их плавления и кипения, значения теплоты образования и свободной энергии.

### § 3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ UF<sub>4</sub> КАЛЬЦИЕМ

#### Теоретические основы восстановления

В первые годы промышленного производства урана восстановление UF<sub>4</sub> осуществлялось исключительно кальцием. Для этих целей во многих странах, ранее не производивших кальций, была создана промышленность металлического кальция. Поэтому, несмотря на то что позднее было признано более экономичным для восстановления урана использовать магний, в ряде стран урановая промышленность работает на кальции до сих пор. Как восстановитель кальций более эффективен, чем магний. Реакция восстановления кальцием



практически необратима ( $K_{1500^{\circ}C} = 6 \cdot 10^{15}$ ) и сопровождается выделением около 350 ккал тепла на 1 кг шихты стехиометрического состава [182a]. Этого тепла достаточно не только для расплавления продуктов реакции, но и для перегрева их даже в том случае, когда шихта предварительно не подогревается.

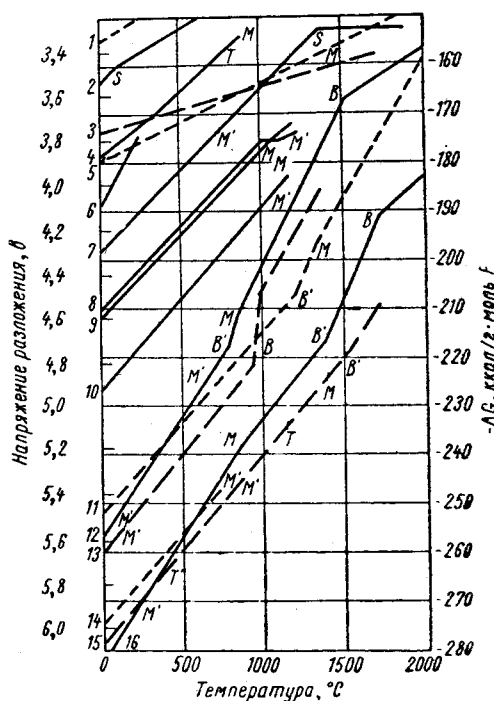


Рис. 144. Кривые изменения свободной энергии образования фторидов некоторых металлов при различных температурах:

- 1)  $Cd + F_2 = CdF_2$ ; 2)  $1/3U + F_2 = 1/3UF_6$ ;
- 3)  $2/3B + F_2 = 2/3BF_3$ ; 4)  $Mn + F_2 = MnF_2$ ;
- 5)  $1/2Si + F_2 = 1/2SiF_4$ ; 6)  $2/3U + F_2 \rightarrow UF_6$ ;
- 7)  $2/3Al + F_2 = 2/3AlF_3$ ; 8)  $1/2U + F_2 \rightarrow 1/2UF_6$ ;
- 9)  $1/2Th + F_2 \rightarrow 1/2ThF_4$ ; 10)  $2/3U + F_2 \rightarrow 2/3UF_6$ ;
- 11)  $Mg + F_2 = MgF_2$ ; 12)  $2K + F_2 = 2KF$ ; 13)  $2Na + F_2 = 2NaF$ ; 14)  $Ba + F_2 = BaF_2$ ; 15)  $Ca + F_2 = CaF_2$ ;
- 16)  $2Li + F_2 = 2LiF$ .

Рассчитанная по разности энтальпий конечных и исходных продуктов теоретическая температура реакции восстановления (1) равна приблизительно 2240° С [183]. Соотношение между максимальной температурой реакции (1) и температурой начала ее, рассчитанной при адиабатических условиях, приводится на рис. 145 [30]. На практике показано, что при загрузке в реактор более 40 кг шихты [184] процесс восстановления

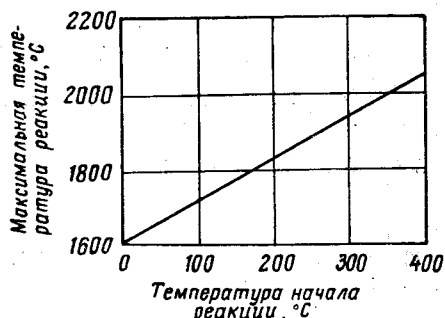


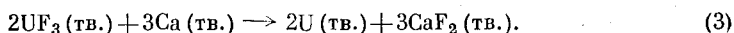
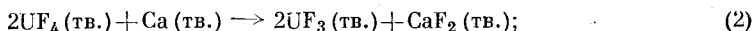
Рис. 145. Влияние температуры начала реакции  $UF_4 + Ca$  на ее максимальную температуру.

приближается к адиабатическим условиям. При этом достигается полное разделение жидкого урана и шлака без дополнительного нагрева шихты.

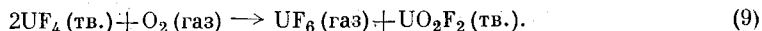
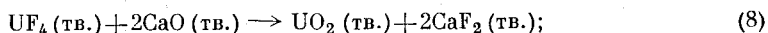
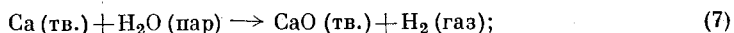
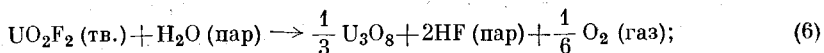
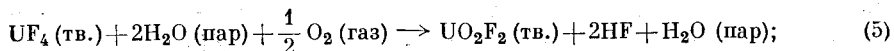
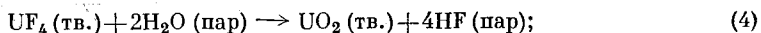
При восстановлении небольших количеств шихты происходит значительная потеря тепла за счет излучения. В этом случае для компенсации потерь и для обеспечения полноты отделения урана от шлака требуется дополнительный нагрев шихты извне. Реакцию восстановления (1) следует рассматривать как суммарную.

На самом деле восстановление  $UF_4$

кальцием протекает через промежуточную реакцию образования трифторида урана [30], который затем восстанавливается до металла:

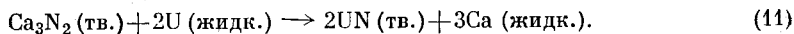
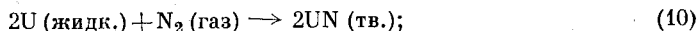


Кроме основных реакций (2) и (3) в процессе восстановления протекает ряд побочных реакций из-за присутствия примесей в исходных материалах и в атмосфере реактора. Наиболее типичными примесями, влияющими на процесс восстановления, являются: в тетрафториде урана — влага и оксифторид; в кальции и атмосфере реактора — азот и кислород; в футеровке — влага и растворенные газы. Эти примеси взаимодействуют с шихтой по следующим главным 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 нитриды урана переходят в оксикарбонитриды. Эти неметаллические включения собираются в верхней части слитка и снижают выход урана при восстановлении.

При использовании сыпучей шихты большое влияние на выход и кинетику процесса восстановления оказывает гранулометрический состав тетрафторида урана. Имеющий 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  $\text{мк}$  — 10—15%; от 20 до 200  $\text{мк}$  — 80—85%; свыше 200  $\text{мк}$  — 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, измеряющееся десятками атмосфер. Восстановительная плавка при выделении паров щелочных металлов протекает бурно и часто сопровождается выбросами расплавленной массы. В этом случае не достигается также хорошего разделения металла и шлака [185].

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  $\text{мм}$ , шириной примерно 10  $\text{мм}$  и длиной от 20 до 100  $\text{мм}$ . 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% [167].

Для получения хороших результатов при восстановительной плавке большое значение имеют 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 уплотняться 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 электрическим способом 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 [186].

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. Вместе с тем 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 [167]. 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  $\text{CaF}_2$  ( $1418^{\circ}\text{C}$ ), реакция восстановления  $\text{UF}_4$  протекает при давлении паров кальция, равном атмосферному или немного превышающем его. Поэтому реакторы, применяемые для восстановления тетрафторида урана кальция, не требуют особой герметичности и в принципе могут изготавливаться открытыми. Однако восстановление небольших количеств шихты проводят в закрытых реакторах, из которых воздух вытесняют инертным газом. Стальные реакторы для восстановления  $\text{UF}_4$  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 ( $\text{CaF}_2$ ) 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 [187]. В нижнем, толстом, слое чистого металла наблюдаются отдельные, угловатой формы, включения монокарбида урана с примесью монооксида и мононитрида 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 большое содержание в богатом шлаке урана связано с недостаточным временем 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 соеди-

нения. 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 отвального 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  $\text{CaF}_2$ . Твердые нитридные включения являются центрами кристаллизации в жидком шлаке. Кристаллы  $\text{CaF}_2$  вместе с твердыми включениями соединений урана оседают на дно шлаковой ванны [187]. Потери урана в форме металлических королек 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 моонитридом и моноокисью урана, образуя оксикарбонитриды, всплывающие в верхнюю часть слитка. Выпадающие при температуре, близкой к температуре кристаллизации урана, карбиды 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 моонитрида и монооксида урана. Различие в окраске включений и в значениях их микротвердости объясняется непостоянством состава. На основании среднего анализа чистой части черного 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% моонитрида урана.

В слитках черного 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, средство к кислороду которого намного превышает средство 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 [30].

### Урановые заводы во Франции

Во Франции кальциетермическое восстановление тетрафторида урана применялось на урановых заводах в Буше и в Мельвези с общей производительностью до 1000 т урана в год [188]. На заводе в Буше для восста-



новления применяется реактор, схема которого показана на рис. 146 [189]. Прокаленный тигель из фторида кальция, в котором проводится реакция, установлен на дно стального тигеля, 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 шпат содержит около 0,05% примесей, главным образом окислов 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 избыток давления. В реактор загружают спрессованные брикеты из смеси тетрафторида урана и стружки кальция.

Кальций для восстановления получают алюминотермическим способом при  $1300^{\circ}\text{C}$  в электропечах с графитовыми сопротивлениями и повторной дистилляцией в вакууме. Суммарное количество примесей в дистиллированном кальции не превышает  $10^{-2}\%$ . 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  $\text{H}_2$  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  $\gamma$ -фазы и выдавливанием при температуре  $\alpha$ -фазы.

**Регенерация шлака.** Шлак после кальциотермического восстановления фторида урана состоит из  $\text{CaF}_2$ , некоторого количества окиси и металлического кальция с включениями урана в виде оксикарбонитридных соединений. При содержании урана в шлаке более 0,1% он подвергается регенерации [190]. 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 —10 меш. Порошок шлака

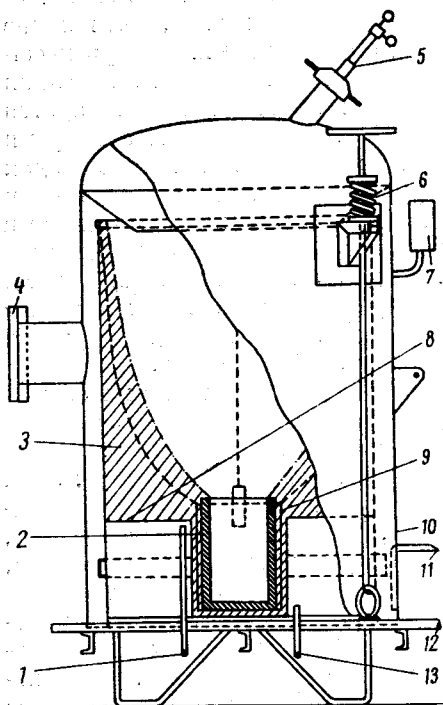


Рис. 146. Реактор для кальциотермического получения урана:

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.

загружают в смеситель емкостью 8 м<sup>3</sup>, где фторидная пульпа обрабатывается 2,5—3 N 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 рН, после чего из него осаждают уран в виде ураната кальция. Фторид кальция возвращается в производственный цикл, а уран после переработки в виде загрязненной закиси-оксида поступает в общую технологическую схему очистки урана.

#### § 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ UF<sub>4</sub> МАГНИЕМ

**Теоретические основы восстановления.** Магнетермический метод восстановления тетрафторида урана начал разрабатываться в 1943 г. [191]. 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 сое-

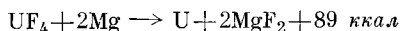
Таблица 89

Значения  $\Delta F^0$ ,  $K$  и  $P_{Mg}$  для реакции  $UF_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2$  [193]

Пределы температур, °К	Уравнение	$\Delta F^0_{T}$ , ккал/моль	lg K	K	$P_{Mg}$	
					атм	мм рт.ст.
298—923	$\Delta F^0 = -85\,682 + 20,13 T + 0,01 \times 10^{-3} T^2 - 1,819 T \lg T + 2,157 \times 10^5 T^{-1}$	-80,100 (298° К)	59	—	—	—
923—938	$\Delta F^0 = -86\,678 - 13,67 T - 2,44 \times 10^{-3} T^2 + 2,26 \cdot 10^5 T^{-1} + 10,931 T \lg T$	-71,200 (923° К)	16,9	$7,95 \cdot 10^{16}$	—	—
938—1045	$\Delta F^0 = -89\,098,6 + 33,16 T + 1,63 \times 10^{-3} T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,169 T \lg T$	-70,800 (938° К)	16,5	$3,16 \cdot 10^{16}$	—	—
1045—1309	$\Delta F^0 = -86\,728,6 + 22,83 T + 1,63 \times 10^{-3} T^2 + 2,6610^5 T^{-1} - 2,499 T \lg T$	-68,730 (1045° К)	14,4	$2,51 \cdot 10^{14}$	—	—
1309—1376	$\Delta F^0 = -85\,871,6 - 48,76 T - 2,70 \times 10^{-3} T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} + 22,088 T \lg T$	-64,030 (1309° К)	10,7	$5,0 \cdot 10^{10}$	—	—
1376—1406	$\Delta F^0 = -158\,458,6 + 49,2 T - 2,7 \times 10^{-3} T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} + 7,688 T \lg T$	-62,540 (1376° К)	9,93	$8,5 \cdot 10^9$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
1406—1536	$\Delta F^0 = -157\,694,3 + 68,77 T - 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,66 \cdot 10^5 T^{-1} + 1,294 T \lg T$	-60,020 (1406° К)	9,32	$2,09 \cdot 10^9$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^2$
1536—1690	$\Delta F^0 = -140\,658,3 + 137,05 T - 24,88 T \lg T$	-51,720 (1536° К)	7,35	$2,24 \cdot 10^7$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	0,16
1673	То же	-45,570	5,95	$8,9 \cdot 10^9$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	0,81
1690	»	-44,770	5,8	$6,3 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,96

динений из элементов (на 49 ккал/г·атом U) и более высокую упругость пара, что несколько осложняет конструирование восстановительного реактора.

Реакция магнетермического 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. 89.

На 1 кг шихты стехиометрического состава при магнетермическом восстановлении выделяется только 246 ккал, т. е. на 104 ккал меньше

по сравнению с кальцием. Если возбуждение реакции восстановления производить при комнатной температуре, то выделяющейся теплоты реакции не хватает для распределения продуктов реакции и уран при этом получается в виде пирофорного порошка [192]. 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 др.). Так как все тепловыделяющие добавки приводят к некоторому загрязнению урана и образуют значительное количество затрудняющих плавку газов, наиболее простым и принятым в производстве методом получения дополнительного тепла считают нагрев шихты перед началом реакции. При этом

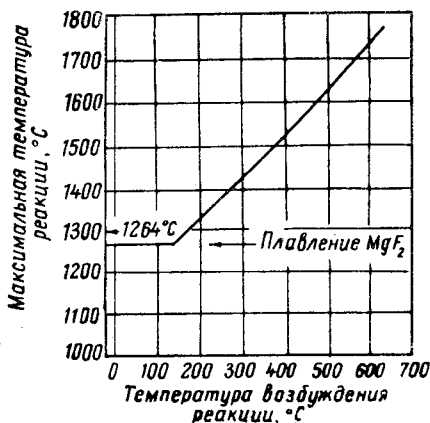


Рис. 147. Влияние температуры воспламенения шихты  $\text{UF}_4 + \text{Mg}$  стехиометрического состава на максимальную температуру восстановления при адиабатических условиях.

максимальная температура в реакторе при восстановлении будет зависеть от температуры, до которой подогрета шихта (рис. 147) [30].

Правильный выбор температуры предварительного нагрева шихты обеспечивает успех восстановительной плавки. Температура подогрева шихты должна быть возможно выше, но не должна достигать температуры вспышки шихты (приблизительно  $900^\circ\text{C}$ ). В небольших реакторах для восстановления (порядка 100 кг урана) подогрев шихты ведется до  $600^\circ\text{C}$  на наружной стенке реактора. В реакторах большего размера (до 2000 кг урана) температура подогрева на наружной стенке доводится до  $620\text{--}675^\circ\text{C}$  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  $550^\circ\text{C}$ , когда давление паров магния достигает нескольких миллиметров ртутного столба, а  $\text{UF}_4$  находится еще в твердом состоянии. Так же как и при восстановлении кальцием реакция восстановления  $\text{UF}_4$  магнием идет ступенчато. Сначала восстановление  $\text{UF}_4$  идет до  $\text{UF}_3$ , а затем до металлического урана за счет реакции с парами магния. При этом скорость первой реакции с получением  $\text{UF}_3$  намного выше, чем скорость последующей реакции восстановления  $\text{UF}_3$  до металла. Скорость  $v$  реак-

ции восстановления  $UF_4$  парами магния определяется давлением пара магния  $p$  и выражается следующим уравнением [184]:

$$\lg v = \frac{3}{2} \lg p_{\text{мм рт. ст.}} + C,$$

где  $C$  — константа (рис. 148). На скорость испарения магния кроме температуры значительное влияние оказывают степень окисленности и удельная поверхность измельченного продукта.

На практике замечено, что до  $450^\circ\text{C}$  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. 90 и 91.

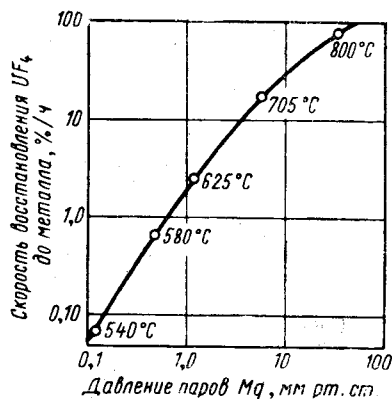
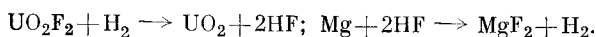


Рис. 148. Зависимость скорости восстановления  $UF_4$  от давления паров магния.

Образующиеся при подогреве шихты на магнии фторидные пленки  $MgF_2$  препятствуют его испарению и удлиняют время подогрева до начала реакции. Эти пленки получаются 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  $UF_4$  примеси  $UO_2F_2$  увеличивается толщина пленки  $MgF_2$ .

Другим источником образования в реакторе  $HF$  является реакция остаточных водяных паров с  $UF_4$ . Наличие такой реакции обнаруживается по тонкому слою  $UO_2$  на границе шихты и футеровки в реакторах, нагретых до температуры немного ниже точки возбуждения и затем охлажденных. Удлинение времени нагрева шихты до начала реакции вызывают также примеси в шихте  $UO_3$ ,  $NaHF_2$  и  $NaF$ , побочные реакции с которыми приводят к образованию пленок на магнии.

**Аппаратура и технология.** Восстановление  $UF_4$  магнием производят в закрытых реакторах, выдерживающих значительные давления. Форма и размеры реакторов определяются масштабом производства и требованиями к слиткам урана. Для получения слитков урана небольших и средних размеров реакторы изготавливаются из отрезков стальных цельнотянутых труб с приваренным дном и фланцем для крепления болтами крышки. Так, например, 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 [192].

Таблица 90

Термодинамические данные для реакций, протекающих в реакторе при восстановлении тетрафторида урана магнием [30]

Реакция *	$\Delta F^0$ , ккал/моль		
	25° С	400° С	800° С
$Mg$ (тв., жидк.) + $2UF_4$ (тв.) $\rightarrow$ $MgF_2$ (тв.) + $2UF_3$ (тв.)	-85	-79	-73
$2Mg$ (тв., жидк.) + $UF_4$ (тв.) $\rightarrow$ $2MgF_2$ (тв.) + $U$ (тв.)	-80	-79	-76
$Mg$ (тв., жидк.) + $UO_2F_2$ (тв.) $\rightarrow$ $UO_2$ (тв.) + $MgF_2$ (тв.)	-128	-124	-120
$2Mg$ (тв., жидк.) + $UO_2$ (тв.) $\rightarrow$ $2MgO$ (тв.) + $U$ (тв.)	-26	-19	-14
$Mg$ (тв., жидк.) + $UO_3$ (тв.) $\rightarrow$ $MgO$ (тв.) + $UO_2$ (тв.)	-110	-106	-102
$2Mg$ (тв., жидк.) + $U_3O_8$ (тв.) $\rightarrow$ $2MgO$ (тв.) + $3UO_2$ (тв.)	-208	-200	-193
$2Mg$ (тв., жидк.) + $O_2$ (газ) $\rightarrow$ $2MgO$ (тв.)	-272	-250	-227
$3Mg$ (тв., жидк.) + $N_2$ (газ) $\rightarrow$ $Mg_3N_2$ (тв.)	-96	-91	-80
$Mg$ (тв., жидк.) + $H_2O$ (газ) $\rightarrow$ $MgO$ (тв.) + $H_2$ (газ)	-82	-80	-77
$Mg$ (тв., жидк.) + $2HF$ (газ) $\rightarrow$ $MgF_2$ (тв.) + $H_2$ (газ)	-121	-103	-84
$3Mg$ (тв., жидк.) + $SO_2$ (газ) $\rightarrow$ $2MgO$ (тв.) + $MgS$ (тв.)	-278	-251	-222
$Mg$ (тв., жидк.) + $CO_2$ (газ) $\rightarrow$ $MgO$ (тв.) + $CO$ (газ)	-75	-71	-68
$UF_4$ (тв.) + $2MgO$ (тв.) $\rightarrow$ $2MgF_2$ (тв.) + $UO_2$ (тв.)	-73	-52	-28
$MgO$ (тв.) + $CO_2$ (газ) $\rightarrow$ $MgCO_3$ (тв.)	-16	0	+17
$2UF_4$ (тв.) + $O_2$ (газ) $\rightarrow$ $UF_6$ (газ) + $UO_2F_2$ (тв.)	-11	-11	-12
$3UO_2F_2$ (тв.) $\rightarrow$ $UF_6$ (газ) + $\frac{2}{3}U_3O_8$ (тв.) + $\frac{1}{3}O_2$ (газ)	+86	+77	+62
$UF_4$ (тв.) + $H_2O$ (газ) + $\frac{1}{2}O_2$ (газ) $\rightarrow$ $UO_2F_2$ (тв.) + $2HF$ (газ)	-22	-26	-29
$UO_2F_2$ (тв.) + $H_2O$ (газ) $\rightarrow$ $\frac{1}{3}U_3O_8$ (тв.) + $2HF$ (газ) + $\frac{1}{6}O_2$ (газ)	+39	+19	+19
$UF_4$ (тв.) + $2H_2O$ (газ) $\rightarrow$ $UO_2$ (тв.) + $4HF$ (газ)	+36	+4	-19
$Mg$ (тв., жидк.) + $2NaF$ (тв.) $\rightarrow$ $MgF_2$ (тв.) + $2Na$ (жидк.)	+8	+13	+15
$4Na$ (жидк.) + $UF_4$ (тв.) $\rightarrow$ $4NaF$ (тв.) + $U$ (тв.)	-96	-78	-76
$4Na$ (жидк.) + $UO_2$ (тв.) $\rightarrow$ $2Na_2O$ (тв.) + $U$ (тв.)	-108	-98	-87

\* Обозначения (тв., жидк.) указывают на то, что при 25 и 400° С существует твердое состояние, при 800° С — жидкое.

Таблица 91

Термодинамические данные для соединений, присутствующих при реакции восстановления тетрафторида урана магнием [30]

Соединение	Молекулярный вес	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$\Delta F_{298}^0$ , ккал/моль	$\Delta S_{298}^0$ , ккал/моль $\times$ град	$C_p$	Измеренная температурная область $C_p$
$UF_4$ (тв.)	314,07	-443,5	-421,7	-73,3	$23,5 + 1,78 \cdot 10^{-2} - 9,8 \times 10^4 T^{-2}$	300
$UO_2F_2$ (тв.)	303,07	-392,0	-369,0	-77,2	$24,88 + 10,65 \cdot 10^{-3} - 2,48 \cdot 10^5 T^{-2}$	273—425
$UO_2$ (тв.)	270,07	-259,1	-246,5	-42,4	$19,20 + 1,62 \cdot 10^{-3} - 3,957 \cdot 10^5 T^{-2}$	400—1500
$U_3O_8$ (тв.)	842,21	-853,5	-804,1	-166,4	$62,6 + 6,6 \cdot 10^{-3} - 2,5 \times 10^5 T^{-2}$	—
$UO_3$ (тв.)	286,07	-291,6	-273,1	-62,0	$22,09 + 2,57 \cdot 10^{-3} - 2,973 \cdot 10^5 T^{-2}$	400—1500
$MgF_2$ (тв.)	62,32	-263,5	-250,8	-81,3	$16,93 + 2,52 \cdot 10^{-3} - 2,20 \cdot 10^5 T^{-2}$	298—1536
$MgO$ (тв.)	40,32	-143,8	-136,1	51,7	$10,18 + 1,74 \cdot 10^{-3} - 1,48 \cdot 10^5 T^{-2}$	298—2100
$HF$ (газ)	20,003	-69,2	-64,7	+1,57	$6,50 + 0,90 \cdot 10^{-3} T$	298—2500
$H_2O$ (газ)	18,016	-63,317	-56,690	-38,997	17,996	298

Изнутри реактор футеруется уплотненным порошком  $MgF_2$ , получаемым из шлака восстановительной плавки. Порошок  $MgF_2$  из шлака содержит до 2% урана, окислов и очень мелких металлических королек, 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 вибрационный стол. На дно реактора насыпают слой порошка  $MgF_2$  толщиной около 25 мм и встряхивают его на столе в течение нескольких минут. На футерованное таким образом дно реактора устанавливают оправку (шаблон) из металлической трубы с закрытыми концами (рис. 149). При этом должно быть соблюдено строгое совмещение осевых линий. Оправка имеет диаметр около дна меньше, чем в верхней части. 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 сплошности футеровки.

Для восстановления урана с одновременным литьем применяют сборные конструкции реактора, состоящие из собственно реактора для восстановления и приемной изложницы для металла (рис. 150, а, б) [191]. В дне такого реактора делается клапан для выпуска расплавленного металла. Закрывающий клапан плотно пригнан к выпускному конусу в верхней графитовой крышке приемника.

При установке крышки приемник оказывает достаточное давление 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. В производстве стальной реактор для восстановления выдерживает до 150 плавов. В дальнейшем от частого нагрева и охлаждения происходит коробление и усадка его стенок, особенно в донной 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 одинаковыми диаметром и высотой. 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 равными 450 мм [164]. Такой реактор (рис. 151) 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) [164]. Они позволили исключить вакуумную переплавку урана и отливку его в слитки, как делается в обычном процессе. В этом случае термин «ингот» (черновой слиток) заменен термином «дингот», под которым понимается слиток, полученный при восстановлении  $UF_4$  магнием

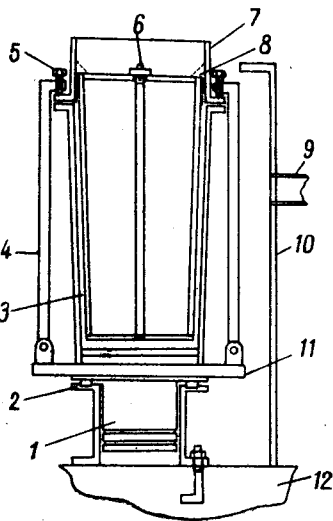


Рис. 149. Установка для футеровки реактора:

- 1 — вибрационный поршень;
- 2 — кольцо, воспринимающее удары;
- 3 — вкладыш;
- 4 — стяжки;
- 5 — болты стоек;
- 6 — центральный стержень;
- 7 — загрузочная воронка;
- 8 — выступ для крепления вкладыша;
- 9 — трубка к сборнику пыли;
- 10 — устройство для пылеулавливания;
- 11 — вибрационный стол;
- 12 — опорная плита.

и пригодный для изготовления тепловыделяющих элементов без дополнительной переплавки. Схема производства урана дингот-процессом показана на рис. 152. 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 ряду операций в этом процессе несколько отличаются.

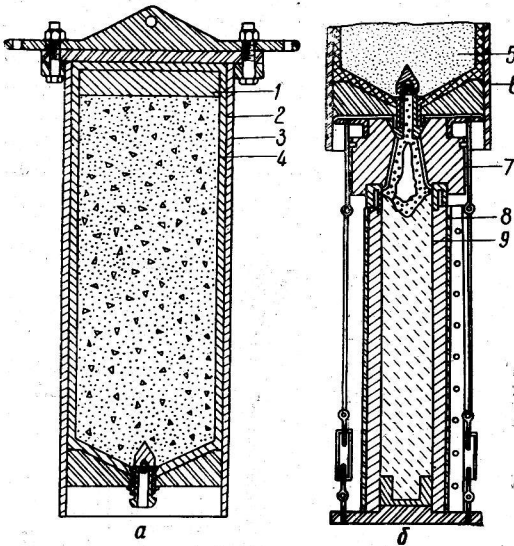


Рис. 150. Схема сборного реактора:

*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.

шуму отделению 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 снимают крышку, разбивают верхний слой шлака и, опрокидывая 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

Загрузка шихты в реактор состоит из 2175 кг  $UF_4$  и 338 кг магния с учетом избытка последнего 0,5%. Режим подогрева до восстановления таков, что реактор равномерно нагревается при контрольной температуре печи  $620^\circ C$  в течение 5 ч, после чего отключаются верхняя и средняя секции печи, в то время как нижняя секция печи остается включенной при указанной температуре еще 9 ч.

Такой режим подогрева обеспечивает возбуждение реакции снизу, что приводит к высокому выходу металла и хорошему отделению шлака.

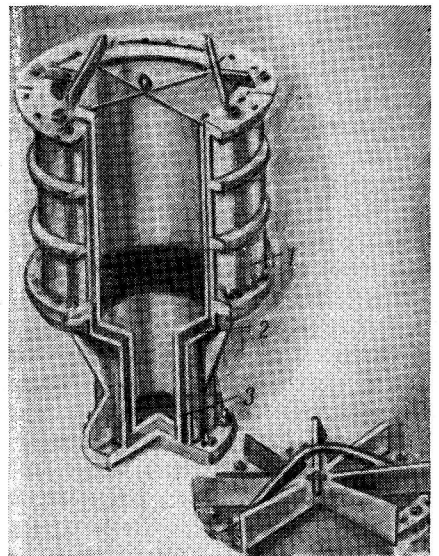


Рис. 151. Схематический разрез реактора:

1 — корпус реактора; 2 — приемник; 3 — футеровка.

станке (рис. 153, 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, она неодинакова для каждого конкретного слитка. Качество поверхности по окончании обработки проверяют при помощи «пламенного травления» (см. рис. 153, б). При вращении слитка в станке горелка, установленная

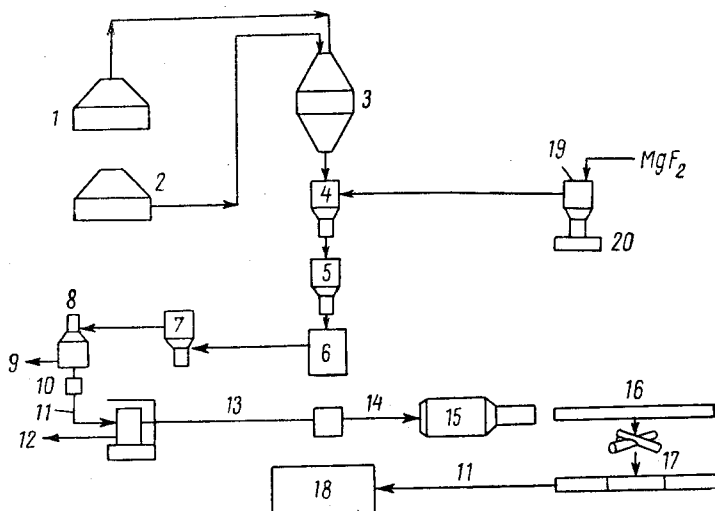


Рис. 152. Схема производства урана на заводе в Уэлдон-Спринг:

1 — переносной бункер для магнезии; 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.

на сушпорте, делает полный оборот, и ее пламя охватывает 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 неполностью, 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 в осуществлении.

После окончательной отработки слитка выход урана по  $UF_4$  в дингот-процессе равен примерно 86%. Чистота урана здесь достигается очень высокая. Типичное содержание примесей в слитках урана, полученных дингот-процессом, приводится в табл. 92.

Как видно из таблицы, слиток урана, полученный дингот-процессом, значительно чище, чем литой уран после рафинирования, в котором, как правило, присутствует больше включений оксикарбонитридов и шлака. Этот слиток обладает высокой плотностью ( $19 \text{ г/см}^3$ ) и по своим механическим свойствам несколько мягче литого урана. Из-за отсутствия включений и растворенного углерода такой уран имеет несколько пониженную прочность. Однако в слитках урана, полученного дингот-про-



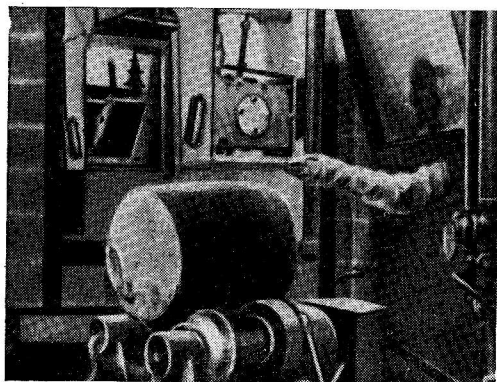
цессом, наблюдается повышенное содержание водорода, часть которого присутствует в виде гидридов урана. Присутствующий водород в них

Таблица 92

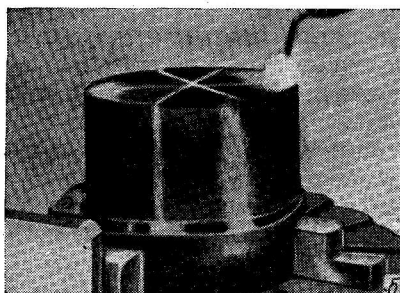
Содержание примесей в уране, полученном дингот-процессом [30]

Элемент	Содержание, вес. %	Элемент	Содержание, вес. %
Железо . . . . .	0,0045	Кремний . . . . .	0,001
Марганец . . . . .	0,0008	Хром . . . . .	0,0006
Бор . . . . .	<0,000015	Азот . . . . .	0,0001
Магний . . . . .	<0,001	Углерод . . . . .	0,003
Никель . . . . .	0,002	Водород . . . . .	0,00045

ухудшает механические свойства урана, повышая его хрупкость, что налагает ряд серьезных ограничений на исходные материалы для восстановления и футеровки, так как водород содержится главным образом в них в виде соединений  $H_2O$ ,  $NH_3$  и  $OH^-$ . Содержание водорода в слитках зависит также и от технологического режима плавки, так как размер включений гидроксида 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 гидроксида в виде тонких выделений по границам зерен. Эти включения можно наблюдать в микроскоп после соответствующего травления. При меньших скоростях охлаждения размер гидридных включений увеличивается в несколько сотен раз, и их можно наблюдать без травления.



Уменьшение 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 — наи-

Рис. 153. Слиток урана после восстановления:

а — отделение шлака с поверхности слитка;  
б — контроль качества поверхности слитка  
пламенным травлением.

более трудная задача. Влага и  $NH_3$  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 всегда содержатся также в футеровке из  $MgF_2$ . Существенное снижение содержания влаги в  $MgF_2$  дости-

гается прокаливанием его в окислительной среде при  $820^{\circ}\text{C}$ , выщелачиванием азотной кислотой с последующей сушкой или обработкой газобразным фтористым водородом при  $540^{\circ}\text{C}$ .

Водород в магнезии может присутствовать в растворенном состоянии и в виде пленки гидроксида на поверхности его частиц. Растворимость водорода в 100 г магнезии при атмосферном давлении достигает 31 мл при  $640^{\circ}\text{C}$ , 46,5 мл при  $675^{\circ}\text{C}$ , 60 мл при  $725^{\circ}\text{C}$  и 63 мл при  $775^{\circ}\text{C}$  [194]. Предварительная вакуумная обработка магнезии удаляет из него водород, но при смешении компонентов шихты и во время ее нагрева водород вновь появляется в магнезии.

Практически основное удаление водяных паров из реактора достигается 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 вышесказанное, в конструкции реакторов для восстановления дингот-процессом предусматривают возможность для выхода газов как во время подогрева шихты, так и во время начала реакции. Удаления водорода из готового слитка можно достигнуть вакуумной плавкой или вакуумной обработкой слитка в  $\gamma$ -фазе. Лучшим методом является вакуумная плавка, так как скорость диффузии водорода через расплав очень высокая [195]. 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  $970^{\circ}\text{C}$ . 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  $500$ — $550^{\circ}\text{C}$ . 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 [196]. 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 магниетермического восстановления отличается тем, что шихту перед загрузкой в реактор подвергают прессованию в брикеты, восстановление которых осуществляют в графитовых тиглях. Сухой  $\text{UF}_4$  смешивают со стружкой магнезии 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.

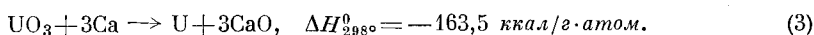
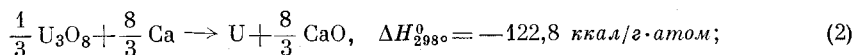
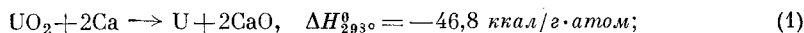
Из реактора удаляют воздух, вводят в него аргон до атмосферного давления и включают нагрев. Во время восстановления температуру

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 шлака и по конвейеру направляют в отделение 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 [197].

Как отмечалось на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, магниетермический метод производства урана принят теперь не только в США и Англии, но и в таких странах, как Канада [165], Франция [189], Италия [198] и Швеция [150].

### § 5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ $UO_2$ КАЛЬЦИЕМ И МАГНИЕМ

Из термодинамических данных (см. рис. 142) 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 [184]:



Хотя при восстановлении высших окислов урана выделяется много тепла, его нельзя рационально использовать, так как оно недостаточно для расплавления окиси кальция. Кроме того, при восстановлении высших окислов урана приходится затрачивать большие количества восстановителя, что значительно удорожает процесс.

Температура восстановления  $UO_2$  кальцием по реакции (1), рассчитанная по технологическим данным для исходных и конечных продуктов, равна  $1140^\circ C$ . Константу равновесия реакции (1) можно записать в виде равенства

$$k = \frac{[a_U][a_{CaO}]^2}{[a_{UO_2}][a_{Ca}]^2}.$$

(Здесь  $a$  — активности 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

$$k = \frac{1}{P_{Ca}^2},$$

где  $P_{Ca}$  — равновесное давление паров кальция. Расчетные значения стандартных свободных энергий, констант равновесия реакции (1) и равновесные упругости паров кальция приведены в табл. 93.

Из данных табл. 93 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  $UO_2$  до металла. Однако ввиду взаимной растворимости окиси кальция и металлического кальция для полноты реакции восстановления необходим большой избыток восстановителя. Для крупных грузовок шихты

Значения свободных энергий и констант равновесия реакции  
 $\text{UO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{U} + 2\text{CaO}$  [184]

Температура, °К	Уравнение свободной энергии реакции	$\Delta F^0$ , кал/моль	$\lg k$	$k$	Равновесное давление, мм рт. ст.
298	$\Delta F^0 = -41\,700$	-41 970	30,8	$6,31 \cdot 10^{30}$	—
713	$\Delta F^0 = -47\,819 + 40,9 T + 3,563 \times 10^{-3} \cdot T^2 + 2,635 \cdot 10^5 T^{-1} - 10,75 \cdot T \lg T$	-38 388	11,75	$5,62 \cdot 10^{11}$	—
938	$\Delta F^0 = -50\,289 + 89,03 T + 7,83 \times 10^{-3} T^2 + 3,035 \cdot 10^5 T^{-1} - 27,38 T \lg T$	-36 627	8,53	$3,39 \cdot 10^8$	—
1045	$\Delta F^0 = -47\,789 + 77,74 T + 7,783 \times 10^{-3} T^2 + 3,035 \cdot 10^5 T^{-1} - 24,43 T \lg T$	-34 790	7,28	$1,905 \cdot 10^7$	—
1123	$\Delta F^0 = -48\,893 + 4,6 T + 0,043 \times 10^{-3} T^2 + 5,53 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,71 \cdot T \lg T$	-33 877	6,6	$3,98 \cdot 10^6$	—
1406	$\Delta F^0 = -48\,102 + 24,2 T + 0,043 \times 10^{-3} T^2 + 5,335 \cdot 10^5 T^{-1} - 3,68 T \lg T$	-29 624	4,615	$4,12 \cdot 10^4$	3,8
1713	$\Delta F^0 = -133\,524 + 109,7 T + 0,043 \times 10^{-3} T^2 + 5,535 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,72 T \lg T$	-26,475	3,38	$2,4 \cdot 10^3$	15,5

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 флюса. В последнем случае избыточный металлический кальций оказывает самофлюсующее действие.

На процесс восстановления и выход металла большое 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 мк) 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 -6 до +20 меш. 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 оставляется 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. 154). С помощью шаблона и вибрационного стола изнутри реактор футеруется окисью кальция. Футеровка прокаливается вместе с тиглем при 900—1000° С.

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 ухудшению качества порошка урана. Одной из причин возбуждения реакции при пониженной температуре является наличие в шихте  $UO_3$  и  $U_3O_8$  или сильно окисленной  $UO_2$ . В зоне реакции температура поднимается выше точки плавления урана. Поэтому первичным продуктом восстановления являются мельчайшие капельки жидкого урана, покрытые с поверхности пленкой окиси кальция, которая препятствует их слиянию. Выдержка при высокой температуре и некоторая растворимость окиси 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

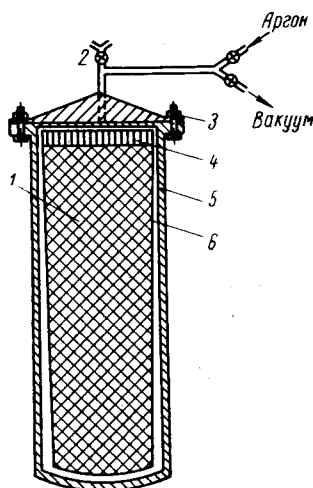


Рис. 154. Реактор для восстановления небрикетированной шихты  $UO_2 + Ca$ :  
1 — шихта; 2 — клапан для понижения давления; 3 — фланцевое уплотнение; 4 — графит; 5 — стенка реактора; 6 — футеровка из окиси кальция.

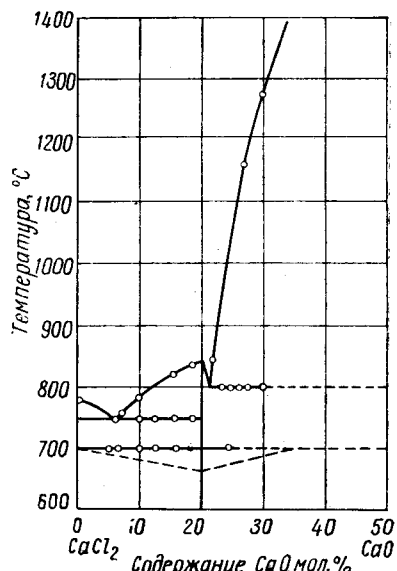


Рис. 155. Диаграмма состояния системы  $CaO—CaCl_2$ .

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  $CaCl_2$ . При этом улучшаются условия протекания реакции и формируются более крупные корольки урана.

Как видно из диаграммы состояния системы  $CaO—CaCl_2$  (рис. 155), растворимость  $CaO$  в  $CaCl_2$  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 [199].

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 непирофорного порошка урана со сфероидальной формой частиц.

Хрупкий спек серого или черного цвета состоит из  $\text{CaO}$ , в которой растворено немного кальция. В нем содержатся частицы урана несфероидальной формы, обладающие пирофорными свойствами. При содержании недовосстановленной  $\text{UO}_2$  на спеке наблюдаются участки красного цвета.

Для отделения урана от шлака спек измельчают до размеров — 18 меш 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 предпочитают уксусную кислоту, так как при этом уран не переходит в раствор благодаря буферному действию образующегося ацетата кальция. Это буферное соединение поддерживает pH раствора постоянным, равным 5,8. При обработке азотной кислотой имеют место потери урана от растворения, так как pH раствора в этом случае доходит до 2 и ниже.

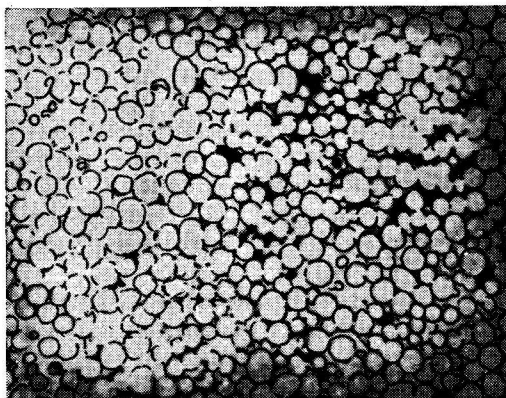


Рис. 156. Порошок урана со сфероидальной формой частиц.  $\times 7$ .

Выщелачивание порошка проводят в охлажденных реакторах при  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ . 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  $7\text{ мк}$  (рис. 156). Ситовой анализ порошка:

Сито, меш	...	...	...	...	...
Содержание, вес. %	2	1,5	0,5	1,0	95

Содержание водорода в порошке урана колеблется от 180 до  $800\text{ см}^3/\text{кг}$  [200]. Типичное содержание примесей в порошке приведено в табл. 94 [201].

Из вышесказанного следует, что 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  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  такой уран значительно отличается от слиткового металла, приготовленного восстановлением фторидов. Содержание этих примесей в нем значительно

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 . . . .	$3 \cdot 10^{-3}$	Гадмий . . . .	$1,5 \cdot 10^{-6}$	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 . . . .	$1 \cdot 10^{-1}$

выше. Производство урана восстановлением  $UO_2$  кальцием ведут в реакторах небольшой производительности. Масштаб производства определяется спросом на урановый порошок [202].

### § 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 [203].

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 использовались 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 [204, 205].

При электролизе этих электролитов в 1930 г. впервые был получен сравнительно чистый уран в лабораторных масштабах [177]. 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 металлотермическим, в последующие годы велись исследования по разработке такого процесса электролиза, который был бы достаточно производительным, экономически выгодным и обеспечивающим получение чистого урана [201, 206, 207]. 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. Восстановителем в этом методе служит дешевая электроэнергия. Электролитический метод позволяет производить дополнительную тонкую очистку урана от ряда 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 виде порошка, а не в состоянии 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 [208]. Для электролиза с жидким катодом применяли фторидно-окисные электролиты, состоящие из фторидов бария, магния и урана, в качестве расходуемой соли в которые добавляли окислы урана. Опыты проводились в ваннах мощностью 25 000 а, производительностью до 1000 кг урана в сутки [209]. Основной трудностью в опытах электролиза с жидким катодом были малая растворимость окиси в электролите (не превышающая 2 вес.%) и отсутствие огнеупорных материалов, которые бы не взаимодействовали с электролитом и жидким ураном при 1200—1250° С.

В табл. 95 даются сравнительная характеристика электролитов и основные показатели процессов, применявшихся для получения урана электролизом.

Таблица 95

Сравнительные показатели электролиза [30]

Сравниваемые показатели	Процессы электролиза с катодом			
	твердым			жидким
Температура электролита, °С . . .	400	650	900	1200
Растворитель . . .	LiCl—KCl	BaCl <sub>2</sub> —NaCl—KCl	CaCl <sub>2</sub> —NaCl	40% BaF <sub>2</sub> — —40% MgF <sub>2</sub> — —20% UF <sub>4</sub>
Урансодержащая соль . . . . .	30% UCl <sub>3</sub>	15% UCl <sub>3</sub>	5% KUF <sub>5</sub> , UF <sub>4</sub> и U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> и UO <sub>2</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

**Производство урана электролизом с твердым катодом.** Как уже указывалось выше, первое промышленное производство урана электролизом было организовано в США в 1941—42 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 [177]. Электролиз проводился 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 которым добавляли урансодержащую соль — вначале KUF<sub>5</sub>,



а затем при добавках  $UF_4$ . В качестве материала катода использовали железные газовые трубы, покрытые 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 пяти минут на «холостых» катодах, которые затем извлекали из ванны, и в нее вставляли рабочие катоды. При смене катодов концентрация  $KUF_5$  в электролите



Рис. 157. Катодный осадок урана, на котором видны гроздья дендритообразных отдельных кристаллов.

повышалась до 5—15 вес. %, причем температура электролита падала до  $900^\circ C$ . Проведение предварительного электролиза позволяло производить значительную очистку электролита. Например, содержание бора в нем уменьшалось после предварительного электролиза с 0,0001 — 0,0003% до менее чем 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

но 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. 157). 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 обжаривания. При плохом сцеплении кристаллов выгрузка катодного осадка усложняется, так как частицы урана падают в электролит, образуя тонкую взвесь порошка.

Необжитый 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 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 тонины зерна около 10 меш. Размолотый металл выщелачивают водой при температуре ниже 30° С во вращающихся барабанах. Промытый водой продукт затем подвергают мокрому размолу до тонины зерна 50—100 меш 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 превращают методом порошковой металлургии или вакуумной переплавки. Образец урана после переплавки в вакууме содержал следующие примеси: 0,11% С; 0,0028% Н; 0,03% Fe; 0,005% Si; 0,001% Cl; 0,002% Cu; 0,003% Ni; 0,003% Mo и 0,0005% N [205].

Аналогично описанному фирмой «Вестингауз» было осуществлено 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 [201]. 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. 158.

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 др. 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 обра-

зования  $\Delta F_T$  при тех же условиях по упрощенному уравнению

$$\Delta F_T = -nFE \quad \text{или} \quad E = -\frac{\Delta F_T}{nF},$$

где  $\Delta F_T$  — свободная энергия образования соединения при температуре  $T$ ;  $n$  — валентность катиона;  $F$  — число Фарадея;  $E$  — напряжение разложения, в.

Свободная энергия зависит от коэффициента активности ионов в расплаве. Предполагая, что при  $800^\circ\text{C}$  коэффициенты активности всех при-

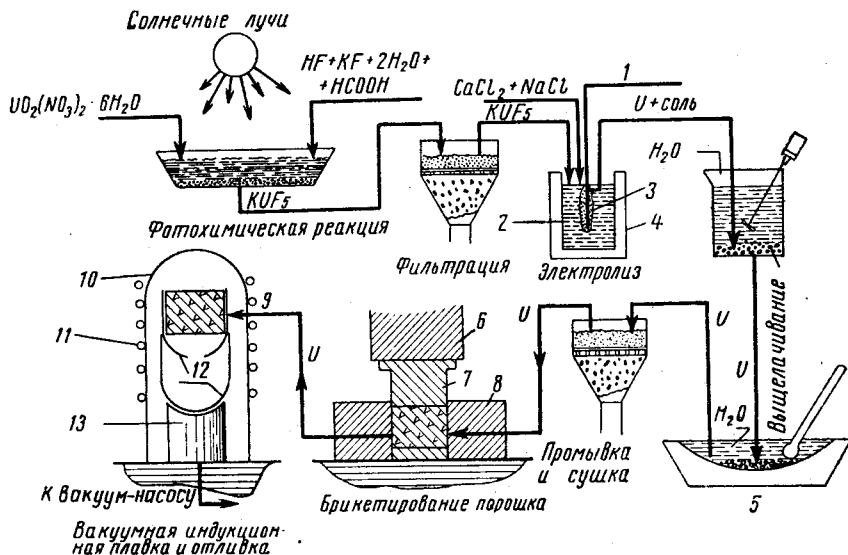


Рис. 158. Схема электролитического процесса получения урана, применявшаяся фирмой «Вестингауз электрик корпорейшн» в 1942 г.:

1 — катод из молибдена; 2 — расплав; 3 — осадок урана; 4 — графитовый тигель, служащий анодом; 5 — влажные кристаллы урана; 6 — пресс; 7 — пуансон; 8 — фильтр; 9 — урановый брикет; 10 — колпак из тугоплавкого материала; 11 — индуктор; 12 — тигель из  $\text{BeO}$ ; 13 — керамическая подставка.

сутствующих ионов равны единице, напряжения разложения возможных соединений в расплаве будут следующими (табл. 96).

Таблица 96

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, 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  $UCl_4$  будет намного ниже, чем соответствующие значения других соединений. Отсюда следует, что на катоде должны разряжаться ионы  $U^{4+}$ , а на аноде — ионы  $Cl^-$ . При этом можно ожидать, что разряжающиеся на аноде ионы хлора будут образовывать молекулы высших хлоридов урана  $UCl_5$  и  $UCl_6$ , которые должны улетать из расплавленного электролита, прежде чем произойдет (вследствие их неустойчивости при этих температурах) реакция диспропорционирования на  $UCl_4$  и  $Cl_2$ .

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  $UF_5^-$ ,  $UF_6^{2-}$  и др., образующихся в результате диссоциации устойчивых соединений в двойных и тройных системах фторидов урана, натрия и калия (см. рис. 100 и 101). Разряд катионов урана и анионов фтора из комплексных анионов, по-видимому, происходит через промежуточные обратимые реакции диссоциации типа [210]:  $UF_5^- \rightarrow U^{4+} + 5F^-$  и  $UF_6^{2-} \rightleftharpoons U^{4+} + 6F^-$ . Суммарную реакцию электролиза в обедненном ионами хлора электролите, по-видимому, можно представить так:



Накопление  $KF$  в электролите по мере хода электролиза обнаруживается аналитически. Образование  $CF_4$  доказано анализом газов, выделяющихся на аноде.

## ГЛАВА XVI

### РАФИНИРОВАНИЕ И ОБРАБОТКА УРАНА

#### § 1. ВАКУУМНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ И ЛИТЬЕ УРАНА

Удаление примесей из слитков черного металла. В предыдущей главе было сказано, что в слитках кальциетермического и магниетермического 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 подвергается 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, обладающих 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.

В первую очередь удаляются испарением 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 др., в данных условиях не удаляются. Они остаются полностью в уране в растворенном состоянии или в виде соединений.

Тугоплавкие неметаллические примеси в черном 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 оксикарбонит-

ридов — величиной  $13,5 \text{ г/см}^3$ . 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 [188]. 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 [211].

Но наиболее эффективным методом очистки урана от неметаллических примесей оказался метод донного слива [212]. 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 [212].

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 проведении плавки урана в тиглях из окиси магния (вместо графита) содержание углерода в нем уменьшается до 0,03% [213], а при плавке в тиглях из двуокиси урана — до 0,0005—0,0007% [214]. 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 темпера-

туре (1380° С) 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 [30]. 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. 97.

Таблица 97

Содержание примесей в рафинированном уране [30]

Элемент	Содержание, вес. %	Элемент	Содержание, 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. Электроды сопротивления для этих целей не получили применения, так как они малопродуктивны 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 в общем довольно проста, и внутри вакуумного пространства ее 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 [211]. 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 подогревать ее и тем самым обеспечить условия для направленной кристаллизации.

На рис. 159 показана схема печи для рафинирования урана с донным разливом [30]. Кожух вакуумной печи изготовлен из нержавеющей стали высотой 2400 и диаметром 1050 мм в верхней части, где устанавливаются изложница. Кожух охлаждается водой. Графитовый тигель нагревается от индуктора, который соединен с мотор-генератором мощностью 200 кВт частотой 3000 гц. Для предо-

хранения 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.

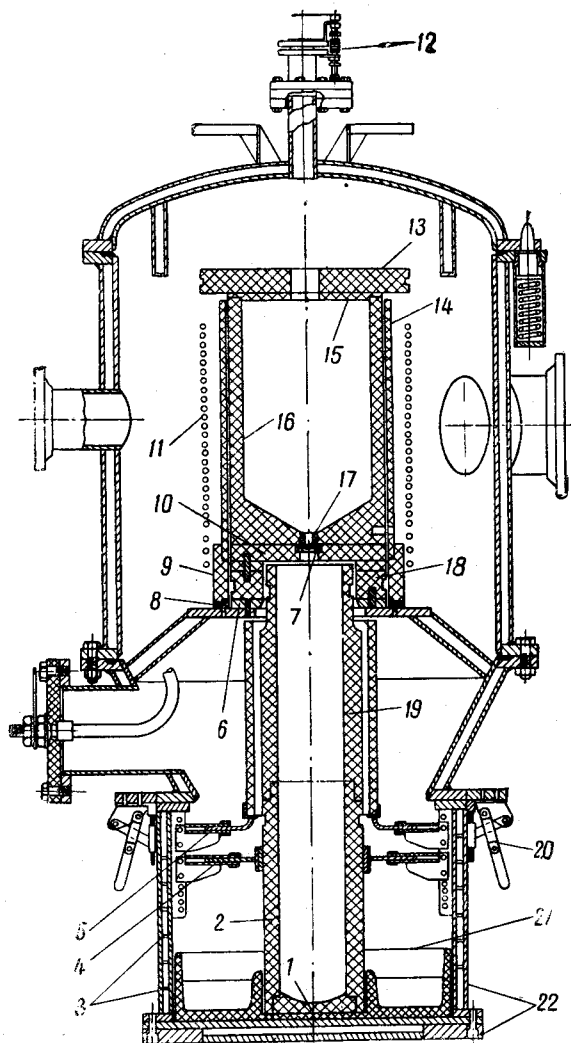


Рис. 159. Схема вакуумной индукционной печи для плавления урана:

1 — основание изложницы; 2 — нижняя часть изложницы; 3 — экраны; 4 — держатель изложницы; 5 — держатель огнеупорного экрана; 6 — кальцевое основание тигля; 7 — ползун для поднятия пробки; 8 — кольцо для поддержки муфты и 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.



Давление в печи измеряется вакуумметром. Уран отливают в графитовые изложницы с внутренним диаметром 180 мм, внешним диаметром 280 мм и высотой 1260 мм. Стенки изложницы изнутри подобно тиглю обмазаны плавеной окисью магнезия для увеличения срока их службы и получения хорошей поверхности болванок.

Верхняя часть изложницы, расположенной под тиглем, снабжена экраном от теплоизлучения. Поэтому она подогревается до более высокой температуры, чем нижняя, что способствует кристаллизации металла от

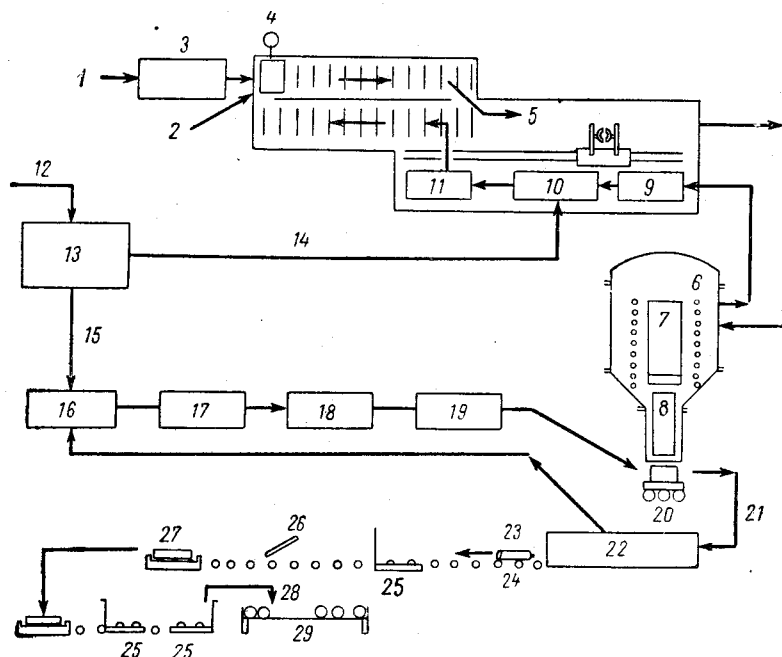


Рис. 160. Схема вакуумного рафинирования чернового урана:

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 — распиловка стержней; 27 — транспортировка блочков; 28 — подъемник; 29 — окончательный контроль.

дна кверху. 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. Это очень важно для производства несложных отливок небольших размеров. Например, литье стержней урана диаметром 25 мм можно

осуществить так, что металл будет течь в форму со скоростью, которая будет соответствовать скорости кристаллизации [30]. Качественное

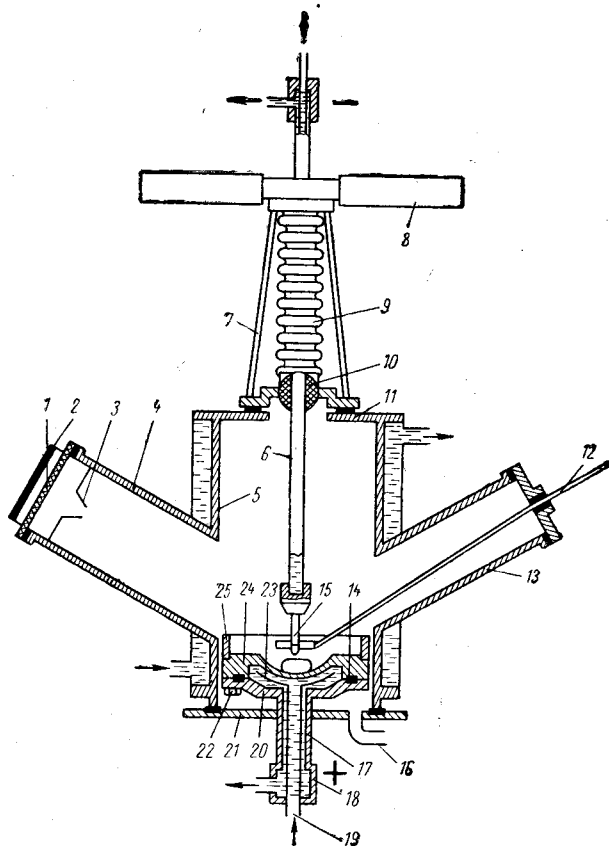


Рис. 161. Схема плавильной камеры универсальной лабораторной дуговой печи:

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 — кольцо, предохраняющее образцы от падения на дно камеры.

покрытие формы тугоплавкой окисью и ее надлежащая конструкция дают возможность отливать различные изделия из урана с допуском по диаметру 0,1 мм.

В производстве хорошо освоено литье из урана цилиндрических прутков длиной до 1800 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 черного 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 Кинья. 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  $\beta$ -термо-

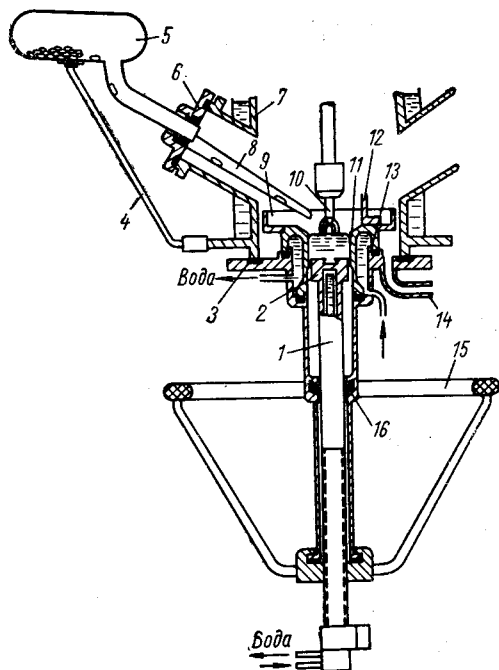


Рис. 162. Схема приспособления для выплавки цилиндрических образцов:

1 — шток для перемещения доннышка; 2 — доннышко тигля с газом 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 откатки плавильной камеры и заполнения ее инертным газом; 15 — штурвал для перемещения штока; 16 — вакуумное уплотнение штока.

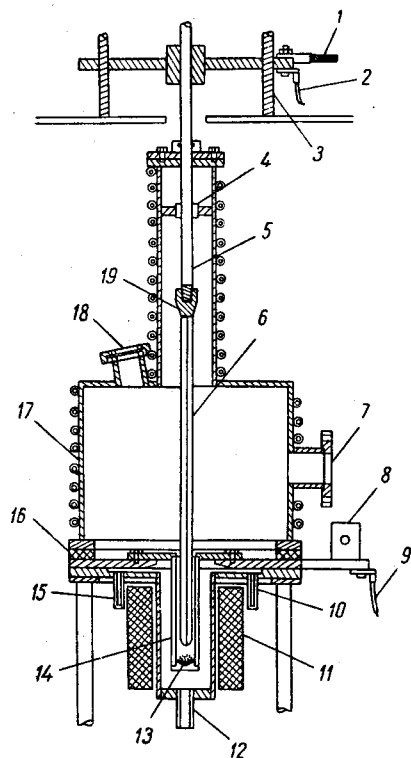


Рис. 163. Схема дуговой печи с расходуемым электродом:

1 — минусовая клемма выпрямителя; 2 — минусовая клемма регулятора положения электрода; 3 — привод электрода; 4 — направляющая электрода; 5 — охлаждаемый водой медный электрод; 6 — расходуемый 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 изложница; 15 — выход охлаждающего материала; 17 — стенки печи; 18 — смотровое стекло; 19 — навивающийся держатель электрода.

обработку с последующей механической обработкой поверхности. Технологическая схема вакуумного рафинирования чернового урана на заводе в Спрингфилде показана на рис. 160.

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. 161 и 162) [215]. Плавка в них производится в атмосфере аргона, гелия или в вакууме.

Для больших плавки применяют дуговые вакуумные печи с расходным электродом (рис. 163). Они удобны тем, что в них исключено загрязнение расплавленного металла примесями из электрода и в процессе плавки достигается очистка металла от летучих примесей. Недостатком таких печей является то, что в них можно производить 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 [200].

## § 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 [32]. 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 тверже и более хрупок, 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 через нанесение гальванических покрытий медью или серебром.

**Прокатка урана.** Горячая прокатка урана является промышленным методом получения прутков, используемых в производстве цилиндрических тепловыделяющих элементов [30]. Было установлено, что уран может быть прокатан и в холодную, 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, стр. 42).

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 дают отжиг в течение 30 мин при 600—625° С с последующим вторым обжатием на 60% в первоначаль-

ном направлении. Еще более легкое дезориентированное зерно дает горячая прокатка по следующему режиму: а) обжатие на 60% в одном направлении; б) отжиг; в) второе обжатие на 25% в первоначальном направлении и г) поперечная прокатка с 55%-ным обжатием [216].

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 [30].

Горячая прокатка при этом ведется на валках, имеющих различные калибры: круглые, овальные, квадратные и др. Для нагрева урана перед прокаткой применяют ряд методов. 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° С 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: а) соляную ванну для нагрева слитков, б) двухвалковый реверсивный стан для первоначальной обжимной прокатки литого металла, в) подогревательную соляную ванну для поддержания температуры заготовок, полученных при обжимной прокатке, и г) непрерывный стан чистой прокатки, состоящий из шести клетей [30].

**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 [30]. Однако впоследствии от него отказались, так как вследствие грубозернистой структуры на блоках при облучении появлялись выпуклости.  $\gamma$ -Прессование, или выдавливание, урана получило применение лишь для первичной обработки слитков дингот-металла перед прокаткой (см. ниже).

Для изготовления тепловыделяющих элементов оказалось более выгодным 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 было устранено применением предварительной  $\beta$ -термообработки.

Для промышленного прессования урана в  $\alpha$ -фазе применяют слитки индукционной плавки (или прессованные в  $\gamma$ -фазе заготовки) диаметром 175 мм. Мощность необходимого пресса для прессования их будет зави-

сеть в основном от вытяжки, которая определяется диаметром конечного прутка. Для прутков с конечным диаметром 37 мм мощность пресса составит 2200 т. Матрицы изготовляют из стали AISI-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° С. Нагрев заготовок идет удовлетворительно в соляной ванне из хлоридов. Температура ванны сохраняется в пределах 632—638° С.

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, длиной 532 мм с плоскими торцами. Никаких промежуточных пресс-шайб не применяют.

Температура стальной пресс-шайбы в процессе прессования поддерживается около 315° С. 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 производится 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. Удаление сердцевины при этом освобождает пространство для возможных нарушений формы блока при облучении. Другие конструкции тепловыделяющих элементов предусматривают отверстие большего диаметра, чтобы обеспечить внутреннее и наружное охлаждение. Имеется ряд конструкций тепловыделяющих элементов, которые являются трубами.

Производство полых блоков осуществляется высверливанием внутреннего отверстия у катаного прутка, что связано с большими затратами на обработку и снижением выхода годного. Эти недостатки могут быть устранены при производстве полых блоков методом прессования [30]. При прессовании полых блоков 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 изготовляться 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 разведения 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 метод применялся для первичной деформации слитков  $\alpha$ -урана, изготовлявшихся при разработке процесса производства дингот-металла [30]. В крупных

промышленных масштабах ковка в дальнейшем была заменена прессованием в  $\gamma$ -фазе, но она может оказаться выгодной для предприятий средней мощности, производящих слитки дингот-металла.

Ковка представляет интерес для промышленной технологии изготовления некоторых тепловыделяющих элементов и для тех случаев, когда геометрия слитков непригодна для прессования или прокатки. Метод ковки применяют также для обработки ряда урановых сплавов, так как он 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 вышеуказанные методы деформирования урана.

Нагревают слитки урана перед ковкой в соляных хлоридных ваннах, состоящих из  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в весовом отношении 3 : 2 : 1. Этот состав имеет температуру плавления около  $527^\circ\text{C}$  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  $638^\circ\text{C}$ . В этом случае устраняется возможность фазового превращения вследствие выделяющегося тепла при первых ударах ковочного пресса. При снижении температуры слитка ниже  $538^\circ\text{C}$  у поковок появляются наружные и внутренние трещины, если сохраняются те же обжатия за один удар. Для избежания этого слиток возвращают в ванну для повторного подогрева. Необходимая 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 должны перед началом ковки нагреваться в течение 3 ч. Наполовину прокованные бруски, которые возвращают в соляную ванну с остаточной температурой  $510$ — $538^\circ\text{C}$ , могут быть нагреты до требующихся  $638^\circ\text{C}$  за 1,5 ч. После дальнейшего обжатия продолжительность повторного подогрева может быть сокращена пропорционально уменьшению поперечного сечения.

Брусочки, которые доведены до промежуточного размера  $125 \times 175$  мм, для дальнейшей ковки в калибрах, могут нагреваться в ванне в течение 45 мин. Технология ковки слитков дингот-металла начинается с операции торцового осаждения. Для этого слиток устанавливают так, чтобы продольная ось была перпендикулярна поверхности бойков. Затем равномерными ударами деформируют слиток по высоте и разрушают литую грубозернистую структуру торцов за счет осаживания и течения металла в боковом направлении. Вызываемая каждым ударом глубина деформации составляет в среднем около 20 мм, причем удар охватывает участок 175—250 мм. Это соответствует оптимальному сочетанию скорости ковки, получению гладкой поверхности и хорошо прокованной структуры. Для избежания 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 стадии ковки деформация за удар контролируется визуально оператором ковочного пресса. Начальная стадия ковки завершается после уменьшения высоты заготовки вдвое. После этого заготовку поворачивают на  $90^\circ$  и производят ковку под прямым углом (поперечная ковка).

Особенностью поперечной ковки заготовки является полное разрушение литой структуры слитка. При поперечной ковке удлинение бруска происходит под прямым углом к направлению осей столбчатых кристал-

лов, характерных для литого металла. В этих условиях почти полностью исключено образование волокнистой структуры, столь характерной для спеченных тугоплавких металлов при обработке их на ротационно-ковочном прессе.

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 термопарами ненадежен из-за влияния поверхностной пленки соли и окислов. Поэтому в производстве независимо от количества сделанных ударов время пребывания заготовки на прессе 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) [30].

Нагрев слитков дингот-металла перед выдавливанием производят индукционно, токами промышленной частоты (60 *гц*). Так как индукционный нагрев не дает защиты от окисления (которая 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 гидравлической системой он опускается во вращающийся кантователь, который передает его в приспособление для подачи на конвейер. Из него слиток поступает по наклонному рельсовому конвейеру в загрузочную секцию клинового затвора. Клиновой затвор устанавливается по оси прессования, и заготовка толкателем загружается в контейнер. Затем, перемещая клиновый затвор, горячую матрицу также устанавливают по оси прессования и прижимают к контейнеру. Одновременно в пресс устанавливают горячую промежуточную пресс-шайбу с температурой 1038° С и пресс-шайбу с температурой 427° С. Главный плунжер в прессе перемещается со скоростью 85 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 разрезаются 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 составляет 85—95%.

### § 3. ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ УРАНА

Порошковая металлургия урана получает широкое применение для изготовления тепловыделяющих элементов. Этот метод позволяет получить непосредственно мелкозернистую квазиизотропную структуру сердечников [217]. Как уже указывалось выше (гл. V, часть I), 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.



Мелкозернистая и дезориентированная структура в литом уране достигается 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 отличается рядом особенностей.

**Холодное прессование и спекание.** Порошки урана для производства компактных изделий должны отвечать определенным требованиям в отношении величины частиц, их формы и структуры [202]. Порошки с размерами частиц меньше 5  $\mu\text{к}$  пирофорны и требуют специальных мер предосторожности при работе с ними. Это относится к порошкам урана, полученным разложением гидрида урана, имеющим величину зерна меньше 5  $\mu\text{к}$  и угловатую форму частиц [218]. 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  $\text{т}/\text{см}^2$  изделия из дегидрированного порошка урана имеют плотность около 15,5  $\text{г}/\text{см}^3$ , 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 разницы 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. 164).

Однако спекание при повышенных температурах способствует образованию крупнозернистой структуры. Отдельные зерна при этом растут и достигают в диаметре 1500  $\mu\text{к}$ . Специальным отжигом таких изделий при 550° С измельчают структуру до диаметра зерна 25—30  $\mu\text{к}$ . 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. Мелкокристал-

лические 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  $900^\circ\text{C}$ , и после спекания при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч плотность их повышается с  $11 \text{ г/см}^3$  (насышной вес с утряской) до  $18,6 \text{ г/см}^3$  при истинной плотности порошка  $18,8 \text{ г/см}^3$ . Кальциетермические порошки урана, обработанные уксусной кислотой, начинают спекаться при  $750^\circ\text{C}$ . Но при насыщенном 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 [202]. 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 затягиваются. 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  $\text{UO}$  [219]. 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.

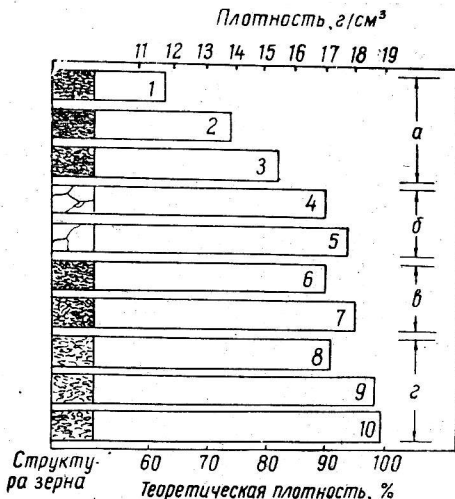


Рис. 164. Плотность и размер зерен урана в зависимости от калибровки изделий:

а — холодноспрессованные при давлении,  $\text{т/см}^2$ : 4,65 (1), 10,8 (2), 15,5 (3); б — спеченные: 4 — спрессован при  $10,8 \text{ т/см}^2$  и спечен при  $1095^\circ\text{C}$ ; 5 — спрессован при  $10,8 \text{ т/см}^2$  и спечен при  $1125^\circ\text{C}$ ; в — калиброванные и отожженные: 6 — спрессован при  $10,8 \text{ т/см}^2$ , спечен при  $1090^\circ\text{C}$ , калиброван при  $11,6 \text{ т/см}^2$  и отожжен при  $500^\circ\text{C}$ ; 7 — спрессован при  $10,8 \text{ т/см}^2$ ; 8 — спечен при  $1090^\circ\text{C}$ , калиброван при  $27,0 \text{ т/см}^2$  и отожжен при  $500^\circ\text{C}$ ; г — горячепрессованные при температуре,  $^\circ\text{C}$ : 450 (8), 500 (9), 600 (10).

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 примесей 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.

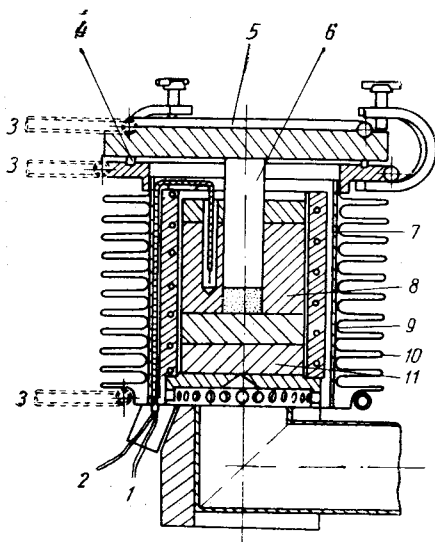


Рис. 165. Вакуумный аппарат для горячего прессования:

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.

камере с остаточным давлением  $0,01 \text{ мм рт. ст.}$  (рис. 165). При этом пресс-форму медленно разогревают до требуемой температуры, после чего к пуансону в течение  $20 \text{ сек}$  прилагают нагрузку.

Прессование в  $\beta$ -фазе блоков при  $725^\circ \text{C}$  производят при удельном давлении примерно  $1,5 \text{ т/см}^2$ . Полученные при этом изделия имеют плотность  $18,6 \text{ г/см}^3$  и прочность на разрыв до  $77 \text{ кг/мм}^2$ . Они малопластичны. При прессовании происходит заметная деформация частиц в направлении, перпендикулярном 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

**Горячее прессование.** Плотные блоки и другие изделия из порошка урана готовят методом горячего прессования, при котором операции прессования и спекания совмещены. В качестве пресс-инструмента при прессовании в  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазах используют сплавы карбида титана с никелем или кобальтом, сплавы типа стеллит или нимоник. Такой 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 высоких давлений. Горячее прессование в вакууме производят в

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  $0,7 \text{ т/см}^2$ . Затем пресс-форму нагревают до требуемой температуры электрическим нагревателем и производят давление. Блоки с максимальной плотностью получают при прессовании в верхней области  $\alpha$ -фазы ( $650^\circ \text{ С}$ ).

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 [220]. В изделиях, полученных горячим прессованием, наблюдаются окисные включения. При прессовании в температурном интервале ниже  $650^\circ \text{ С}$  эти включения образуют почти непрерывную сетку. При более высоких температурах включения окислов принимают форму глобулей.

Горячим прессованием готовят цилиндрические блоки урана диаметром 25 и высотой около 100 мм. Плотность таких блоков, спрессованных при  $780^\circ \text{ С}$  и 10-минутной выдержке под давлением  $1,35 \text{ т/см}^2$ , достигает  $18,7\text{--}18,9 \text{ г/см}^3$ . Прочность на растяжение блоков  $60\text{--}70 \text{ кг/мм}^2$ , твердость по Виккерсу  $240\text{--}255 \text{ кг/мм}^2$ .

**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. 166. 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  $0,4 \text{ т/см}^2$ , которое затем увеличивается до  $0,5\text{--}0,85 \text{ т/см}^2$  в зависимости от пластической деформации. После начала течения материала давление несколько падает и затем резко возрастает по окончании выдавливания. Выдавливание при  $800^\circ \text{ С}$  производится при деформациях  $72\text{--}95\%$ . Давление

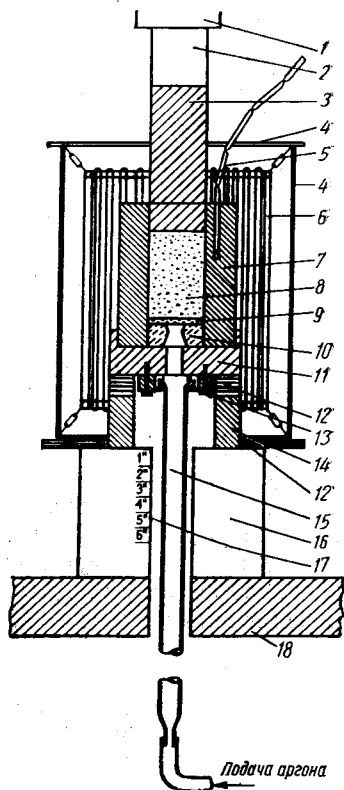


Рис. 166. Аппарат для горячего выдавливания блоков:

- 1 — шток пресса; 2 — подкладка из сплава нимоник; 3 — пуансон; 4 — отражатель; 5 — термопара; 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 нимоник; 12 — опора; 13 — бортовой болт; 14 — поддерживающее кольцо; 15 — трубка из стекла пирекс; 16 — поддерживающий блок; 17 — измерительная шкала; 18 — стол пресса.

при выдавливании в зависимости от степени деформации изменяется от 0,35 до 0,85  $t/cm^2$ . Выдавленные блоки имеют плотность от 18,75 до 18,80  $г/см^3$ . Предел прочности на разрыв их 55—63  $кг/мм^2$ , 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  $t/cm^2$ . Выдавливание труб производится при 800° С и скорости выдавливания около 2  $см/сек$  [221].

**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 [222]. В зависимости от материала сердечника и требований, предъявляемых к нему, процесс уплотнения проводится 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.

В табл. 98 приводятся сплавы урана, полученные каждым из вышеперечисленных способов.

Таблица 98

Бинарные и псевдобинарные системы сплавов урана, которые можно приготовить методом пропитки

Способ			
1	2	3	4
U—Al Mg—U Be—Al—U Th—Al—U Ag—U	U—Mo U—W U—Cr U—Zr U—C (графит)	Al—UC Mg—UC Ag—UC U—UC Th—UC	U—силициды ( $Mo_3Si$ , $WSi_2$ ) U—карбиды (ZrC, NbC) U—нитриды (TiN, ZrN) U—бориды ( $TiB_2$ , $ZrB_2$ )

#### § 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. Наи-

более часто применяют индукционную вакуумную плавку в графитовых тиглях (в печах для плавки с одновременным литьем, показанных на рис. 159) [30].

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 80 меш, трудна из-за выделения больших количеств газов, но при соблюдении определенных предосторожностей в процессе плавки можно получить хорошие результаты.

Перемешивание, происходящее 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 перегревается 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. 161 и 162 [215]. 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. 163 [30]. 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 зажигания 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, и 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 подвергается плавке в вакууме и отливке в индукционной печи. Полученный таким образом слиток разрезается в продольном направлении на полосы, которым придается соответствующее сечение с целью облегчить скрепление трех или четырех таких полос в один электрод. Сварка в стык 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 в заданных пропорциях порошков соответствующих металлов. Несколько таких брикетов могут быть сварены вместе, что позволит получить длинные электроды.

По третьему методу изготовления расходуемых электродов, используемому главным образом для получения двойных сплавов, стержни чистого металла (проволока или прутки йодидного металла) собирают в виде связок, причем непрерывность по длине электрода обеспечивают сваркой стержней в стык. При этом методе изготовления может быть достигнута совершенно одинаковая скорость плавления даже в том случае, 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 [30]. 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. В некоторых случаях, 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

# ТОРИЙ

### 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 (порядковый номер 57) и кончающейся лютецием (порядковый номер 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 физика Мозли в 20-х годах XX в., позволивших связать величину заряда ядра атома с его порядковым номером, и теоретических работ Нильса Бора по изучению строения атома редкоземельные элементы были отнесены к III группе периодической системы и вынесены из таблицы под названием лантанидов.

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 Нильсом 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 Г. 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 актинидных элементов, начиная с актиния (порядковый номер 89) и кончая лоуренсием (порядковый номер 103) (см. часть III, гл. I).

Первые элементы актинидного 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 лантанидов.

По данным спектральных исследований, у тория, протактиния, а возможно, и урана  $5f$ -электроны отсутствуют. Однако значения энер-

гии связи электронов на уровнях  $5f$  и  $6d$  у атомов тяжелых элементов очень близки между собою, 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.

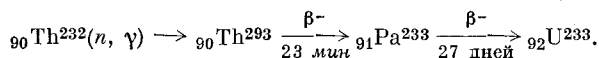
По мнению Г. Сиборга, некоторые из элементов в семействе актинидов составляют «область  $5f$  и  $6d$ », а не являются строго разграниченными членами семейства  $5f$ . Поэтому для актинидов характерно большее разнообразие валентных состояний, чем в семействе лантанидов, у которых энергетические уровни  $4f$  и  $5d$  более разграничены. Особенно отчетливо проявляется двойственная природа первых членов ряда актинидов (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  $d^3 s$ , 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  $d^2 s^2 \rightarrow d^2 s p$ , т. е. переход одного  $s$ -электрона на  $p$ -уровень внешнего слоя.

При химическом взаимодействии электроны возбужденных  $d^3 s$ - и  $d^2 s p$ -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 ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ

В противоположность урану торий сам по себе не является расщепляющимся материалом. Но при облучении природного тория медленными нейтронами протекает ряд ядерных превращений, в результате которых образуется долгоживущий расщепляющийся изотоп урана  $U^{233}$ . В этом состоит основная ценность тория как источника пополнения мировых запасов делящихся материалов [4].

Ядерную реакцию, протекающую при облучении тория, изображают следующим образом:



Как видно из этой реакции, торий является источником вторичного ядерного горючего. После отделения  $U^{233}$  и других продуктов реакции регенерированный торий может быть вновь возвращен в реактор на облучение нейтронами (рис. 1). Большая величина коэффициента воспроизводства тепловых нейтронов для  $U^{233}$  (см. часть I, табл. 3) обеспечивает высокую степень использования тепловых нейтронов в ядерных реакто-

рах. Недостатком ториевого топлива является необходимость добавления к нему обогащенного делящегося материала ( $U^{235}$  и  $Pu^{239}$ ) при осуществлении основного процесса деления.

В СССР разработан, построен и успешно работает с 1958 г. опытный реактор на быстрых нейтронах, позволяющий устранить этот недостаток и полнее использовать ториевые ресурсы ядерного топлива [5]. Реакторы на быстрых нейтронах дают возможность получать взамен каждого «сгоревшего» килограмма  $U^{235}$  или плутония до 1,5 кг  $U^{233}$  или плутония

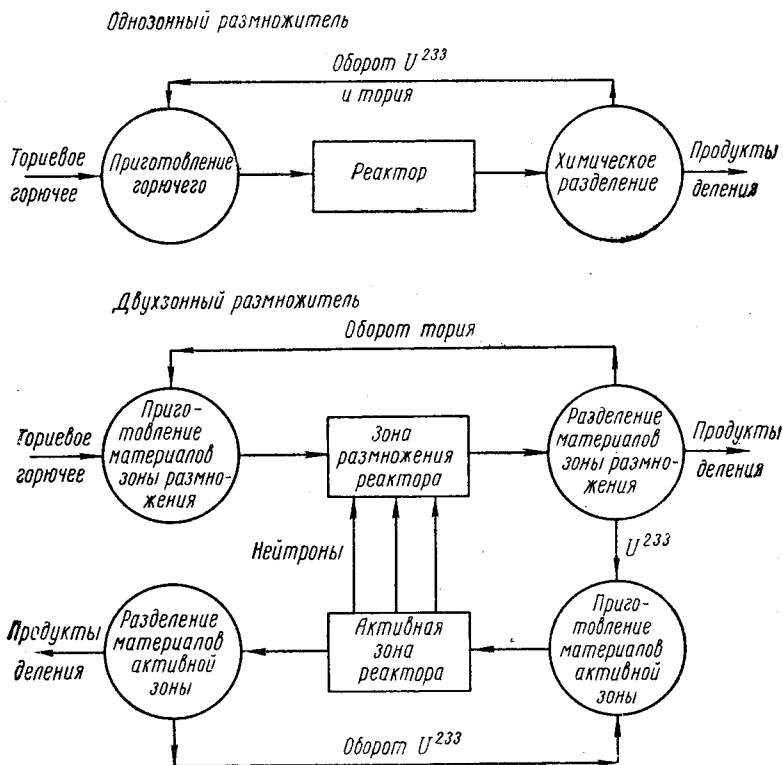


Рис. 1. Схема реактора-размножителя с торием и  $U^{238}$ .

за счет улучшения баланса нейтронов. Если в реакторах на тепловых нейтронах используется только 0,4—0,5% добываемого урана, а торий может быть использован только ценою расхода значительного количества  $U^{235}$ , то в реакторах на быстрых нейтронах имеется возможность полного использования не только  $U^{238}$ , но и всего тория. Эффективность ториевого цикла на тепловых нейтронах можно проверить в гомогенном реакторе, ядерное горючее в котором используется в виде суспензии порошка окиси тория в тяжелой воде или в виде жидкометаллического горючего [6].

В США испытывается несколько типов ядерных реакторов с использованием тория — SETR, SGR, HRT, LMFR, SRE и др. [7]. При этом считают, что стоимость электроэнергии, получаемой в реакторе с ториевым циклом, будет ниже стоимости электроэнергии, производимой в реакторах с урановым циклом.

Атомная электростанция SETR сооружается на тепловую мощность 500 000 кв, причем в зоне воспроизводства этой электростанции исполь-

зуются таблетки из окислов урана и тория, заключенные в оболочку из циркалоя [8]. Для реактора SRE разработана технология изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) из сплава уран — торий.

В экспериментальном реакторе-размножителе LMFR мощностью также 500 000 *кв* в активной зоне используется  $U^{233}$ , растворенный в расплавленном висмуте, а в зоне воспроизводства — интерметаллическое соединение тория  $Th_3Bi_5$ , взвешенное в расплавленном висмуте.

В экспериментальном реакторе Boгах-IV ядерным горючим служили керамические таблетки из  $ThO_2$  с 6,3 вес. %  $U^{235}O_2$  [9, 10]. Такие таблетки устойчивы по отношению к высокой температуре радиации и коррозии. Реакторы с керамическими таблеточными ТВЭлами используются в Англии. Они считаются перспективными, так как обеспечивают высокий теплосъем и низкую стоимость ядерного горючего.

В Англии проверка топливного цикла Th —  $U^{233}$  осуществлена в высокотемпературном реакторе с газовым охлаждением «Драгон». Этот реактор работает при максимальной температуре теплоносителя  $750^\circ C$ , средняя температура топлива достигает примерно  $1000^\circ C$ . Тепловыделяющими элементами в реакторе служат спеченные брикеты смесей карбидов урана и тория, заключенные в графитовые трубки, которые выполняют роль оболочки и замедлителя [11, 12].

В ФРГ для высокотемпературного реактора с газовым охлаждением разработан проект тепловыделяющего элемента, представляющего собой шар из графита, внутренняя полость которого заполнена спеченной смесью карбидов тория и урана [13].

### 3. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТОРИЯ И МАСШТАБЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Самой ранней областью применения тория, которая сейчас утратила свое значение, являлось производство сеток газонакалильных ламп. При этом использовалась способность двуокиси тория (с примесью 1%  $CeO_2$ ) к яркому свечению при нагревании. В настоящее время двуокись тория добавляют к вольфраму при производстве нитей ламп накаливания для замедления рекристаллизации. Добавка 0,8—1%  $ThO_2$  к чистому вольфраму стабилизирует его структуру и повышает вибропрочность нити. Добавка 1,5%  $ThO_2$  повышает температуру рекристаллизации вольфрама с 1200 до  $2000^\circ C$  [14]. Металлический торий обладает высокими эмиссионными свойствами, поэтому в настоящее время он применяется в газоразрядных лампах и некоторых других типах ламп в качестве электродного материала. Применение тория обеспечивает низкий начальный потенциал газоразрядной лампы. Лампы с ториевыми электродами имеют хорошую электрическую характеристику и большой срок службы.

В электровакуумной технике в некоторых видах магнетронов применяются ториево-оксидные катоды, работающие при температурах  $1400—1800^\circ C$ . Эти катоды представляют собой танталовый керн с нанесенным на него и затем спеченным слоем порошков тантала и вольфрама, покрытых окисью тория. Для этих целей применяют также торированные вольфрамовые электроды (керметы), спеченные из смеси окиси тория с вольфрамовым порошком [14].

Торий используется в электровакуумной технике в качестве геттера, а также в производстве фотоэлектронных ламп, предназначенных для измерений в ультрафиолетовой части спектра.

Двуокись тория добавляется в количестве от 1 до 2% к вольфрамовым электродам для дуговой сварки молибдена в инертной атмосфере, что обеспечивает получение пластичных швов. При дуговой плавке с нерас-

ходуемыми вольфрамовыми электродами применяются сердечники из двуокиси тория, которые снижают напряжение и улучшают устойчивость горения дуги. Двуокись тория используется также в производстве высокоогнеупорных тиглей для плавки редких металлов.

Металлический торий считается весьма перспективной легирующей добавкой в жаропрочные сплавы [15—17]. Использование небольших добавок тория улучшает свойства железных, никелевых, алюминий-магниевого и других сплавов. При добавках в больших количествах торий склонен образовывать хрупкие интерметаллические соединения и ухудшает свойства сплавов. В последние годы в Англии и США значительно увеличилось потребление тория в производстве магниевых и никелевых сплавов, в частности для отливок деталей ракет и реактивных двигателей [18].

Сплав магния с 1,5—2,5% тория и 0,35—0,8% марганца сохраняет высокие механические свойства до 370° С и более коррозионноустойчив, чем обычные магниевые сплавы. В качестве раскислителя торий применяется в производстве сплавов на основе молибдена, в производстве нагревательных сплавов на основе железа, никеля и хрома.

Металлический торий в соединении с кобальтом, никелем и платиной широко используется как катализатор в химической промышленности. Для этих целей применяется также двуокись тория и другие соединения. Ториевые катализаторы применяются в производстве жидкого топлива из угля, в процессе окисления аммиака до азотной кислоты, в органическом синтезе (гидрирование и дегидрирование углеводородов, получение изобутилового спирта, бутадиена из спирта и др.). Широкое применение имеют редкоземельные элементы и их соединения, которые получают попутно при извлечении тория из монацита и другого промышленного сырья.

Растущая потребность в тории и редкоземельных элементах выдвигает большие задачи усовершенствования технологии извлечения их из руд и увеличения масштабов производства этих металлов.

Если перед войной 1941—1945 гг. мировое производство металлического тория оценивалось в 320 *т/год*, то ежегодное производство тория в первое послевоенное десятилетие уже достигло 500 *т/год* [19].

В 1958 г., по английским данным, мировое производство металлического тория (без СССР) оценивалось в 700 *т/год*, а в 1960 г.—1200—1400 *т* [20]. Металлический торий продавался в 1963 г. Американской комиссией по атомной энергии по цене 43 долл. за 1 кг, т. е. почти в 2 раза дороже, чем небогатенный уран (см. часть III, табл. 2) [21].

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

Торий является родоначальником одного из трех природных радиоактивных семейств элементов, которое называется ториевым рядом (рис. 2) [3]. Массовые числа членов этого ряда делятся на четыре без остатка, так что массовое число любого члена семейства тория выражается формулой  $4n$ . Из рис. 2 видно, что ториевый ряд заканчивается устойчивым элементом ThD, представляющим собой изотоп свинца  ${}_{82}\text{Pb}^{208}$ . В табл. 1 приведены количества радиоактивных веществ ториевого ряда, находящиеся в радиоактивном равновесии [4].

Важнейший член ториевого ряда — мезоторий (MsThI) — является изотопом радия с периодом полураспада  $T = 6,7$  года. Он применяется в технике для активации светящихся составов. Другой важный член семейства, газообразный продукт радиоактивного распада тория — торон  $\text{Tn}({}_{86}\text{Em}^{220})$  — является изотопом радона.

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
MsTh I (изотоп Ra)	88	$2,11 \cdot 10^8$	$4,81 \cdot 10^{-10}$
MsTh II (изотоп As)	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	0,158	$3,61 \cdot 10^{-19}$
ThB (изотоп Pb)	82	$3,82 \cdot 10^4$	$8,72 \cdot 10^{-14}$
At (астатин)	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	$1,43 \cdot 10^{-16}$

Природный торий практически состоит из одного изотопа с периодом полураспада  $T = 1,39 \cdot 10^{10}$  лет. Концентрация природного изотопа тория — радиотория  $RaTh(_{90}Th^{228})$  — с периодом полураспада  $T = 1,9$  года очень мала и составляет всего лишь  $1,37 \cdot 10^{-8} \%$ . Кроме основного природного изотопа тория  $_{90}Th^{232}$  и находящегося с ним в равновесии радиотория  $RaTh(_{90}Th^{228})$  известно еще четыре естественных изотопа тория, являющихся членами семейств урана и актиноурана. В семействе урана содержится изотопы тория —  $UX_1(Th^{234})$  с периодом полураспада  $T = 24,1$  дня и ионий  $Io(Th^{230})$  с периодом полураспада  $T = 8,1 \cdot 10^4$  лет. В семействе актиноурана содержатся изотопы тория —  $UY(Th^{231})$  с периодом полураспада  $T = 25,6$  ч и  $RaAc(Th^{227})$  с периодом полураспада  $T = 18,6$  дня.

В табл. 1 приведены периоды полураспада природных изотопов тория. В настоящее время известно также семь искусственных изотопов тория,

которые являются короткоживущими, за исключением изотопа  $_{90}Th^{222}$ , имеющего период полураспада  $T = 7 \cdot 10^3$  лет и принадлежащего радиоактивному ряду нептуния.

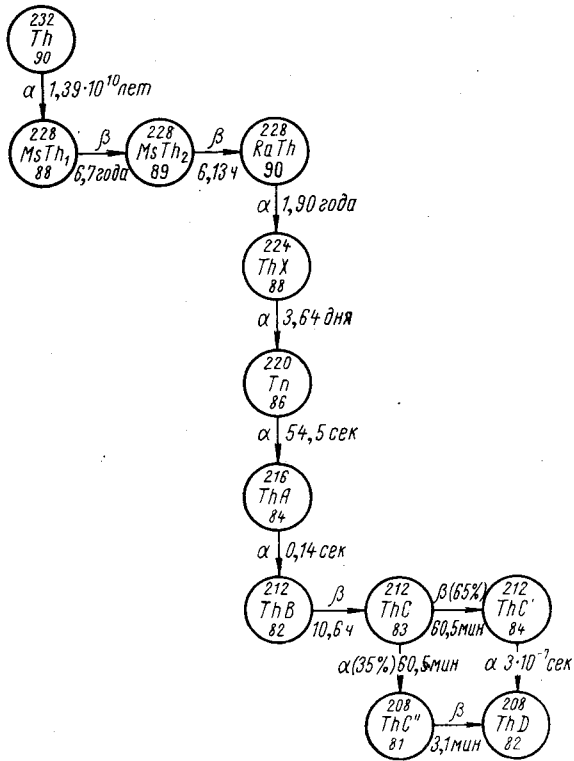


Рис. 2. Радиоактивное семейство тория.

## § 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 как металлическое ядерное горючее 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 обработке 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 приводятся различные, часто противоречивые, значения физических и химических констант тория. В табл. 2 приводятся последние, наиболее достоверные данные [12]:

Таблица 2

### Физические константы тория

Атомный номер . . . . .	90
Атомный вес . . . . .	232,12
Естественные изотопы . . . . .	227, 228, 230, 231, 232 (примерно 100%), 234
Кристаллическая структура $\alpha$ (до $1400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	Гранецентрированный куб
$\beta$ (выше $1400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	Объемноцентрирован- ный куб
Константы решетки, Å	
$\alpha$ (при $20^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	5,089
$\beta$ (при $1400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	4,12
Атомный диаметр . . . . .	3,59 Å
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 йодидного металла . . . . .	11,66
Точка плавления . . . . .	$1695^{\circ}\text{C}$
Точка кипения . . . . .	$>3000^{\circ}\text{C}$
Теплота испарения . . . . .	130—170 ккал/моль
Удельная теплоемкость, кал/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° С) . . . . .	13,6±0,8 кал/моль·град
Электрическое сопротивление, мом·см:	
металлотермического металла . . . . .	18
спеченного из порошка . . . . .	13—14
Температура, при которой торий становится сверхпроводником . . . . .	1,3—1,4° К

Другие наиболее важные физические свойства тория приводятся в табл. 3—5. В табл. 3 приведены средние значения коэффициентов термического расширения тория при различных температурах [12].

Таблица 3

Среднее значение 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 <sup>-6</sup>	Температура, °С	Среднее значение коэффициента линейного расширения на 1° С, ×10 <sup>-6</sup>
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 помещены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты теплопроводности тория

Температура, °С	Теплопроводность, кал/см·сек·град	Температура, °С	Теплопроводность, кал/см·сек·град
100	0,090	500	0,103
200	0,093	600	0,106
300	0,096	650	0,108
400	0,100		

Упругие константы тория приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Значения упругих констант тория

Константа	Значение	Константа	Значение
Модуль упругости при растяжении (25° С), кг/мм <sup>2</sup> . . . . .	7·10 <sup>3</sup>	Коэффициент поперечной деформации (Пуассона) . . . . . Сжимаемость, см <sup>2</sup> /дин	0,27 16,4
Модуль упругости при сжатии (25° С), кг/мм <sup>2</sup>	6,8·10 <sup>3</sup>		
Модуль сдвига (25° С), кг/мм <sup>2</sup> . . . . .	2,8·10 <sup>3</sup>		

## § 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 иодидного тория равна  $45H_B$ , твердость металлотермического металла изменяется в пределах от 70 до  $150H_B$ , а твердость электролизного металла лежит между ними. Как и у других металлов, твердость тория понижается с увеличением температуры.

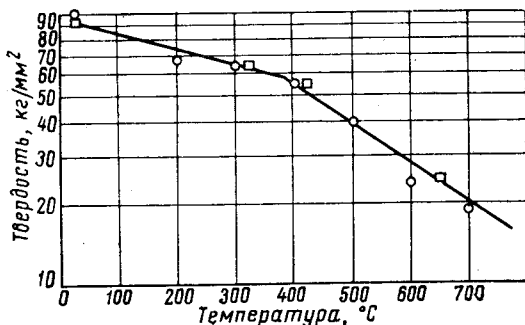


Рис. 3. Изменение твердости листового отожженного кальциетермического тория в зависимости от температуры.

На рис. 3 приведена кривая зависимости твердости от температуры для кальциетермического прокатанного и отожженного в вакууме тория [12].

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 постепенно падает с возрастанием температуры. Понижение прочности тория наблюдается и при изменении скорости деформации. В табл. 6 приводятся результаты испытания на разрыв отожженных в вакууме листов кальциетермического тория [12]. 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.

Таблица 6

Влияние температуры и скорости деформации на прочность прокатанного и отожженного в вакууме кальциетермического тория

Температура, °C	Предел текучести, кг/мм²		Предел прочности, кг/мм²	Удлинение, %	Сужение, %
	максимальный	минимальный			
<i>Скорость деформации 0,1 сек<sup>-1</sup></i>					
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
<i>Скорость деформации 0,659 сек<sup>-1</sup></i>					
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

Большое влияние на механические свойства тория оказывает углерод. Он упрочняет металл и вызывает его резкое охрупчивание. На рис. 4 показано влияние углерода на твердость и предел прочности отожженного тория при увеличении содержания в нем углерода от 0,02 (иодидный торий) до 0,12% (кальциетермический торий). Сплавы тория с углеродом могут сильно упрочняться закалкой [22]. Холодная обработка их также приводит к возрастанию прочности.

Примеси кислорода и азота в тории заметного влияния на его механические свойства не оказывают. В табл. 7 приводятся данные о механических свойствах отожженного тория из порошков, полученных электролитическим методом и методом кальциетермического восстановления окиси тория [23]. Содержание кислорода и азота в порошковом тории во много раз выше, чем в иодидном металле, в то время как механические свойства металла из электролитного порошка близки к свойствам иодидного тория. Торий из порошков, полученных восстановлением кальцием двуокиси тория, содержит кислорода и азота больше, чем электролитный порошок. По-видимому, только этим и можно объяснить, что прочность его несколько выше, чем прочность электролитного металла.

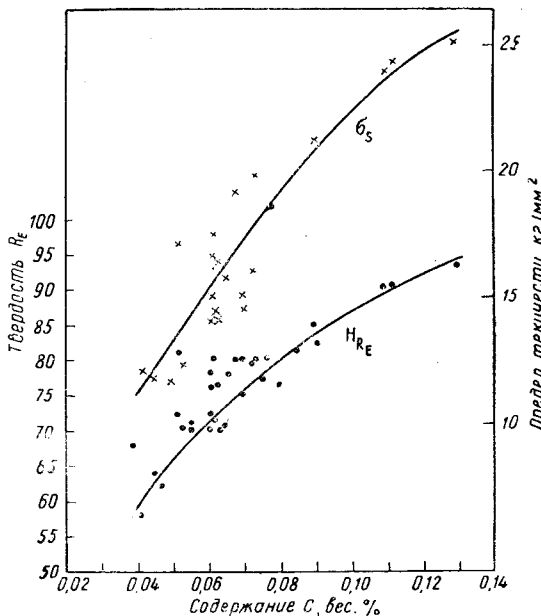


Рис. 4. Изменение твердости и предела прочности тория в зависимости от содержания в нем углерода.

На рис. 5 представлены кривые ползучести тория при различных температурах (в нижней части кривая для  $204^{\circ}\text{C}$  находится за пределами точности измерения при напряжении  $9,8 \text{ кг/мм}^2$ ). Они показывают, что при

Таблица 7

Механические свойства спеченных, калиброванных и отожженных образцов тория

Метод получения порошка	Температура спекания, $^{\circ}\text{C}$	Метод обработки металла	Плотность, $\text{г/см}^3$	Предел текучести, $\text{кг/мм}^2$	Предел прочности, $\text{кг/мм}^2$	Удлинение, %	Твердость $H_B$ , $\text{кг/мм}^2$
Электролитический из $\text{ThF}_4$	1100	Спеченный	11,30	7,8	14,7	28,7	50
	1300	»	11,35	8,0	15,2	30,0	53
	1100	Калиброванный и отожженный	11,59	8,0	16,6	35,0	53
			1300	То же	11,62	8,3	16,6
Кальциетермический из $\text{ThO}_2$	1100	Спеченный	10,77	11,0	17,6	10,3	69
	1100	Калиброванный и отожженный	11,51	13,5	21,7	20,0	70,0
			1300	То же	11,55	13,7	22,1

нагрузках свыше  $10,5 \text{ кг/мм}^2$  скорость ползучести отожженного листового металла при  $93^{\circ}\text{C}$  выше, чем при  $204^{\circ}\text{C}$  [12]. Это явление можно объяснить влиянием упрочнения тория при его деформации. На рис. 6—8

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 кг/м и зависит от содержания в металле примесей, особенно углерода [24]. С увеличением содержания углерода в тории его ударная вязкость уменьшается.

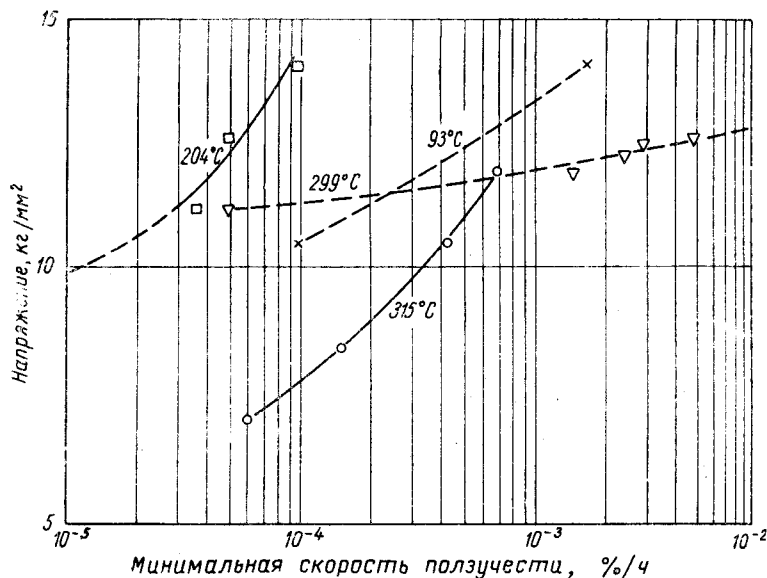


Рис. 5. Графики зависимости: напряжение — минимальная скорость ползучести ториевых листов при 93, 204, 299 и 315° С.

С повышением температуры испытания ударная вязкость тория увеличивается, с понижением температуры — уменьшается. При переходе от высоких температур испытания к низким на кривой ударной вязкости тория наблюдается перегиб (рис. 9).

Торий имеет относительно высокий предел усталости (табл. 8) [12].

Таблица 8

Предел усталости и результаты испытаний образцов на изгиб надрезанных листовых образцов отожженного тория

Максимальное упругое напряжение, кг/мм <sup>2</sup>	Число циклов до разрушения	Максимальное упругое напряжение, кг/мм <sup>2</sup>	Число циклов до разрушения
17,5	316 000	12,6	>12 397 000 (образец не разрушился)
15,75	391 000		
14,00	882 000		

После облучения тория в реакторе прочность его несколько возрастает, твердость повышается с 40,5 до 67 кг/мм<sup>2</sup>. Заметного изменения размеров твзлов при этом не происходит, что объясняется изотропией свойств тория и его высоким сопротивлением ползучести.

## § 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

Коррозионная стойкость тория на воздухе значительно выше, чем урана. Свежеотполированная поверхность тория остается блестящей весьма продолжительное время. Во влажной атмосфере и в воде при

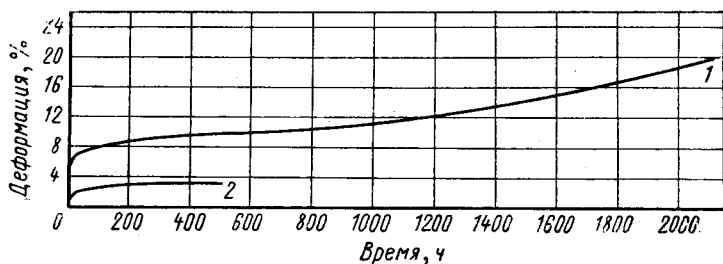


Рис. 6. Кривые ползучести прокатного и отожженного кальциетермического тория при 93° С:

1) 0,0017%/ч при нагрузке 14 кг/мм<sup>2</sup>; 2) 0,0001%/ч при нагрузке 10,5 кг/мм<sup>2</sup>.

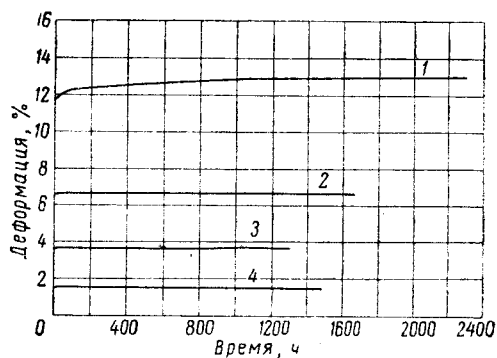


Рис. 7. Кривые ползучести прокатного и отожженного кальциетермического тория при 204° С:

1 — скорость ползучести 0,0001%/ч при 14 кг/мм<sup>2</sup> (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/мм<sup>2</sup>; 3 — скорость ползучести 0,000036%/ч при 11,2 кг/мм<sup>2</sup>; 4 — отсутствие ползучести при 9,8 кг/мм<sup>2</sup>.

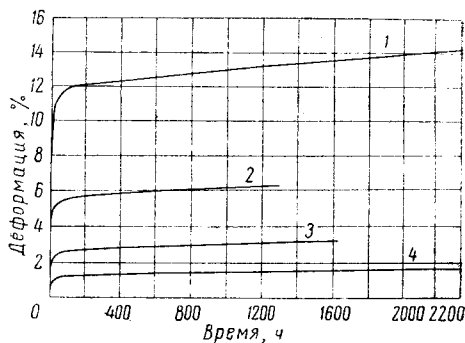


Рис. 8. Кривые ползучести прокатного и отожженного кальциетермического тория при 315° С:

1 — скорость ползучести 0,00072%/ч при 11,9 кг/мм<sup>2</sup> (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/мм<sup>2</sup>; 3 — скорость ползучести 0,00015%/ч при 8,4 кг/мм<sup>2</sup>; 4 — скорость ползучести 0,00006%/ч при 7,0 кг/мм<sup>2</sup> (полная деформация за 2613 ч составила 1,51%).

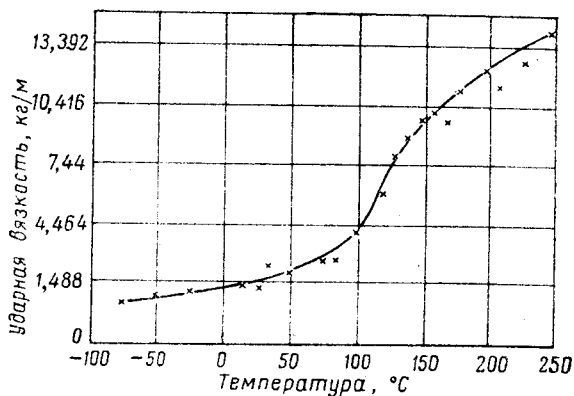


Рис. 9. Изменение ударной вязкости тория в зависимости от температуры.

обычной температуре торий ведет себя как устойчивый к коррозии металл. Коррозия в кипящей дистиллированной воде при 100 и 200° С литого и переплавленного в дуге кальциетермического тория изучалась в работе [12]. Оба образца при 100° С имели высокое сопротивление коррозии; их привес составлял около 0,1 мг/см<sup>2</sup> в месяц (для некоторых образцов он был еще меньше). Такое же высокое сопротивление коррозии имеют бинарные сплавы тория с цирконием при содержании циркония 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.

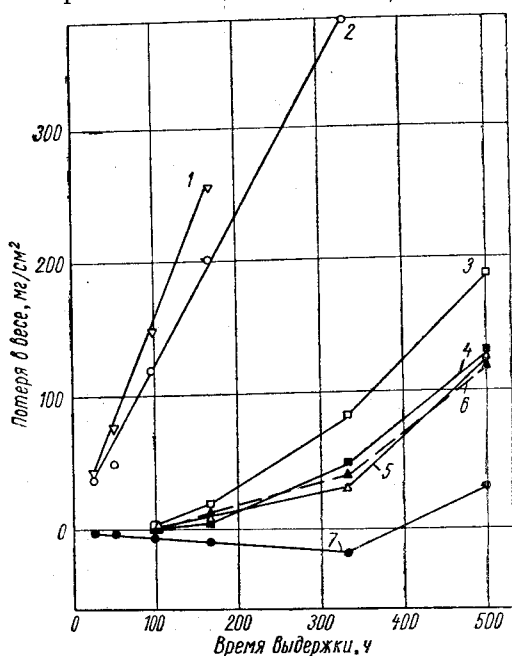


Рис. 10. Коррозионная стойкость тория и его сплавов с цирконием в дистиллированной воде при 200° С:

1 — нелегированный торий; 2 — сплав тория с 5 вес.% циркония; то же: 15 (3); 20 (4); 25 (5); 30 (6); 10 (7).

Выше указанной температуры пленка растрескивается и окисление протекает с линейной скоростью. Саморазогревание наступает, очевидно, при температуре выше 450° С, а при температуре около 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 [26]. Образующаяся при этом на тории пленка в основном состоит из ThO<sub>2</sub>, что указывает на преобладание процесса окисления. В температурном интервале 400—500° С также было отмечено образование нитрида тория.

Кратковременные испытания тория в потоке воздуха и азота при 800° С дали привесы 12 г/см<sup>2</sup>·ч в первом случае и 8,8 г/см<sup>2</sup>·ч — во втором. Изменение скорости потока газов очень незначительно 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° С составляли 80 мг/см<sup>2</sup>·ч, а при 505° С — 129 мг/см<sup>2</sup>·ч. При продолжительной выдержке тория в водороде образцы рассыпаются в грубый черный порошок [27]. Коррозионная устойчивость тория по отношению к жидкометаллическим теплоносителям (натрию, литию и эвтектическому сплаву натрия —

При 200° С коррозионная стойкость нелегированного тория в воде становится меньше, но она несколько улучшается в этих условиях при легировании его цирконием или титаном. Это можно видеть на рис. 10 и 11.

Взаимодействие кислорода с торием при температурах от 250 до 700° С изучалось в работе [25]. При температуре ниже 350° С окисление тория весьма незначительно и протекает по параболическому закону, что указывает на образование защитной пленки.

калий) очень высокая. Потери в весе тория в эвтектическом сплаве NaK при 600° С составляли всего лишь 0,006 мг/см<sup>2</sup>·ч. Весьма стоек торий также в жидком натрии при 500° С и в литии при 600° С. Никакого коррозионного растрескивания тория в этих металлах не наблюдалось. При выборе материала защитных оболочек ториевого горючего большой интерес представляет совместимость тория с конструкционными металлами.

Алюминий, образующий в жидком состоянии пять интерметаллических соединений с торием [24], при 500° С не показал никакого взаимодействия с торием в течение двух месяцев. Образование в системе торий—алюминий эвтектики при 640° С является, очевидно, верхним пределом совместимости алюминия с торием. Растворимость магния в твердом тории очень мала. В жидком состоянии магний образует с торием два интерметаллических соединения [24]. При 500° С было замечено сильное взаимодействие этих двух металлов, в то время как при 400° С никакого взаимодействия не наблюдалось в течение месяца. Цирконий, тантал, титан, молибден и вольфрам показали хорошую совместимость с торием при 900° С в течение трех месяцев. Цирконий и вольфрам не взаимодействовали с торием в течение 1 ч при 1300° С. Ниобий совместим с торием при 800° С в течение 2 месяцев, а при 900° С в течение недели.

Никель образует с торием ряд интерметаллических соединений. При 800° С он совместим с торием в кратковременных испытаниях, а при 900° С они сильно взаимодействуют. Сплав никеля нимоник-90 при 900° С также взаимодействует с торием; при 700° С он не взаимодействовал с торием в течение недели. Нержавеющая сталь взаимодействует с торием уже при 700° С. При 600° С она совместима с торием в течение 2 месяцев (табл. 9).

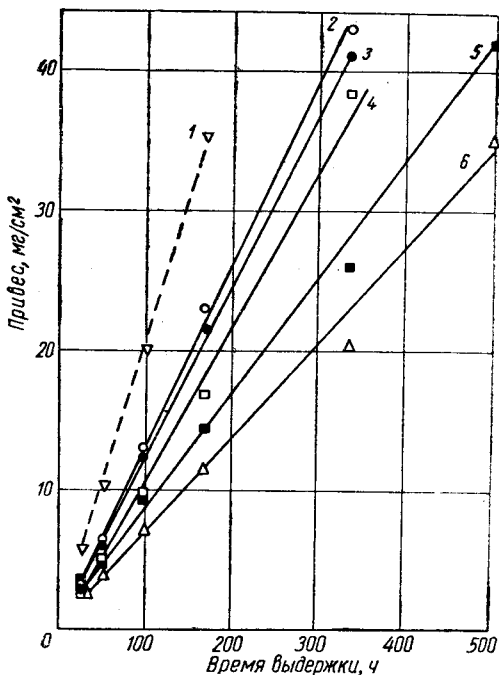


Рис. 11. Коррозионная стойкость тория и его сплавов с титаном в дистиллированной воде при 200° С:

1 — пелегированный торий (подсчитано по потере в весе металла); 2 — сплав тория с 10% вес.% титана; то же: 15 (3); 20 (4); 25 (5); 30 (6).

Таблица 9

Взаимодействие тория с конструкционными металлами

Конструкционный материал	Температура начала взаимодействия	Конструкционный материал	Температура начала взаимодействия
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.)		

## ГЛАВА II

### ВАЖНЕЙШИЕ СПЛАВЫ И СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

#### § 1. СПЛАВЫ ТОРИЯ

Чистый торий обладает плохой коррозионной стойкостью и 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 [28]. В этой работе показано, что при добавках 1 ат. % элементов второго периода (от бериллия до кислорода) торий значительно упрочняется и снижает свою пластичность. При добавках порядка 5 ат. % сплавы, содержащие бериллий и кислород, становятся хрупкими. Бор и азот в количестве 5 ат. % 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 части этих металлов, причем наиболее упрочняющим торий элементом оказался индий. Легирование тория добавками в 1 ат. % переходных металлов оказывает лишь среднее 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 прочность по сравнению с нелегированным торием.

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 топлива. В сплавах с ураном, в которых  $U^{235}$  вводится в торий, удачно сочетаются расщепляющийся и воспроизводящий материалы. При облучении в реакторе часть тория превращается в  $U^{233}$ , образуя вместо чистого тория сплав торий—уран, состав которого зависит от длительности облучения.

Основным, наиболее часто применяемым сплавом тория является его сплав с 5 вес. % урана.

Этот сплав обладает хорошими физическими свойствами: теплопроводность его близка к теплопроводности металлического урана и в интер-

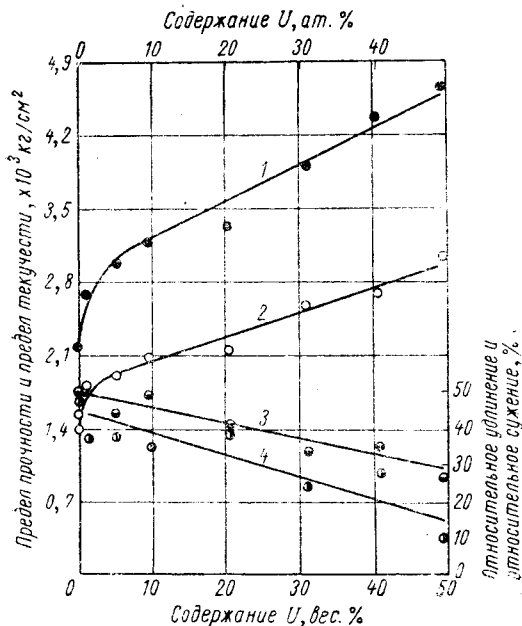


Рис. 12. Влияние легирования ураном на механические свойства отожженных при 850° С в течение 2 ч сплавов тория при комнатной температуре:

1 — предел прочности; 2 — предел текучести; 3 — относительное удлинение; 4 — относительное сужение.

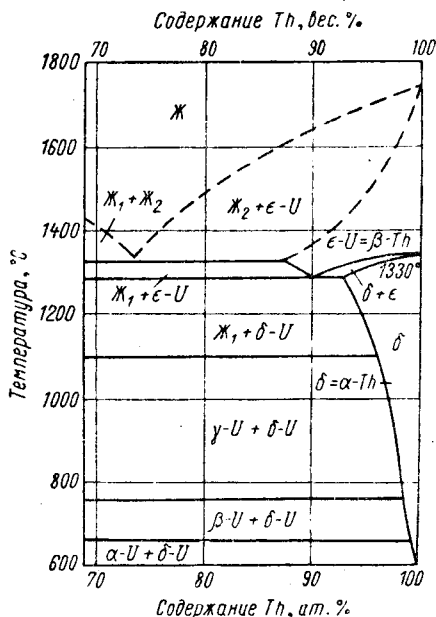


Рис. 13. Ториевый угол диаграммы состояния системы уран — торий.

вале 20—1000° С равна  $0,085-0,110$  кал/см·сек·град; его коэффициент термического расширения при 950° С равен  $11,8 \cdot 10^{-6}$  1/°С, при 1150° С —  $12,6 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, при 1325° С —  $13,3 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [29].

В некоторых случаях применяют сплавы с более высоким содержанием урана (например, для реактора SRE применяется сплав тория с 7,6 вес. % урана). Как видно из ториевого угла диаграммы состояния системы торий — уран (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 и отличаются большим увеличением прочности при холодной деформации. Однако они не проявляют заметной способности к упрочнению при старении [30].

Дальнейшее упрочнение их может быть достигнуто легированием третьим компонентом, например цирконием. 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 [31]. Тройной сплав тория с 5 вес. % урана и 5 вес. % циркония при 650 и 800° С имеет более высокую прочность, чем основной

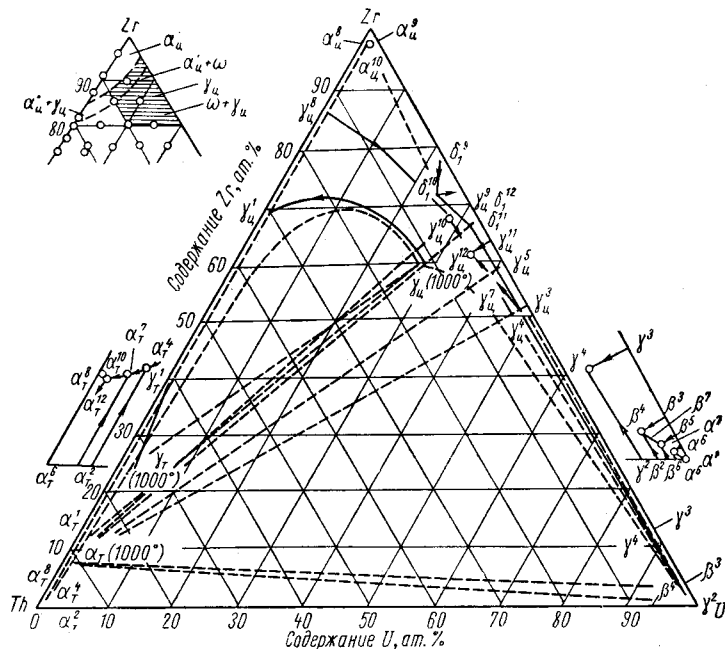


Рис. 14. Диаграмма состояния системы сплавов торий — уран — цирконий.

сплав тория с 5 вес. % урана при 500 и 650° С. При 800° С прочность тройного сплава тория с ураном и цирконием в 2 раза превышает прочность основного сплава тория с 5 вес. % урана [32].

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 позволяет получить дополнительные технические и экономические преимущества.

В институте Бэтелла (США) разработаны торий-урановые сплавы с повышенной радиационной стойкостью при температуре выше 600° С [32]. 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. В Аргонской национальной лаборатории проводились испытания радиационной стойкости торий-урановых сплавов при облучении в реакторе [32]. Испытания показали, что ториевые сплавы с содержанием до 20 вес. % урана обладают хорошей радиационной стойкостью при температуре облучения 500° С и выгораниях до 1%.

В табл. 10 приводится состав испытанных сплавов, степень их выгорания и температуры испытания [32], а на рис. 15—фотографии образцов после облучения.

Таблица 10

Состав образцов торий-урановых сплавов, подвергавшихся радиационным испытаниям

Характеристика	Номер образца (см. рис. 15)			
	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

Приведенные на рис. 15 фотографии образцов сплавов показывают, что увеличение содержания урана с 20 до 28 вес.%, соответствующее

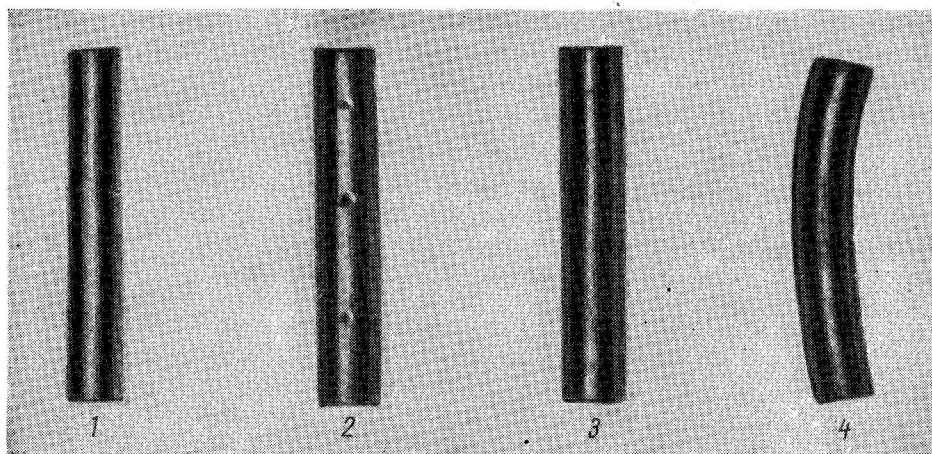


Рис. 15. Внешний вид образцов торий-урановых сплавов после облучения в реакторе.

переходу к сплавам эвтектического состава, приводит к резкому ухудшению радиационной устойчивости.

Сплавы тория с ураном изготавливаются сплавлением шихты 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 наносятся распылением. Они полностью защищают поверхность графита от взаимодействия с расплавленным металлом, являются сравнительно дешевыми и нетоксичными.

При правильном выборе интервала времени между плавлением и разливкой, а также оптимальной температурой разливки получаются плотные слитки сплавов с гладкой поверхностью. Обработку слитков производят ковкой, выдавливанием, прокаткой, штамповкой и другими методами.

Очень важным ядерным горючим являются также сплавы тория с плутонием. Как видно из диаграммы состояния системы торий — плутоний (см. часть третья, рис. 15), максимальная растворимость плутония в  $\alpha$ -Th при  $600^\circ\text{C}$  достигает 34 ат. % [33]. Приблизительно таков же состав по концентрации плутония твердого раствора на основе  $\beta$ -фазы тория. При температуре около  $600^\circ\text{C}$   $\beta$ -фаза тория испытывает эвтектидный распад:  $\beta\text{-Th} \rightarrow \alpha\text{-Th} + \text{Pu}_2\text{Th}$ . Растворимость плутония в тории сопровождается увеличением эффективного диаметра его атома с 3,29 до 3,40 Å. 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 не происходило этого) имело бы место увеличение растворимости.

Для реакторов на тепловых нейтронах наибольший интерес представляют сплавы тория с 10% плутония [34]. Эти сплавы хорошо обрабатываются и имеют высокую радиационную стойкость. Для реакторов на быстрых нейтронах наиболее интересны сплавы тория с более высоким содержанием плутония (до 40 вес. %).

Как горючее для высокотемпературных реакторов весьма перспективными считаются также керметы с матрицей из металлического тория, в которой диспергированы тугоплавкие соединения плутония, а также керамика на основе двуокиси и карбида тория, свойства и получение которых обсуждаются в следующем параграфе.

## § 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 кристаллическую структуру (решетка типа  $\text{CaF}_2$  с  $a_0 = 5,5859 \text{ \AA}$ ) и теоретическую плотность, равную  $10,0 \text{ г/см}^3$ . Оба этих соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 16).

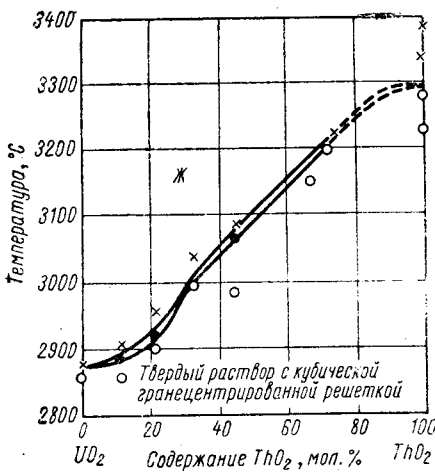


Рис. 16. Диаграмма состояния системы  $\text{UO}_2$ - $\text{ThO}_2$ :

○ — линия солидус; ● — линия ликвидус.

В отличие от  $\text{UO}_2$  двуокись тория не окисляется на воздухе, так как это единственный устойчивый окисел элемента [35]. Твердые растворы  $\text{ThO}_2$  с  $\text{UO}_2$  (по меньшей мере до 50 мол. % последней) устойчивы против окисления на воздухе до температуры примерно  $1400^\circ\text{C}$  [36]. 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. Путем экстраполяции из величины упругости пара находят температуру кипения  $\text{ThO}_2$ , которая равна  $4400^\circ\text{C}$  [37]. Упругость пара  $\text{ThO}_2$  при  $2000^\circ\text{C}$  равна  $3 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ , при  $3000^\circ\text{C}$  —  $16,0 \text{ мм рт. ст.}$

## Приготовление порошков $\text{ThO}_2$ и керамических изделий

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 употреблением 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 размолотого порошка должны иметь размеры меньше 10 мк. Такой порошок после выщелачивания, промывки и доведения рН шликерной массы до 1—3,5 идет на приготовление изделий методом литья [38]. Объемный вес сухого шликерного литья довольно высок и пористость его достигает 30%. Литые изделия из  $\text{ThO}_2$  затем подвергаются прокаливанию при 1600—1900° С, причем скорость нагревания должна быть медленной. Предварительное спекание при этом наступает при температурах 1300—1400° С, после чего изделия становятся достаточно прочными и нагрев до окончательной температуры спекания может быть значительно ускорен. Литые, спеченные при 1750° С изделия из  $\text{ThO}_2$  имеют плотность свыше 9,6 г/см<sup>3</sup>.

Спекание изделий из  $\text{ThO}_2$ , полученных холодным прессованием, протекает значительно медленней, чем литых. Однако при такой же тонкости исходного порошка и температуре спекания выше 1750° С достигаются высокие значения плотности керамики, как и в первом методе.

В ряде работ было показано, что небольшие добавки извести к  $\text{ThO}_2$  улучшают спекание. Например, в работе [39] при спекании чистой  $\text{ThO}_2$  (спрессованной на гидравлическом прессе под давлением 70 т/см<sup>2</sup>) были получены изделия с плотностью 9,5 г/см<sup>3</sup>. При спекании порошка 99,5%  $\text{ThO}_2$  + 0,5%  $\text{CaO}$  в аналогичных условиях была получена керамика с плотностью 9,73 г/см<sup>3</sup>. В работе [40] была найдена еще большая разница в плотности этих двух видов керамики. Керамика из чистой  $\text{ThO}_2$ , спеченная в течение 1 ч при 1800° С, имела плотность 8,02 г/см<sup>3</sup>, в то время как полученная в аналогичных условиях керамика с 0,5 вес. %  $\text{CaO}$  имела плотность 9,65 г/см<sup>3</sup>.

В противоположность  $\text{UO}_2$  уплотнение чистой  $\text{ThO}_2$  при спекании 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° С, имела плотность 9,6 г/см<sup>3</sup> [38]. Однако при этом наблюдался значительный рост зерна, особенно на поверхности, и при температуре выше 1850° С. Было также замечено, что при добавках  $\text{CaO}$  рост зерна  $\text{ThO}_2$  уменьшается. Как и другие виды керамических материалов, керамика из  $\text{ThO}_2$  обрабатывается шлифованием, причем в качестве инструмента применяются круги из карбида кремния или алмаза. Операции шлифования нужно производить с большой осторожностью, чтобы избежать выкрашивания углов и кромок изделия.

### Свойства керамики из $\text{ThO}_2$

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 кал/см·сек·град, а при 1000° С — до 0,006 кал/см ×

$\times \text{сек. град}$  [35]. 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 84 до  $105 \text{ кг/мм}^2$  и незначительно изменяется при возрастании температуры до  $1000^\circ \text{C}$ . Предел прочности керамики из  $\text{ThO}_2$  на сжатие выше  $1400 \text{ кг/мм}^2$ ; число твердости при комнатной температуре достигает 640 по шкале Кноопа (нагрузка 500 г) [39]. Добавка к  $\text{ThO}_2$  окиси кальция оказывает влияние и на механические свойства керамики, причем это влияние нельзя объяснить простым изменением плотности [40].

Как видно из табл. 11, модуль упругости и предел прочности керамики из  $\text{ThO}_2$  с добавками извести значительно возрастают, в то время как коэффициент термического расширения изменяется незначительно [40].

Таблица 11

Влияние  $\text{CaO}$  на механические свойства керамики из  $\text{ThO}_2$

Добавка, вес. %	Температура спекания при выдержке в течение 2 ч, $^\circ \text{C}$	Плотность, $\text{г/см}^3$	Пористость (кажущаяся), %	Модуль упругости, $\text{кг/мм}^2$	Предел прочности при изгибе, $\text{кг/мм}^2$	Предел прочности на сжатие, $\text{кг/мм}^2$
—	1800	8,02	17,6	$13,2 \cdot 10^3$	9,1	147
—	1900	9,14	1,8	—	—	—
0,5 $\text{CaO}$	1800	9,65	0,0	$14,6 \cdot 10^3$	13,3	248
1,0 $\text{CaO}$	1800	9,5	0,0	$24,7 \cdot 10^3$	1,44	280
3,0 $\text{CaO}$	1800	9,0	0,0	$30,5 \cdot 10^3$	1,82	—

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 [41]. 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 моля фтористоводородной кислоты или фторсилката натрия на 1 л раствора азотной кислоты вызывает быстрое растворение  $\text{ThO}_2$  [42]. Такое ускорение растворения объясняется каталитическим действием ионов фтора.

В работе [43] было найдено, что керамическое горючее из  $\text{ThO}_2 + \text{UO}_2$  имеет высокую радиационную стойкость. Например, тепловыделяющие элементы в виде таблеток из  $\text{ThO}_2$  с 2,5 вес. %  $\text{U}^{235}\text{O}_2$  не имели механических повреждений после выгорания до 0,75 % при температуре на поверхности около  $200^\circ \text{C}$  и в центре около  $480^\circ \text{C}$  [35]. Заметных разрушений таблеток не наблюдалось также и при более высоких температурах вплоть до  $2000^\circ \text{C}$ . Однако при температурах выше  $2000^\circ \text{C}$  таблетки растрескивались и наблюдалось улетучивание из  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_{2+x}$  высших окислов урана [44].

#### Приготовление окисного топлива вибрационным уплотнением

К керамическому топливу из  $\text{ThO}_2 + \text{UO}_2$  проявляется большой интерес как к возможному более дешевому виду ядерного горючего, которое позволит значительно повысить температуру теплоносителя. Воз-

никающие 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  $U^{232}$ , образующегося при облучении тория в реакторе. Наличие этого изотопа и высокорadioактивных продуктов его распада требует проводить обработку материалов за защитой с помощью дистанционного управления. В связи с этим ограничением при производстве твэлов из  $ThO_2$  желательно использовать простые технологические процессы с минимальным числом операций, поддающихся дистанционному управлению. Одним из таких методов является вибрационное уплотнение порошка  $ThO_2$  в предварительно смонтированных сборках из трубчатых оболочек. Успешное проведение вибрационного уплотнения зависит от наличия порошка  $ThO_2$  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 последующим размолотом и просеиванием для отделения фракций с требуемым размером частиц.

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 осложняет и удорожает герметизацию и эксплуатацию оборудования.

### Приготовление порошков $ThO_2$ и $UO_2$ 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 [32]. Она состоит из четырех простых операций: денитрирования азотнокислого тория с помощью водяного пара, диспергирования твердого остатка в воде с целью получения золь 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  $ThO_2$ , 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  $ThO_2$  заданного размера, пригодные для вибрационного уплотнения топлива в тепловыделяющих элементах. Применение такой технологии позволяет исключить наиболее трудные и опасные операции размолотом и просеивания радиоактивных материалов. Приготовленная по такой технологии чистая двуокись тория после уплотнения вибрационным способом в трубах твэлов имеет плотность, равную 87% от максимально возможной. После такой обработки плотность смеси двуокиси тория с 5% окиси урана составляет 86% от 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  $UO_2$  проводится так же, как и  $ThO_2$ . Оно позволяет и в этом случае исключить наиболее трудные и опасные операции размола и просеивания радиоактивного материала.

Для вибрационного уплотнения порошков  $ThO_2$  и  $UO_2$  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 2270 кг.

Вибрационное уплотнение позволяет изготавливать трубчатые и стержневые тепловыделяющие элементы 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 дозе 17 000 *Мет·дней/м*. Методом вибрационного уплотнения были изготовлены тепловыделяющие элементы с двуокисью плутония, а также твэлы из карбидов урана и тория.

### § 3. КАРБИДЫ, ГИДРИДЫ, НИТРИДЫ И СУЛЬФИДЫ ТОРИЯ

#### Карбиды тория

В системе торий — углерод (рис. 17) образуются два карбида. Монокарбид тория  $ThC$  имеет кубическую гранецентрированную структуру

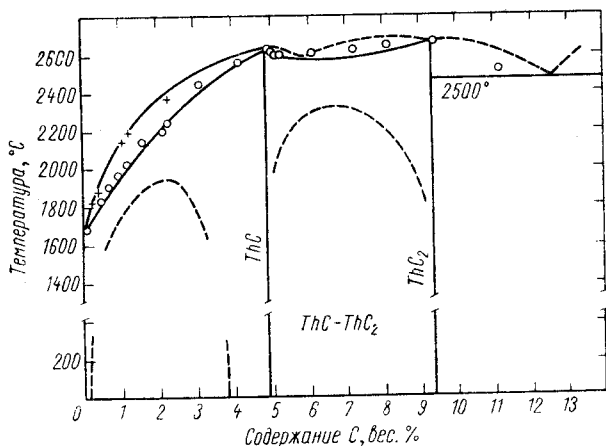


Рис. 17. Предварительная диаграмма состояния системы торий — углерод (Чиотти, 1950).

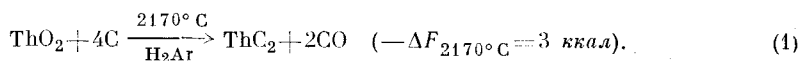
типа  $NaCl$  ( $a_0 = 5,34 \text{ \AA}$ ); температура плавления его равна 2625°С, теоретическая плотность 10,65 г/см<sup>3</sup>. В противоположность монокарбиду урана содержание углерода в  $ThC$  при комнатной температуре может изменяться от 3,8 до 4,9 вес.% без изменения структуры [45]. Дикарбид тория  $ThC_2$  имеет моноклинную анизотропную структуру и плавится при температуре около 2655°С. 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°С на  $ThC$  и  $ThC_2$ . Между монокарбидом тория и металлическим торием существует полная смешиваемость при температуре выше 1980°С; ниже этой температуры в области от 0,25 до 3,8 вес.% углерода компоненты не смешива-

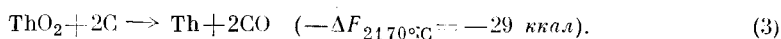
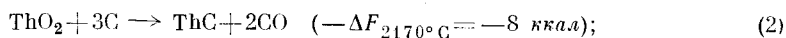
ются, причем максимум на кривой отвечает примерно 2 вес. % углерода. Дикарбид тория образует эвтектику с углеродом при содержании последнего 12,6 вес. % Температура эвтектического превращения 2500° С.

Диаграмма состояния системы ThC — UC, имеющая важное значение для выбора высокотемпературного карбидного топлива, полностью еще не изучена, но предполагают, что эти карбиды образуют непрерывный ряд твердых растворов [35].

Свойства карбидов тория изучены еще недостаточно. Известно, что в компактном состоянии они очень тверды и без особого труда разбиваются на куски, которые измельчаются 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 N соляной кислоте, освобождая ацетилен и другие газообразные углеводороды. Он также хорошо растворяется в азотной кислоте, особенно если в качестве катализатора добавляется плавиковая кислота. При этом освобождающийся углерод в виде тонкого легкого порошка осаждается на дно сосуда. Было установлено, что карбид тория реагирует с азотом. При нагревании окиси тория с углеродом в атмосфере азота до температуры выше 2170° С образуются смешанные карбонитриды тория сложного состава [46]. При нагревании до 2170° С спрессованных брикетов ThO<sub>2</sub> с углеродом в атмосфере водорода или аргона получается дикарбид тория по реакции



Термодинамические подсчеты 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 [39]. 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 получаются более высокого качества. Монокарбид тория обычно готовится спеканием спрессованных порошков металлического тория или дикарбида тория со стехиометрическим количеством углерода. Его можно



приготовить также сплавлением металлического тория с углеродом в дуговой печи. Чистый порошок карбида тория может быть приготовлен реакцией 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  $1700^{\circ}\text{C}$ . Плотность спеченных брикетов сильно зависит от содержания углерода, азота и кислорода в исходном порошке карбида. Спрессованные брикеты из порошков карбида тория при достаточном количестве кислорода и азота могут быть спечены до плотности, равной 99% от теоретического значения. Операция холодного прессования и спекания порошков карбидов тория могут быть объединены в одну операцию горячего прессования соответствующих смесей порошков компонентов.

### 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. % [47]. Структура и плотность гидридов тория приводятся в табл. 12 [48].

Таблица 12

Состав, структура и плотность гидридов тория

Состав гидрида	Тип решетки	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{ThH}_2$	Тетрагональная гранецентрированная	$a = 4,10$ $c = 5,03$	9,2
$\text{Th}_4\text{H}_{15}$	Кубическая с четырьмя молекулами в элементарной ячейке	$a = 9,11$	8,33

### Нитриды тория

Взаимодействие тория с азотом начинается при температуре выше  $800^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре азот растворяется в тории и образует нитриды. Растворимость азота в тории при температуре  $850\text{--}1500^{\circ}\text{C}$  линейно возрастает от 0,05 до 0,35 вес. % [49].

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 приводятся в табл. 13.

Состав, структура и температура плавления нитридов тория

Состав нитрида	Тип решетки	Параметры решетки, Å	Температура плавления, °С
ThN Th <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Гранецентрированный куб Гексагональная	$a = 5,20$ $a = 3,875$ $c = 6,175$	$2630 \pm 50$ При $1500^\circ\text{C}$ разлагается в вакууме

## Сульфиды тория

Торий образует ряд тугоплавких соединений с серой: ThS, Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub> и ThS<sub>2</sub>. Взаимодействие тория с серой наблюдается при температуре выше  $800^\circ\text{C}$ . Некоторые свойства сульфидов приводятся в табл. 14 [50].

Таблица 14

Некоторые свойства сульфидов тория

Состав сульфида	Тип решетки	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Теплота образования $\Delta H$ , ккал/моль
ThS	Гранецентрированный куб	$a = 5,682$	9,56	2200	$-100 \pm 10$
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Орторомбическая	$a = 10,99$ $b = 10,85$	7,87	$1950 \pm 50$	$-258 \pm 2$
Th <sub>7</sub> S <sub>12</sub>	Гексагональная	$a = 11,063$ $c = 3,991$	7,73	$1770 \pm 30$	—
ThS <sub>2</sub>	Орторомбическая	$a = 4,68$ $b = 7,264$ $c = 8,617$	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  $200^\circ\text{C}$ .

## § 4. ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

## Фториды тория

Фториды тория по одной из схем переработки ториевого сырья являются конечным продуктом, из которого готовится металлический торий.

Тетрафторид ThF<sub>4</sub> осаждается плавиковой кислотой из растворов солей тория в виде октагидрата ThF<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O, а также кристаллогидратов с меньшим количеством молекул воды, что зависит от концентрации плавиковой кислоты и температуры [42]. Растворимость ThF<sub>4</sub> 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 ThOHF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, которая при красном калении превращается в оксифторид ThOF<sub>2</sub> [51]. 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  $\text{K}_2\text{ThF}_6$ . 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  $\text{ThOCl}_2$  [42]. Поэтому безводный  $\text{ThCl}_4$  получают обработкой  $\text{ThO}_2$  при высокой температуре ( $750\text{--}800^\circ\text{C}$ ) 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  $770^\circ\text{C}$  и кипит при  $921^\circ\text{C}$ .

С хлоридами щелочных металлов  $\text{ThCl}_4$  образует комплексные соли типа  $\text{Me}_2\text{ThCl}_6$ . 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  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  пары тетрахлорида тория в значительной мере диссоциируют. Трихлорид тория был получен восстановлением тетрафторида тория алюминием при  $430^\circ\text{C}$ . Это соединение является сильным восстановителем и разлагает воду с выделением водорода. При температуре выше  $630^\circ\text{C}$  трихлорид тория диспропорционирует на дихлорид и тетрахлорид. При изучении взаимодействия металлического тория с расплавленной смесью хлоридов лития и калия установлено, что при  $500\text{--}900^\circ\text{C}$  металлический торий растворяется в расплаве в результате восстановления  $\text{Th}^{4+}$  до  $\text{Th}^{2+}$  [52].

### Иодиды тория

Торий взаимодействует с иодом, образуя три иодида:  $\text{ThJ}_4$ ,  $\text{ThJ}_3$  и  $\text{ThJ}_2$ . Все они имеют важное значение в иодидном процессе переработки облученного ториевого топлива [53]. Тетраиодид тория  $\text{ThJ}_4$  образуется при взаимодействии паров иодида со стружкой или порошком металлического тория; он чрезвычайно гигроскопичен и гидролизуется с образованием оксиодида  $\text{ThOJ}_2$  и фтористого водорода.

Трииодид тория  $\text{ThJ}_3$  образуется при нагревании металлического тория с его тетраиодидом в вакууме при  $800^\circ\text{C}$ . Диодид тория образуется при диспропорционировании  $\text{ThJ}_3$  при  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  на  $\text{ThJ}_4$  и  $\text{ThJ}_2$ . При нагревании до температуры выше  $600^\circ\text{C}$  диодид тория в свою очередь диспропорционирует на  $\text{ThJ}_4$  и торий.

## ГЛАВА III

### СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ И ПЕРЕРАБОТКА РУД ТОРИЯ

#### § 1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ТОРИЯ В ПРИРОДЕ И ЕГО МИНЕРАЛЫ

По распространенности в природе торий занимает примерно 35-е место среди других элементов [54]. Содержание его в земной коре в пять раз больше, чем урана, и составляет по последним данным  $(1,2 \div 1,3) \times 10^{-3} \%$  [55]. 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 редкими землями, цирконием и ураном, а его месторождения, как правило, являются комплексными [20]. 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 [19].

В горных породах (гранитах, сиенитах, гнейсах, мигматитах, пегматитах) торий находится в рассеянном состоянии и в виде акцессорных минералов: монацита, ортита, циркона, торита, ксенотима, ториянита, пироклора, 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 мине-

ралов содержат до 1% и более окиси тория. Из них более 40 являются соединениями тория или содержат его в качестве одного из главных компонентов [20]. 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 лантанидами (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 и гафния, титана, ниобия и тантала, олова, железа, кальция и некоторых других элементов.

Важнейшими промышленными минералами тория в настоящее время являются монацит, торит и торианит (ураноторианит). В Индии некоторое значение приобрел чералит ( $\text{Th, Ce, Ca, U}$ )  $(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$ . В США торий извлекается попутно с иттриевыми редкими землями из эвксенита ( $\text{Y, Ce, Ca, U, Th}$ )  $(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$ .

Приобретают значение также и другие торийсодержащие минералы, из которых он может извлекаться как побочный продукт. К таким минералам относятся: браннерит  $(\text{U, Ca, Fe, Y, Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ , уранинит  $\text{K}(\text{U, Th})\text{O}_2 \times \text{UO}_2 \cdot m\text{PbO}$  и его разновидности; пирохлор  $(\text{Ca, Na, Ce, Th})(\text{Nb, Ti, Ta})_2\text{O}_6 \cdot (\text{F, OH})$  и его разновидности; лопарит  $(\text{Ce, Na, Ca})_2(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$ ; циртолит  $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , содержащий торий и уран; иттриалит  $(\text{Y, Th, U, Fe})[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ; ксенотим  $\text{YPO}_4$ ; фергюсонит  $(\text{Y, Er, Ce, U, Th, Fe})(\text{Nb, Ta, Ti}) \cdot \text{O}_4$  и другие минералы, всего более 20 [56—58]. В будущем по мере совершенствования технологии переработки комплексных руд эти и другие торийсодержащие минералы могут приобрести важное значение для производства тория.

### Монацит

Монацит ( $\text{Ce, La, \dots, Th}$ ...)  $\text{PO}_4$  содержит чаще всего от 3,5 до 10%  $\text{ThO}_2$  и от сотых долей до 1%  $\text{UO}_2$ . Обычно уран в монаците содержится в пределах от 0,1 до 0,4%. 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 до 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 [20]. Почти всегда в монаците присутствует радиогенный 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: зеленоватые, 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

(ильменит, гранат и др.) и практически немагнитных (циркон, рутил, силлиманит 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 радиогенный 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%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); оранжит-гидратизированный торит; гидроторит  $\text{ThSiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; торогуммит, примерный состав:  $\text{Th}_2\text{U}(\text{SiO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [19, 20]. Фрондель [56] 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 4,5—5,5; удельный вес от 4—5,4 до 6,7 (в зависимости от степени гидратации). Цвет от оранжево-желтого (оранжит) 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%  $\text{UO}_2$  [20]. Изоморфен с уранинитом. К разновидностям торианита относятся ураноторианит, содержащий до 50%  $\text{UO}_2$ , и алданит, в составе которого 15—20%  $\text{UO}_2$ . Клевеит (нивенит) и брёггерит, 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 радиогенный 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 хрупок. 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 карбонатитах, скарноподобных образованиях и россыпях. Добывается торианит из скарнов (Мадагаскар) и в небольших количествах из некоторых россыпей (Цейлон, Мадагаскар).

## § 2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАПАСЫ И ДОБЫЧА ТОРИЯ

Еще 10—12 лет назад месторождения тория были представлены только слабозазведанными прибрежно-морскими и аллювиальными россыпями монацита в Индии, Бразилии, Индонезии, США и некоторых других странах, да еще ториеносными 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 [20]. В послевоенные годы благодаря широким поисковым и разведочным работам, проведенным на радиоактивные элементы в связи с использованием их в атомной промышленности, были найдены наряду с урановыми довольно многочисленными 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 минерально-сырьевые ресурсы тория в разведанных промышленных и потенциально промышленных месторождениях (россыпных и коренных) очень сильно увеличились и в настоящее время лишь немного уступают ресурсам урана [59, 60]. А 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. *t* [19].

Разведанные запасы монацита в прибрежно-морских и аллювиальных россыпях составляют примерно 8 млн. *t* или в пересчете на окись тория около 670 тыс. *t* [20]. Морские россыпи обычно располагаются с перерывами в узкой прибрежной полосе на протяжении десятков и сотен километров океанических и морских побережий [61]. Индия (южное побережье, шт. Керала) и Бразилия (штаты восточного побережья) давно известны как крупнейшие мировые провинции богатых монацитсодержащих комплексных прибрежно-морских месторождений. 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 выравнялись, но обе эти страны уступили первенство в добыче монацита США и Южной Африке [62]. 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, Кореи, КНР (на о. Тайвань и на Шаньдунском п-ве), в Японии, Уругвае и ряде стран побережья Африки, в Мальгарской Республике, в Испании и некоторых других странах [20].

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. *t* запасов тория) древние аллювиальные богатые монацитсодержащие 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 Стинкампскрааль в Капской провинции ЮАР, эксплуатирующееся англо-американской компанией [19].

Добыча монацита из различных россыпей и названного выше южно-африканского месторождения за последние 8—10 лет возросла в шесть-семь раз. Современное мировое производство монацитовых концентратов (без СССР и других социалистических стран) суммарно оценивается в 30—35 тыс. *t* в год [20].

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 *t*. 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 (дешевле, 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. *t* [20], ежегодное производство соединений тория составляет 200 *t* [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 *t* в год [20]. 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 непереработанном 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 [19].

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 [63] 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. Типичный химический состав монацитовых концентратов Индии, Бразилии и США приводится в табл. 15 [64].

Таблица 15

Состав россыпных монацитовых концентратов, вес. %

Состав (окислы)	Индия	Бразилия	США
$\text{ThO}_2$ . . .	9,9	6,8	3,1
ОРЗЭ . . .	59,8	60,5	40,7
В том числе:			
$\text{CeO}_2$	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

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 обогатительные фабрики, которыми часто являются суда, перевозящие 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 одно- 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:

- 1) продукт слабого магнитного поля — магнетит;
- 2) продукты сильного магнитного поля, подразделяющиеся в свою очередь на продукты: а) из-под первого полюса магнита — ильменит,

гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) из-под второго полюса магнита — тонкие зерна ильменита, гранат, эпидот, турмалин; в) из-под третьего полюса магнита — грубые зерна монацита с небольшим количеством циркона, рутила и эпидота; г) из-под 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 обоганительную фабрику и подвергаются грохочению для отделения гальки. Затем они сушатся и пропускаются через магнитный сепаратор со слабым магнитным полем для отделения ильменита. После этого монацит, циркон, рутил и гранат извлекаются из них сначала на пневматических и концентрационных столах, а затем разделяются и перетищаются на магнитных сепараторах Веттерилия и электростатических сепараторах Хуффа. Бедные монацитовые пески Бразилии (содержание монацита в пределах 0,25—0,3%) обогащают на шлюзах, концентрационных столах и магнитных сепараторах. Обогащенные таким способом пески содержат 85% монацита и в среднем около 6,8% двуокиси тория.

В работе [65] сообщается о методе обогащения монацита с одновременным извлечением меди из руд жильного месторождения Стинкампскрааль в Южной Африке. 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. 16 [66].

Таблица 16

**Химический состав монацита коренного месторождения Стинкампскрааль в Южно-Африканской Республике, вес. %**

Составные части	Содержание, вес. %	Составные части	Содержание, вес. %	Составные части	Содержание, вес. %
$\text{ThO}_2$	5,90	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	0,30	$\text{ZrO}_2$	0,5
$\text{CeO}_2$	24,9	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0,36	$\text{CuO}$	0,55
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	<0,01	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,06	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,9
$\text{Y}_2\text{O}_3$	1,4	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,07	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,08
$\text{La}_2\text{O}_3$	7,9	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0,07	$\text{PbO}$	0,30
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	1,2	$\text{P}_2\text{O}_5$	27,0	$\text{MgO}$	0,07
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	7,9	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,5	$\text{MnO}$	0,03
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	1,2	$\text{TiO}_2$	0,42	$\text{NiO}$	0,05
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,09	$\text{SiO}_2$	3,3	$\text{CaO}$	4,6
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0,95	$\text{U}_3\text{O}_8$	0,12	$\text{ZnO}$	0,05

После измельчения до  $-0,074$  мм (выход 55%) руда поступает на обоганительную фабрику для флотации медных минералов. Процесс флотации осуществляют в щелочной среде с использованием соды, сульфата натрия, изопрпилового 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 окиси тория 6,3%), 1,4% серы, 4,3% окиси железа, 0,6% меди, 26,1% пятиокиси фосфора, 10% окиси кальция, 5,5% окиси 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:

- а) вскрытие концентрата с получением соединений тория и редкоземельных элементов, растворимых в минеральных кислотах;
- б) перевод тория и редкоземельных элементов в раствор;
- в) отделение тория и редких земель от фосфора;
- г) разделение тория и редких земель.

Для вскрытия монацитового концентрата предложено много различных методов [42], 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 [67]. Однако данный метод имеет крупный 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 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 сложной и трудной задачей является 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 все еще совершенствуются [66, 68].

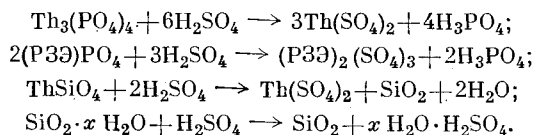
Для разделения этих элементов используются небольшие различия в химических свойствах некоторых соединений, чаще всего различия гидролитических свойств тория и редких земель или различия в растворимости их некоторых соединений. Однако методы разделения, основанные на различии этих свойств, не позволяют достигнуть глубокой очистки тория от примесей редкоземельных элементов. Для использования

в ядерной технике торий, очищенный таким способом, необходимо очищать еще дополнительно, например методом электролиза или другими способами. В последнее время для разделения тория и редкоземельных элементов начинают применять методы экстракции и сорбции.

При применении экстракционной техники разделения тория и редких земель удается 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 [68].

### § 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 100—150 меш 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 отношении кислоты и концентрата от 1,6 : 1 до 2,5 : 1. Начальный подогрев кислоты рекомендуется при температуре 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 отработки монацита серной кислотой. Для связывания в нерастворимый остаток радиоактивного мезотория к реакционной массе добавляют соли бария [69]. 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 [67].

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 [27] или же с частичным растворением редких земель

[68]. 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. 17.

Таблица 17

Растворимость сульфатов редкоземельных элементов  
(РЗЭ) $(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в воде, г/100 г воды

Элемент	Температура, °С		Элемент	Температура, °С	
	20	40		20	40
Лантан . . . . .	3,8	1,5	Тербий . . . . .	3,56	2,51
Церий . . . . .	23,8	10,3	Диспрозий . . . . .	5,07	3,34
Празеодим . . . . .	12,74	7,64	Гольмий . . . . .	8,18	4,52
Неодим . . . . .	7,00	4,51	Эрбий . . . . .	16,00	6,53
Самарий . . . . .	2,67	1,99	Иттербий . . . . .	34,78	22,9
Европий . . . . .	2,56	1,93	Лютеций . . . . .	47,27	16,93
Гадолиний . . . . .	2,89	2,19	Иттрий . . . . .	9,76	4,9

Более высокая растворимость сульфата тория при 45° С по сравнению с растворимостью сульфатов лантанидов 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 [69, 70]. 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 [69]. Для извлечения тория и редкоземельных элементов из сернофосфорнокислых растворов предложено несколько методов [63]:

- 1) селективное осаждение фосфата тория при определенной концентрации водородных ионов (метод ступенчатой нейтрализации);
- 2) выделение тория в виде безводного или гидратированных сульфатов тория, менее растворимых, чем сульфаты лантанидов;
- 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 имеют первый и третий, хотя на практике применяются и другие методы.

**Метод ступенчатой нейтрализации сернофосфорнокислых растворов.** В основу этого метода положено различие в значении рН раствора, при котором выделяется фосфат тория и фосфат лантанидов. Фосфат тория выделяется из сернокислых растворов при рН = 1,0 ÷ 1,2, в то время как фосфаты лантанидов 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%

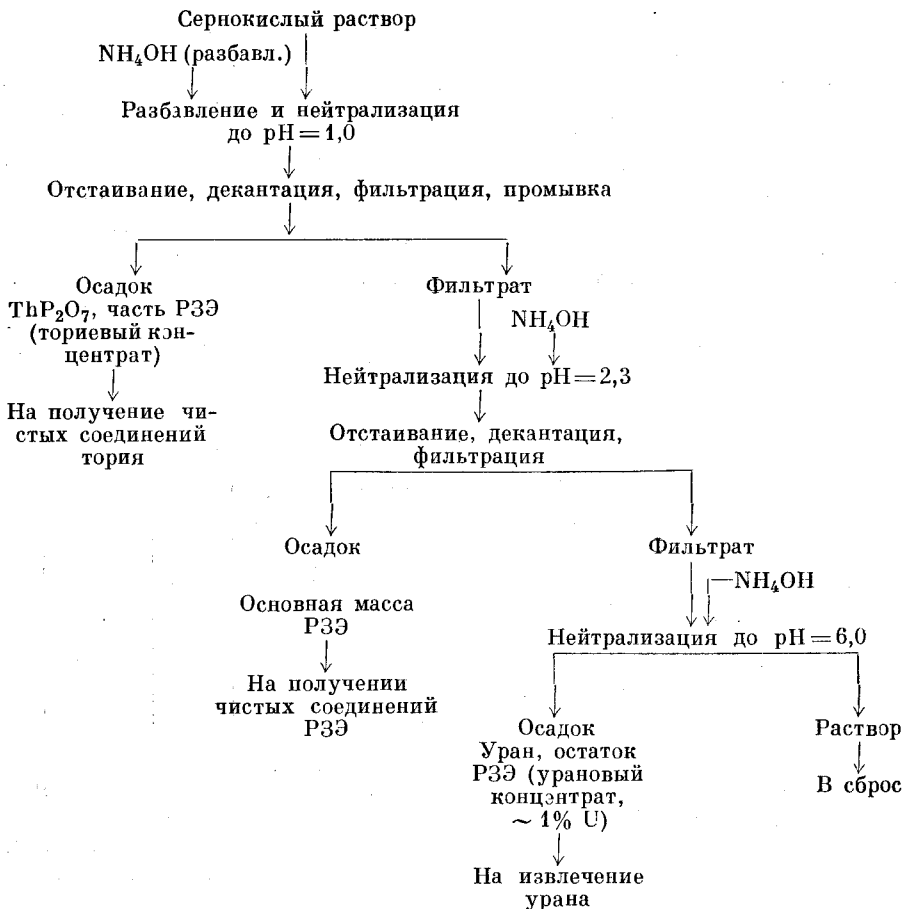
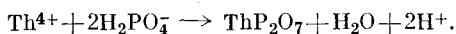


Рис. 18. Схема обработки сернокислых растворов по методу ступенчатой нейтрализации.

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 соосаждается 5—7% находящихся в растворе лантанидов [68, 69]. Однако по отношению к торию в осадке фосфата лантаниды будут составлять около 50%. Осадок фосфата тория после длительного отстаивания отделяют от раствора декантацией, затем фильтруют и промывают разбавленной серной кислотой. Он представляет собою ториевый концентрат с соотношением  $\text{Th} : \text{PЗЭ} = 1 : 1$ , который поступает на дальнейшую переработку.

Раствор после отделения осадка фосфата тория подвергают дальнейшей нейтрализации аммиаком до  $\text{pH} = 2,3$ . При этом большая часть лантанидов осаждается в виде кислых фосфатов типа  $(\text{PЗЭ})_2(\text{HPO}_4)_3$ , которые после отстаивания и фильтрации передаются в отделение 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 лантанидами, причем содержание урана в осадке достигает 1%. Осадок, представляющий собою урановый концентрат, направляют на извлечение урана, для чего уран растворяют в азотной кислоте. Из полученного раствора уран извлекают экстрагированием трибутилфосфатом. В табл. 18 [64] приводится состав осадков и распределение тория, лантанидов и урана по фракциям при ступенчатой нейтрализации сернокислых растворов, полученных при сульфатизации индийского монацита.

Таблица 18

Состав осадков и распределение тория, лантанидов и урана по фракциям при ступенчатой нейтрализации

Продукт	pH осажде- ния	Состав осадков в пере- счете на смесь окислов, %			Извлечение в фракцию, % от исходного количества		
		ThO <sub>2</sub>	(PЗЭ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ThO <sub>2</sub>	(PЗЭ) <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 PЗЭ . . . . .	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. 18). Большая часть урана попадает в осадок фосфатов лантанидов, так как его трудно отмыть из-за большого объема осадков.

**Метод первоначального выделения двойных сульфатов.** Лучшие результаты дает метод выделения двойных сульфатов. Схема этого метода показана на рис. 19. Первоначально из растворов выделяют натриевые двойные сульфаты лантанидов. Растворимость двойного сульфата тория  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выше, чем двойных сульфатов лантанидов, но все же значительная часть тория осаждается вместе с ними. При осаждении двойных сульфатов лантанидов торий распределяется между раствором и осадком. Из маточного раствора торий вместе с оставшимися элементами иттриевой группы осаждают в виде оксалата. Осадок представляет собой богатый ториевый концентрат, содержащий 50—60%  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  и около 6% оксалатов редких земель. Уран остается в маточном растворе. Двойные сульфаты редкоземельных элементов, содержащие значительное количество тория, обрабатывают едким натром, и далее гидроксиды направляют на извлечение тория и редких земель.

Таким образом, ввиду распределения тория между разными продуктами этот метод более сложен, чем вышерассмотренный. Однако, несмотря на это, метод применяется в промышленности. Аппаратурно-технологическая схема этого метода показана на рис. 20 [71]. Согласно этой схеме монацит разлагается в обогреваемом газом реакторе из кремнистой стали. Путем поворота реактора горячую массу выгружают в освинцованный стальной чан для выщелачивания ледяной водой. После фильтрации на центрифуге (с использованием для улучшения фильтрации древесных опилок) раствор поступает на осаждение двойных сульфатов. Отфильтрованный на центрифуге и промытый 2%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

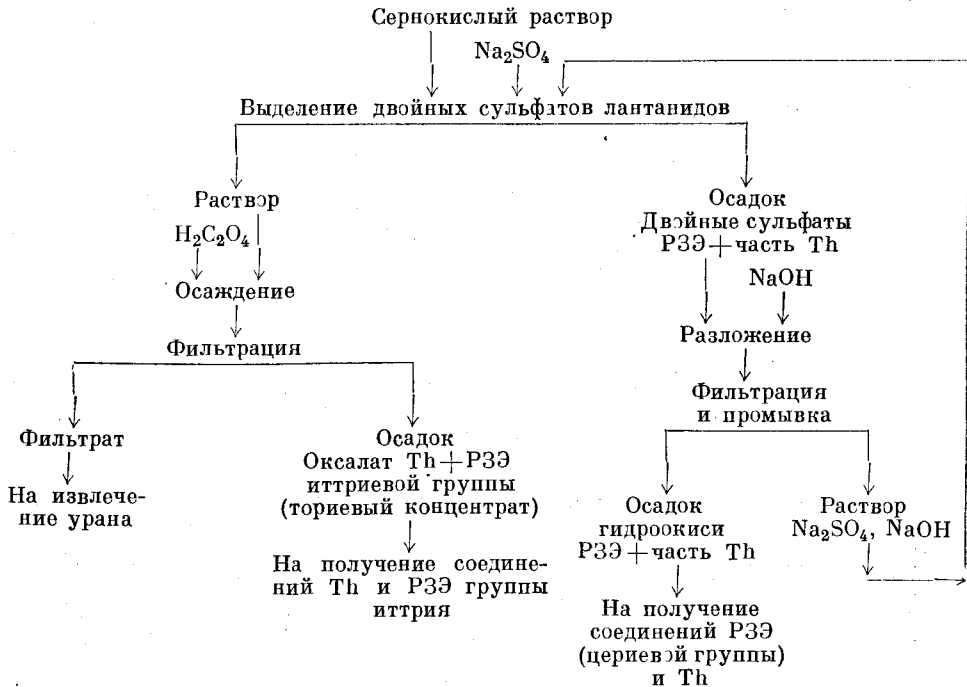


Рис. 19. Схема обработки сернокислых растворов с выделением тория в виде фосфата и осаждением двойных сульфатов лантанидов.

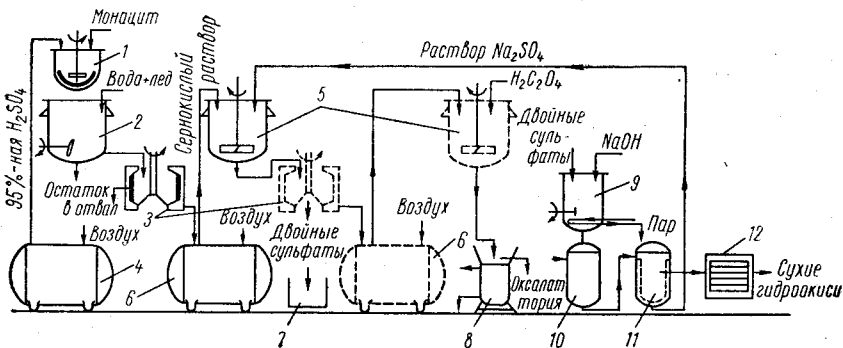


Рис. 20. Аппаратурная схема переработки монацита с выделением из растворов двойных сульфатов лантанидов и оксалата тория:

1 — реактор для разложения монацита; 2 — выщелачиватель; 3 — центрифуги; 4 — монтежу для подачи серной кислоты; 5 — чаны для осаждения двойных сульфатов и оксалата тория; 6 — монтежу-сборники фильтратов; 7 — контейнер для осадка двойных сульфатов; 8 — вакуум-фильтр; 9 — чан для разложения двойных сульфатов; 10 — монтежу для подачи пульпы, гидроокисей на друкфильтер; 11 — друкфильтер; 12 — сушильный шкаф.

осадок двойных сульфатов имеет влажность до 15% и содержит до 0,5% смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Разложение двойных сульфатов с целью перевода их в гидроокиси производят в чане из нержавеющей стали с паровым змеевиком. К водной суспензии двойных сульфатов добавляют кусковой едкий натр с избытком 10% против теоретически необходимого количества. К концу разложения получают раствор с концентрацией  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  около 28%, который возвра-



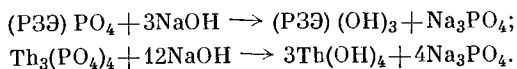
щают на осаждение двойных сульфатов. Фильтрацию гидроокисей редкоземельных элементов производят на друкфилт্রে.

После репульпации гидроокись снова фильтруют и промывают на фильтре горячей водой. Затем кек поступает на сушку. Из раствора после выделения двойных сульфатов осаждают ториевый концентрат насыщенным раствором щавелевой кислоты при 90° С. Осадок оксалата фильтруют на вакуум-филт্রে. Общее извлечение редких земель в сухие гидроокиси составляет 83%. Ториевый концентрат содержит примерно 5% редкоземельных элементов. По данным работы [80], при нейтрализации исходного сернокислого раствора аммиаком до pH = 0,6 60—70% редкоземельных элементов выпадает в виде двойных аммонийных сульфатов без существенного осаждения тория (потери тория 3—5%). После отделения осадка двойных сульфатов лантанидов раствор нейтрализуют дальше до pH = 1,8. При этом осаждается фосфат тория в виде богатого концентрата с отношением Th : РЗЭ = 4 : 1. Общее извлечение тория при такой двухстадийной нейтрализации составляет 92—95%.

## § 2. ЩЕЛОЧНОЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТА

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 [19, 62, 63].

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 обработкой водой, из которой он выкристаллизовывается и используется 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 растворимы в минеральных кислотах, чего нельзя сказать о гидроокисях, полученных спеканием при высокой температуре. Это обстоятельство в производстве является очень важным преимуществом. 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 и перемешивании в течение 3 ч. При расходе едкого натра около 150% от 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 мк [72]. 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 [73] показано, что расход едкого натра можно сократить с одновременной

интенсификацией процесса, если разложение проводить в обогреваемой шаровой мельнице при  $130^{\circ}\text{C}$ . Истирающее действие шаров ускоряет реакцию разложения, разрушая пленки гидроокисей, образующейся 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 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 удается снизить общий расход щелочи до 75—80% от веса концентрата, т. е. сократить его примерно в два раза по сравнению с принятым в промышленности [63]. Это обстоятельство значительно удешевляет щелочной метод вскрытия монацита при обеспечении очень высокой степени вскрытия (99, 97%). Общая схема щелочного метода переработки монацита приводится на рис. 21.

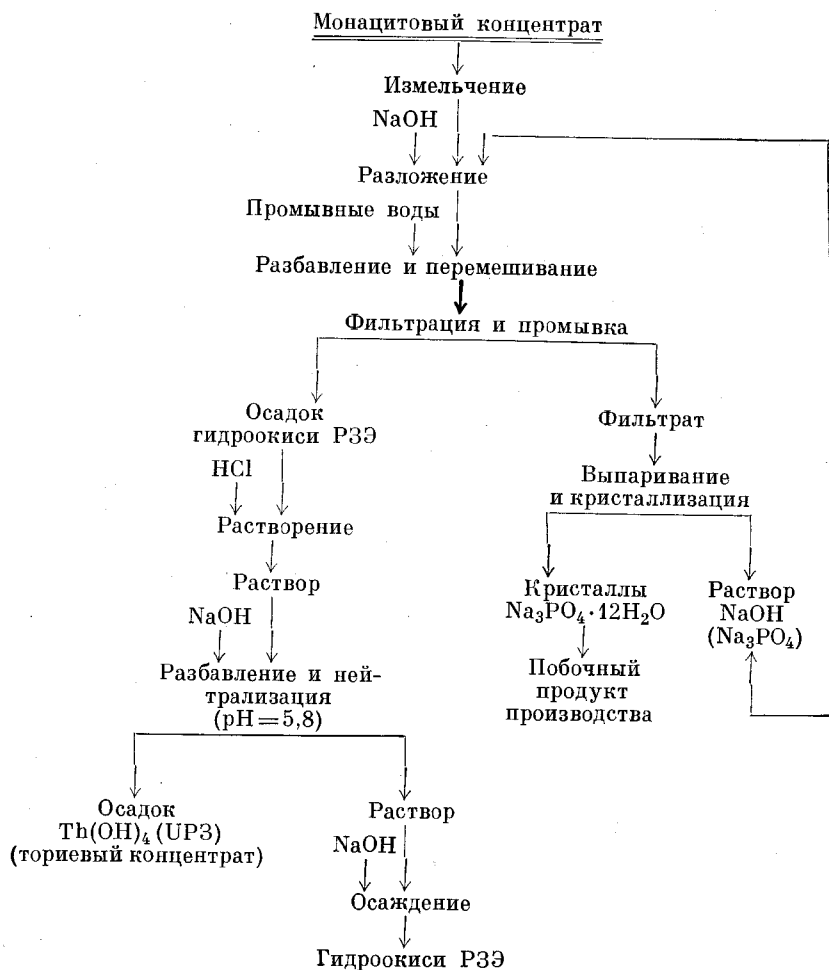


Рис. 21. Технологическая схема щелочного метода переработки монацита.

В промышленности разложение монадата щелочью производят в стальных реакторах при атмосферном давлении. После окончания реакции пульпу спускают в бак, где разбавляют промывными водами с последующих операций до содержания NaOH 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 фильтрацию горячей пульпы при 100° С. Гидратный кек промывают водой до содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не более 0,4%. Содержащий фосфат натрия и избыточную щелочь фильтрат выпаривается в выпарных аппаратах и поступает на кристаллизацию тринатрийфосфата (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> × 12H<sub>2</sub>O).

Растворимость Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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% от 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 кек 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.

По данным работы [74], типичным составом солянокислого раствора после растворения гидроокисей является следующий:

РЗЭ . . . . .	74	Железо . . . . .	0,85
Торий . . . . .	8,4	Титан . . . . .	1,3
Хлор . . . . .	24	Фосфор . . . . .	0,05
Уран . . . . .	0,21		

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 ÷ 5,5.

Гидроокиси трехвалентных редких земель осаждаются в пределах pH = 6,2 ÷ 8,2. Основность в ряду лантанидов снижается от лантана к лютецию. Поэтому для выделения тория солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком или едким натром до pH = 5,8 ÷ 6,0. 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 осаждаются

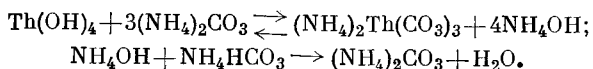
99,7% тория в виде гидроокиси. Вместе с торием осаждаются почти весь уран (99,3) и около 3% редкоземельных элементов. В осадок переходят из раствора также примеси железа, титана и фосфора.

По данным той же работы [74], 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 лантанидов 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 [73] 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% от теоретически необходимого. При установлении в конце выщелачивания  $pH = 3,5$  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  $pH = 4,2 \div 4,7$  выделяют ториевый концентрат, в котором отношение  $ThO_2 : (PZ\bar{E})_2O_3 = 10 : 1$ .

В работе [75] 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 переходит в раствор в виде уранилкарбонатного комплекса  $(NH_4)_4 \times UO_2(CO_3)_3$ .

Выделение тория и урана из раствора производят пропусканием через раствор пара под давлением при температуре выше  $120^\circ C$ . 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 рядом других примесей. При этом на нейтрализацию раствора затрачивается щелочь. При работе с солянокислыми растворами в промышленных условиях возникают трудности, связанные с аппаратным оформлением процесса.

При выщелачивании гидроокисных осадков карбонатом аммония происходит практически полное отделение тория от лантанидов, причем выделение ториевого концентрата осуществляют в результате простой обработки раствора паром. Отсутствие в полученном таким образом ториевом концентрате значительного количества ионов  $SO_4^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$  способствует более эффективному осуществлению операции экстракционной очистки тория и отделения его от урана [27].

## ГЛАВА V

### ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

В результате переработки обогащенного монацита получают химические концентраты, состоящие из гидроокисей, основных солей, фосфатов или оксалатов. Как было указано в предыдущей главе, эти осадки содержат от 40 до 70%  $\text{ThO}_2$  и значительное количество редкоземельных элементов. В них присутствуют также примеси титана, кремния, железа и других элементов. Типичным химическим составом ториевых концентратов, выделяемых при щелочной обработке монацита, является следующий [70]: 50—65%  $\text{ThO}_2$ ; 1—2,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 2—15%  $\text{OPЗЭ}$ ; 1—3%  $\text{SiO}_2$ ; 2—5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,5—2,5%  $\text{UO}_3$ ; 0,1—1%  $\text{TiO}_2$ ; 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. Современные методы очистки соединений тория позволяют получить продукт вполне удовлетворительного качества. 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. К первой группе относятся методы селективного осаждения или растворения:

а) ступенчатая нейтрализация; при этом используется различие в основности тория и лантанидов;

б) селективное осаждение соединений тория (сульфатов, оксалатов, фторидов и др.), менее растворимых, чем соответствующие соли редкоземельных элементов;

в) селективное растворение, основанное на образовании торием растворимых комплексов с оксалатами и карбонатами щелочных металлов и аммония.

Ко второй группе относятся методы избирательной экстракции органическими растворителями. В последние годы эти методы получили важное значение и широко используются в промышленности. Экстракционную очистку тория можно производить как из азотнокислых растворов (некоторыми высшими спиртами, кетонами и эфирами фосфорной кислоты), так и из сернокислых растворов (аминными и другими органическими веществами). Наиболее важное промышленное значение получил процесс экстракции тория из азотнокислого раствора с применением трибутилфосфата (ТБФ).

## § 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  $\text{pH} = 3,5-5,5$ . Гидроокиси трехвалентных лантанидов 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 лантаниды при нейтрализации выделяются в виде фосфатов. При этом фосфат тория осаждается при  $\text{pH} \approx 1$ , а фосфаты редкоземельных элементов — при  $\text{pH} = 2,3-4,5$ . Чтобы добиться лучшего разделения тория и лантанидов, 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 лантанидов 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 лантанидов. Как видно из рис. 22 и табл. 17, это отличие возрастает с уменьшением 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. 23), что значительно ниже растворимости сульфатов всех лантанидов. Как видно из рис. 22 и 23, растворимость сульфатов лантанидов 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 натрия отфильтровывают. Растворяют очищенные гидроокиси в серной кислоте при 45—50° С с последующим охлаждением раствора до 0° С для кристаллизации сульфата тория.

При растворении гидроокиси тория в серной кислоте используют способность сульфата тория к образованию устойчивых пересыщенных растворов. По данным работы [76], при растворении суспензии гидроокиси тория в серной кислоте до остаточной концентрации последней около 20 г/л при 45—50° С можно получить устойчивые растворы с концентрацией  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  до 150 г/л.

После отстаивания и декантации осветленный раствор сульфата тория охлаждают до 0° С при перемешивании. При этом требуется довольно продолжительная выдержка, так как достижение равновесия происходит весьма 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 слу-

чае в маточных растворах после кристаллизации остается до 15 г/л  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ , что выше равновесного насыщения. Это объясняется не только медленно-стью достижения равновесия, но и увеличением растворимости сульфата тория в присутствии комплексобразующих соединений, например фосфорной кислоты. Общее извлечение сульфата тория в кристаллы достигает 85—88%.

Полученный таким образом сульфат тория в результате первой кристаллизации значительно очищается от примесей и имеет состав [76]:

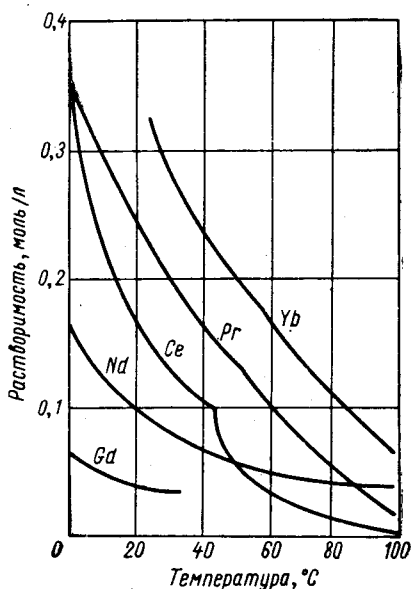


Рис. 22. Растворимость сульфатов лантанидов в зависимости от температуры.

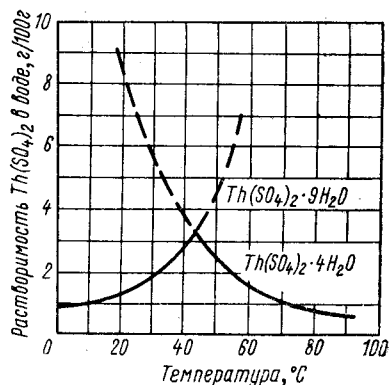


Рис. 23. Растворимость сульфатов тория в зависимости от температуры.

47%  $\text{ThO}_2$ ; 0,045%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,05%  $\Sigma\text{OPЗЭ}$ ; 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  $\text{H}_2\text{O}$ ). 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 окись производится прокаливанием его при 950—1000° С.

### § 3. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ ТОРИЯ

Известно, что сульфат тория образует малорастворимые двойные сульфаты с сульфатами натрия и калия, причем растворимость калиевых двойных сульфатов значительно меньше, чем натриевых. В насыщенном растворе сульфата калия двойные сульфаты тория-калия практически нерастворимы, как это видно из табл. 19 [42].

Малорастворимые двойные сульфаты с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  также образуют лантаниды цериевой подгруппы, скандий и цирконий. Лантаниды иттриевой подгруппы с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  двойных сульфатов не образуют, поэтому они могут быть отделены от тория методом осаждения двойного сульфата тория-калия. При этом отделяются также и примеси титана, алюминия, железа и меди.

Осаждение двойного сульфата тория-калия производится из горячих серноокислых, азотнокислых или солянокислых растворов, к которым добавляют при перемешивании твердый сульфат калия. Осадки двойных

сульфатов после промывки раствором сульфата калия переводят в гидроксид путем обработки горячим раствором едкого натра или гидроксида аммония.

Т а б л и ц а 19

Растворимость  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  в растворах  $\text{K}_2\text{SO}_4$  различной концентрации, г/100 г

$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	Состав данной фазы
0,000	1,390	} $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,004	2,193	
1,152	3,191	
1,224	2,514	
1,348	1,706	
1,378	1,637	} $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,487	0,870	
1,633	0,635	
1,884	0,370	
2,512	0,128	
3,092	0,070	} $3,5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Th}(\text{SO}_4)_2$
4,825	0,003	

#### § 4. МЕТОДЫ ОКСАЛАТНОЙ ОЧИСТКИ

Один из методов оксалатной очистки тория от лантанидов основан на различии растворимости этих соединений в кислых растворах. Как видно из рис. 24, 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 осаждавая оксалаты при различных значениях pH, можно отделить некоторую часть лантанидов 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 лантанидов, 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 [67].

Фторид тория состава  $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  наименее растворим по сравнению с фторидами лантанидов. Его растворимость в воде равна 0,00017 г/л в пересчете на  $\text{ThO}_2$ . Это делает возможным фракционное осаждение и отделение тория от небольших количеств примесей редкоземельных эле-

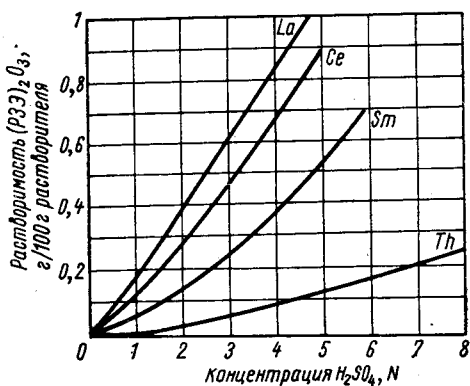
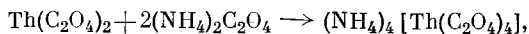


Рис. 24. Растворимость оксалатов тория, церия, лантана и самария в серной кислоте различной концентрации.

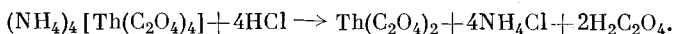


ментов. Кроме того, при осаждении фторида тория отделяются примеси: титан, цирконий, ниобий, тантал, вольфрам, олово, железо, марганец и U(VI), фториды которых растворимы и остаются в растворе.

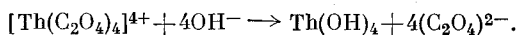
Другой метод оксалатной очистки основан на способности оксалата тория образовывать растворимые комплексы с оксалатом аммония и неспособности к этому лантанидов. При избытке щавелевокислого аммония оксалат тория переходит в раствор в виде комплекса



в то время как оксалаты лантанидов остаются в осадке. Это позволяет отделить торий от больших количеств редкоземельных элементов цериевой подгруппы, но не позволяет полностью отделить от тория элементы иттриевой подгруппы [63]. 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: торий — 2663; иттербий — 104; иттрий — 11; церий — 1,8; неодим — 1,44; празеодим — 1,13; лантан — 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 [78]:



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% [77].

## § 5. МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТОРИЯ

Экстракционная очистка 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 [66].

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. 20 приведены значения коэффициентов распределения тория, лантанидов и некоторых других примесей в зависимости от концентрации азотной кислоты [64].

Из табл. 20 следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициент распределения тория возрастает. Коэффициенты распре-

деления лантанидов, титана, фосфора и железа значительно ниже, чем тория, 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

Таблица 20

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):  
 $\text{ThO}_2$ —37,12;  $\text{U}_3\text{O}_8$ —0,56;  $(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$ —11,44;  $\text{TiO}_2$ —3,44;  $\text{P}_2\text{O}_5$ —5,28;  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —2,48

Содержание, моль/л	Коэффициент распределения					
	U	Th	РЗЭ	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

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  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}$ , а вторая — смесь ТБФ и керосина. Пределы растворимости нитрата тория в смесях ТБФ — керосин видны на рис. 25 [79]. 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  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}$ . 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 лантаниды [80, 81].

Ввиду близости коэффициентов распределения  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  последний необходимо предварительно перевести в трехвалентное состояние. Это легко достигается добавлением в азотнокислый раствор перекиси водорода. 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  $\text{PO}_4^{3-}$  значительно сильнее, чем иона сульфата  $\text{SO}_4^{2-}$ . Это влияние фосфат-иона может быть

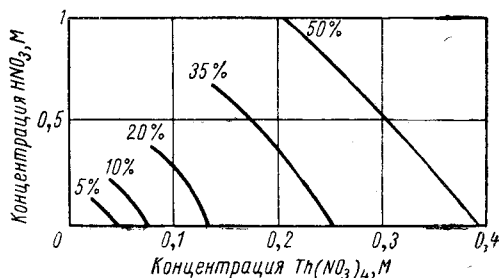


Рис. 25. Пределы растворимости  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в смесях ТБФ — керосин различной концентрации (область двух фаз лежит справа от каждой кривой).

уменьшено добавками азотнокислого железа, связывающими фосфат-ионы в недиссоциированный фосфат железа. Однако в присутствии  $Fe^{3+}$  возрастает экстракция нитратов лантанидов и возникают затруднения при извлечении редкоземельных элементов из водной фазы после экстракции тория. В присутствии  $Fe(NO_3)_3$  усиливается также вредное влияние сульфат-ионов  $SO_4^{2-}$ . Вредное влияние фосфат- и сульфат-ионов при экстракции рекомендуется компенсировать увеличением концентрации азотной кислоты [64].

Примеси уранила-иона  $UO_2^{2+}$  в растворе хорошо экстрагируются вместе с торием, переходя в органическую фазу в виде соединения  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ . Для разделения урана и тория экстракционным методом

Таблица 21

Коэффициент распределения тория и урана при экстракции из азотнокислых растворов (4N  $HNO_3$ ) трибутилфосфатом различной концентрации

Концентрация ТБФ в ксилоле, %	$K_{Th}$	$K_U$	$K_p = \frac{K_U}{K_{Th}}$
40	0,5	20	40
5	0,04	6	150

используют большое различие коэффициентов их распределения в 5%-ном растворе ТБФ [66, 79]. В табл. 21 приводятся значения коэффициентов распределения урана и тория при экстракции из азотнокислых растворов трибутилфосфатом различной концентрации [63].

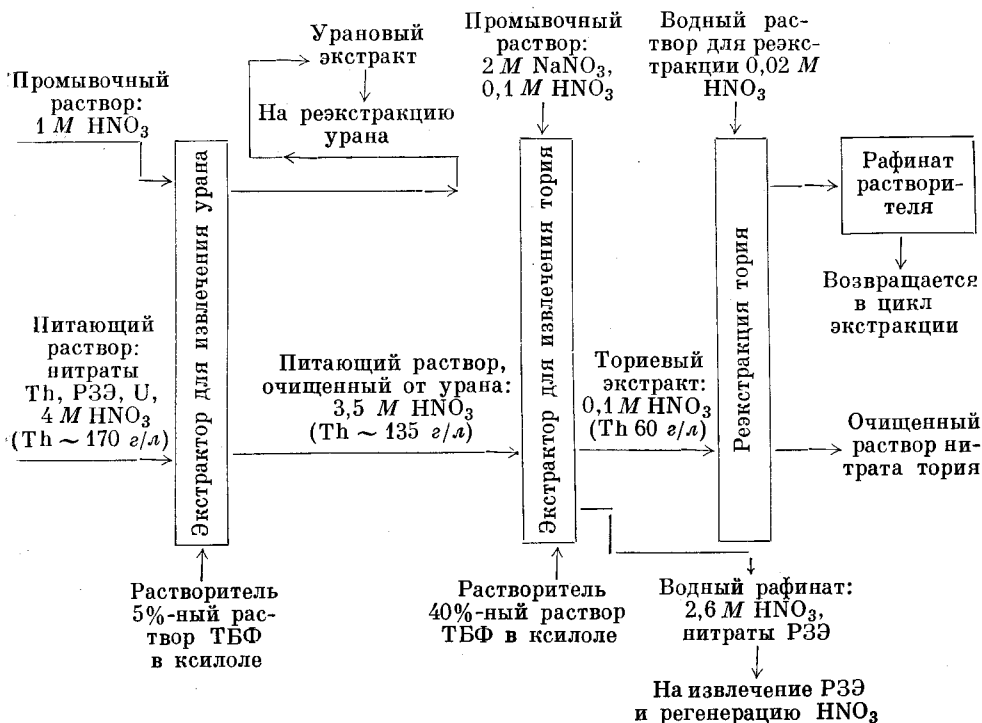


Рис. 26. Принципиальная схема экстракционной очистки раствора нитрата тория.

Как видно из табл. 21, коэффициент разделения  $K_p$  возрастает с 40 до 150 при изменении разбавления 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 раствором ТБФ, при которой отделяются редкоземельные элементы. Реэкстракция тория из растворителя производится 0,02  $N$  раствором азотной кислоты. На рис. 26 показана одна из схем экстракционной очистки тория [66]. Она состоит из трех экстракторов колонного типа. В первом экстракторе извлекают уран. Питающий 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  $N$  раствором азотной кислоты. При этом извлекают часть экстрагированного тория. Органическая фаза затем поступает на извлечение урана путем реэкстракции 1  $N$  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  $M$   $\text{NaNO}_3$  и 0,1  $M$   $\text{HNO}_3$ , извлекают частично экстрагированные ТБФ примеси редкоземельных элементов.

В третьей колонне производят реэкстракцию тория 0,02  $N$  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. 22 [66].

Таблица 22

Содержание примесей в окиси тория, вес.%,  
полученной методом экстракции растворителем

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
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 . . . . .	$4 \cdot 10^{-6}$	Празеодим . . . . .	$1,8 \cdot 10^{-5}$
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 . . . . .	$<5 \cdot 10^{-4}$	Селен . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	Иттербий . . . . .	$<1,5 \cdot 10^{-5}$
Свинец . . . . .	$<5 \cdot 10^{-4}$	Гольмий . . . . .	$<5 \cdot 10^{-6}$	Иттрий . . . . .	$8 \cdot 10^{-6}$

## ГЛАВА VI

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ

Для восстановления соединений тория до металла применяют металлотермические методы или электролиз расплавленных солей. Ввиду высокой температуры плавления торий этими методами получается в форме порошка или в виде губки, которые превращают затем в компактный металл плавкой или методом порошковой металлургии. Для получения тория высокой чистоты используют метод иодидного рафинирования металла.

#### § 1. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы получили наибольшее распространение. Первой такой работой была работа Берцелиуса [82], который восстанавливал  $\text{ThCl}_4$  натрием или калием. Многие другие исследователи разработали методы, основанные на различных вариантах этой реакции [71]. В качестве восстанавливаемых соединений применяли: а) окись 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 соединения 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 (США) [83], 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 [84] по реакции, изучавшейся впервые Берцелиусом. В одной из работ вместо натрия восстановление тетрахлорида тория предлагается вести амальгамой натрия [85], а в другой работе пары тетрахлорида тория восстанавливаются парами металлического натрия [86]. Однако оба эти процесса менее экономичны и весьма сложны в аппаратурном 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 тория 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 свыше 2500° С.

**Восстановление ThO<sub>2</sub> кальцием.** В ряде стран этот метод в настоящее время является одним из главных промышленных методов получения тория. Термодинамика и технология восстановления ThO<sub>2</sub> кальцием очень близки к таковым для восстановления UO<sub>2</sub> (см. часть первая, гл. XV, § 5) [87, 88]. Восстановление ведут в атмосфере нейтрального газа в аппарате, схематическая конструкция которого показана на рис. 27. Футерованный листовым молибденом или окисью кальция стальной тигель с шихтой помещают в реторту для восстановления с герметичной крышкой, присоединенной к 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 которого поддерживается равным атмосферному, включают печь и медленно нагревают реторту до 1000—1100°С. При этой температуре производят выдержку в течение некоторого времени для полноты восстановления и реторту извлекают из печи для охлаждения и вскрытия. Измельченные продукты восстановления обрабатывают водой и разбавленной соляной кислотой для удаления шлага и избытка кальция. Затем порошок тория обогащают на концентрационных столах в струе воды с целью отделения тонких 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 качественного порошка тория в значительной мере зависит от крупности частиц порошка и содержания в нем тонких фракций, которые могут окисляться в процессе обработки растворами и механически 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% от 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 шлага и тормозящее действие окиси кальция на рост частиц тория, в результате чего происходит их укрупнение [89]. Возможно также каталитическое действие CaCl<sub>2</sub>, состоящее в образовании ThCl<sub>4</sub> по реакциям [87]

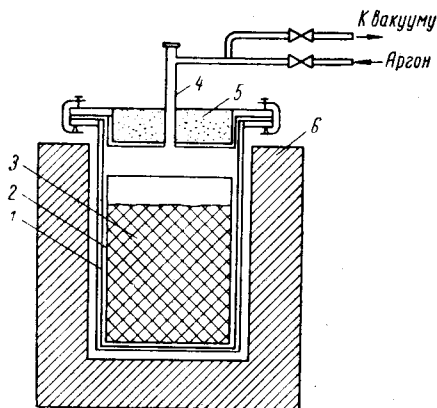
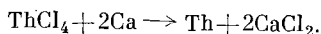


Рис. 27. Принципиальная схема аппарата для восстановления двуокиси тория кальцием

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, присоединенным к вакуумной системе и системе питания аргоном; 5 — теплоизолирующая засыпка; 6 — печь.

Для улучшения контакта между реагирующими компонентами и лучшего использования объема тигля целесообразно проводить предварительное брикетирование смеси  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и кальция. При добавке в шихту  $\text{CaCl}_2$  полнота восстановления 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% от теоретического количества). Содержание основных примесей в порошке, получаемом по описанной выше методике отмывки шлака, приведено в табл. 23 [87].

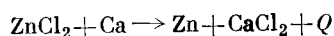
Таблица 23

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 [62]. При разработке метода был использован опыт восстановления тетрафторида урана кальцием, являющегося промышленным методом производства урана. Восстановление тория от восстановления урана отличается 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

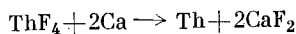


экзотермична так же, как и реакция восстановления  $\text{ThF}_4$ . В результате в системе выделяется дополнительное тепло, необходимое для нагревания реагентов до более высокой температуры. Такой метод имеет и другие преимущества:

- а) цинк, образуя сплав с торием, понижает его точку плавления;
- б) образующийся хлорид кальция снижает точку плавления шлака.

Термодинамические данные для этого процесса сведены в табл. 24 [62].

Как следует из табл. 24, значение свободной энергии реакции восстановления



при температуре плавления тория (2100 °К) будет равно

$$\Delta F = 2100(2 \cdot 37,4 - 62) + (-290,2 \cdot 2 + 477) 1000 = 76 520 \text{ ккал/г} \cdot \text{моль}.$$

Это значение показывает, что реакция восстановления должна идти в сторону получения металлического тория, но тепловой эффект реакции недостаточен для расплавления продуктов реакции. Тепловой эффект

Термодинамические данные для метода 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, °К . . . . .	2100	1333	1038	1124	1691	1055	556	693
$-H_{298}$ , ккал/моль . . . . .	0	477	285,2	0	290,2	190,6	99,6	0
$H-H_{298}$ , ккал/моль:								
500° К	1,63	6,0	6,0	1,32	3,5	3,7	4,0	1,27
1000	5,90	22	23	5,24	13,4	13,3	21(ж)	6,56(ж)
1500	11,14	59(ж)	—	11,21	26,7	32,2	32	(10)
2100	(23,6)	(85)	—	(ж)	(50,6)	(ж)	(46)	(14)
	(ж)			(15,4)	(ж)	(46)		
$\frac{(\Delta F - \Delta H_{298})}{T}$ , ккал/моль:								
298° К	0	76	76	0	42,2	36,1	37,4	0
500	0	76	76	0	41,7	35,8	37,0	0
1000	0	73	74	0	40,5	34,2	29,6(ж)	0
1500	0	60(ж)	—	0	39,8	31,9	—	—
2100	0	(62)	—	0	37,4	(ж)	—	—
					(ж)	(29)		

Примечание. Данные в скобках получены экстраполяцией.

реакции восстановления  $\text{ZnCl}_2$  кальцием равен  $-131 - (-80,8) = -50,2$  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 вводится в таком количестве, чтобы получить сплав тория с 6—7% цинка, который плавится при 1200° С. Благодаря добавке  $\text{ZnCl}_2$  в процессе восстановления  $\text{ThF}_4$  выделяется примерно на 30% больше тепла, чем без добавки.

Поскольку при максимальной температуре реакции 1250—1300° С 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 изготовляют из цельнотянутых стальных труб диаметром 150—250 и длиной 900—1100 мм, к которым приварены дно и массивный фланец для герметичного присоединения крышки. Аппараты футеруют оксидом магния или смесью окисей магния и кальция, получаемой из электроплавленного 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. 28). Начало реакции наблюдается при нагревании стенок аппарата примерно до 650° С. В результате реакции металл и шлак получают в расплавленном виде, 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° С. При нагревании слитка в стальной вакуумной реторте до 1100° С и давления 0,2 мм рт. ст. цинк легко отгоняется из сплава, причем торий остается в виде губки, которую в дальнейшем брикетируют



Содержание примесей в торий-цинковом сплаве и очищенной возгонкой губке тория

Элемент	Содержание примесей, вес. %		Элемент	Содержание примесей, вес. %		Элемент	Содержание примесей, вес. %	
	сплав	губка		сплав	губка		сплав	губка
Углерод	0,0135	0,0252	Бор . . .	—	$3,7 \cdot 10^{-5}$	Магний	—	0,008— —0,1
Азот . . .	0,0102	0,0132	Кальций	—	$9,5 \cdot 10^{-2}$	Марганец	—	$8 \cdot 10^{-4}$
Фосфор	0,14	0,0290	Хром . . .	—	$2,2 \cdot 10^{-3}$	Никель	—	$6,6 \cdot 10^{-3}$
Цинк . . .	5,40	—	Медь . . .	—	$2,6 \cdot 10^{-3}$	Кремний (в виде SiO <sub>2</sub> )	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Алюминий	—	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Железо . . .	—	$1,53 \cdot 10^{-2}$	Цинк . . .	—	$2,5 \cdot 10^{-2}$

и переплавляют в дуговых или индукционных печах (в тиглях из BeO). Так как губка при повышенных температурах активно поглощает кислород и азот, перед брикетированием ее охлаждают до комнатной температуры в атмосфере очищенного аргона.

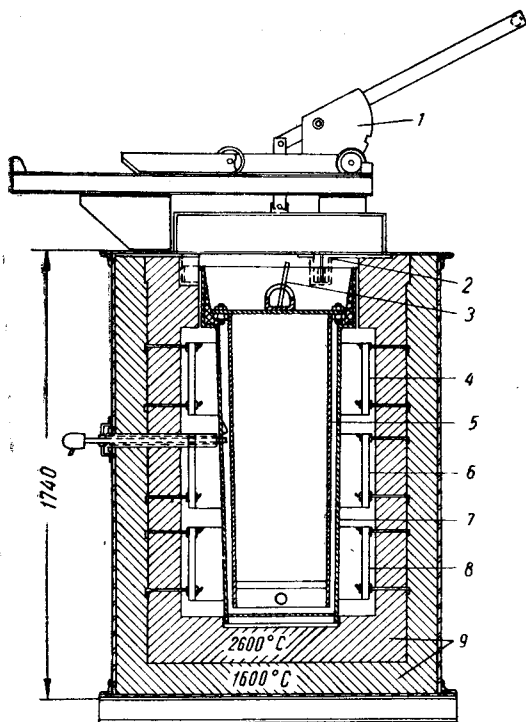


Рис. 28. Разрез печи и реактора для кальциевого восстановления фторида тория: 1 — механизм, поднимающий крышку; 2 — подвеска муфеля; 3 — стержень для поднятия крышки; 4, 6 и 8 — нагревательные элементы печи; 5 — тигель печи; 7 — муфель; 9 — огнеупорный кирпич.

Извлечение тория в слиток составляет 94—96% [64]. При составлении шихты необходимо строго следить, чтобы исходные продукты для восстановления 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 представлено в табл. 25 [89].

#### Восстановление ThCl<sub>4</sub>.

Восстановление хлорида тория натрием, магнием или кальцием термодинамически вполне возможно. Однако тетрахлорид тория легко гидролизуеться, и поэтому для получения тория обычно предпочитают применять его фторид или двуокись. Несмотря на более трудное приготвление и обращение с безводным хлоридом тория, его восстановление разрабатывалось и изучалось в ряде работ.

В работе [90] предложен процесс восстановления смеси, состоящей из 70% ThCl<sub>4</sub> и 30% ThOCl<sub>2</sub>, гранулированным кальцием при 1 100—1 200° С. Для получения более высокого выхода восстановление проводят с большим избытком кальция (175—200%), причем торий в этом методе полу-

чается в виде порошка металла достаточно высокой чистоты. При проведении восстановления  $\text{ThCl}_4$  в большом масштабе восстановление проводят магнием, который дешевле и чище кальция и расход его на 1 кг тория в 1,5 раза меньше, чем кальция. Однако в отличие от кальция

магний образует с торием низкоплавкий сплав, из которого он может быть удален нагреванием в вакууме.

Из нескольких вариантов способа восстановления  $\text{ThCl}_4$  магнием

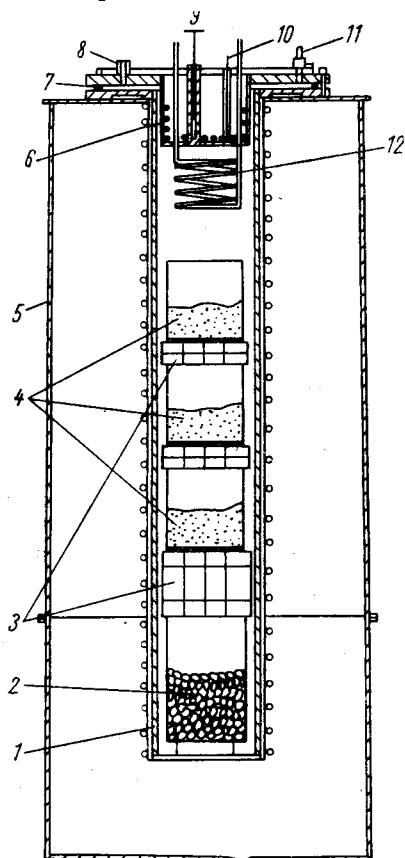


Рис. 29. Схема установки для вакуумтермического восстановления  $\text{ThCl}_4$  по методу Кроля:

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 — змеевиновый конденсатор.

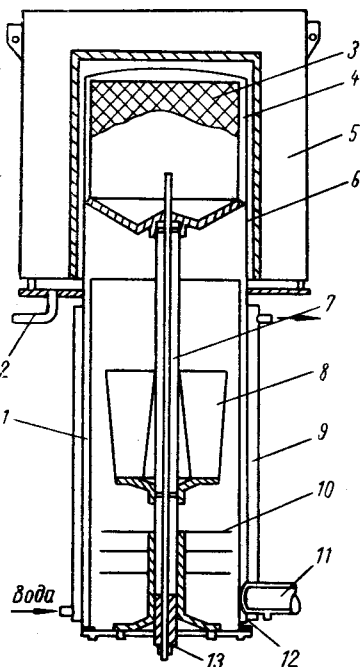


Рис. 30. Схема установки для вакуумтермической очистки ториевой губки:

1 — экран конденсатора; 2 — патрубок для присоединения к контрвакууму; 3 — губка; 4 — тигель с губкой; 5 — съемная электропечь; 6 — корпус реторты; 7 — опорная колонна; 8 — сборник для хлорида магния; 9 — холодильник; 10 — экраны; 11 — патрубок к вакууму; 12 — уплотняющая прокладка; 13 — термопара.

наиболее эффективным оказался способ восстановления паров тетрахлорида тория магнием [89]. Схема печи и реторты для восстановления паров  $\text{ThCl}_4$  показана на рис. 29. Устройство печи позволяет поддерживать температуру тигля с магнием и тарелок с  $\text{ThCl}_4$  на различных уровнях. При  $825\text{--}925^\circ\text{C}$  хлорид тория испаряется, и пары реагируют с жидким магнием, взятым с 65%-ным избытком. В результате реакции, проходящей при  $750\text{--}825^\circ\text{C}$ , образуется губка тория. Конденсацию паров тетрахлорида тория на крышке реторты предотвращают нагреванием внутренней части крышки, заходящей 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. 30). При  $800\text{--}$

1000° С упругость пара тория во много раз меньше упругости паров магния и шлака из  $MgCl_2$  (табл. 26), что позволяет очищать губку тория и получить довольно чистый металл (табл. 27) [89]. Губку тория подвергают дроблению и прессуют в брикеты, которые затем сваривают в расходимые электроды и плавят в дуговой печи. Выход металла в слиток составляет около 95%. Твердость переплавленного тория 49—69 по шкале Роквелла, твердость отожженного металла от 18 до 63. Основными трудностями данного процесса являются: а) исключительная агрессивность тетраоксида тория по отношению к материалам аппаратуры при температурах испарения, б) сложность получения безводного хлорида тория достаточно высокой чистоты и в) трудность обращения с  $ThCl_4$  из-за его гигроскопичности.

Т а б л и ц а 26

Упругость пара магния и его хлорида

Температура, °С	Давление пара, мм рт. ст.	
	Mg	$MgCl_2$
800	25	2,2
900	80	8,0
1000	250	80,0

Т а б л и ц а 27

Типичное содержание примесей в тории, полученном восстановлением  $ThCl_4$  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 тетраоксида тория натрием [84]. 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 тетраоксид тория, необходимый для восстановления, готовят хлорированием прокаленной из оксалата двуокиси тория четыреххлористым углеродом или другими хлорирующими агентами. Оптимальная температура хлорирования 500—550° С. Качество хлорирования проверяют путем растворения образцов тетраоксида тория в воде и этиловом спирте с последующей фильтрацией нерастворимых продуктов (рис. 31).

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 глубине слоя от 100 до 254 мм. В качестве газоносителя при этом используют гелий.

Очищают тетрагидрид 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 тетрагидрид тория фильтруют через молибденовую набивку, закрепленную на спеченном инконелевом диске.

Восстанавливают жидкий хлорид тория парами натрия в реторте из нержавеющей стали, аналогичной применяемым для восстановления тетрагидрида тория магнием (см. рис. 29). Жидкий хлорид тория в реторту вводят в титановом тигле, а натрий испаряется из другого тигля, расположенного выше его. При взаимодействии паров натрия с жидким  $\text{ThCl}_4$  получается губка тория, осаждающаяся на дно титанового тигля. Губку тория отделяют от хлоридного шлака возгонкой в вакууме, прессуют в брикеты и переплавляют в дуговой печи.

Выход тория при восстановлении составляет 80% и выше.

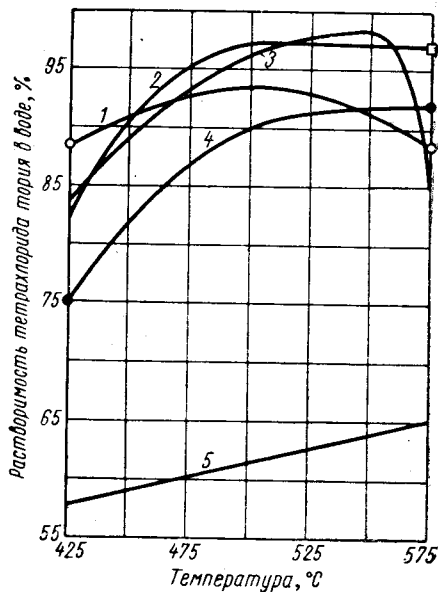


Рис. 31. Влияние температуры на хлорирование окиси тория. Хлорирующие агенты:

1 —  $\text{Cl}_2$  и углерод; 2 —  $\text{S}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{Cl}_2$ ; 3 —  $\text{COCl}_2$ ; 4 —  $\text{CCl}_4$  с гелием; 5 —  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ .

## § 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. [91]. Полные данные о разработке метода в производственных условиях приведены в докладе советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. [92]. Условия электролиза фторидно-хлоридных электролитов и механизм процесса были описаны в последовавших затем публикациях советских исследователей [51, 77, 93]. В этих работах изучены свойства и поведение фторидно-хлоридного электролита, состоящего из смеси хлоридов натрия и калия, в которых растворен простой или комплексный фторид тория.

Электролиз фторидо-хлоридного электролита тория производится в открытых ваннах, представляющих собой графитовые тигли, являющиеся одновременно анодом (рис. 32). Осаждение тория производится на твердом стальном катоде без покрытия или с покрытием молибденом. Рабочая температура электролита 750—800° С. Получаемый катодный продукт представляет собой смесь кристаллов тория с затвердевшим электролитом. Электролизная ванна работает непрерывно до полного износа

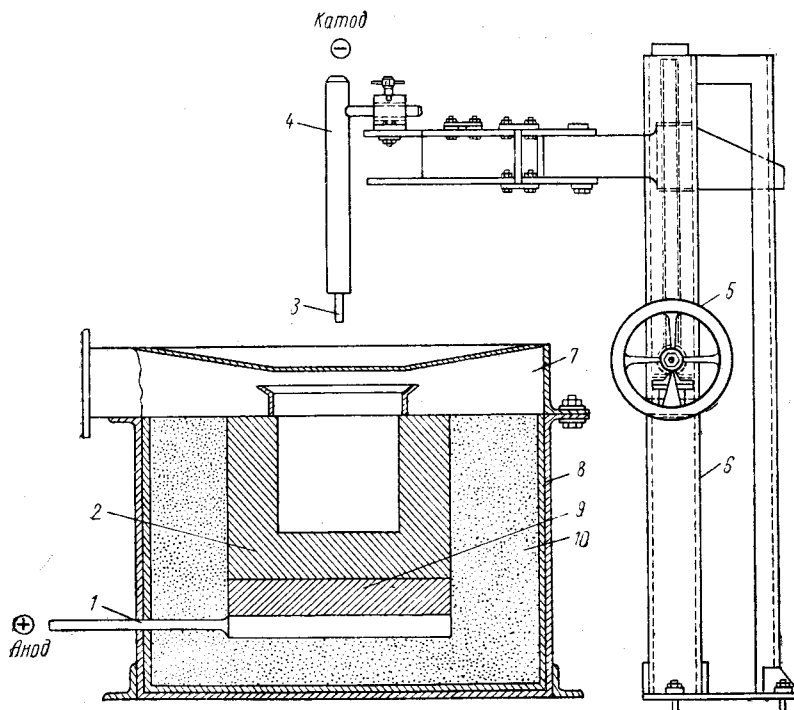


Рис. 32. Схема конструкции электролизера для получения тория из фторидно-хлоридного электролита:

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).

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 крупные конгломераты кристаллов металла и неразрушенные сростки. После классификаторов пульпу подают на концентрационные столы, на которых происходит деление на три продукта: а) порошок тория, б) обратный промежуточный продукт и в) шламы. Схема всего цикла обработки катодных осадков показана на рис. 33.

Порошок тория очищают от железа магнитной сепарацией, промывают разбавленной азотной кислотой, снова промывают водой, обезвоживают, сушат и перерабатывают в компактный металл. Сливы концентрационных столов и шламы направляют на металлургическую переработку вместе с другими отходами этой стадии производства.

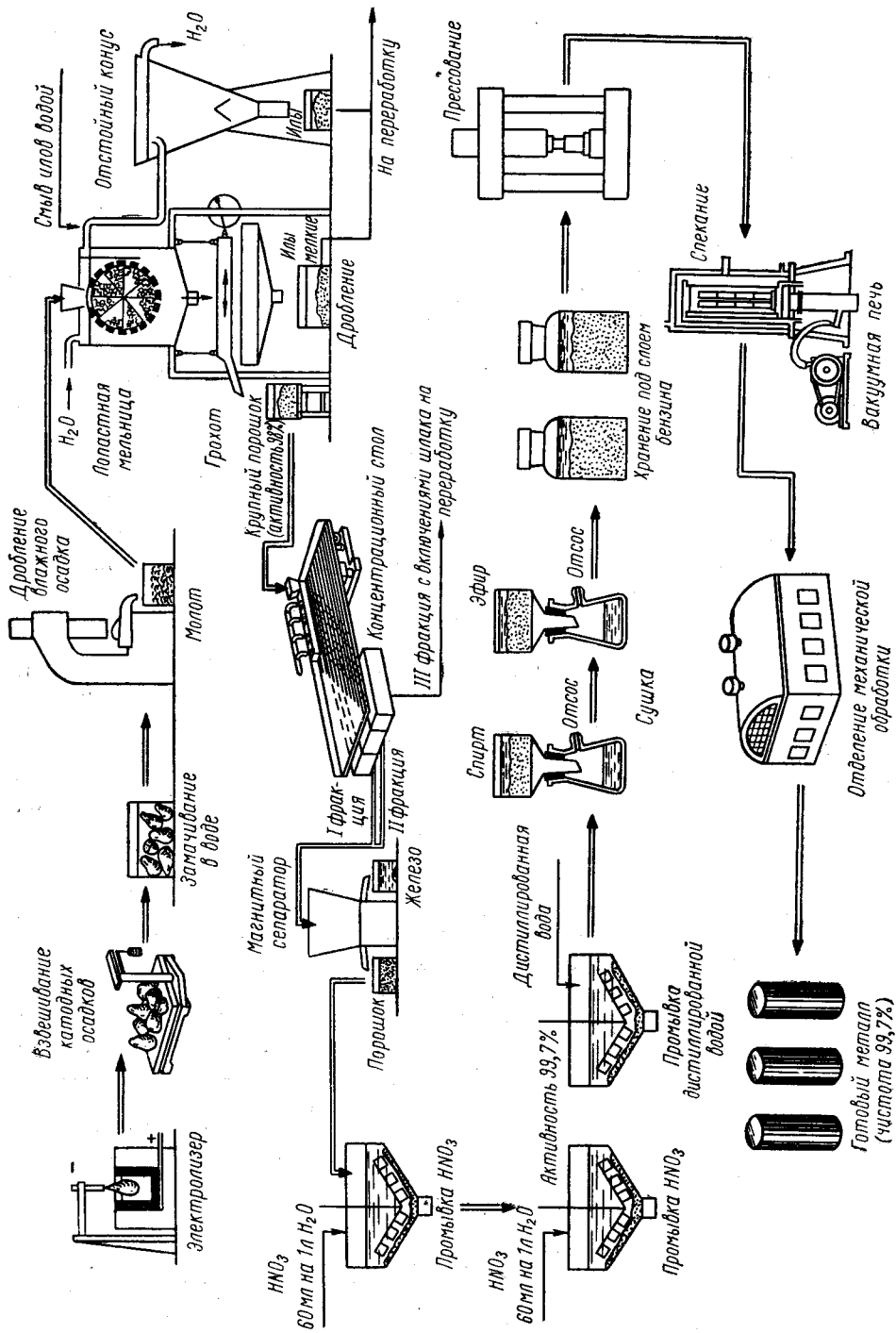


Рис. 33. Технологическая схема переработки катодных осадков тория.

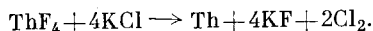
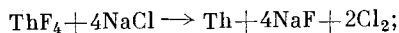
В работе [77] было показано, что при катодной плотности тока ниже  $4 \text{ a}/\text{дц}^2$  торий осаждается в виде очень тонкого порошка. При гравитационном обогащении тонких катодных осадков порошок полностью переходит в шлам. Устойчивый выход по току и по металлу (порядка 70—80%) можно получить только при катодной плотности тока около  $20 \text{ a}/\text{дц}^2$ . Критическое значение анодной плотности тока (до наступления анодного эффекта) составляет примерно  $0,5 \text{ a}/\text{дц}^2$ . Выход по току и по металлу сильно зависит от температуры электролита. При температуре до  $500^\circ \text{C}$  выход по току очень мал, повышение температуры до  $725\text{—}750^\circ \text{C}$  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.

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 фторидно-хлоридного электролита тория весьма сходен с таковым для фторидно-хлоридного электролита урана (см. часть первую, гл. XV). В начальный период электролиза электролит представляет собой тройную фторидно-хлоридную систему  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{ThF}_4$ , в которой существуют 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  $\text{ThCl}_4$  [52]. 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 низкой 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 хлоридно-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  $\text{ThF}_4$  вступает в 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. 34) [94]. 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,

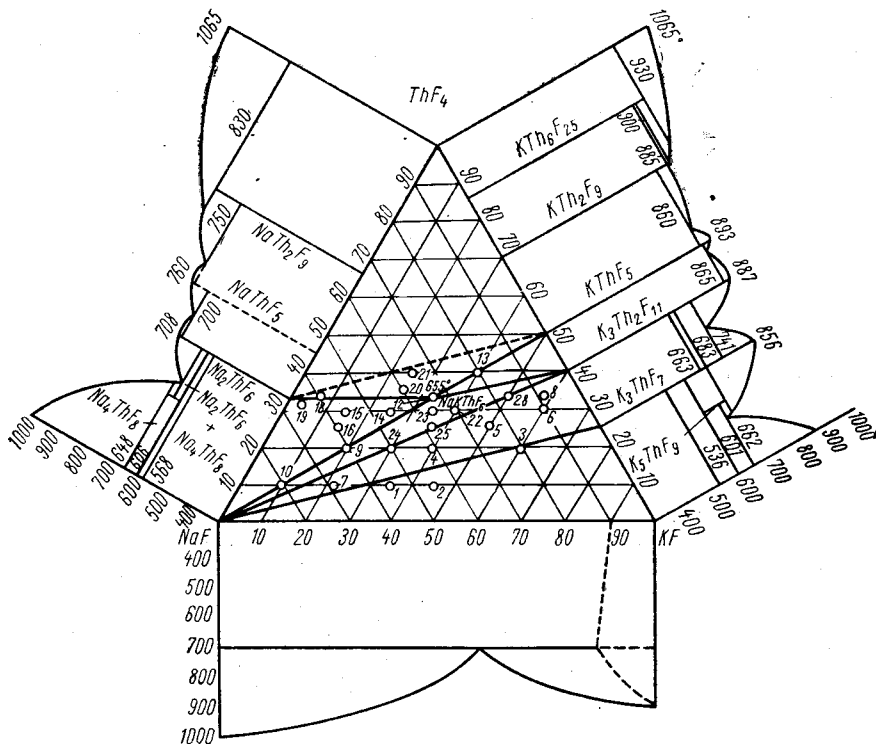
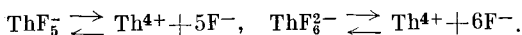
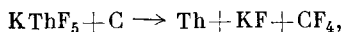


Рис. 34. Диаграмма состояния системы NaF—KF—ThF<sub>4</sub>.

сгорающие на поверхности электролита с небольшими взрывами. Разряд катионов тория из комплексных анионов ThF<sub>5</sub><sup>-</sup> или ThF<sub>6</sub><sup>2-</sup> происходит, по-видимому, через промежуточные обратимые реакции типа



Суммарная реакция электролиза в обедненном хлором электролите, представляющаяся как



сопровождается сильным 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.

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. 28 [77]. 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 28

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. [95]. За последние годы в связи с выбором экономичного метода производства тория, был выполнен ряд исследований по изучению этого метода в лабораторных условиях [96—98] и на полупромышленных установках [85, 99].

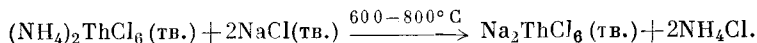
В отличие от электролиза фторида тория, в котором состав электролита меняется в ходе процесса в связи с накоплением фторидов натрия и калия, электролиз хлорида тория не сопровождается изменением состава электролита, за исключением концентрации тория. Это обстоятельство делает возможным применение непрерывного 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  $\text{ThCO}_3$  и его гидроксид 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: а) охлаждением раствора и насыщением его хлористым водородом, что снижает растворимость соли, или б) выпариванием раствора до сиропообразного состояния, после чего соль подают в сушилку для дегидратации при  $250\text{—}260^\circ \text{C}$ .

Термическое разложение соли  $(\text{NH}_4)_2\text{ThCl}_6$  производят в аппаратах для разложения при  $600\text{—}800^\circ \text{C}$  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 [100]. 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 является графитовый корпус электролизера. Ванну

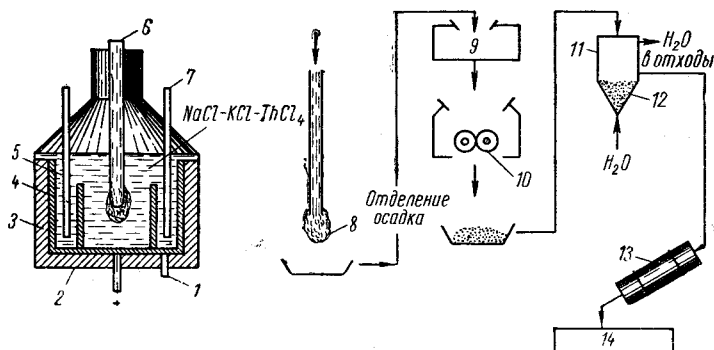


Рис. 35. Технологическая схема электролиза расплавленного хлорида тория и натрия:

1 — герметизированная пробка; 2 — никелевый корпус; 3 — угольная изоляция; 4 — графитовый тигель; 5 — анод; 6 — катод; 7 — нагреватель штыкового типа; 8 — катодный осадок; 9 — щековая дробилка; 10 — дробильные валки; 11 — конический промывной аппарат; 12 — порошок тория; 13 — сушильный аппарат; 14 — хранилище ториевого порошка.

нагревают за счет пропускания переменного тока через V-образный нагреватель, смонтированный 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 порошок периодически 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. 35.

При изучении механизма процесса электролиза было установлено, что ThCl<sub>4</sub> 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 [107].

Катодный осадок (рис. 36) 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. 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 тория. В этом отношении электролиз из хлоридно-фторидной ванны имеет несомненное преимущество перед хлоридным электролизом, так как производит дополнительную тонкую очистку тория.

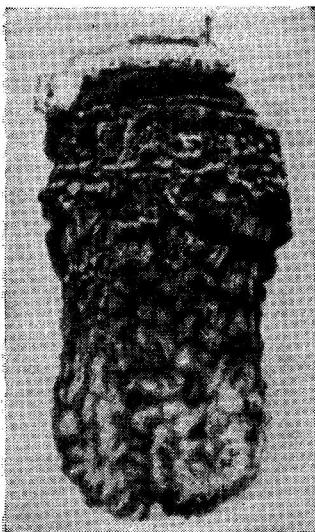


Рис. 36. Типичный катодный осадок тория из хлоридного электролита.

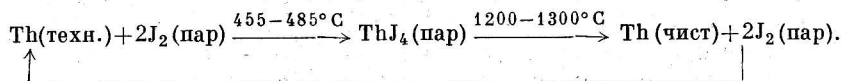
Размер частиц порошка, полученного хлоридным электролизом, изменяется от 20 до 200 меш, причем около 80% частиц имеют диаметр от 40 до 160 меш. Порошки металлического тория превращают в компактный металл плавкой в дуговой печи или методом порошковой металлургии.

### § 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. От примесей, образующих летучие иодиды, сходные по своим свойствам с иодидами рафинируемого металла, иодидный метод не очищает или очищает в недостаточной степени.

По данным работы [101], 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 [102]. Процесс основан на термической диссоциации  $\text{ThJ}_4$  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 прут-

ков иодидного тория весом в несколько сот граммов за одну операцию применяют аппарат из стекла пирекс (рис. 37).

Аппарат состоит из стеклянной колбы диаметром 100 и высотой 750 мм с двумя вваренными электродами из вольфрамовых прутков диаметром 6,4 мм. К электродам присоединены с помощью молибденовой проволоки концы ториевой проволоки диаметром 0,6 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 ампула с 10 г иода. Обезгаживание сырья производят при 510°С в вакууме в течение 24 ч. Затем аппарат охлаждают до 260°С 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—485°С. При этом пары иода реагируют с торием и создается некоторое давление паров  $\text{ThJ}_4$ , отвечающее оптимальным условиям осаждения тория на нити.

Для сохранения постоянства температуры нити по мере увеличения ее диаметра необходимо регулировать подводимые 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  $I^{1/2} \cdot E = K$ , 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. 37, 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 [103]. Поскольку, однако, образование иодида тория происходит при более высокой температуре (455—485°С вместо 265—300°С для циркония), во избежание коррозии внутренние стенки металлического аппарата должны быть покрыты молибденом или весь аппарат должен быть изготовлен из жаростойкого сплава типа кастеллой (сплав на основе никеля с 17—18% молибдена, 15—18% хрома и 5—7% железа).

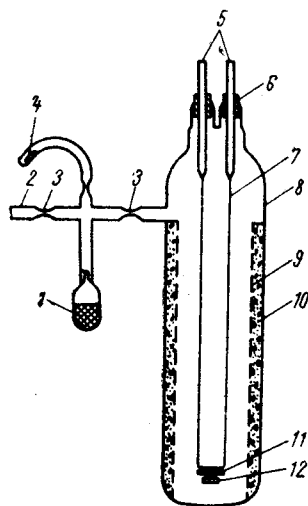


Рис. 37. Схема аппарата для иодидного рафинирования тория:

1 — ампула с иодом; 2 — патрубков и вакуумной системе; 3 — места отпайки от вакуумной системы и отрезка с ампулой; 4 — боек для вскрытия ампулы; 5 — токоподводящие W-электроды; 6 — стеклянный впаив токоподводов; 7 — ториевая нить канала; 8 — стеклянный баллон из тугоплавкого стекла; 9 — молибденовый перфорированный экран; 10 — обезгаженная стружка технического тория; 11 — кварцевое изолирующее кольцо; 12 — груз из молибдена или вольфрама.

## 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 магниетермическими (или натриетермическими) методами, после прессования переплавляют в слитки, которые затем 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, образуемых при восстановлении, минуя их переplавку и обработку давлением.

Наиболее полные данные о режимах получения компактного тория из электролитического и кальциетермического порошков содержатся в докладе советских исследователей на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. [87], хотя этот метод применяют также в Англии [104], ФРГ [105] и США [106].

По гранулометрическому составу электролитические и кальциетермические порошки тория близки между собой: 70—80% частиц имеют размеры меньше 90 *мк*, 45% частиц меньше 60 *мк*, максимальный размер частиц 180 *мк*. Химический состав порошков приводился выше (см. табл. 23 и 28). 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 пирроформными. При работе с ними встречаются те же трудности, что и при работе с гидридными порошками урана.

Порошки тория имеют высокую пластичность и допускают высокие 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  $10,5\text{--}11,0 \text{ г/см}^3$  из кальциетермического порошка тория необходимо давление прессования  $8\text{--}12 \text{ т/см}^2$ , а для электролитического порошка —  $6\text{--}8 \text{ т/см}^2$ .

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 пресс-формах с двусторонним сжатием. В Англии применяют гидростатическое прессование порошка тория в резиновых пресс-формах [69]. Порошок тория при этом загружают в резиновую герметичную цилиндрическую трубку, окруженную перфорированной стальной формой. Затем пресс-форму помещают в сосуд с соответствующей жидкостью, в котором производится гидростатическое прессование. При давлении прессования  $3 \text{ т/см}^2$  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  $0,2\%$  [19]. Спекание спрессованных штабиков тория начинается при  $1100\text{--}1150^\circ \text{С}$  и достигает максимума при  $1350\text{--}1400^\circ \text{С}$ . При дальнейшем повышении температуры спекания до  $1570^\circ \text{С}$  плотность спеченных изделий изменяется незначительно. Для получения наиболее прочных и пластичных изделий рекомендуется температура спекания  $1300\text{--}1350^\circ \text{С}$ , при которой происходит образование новой рекристаллизованной структуры.

Время выдержки при этой температуре, необходимое для достижения максимальной плотности, равно  $30\text{--}60 \text{ мин.}$  Необходимую температуру спекания изделий из ториевых порошков можно снизить до  $1100^\circ \text{С}$ , если применить калибровочное прессование спеченных заготовок при давлении  $10\text{--}12 \text{ т/см}^2$  с последующим отжигом в вакууме при  $1100^\circ \text{С}$ .

Во время отжига происходит дополнительное спекание, повышается плотность и улучшаются механические свойства. Калибровочное прессование устраняет также искажение геометрической формы изделий, происходящее из-за имеющей место 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 пресс-формах при  $1100^\circ \text{С}$  и давлении  $85 \text{ кг/см}^2$  [19].

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 части второй, гл. VI, § 6.

## § 2. ПЛАВКА И ЛИТЬЕ ТОРИЯ

Ввиду химической активности и высокой температуры плавления плавка и литье тория связаны с рядом трудностей. К ним относится прежде всего выбор 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 разливом в графитовую изложницу (рис. 38) [88]. 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.

В качестве теплоизоляции 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  $60\text{ кг}$  тория подаваемая

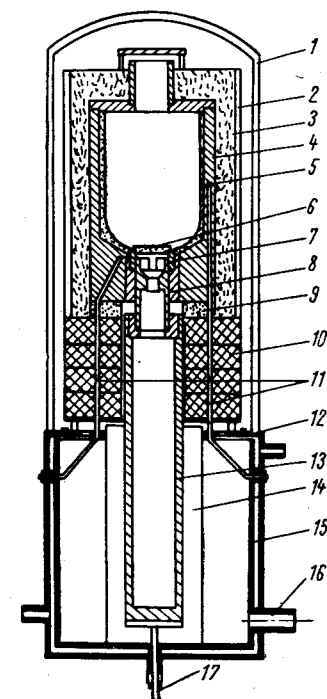


Рис. 38. Схема индукционной печи для плавки тория:

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 карбоцелла; 10 — огнеупорная изоляция; 11 — термопара; 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.

на индуктор мощность равна  $100\text{ ква}$  при частоте тока  $3000\text{ период/сек}$  и напряжении на генераторе  $800\text{ в}$ . После загрузки спрессованных брикетов из губки или порошка тория в печи создается вакуум порядка  $1 \cdot 10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$  и включается нагрев при непрерывной откачке.

Общее время плавки и литья металла в изложницу составляет около  $1,5\text{ ч}$ . Выход металла в слиток равен  $94\text{--}98\%$ . 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 75, плотность 11,63 г/см<sup>3</sup>. Содержание примесей в металле индукционной плавки не превышает: 2,86% ThO<sub>2</sub>, 0,015% бериллия, 0,03% углерода, 0,028% азота, 0,12% SiO<sub>2</sub>, 0,06% железа, 0,0015% магния, 0,001% цинка. Загрязнение металла примесями из тигля можно устранить при плавке в дуговых печах с медным охлаждением кристаллизатором. Для этих целей применяют дуговые печи с расходуемым и нерасходуемым электродами, аналогичные применяемым для плавки урана (см. 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 расходуемый электрод. Дуговую плавку тория ведут в вакууме или в атмосфере инертного газа. Печи обычно работают на постоянном токе, причем катодом служит расходуемый электрод, а анодом — расплавленная ванна кристаллизатора. Сплавы тория готовят точно так же, как и сплавы урана (см. часть первую, гл. XVI, § 4)

### § 3. ОБРАБОТКА ТОРИЯ ДАВЛЕНИЕМ

Металлический торий технической чистоты ковкий и легко деформируется даже в холодном состоянии. Примеси в металле кислорода до 0,2 вес. % и азота до 0,1 вес. % существенного влияния на его обрабатываемость не оказывают. Включения окиси и нитридов присутствуют в тории в виде круглых зерен, и металл при деформации обтекает эти частицы. 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 [64]. 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 [24]. 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. Для избежания применения смазки была рекомендована прокатка тория в медных или железных оболочках [64]. 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 25—65 мм производят на прессе мощностью 2450 т. Давление истечения тория при этом составляет 14 т/см<sup>2</sup>.

Слитки тория при 750—950 °С деформируются ковкой без разрушения [64]. Перед ковкой заготовки греют в муфельных печах с инертной атмосферой, причем в процессековки нагрев повторяют, так как при охлаждении слиток тория теряет пластичность и может растрескаться. Нагретые до 955 °С слитки тория диаметром 180 мм легко куются до различных диаметров без промежуточных нагревов, причем ковка производится молотом мощностью 7,5 т [88].

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 [24]. Прутки тория можно обрабатывать также на волочильном стане. При этом прилипания тория к стальным матрицам не наблюдается. Проволоку диаметром 1,1 мм можно получить волочением горячекатаного прутка без промежуточных отжигов, применяя специальную смазку. Смазку может заменить медная оболочка, которую после получения проволоки нужного диаметра снимают протравливанием в азотной кислоте. Из слитков иодидного тория таким образом получена проволока диаметром 0,08 мм.

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.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

# ПЛУТОНИЙ

### Г Л А В А I

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЛУТОНИЙ

### § 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ПЛУТОНИЯ И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поиски трансурановых элементов были начаты еще в первые годы 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. Д. Чедвиком нейтронов.

Большое число исследований с использованием нейтронов в качестве бомбардирующих частиц провел Э. 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 образование радиоактивных продуктов, не похожих 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.

Работы Ферми многократно повторялись другими исследователями, причем результаты оказались совпадающими с данными Ферми. О. Хан, Л. Мейтнер и Ф. 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 были быть аналогами рения, осмия, иридия и т. д. (экарений, экаосмий, экаиридий и т. д.). Однако уже в 1938 г. Ф. Жолио и П. Савич нашли, что в продукте облучения урана присутствует какой-то редкоземельный элемент, а в 1939 г. О. Хан и Ф. Штрассман установили наличие в облученном уране бария и лантана, являющихся элементами средней части периодической системы. Для объяснения этих открытий Л. Мейтнер и О. 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. Э. 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 (Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди и А. 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

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 дня
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*			1957	Бомбардировка $Cm^{246}$ ионами углерода	$102^{254}$	3 сек
103	Лоуренсий	Lw	1961	Бомбардировка $Cf^{252}$ ионами бора	$Lw^{257}$	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 женевской конференции (1958 г.) шведскими учеными были доложены результаты открытия, но они оказались неверными, и название, данное 102-му элементу, в новые издания таблицы Менделеева не вошло. 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.

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 Нильсом Бором еще в 1922 г. Сделанное 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].

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.

## § 2. ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ КАК ГОРЮЧЕГО

В зависимости от длительности облучения в плутонии могут присутствовать 11 изотопов с массовыми числами от 232 до 243 [3]. В табл. 2 приводятся характеристики изотопов плутония и свойства тепловых нейтронов, излучаемых при их распаде.

Таблица 2

Ядерные свойства изотопов плутония

Изотоп	Период полураспада	Схема распада и энергия, Мэв	Основной метод образования	Данные тепловых нейтронов *					
				$\sigma_a$	$\sigma_f$	$\sigma_c$	$\alpha$	$\eta$	$\nu$
Pu <sup>232</sup>	35 мин	K-захват (98%) $\alpha(2\%)$ , 6,58	U <sup>235</sup> ( $\alpha+7n$ )	—	—	—	—	—	—
Pu <sup>234</sup>	9 ч	K-захват (96%) $\alpha(4\%)$ 6,49	U <sup>233</sup> ( $\alpha$ , 3n)	—	—	—	—	—	—
Pu <sup>235</sup>	26 мин	L-K-захваты $\alpha(100\%)$ 5,75	U <sup>233</sup> ( $\alpha$ , 2n)	—	—	—	—	—	—
Pu <sup>236</sup>	2,7 года	$\gamma-0,04$	U <sup>235</sup> ( $\alpha$ , 3n)	—	—	—	—	—	—
Pu <sup>237</sup>	40 дней	K-захват	Np <sup>237</sup> ( $d$ 2n)	—	—	—	—	—	—
Pu <sup>238</sup>	90 лет	$\alpha-5,49$ ; 5,45; 5,35 $\gamma-0,044$ ; 0,101; 0,149	Np <sup>238</sup> ( $\beta^-$ )	—	—	—	—	—	—
Pu <sup>239</sup>	24 300 лет	$\alpha-5,15$ ; 5,14; 5,10 $\gamma-0,389$ ; 0,124; 0,100; 0,039; 0,05	Np <sup>239</sup> ( $\beta^-$ )	1,022	731	291	0,399	2,070	2,9
Pu <sup>240</sup>	6 600 лет	$\alpha-5,16$ ; 5,12; 5,01 $\gamma-0,05$	Pu <sup>239</sup> ( $n$ , $\gamma$ )	350	4	346	86,5	0,034	3
Pu <sup>241</sup>	13 лет	$\beta^-(99\%)$ 0,02	Pu <sup>240</sup> ( $n$ , $\gamma$ )	1,336	974	365	0,376	2,200	3
Pu <sup>242</sup>	9·10 <sup>5</sup> лет	$\alpha-4,90$ ; 4,85 $\beta^- -0,56$	Pu <sup>241</sup> ( $n$ , $\gamma$ )	22,9	—	22,9	—	—	—
Pu <sup>243</sup>	5 ч	$\gamma-0,09$ ; 0,12	Pu <sup>242</sup> ( $n$ , $\gamma$ )	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 исчезнувший атом плутония;  $\nu$ —среднее количество нейтронов, выделяющихся на один акт деления.

Основным и наиболее важным изотопом плутония является  $\text{Pu}^{239}$ . Величина  $\eta$  для  $\text{Pu}^{239}$ , приведенная в табл. 2, вполне достаточна для обеспечения расширенного воспроизводства делящегося материала, но с уче-

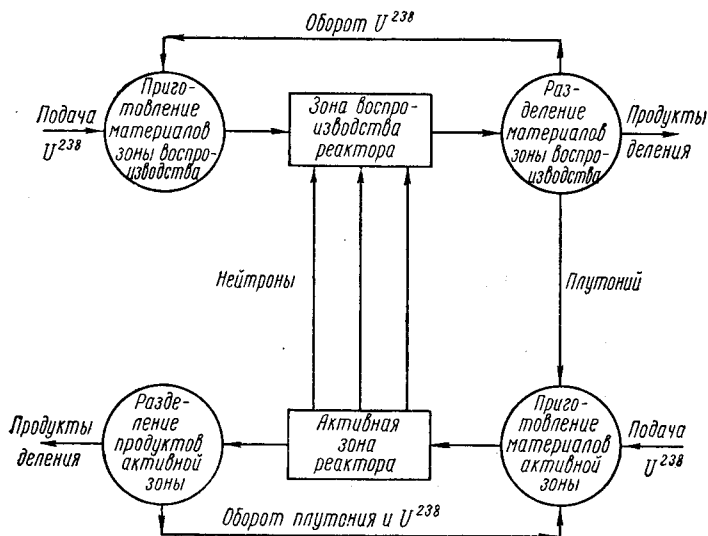


Рис. 1. Схема реактора-размножителя с плутонием и  $\text{U}^{238}$ .

том 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 мате-

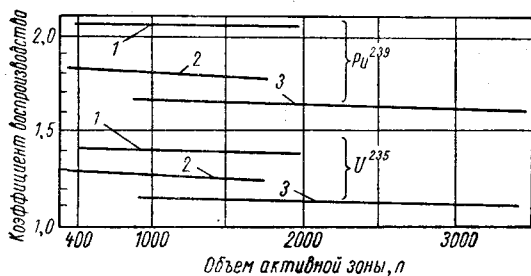


Рис. 2. Изменение коэффициента воспроизводства реакторов с плутониевым и урановым топливом в зависимости от размера активной зоны:

1 — металл; 2 — карбиды; 3 — окислы.

риалом 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 [4] 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 плутониевым и урановым топливом) от размера активной зоны, а на рис. 3 показана зависимость величины начальной загрузки активной зоны от ее размера. Из графиков на рис. 2 и 3 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 работе [5] обсуждается вопрос о возможности использования плутониевого горючего для реакторов на тепловых нейтронах. При этом указывается, что при сравнении плутониевого горючего и  $U^{235}$  необходимо учитывать все изотопы плутония. Изотоп  $Pu^{240}$  может играть роль эффективного выгорающего поглотителя и может быть источником получения вторичного ядерного горючего.

Достоинства плутония и урана в качестве горючего для реакторов на тепловых нейтронах могут быть сопоставлены только приближенно на основании данных об освобождаемой при делении энергии, данных о поперечных сечениях реакций на тепловых нейтронах и на нейтронах с резонансной энергией (табл. 3) [6]. Это объясняется тем, что цепочка

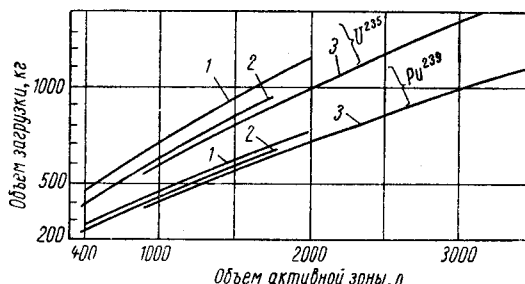


Рис. 3. Зависимость величины начальной загрузки активной зоны от размера активной зоны реактора для плутониевого и уранового топлива: 1 — металлы; 2 — карбиды; 3 — окислы.

Таблица 3

Ядерные характеристики реакций на тепловых нейтронах [5]

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 каждый поглощенный нейтрон, $l = \frac{E}{1+\alpha}$ . . . . .	179	145	150
Количество образовавшихся атомов $Pu^{240}$ на каждый поглощенный нейтрон . . . . .	—	0,28	—
Количество образовавшихся атомов $Pu^{242}$ на поглощенный нейтрон . . . . .	—	—	0,27

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 и имеют в виду, когда говорят о плутонии.

Сравнение ядерных свойств плутония и  $U^{235}$  должно быть всесторонним, а не ограничиваться анализом какого-либо одного 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

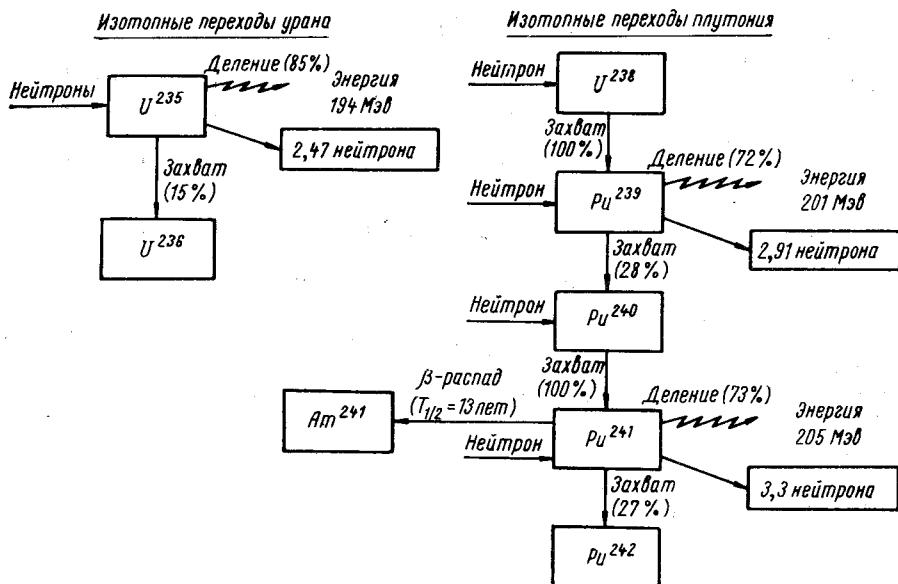


Рис. 4. Схемы распада  $U^{235}$  и  $Pu^{239}$ .

на один поглощенный нейтрон для  $Pu^{239}$  меньше, чем для  $U^{235}$ , однако величина коэффициента  $\alpha$  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 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 топлива. 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.

### § 3. СРАВНЕНИЕ ПЛУТОНИЯ С УРАНОВЫМ ГОРЮЧИМ

Плутониевое горючее может быть использовано в различных топливных циклах:

а) с обогащением природного урана плутонием, полученным во время предыдущего облучения топлива;

б) с повторной загрузкой регенерированного плутония в сочетании с незначительно обогащенным ураном;

в) с загрузкой плутония, получаемого в одном реакторе, в реактор другого типа;

г) с совместным применением вторичного горючего, получаемого в системах с циклами  $U^{238} - Pu$  и  $Th - U^{233}$  [6].

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 возможные варианты этих схем возникают из-за наличия зон с разным обогащением горючего: запальной зоны, зоны воспроизводства и зоны загрузки свежего горючего.

Стоимость топливных циклов должна сравниваться при таких обогащениях и всех прочих 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  $Pu^{241}$ ). 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  $U^{235}$ .

Изотоп  $U^{236}$  представляет собой слабый паразитный поглотитель нейтронов и уменьшает реактивность. 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 [7].

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 приводятся сравнительные величины стоимости расщепляющихся материалов по данным работы [7].



Таблица 4

Сравнительные величины стоимости расщепляющихся и некоторых других материалов на май 1962 г.

Материал	Стоимость, долл./кг	Значение стоимости по отношению к стоимости природного урана
U <sup>233</sup> в виде реакторного горючего из UO <sub>2</sub> . . .	13 000—15 000	550—640
Pu <sup>239</sup> в виде реакторного горючего из PuO <sub>2</sub>	8 000—11 000	340—470
U <sup>235</sup> (90%-ного обогащения) в виде UF <sub>6</sub> . . .	10 808	460
Платина . . . . .	2 630—2 730	112—116
U <sup>235</sup> (20%-ного обогащения) в виде UF <sub>6</sub> . . .	2 252	96
Золото . . . . .	1 125	48
U <sup>235</sup> (5%-ного обогащения) в виде UF <sub>6</sub> . . .	479,4	20
Торий . . . . .	43	1,8
Серебро . . . . .	30	1,3
Уран (природный) в виде UF <sub>6</sub> . . . . .	23,5	1,0

В табл. 5 даны минимальные и рекомендованные для хранения расщепляющихся материалов значения критических масс, т. е. минимально-

Таблица 5

Основные ядерные характеристики делящихся материалов\* [7]

Масса	U <sup>233</sup>		U <sup>235</sup>		Pu <sup>239</sup> или Pu (горючее)	
	рекомендуется для хранения	минимальная критическая масса	рекомендуется для хранения	минимальная критическая масса	рекомендуется для хранения	минимальная критическая масса
Масса, кг:						
в водном растворе . . .	0,25	0,59	0,35	0,82	0,22	0,51
в виде металла . . . . .	3,2	7,5	10,0	22,8	2,6	5,6
					(α-Pu)	(α-Pu)
					3,5	7,6
					(γ-Pu)	(γ-Pu)
Диаметр цилиндра бесконечной длины, см:						
из водного раствора	9,4	11,2	12,7	13,7	10,7	12,4
металлического . . . . .	4,3	4,8	6,8	7,9	3,6	4,3
					(α-Pu)	(α-Pu)
					4,6	5,3
					(γ-Pu)	(γ-Pu)
Толщина безграничной пластины, см:						
из водного раствора	2,0	3,0	3,8	4,3	2,9	3,3
металлической . . . . .	0,5	0,8	1,3	1,5	0,5	0,7
					(α-Pu)	(α-Pu)
					0,6	0,7
					(γ-Pu)	(γ-Pu)
Водный раствор, л . . . . .	2,3	3,3	4,8	6,3	3,4	4,5
Концентрация изотопа в водном растворе, г/л . . .	10,0	11,2	10,8	12,1	6,9	7,8
U <sup>235</sup> , обогащенный (в водородном земедлителе), вес.% . . . . .	—	—	0,95	1,0	—	—

\* Величины в таблице подсчитаны для всех параметров при оптимальных условиях критичности.

го количества этих материалов, при котором в данных условиях начинается цепная реакция деления. В этой таблице приводятся также другие важные характеристики делящихся изотопов.

Таблица 6

Зависимость критической массы сфер из  $\alpha$ -плутония от толщины бериллиевого отражателя

Критическая масса, кг (плотность $\alpha$ -Pu 19,25 г/см <sup>3</sup> )	Толщина отражателя, см (плотность Be 1,84 г/см <sup>3</sup> )
2,472	32,0 $\pm$ 4,0
3,217	21,0 $\pm$ 1,0
3,933	13,0 $\pm$ 0,01
4,664	8,17 $\pm$ 0,03
5,426	5,22 $\pm$ 0,02

Минимальная критическая масса делящихся материалов, необходимая для поддержания цепной реакции, приблизительно обратно пропорциональна сечению поглощения нейтронов.

Для растворов она варьирует в зависимости от формы химического соединения и геометрических параметров сосуда, в котором содержится раствор, причем наиболее опасной формой сосуда для хранения является сфера [8]. В присутствии замедлителя, например атомов водорода в водном растворе, критические величины для  $U^{235}$  выше, чем для плутония, а для  $U^{233}$  очень близки к величинам, вычисленным для плутония. Для всех трех случаев критическая масса будет зависеть от соотношения концентраций атомов водорода в растворе к атомам расщепляющегося материала (рис. 5) [9]. Однако критическая масса  $U^{235}$  сильно возрастает при снижении степени обогащения (см. табл. 4, гл. 1). Она зависит от потери нейтронов в окружающее пространство и степени экранирования горючего, уменьшающего эти потери. В табл. 6 приведены значения для минимальной критической массы шара металлического плутония, экранированного бериллиевым отражателем [10].

Важным преимуществом плутониевого горючего по сравнению с  $U^{235}$  является то, что он может быть отделен от  $U^{238}$  простым химическим способом, так как химические свойства плутония сильно отличаются от урана. Было установлено, что после химического разделения себестоимость плутония, используемого для обогащения  $U^{238}$  (независимо от степени обогащения и от выгорания делящегося материала), пропорциональна стоимости полностью обогащенного урана, а не стоимости выгоревшего  $U^{235}$ .

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 производ-

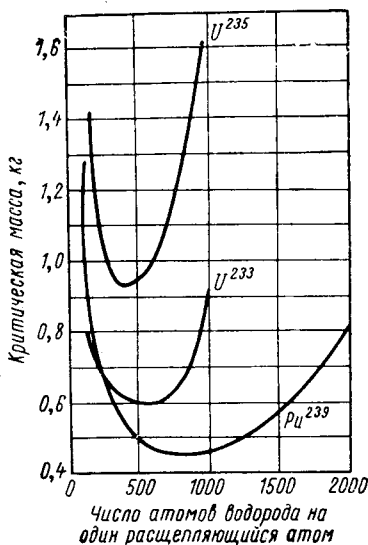


Рис. 5. Кривые критических масс для сферических систем, содержащих растворы расщепляющихся материалов в воде при 20° С.

Таблица 7

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/м <sup>3</sup>
Плутониевое горючее (смесь изотопов) . . .	0,00000012	U <sup>235</sup> (20%-ного обогащения) . . . . .	41,0
U <sup>232</sup> . . . . .	0,00000014	Природный торий . . . . .	18,0
Pu <sup>239</sup> . . . . .	0,000032	U <sup>235</sup> (5%-ного обогащения) . . . . .	42,0
U <sup>233</sup> . . . . .	0,012	Ртуть . . . . .	100,0
Урановое горючее из ториевого реактора-размножителя . . . . .	0,025	Свинец . . . . .	150,0
Бериллий . . . . .	2,0	Природный уран . . . . .	180,0
U <sup>235</sup> (95%-ного обогащения) . . . . .	1,8	Мышьяк . . . . .	500,0

\* Более строгие ограничения могут быть установлены законодательством для отдельных населенных пунктов.

Таблица 8

Изотопный состав плутониевого горючего\* [7]

Изотоп	Доля единицы, за которую принята вся активность горючего	Удельная активность, ×10 <sup>5</sup> дрм/мкг
Pu <sup>239</sup> . . . . .	0,65	0,887
Pu <sup>240</sup> . . . . .	0,15	0,756
Pu <sup>241</sup> . . . . .	0,15	370
Pu <sup>242</sup> . . . . .	0,15	—
Итого . . . . .	1,10	371,643

\* В незначительном количестве (следы) может также присутствовать изотоп Pu<sup>238</sup>.

Таблица 9

Изотопный состав уранового горючего из ториевого реактора-размножителя

Изотоп	Доля единицы, за которую принята вся активность горючего	Удельная активность*, дрм/мкг
U <sup>233</sup> . . . . .	0,40	3040
U <sup>234</sup> . . . . .	0,07	939
U <sup>235</sup> . . . . .	0,33	1,6
U <sup>236</sup> . . . . .	0,20	28,1
Итого . . . . .	1,00	4008,7

\* Удельная активность выражена также в дрм/мкг (см. табл. 8).

ства дополнительные расходы на содержание оборудования могут быть значительно снижены при условии, что конструкция тепловыделяющих элементов позволит осуществить полностью дистанционно управляемый технологический процесс или процесс с минимальным числом манипуляций.

В табл. 7 приведены значения максимально допустимых концентраций в воздухе различных опасных веществ, основанные на научных данных [12]. Кроме делящихся материалов для сравнения в этой таблице даны максимально допустимые концентрации в воздухе таких токсичных веществ, как бериллий, ртуть, свинец и мышьяк [11]. Как видно из этой таблицы, 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 создает большие трудности при обработке его препаратов. Высокая стоимость плутония, его вредное влияние на здоровье при вдыхании и попадании внутрь организма, а также опасность случайного образования критической массы делают предпочтение ядерному топливу 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

Таблица 10  
Изотопный состав уранового топлива различного обогащения [7]

Изотоп	Содержание, вес. %	Удельная $\alpha$ -активность, дрм/мкг смеси	Общая $\alpha$ -активность, %
<b>А. Природный уран:</b>			
$U^{234}$ . . . . .	0,0054+	0,737	49,07
$U^{235}$ . . . . .	0,7115+	0,028	1,86
$U^{236}$ . . . . .	—	—	—
$U^{238}$ . . . . .	99,283	0,737	49,07
<b>Итого . . . . .</b>	<b>100,0000</b>	<b>1,502</b>	<b>100,0</b>
<b>Б. <math>U^{235}</math> (20%-ное обогащение):</b>			
$U^{234}$ . . . . .	0,13	17,809	91,5
$U^{235}$ . . . . .	20,00	0,950	4,9
$U^{236}$ . . . . .	0,008	0,113	0,6
$U^{238}$ . . . . .	79,79	0,591	3,0
<b>Итого . . . . .</b>	<b>100,0000</b>	<b>19,463</b>	<b>100,0</b>
<b>В. <math>U^{235}</math> (90%-ное обогащение):</b>			
$U^{234}$ . . . . .	0,87	119,192	96,3
$U^{235}$ . . . . .	90,00	4,285	3,5
$U^{236}$ . . . . .	0,17	0,244	0,2
$U^{238}$ . . . . .	8,96	0,067	0,0
<b>Итого . . . . .</b>	<b>100,00</b>	<b>123,788</b>	<b>100,0</b>

манипуляторов. Урановое топливо с 1%-ным обогащением может обрабатываться как природный уран [12].

В табл. 8 приводится типичный изотопный состав упомянутого в табл. 7 плутониевого горючего и его активности, выраженные в долях единицы и в количестве распадов в минуту на микрограмм (*дрм/мкг*).

Типичный изотопный состав и активности уранового топлива из ториевого реактора-размножителя, указанного в табл. 7, приводятся в табл. 9.

Типичный изотопный состав и активности уранового топлива различного обогащения (упоминаемого в табл. 7) приводятся в табл. 10.

#### § 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ

Чистый плутоний представляет собой металл 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 многих 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 актинидной 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 Г. Сиборга [2], число *5f*-электронов в атоме плутония, находящемся 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  $5f^67s^2$  или  $5f^56d7s^2$ .

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 Паулинга [13]. Согласно Паулингу, все элементы делятся на четыре класса: 1) с недостатком электронов; 2) с устойчивой валентностью; 3) буферные элементы, способные отдавать и присоединять электроны, и 4) с избытком электронов (рис. 6).

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

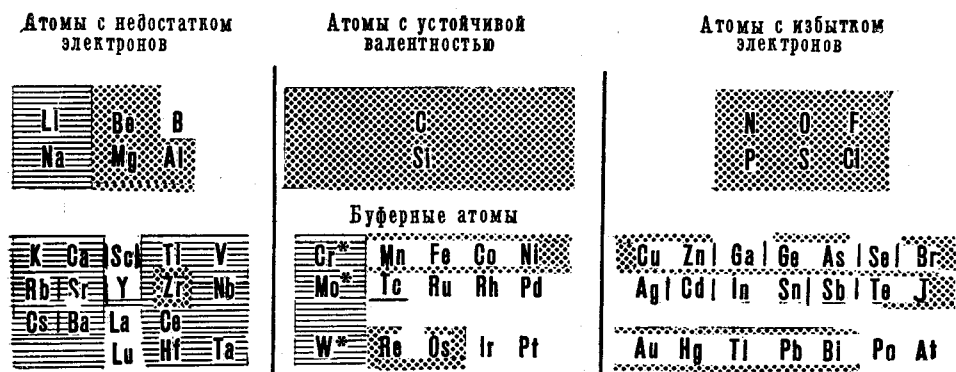


Рис. 6. Расположение элементов периодической системы в зависимости от соотношения между числом валентных электронов и числом орбит, участвующих в образовании связей. На участках с точками расположены элементы, образующие с плутонием хотя бы одно соединение; горизонтальной штриховкой отмечены элементы, о которых известно, что они не образуют с плутонием интерметаллических соединений.

в металлических соединениях являются буферными элементами, однако лишь с точки зрения их способности принимать дополнительные электроны [10]. 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 Паулинг 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 выраженная тенденция к образованию соединений с элементами, обладающими избытком электронов; он не образует 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 ограниченных случаях плутоний вступает в соединения с буферными элементами, способными отдавать электроны, напри-

мер с никелем [10]. При этом количество валентных электронов, образующих связи в соединении, может быть различным и, как правило, дробным. В соединениях от  $PuNi$  до  $PuNi_5$  плутоний имеет свободные для образования связи  $f$ -электроны и подобен церию, а в таких соединениях, как  $Pu_2Ni_{17}$ , он имеет свободные  $d$ -электроны и похож на торий.

С буферными элементами, способными только принимать электроны (отмеченные звездочкой на рис. 6: 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 [10].

Таблица 11

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)	Моноклинная простая	$a=6,1835; b=4,8244; c=10,973; \beta=101,81^\circ$	16
$\beta$	119—218	17,82 (133° C)	Объемноцентрированная моноклинная	$a=9,284; b=10,463; c=7,859; \beta=92,13^\circ$	
$\gamma$	218—310	17,14 (235° C)	Гранецентрированная орторомбическая	$a=3,1587; b=5,7682; c=10,162$	8
$\delta$	310—450	15,92 (320° C)	Гранецентрированная кубическая	$a=4,637$	4
$\eta$	450—472	16,0 (447° C)	Гранецентрированная тетрагональная	$a=4,701; c=4,489; a/c=0,255$	4
$\epsilon$	472—640	16,48 (510° C)	Объемноцентрированная кубическая	$a=3,6361$	2

Все низкотемпературные аллотропические превращения плутония ( $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$ ) обнаруживают значительный температурный гистерезис и являются крайне чувствительными 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 [14]. Модель кристаллической решетки  $\gamma$ -плутония показана на рис. 7. Приведенные в табл. 11 значения плотности для различных модификаций плутония вычислены по данным рентгеноструктурного анализа.

Совершенно необычным является то, что  $\delta$ -фаза плутония, обладающая структурой компактной упаковки, имеет наименьшую плотность из всех других модификаций. Объяснения этому явлению будут сделаны в следующем параграфе.

**Коэффициенты термического расширения.** Благодаря сложной кристаллической структуре плутоний проявляет сильную анизотропию свойств при нагревании и охлаждении. В табл. 12 приводятся коэффи-

Линейные коэффициенты термического расширения плутония по кристаллографическим осям

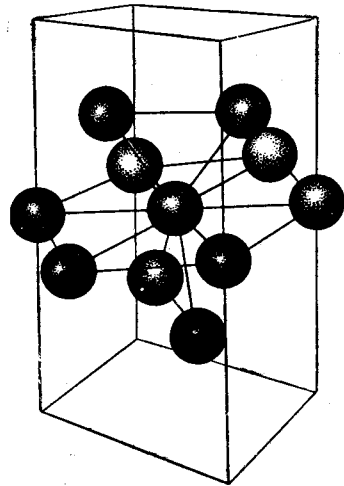
Модификация	Температурный интервал измерения, °С	Значения коэффициентов линейного термического расширения, 1/°С			
		$\alpha_a \cdot 10^{-6}$	$\alpha_b \cdot 10^{-6}$	$\alpha_c \cdot 10^{-6}$	среднее значение $\alpha \cdot 10^{-6}$
$\alpha$	21—104	+66	+73	+29	+56
$\beta$	93—190	+94	+14	+18	+42
$\gamma$	210—310	-19,7	+39,5	+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

циенты линейного термического расширения плутония по кристаллографическим осям и их средние значения [15].

Из приведенных данных 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.

Из приведенных данных 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 одной из существующих теорий [10], отрицательный температурный коэффициент расширения  $\delta$ - и  $\eta$ -плутония является следствием непрерывного 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  $\delta$ -,  $\eta$ - 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.

В соответствии с другой термодинамической теорией Варли [10] отрицательный температурный коэффициент расширения возможен, если производная  $\left(\frac{ds}{dv}\right)_T$  (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 Pu — Pt вели-

Рис. 7. Модель кристаллической решетки  $\gamma$ -плутония.



чина  $E$  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  $E = \left(\frac{1}{T}\right) \left(\frac{d\mu}{dT}\right)$ , 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) [15].

Таблица 13

Объемные изменения и скрытая теплота аллотропических превращений плутония

Характеристика превращения	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \delta$	$\delta \rightarrow \eta$	$\eta \rightarrow \varepsilon$	$\varepsilon \rightarrow$ жидкость
Объемное изменение, %	8,9—11,3	2,4—2,77	6,7—6,8	—0,1—0,4	—0,3	~0,1
Скрытая теплота превращения, кал/г	3,2±0,5	0,7±0,1	0,8±0,1	0	1,6±0,3	3,3±0,5

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% [3].

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; при обработке с переходами  $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$  возникающие в нем поры становятся макроскопическими.

Нагрев плутония от температуры  $\alpha$ -области до областей более высоких аллотропических модификаций приводит обычно к образованию микропор, которые сохраняются при охлаждении до  $\alpha$ -области. Часть таких пор в плутонии исчезает при отжиге в области  $\epsilon$ -фазы; они могут быть также уничтожены путем наложения внешнего давления во время охлаждения от  $300^\circ\text{C}$  до комнатной температуры. Прессование литого металла также уменьшает число и размеры микропор. При циклической обработке между областями  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ -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) [10].

Т а б л и ц а 14

Плотность плутония

Модификация	Плотность, г/см <sup>3</sup>		
	рентгенографическая	dilatометрическая	полученная гидростатическим методом
$\alpha$	19,737 (25° C) Охлаждена с 300° C под большим давлением	— —	19,5—19,62 (30° C) 19,4 (литой, 25° C)
$\beta$	17,77 (150° C)	17,07—17,46 (150° C)	17,8 (150° C)
$\gamma$	17,14 (235° C)	16,64—16,78 (235° C)	—
$\delta$	15,92 (320° C)	15,52—15,69 (320° C)	—
$\eta$	16,01 (477° C)	15,82—15,87 (477° C)	—
$\epsilon$	16,48 (510° C)	16,13—16,46 (510° C)	—

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 мартенситный 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.

При закалке  $\delta$ -фазы процесс образования  $\gamma$ -фазы почти полностью подавляется. Однако если нагреть плутоний до области  $\gamma$ -фазы и выдержать при  $260^\circ\text{C}$ , то процесс образования  $\gamma$ -фазы записывается очень четко без каких-либо скачков. Скачок, отвечающий  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращению, при охлаждении впервые появляется при  $260 \pm 5^\circ\text{C}$ , а при нагревании это превращение происходит при  $315^\circ\text{C}$ . В метастабильной области от  $315$  до  $260^\circ\text{C}$  кривая отчетливо меняет наклон и при  $255$ — $300^\circ\text{C}$  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  $\varepsilon$ -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, в результате чего он очень хрупок. Микротвердость плутония при комнатной температуре составляет примерно 250 кг/мм<sup>2</sup> и с повышением температуры падает очень незначительно (примерно до 170 кг/мм<sup>2</sup>) [16]. В высокотемпературных фазах значение твердости и прочности уменьшается более резко [17].

По данным работы [10], механические свойства  $\alpha$ -плутония характеризуются следующими константами:

Модуль Юнга, $\times 10^3$ кг/мм <sup>2</sup> :	
из диаграммы напряжение—деформация при испытании на растяжение . . . . .	8,36
динамический . . . . .	8,8
полученный ультразвуковым методом . . . . .	10,03 $\pm$ 0,03
при сжатии . . . . .	9,85 $\pm$ 10,9
Модуль сдвига . . . . .	3,8 $\cdot$ 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 $\cdot$ 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  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы плутония более пластичны, но они становятся хрупкими при значительном содержании примесей других фаз. Механическая прочность высокотемпературных кубических модификаций плутония очень мала.

**Электросопротивление.** Плутоний имеет высокое электросопротивление и разные температурные коэффициенты сопротивления для различных фаз.

В табл. 15 приводятся средние значения электросопротивления литого металла и соответствующие температурные коэффициенты [15].

Таблица 15

Средние значения электросопротивления и его температурных коэффициентов

Модификация плутония	$\rho$ , ом·см	Температурный коэффициент $1/\rho$ ( $d\rho/dt$ ), $\times 10^5$ мо
$\alpha$ (25° С)	150	От—22 до—40
$\beta$ (200° С)	117	» — 5 » —11
$\gamma$ (300° С)	115	» — 4 » —18
$\delta$ (400° С)	108	» + 8 » +18
$\eta$ (475° С)	103	+45
$\varepsilon$ (510° С)	123	0

**Магнитная восприимчивость.** Все шесть модификаций плутония парамагнитны. Зависимость магнитной восприимчивости плутония от температуры, по данным различных исследователей, показана на рис. 8 [18]. Наблюдающаяся разница в абсолютных значениях магнитной восприимчивости объясняется, очевидно, различной степенью чистоты образцов металла, на которых производились измерения, и, 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.

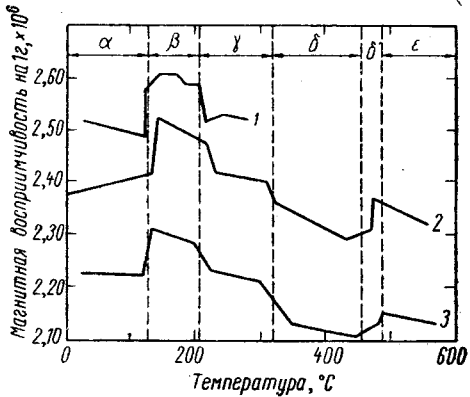


Рис. 8. Магнитная восприимчивость плутония в зависимости от температуры.

По теоретическим соображениям [10], 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  $(50 \pm 25) \times 10^{-6}$ . 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 [19]

$$\rho = [17,567 - (1,451 \cdot 10^{-3}) T] \pm 0,021 \text{ г/см}^3.$$

Зависимость поверхностного натяжения  $\nu$  (дин/см) жидкого плутония в указанном интервале температур получается из выражения

$$\nu \cdot \cos \theta = 1030 - 0,967 \cdot T,$$

где  $T$  — температура,  $^\circ\text{C}$ , а  $\theta$  — краевой угол жидкого плутония на твердом тантале.

Давление пара чистого плутония (мм рт. ст.) в интервале  $1100\text{—}1500^\circ\text{C}$  выражается уравнением [10]

$$\lg P = -\frac{17587 + 73}{T} + 7,895 \pm 0,047,$$

где  $T$  — температура,  $^\circ\text{K}$ .

Теплота испарения жидкого плутония в интервале  $1400\text{—}1800^\circ\text{K}$  оценивается в  $80,46 \pm 0,34 \text{ ккал/г} \cdot \text{атм}$ . Экстраполяция кривой упру-

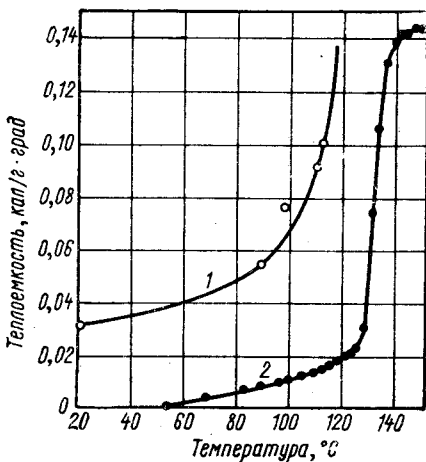


Рис. 9. Изменение теплоемкости и линейного расширения  $\alpha$ -плутония в зависимости от температуры:

1 — теплоемкость; 2 — линейное расширение.

гости пара плутония дает точку кипения металла, равную  $3500^{\circ}\text{K}$  [20].

**Удельная теплоемкость.** Теплоемкость  $\alpha$ -плутония в интервале температур от  $-103$  до  $+111,8^{\circ}\text{C}$  представлена в виде графика на рис. 9 [3]. 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  $160^{\circ}\text{C}$   $C_p = 0,040 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ ,  $C_v = 0,036 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ . По данным работы [3], теплоемкость для других модификаций плутония равна,  $\text{кал/г}\cdot\text{атом}$ :

$\alpha$ -плутоний ( $25^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	8	$\beta$ -плутоний ( $160^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	9,3
$\gamma$ -плутоний ( $225^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	12	$\delta$ -плутоний ( $400^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	13
$\eta$ -плутоний ( $470^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	15	$\epsilon$ -плутоний ( $500^{\circ}\text{C}$ ) . . . . .	10

**Теплопроводность.** Из графиков на рис. 10 [48] для трех образцов  $\alpha$ -плутония следует, что теплопроводность почти линейно возрастает приблизительно с  $0,004 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$  при  $110^{\circ}\text{K}$  до  $0,032 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$  при  $140^{\circ}\text{C}$ .

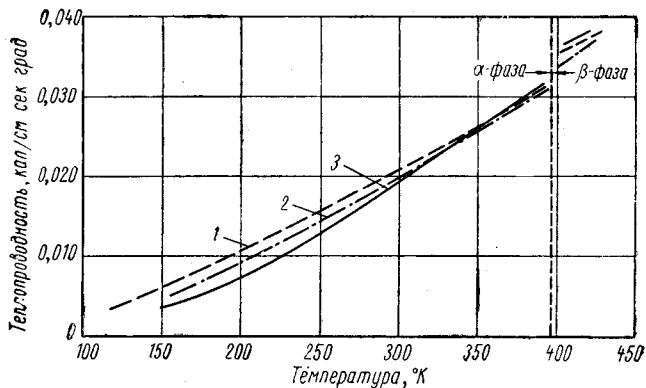


Рис. 10. Изменение теплопроводности плутония в зависимости от температуры (1, 2, 3—образцы плутония).

$\times \text{сек}\cdot\text{град}$  при температуре  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Теплопроводность  $\beta$ -плутония при  $140^{\circ}\text{C}$  (верхняя область  $\beta$ -фазы) оценивается в  $0,035 - 0,040 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ . Значения коэффициентов теплопроводности для других фаз плутония в литературе не сообщаются.

**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  $1,923 \cdot 10^{-3} \text{ вт/г}$ . Для слитка плутония весом  $50 \text{ г}$  это соответствует повышению поверхностной температуры над окружающей на  $5 - 10^{\circ}\text{C}$  [10].

## § 5. 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  $200^{\circ}\text{C}$ . Гидриды плутония  $\text{PuH}_2$  и  $\text{PuH}_3$  образуют твердые растворы. Давление диссоциации гидридов плутония до  $500^{\circ}\text{C}$  очень мало. При давлении водорода, рав-

ном 1 атм, эти гидриды устойчивы до  $1000^{\circ}\text{C}$ . При  $230^{\circ}\text{C}$   $\text{PuH}_3$  реагирует с азотом, образуя нитрид  $\text{PuN}$ ; при  $800^{\circ}\text{C}$   $\text{PuH}_3$  вступает в реакцию с углеродом, образуя карбид  $\text{PuC}$  [10].

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 отстающей пленкой окиси, которая также способна образовывать аэрозоли. Образующаяся в очень влажной атмосфере при температурах до  $50^{\circ}\text{C}$  пленка двуокиси  $\text{PuO}_2$  имеет желтый цвет.

На рис. 11 показаны кривые скорости коррозии чистого плутония во влажном (относительная влажность 50%) и осушенном воздухе при  $75^{\circ}\text{C}$  [15]. Они показывают линейный характер увеличения скорости, причем наименьшая коррозия имеет место в воздухе, осушенном пропусканием над перхлоратом магния ( $\text{MgClO}_4$ ) до относительной влажности примерно 1%.

На рис. 12 приведены кривые скорости окисления чистого плутония на воздухе (относительная влажность 50—55%) при различных температурах. Линейная зависимость скорости окисления плутония при температурах до  $205^{\circ}\text{C}$  указывает на образование окисной пленки пористого строения.

С наиболее высокой скоростью окисляется  $\gamma$ -плутоний (при  $305^{\circ}\text{C}$ ), в то время как скорость окисления  $\delta$ -плутония (при  $416^{\circ}\text{C}$ ) значительно меньше и подчиняется параболическому закону (окисная пленка становится защитной). В этом случае окисная пленка черного цвета имеет хорошее сцепление с металлом. Скорость окисления  $\epsilon$ -фазы плутония вначале подчиняется параболическому закону, но после 4-часовой выдержки быстро возрастает вследствие увеличения температуры за счет теплоты реакции (при  $487^{\circ}\text{C}$ ), 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 привести к выделению аэрозолей окиси плутония.

Для предохранения плутония от окисления предложено применять защитные покрытия [10]. Лучшими из них оказались гальванические

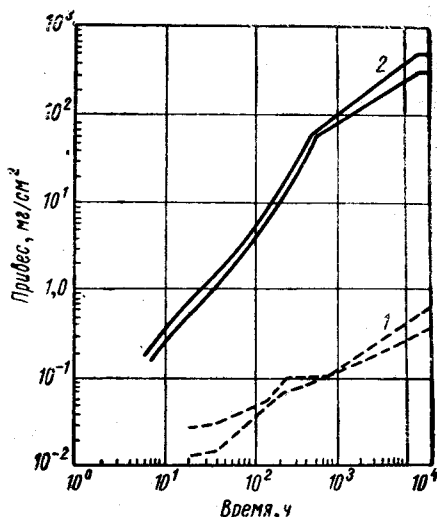


Рис. 11. Коррозия чистого плутония на воздухе:

1 — осушенном  $\text{MgClO}_4$ ; 2 — при относительной влажности 50%.

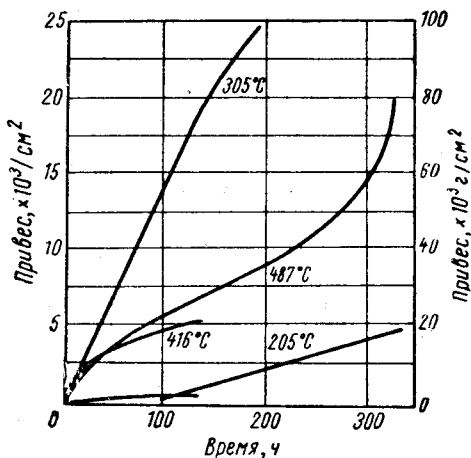
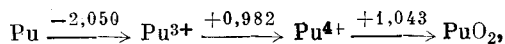


Рис. 12. Коррозия чистого плутония на воздухе при различных температурах.

пленки серебра. Пленки металлов, полученные распылением в вакууме, оказались неудовлетворительными из-за их пористости.

Продуктами коррозии плутония в воде являются двуокись  $\text{PuO}_2$ , гидроокись  $\text{Pu}(\text{OH})_3$  и гидрид  $\text{PuH}_2$ . Последний довольно устойчив по отношению 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  $\text{Pu}^{3+}$  растворяется в окисном слое. На внешней поверхности пленки происходят катодные реакции образования ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  из адсорбированного кислорода и молекул воды и разряда ионов гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Эти реакции облегчаются переносом электронов через границу раздела, и в пленке образуются катионы высшей валентности (положительные дырки), которые диффундируют в нее или восстанавливаются квазисвободными электронами. Были определены значения рН потенциалов окисления, выше которых система становится неустойчивой и происходит коррозия.

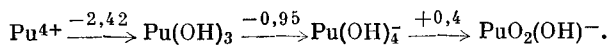
В сильноокислом растворе (1 М  $\text{HClO}_4$ ) потенциалы окисления изменяются по следующей схеме [10]:



откуда следует, что ионы  $\text{Pu}^{3+}$  образуются довольно легко, но ионы  $\text{Pu}^{4+}$  не образуются без сильного окисления, соответствующего наложению напряжения — 0,982 в. Если в этих условиях присутствует  $\text{PuO}_2$ , то она будет растворяться, образуя  $\text{Pu}^{4+}$ , 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  $\text{Pu}^{4+}$  к гидратации. В менее кислом растворе, при  $\text{pH} > 1,5$ , происходит гидролиз  $\text{Pu}^{4+}$  с образованием  $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ , а при  $\text{pH} > 3$  выпадает желеобразная гидроокись.

В сильноосновных растворах (1 М  $\text{OH}^-$ ) 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  $\text{pH} > 3$  плутоний будет окисляться до четырехвалентного состояния, но более высоких окислов в продуктах коррозии образоваться не может.

## § 6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ПЛУТОНИЯ В РАСТВОРАХ

Для плутония, так же как и для урана, характерны четыре окислительных состояния: +3, +4, +5 и +6. Ионы в водном растворе обычно изображают так:  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{3+}$  и  $\text{PuO}_2^+$ . Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы ионов плутония в кислых перхлоратных растворах приведены в табл. 16 [21]. Эти потенциалы относятся к условиям, когда соединения 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.

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы ионов плутония в кислых растворах

Реакция	$E_0, e$	Реакция	$E_0, e$
$Pu \rightarrow Pu^{3+} + e$	-2,020	$Pu^{3+} + 2H_2O \rightarrow PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3e$	+1,022
$H_2 (г.) \rightarrow 2H^+ + 2e$	0,000	$Pu^{4+} + 2H_2O \rightarrow PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	+1,043
$PuO_2^+ \rightarrow PuO_2^{2+} + e$	+0,925	$Pu^{4+} + 2H_2O \rightarrow PuO_2^+ + 4H^+ + e$	+1,610
$Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+} + e$	+0,982		

Например, окислительно-восстановительный потенциал пары  $Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+}$  в 1 N  $HClO_4$  равен +0,982 в, а в 1 N  $HNO_3$  он равен +0,920 в. Ионы  $Pu^{3+}$  значительно устойчивее ионов  $U^{3+}$ , хотя для их получения требуются сильные восстановители (табл. 17) [1]. Кислородом воздуха  $Pu^{3+}$  окис-

Таблица 17

Наиболее важные окислители и восстановители ионов плутония

Восстановитель	Ион плутония	Окислитель
$SO_2, J^-, N_2H_4, NH_2OH$	Pu (VI) ↓ ↑	$BrO_3^- + HNO_3, MnO_4^-, Cr_2O_7^{2-}$ (все при нагревании)
$H_2$ (газ), электролиз	Pu (V) ↓ ↑	$S_2O_8^{2-}, Ce^{4+}, Ag^{2+}, HNO_3$ (разбавленная при нагревании)
$SO_2$ (газ при нагревании), $J^-, U^{4+}$	Pu (IV) ↓ ↑	$BrO_3^-, NO_2^-, MnO_4^-, Cr_2O_7^{2-}, HNO_3$ (концентрированная)
$Sn^{2+}, Fe^{2+}, N_2H_4, NH_2OH$ , электролиз	Pu (III) ↓ ↑	

ляется очень медленно; скорость окисления его другими окислителями сильно зависит от кислотности раствора. Кислые растворы  $Pu^{3+}$  окрашены в фиолетовый или синий цвет. Эти растворы сильно гидролизуются, образуя  $Pu(OH)^{2+}$ ; при нейтрализации их аммиаком осаждается гидроксид  $Pu(OH)_3$ , желеобразный продукт грязно-голубого цвета. Ионный радиус  $Pu^{3+}$  очень близок к радиусам редкоземельных элементов, особенно  $Pr^{3+}$ . Поэтому химия трехвалентного плутония близка к химии лантанидов.

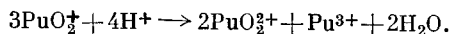
Используемые в процессах переработки облученного топлива растворы, содержащие  $UO_2^{2+}$  и  $Pu^{3+}$  или  $Pu^{4+}$ , устойчивы по отношению к окислению плутония ураном [21]. Путем подбора соответствующего восстановителя плутоний можно восстановить от  $Pu^{4+}$  до  $Pu^{3+}$ , не изменяя окислительного состояния урана. Таким восстановителем может быть, например,  $Fe^{2+}$ , окислительный потенциал которого является промежуточным между +0,982 и +0,334 в.

Ион  $Pu^{4+}$  проявляет значительную склонность к гидролизу и комплекссообразованию, например с анионами азотной и серной кислот. Химия  $Pu^{4+}$  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  $Pu^{4+}$  осаждается светло-зеленая гидроксид  $Pu(OH)_4$ .



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  $\text{pH} = 1,5 \div 8,0$  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 ПЛУТОНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Возможность использования сплавов плутония определяется их физической природой. Сплавы плутония с элементами, растворяющимися в его твердых фазах, могут быть применены для изготовления металлических тепловыделяющих элементов. Сплавы плутония с элементами, образующими с ним устойчивые интерметаллические соединения, могут использоваться в тепловыделяющих элементах дисперсионного типа. Если же плутоний образует с легирующими элементами жидкие растворы, то они могут использоваться в гомогенных реакторах.

#### § 1. ПОВЕДЕНИЕ ПЛУТОНИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ

Попытки установить общие теоретические закономерности, характеризующие поведение плутония при легировании другими элементами, сделаны в работах [10, 22, 23]. В исследованиях [23] и [24] предложен новый графический метод выбора легирующей добавки, исходя из наиболее важных критериев: атомного радиуса (правило Юм — Розери), электроотрицательности атома и объема зон Бриллюэна. На основании полученных данных в этих работах был сделан вывод, что вышеуказанные критерии не позволяют заранее определить, какие элементы должны растворяться в твердом плутонии, и тем более предсказать их растворимость в различных аллотропических модификациях плутония. Они не позволяют предсказать также относительную устойчивость существующих шести модификаций плутония, так же как не могут объяснить устойчивость и двух модификаций железа или циркония. Однако в этих работах установлено, что замещение части атомов плутония атомами другого металла влияет на относительную устойчивость его фаз. Установлено также, что легирование плутония вызывает и ряд других изменений: меняет среднее число электронов на атом, изменяет параметры решетки, иногда приводит к изменению типа связи.

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 [23]. 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 [25]. 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 [26].

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. 18 приводятся данные о растворимости некоторых элементов в различных фазах плутония и о влиянии этих элементов на положение границы  $\epsilon$ -области [23].

Таблица 18

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 $\epsilon$ -фазы
	$\delta^*$		$\eta$		$\epsilon^*$			
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	—	—	—	—	
Титан . . . . .	4,5	—	—	5,2	8	—	—	Понижает
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	—	—	
Цирконий . . . . .	—	70	72	—	—	Полная	—	
Рутений . . . . .	1,0	—	—	—	5	—	—	Понижает
— . . . . .	—	—	<1	—	—	—	5	
Уран . . . . .	1	1	1	1	—	Полная	—	Немного понижает

\* В трех колонках приведена растворимость по данным американских, английских и советских исследователей соответственно.

Как видно из табл. 18, первые шесть элементов имеют высокую или достаточно заметную растворимость в  $\delta$ -плутонии. Для остальных девяти элементов характерны большая растворимость в  $\epsilon$ -плутонии и тенденция к снижению температуры превращения, что благоприятно влияет на устойчивость этих сплавов.

К элементам, склонным к образованию с  $\delta$ -фазой плутония твердых растворов, относятся алюминий, цирконий, титан, церий, цинк, таллий и торий. Легирование ими плутония с последующей закалкой сплава из области температур  $\delta$ -фазы позволяет фиксировать пластичную  $\delta$ -фазу при комнатной температуре. Например, структуру  $\delta$ -фазы имеют закаленные сплавы плутония с алюминием при содержании последнего от 2 до

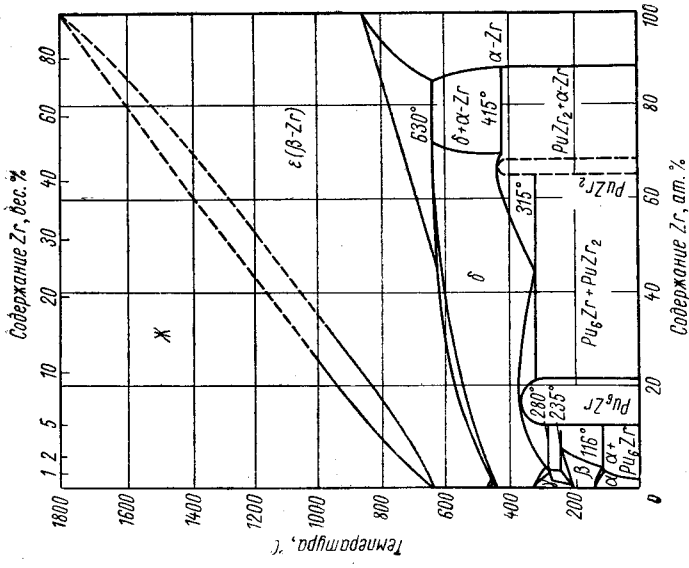


Рис. 14. Диаграмма состояния системы плутоний — цирконий.

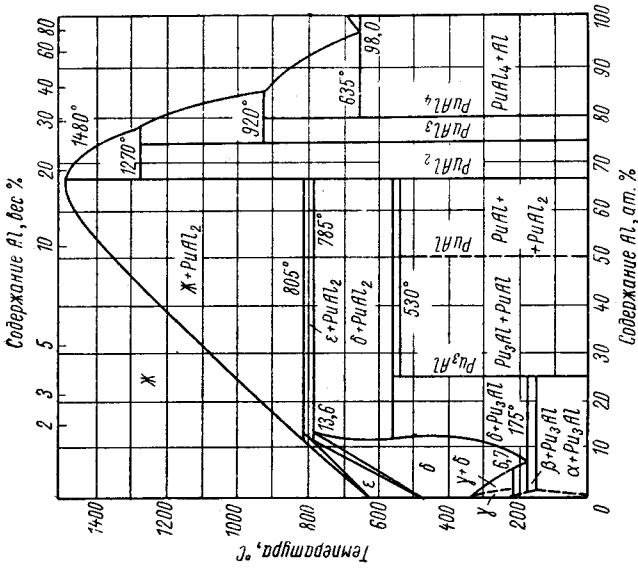


Рис. 13. Диаграмма состояния системы плутоний — алюминий.

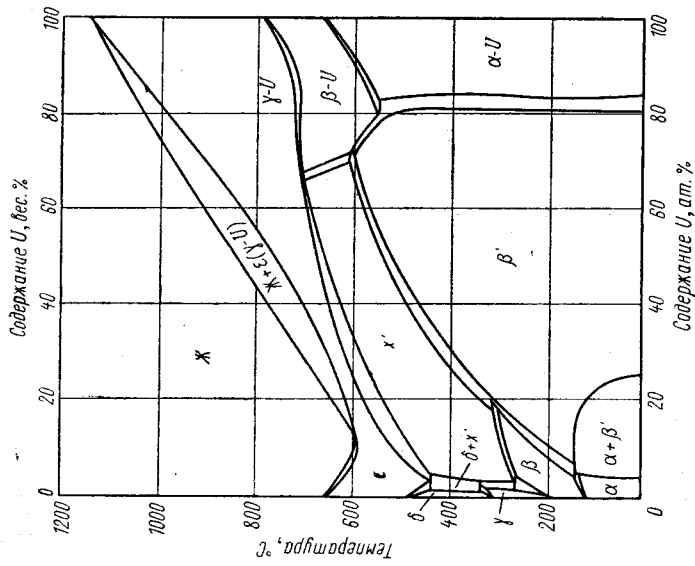


Рис. 16. Диаграмма состояния системы плутоний—уран.

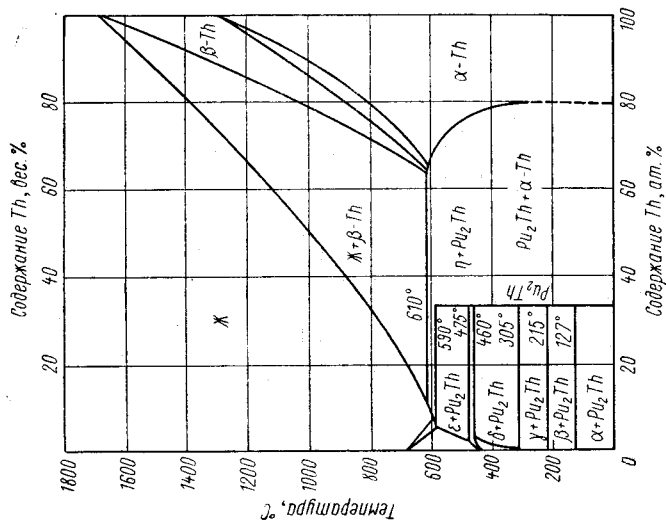


Рис. 15. Диаграмма состояния системы плутоний — торий.

13,6 ат.%. В таких сплавах  $\delta$ -фаза плутония остается устойчивой до температур выше  $600^\circ\text{C}$  [15].

Необходимо отметить, что в быстро охлажденных сплавах плутония с содержанием менее 5 ат.% алюминия из-за ликвации последнего наблюдается присутствие нежелательной  $\alpha$ -фазы. Однако, применяя отжиг в области температур  $\alpha$ -фазы, можно полностью восстановить гомогенность этих сплавов [14]. 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

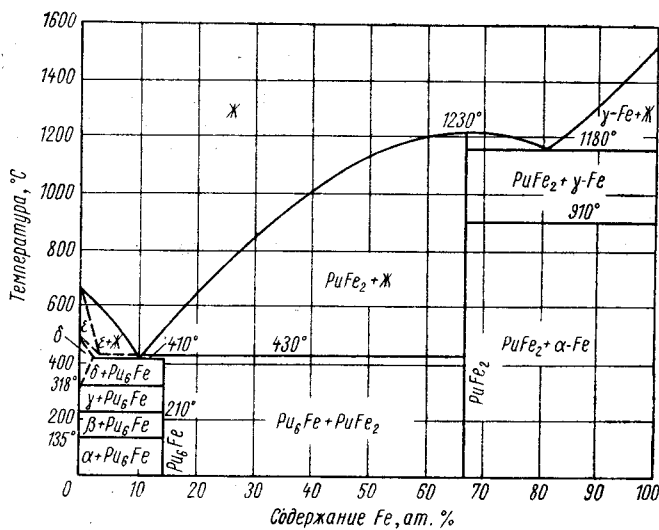


Рис. 17. Диаграмма состояния системы плутоний — железо.

положительного при низких температурах до отрицательного при более высоких температурах [14]. Полная диаграмма состояния системы сплавов плутоний — алюминий приводится на рис. 13.

Легирование плутония переходными элементами церием, цирконием (рис. 14), торием (рис. 15) 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 [20].  $\delta$ -Фаза сплава плутония с 12,1 ат.% циркония претерпевает медленный распад на  $\gamma$ -плутоний и  $\text{Pu}_6\text{Zr}$ . Как видно из диаграммы состояния (см. рис. 14), в сплавах, содержащих более 21 ат.% циркония,  $\delta$ -фаза претерпевает медленный распад на  $\text{Pu}_6\text{Zr} + \text{PuZr}_2$  [10]. Сплавы плутония с цирконием весьма пластичны и обладают повышенной коррозионной устойчивостью во влажном воздухе.

С  $\epsilon$ -плутонием непрерывный ряд твердых растворов образуют цирконий и, вероятно, уран (рис. 16), а титан и гафний дают широкие области твердых растворов. Марганец, железо, кобальт и никель также склонны к образованию твердых растворов с  $\epsilon$ -фазой, причем три последних из них сильно снижают температуру плавления плутония (рис. 17). При этом образуются низкоплавкие эвтектики, пригодные для использования их в качестве жидкометаллического горючего. Низкая температура эвтектики плутония с железом заставляет крайне осторожно подходить



К настоящему времени опубликованы сведения о поведении плутония при легировании большим числом элементов (более 62). Из этого числа бинарных систем по меньшей мере для 40 построены диаграммы состояния [28, 29], позволяющие хотя бы в общих чертах судить об основных фазовых соотношениях в этих системах.

## § 2. МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ГОРЮЧЕЕ

Сплавы урана и тория с плутонием могут быть использованы как металлическое горючее, в котором делящейся изотоп  $U^{235}$  заменен  $Pu^{239}$ . Свойства этих сплавов в литературе освещены недостаточно, но имеются довольно подробные данные о поведении их при облучении в реакторе [18]. Радиационная стойкость уран-плутониевых и торий-плутониевых сплавов чрезвычайно мала, что ограничивает их применение. В табл. 20

Таблица 20

Влияние облучения на литые уран-плутониевые сплавы

Состав сплава	Выгорание, ат. %	Расчетная температура, °C		Изменение		
		на поверхности	в центре	длины, %	диаметра, %	веса, мг
U(целегир.)	0,097	85	95	6,7	0—6,4	—2,6
	0,110	90	100	0	3,2—46	—4,1
	0,120	95	105	0	—6,4+26	—2,3
U—3,7 вес. % Pu	0,32	160	200	6,1	3,2	3,8
	0,43	200	240	5,2	0—20	0,8
	0,66	280	340	5,6	0—33	3,1
U—6,6 вес. % Pu	0,42	170	200	7,4	0—14	—242,9
	0,72	310	380	Образец разрушился		
	0,82	340	440		19,5	66—114
U—13,3 вес. % Pu	0,32	150	190	17,5	20	3,1
	0,63	280	350	12,0	6,4—54	—15,4
	0,84	330	430	14,6	0—94	—588,9

приводятся результаты радиационных испытаний литых образцов уран-плутониевых сплавов диаметром 3,2 мм и длиной 20 мм, помещенных в ампулы с эвтектическим сплавом NaK [18].

Из табл. 20 видно, что литые сплавы урана с 3,7; 6,6 и 13,3 вес. % плутония ведут себя при облучении значительно хуже, чем нелегированный уран. Изменения размеров и веса образцов литых сплавов после облучения настолько велики, что их трудно подвергнуть какой-либо количественной оценке.

Относительно лучшую радиационную стойкость показали сплавы урана с плутонием в выдавленном и термически обработанном состоянии, когда они имели мелкозернистую структуру (табл. 21) [18].

Как видно из табл. 21, нелегированные (выдавленные в  $\alpha$ -фазе) образцы урана показали уменьшение длины после облучения, в то время как сплавы с 14,1 вес. % плутония имели заметное удлинение. Огрубление поверхности у этих сплавов было значительно меньше, чем у сплавов с грубозернистой структурой.



Радиационные испытания и дилатометрические исследования выдавленных сплавов с 9,5 и 14,1 вес.% плутония подтвердили существование в них ориентированной структуры.

Нагревание выдавленных образцов сплавов до 645° С приводило к укрупнению зернистости структуры, в результате которого они вели себя при облучении также, как и литые.

Интересно отметить, что выдавленный сплав урана с 18,7 вес.% плутония (при выгорании 0,37 ат.%) имел лишь незначительное удлинение и гладкую поверхность, в то время как литые сплавы такого же состава

Таблица 21

Влияние облучения на уран-плутониевые сплавы, выдавленные и подвергнутые термической обработке

Состав сплава	Условия обработки	Выгорание, ат.%	Расчетная температура, °С		Изменение		
			на поверхности	в центре	длины, %	диаметра, %	веса, мг
U(нелегир.)	Выдавленный	0,044	90	100	-3,82	3,12	0,1
	»	0,048	95	105	-4,89	3,76	0,1
U—9,5 вес.% Pu	»	0,21	220	260			
	»	0,43	390	490			
	Термическая обработка	0,16	170	210	1,20	0—65	
	То же	0,27	270	330			
U—14,1 вес.% Pu	Выдавленный	0,22	220	270	65	—54—	
	»	0,43	390	490	96	—34—0	15,7
	Термическая обработка	0,12	140	170	58	65—137	—8,8
	То же	0,42	480	480	42	6—97	
U—18,7 вес.% Pu	Выдавленный	0,28	270	350	6,7	0	
U—18,8 вес.% Pu	»	0,37	360	460	8,4	0—22	
U—18,7 вес.% Pu	Термическая обработка	0,15	160	200	13	0—32	—7,6
	То же	0,35	320	410	6,7	0—5,6	

обладали очень плохими свойствами, имели разрывы и были пиррофорными. Такое явление обычно наблюдается в присутствии хрупкой ζ-фазы, появляющейся при концентрациях выше предела растворимости (10 — 11%) плутония в α-уране (см. рис. 16). Термообработка сплава с 18,7 вес.% плутония приводила к некоторому огрублению поверхности после облучения, которое наблюдалось у более бедных сплавов. Добавки молибдена к уран-плутониевым сплавам подавляют ζ-фазу и делают более устойчивой объемноцентрированную кубическую γ-фазу, что приводит к улучшению свойств сплава и более высокой изотропии его свойств.

Уран-молибденовые сплавы в радиационном отношении значительно более стойки, чем нелегированный уран. Следует ожидать, что более стойкими будут и тройные сплавы уран — плутоний — молибден. Представляет интерес радиационная стойкость сплавов урана с плутонием и осколочными элементами, главными из которых являются молибден, цирконий, рутений, родий, палладий и технеций. Радиационная стойкость сплава урана с 20 вес.% плутония, добавками молибдена и элементов фиссиум описана в работе [18].

Было исследовано 13 образцов сплавов диаметром 3,2 и длиной 20 мм каждый. Образцы были механически выточены из небольших

отливок, термически обработаны так, как указано в табл. 22, и запаяны в ампулы с жидким сплавом натрия — калий [18].

Таблица 22

Влияние облучения на литые сплавы урана с 20 вес.% плутония и добавками молибдена или фиссиума

Состав сплава	Выгорание всех атомов, %	Примерная температура в центре, °С	Увеличение, %			Твердость по Роквеллу, шкала А		Изменение веса, мг	Уменьшение плотности, %	
			длины	диаметра	объема	до облучения	после облучения			
U—20 вес.% Pu— 5 вес.% Mo	0,27	340	0,74	0	0,74	75,1	63,2	—4	0,74	
	0,43	280	0,67	0,56	1,80	72,8	65,5	—16	1,45	
	0,20	270	0,79	0,48	1,76	73,0	64,7	2	0,68	
	0,38	260	1,26	0,40	2,07	74,0	Сломался			
U—20 вес.%, термически обработан*	0,28	190	0,83	0,48	1,80	77	43,1	1	1,08	
	0,07	120		0		76,4	59,2			
	0,40	270	1,05	0,96	3,00	76,5	69,5	0	1,59	
	0,15	220	0,77	0,16	0,40	76,0	68,3	0	0,23	
U—20 вес.% Pu— 10,8 вес.% Fs**	0,92	310	2,30	0,16	2,63	73,2	} Сло- мался	—1	1,29	
	0,81	280	0,88	0,40	1,69	77,9		—1	0,18	
U—20 вес.% Pu— 5,4 вес.% Fs***	0,42	560		1,80		}	}	То же	0,46	
	0,40	520	0,57	0,89	2,37				—1	0,91
	0,33	450	0,62	0,08	0,78				—3	0,28

\* Нагрев до 560° С в течение 25 мин, охлаждение со скоростью 1,5° С в минуту до 488° С и последующее охлаждение со скоростью 4° С в минуту до комнатной температуры; все другие образцы подвергались радиационным испытаниям в литом состоянии.

\*\* Состав: U—20 вес.% Pu—2,8 вес.% Mo—0,5 вес.% Zr—4,3 вес.% Ru—0,70 вес.% Rh—2,5 вес.% Pd.

\*\*\* Состав: U—20 вес.% Pu—1,4 вес.% Mo—0,25 вес.% Zr—2,15 вес.% Ru—0,35 вес.% Rh—1,25 вес.% Pd.

Образцы уран-плутониевых сплавов, содержащие добавки молибдена, после испытания были менее хрупки, чем образцы этих сплавов, содержащих добавки фиссиума. В то же время и та и другая группа этих сплавов менее хрупки, чем бинарный сплав урана с 20 вес.% плутония. Все испытанные образцы тройных сплавов имели хорошую размерную устойчивость при облучении и относительно гладкую поверхность по сравнению с другими облученными расщепляющимися материалами.

В табл. 23 приводятся английские данные радиационных испытаний сплавов плутония при выгорании всех атомов до 0,2 — 0,8% [18]. Испытанию подвергались четыре группы сплавов: 1) сплавы на основе урана; 2) сплавы на основе системы уран — 28 ат. % молибдена; 3) сплавы на основе тория и 4) сплавы на основе циркония, легированного ураном или плутонием. Все образцы сплавов выплавляли в дуговой печи и испытывали в литом состоянии, за исключением цирконий-плутониевого сплава, который был выдавлен. Испытания проводили в ампулах с натрием. Ампулы с образцами выдерживали в реакторе 240 дней при токе  $5 \cdot 10^{12}$  нейтр/см<sup>2</sup>·сек. За время испытания образцы сплавов охлаждали более 40 раз со 100° С до температуры ниже температуры испытания. Все испытанные образцы подверглись свеллингу под действием газообразных продуктов распада.

В противоположность американским данным один из образцов сплава с 7,5 ат.% плутония после испытания показал лучшую радиационную

Влияние облучения на содержащие плутоний сплавы урана, тория и циркония

Состав сплава	Температура, °С	Выгорание всех атомов, %	Увеличение объема, %	Значение R *	Внешний вид после облучения
U(нелегир)	500	0,26	10,2	34	Хороший
	700	0,27	11,5	33	»
U—7,5 ат.% Pu	500	0,33	9,7	17	»
	700	0,32	14	28	Небольшие трещины
U—10 ат.% Pu	400	0,29	18,3	53	Искривленный
	700	0,29	25,4	70	Большие трещины
U—28 ат.% Mo	500	0,50	3,5	6	Очень хороший
	700	0,47	1,6	4	»
U—28 ат.% Mo— 6,5 ат.% Pu	500	0,22	11,2	45	Трещины
	700	0,22	2,7	12	Хороший
U—28 ат.% Mo— 18 ат.% Pu	500	0,44			Выпуклый с боков
	700	0,42			Трещины и искривления
Th—47 ат.% Pu	500	0,62	9,2	13,6	Хороший
Th—15 ат.% Pu	500	0,54	14,0	22	»
Th—47 ат.% U	800	0,56	20,4	30	»
Zr—20 ат.% Pu	500	0,20	1,8	8,5	Очень хороший
Zr—40 ат.% Pu	500	0,83	5,4	6,0	Хороший

\* R—отношение уменьшения плотности (%) к выгоранию (%).

стойкость, чем нелегированный уран. Более низкая радиационная стойкость сплавов при 700° С по сравнению с радиационной стойкостью при 500° С объясняется хрупкостью β-урана и фазовыми превращениями  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .

По английским данным, сплав урана с 28 ат.% молибдена и 6,5 ат.% плутония показал более высокую радиационную стойкость при 700° С, чем при 500° С. Это явление, по-видимому, объясняется уменьшением хрупкости твердого раствора при более высокой температуре.

Сплав урана с 28 ат.% молибдена и 18 ат.% плутония показал сильное разрушение и растрескивание, что также не согласуется с американскими данными для тройного сплава, содержащего несколько больше плутония и несколько меньше молибдена.

Радиационная стойкость сплавов тория с плутонием сравнима с радиационной стойкостью соответствующих сплавов урана. Для сплавов тория с 15 и 47 ат.% плутония заметной разницы в радиационной стойкости не было обнаружено, хотя по своему строению эти сплавы сильно отличаются друг от друга. Хорошую радиационную стойкость показали сплавы плутония с большим содержанием циркония (20 и 40 ат.%).

### § 3. ОКИСНОЕ ГОРЮЧЕЕ

Двуокись урана с содержанием плутония порядка 1% может быть использована как топливо для реакторов на тепловых нейтронах (в которых  $U^{235}$  заменен  $Pu^{239}$ ); при содержании  $PuO_2$  в  $UO_2$  больше 10% такое топливо может быть использовано в реакторах на быстрых нейтронах. В СССР топливо из  $PuO_2$  использовано для экспериментального реактора БР-5 на быстрых нейтронах [30].

Плутоний образует три устойчивых окисла, свойства которых приведены в табл. 24 [31].

Оксид  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  хорошо изучен; он изоморфен с полупроцентными окислами редкоземельных элементов и может быть приготовлен восстановлением двуокиси металлическим плутонием при температуре выше  $1500^\circ\text{C}$ .

Таблица 24

Оксиды плутония

Состав	Кристаллическая структура	Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{PuO}_2$ . . . . .	Гранецентрированный куб	11,46
$\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ (вероятного состава)	Объемноцентрированный куб	10,2
$\text{PuO}_{1,62}$ . . . . .		
$\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . . . . .	Гексагональная	11,47

Существование окисла  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  в течение ряда лет подвергалось сомнению, причем фазовый состав его был определен переменным от  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  до  $\text{Pu}_4\text{O}_7$ . Этот окисел можно получить нагреванием при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$  в вакууме или в инертной атмосфере, а также восстановлением водородом или углеродом [32, 33].

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 — 0,08 атм. Двуокись плутония готовят прокаливанием солей плутония на воздухе или в кислороде, и в зависимости от условий прокаливания отношение атомов кислорода к металлу в ней может меняться от 2,0 до 2,09. Фазовые отношения между окислами плутония приведены на предварительной диаграмме состояния системы (рис. 19) [34].

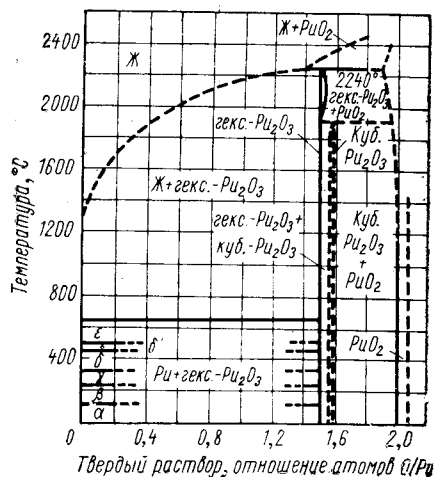


Рис. 19. Предварительная диаграмма состояния системы плутоний — кислород.

Свойства окисного горючего.

Физические свойства двуокиси плутония изучены недостаточно. Противоречивые данные о точке плавления ее, определяющейся от  $2170$  до  $2355^\circ\text{C}$ , объясняются потерями кислорода при нагревании в вакууме; при равновесном давлении кислорода, равном примерно 1 атм, точка плавления  $\text{PuO}_2$  определена равной  $2400^\circ\text{C}$  [35]. Среднее значение коэффициента термического расширения  $\text{PuO}_2$  определено равным  $9,7 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС в интервале температур от  $25$  до  $1000^\circ\text{C}$  [35]; в образцах с недостатком кислорода примерно состава  $\text{Pu}_4\text{O}_7$ , коэффициент термического расширения в том же интервале температур повышается до  $13 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС.

Двуокись плутония образует непрерывный ряд твердых растворов с  $\text{UO}_2$ . При растворении  $\text{UO}_2$  в  $\text{PuO}_2$  параметр решетки последнего линейно изменяется в широком интервале концентраций. Добавка  $\text{PuO}_2$  оказывает стабилизирующее влияние на флюоритную кубическую структуру

$\text{UO}_2$  (аналогично влиянию  $\text{ThO}_2$ ). При содержании  $\text{PuO}_2$  выше 40% кубическая структура  $\text{UO}_2$  сохраняется при нагревании на воздухе до высоких температур [36]. Хотя точные границы стабилизирующего действия  $\text{PuO}_2$  не определены, установлено, что смеси порошков системы  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  (содержащие примерно 30%  $\text{PuO}_2$ ) наиболее подходящи для реакторов на быстрых нейтронах. При спекании их на воздухе не образуется фаз, подобных  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Система  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  характеризуется тем, что один окисел в ней ( $\text{UO}_2$ ) склонен к окислению, а другой ( $\text{PuO}_2$ ) — к восстановлению. Склонность  $\text{PuO}_2$  к потере кислорода с образованием фазы  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  является недостатком, остающимся даже в том случае, когда  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  находится в твердом растворе с  $\text{UO}_2$  (по крайней мере при содержании  $\text{PuO}_2$  больше 20%).

Это обстоятельство усложняет технологию спекания смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$ . При спекании смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  такой недостаток отсутствует.

Физические свойства твердых растворов  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  изучены недостаточно. Линии ликвидуса и солидуса в водороде и гелии для этой системы показаны на рис. 20, из которого видно, что линия ликвидуса в водороде лежит ниже, чем в гелии [37]. Это объясняется, по-видимому, образованием фазы  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  в восстановительной атмосфере водорода. Коэффициент термического расширения  $\text{UO}_2$  с 1%  $\text{PuO}_2$  существенно не отличается от такового для чистой  $\text{UO}_2$ . Керамические таблетки

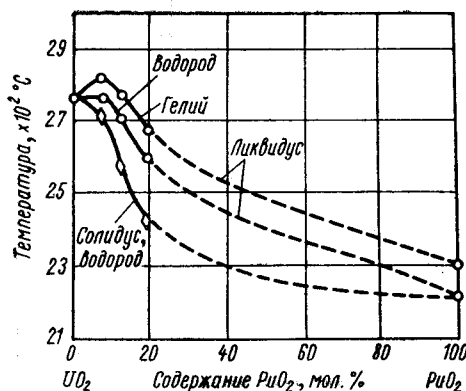


Рис. 20. Линии ликвидуса и солидуса в системе  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ .

из двуокиси плутония с плотностью 94% от теоретической были приготовлены сухим прессованием порошков (полученных из оксалата) с последующим спеканием при  $1500^\circ\text{C}$  в водороде, насыщенном при комнатной температуре водяным паром [33]. Метод приготовления порошка  $\text{PuO}_2$  оказывает значительное влияние на температуру спекания. Было найдено, что образцы с наибольшей плотностью получаются из порошков  $\text{PuO}_2$ , полученных прокаливанием оксалата при  $700 - 800^\circ\text{C}$ . Прокаливание оксалата при более низких температурах не обеспечивает полноты разложения; остающиеся следы оксалата в двуокиси при спекании вызывает распухание таблеток. Прокаливание оксалата плутония при более высокой температуре приводит к росту зерна без сохранения кристаллографической формы исходных частичек окиси.

Плотность спеченной  $\text{PuO}_2$  сильно зависит от парциального давления кислорода в атмосфере печи (табл. 25) [33]. 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.

На плотность керамики из смеси порошков  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  влияют те же факторы, что и 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, вероятно, за счет объемной диффузии. Уплотнение смеси порошков  $UO_2$  и  $PuO_2$  в атмосфере аргона и водорода изучалось в работе [33].

При использовании уранатных порошков  $UO_2$  (со средней поверхностью  $6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и порошков  $PuO_2$  из оксалата (со средней поверхностью

Таблица 25

Плотность спеченной  $PuO_2$  в водороде (1 атм), содержащем различное количество кислорода, в течение 4 ч

$T, ^\circ\text{C}$	Парциальное давление кислорода, атм	Плотность спеченной $PuO_2$ , г/см <sup>3</sup>	$T, ^\circ\text{C}$	Парциальное давление кислорода, атм	Плотность спеченной $PuO_2$ , 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).

$28 \text{ м}^2/\text{г}$ ) 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%  $PuO_2$ , в атмосфере водорода образуется вторая фаза из  $\alpha\text{-Pu}_2O_3$ , вероятно, за счет восстановления  $PuO_2$  перед завершением процесса образования твердого раствора. Графики изменения плотности спеченного в этих средах материала после двухчасовой выдержки при  $1650^\circ\text{C}$  показаны на рис. 21.

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  $CO_2$ , примененное 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 это отношение будет убывать.

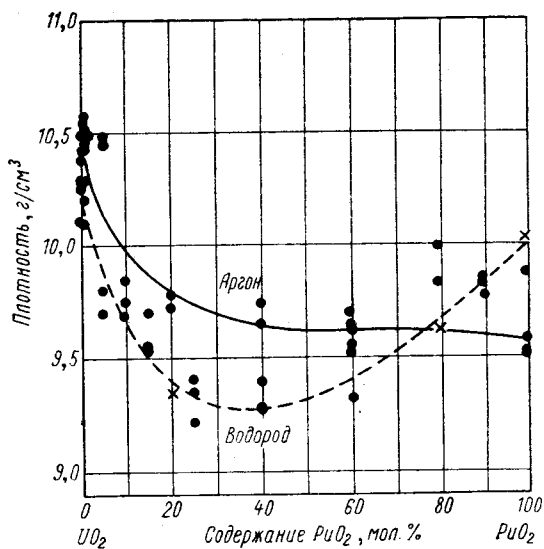


Рис. 21. Спекаемость смесей двуокисей урана и плутония при  $1650^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона (●) и водорода (×).

В работе [38] показано, что нестехиометрический материал может быть получен спеканием в менее окислительной атмосфере смеси CO и CO<sub>2</sub>, хотя скорость образования твердого раствора в этих условиях замедляется. Такой же эффект может быть достигнут спеканием в атмосфере CO<sub>2</sub> с последующим охлаждением в смеси CO и CO<sub>2</sub>. Регулирование отношения атомов кислорода к металлу может быть достигнуто и в других газовых смесях: во влажном водороде или в смеси азота и кислорода.

**Получение окисного горючего.** Приготовление смесей порошков UO<sub>2</sub> и PuO<sub>2</sub> может быть достигнуто смешением отдельно приготовленных окисей металлов, а также соосаждением плутония и урана из нитратных растворов в виде смешанного соединения, которое при прокаливании образует твердый раствор окисей. Последний метод был исследован в работе [39], в которой авторы производили соосаждение плутония и урана аммиаком из нитратного раствора с последующим прокаливанием и восстановлением порошка водородом. Полученный твердый раствор порошков UO<sub>2</sub> и PuO<sub>2</sub> подвергали холодному прессованию и спеканию.

Применение порошков в виде твердого раствора ограничивает возможности восстановления при спекании в водороде. Однако при содержании плутония выше 40% имеет место некоторое дополнительное восстановление с образованием вторичной кубической фазы (U, Pu) O<sub>2-n</sub>. При более низком содержании плутония вопрос с восстановлением не совсем ясен, но незначительное восстановление все же, по-видимому, происходит.

Таблица 26

Спекаемость порошков UO<sub>2</sub> и PuO<sub>2</sub>, полученных смешением и соосаждением

Содержание плутония, %	Смешение (М) или соосаждение (С)	Атмосфера	Температура спекания, °С (4 ч)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теоретическая плотность, %
1	М	H <sub>2</sub>	1400	8,4	76
1	М	H <sub>2</sub>	1500	10,1	92
1	С	H <sub>2</sub>	1500	10,6	96,5
1	М	CO <sub>2</sub>	1400	10,6	96,5
1	С	CO <sub>2</sub>	1550	9,9	90
10	М	CO <sub>2</sub>	1550	10,6	96,5
10	М	H <sub>2</sub>	1650	9,7	88
10	С	CO <sub>2</sub>	1550	10,0	94
10	С	H <sub>2</sub>	1550	10,5	96

Во всех случаях порошки, полученные соосаждением, спекаются в водороде до более высокой плотности, чем при обычном смешении. Это можно видеть из табл. 26, в которой приводятся данные о спекании порошков, содержащих от 1 до 10% PuO<sub>2</sub> [38]. Наоборот, порошки с 1% PuO<sub>2</sub>, приготовленные смешением, спекаются в атмосфере CO<sub>2</sub> лучше, чем соосажденные порошки.

Подробное изучение приготовления порошков UO<sub>2</sub> с 1% PuO<sub>2</sub> методом соосаждения проводилось также в работе [40]. Соосаждение в этой работе также производилось аммиаком из нитратного раствора. Осадок прокачивали при 900° С в водороде; в отдельных опытах порошок после прокаливании в водороде дополнительно нагревали на воздухе при 700° С для перевода UO<sub>2</sub>·PuO<sub>2</sub> в U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·PuO<sub>2</sub>. Порошки с лучшей спекаемостью получались при непрерывном методе осаждения при определенном рН. В интервале рН от 7 до 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 двух часов. Плотность спеченного материала при этом получалась 10,5 г/см<sup>3</sup>. Значительно 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 UO<sub>2</sub> в аналогичных условиях плотности лежат в пределах от 8,6 до 9,6 г/см<sup>3</sup>. Это указывает на то, что присутствие 1% PuO<sub>2</sub> улучшает спекаемость UO<sub>2</sub> в водороде.

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 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а плутоний — в виде Pu(OH)<sub>4</sub>. В присутствии шестивалентного плутония в виде PuO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> образуется устойчивый коллоидный раствор, из которого плутонат аммония неполностью адсорбируется на поверхности кристаллов ураната аммония. Недостатком способа соосаждения аммиаком является также то, что тонкий осадок диураната аммония медленно фильтруется.

Поэтому для получения горючего с высоким содержанием плутония (от 15 до 50% PuO<sub>2</sub>), применяемого для реакторов на быстрых нейтронах, был разработан и рекомендуется метод соосаждения U (IV) и Pu (III) из нитратных растворов щавелевой кислотой [41].

Порошки окислов, полученные соосаждением любым способом, хорошо спекаются при 1550° С в атмосфере водорода или углекислого газа. После четырехчасовой выдержки при такой температуре плотность спеченного материала достигает 10,0—10,5 г/см<sup>3</sup>. В спеченном этим способом горючем частички плутония гомогенно распределены в твердом растворе.

Такое горючее имеет высокую радиационную стойкость при больших выгораниях (табл. 27) [6].

Таблица 27

Радиационная стойкость керамики из 20% PuO<sub>2</sub> и 80% UO<sub>2</sub>

Выгорание, Мет. Дн. · м	Максимальная температура поверхности, °С	Центральная полость после облучения		Увеличение длины образца, %	Выделение газообразных продуктов деления, %	Тепловой поток, × 10 <sup>4</sup> ккал/м <sup>2</sup> · ч
		% поперечного сечения полости к сечению образца	% длины полости к длине образца			
9 040*	468	Нет	Нет	11,2	27,8	143
10 920**	532	4—5,4	<43	4,2	52,4	187
19 200*	435	3,0	15	0	71,3	135
23 100**	621	Нет	Нет	4,0	49,6	203
77 400**	628	2—4	51	5,7	28,8	428
99 000*	680	9,8—19,5	75	9,0	48,1	412

\* Образцы изготовлены горячим прессованием на ротационной машине.  
\*\* Образцы — в виде холоднопрессованных и спеченных таблеток.

**Приготовление дисперсного горючего.** Для использования плутония в качестве ядерного горючего большое значение имеют металлокерамические композиции: U — PuO<sub>2</sub>; Zr — PuO<sub>2</sub>; Fe — PuO<sub>2</sub>; Mg — PuO<sub>2</sub>; Al — PuO<sub>2</sub>; Th — PuO<sub>2</sub>. Технология изготовления таких керметов, например Th — PuO<sub>2</sub>, следующая: порошок тория (—300 меш) и порошок PuO<sub>2</sub> (—100 меш) 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° С 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 окись плутония часто вводят в пористую инертную несущую матрицу, например графит. Графитовые матрицы кипятят в растворе нитрата плутония, затем просушивают и прокаливают при 1000° С. При этом нитрат плутония переходит в двуокись. За один цикл пропитки легко достигнуть концентрации окиси 100 мг/см<sup>3</sup>.

За несколько циклов пропитки концентрацию PuO<sub>2</sub> можно увеличить до 600 мг/см<sup>3</sup>. При таком способе введения PuO<sub>2</sub> в графит важное значение имеет равномерность распределения окиси. Диспергирование PuO<sub>2</sub> 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 тепло-выделяющие 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 [42], которые свидетельствуют о том, что такие твэлы способны работать при высоких температурах, больших температурных градиентах и значительных выгораниях.

#### § 4. КАРБИДНОЕ ГОРЮЧЕЕ

Подробное изучение системы плутоний — углерод было проведено в работе [43]. В этой системе (рис. 22) обнаружены две хорошо устойчивые фазы: монокарбид и полупторный карбид плутония (табл. 28).

Таблица 28

Карбиды плутония

Состав	Кристаллическая структура	Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Точка плавления, °С
PuC <sub>1-x</sub>	Гранецентрированная кубическая	13,99	1654° С, распад по перитектической реакции
Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Объемноцентрированная кубическая	12,70	2050° С, то же

Параметр решетки монокарбида PuC<sub>1-x</sub> (4,958—4,974 Å) зависит от содержания углерода и кислорода в образце. Параметр решетки полупторного карбида (8,126—8,131 Å) изменяется меньше; по-видимому, его состав также колеблется. Кроме монокарбида и полупторного карбида в системе при температуре ниже 575° С существует ζ-фаза с дефицитом углерода, а выше 1750° С — дикарбид плутония PuC<sub>2</sub>. ζ-Фаза имеет кубическую структуру, подобную монокарбиду, и содержит 40 ат.% углерода. У дикарбида плутония сложная кристаллическая решетка, которая

еще не идентифицирована. Наиболее характерной чертой монокарбидной фазы плутония является ее относительно низкая точка плавления ( $1654^{\circ}\text{C}$ ), в которой он распадается по перитектической реакции на богатую плутонием жидкость и  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ . Кинетика этого превращения очень важна для реакторного топлива и, несомненно, в будущем будет подробно изучена.

Диаграмма состояния системы плутоний — углерод изучалась также в работе [44], в которой было установлено, что область существования  $\zeta$ -фазы более сложная, чем это показано на рис. 22. Также было показано, что  $\text{PuC}_{1-x}$  имеет более ограниченный состав по сравнению с составом, приведенном на рис. 22 ( $46-47\%$  вместо  $45-47\%$ ). В этой работе были изучены некоторые физические свойства карбида плутония, в том числе коэффициент термического расширения,  $1/^{\circ}\text{C}$ :

$$\text{PuC}_{1-x} \dots 28 \cdot 10^{-6}$$

$$\zeta\text{-фаза} \dots 40 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{PuC}_{1-x} + \text{Pu}_2\text{C}_3 \text{ (общий углерод } 48 \text{ ат.}\% \text{)} 17 \cdot 10^{-6}$$

Данных о химических свойствах карбидов плутония в литературе не имеется, хотя можно полагать, что эти карбиды чрезвычайно чувствительны к окислению и гидролизу, особенно в тонкораздробленном состоянии.

В работе [45] показано, что полуторный карбид плутония более устойчив против окисления при нагревании на воздухе, чем монокарбид плутония. Он более устойчив также к гидролизу при кипячении в воде и в кислотах.

Как горючее большое значение имеют системы  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}_{1-x}$  и  $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$  (рис. 23). При содержании  $\text{UC}$  свыше  $35\%$  система является, по-видимому, однофазной, состоящей, вероятно, из стехиометрического твердого раствора  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ . При более высоком содержании плутония образуются две фазы, соответствующие  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}_{1-x}$  и  $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ . Хотя дальнейшее исследование системы желательно, не вызывает сомнения, что однофазная область в системе  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$  существует. Она представляет значительный интерес как топливо для реакторов на быстрых нейтронах.

Карбиды плутония готовят путем реакции взаимодействия элементов или восстановлением окиси углеродом. В работе [44] мелкодисперсный порошок плутония получали гидрированием кускового металла при  $100-200^{\circ}\text{C}$  и дегидрированием в вакууме при  $500-550^{\circ}\text{C}$ . Порошок металла затем смешивали с углеродом и реакцию карбидообразования проводили при  $550^{\circ}\text{C}$ . Карбиды плутония готовили также непосредственным сплавлением кускового металла и графита в дуговой печи [43]. Для получения гомогенного продукта в этом случае необходимо несколько переплавок слитка.

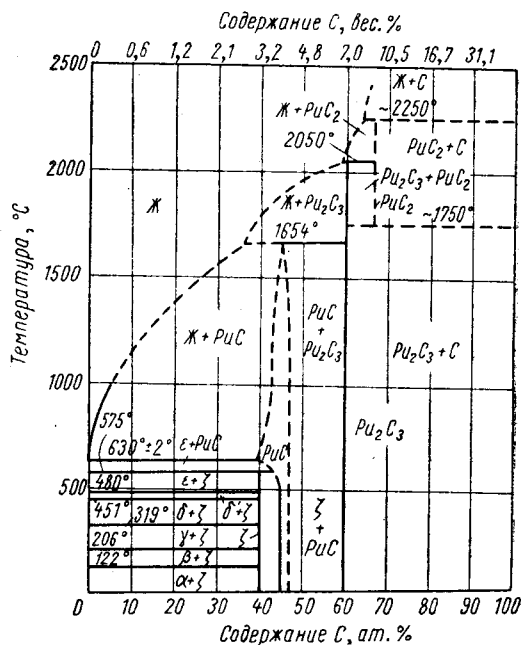


Рис. 22. Диаграмма состояния системы плутоний — углерод.

Однофазный монокарбид плутония получали восстановлением окиси углеродом в вакууме при 1400—1500° С в работах [44—46]. При этом полупортный карбид имел почти постоянный состав даже в том случае, когда отношение  $\text{PuO}_2 : \text{C}$  равнялось 1 : 2,6. Постоянство состава полупортного карбида плутония может быть объяснено удерживанием кислорода в виде оксикарбида  $\text{Pu}(\text{C}, \text{O})$ , который требует избыточный углерод, необходимый для образования  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ , или улетучиванием богатой плутонием фазы, что приводит к нарушению баланса углерода.

Однако имеющиеся данные недостаточны, чтобы отдать предпочтение одному из названных объяснений. Подобные трудности встречаются при

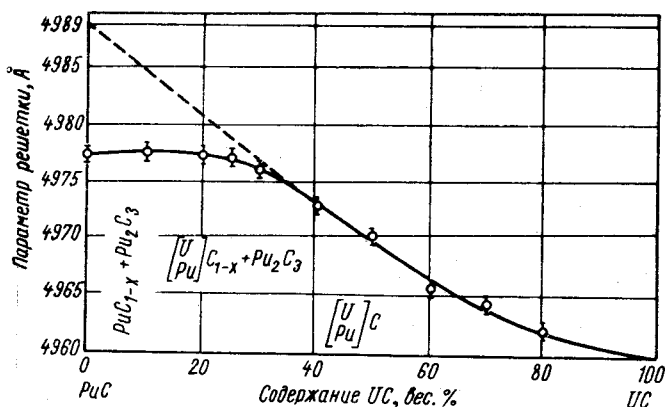


Рис. 23. Изменение параметров решетки в системе  $\text{PuC} - \text{UC}$ .

приготовлении карбидной системы  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ , содержащей около 20% плутония. При смешении окислов урана и плутония с углеродом (смеси окислов готовят механическим смешением или соосаждением из нитратного раствора) в соотношении  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2 : \text{C} = 1 : 3$  продукт реакции содержит до 30%  $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ .

В работе [46] было найдено, что однофазный монокарбид плутония состава  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{C}_{0,95}$  может быть получен, если соотношение окислов к углероду уменьшить до 1 : 2,95. В работе [41] были получены данные о том, что если исходные окислы для восстановления образуют твердый раствор, то содержание углерода в полупортном карбиде может значительно уменьшиться даже при молярном соотношении 1 : 3.

Изучение спекаемости порошков плутонийсодержащих карбидов проводилось в работе [46]. Спеканию подвергали смеси порошков  $\text{PuC}$  и  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ , которые готовили восстановлением окиси в вакууме при 1450° С. Продукт реакции измельчали, прессовали под давлением 9,45  $\text{т/см}^2$  и спекали в течение 4 ч при 1600—1650° С. Из материала, содержащего от 20 до 50%  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  и углерода от 41,5 до 47 ат.%, были получены таблетки плотностью от 90 до 93% (по отношению к теоретической).

После переплавки в дуге такой материал приобретал почти теоретическую плотность. Дуговая переплавка приводила также к значительному понижению содержания кислорода и полупортного карбида в монокарбиде, и это является доказательством того, что образование композиций  $\text{PuC}$  с полупортным карбидом связано в некотором отношении с удерживанием в системе кислорода. Чистый полупортный карбид плутония был получен реакцией углерода и окиси, взятых в молярном отношении 3,5 : 1. После измельчения, прессования и спекания при 1650—1750° С плотность была получена равной 99% от теоретической. Полученный в работе [46] спе-

ченный материал состава  $(U, Pu)C_{0,95}$  из порошков, восстановленных из окиси, подтверждает, что наличие  $PuO_2$  оказывает благоприятное влияние на спекание, хотя для полной уверенности в этом требуется дополнительное исследование на порошках  $UC$ , приготовленных таким же способом и обладающих такими же свойствами.

После спекания в течение 4—6 ч при  $1650^\circ C$  был получен спеченный материал с плотностью выше 94% от теоретической из порошков состава  $U_{0,9}Pu_{0,1}C_{0,95}$  и  $U_{0,8}Pu_{0,2}C_{0,95}$ . Присутствия примесей в нем не было обнаружено как рентгеновским, так и металлографическим анализом. После переплавки в дуговой печи спеченных таким образом таблеток получался однофазный материал почти с теоретической плотностью.

В работе [44] проводились опыты по спеканию порошков состава  $(U, Pu)C$ , приготовленных восстановлением окиси в присутствии добавки 0,5% никеля. При этом был получен спеченный материал со значительно меньшей плотностью, чем это было достигнуто при спекании в аналогичных условиях и приготовленных таким же образом порошков  $UC$ . Однако причина этого точно не выяснена, так как в спеченном материале были обнаружены примеси окиси и полуторного карбида.

Лучшие результаты были получены по спеканию порошков, приготовленных нагреванием при  $900\text{—}1100^\circ C$  в течение 15 ч смеси гидридных порошков  $(UH_3 + PuH_3)$  с углеродом. После прессования таких порошков с добавкой 0,5% никеля и 1,5% нафталина как связующей добавки они спекались в течение 4 ч при  $1450^\circ C$  до плотности, равной 96—97,5% от теоретической. В соответствующих испытаниях без добавки никеля был получен спеченный материал плотностью только 82% от теоретической. В данное время еще, очевидно, рано отдавать предпочтение тому или иному исследованному методу приготовления плотных порошков  $(U, Pu)C$ .

Непосредственное восстановление окислов углеродом, позволяющее сократить число операций до минимума и исключить манипуляции с тонкоизмельченным металлическим плутонием, имеет, очевидно, значительные перспективы для приготовления плутонийсодержащего топлива. В качестве исходного материала для восстановления выгоднее брать полученные соосаждением окислы  $(U, Pu)O_2$ , чем механические смеси отдельно приготовленных порошков препаратов.

Полученные в работах [44, 46] данные о благоприятном влиянии добавок никеля на спекание порошков карбидов указывают на то, что применительно к плутонийсодержащему топливу этот вопрос должен быть подробно изучен.

Конечной проверкой любого топлива должно быть испытание при облучении в реакторе. Для содержащего плутоний карбидного топлива такие испытания еще недостаточны. Имеющиеся данные, однако, показывают, что многие вопросы еще требуют уточнения, в частности вопросы, связанные с приготовлением и спеканием порошков. Одним из таких вопросов является установление контроля за соотношением углерода и металла в карбидном топливе, которое обеспечит получение удовлетворительных результатов при облучении. При этом решающее значение будет иметь выбор метода производства исходных материалов для топлива.

## Г Л А В А III

### МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПЛУТОНИЯ

Поскольку плутоний получают искусственным путем из урана, начальные стадии извлечения металла из исходного сырья совершенно отличны от обычных приемов извлечения природных металлов (обогащения руды, обжига и выщелачивания). Однако конечные стадии получения (восстановление до металла и рафинирование) аналогичны применяемым для многих других металлов.

Получение плутония начинается с изготовления урановых тепло-выделяющих элементов для реактора, в котором производится плутоний.

Металлургия плутония включает в себя: 1) технологию изготовления твэлов; 2) технологию загрузки, эксплуатации и разгрузки реактора; 3) технологию процессов химического разделения, при которых получают соединения, восстанавливаемые в дальнейшем до металла.

Изложение первой и второй стадий производства плутония не входит в задачу настоящей книги. Здесь будет описана только третья стадия, относящаяся к переработке облученного горючего, химического извлечения и восстановления плутония до металла.

#### § 1. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ГОРЮЧЕГО

**Состав облученного горючего и методы его регенерации.** В ядерных реакторах, производящих плутоний, последний необходимо периодически отделять от урана, являющегося сырьем для образования плутония. Изменение состава урана после облучения в производящем плутоний реакторе при степени выгорания 0,56% характеризуется данными, приведенными в табл. 29 [47].

Таблица 29

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 слабо-обогащенном 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 сильно радиоактивных продуктов деления [21, 48]. Общая радиоактивность ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) отработанного горючего составляет несколько тысяч кюри на 1 т извлекаемого урана. Поэтому химической переработке (или регенерации) ядерного горючего предшествует выдержка облученного материала, 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 долгоживущих радиоэлементов, таких, как цезий, стронций, редкоземельные элементы, цирконий, ниобий, рутений и др. (табл. 30) [49].

Таблица 30

Долгоживущие продукты деления, имеющие техническое значение

Изотопы	Период полураспада	Выход, %	$\beta$ -энергия, Мэв	$\gamma$ -энергия, Мэв
<b>Легко-улетучивающиеся:</b>				
He <sup>133</sup> . . . . .	5,3 дня	6,5	0,35	0,081
I <sup>131</sup> . . . . .	0,8 дней	3,1	0,608	0,364
Ru <sup>103</sup> → Rh <sup>103</sup>	42 дня/57 мин	3,0	0,217/—	0,498/0,040
Ru <sup>106</sup> → Rh <sup>106</sup>	1 год/30 сек	0,38	0,39/3,53; 3,1; 9,44	—/1,04; 0,62; 0,51
Kr <sup>85</sup> . . . . .	10,3 года	0,29	0,695	0,54
<b>Долгоживущие <math>\beta</math> и <math>\gamma</math> излучатели:</b>				
Nd . . . . .	11,3 дня	2,7	0,83; 0,60; 0,38	0,53; 0,32; 0,092
Ba <sup>140</sup> → La <sup>140</sup>	12,8 дня/40 ч	6,4	1,02; 0,48/1,32; 1,67	0,57; 0,19/2,55; 1,62; 0,82; 0,49
Eu <sup>156</sup> . . . . .	15,4 дня	0,013	2,40; 0,5	2,0
Ce <sup>141</sup> . . . . .	33 дня	6,0	0,58; 0,442	0,15
Te <sup>129m</sup> → Te <sup>129</sup>	37 дней/72 мин	0,35	1,8	0,106/0,3; 0,8
Ru <sup>103</sup> → Rh <sup>103</sup>	42 дня/57 мин	3,0	0,217/—	0,498/0,040
Zr <sup>95</sup> → Nb <sup>95</sup>	65 дней/35 дней	6,4	0,317/0,160	0,76/0,745
Ce <sup>144</sup> → Pr <sup>144</sup>	282 дня/17,4 мин	6,0	0,3; 0,17/2,97	0,134/—
Ru <sup>106</sup> → Rh <sup>106</sup>	1 год/30 сек	0,38	0,39/3,53; 3,1; 2,44	—/2/40; 1,25; 0,51
Sb <sup>125</sup> . . . . .	2 года	0,021	0,616; 0,299	0,609; 0,431; 0,714
Cs <sup>137</sup> . . . . .	29 лет	6,0	0,51	0,66
<b>Долгоживущие <math>\beta</math>-излучатели, не испускающие <math>\gamma</math>-лучей:</b>				
Pr <sup>143</sup> . . . . .	13,7 дня	5,7	0,92	—
Sr <sup>89</sup> . . . . .	51 день	4,8	1,48	—
Y <sup>91</sup> . . . . .	57 дней	5,8	1,54	—
Te <sup>127m</sup> → Te <sup>127</sup>	105 дней/9,3 ч	0,13	—/0,7	—
Eu <sup>155</sup> . . . . .	1,9 года	0,03	0,154; 0,243	—
Pm <sup>147</sup> . . . . .	2,6 года	2,7	0,227	—
Sr <sup>90</sup> → Y <sup>90</sup>	28 лет/61 ч	5,8	0,6/2,18	—

Очищенный от плутония и продуктов деления уран направляют на повторное использование в реакторе или для получения исходных материалов для разделения изотопов (обогащения).

Изготовление твэлов из отработанного горючего путем непосредственного соприкосновения с ним без защитных приспособлений требует весьма полной очистки его от продуктов деления. Этим обстоятельством в значительной мере и определяется выбор метода переработки и очистки облученного топлива. С этой точки зрения наиболее важным производственным методом оказался гидрометаллургический метод 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

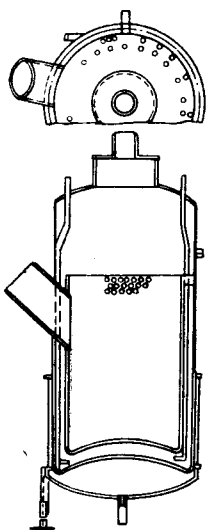


Рис. 24. Аппарат для периодического растворения твэлов.

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 (ион окиси ртути). Если оболочки твэлов сделаны из циркония, его сплавов или из нержавеющей стали, их снимают механическим путем или растворением в плавиковой или серной кислотах. В процессе химического растворения оболочек урановый сердечник должен оставаться незатронутым. После сливания раствора, содержащего материал оболочки, проводят операцию растворения горючего (урана).

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. 24). 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 пара в час 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 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. 25) 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 йода, ксенона и криптона. Последние при выбросе в атмосферу могут представить 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 йода. 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 [49]:

$$C_{\text{макс}} = \frac{235 \cdot M_T}{v_0 \cdot H^2},$$

где  $C_{\text{макс}}$  — максимально допустимая концентрация радиоактивных газов на поверхности земли,  $\text{мг}/\text{м}^3$  (или  $\text{мкюри}/\text{м}^3$ );  $M_T$  — количество газа, выбрасываемого единичным точечным источником,  $\text{г}/\text{сек}$  (или  $\text{кюри}/\text{сек}$ );  $v_0$  — скорость воздуха,  $\text{м}/\text{сек}$ ;  $H$  — высота выброса струи,  $\text{м}$ , равная высоте трубы плюс  $\Delta h$ , равное возвышению струи газа над трубой.

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 оседаться большие количества радиоактивных частиц в одном месте. Для избежания 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

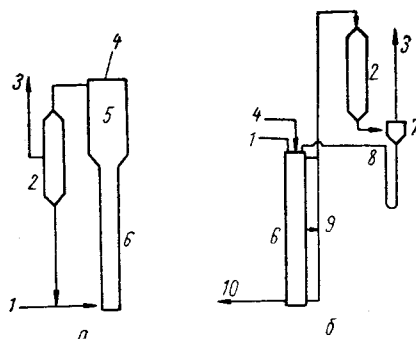


Рис. 25. Схема цепи аппаратов, связанных с растворителем непрерывного действия (а — противоточный и б — прямоточный растворители):

1 — питание кислотой; 2 — конденсатор; 3 — выбросные газы; 4 — подача твэлов; 5 — дефлегматор; 6 — растворитель; 7 — сепаратор загрязнений; 8 — возвратная кислота; 9 — переменная точка удаления газов; 10 — выход конечного раствора.



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 — плутоний 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 осколков.

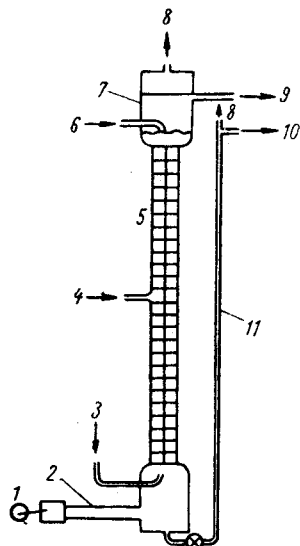


Рис. 26. Схема пульсирующей колонны: 1 — пульсатор; 2 — колено для подачи пульсации; 3 — подача легкой фазы; 4 — питание; 5 — насадочная часть колонны; 6 — подача тяжелой фазы; 7 — отстойная секция; 8 — сдвиг; 9 — выход легкой фазы; 10 — выход тяжелой фазы; 11 — уравнительное колено.

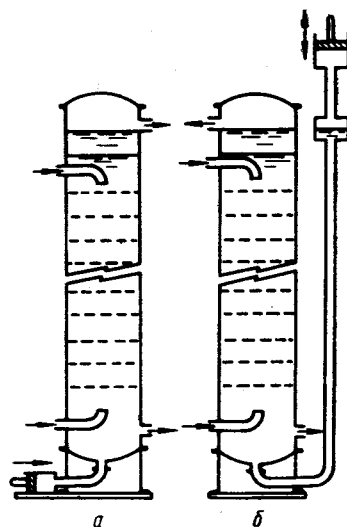


Рис. 27. Способы подачи пульсации на экстракционные колонны:

а — колонна с механическим пульсатором; б — колонна с воздушным пульсатором.

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%).

Этих недостатков не имеют экстракционные методы, позволяющие полностью выделить из раствора плутоний, достаточно полно регенерировать уран и тщательно очистить его от продуктов деления. Как уже было указано в части первой, гл. XIII, 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 (ТБФ). Раствор после растворения облученного топлива поступает на экстракцию в каскад пульсирующих колонн (рис. 26 и 27) для отделения урана и плу-

тония 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, которые являются ценными радиоактивными изотопами, 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 снова 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 сернокислым 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 аппаратурного оформления и выбора коррозионноустойчивых материалов.

Сухие процессы подразделяются на две подгруппы: дистилляция фторидов при относительно низкой температуре (около 100° С) 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. 31 [21].

Во всех сухих процессах переработки отработанного топлива также требуется предварительно механическое или химическое удаление оболочек твэлов. Дистилляцию фторидов применяют для отделения металлического урана от плутония и продуктов деления путем возгонки более летучего  $UF_6$ . Таким способом уран можно очищать от продуктов деления и направлять  $UF_6$  непосредственно на газодиффузионный завод для

Таблица 31

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 шлакование	Отделение продуктов деления от урана в виде окисного шлака	~1200
Зонная плавка	Отделение продуктов деления расплавленной зоной в конце слитка	1500—1200
Электролитическое рафинирование	Анод из облученного урана, электролит-расплав $CaCl_2—UF_4$ (очищенный уран осаждается на катоде)	900—1050

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.

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 не дает совершенно 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,  $U^{237}$ ). 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, должны после этого удаляться 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. 31 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, и поэтому данные способы предлагаются для переработки твэлов активной зоны, возвращаемых на повторное облучение.

При помощи экстракции расплавленными солями избирательно удаляют большинство продуктов деления. Этот способ может быть также использован для непрерывной очистки топливного раствора из реактора-размножителя с жидкометаллическим уран-висмутовым топливом.

## § 2. ОСАДИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ 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, рН 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 изучались Л. Ханом [50], В. Хлопным и др. [49].

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 изодиморфизм, когда два вещества кристаллизуются порознь в разных кристаллических решетках, образуя смешанные кристаллы.

Закономерности адсорбционного захвата малых количеств веществ макроскопическими осадками сформулированы Панетом и О. Ханом [50], И. Е. Стариком [51], А. П. Ратнером [52] 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 первичной адсорбцией, 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 электрического слоя, а часть — в собственно диффузном слое, т. е. в подвижном слое. Адсорбция ионов из диффузного слоя называется вторичной адсорбцией.

Рассматривая вопрос разделения и очистки урана и плутония методами осаждения, следует отметить, что ввиду большого различия свойств осколочных элементов нельзя подобрать какой-либо один метод соосаждения, который позволил бы достичь необходимых результатов очистки. Для достижения полноты разделения и очистки урана и плутония приходится комбинировать несколько методов, чтобы последующий метод давал эффективную очистку именно от тех радиоактивных элементов, от которых плохо освобождал предыдущий метод.

Знание коэффициентов распределения радиоактивных изотопов между раствором и тем или иным носителем еще не может определить практически достижимых результатов. Большое значение имеет захват радиоактивных элементов вследствие неподдающейся точному учету сорбции на поверхности нерастворимых примесей, например кремниевой кислоты или гидроокиси железа, и особенно захват с межкристалльной жидкостью. Поэтому схему разделения и очистки обычно строят таким образом, чтобы повторением однотипных окислительно-восстановительных циклов можно было добиться высокой степени очистки от тех продуктов деления, которые не соосаждаются с ураном или плутонием при данном методе соосаждения.

В настоящее время опубликован ряд осадительных технологических схем разделения и очистки урана и плутония: фосфатно-фторидная, фторидно-иодатная, фторидно-ацетатная и др. [21, 48]. В качестве примера на рис. 28 приводится первая из них, применявшаяся на первом плутониевом заводе в Ханфорде (США) [53]. Основным носителем в этой схеме являлся фосфат висмута, отчего схема получила название висмут-фосфатной. Плутоний и уран по этой схеме 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;



Рис. 28. Общая схема висмут-фосфатного процесса.

- в) обработку фторидов щелочью;
- г) растворение осадка гидроокисей в азотной кислоте;
- д) выделение плутония в виде пероксида.

Однако эта технологическая схема не давала полной очистки плутония от циркония и ниобия. Приходилось проводить дополнительные операции: добавлять фторосиликаты для образования комплекса циркония, что уменьшало 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  $\text{HNO}_3$  и вводят фосфорную кислоту до 0,1 *M* концентрации. После отделения осадка с продуктами деления повышают кислотность раствора до 1 *M* концентрации по  $\text{HNO}_3$  и вводят восстановитель (0,05 *M*  $\text{N}_2\text{H}_4$  или 0,05 *M*  $\text{Fe}^{2+}$ ). Снова разбавляют раствор до 0,1 *M* по  $\text{HNO}_3$  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

Экстракционное разделение плутония и урана, их очистка от продуктов деления являются ярким примером успешного решения очень сложной задачи разделения смеси радиоэлементов, принадлежащих к различ-

ным группам периодической системы. В технологии ядерного горючего применяют экстракционные схемы трех типов:

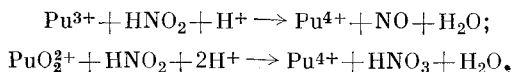
- 1) схемы, в которых используются экстрагенты, требующие применения солей в качестве высаливателей;
- 2) схемы, в которых используются экстрагенты, требующие применения азотной кислоты в качестве высаливателя, и
- 3) схемы, основанные на применении комплексообразователей.

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  $\text{PuO}_2^{2+}$  обладает теми же свойствами, что и  $\text{UO}_2^{2+}$ . Вместе с тем свойства  $\text{PuO}_2^{2+}$  отличаются от свойств  $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ . Вследствие этого нитрат плутония переходит в органическую фазу наравне с нитратом уранила, а нитрат трехвалентного плутония остается 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 твэлов 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 разобраны на примере экстракции трибутилфосфатом.

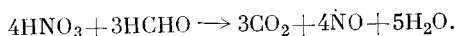
Экстракция трибутилфосфатом. На рис. 29 показана принципиальная схема разделения урана и плутония путем экстракции раствором ТБФ в керосине. Высаливателем при этом служит азотная кислота. Как видно из схемы, исходный раствор уранилнитрата дополнительно подкисляют азотной кислотой до необходимой кислотности (3—4 *N*) 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 *N* азотной кислотой. Промывную жидкость присоединяют к исходному раствору. По данным Гольдшмидта и др. [54], 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 [55] для экстракции применяются 20%- и 30%-ные растворы ТБФ в керосине. 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 сброшенного раствора продуктов деления азотную кислоту разрушают формальдегидом:



Упаренный водный раствор с продуктами деления выводят на длительное хранение в специальное хранилище. Органический раствор, содержащий уран и плутоний, направляют на восстановительную реакцию, 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 *N* раствор гидразина с добавкой сульфата закиси железа  $(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe}$  (0,0025 *M*) в азотнокислой среде (0,2 *N* 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 реакции 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  $\text{Pu}^{3+}$  окисляют нитритом натрия и окисляют азотной кислотой. Подготовленный таким образом азотнокислый раствор  $\text{Pu}^{4+}$  экстрагируют растворителем до полного извлечения плутония.

Органическую фазу промывают разбавленной азотной кислотой и направляют на вторичную восстановительную реакцию плутония. Реакцию проводят в водный раствор сульфата гидроксилamina. Для дальнейшей очистки  $\text{Pu}^{3+}$  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 реакции доизвлекаются остатки плутония, увлеченного с основным потоком урана.

После реакции 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. 30 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 [56]. В ней были определены коэффициенты экстракции и разделения никеля, железа, хрома, меди, церия, циркония, тория и урана при различной кислотности раствора и разном содержании выщелачивателя (нитрата алюминия). Было установлено, что разделение идет наиболее полно, когда исходный водный раствор содержит 3,0 *M* азотной кислоты и 1,7 *M* нитрата алюминия.



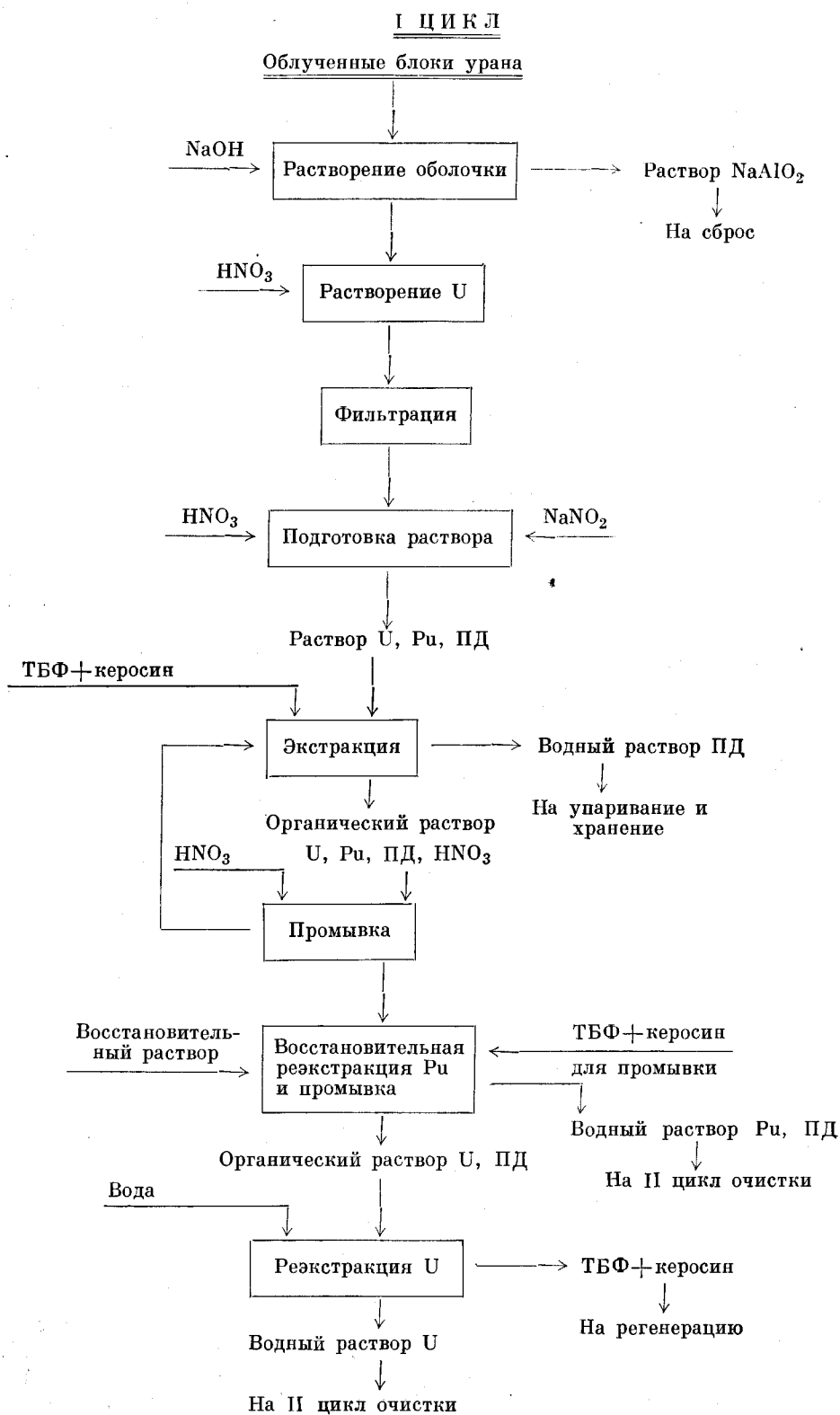
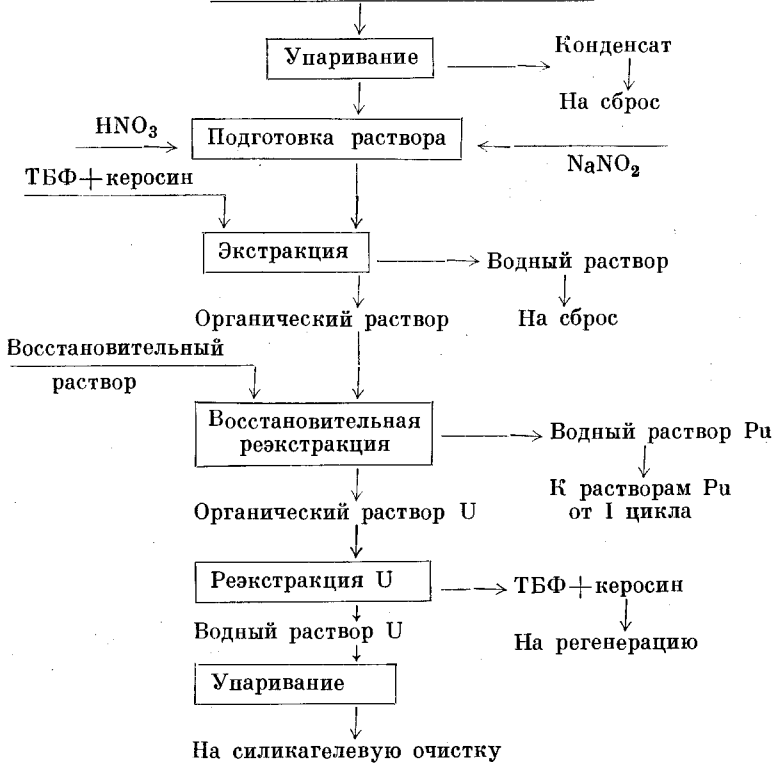


Рис. 29. Принципиальная схема разделения урана и плутония

## II УРАНОВЫЙ ЦИКЛ

Водный раствор U после I цикла



## II ПЛУТОНИЕВЫЙ ЦИКЛ

Водный раствор Pu после I цикла



и их очистка путем экстракции раствором ТБФ в керосине.

Схемы разделения экстракцией тория и  $U^{233}$ . Переработка облученных твэлов из тория значительно труднее, чем из урана. Это объясняется тем, что разделение и очистка тория и  $U^{233}$  более сложны, чем разделение

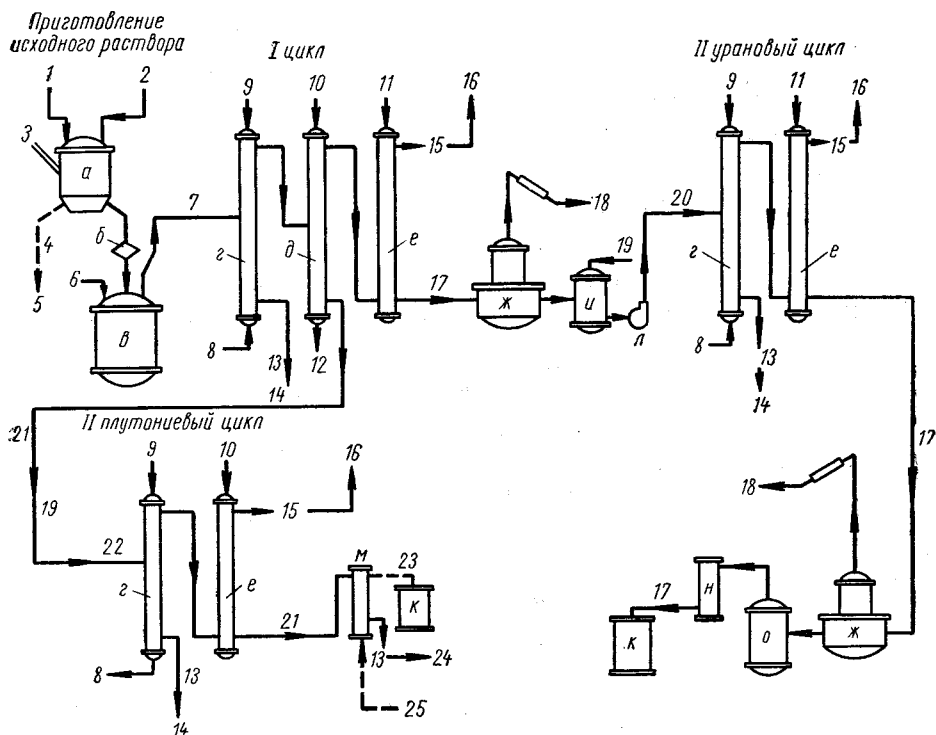


Рис. 30. Аппаратурная схема экстракции смесью ТБФ с керосином:

*a* — аппарат для растворения облученного урана; *б* — фильтр; *е* — бак основного раствора; *з* — экстракционная колонка; *д* — колонна для разделения урана и плутония; *е* — реэкстракционная колонка; *ж* — выпарной 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 урана; 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 III плутониевого цикла; 24 — на концентрирование; 25 — вытесняющий раствор.

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 типа 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 наличием протактиния, который легко экстрагируется некоторыми растворителями.

Извлечение  $U^{233}$  из облученного тория может быть осуществлено экстракцией метилизобутилкетонем с достаточно высоким коэффициентом по очистке от продуктов деления [21, 49]. При этом, однако, торий остается в водной фазе не отделенным от продуктов деления, так как он не извлекается в органическую фазу.

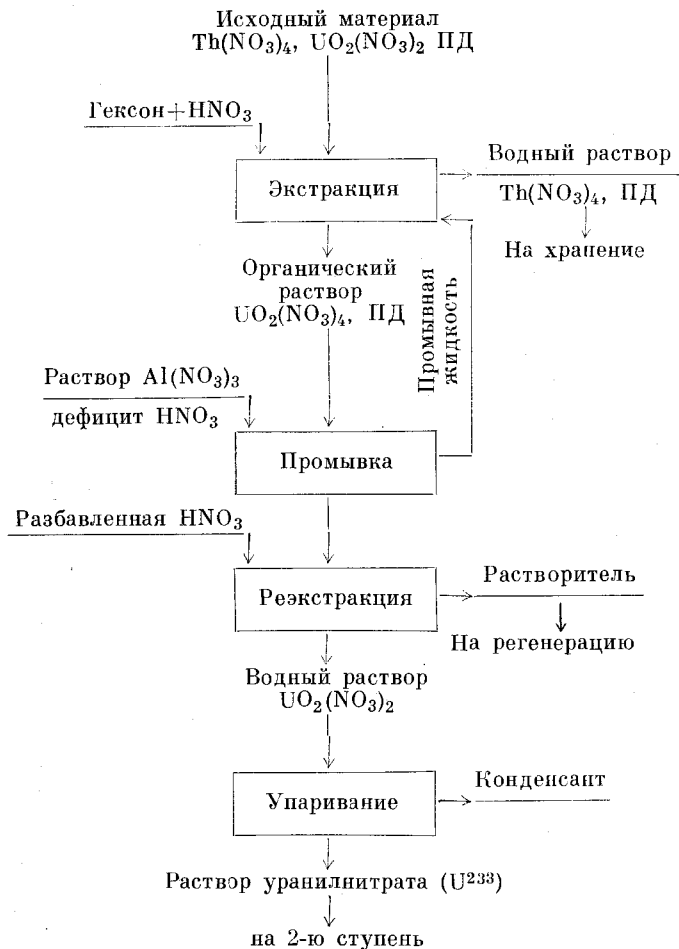


Рис. 31. Принципиальная схема извлечения  $U^{233}$  из облученного тория экстракцией метилизобутилкетонем.

В связи с тем, что при экстракции метилизобутилкетонем не обеспечивается эффективное отделение  $U^{233}$  от высокоактивного  $Ra^{233}$ , этот процесс применяют только для материала с большим временем выдержки, в котором почти весь  $Ra^{233}$  уже распался.

Аналогично процессу разделения урана и плутония в данном случае для высаливания применяют нитрат алюминия (с дефицитом кислоты), что позволяет извлекать  $U^{233}$  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 (рис. 31) состоит из следующих процессов: 1) экстракции  $U^{233}$  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) рекстракции урана подкисленной водой и 4) упаривания водного раствора урана. Вторую ступень глубокой очистки урана проводят уже на оборудовании с применением ионообменных смол.

Более удовлетворительного разделения тория и урана-233 можно достигнуть экстракцией ТБФ [55]. При этом большую роль играет растворимость нитрата тория в экстрагенте. Растворимость нитрата тория

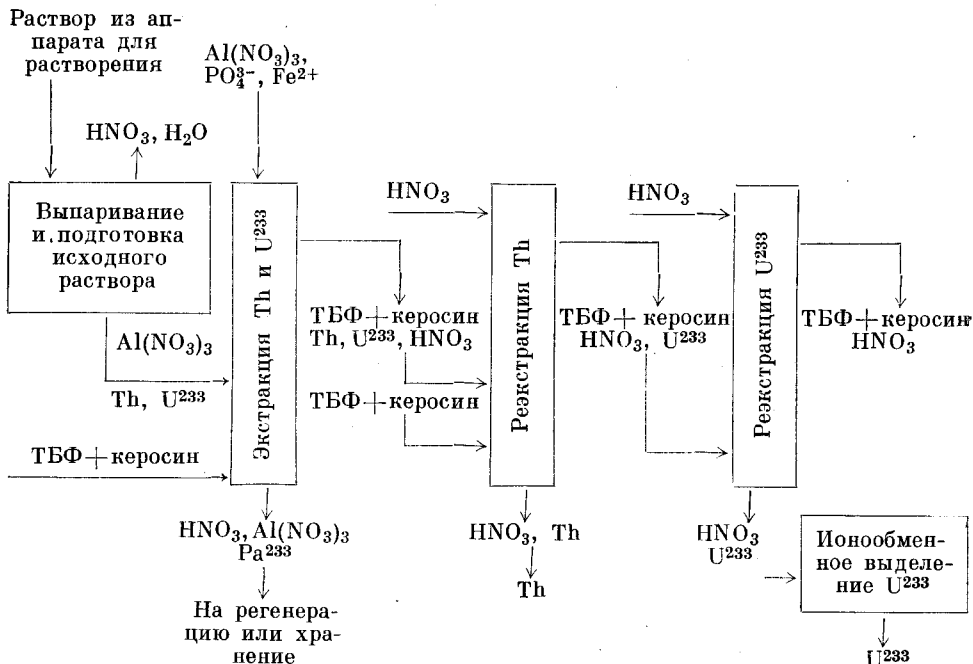


Рис. 32. Технологическая схема совместного извлечения и последующего разделения  $\text{U}^{233}$  и тория смесью ТБФ с керосином.

в чистом ТБФ составляет 20% при комнатной температуре. С повышением температуры она возрастает до 22,85%, что соответствует почти в точности соотношению, определяемому формулой сольвата  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ . 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, 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 два принципиальных решения схемы производства: 1) совместное извлечение тория и  $\text{U}^{233}$  из исходного раствора с последующим разделением их [57] 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. 32) подбирают соответствующее разбавление ТБФ керосином, обеспечивающее извлечение обоих металлов.

Чтобы воспрепятствовать извлечению протактиния и редких земель, исходный раствор доводят до состава, соответствующего недостатку кислоты по отношению к формуле  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . В этих условиях протактиний подвергается гидролизу. Для промывки применяют раствор нитрата алюминия с недостатком кислоты. Из органической фазы сначала реэкстрагируют торий, а затем уран, что обеспечивают надлежащей концентрацией кислоты в реэкстрагирующем растворе.

По второй схеме экстракцию урана ведут из кислого раствора (3—4 М  $\text{HNO}_3$ ), что значительно облегчает подготовку раствора и исключает возможность гидролиза ториевой соли до гидроокиси тория. Для экстракции  $\text{U}^{233}$  применяют очень разбавленный ТБФ (5% и менее). При этих условиях в органический раствор переходит уран и очень мало тория. Для промывки применяют кислый раствор 1 М  $\text{HNO}_3$  с добавкой  $\text{NaNO}_3$ .

Реэкстракцию урана производят в очень разбавленный раствор азотной кислоты (0,05 М). Торий экстрагируют из слабокислого раствора 30—40%-ным ТБФ в керосине. Промывку производят слабокислым раствором. Для реэкстракции тория применяют воду.

#### § 4. СХЕМЫ СУХИХ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Из перечисленных в табл. 31 сухих методов разделения и очистки урана и плутония наиболее перспективны пирометаллургические методы: окислительное ошлакование 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 ошлакование.** При плавке облуженного урана в присутствии кислорода происходит избирательное ошлакование редкоземельных продуктов деления, иттрия, стронция и других осколочных элементов, окисляющихся легче урана и плутония. О способности окисления их можно судить по значениям свободной энергии образования окислов (табл. 32) [58, 59].

Таблица 32

Свободные энергии образования окислов и карбидов при 1500° К

Соединение	$-\Delta F,$ ккал/г·атом $\text{O}_2$	Соединение	$-\Delta F,$ ккал/г·атом $\text{O}_2$	Соединение	$-\Delta F,$ ккал/г·атом С
$\text{ThO}_2$	115	$\text{UO}_2$	98,9	$\text{ZrC}$	43,1
$\text{BeO}$	112	$\text{ZrO}_2$	97,0	$\text{UC}_2$	33,8
$\text{La}_2\text{O}_3$	109,7	$\text{BaO}$	95,0	$\text{UC}$	~35
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	107,0	$\text{NbO}$	66,0	$\text{PuC}$	~33
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	105,7	$\text{MoO}_2$	38,0	$\text{Mo}_2\text{C}$	-3,0
$\text{SrO}$	102,0	$\text{TeO}_2$	4,7	$\text{RuC}$	>0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	102,0	$\text{RuO}_2$	-2,7	$\text{PdC}$	>0
$\text{Pu}_2\text{O}_3$	99,0			$\text{RhC}$	>0

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, должны оставаться 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. 32, цирконий образует более устойчивые карбиды по сравнению с ураном или плутонием. Поэтому он должен избирательно реагировать с присутствующими в расплаве ограниченными количествами углерода.

Кислород для окислительного ошлакования вводят из окисных тиглей или добавляют в расплав менее устойчивые окислы, например  $ZrO_2$  [60]. В процессе нагревания 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% редких земель [21]. Для ошлакования 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 ошлаковании не происходит из-за близости значений свободной энергии образования  $Pu_2O_3$  и  $UO_2$ .

Метод окислительного ошлакования 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 накопленные материалы, подлежащих переработке.

Схема окислительного ошлакования (рис. 33) 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 ошлакования позволяет перерабатывать твэлы по замкнутому циклу с минимальным количеством операций. Недостатком метода ошлакования 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 [58, 61]. Наиболее широко изучены как экстрагенты серебро и магний, причем коэффициент распределения плутония при экстракции серебром был найден равным шести ( $1150^\circ C$ ), а при экстракции магнием — двум ( $1150^\circ C$ ).

Редкоземельные осколки деления, цезий, стронций и теллур экстрагируются магнием и серебром с коэффициентом распределения выше единицы. Хорошо экстрагируется 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, строн-

ций и др. — удаляются возгонкой, а серебряный экстракт, содержащий плутоний и нелетучие 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



Рис. 33. Схема переработки отработанных твэлов окислительным шлакованием.

серебра при нагревании в вакууме. В первом случае плутоний и редкоземельные продукты деления окисляют до хлоридов, переходящих в солевую 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 урана магнием производят в тиглях из графита, тантала или окиси магния. Содержащий плутоний магний сливают в другой тигель, из которого его отгоняют и вновь конденсируют в тигле, содержащем уран для повторной экстракции. Выделение плутония из магниевого экстракта легко достигают методом возгонки.

Экстракция расплавленными солями предложена для извлечения плутония из облученного урана [58] и для отделения продуктов деления из жидкого уран-висмутового [62] и плутоний-железного топлива [27].



В качестве экстрагентов применяют расплавленные фторидные или хлоридные солевые системы. Из фторидных систем рекомендована эвтектическая смесь  $\text{LiF} - \text{CaF}_2$ . При контактировании расплавленной соли с жидким облученным ураном плутоний переходит в солевую фазу по следующей обменной реакции:

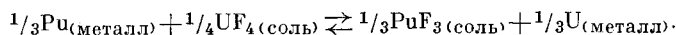


Таблица 33

Свободные энергии образования фторидов при 1227° С

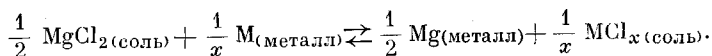
Фторид	$-\Delta F,$ ккал/г·атом $\text{F}_2$	Фторид	$-\Delta F,$ ккал/г·атом $\text{F}_2$	Фторид	$-\Delta F,$ ккал/г·атом $\text{F}_2$
$\text{SrF}_2$	116	$\text{CeF}_3$	111	$\text{CsF}$	87
$\text{CaF}_2$	115	$\text{NbF}_3$	109	$\text{UF}_4$	85
$\text{BaF}_2$	115	$\text{MgF}_2$	100	$\text{NbF}_5$	74
$\text{LaF}_3$	113	$\text{PuF}_3$	96	$\text{TeF}_6$	32
$\text{LiF}$	112	$\text{ZrF}_4$	90		

Как следует из величин свободной энергии образования фторидов (табл. 33), плутоний должен концентрироваться в солевой фазе. Это подтверждает константа равновесия вышеприведенной реакции, определяющаяся величиной от 4 до 6 [58].

Все продукты деления, имеющие свободную энергию, более отрицательную, чем  $\text{UF}_4$ , также должны экстрагироваться в солевую фазу. Составные части экстрагента,  $\text{LiF}$  и  $\text{CaF}_2$ , 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 [62]. Экстрагентом служила тройная эвтектическая смесь  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2$  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 магния вытесняет растворенный металл из жидкометаллической фазы по следующей обменной реакции:



При этом те металлы, свободные энергии образования которых более отрицательны, чем свободная энергия образования  $\text{MgCl}_2$  (табл. 34), будут концентрироваться в солевой фазе [62].

Как следует из табл. 34, хлориды редкоземельных элементов, цезия, бария и стронция будут экстрагироваться расплавленной солью. Продукты коррозии аппаратуры — железо, никель и хром — останутся в растворе 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.

## Свободные энергии образования хлоридов при 500° К

Хлорид	$-\Delta F,$ ккал/г·атом Cl <sub>2</sub>	Хлорид	$-\Delta F,$ ккал/г·атом Cl <sub>2</sub>	Хлорид	$-\Delta F,$ ккал/г·атом Cl <sub>2</sub>
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].

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, может храниться в том виде, в каком он получается, или же очищаться окислительным шлакованием.

**Дистилляция фторидов.** Метод дистилляции фторидов предложен для удаления урана из отработанных твэлов и описан в работах [60, 63, 64].

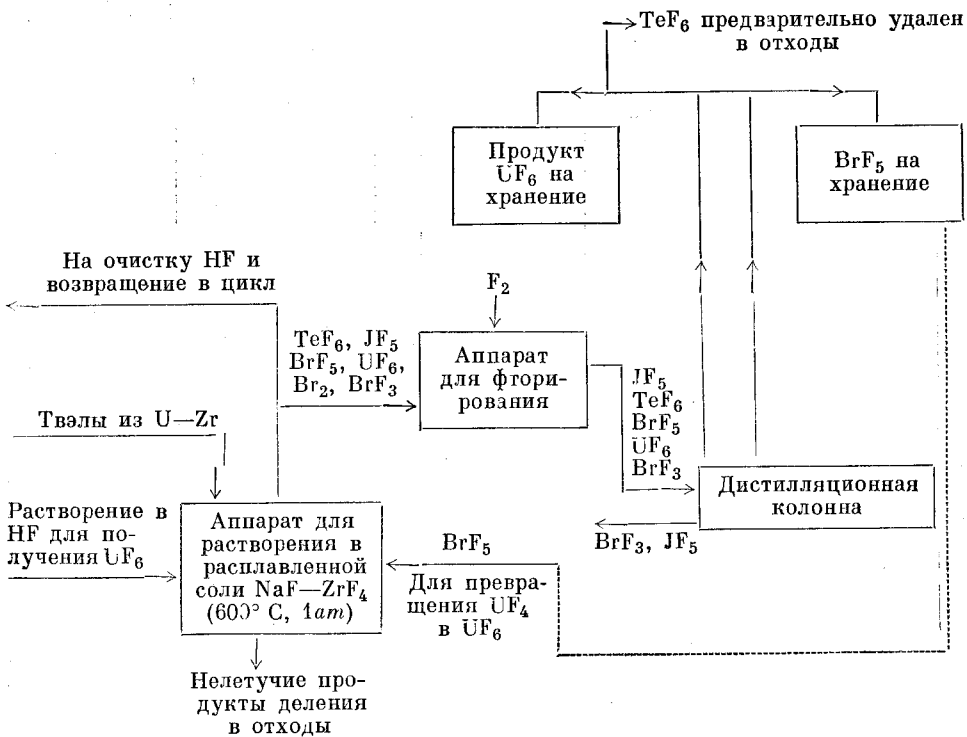


Рис. 34. Технологическая схема опытного завода для испытания метода с использованием расплавленных солей при Аргоннской национальной лаборатории.

Он основан на использовании высокой летучести UF<sub>6</sub>, благодаря которой это соединение перегоняется из аппарата для фторирования горючего и очищается от летучих 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 заводских условиях. Первая из них (рис. 34) предназначена для переработки высокообогащенного горючего, в котором образуются столь малые количества плутония, что извлечение их невыгодно. Процесс переработки по этой схеме ведется

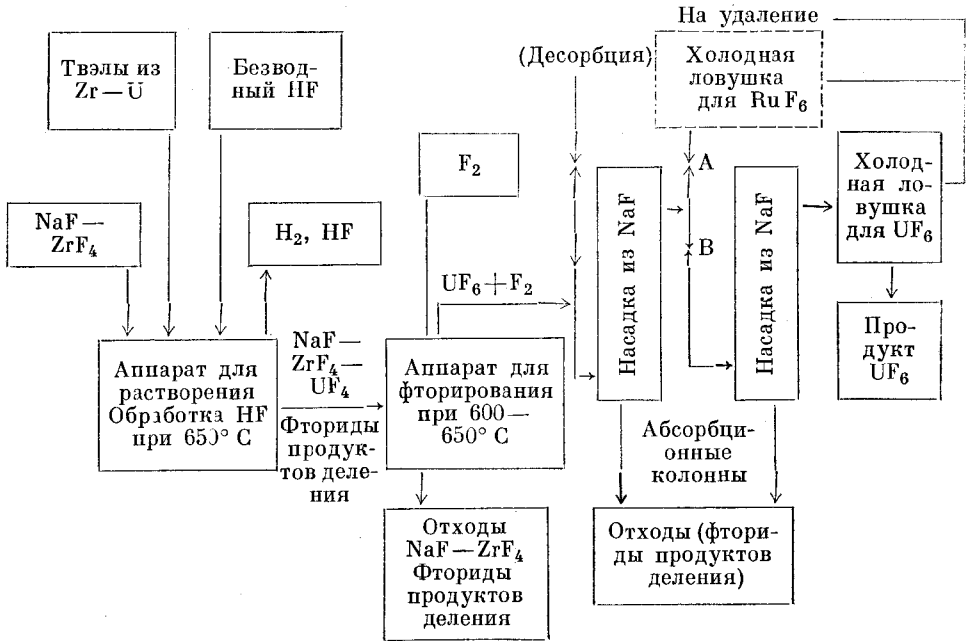


Рис. 35. Технологическая схема опытного завода для испытания метода возгонки фторидов в Окридже.

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 ( $B r F_5$ ); 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 ( $B r F_3$ ); д) разгонку фторидов на три фракции:  $B r F_3$ ,  $TeF_6$ ,  $UF_6$  и  $B r F_3$ . 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. 35) предназначена для уранового топлива с низким обогащением. Извлечение плутония в этом случае имеет важное значение. Поэтому основным отличием второй схемы от первой должно быть извлечение плутония и очистка его от продуктов деления. Схема включает в себя следующие операции: а) растворение твэлов также с помощью  $HF$  в расплавленной солевой ванне  $NaF - ZrF_4$  при  $650^\circ C$ , причем оболочки с твэлов должны быть

предварительно удалены; б) фторирование расплава газообразным фтором для возгонки вместе с летучими фторидами продуктов деления; в) извлечение из отходов фторидов плутония путем водной экстракции; г) очистку  $UF_6$  от фторидов продуктов деления сорбцией в колоннах с насадкой из  $NaF$ .

Таблица 35

Физические свойства веществ, участвующих в процессе дистилляции фторидов

Вещество	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Теплота испарения веществ, ккал/г·моль		Упругость пара при 1000° С, мм рт. ст.	Примечание
			жидких	твердых		
$F_2$	-188	-218	1,5	—	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	$4,56 \cdot 10^4$	
$RuF_8^{*}$	—	—	—	—	—	
$JF_7$	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	$4,36 \cdot 10^3$	
$UF_6$	54,6 (субл.)	64 (тройная точка при 1137 мм)	6,9	11,5	$3,14 \cdot 10^3$	
$AsF_3$	58	-6	—	—	—	В присутствии восстановителя превращается в нелетучий $RuF_4$
$Br_2$	58,9	-7,3	7,3	10,0	—	
$PuF_6$	62,3	50,7	7,4	12,1	$2,3 \cdot 10^3$	
$JF_5$	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° С.

В табл. 35 приводятся данные о физических свойствах веществ, участвующих в процессе дистилляции, которые позволяют определить поведение отдельных элементов и условия, требующиеся для разделения [60]. Как видно из этой таблицы, более летучие фториды по сравнению с ураном образуют следующие продукты деления: мышьяк ( $AsF_5$ ), теллур ( $TeF_6$ ) и молибден ( $MoF_6$ ), а, возможно, также рутений ( $RuF_6$ ) и иод ( $JF_7$ ),

причем большая часть активности дистиллята  $UF_6$  обуславливается теллуридом в виде  $TeF_6$ . Фториды всех этих осколков, за исключением рутения, сорбируются  $NaF$  и остаются в колоннах.  $RuF_6$  и  $UF_6$  отдельно улавливаются в холодных ловушках.

Другие пирометаллургические методы. К другим возможным методам пирометаллургической переработки твэлов относятся: а) вакуумная возгонка; б) зонная плавка и в) электролитическое рафинирование [21]. 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. Давления паров урана, плутония и продуктов деления при температуре выше точки плавления урана приведены в табл. 36 [21].

Таблица 36

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>3</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 будут удаляться летучие элементы деления: церий, стронций, барий, олово, кадмий и сурьма. Дистилляцией при высокой температуре (около 1680° С) и давлениях менее 10<sup>-4</sup> *атм* будут удаляться редкоземельные элементы, плутоний и частично иттрий. Теллур при атмосферном давлении нелетуч, по-видимому, благодаря образованию теллуридов редких земель, 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 отдельного улавливания плутония и редких земель [60].

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 сопрогивления; б) плавку стержня последовательными небольшими зонами по мере движения нагрет-

вателя 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  $\text{CaCl}_2$ — $\text{UCl}_4$  при  $900$ — $1050^\circ\text{C}$  [60, 65]. Анодом при электролизе служили подлежащие 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  $\text{PuCl}_3$ , 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 И РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ ШЛАКОВ

Для применения в сплавах или дисперсных системах (керметах) требуется компактный плутоний или металл в виде порошка. Выбор метода получения плутония из его соединений, как и для многих других металлов, 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 прочных 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. 37 приводятся термодинамические свойства соединений плутония, которые могут быть применены для восстановления [66].

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 корольки металлического плутония. Но недостатком трихлорида является его гигроскопичность

и сложность приготовления в безводном состоянии. Этот недостаток присущ также иодидам и бромидам плутония. При восстановлении окиси плутония кальцием получается мелкодисперсный порошок металла с большим содержанием окиси. Не 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 37

Термодинамические свойства соединений плутония

Соединение	Теплота образования — $\Delta H$ 298° К, ккал/моль	Температура, °С		Давление пара при 750° С, мм рт. ст.	Примечание
		плавления	кипения		
PuO <sub>2</sub>	251	2240	—	—	Негигроскопично, восстанавливается до Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и PuO
PuF <sub>3</sub>	375	1425	2200	0,001	Негигроскопично, разлагается при температуре выше 2000° С
PuF <sub>4</sub>	424	1040	—	—	То же, выше 750° С диспропорционирует на PuF <sub>3</sub> и PuF <sub>5</sub>
PuF <sub>6</sub>	453*	51	62	—	Гигроскопично, легко разлагается на PuF <sub>5</sub> и F
PuCl <sub>3</sub>	230	768	1770	0,001	Гигроскопично, разлагается при температуре выше 1500° С
PuBr <sub>3</sub>	199	683	1510	0,012	То же, выше 750° С
PuJ <sub>3</sub>	155	780	1380	—	То же, выше 1000° С
CaPuF <sub>6</sub>	—	—	—	—	Негигроскопично, осаждается из водных растворов
PuH <sub>2</sub>	32,5	—	—	—	Диссоциируют выше 500° С
PuH <sub>3</sub>	37—42	—	—	—	То же

\* Для PuF<sub>5</sub>.

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 PuF<sub>6</sub>, который летуч и неустойчив при нагревании, разлагается под действием собственного излучения.

Трифторид плутония готовят в безводном состоянии фторированием окиси или других соединений смесью HF и H<sub>2</sub> при 550—660° С. Получающийся при этом порошок PuF<sub>3</sub> красного цвета, негигроскопичен на воздухе, имеет насыпной вес около 3 г/см<sup>3</sup>. Тетрафторид плутония получают при фторировании окиси или металлического плутония сухим HF при той же температуре. Кристаллический порошок PuF<sub>4</sub> розового цвета, негигроскопичен на воздухе, но при температуре выше 700° С диспропорционирует на PuF<sub>3</sub> и летучий PuF<sub>5</sub>. Насыпной вес порошка может быть увеличен за счет спекания.

Недостатком процесса сухого фторирования является его большая продолжительность. При не вполне точном контроле температуры порошок PuO<sub>2</sub> пассивируется в результате спекания, что затрудняет протекающие реакции до конца. Другой недостаток сухого фторирования — это



необходимость применения безводной фтористо-водородной кислоты при высоких температурах.

Для избежания второго недостатка были сделаны попытки осаждения подходящих фторидов 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 моль воды на 1 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. 38) [66].

Таблица 38

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% $\text{LiF}$ 20% $\text{CaF}_2$	765

В данном случае следовало ожидать значительно более эффективного разделения шлака и металла, но на практике этого не произошло, так как корольки металла не сливались. Причина такого явления точно не установлена, но предполагают, что она обусловлена силами поверхностного натяжения на 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 миллиграммового веса [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 до момента возбуждения реакции. Температуры начала реакций восстановления хлоридов и фторидов довольно близки, но все же для фторидов они несколько меньше и особенно снижаются при введении в шихту подогревающих добавок (табл. 39) [67].

Восстановление можно проводить или в герметичных бомбах, или в специальных аппаратах, в которых реакция идет под атмосферным давлением. Применение бомб целесообразно при использовании подо-

гревающей 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 реакций при восстановлении малых навесок фторидов недостаточны, чтобы расплавить такой тугоплавкий шлак, как  $\text{CaF}_2$  (температура плавления  $1360^\circ\text{C}$ ). Для преодоления этого затруднения возможны три способа: 1) введение дополнительного тепла извне за счет внешнего обогрева; 2) снижение точки плавления шлака добавлением флюса; 3) увеличение тепла за счет добавления в шихту подогревающей добавки.

Таблица 39

Теплоты реакций и температуры начала реакций в смесях галогидная соль — кальций

Шихта	Теплота реакции при $727^\circ\text{C}$ , ккал/моль соли		Начало реакции, $^\circ\text{C}$	Примечание
	$-\Delta H$	$-\Delta F$		
$2\text{PuCl}_3 + 3\text{Ca}$ . . . . .	55,7	66,2	645	Навеска 10 г
$2\text{PuF}_3 + 3\text{Ca}$ . . . . .	—	61,0*	—	» 10 г
$\text{PuF}_4 + 2\text{Ca}$ . . . . .	154	162	595	» 160 г
$\text{PuF}_4 + 0,3\text{J}_2 + 2,3\text{Ca}$ . . . . .	196	215	~325	
$\text{J}_2 + \text{Ca}$ . . . . .	141	107	398	

\* При  $299^\circ\text{K}$ .

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  $\text{Ca} + \text{J}_2 \rightarrow \text{CaJ}_2$  выделяется большое количество тепла и получается низкоплавкий шлак  $\text{CaF}_2 - \text{CaJ}_2$  [68]. 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 атмосферы 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.

Оптимальные условия восстановления  $\text{PuCl}_3$  и  $\text{PuF}_4$  кальцием

Навеска Pu, г	Соль	Состав шихты	Время нагрева, мин	Максимальная температура тигля *, °C	Выход в слиток, %
1	$\text{PuCl}_3$	25%-ный избыток Ca	2	975	90,3
1	$\text{PuF}_4$	25%-ный избыток Ca с 0,25 моль $\text{J}_2$ на 1 моль Pu; слой $\text{J}_2$ и Ca сверху и снизу шихты	2	975	95,0
10	$\text{PuCl}_3$	25%-ный избыток Ca с 1 г $\text{J}_2$ и 0,16 г Ca сверху шихты	2,45	975	95,3
10	$\text{PuF}_4$	То же плюс 0,25 моль $\text{J}_2$ на 1 моль Pu	0,40	470	93,0
25	$\text{PuF}_4$	25%-ный избыток Ca с 0,15 моль $\text{J}_2$ на 1 моль Pu	4,10	460	98,0
160—500	$\text{PuF}_4$	25%-ный избыток Ca с 0,3 моль $\text{J}_2$ на 1 моль Pu	11,0	325	98,8—99,0

\* Температура стенок тигля, при которой возбуждается реакция.

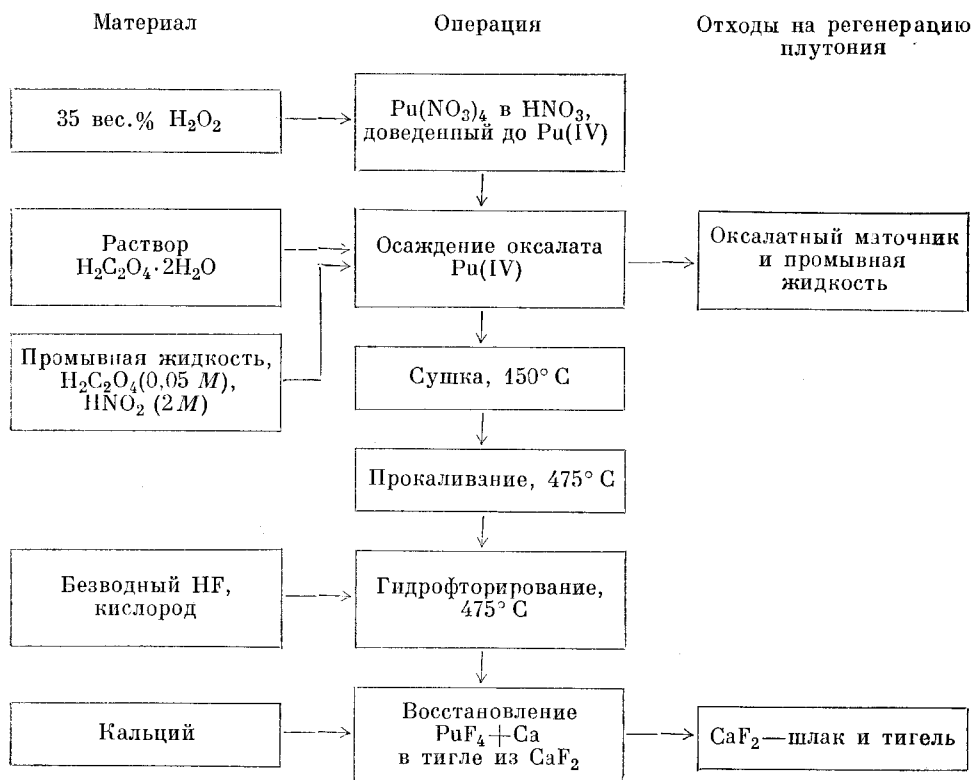


Рис. 36. Схема производства металлического плутония в Англии.

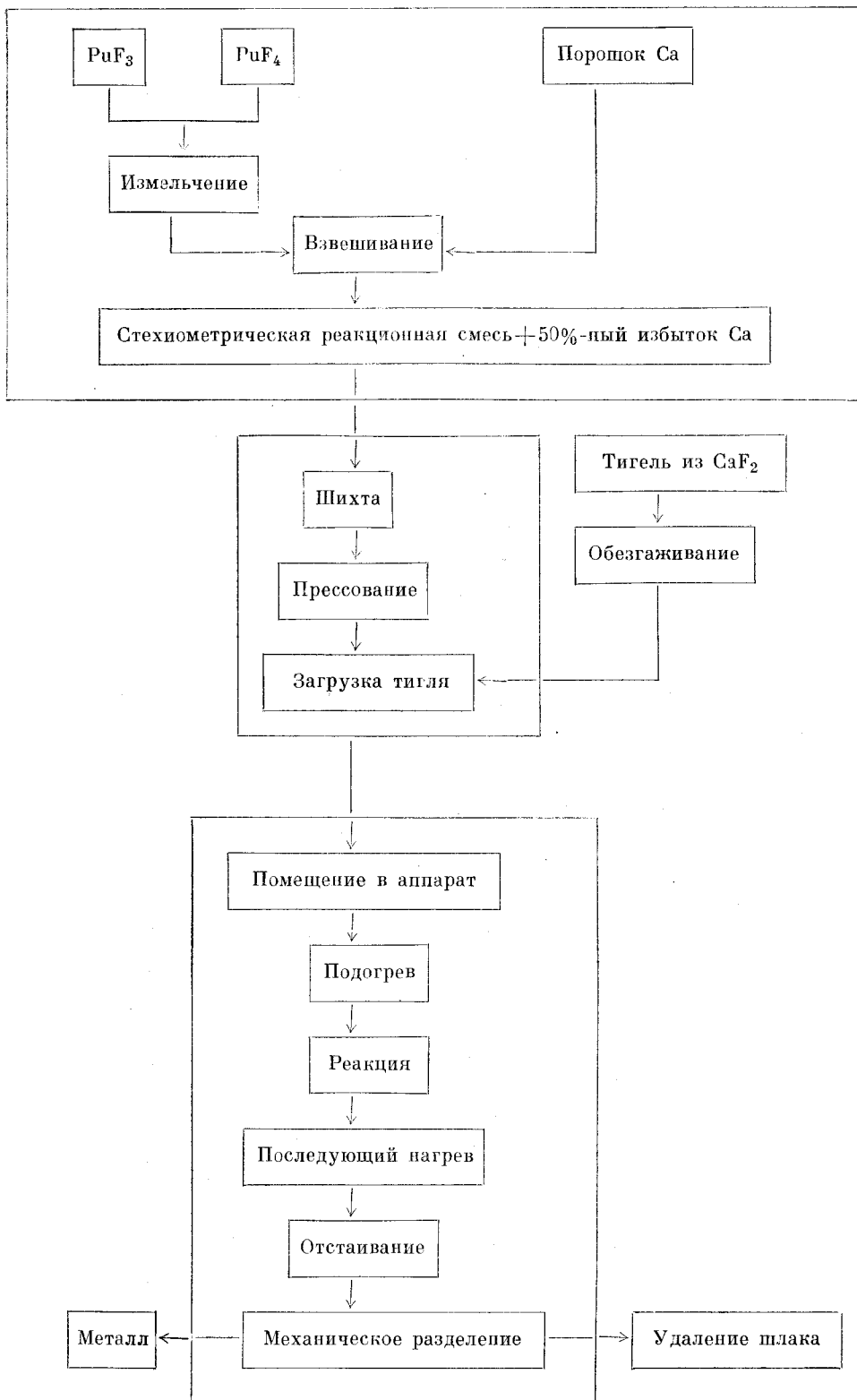


Рис. 37. Схема производства металлического плутония во Франции.

Выход плутония при восстановлении в бомбах зависит от условий восстановления и количества восстанавливаемой шихты. В табл. 40 приводятся величины выходов 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 [57]. При производстве плутония в Англии (рис. 36) восстановление тетрафторида кальция ведется в тиглях из  $\text{CaF}_2$ . Подогревающие добавки в шихту в Англии не применяются [69].

На рис. 37 показана общая схема производства металлического плутония во Франции [70]. Восстановление фторидов плутония здесь также ведется без какой-либо подогревающей добавки.

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. Отделение металла от шлака хорошее.

## § 2. АППАРАТУРА И ТЕХНОЛОГИЯ

Аппаратура для восстановления навесок солей плутония от 1 до 500 г отличается только по размерам. Она состоит в основном из стальной бомбы или внешнего контейнера, предварительно обожженного огнеупорного вставного тигля для шихты и высокочастотного генератора с печью для нагрева бомбы [67].

На рис. 38 показаны детали бомбы для восстановления навесок плутония 160 г, а на рис. 39 дан разрез той же бомбы с указанием размеров. Размеры бомбы для восстановления 320 и 500 г шихты

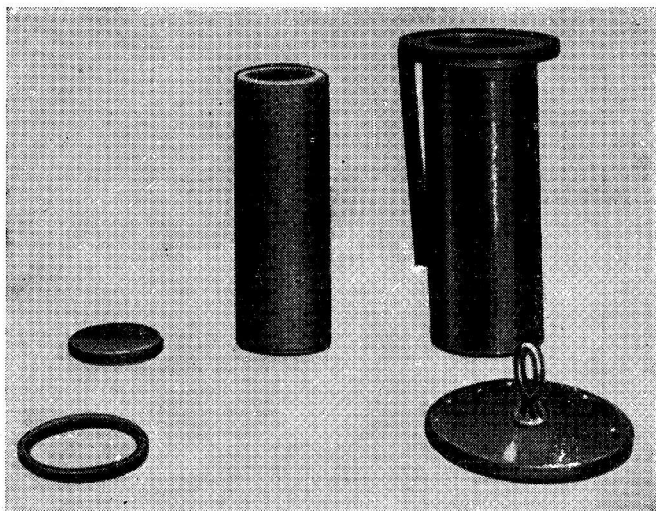


Рис. 38. Бомба и вставной тигель, используемые для восстановления навесок плутония 160 г.

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 изготавливают из обожженной окиси магния, спеченной при 2300° С. Тигли из окиси кальция ведут себя хуже, чем из окиси магния.

Пространство между тиглем и стенками бомбы заполняют порошком окиси магния крупностью 40 меш. Шихту в тигель загружают в печаточной камере. Галоидную 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 нагрузках шихты необходим предварительный прогрев ее до того, как будет достигнута температура воспламенения.

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 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.

Внутри 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.

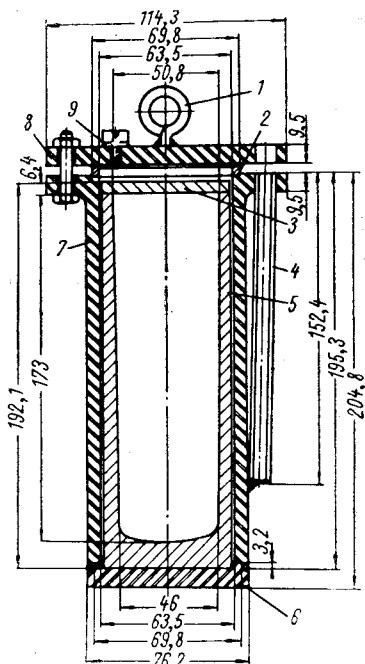


Рис. 39. Разрез бомбы и вставного тигля, используем их для восстановления навески плутония 160 г:

- 1 — кольцо; 2 — медная прокладка; 3 — крышка тигля; 4 — чехол термопары; 5 — огнеупорный тигель; 6 — дно бомбы; 7 — корпус бомбы; 8 — крышка бомбы; 9 — винт.

После охлаждения бомбу вскрывают и вставной тигель с его содержимым извлекают наружу. 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 [70] 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  $\text{т/см}^2$ . Предварительное прессование шихты дает лучший контакт между компонентами, что способствует гомогенизации смеси, состоящей из мелких кристалликов фторида и стружки 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 обезгаживать в вакууме в течение нескольких часов при 800—900° С и хранить в вакуумном шкафу до момента использования. При восстановлении в недостаточно обезгаженном тигле реакция идет слишком бурно и может быть выброс продуктов восстановления.

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 металлургических примесей. Огнеупорные тигли, изготовленные спеканием из специально очищенной окиси магния или фторида кальция, добавочных примесей в металл не вносят. По французским данным [70], чистота кальциетермического плутония 99,96%. Суммарное содержание в нем металлических примесей не превышает 0,03—0,04% (табл. 41).

По данным Лос-Аламосской лаборатории [67], чистота плутония, полученного восстановлением фторида кальцием, не менее 99,8%. Основными примесями в нем являются углерод, кислород, марганец (из кальция), кальций, железо, кремний (из материала тигля) и марганец (из кальция) (табл. 42). Было замечено, что содержание некоторых при-

Содержание примесей в прессованной шихте и полученном из нее плутонии,  $\times 10^{-4}\%$ 

Примесь	Исходный Са	Исходный PuF <sub>4</sub>	Полученный Pu	Примесь	Исходный Са	Исходный PuF <sub>4</sub>	Полученный 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 . . .	—	—	—

Таблица 42

Содержание примесей в металлическом плутонии, полученном восстановлением в бомбе

Примесь	Содержание, $\times 10^{-4}$ вес. %	Примесь	Содержание, $\times 10^{-4}$ вес. %	Примесь	Содержание, $\times 10^{-4}$ 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	Плутоний	>99,8%
Магний . . . . .	650	Углерод . . . .	105		

месей в полученном металле меньше, чем их содержание в исходном фториде. К числу таких примесей относятся натрий, медь, серебро, бром, олово, свинец и висмут.

#### § 4. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПЛУТОНИЯ

**Плавка и литье.** Плутоний обладает отличными литейными свойствами. Он имеет низкую температуру плавления, обладает высокой 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 затруднительно. Противодействие изменению объема в твердом состоянии приводит к разрушению сложных отливок [71]. Избежать этого разрушения можно при помощи изложниц, разбивающихся при температурах существования  $\gamma$ - или  $\beta$ -плутония.

Прерывание цикла охлаждения и выдержка в течение нескольких часов при 275° С (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 окись плутония. В контакте с жидким плутонием эти окислы разлагаются, образуя окись плутония и интерметаллические соединения.

Устойчивыми огнеупорами при плавлении плутония оказались только окиси магния и кальция, фторид кальция и сульфид церия.

Для кратковременных плавков 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 внутри тигли обмазывают 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 она не нагревалась 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. Это идеальный топливный материал дисперсионного типа. Сплавы, содержащие меньше 13—14% плутония, легко обрабатываются и сводят до минимума проблему радиоактивного загрязнения.

Литье этих сплавов ведут непосредственно в оболочку, причем управление литьем производится 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. Расплав перемешивают графитовым прутом.

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 устанавливать скорость литья равной скорости затвердевания. Каждая плавка дает три слитка диаметром 30—32 и длиной 200 мм. После удаления изложницы от верхнего и нижнего торцов слитка отбирают пробы.

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 [72]. 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 производят так называемой теплой прокаткой [73]. 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. Для избежания 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 оксидными.

**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 металлическом виде, 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 [66]. 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 комплексообразователи. Такими комплексообразователями 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. Одним из лучших растворителей плутониевого шлака был найден раствор из  $3 \text{ M HNO}_3$  и  $1,5 \text{ M Al(NO}_3)_3$ .

Таблица 43

Растворимость фтористого кальция в некоторых водных растворах

Среда	Растворимость, г/л	Молярное отношение, Al/F
Вода	0,016	—
1 M HCl	2	—
2,3 M $\text{Al(NO}_3)_3$	120	1,5
3 M $\text{HNO}_3$ + 1,5 M $\text{Al(NO}_3)_3$	82	1,4

В табл. 43 приведены данные о растворимости фтористого кальция в этом растворе и в некоторых других водных средах [66].

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 перевести металлический кальций и плутоний в раствор.

Двуокись плутония, которая встречается в некотором количестве 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  $90^\circ \text{C}$  тре-

буется около 24 ч, 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  $AlF_2^{2+}$  и  $AlF_2^+$ . Pu(IV) образует комплексы главным образом с ионами нитрата, а комплексов  $PuF_3^{3+}$  и  $PuF_2^{2+}$  образуется незначительное количество.

При растворении шлака в азотной кислоте до 20% плутония может окислиться до шестивалентного состояния. Хотя Pu(VI) не образует такого прочного комплекса с нитратом, как Pu(IV), это не играет роли, так как 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.44).

Таблица 44

Коэффициенты распределения Pu(IV) и Pu(VI) между 20%-ным раствором ТБФ в керосине и растворами фтористого кальция в зависимости от кислотности раствора

Содержание, моль			Коэффициент распределения	
$Al(NO_3)_3$	$HNO_3$	$CaF_2$	Pu(IV)	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. 44 видно, что коэффициент распределения Pu(IV) снижается с возрастанием концентрации  $CaF_2$ , в то время как коэффициент распределения Pu(VI) не изменяется [66]. В условиях сильного высаливания азотная кислота экстрагируется почти до предельной концентрации в 20%-ном растворе ТБФ. После промывки 7 М азотной кислотой для удаления захваченного алюминия, кальция и фтора плутоний может быть реэкстрагирован из ТБФ с помощью раствора нитрата гидроксилamina или слабокислой отмывки без восстановителя, например раствором 0,2 М  $HNO_3$ .

Третий возможный метод сводится к обработке ТБФ-раствором 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, реэкстраги-

руются 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 [74].

При извлечении плутония из оксалатных и фторидных маточников последние разрушаются выпариванием с азотной кислотой и для удаления примесей подвергаются экстракции растворителем [66].

---

## ЛИТЕРАТУРА

### К ПЕРВОЙ ЧАСТИ

1. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13. М.—Л., ГНТИ, 1947, стр. 569.
2. Сиборг Г. Т., Кац Дж. Дж. Химия актинидных элементов. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960.
3. Смит Г. Д. Атомная энергия для военных целей. Перев. с англ. М., Трансжелдориздат, 1960.
4. Материалы для ядерных реакторов. Перев. с англ. Под ред. Ю. Н. Сокурского. М., Госатомиздат, 1963.
5. Croxton F. E. Uranium and its Compounds. A. Bibliography of Unclassified Literature. K-295, Part 2, USA, AEC, Oak-Ridge, Tennessee, 1955, pp. 1—708.
6. Patton F., Googin J. and Griffith W. Enriched Uranium Processing. Pergamon Press, London, 1963.
7. Емельянов В. С. «Атомная энергия», 5, вып. 3 (1958); 11, вып. 4 (1961).
8. Hafstad L. R. The Role of Engineering in Nuclear Energy Development, TID-5031, 34—57, 1951.
9. Kingdon K. H. Nucleonics, 10, 4, 18—23 (1952).
10. Курчатов И. В. Речь на XX съезде КПСС. Материалы XX съезда КПСС. М., Госполитиздат, 1956.
11. Александров А. П. «Атомная энергия», 5, вып. 3 (1958).
12. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960.
13. Ферми Э. Ядерная физика. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1951.
14. Мэррей Р. Л. Введение в ядерную технику. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
15. Лейпунский А. И. и др. «Атомная энергия», 5, вып. 3, 277—293 (1958).
16. Сиборг Г. Т. и Кац Дж. Актиниды. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
17. Кац Дж. и Рабинович Е. Химия урана. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
18. Холден А. Н. Физическое металловедение урана. Перев. с англ. М., Металлургия, 1962.
19. Kaufman A. G. Nuclear Reactor Fuel Elements. Metallurgy and Fabrication. N. Y.—London, 1962.
20. Сергеев Г. Я. и др. Металловедение урана и некоторых реакторных материалов. М., Атомиздат, 1960.
21. Займовский А. С. и др. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. М., Госатомиздат, 1962.
22. Wilkinson W. and Mery W. Nuclear Reactor Metallurgy. D. Van Nostrand Co. Inc. Toronto, N. Y.—London, 1958.
23. Rauh E. and Thorn K. J. Chem. Phys., 22, 1414 (1954).
24. 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.
25. Bridge I. R. et al. Trans AIMS, 206, 1282, (1956).
26. Чизуки и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Т. 6. М., Атомиздат, стр. 53.
27. Bates L. F., Mallard J. R. Proc. Phys. Soc. (Lond.), 63B, 520 (1950).
28. 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.

29. Ф у т. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы». М., Metallurgizdat, 1956, стр. 89.
30. Х а р р и н г т о н Ч., Р ю э л е А. Технология производства урана. Перев. с англ. М., Госатомиздат, 1961.
31. S u l l e r H. and R o u g h F. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 141.
32. Ядерные реакторы. Т. III. Материалы ядерных реакторов. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 278.
33. Б у т р а Ф. П. и др. Физика металлов и металловедение. Т. 15, вып. 6, 873 (1963).
34. L o y d L., C h i s w i k H. Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs, 203, 1206 (1955).
35. Nucl. Engng, 521 (Dec. 1957).
36. F o o t e 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, pp. 65—126.
37. V e m e n t A. L. and W a l l a c e W. P. A Martensitic Reaction for Uranium. USAEC Report HW-51084, June 25, 1957.
38. Ч и з у и к, К е л м а н. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 184.
39. Б о ч в а р А. А. и др. «Атомная энергия», 8, 112 (1960).
40. M a y f i e l d R. M. Trans. Amer. Soc. Metals, 50, 926 (1958).
41. Б о ч в а р А. А. и др. «Атомная энергия», 5, 555 (1958).
42. Б о ч в а р А. А., Т о м с о н Г. И. «Атомная энергия», II, 520 (1957).
43. Q u e r e J. et D u l a t G. Compt. rend. Acad. sci. (Paris), 27, № 252, 1305 (1961).
44. П ь ю. В кн. «Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы». М., ГНТИ, 1956, стр. 668.
45. C o t r e l l A. G. Nucl. Power, 5, No. 46, 130 (1960).
46. S e i g l e L. L. and C a s t l e m a n R. S. In: Proc. Second Geneve Conf., 6, 55 (1958).
47. G o n s e r U. J. Nucl. Mat., 2, No. 1, 43 (1960).
48. S i e l s b e e R. H. J. Appl. Phys., 25, 961 (1954).
49. Б е р н 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. 325.
50. B l a k e L. B. J. Nucl. Energy, 14, No. 1 (1961); 15, No. 2/3 (1961).
51. S e i g l e L. L. and C a s t l e m a n L. S. See [46], 5, 537.
52. З а й м о в с к и й 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.
53. К о н о б е е в с к и й С. Т. и др. В кн. «Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 263.
54. G m e l i n s. Handbuch der anorganischen Chemie. Uran und Isotope. System-Number 55 (1936).
55. B i g e l e i s e n J. J. Amer. Chem. Soc., 76, No. 23, 5957 (1954).
56. Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы. Т. II. Техника ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
57. B l u m e n t h a l B. J. Nucl. Mat., 2, 3, 197 (1960).
- 57а. К у т а й ц е в В. И. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962.
58. B e n t l e G. G. A physical metallurgical study of thorium-rich thorium-uranium alloys. Atomic International — NAA-SR-2069, 1958.
59. C h i o t t i P. et al. J. Metals, 9, 51 (1957).
60. B a s z n i g e r N. et al. Acta crystallogr., 2, 258 (1949); 5, 394 (1952).
61. R o g e r s V. et al. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2, part 2, 244 (1957).
62. К о н о б е е в с к и й 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.
63. И в а н о в О. С. и Б а д а е в а Г. А. Там же. См. также «Строение сплавов урана и тория». М., Госатомиздат, 1962.
64. C a l k i n s S. D. et al. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2, part 2, 260 (1957).
65. K i t t e l I. H., P a i n e S. H. Proc. Sec. Nucl. Sci. Conf., 2 (1957).
66. See [51], p. 587.
67. V a g i I., M a r t i n D. C. BMI-942, Aug. 16, 1954.
68. Nucl. Engng, 2, 12, 112 (1957).

69. «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.
70. Там же, стр. 286.
71. Zegler S. T., Chiswick H. H. Proc. Sec. Nucl. Eng. Sci. Conf., 2, part 2 (1958).
72. Ч и з у и к 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.
73. К и т т е л и П е й н. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 309.
74. Л а т и м е р В. Окислительные потенциалы. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
75. Черняев И. И. и Эллерт Г. В. «Атомная энергия», 14, 383 (1963).
76. Ahrland S. Acta chem. scand., 5, 1151 (1951).
77. Ahrland S. Ibid., p. 1271.
78. Ahrland S. and Larsson R. Acta chem. scand., 8, 354 (1954).
79. Мак-Лейн Л. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургиздат, 1957, стр. 38.
80. Sutton J. Chem. Soc., 275 (1949).
81. Betts R. and Michels R. J. Chem. Soc., 286 (1949).
82. Thamer B. J. Amer. Chem. Soc., 79, 4398 (1957).
83. Blake C. et al. J. Amer. Chem. Soc., 78, 5978 (1956).
84. Dawson J. K. and Sowden R. G. Chemical Aspects of Nuclear Reactors. Vol. 1. London — Butterworth, 1963.
85. Bell Ed. Uranium Dioxide: UO<sub>2</sub>. Properties and Nuclear Applications. Available from Superintendent of Documents, Washington 25, D. C. July, 1961.
86. Chalder G. H. et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 590 (1958).
87. Dean A. M. The infra-red and structures of some hydrated uranium trioxides and ammonium diuranates. USAEC Report AERE-R3411 (1960).
88. Plasek C. and North E. Ind. Eng. Chem., 52, 458 (1960).
89. Mallinkrodt Chemical Company — Improvements in the preparation of ammonium diuranat. U. S. Patent Spec. No. 845235 (1960).
90. Wirths G. and Ziehl L. In: Proc. Second Geneva Conf., 4, 16 (1958).
91. Bel A. and Carteret Y. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 612 (1958).
92. Nuclear Fuels and Materials Developments, TID-11295 (1961).
93. Runfors N. et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 605 (1958).
94. Murray P. et al. Uranium Dioxide as a Reactor Fuel. Symposium on fuel element technology Paris (Nov. 1957).
95. Murray and Williams. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 538 (1958).
96. Belle J. Ibid., 6, 569.
97. Hernqvist K. Nucleonics, 17, No. 7, 49 (1959).
98. Haas G. A., Jensen J. T. J. Appl. Phys., 31, No. 7, 1231 (1960).
99. Dubuisson J. et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 551 (1958).
100. Barnes E. et al. Progress in Nuclear Energy Series V. Vol. 1, Chap. 6—1. Pergamon Press, London, 1956.
101. Меерсон Г. А. и др. «Атомная энергия», 9, 387 (1960).
102. Бенезовский Г., Руди Е. Проблемы современной металлургии. № 6. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
103. И в а н о в О. С., Б а д а е в а 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.
104. Keller D. L. et al. Powder metallurgy of uranium carbide and uranium nitride. Proceed. of the 4-th Plansee Seminar — Reutte, Austria, 1961.
105. Williams J., Sambell R. J. Less-Common Metals, 1, 217 (1959).
106. Litz L. M. Advance papers of an international Symposium on High Temperature Technology (October 6—9, 1959). Stanford Research Institute, California, USA, pp. 162.
107. Loch L. et al. BMI-1124 (1956).
108. Taylor K. and McMurtry C. Synthesis and fabrication of refractory uranium compounds U. S. A. E. C. Report, NMI-1145 (1956).
109. Е р е м и а н Е. Uranium Compounds for High Temperature Fuels. Symposium on fuel element technology, Paris (Nov. 1957).
110. Bleiberg M. and Jones L. Trans. Met. Soc. A. J. M. E., 212, 758 (1958).
111. Kittel J. and Smith K. U. S. A. E. C. Report, ANL-5640 (1960).
112. Howe L. Atomic Energy Commission of Canada Ltd. Report, CR Met-904 (1960).
113. Nichols R. Nucl. Engng (August 1958).



114. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy. Vol. 2, p. 1096, 1962.
115. Волков В. С. и др. «Атомная энергия», 11, 109 (1961).
116. Радковский А. В. в кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 717.
117. Nucl. Sci. Eng., 4, No. 3, 357 (1958).
118. Ibid., 4, No. 34, 11 (1959).
119. Catter E. ANL-6140 (1960).
120. Шевченко В. Б., Судариков Б. Н. Технология урана. М., Госатомиздат, 1961.
121. Галкин Н. П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961.
122. Хлопин В. Г., Герлинг Э. К. «Ж. общ. химии», 6, № 2, 1701 (1936).
123. Гольдшмидт Б., Верт П. В. в кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958». Т. 2. М., Металлургияиздат, 1956, стр. 7; там же: Уилхелм Н. А., стр. 16.
124. Нэрн 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.
125. Смилей, Брайтер. Там же, стр. 561.
126. Кутберт и др. Там же, т. 6, стр. 551.
127. Смилей, Брайтер. Там же, т. 7, стр. 587.
128. Лавровский и др. Там же, т. 7, стр. 615.
129. Пауэлл. Там же, т. 7, стр. 641.
130. Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы. Т. II. Техника ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 576.
131. Там же, стр. 576.
132. Smiley S. et al. Conversion of  $UF_4$  in  $UF_6$  in Vibrating Tray Reactors in Fluorine Chemistry. Session XIII, General Information Meeting. Oct. 24—25, 1949, Oak Ridge, USA.
133. Quill. Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics. National Nuclear Energy Series, Div. IV, vol. 19b. N. Y., 1950, pp. 193.
134. Ruff O., Heinezelmann A. Ber., 42, 495 (1909).
135. Adams J. A. S. et al. Phys. Chem. Earth, 3 (1959).
136. Нейербург. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Т. 6. М., Госгеолтехиздат, 1958.
137. Holland H. D., Kulp J. L. Geochim. et cosmochim. acta, 5, No. 5 (1954).
138. Под ред. А. П. Випоградова. Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963.
139. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
140. Brooker E., Nuffield E. Amer. Mineralogist, 37, No. 5—6 (1952).
141. Хейрих В. М. В кн. «Геология и минералогия радиоактивного сырья». Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
142. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана М., Атомиздат, 1960.
143. Найтингер Р. В сб. «Геология атомного сырья». М., Атомиздат, 1959.
144. The Nuclear Metals. Mining J. Ann. Rev. (1963).
145. Башилов И. Я. Введение в технологию редких элементов. М., Госхимиздат, 1932.
146. Wright M. L. and Bloock F. E. In: Proc. Second Geneva Conf., 4, 327 (1958).
147. Зефиров А. П. и др. «Атомная энергия», 11, 153 (1961).
148. Патчинг С. У. В кн. «Труды Симпозиума по извлечению и очистке редких металлов в Лондоне». М., Атомиздат, 1960, стр. 140.
149. Зефиров А. П. и др. Заводы по переработке урановых руд в капиталистических странах. М., Госатомиздат, 1962.
150. Гелин 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.
151. Ласкорин Б. Н. «Атомная энергия», 9, 286 (1960).
152. Холлис, Макартур. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Металлургияиздат, 1958, стр. 17.
153. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Госатомиздат, 1961.
154. Uranium Ore Processing, NI. Ed. by Clegg I. W., Foley D. D. Adison Wisley Publ. Co. (1958).
155. Совет управляющих Международного агентства по атомной энергии, GOV/238, 15 декабря 1958 г., приложения А, В.

156. Галкин Н. П. и др. Технология переработки концентратов урана. М., Атомиздат, 1960.
157. Solani A. Bull. Soc. chim., 39, 1243 (1926).
158. Аналитическая химия урана и тория. Перев. с англ., М., Изд-во иностр. лит., 1956.
159. Mellor J. W. Inorg. Theor. Chem., 14, 370 (1947).
160. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М.—Л., Госхимиздат, 1958, стр. 192.
161. Шевченко В. Б., Судариков Б. Н. Технология урана. М., Госатомиздат, 1961.
162. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. М., Госатомиздат, 1960.
163. Розен А. М. В сб. «Экстракция». Вып. 1 и 2. М., Госатомиздат, 1962.
164. Тайер Е. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 5.
165. Мелъванни. Там же, т. 7. стр. 436.
166. Lawoski S. et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 17, 485 (1958).
167. Грейджер В. в кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 185.
168. Nucl. Energy, 13, No. 130, 146 (1959).
169. Atomic World, 10, No. 3, 99 (1959).
170. 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.
171. Zimmermann C. Ann. chim., 216, 14 (1883).
172. Moissan H. Ann. chim. phys., 7, No. 9, 264 (1896).
173. Jander Z. anorg. und allgem. chem., 138, 321 (1924).
174. Botolfsen. Bull. Soc. chim. France, 4, No. 45, 626 (1929).
175. Goggins J., Cronin J. Ind. Eng. Chem., 18, 114 (1926).
176. Alexander P. P. Metals and Alloys, 9, 270 (1938).
177. Driggs F., Liliendahl W. Ind. Eng. Chem., 22, 516 (1930).
178. Бекетов Н. Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими. Харьков, 1865.
179. Елютин В. П. и др. Ферросплавы. М., Metallurgizdat, 1951.
180. Мурач Н. Н., Верятин У. Д. Внепечная металлותרмия. М., Metallurgizdat, 1956.
181. Копельман В. в кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 213.
182. Moissan H. Compt. Rend. Acad. sci. (Paris), 116, 347 (1893).
- 182a. Buderry J. H., Hedger H. J. Progress in Nuclear Energy S. V. Metallurgy and Fuel. Pergamon Press, London, 1956.
183. Перес М. et al. Nukleonics, 5, No. 9, 559 (1960).
184. Стерлин Я. М. Металлургия урана. М., Госатомиздат, 1962.
185. Дубровин И. М., Евсеев А. К. «Атомная энергия», 9, 114 (1960).
186. Там же, стр. 192.
187. Harper J., Williams E. J. Inst. Metals, No. 5, 143 (1957).
188. Гольдшмидт Б., Верт П. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958.
189. Декрои 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.
190. Vertes P. Energia nucl., 3, No. 3 (1961).
191. Уилхем 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., Metallurgizdat, 1956, стр. 16.
192. Spreding F. H. et al. U. S. Atomic Energy Commis. CT-2711. Ames Laboratory Iowa State College. Ames, Iowa (1956).
193. Дубровин И. М., Евсеев А. К. «Атомная энергия», 7, вып. 4 (1959).
194. Kaenem J., Metcalfe A. Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959).
195. 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).
196. Nucl. Energy, 13, No. 130, 146 (1959).
197. Woodeson J. Nucl. Power, 4, No. 35 (March 1959).
198. Корнуар А. et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 4, 30 (1958).

199. Bellamany R. G., Buddery I. H. Nucl. Power, 2, No. 13 (May 1957).
200. Heines U. et al. J. Metals, 8, No. 8 (1956).
201. Buddery J. H. Progress in Nuclear Energy. Series I. Metallurgy and Fuels, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1956.
202. Lloyd H. et al. In: Proc. Second Geneva Conf. (№ 1470).
203. Brandt W. E., Linford H. B. Trans. Electrochem. Soc., 70, 431 (1936).
204. Marden J. W. Trans. Electrochem. Soc., 66, 39 (1834).
205. Meister L. Metal Progr., 53, 515 (1948).
206. Kantan S. K. et al. Chem. Engng Progr. (Symposium Ser., No.12), 50, 63 (1954).
207. J. Metals, 7, No. 1199 (1955).
208. Niedrach J. M., Dearing B. E. J. Electrochem. Soc., 105, No. 6, 353 (1958).
209. Niedrach J. M. et al. Nucleonics, 16, No. 1 (1958).
210. Евстюхин А. И. и др. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. I. М., МИФИ, 1959.
211. Rentgotiff G. W., Lownic H. W. Metal Progr., 72, No. 3 (1957).
212. Mogard H., Kabane G. Rev. metallurgie, 51, No. 9 (1954).
213. Blumental B. Nucl. Sci. and Eng., 2, No. 4 (1957).
214. Dahl A. J., Cleaves H. E. J. Res. Nat. Bur. Standards, 43 (1949).
215. Евстюхин А. И. и др. Чистые металлы и полупроводники. В кн. «Труды Первой межвузовской конференции по чистым металлам». М., Metallurgizdat, 1959.
216. Обзоры ин-та им. Бэттла. Конструкционные материалы и технология тепловыделяющих элементов. Кн. 2. Перев. с англ. под ред. Д. М. Скорова. М., Госатомиздат, 1962, стр. 13.
217. Тернер К., Вильямс Л. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 570.
218. Chiotti P., Rogres V. Metal Progr., 60, No. 3, 60 (1951).
219. Williams J., Westmacott R. H. Rev. metallurgie, 53, No. 3, 189 (1956).
220. Finniston H. and How J. Metallurgy and Fuels, Vol. 1, Series V, Progress in Nuclear Energy. London, Pergamon Press Ltd, 1956, p. 69.
221. Kiffer R., Sodlatshchek K. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 96 (1958).
222. Wordsworth A. Nuclear Fuel Handling. London — Butterworths (1963).
223. Nucleonics, No 1, 64 (1964); см. также «Атомная техника за рубежом», № 5, 19 (1964).
224. Русаков А. А. Средногорска В. Ж. В сб.: Итоги науки и техники. Metallurgiya 1962 г. Под ред. Н. В. Агеева. Изд. ИНИ АН СССР, 1964, стр. 271.

## КО ВТОРОЙ ЧАСТИ

1. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13. М.—Л., ГНТИ, 1947.
2. Сиборг Г. Т. и Кац Дж. Актиниды. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955, см. также Хайд И. и Сиборг Г. Трансурановые 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.
5. Емельянов В. С. «Атомная энергия», 5, 217 (1958); 11, 301 (1961).
6. Казачковский О. Д. В сб. «Неисчерпаемый». М., Атомиздат, 1959.
7. Науауага Р. Р. In: Proc. Second Geneva Conf., 6, 438 (1958).
8. Milne G. Ibid., 8, 483 (1958).
9. Hurrer G. et al. Ibid., 9, 264 (1958).
10. Handwerk J. and Noland R. Progress in Nuclear Energy, Vol. 2, Pergamon Press, 1959, p. 239.
11. Shepherd L. R. In: Proc. Second Geneva Conf., 9, 289 (1958).
12. Материалы для ядерных реакторов. Перев. с англ. Под ред. Ю. Н. Сокурского. М., Госатомиздат, 1963.
13. Schulten R. In: Proc. Second Geneva Conf., 9, 306 (1958).
14. Metal Progr., 71, No. 2, 97 (1957).
15. Z. Metallkunde, 48, No. 3, 142 (1957).
16. Light Metals, 20, No. 227, 58 (1957).
17. Iron Age, 178, No. 11, 98 (1957).
18. Mining J., 60 (May 1963).
19. Каплан Г. Е. и др. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. М., Атомиздат, 1960, стр. 53.

20. Чирков И. В. и др. Справочник для геологов, вып. 72 «Горий». М., Госгеолтехиздат, 1961.
21. Patton F. et al. Enriched Uranium Processing, Vol. 2. Pergamon Press, London, 1963.
22. Hughes D. J. et al. Problems in Nuclear Engineering. Pergamon Press, London, 1957.
23. 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.
24. Килер Дж. Р. В кн. «Материалы комиссии по атомной энергии США. «Ядерные реакторы». Т. III. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
25. Levesque P. and Cubiceioti D. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2028 (1951).
26. Mallett M. W. and Albrecht W. M. The corrosion of thorium in air. Battelle Memorial Institute — BMI-819 (1953).
27. Carlson O. N. et al. Metallurgy of thorium and its alloys Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Paper 566, Vol. 9, 1955, p. 74.
28. Ogden H. et al. Problems in Nuclear Engineering, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1957, p. 200.
29. Wilkinson W. D. Uranium Metallurgy, Vol. 2, N. Y.— London, 1962, p. 935.
30. Bentley G. G. A physical metallurgical study of thoriumrich thorium-uranium alloys. Atomic International — NAA-SR-2069, 1958.
31. Иванов О. С. и 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.
32. Nuclear Fuels and Materials Development. TID-14295 (1961).
33. Кутайцев В. И. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962.
34. Федорченко В., Перлин И. «Атомная техника за рубежом», № 12, 14(1961).
35. Dawson J. and Sowden R. Chemical Aspects of Nuclear Reactors. Vol. 1. London, 1963.
36. Lambertson W. et al. J. Amer. Ceram. Soc., **36**, 397 (1953).
37. Lynch E. et al. Ibid., **43**, 520 (1960).
38. Murray P. and Livey D. Progress in Nucl. Energy, Series V, Vol. 1, Chapt 6—2, Pergamon Press, London, 1956.
39. Lang S. and Knudsen F. Amer. Chem. Soc., **39** (12), 415 (1956).
40. Curtis C. and Johnson J. J. Amer. Chem. Soc., **40** (2), 63 (1957).
41. McCreight J., Sourman H. Amer. Ceram. Soc. Bull., **35** (5), 177 (1956).
42. Gmelin-Handbuchs der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Thorium und Isotope, No. 44 (1955).
43. Johnson L. R. Problems in Nuclear Engineering. Vol. 1, pp. 71—78 (1957).
44. Wilson W. B. Stabilisation of UO<sub>2</sub> by valence compensation. US AEC. Reports, BMJ-1318 (1959); BMI-1467 (1960).
45. Hunt E. and Rundle R. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4777 (1951).
46. Scaife D. and Wylie A. The Preparation of Thorium Carbide and Some Aspects of the High Temperature Decontamination of Irradiated Carbide Fuels Conference the Beaufel Uses of Atomic Energy in Australia. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Melburn, 1958.
47. Mallett W. et al. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4850 (1951).
48. Zachariassen W. J. Sci. (Jowa State College), **6**, 393 (1953).
49. Gard A., Mallet M. J. Electrochem. Soc., **101**, 175 (1954).
50. Estman et al. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4019 (1950).
51. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. «Атомная энергия», **4**, 107 (1956).
52. Смирнов М. В., Юшина Л. Д. «Изв. АН СССР, сер. хим.», № 2, 251 (1959).
53. Scaife D. and Wylie A. In: Proc. Second Geneva Conf., **4**, 215 (1958).
54. Вернадский В. И. Очерки геохимии (очерк 6-й). Избранные сочинения, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 224.
55. Виноградов А. П. «Геохимия», № 7, 555 (1962).
56. Фрондель 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.
57. Heinrich E. W. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. No. 1. Toronto — London (1958).
58. 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.
59. Твенхофел В. С. и Бак К. Л. Там же, стр. 307.
60. 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.

61. 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.
62. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М., Атомиздат, 1960.
63. Зеликман А. Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. М., Metallurgizdat, 1960.
64. Cuthbert F. L. Thorium production technology. Addison-Wesley, USA (1958).
65. Пинкней, Уорд. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Т. 7. М., Атомиздат, 1959.
66. Одсли А. и др. В сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Перев. с англ. М., Атомиздат, 1960, стр. 428.
67. 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.
68. 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.
69. Gainger L. Uranium and Thorium. VIII, London (1958), p. 204.
70. Крамхолз, Готткенер. В кн. «Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 156.
71. Натрел С. Rare Metals Handbook, No.1 (1954), pp. 431.
72. 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.
73. Меерсон Г. А. и др. «Атомная энергия», 3, 259 (1957).
74. Vearse A. E. et al. Chem. Engng Progr., 50, No. 5, 235 (1954).
75. Rajgoralan P. R. Ind. min. J., 5, No. 4, 11 (1957).
76. Viskery R. C. Chemistry of the Lantanous, London, 1953.
77. Евстюхин А. И., Емельянов В. С., Леонтьев Г. А. Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. I. М., МИФИ, 1959.
78. Роддеп К. и Дж. Уорф. Аналитическая химия урана и тория. Перев. с англ. под ред. П. Н. Палея. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
79. 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.
80. Куллер Ф. Л. Там же, стр. 258.
81. Грески А. Т. Там же, стр. 141.
82. Berzelius J. Pogg. Ann., 16, 385 (1829).
83. Карльсон и др. В кн. «Труды Международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Т. 9. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 100.
84. Nuclear Fuels and Materials Development, TID-11295 (1961).
85. Progress in Nuclear Energy, Ser. 111, Process Chemistry, Vol. VI, Pergamon Press, London, 1958, p. 233; «Атомная техника за рубежом», № 1, 29 (1958).
86. Reid R. C. et al. Chem. Engng Progr. 54, No. 4 (1958).
87. Меерсон Г. А. и др. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958.
88. См. [83].
89. Dean O. Methods for the Production of Thorium Metal. Second Nuclear Engineering and Science Conference. Paper N 57— NESC-49, March, 1957.
90. Lilliendahl W. Thorium, USP 2537067 (1951).
91. Driggs F., Lilliendahl W. Ind. Eng. Chem., 22, 1302 (1930).
92. Каплан Г. Е. и др. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958.
93. Евстюхин А. И. Тезисы докладов, представленных на конференцию по электрометаллургии легких металлов. III им. Калинина. Л., 1957, стр. 74.
94. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. «Атомная энергия», вып. 4, 107 (1956); вып. 5, 80 (1956).
95. Moissan H., Honigschmidt O. Ann. chem. phys., 8, No. 7, 182 (1905).
96. Steinberg et al. J. Electrochem. Soc., 101, 63 (1954).
97. Steinberg. Forum Report Commercial and International Developments in Atomic Energy. No. 7 (1956), pp. 425—429.
98. Gibson et al. In: Proc. Second Geneva Conf., 4, 237 (1958).
99. Raynes B. et al. J. Metals, 9, No. 10, 1373 (1957).
100. Abraham L. et al. J. Electrochem. Soc., 104, No. 12, 724 (1957).

101. Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Абанин Д. Д. *Металлургия и металловедение чистых металлов*. Вып. II. МИФИ. М., Госатомиздат, 1960, стр. 5.
102. *Методы получения чистых металлов*. Сборник под ред. В. С. Емельянова и А. И. Евстюхина. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
103. Ластмен и Керц. *Металлургия циркония*. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959, гл. V.
104. Smith M., Honeusomle R. J. *Inst. Metals*, 83, No.4, 421 (1955).
105. Espe W. *Powder Metallurgy Bull.*, 4, 257 (1949).
106. Lilliendahl W. *Thorium Rare Metals Handbook* (1954).
107. Каплан Г. Е. и др. *Электролиз в металлургии редких металлов*. М., Металлургиздат, 1963, стр. 248.

## К ТРЕТЬЕЙ ЧАСТИ

1. Лаврухина А. К. и 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; *Scient. Amer.*, 208, No. 4, 68 (April 1963).
3. Бэгли К. *Плутоний и его сплавы*. М., Атомиздат, 1958.
4. Hammel H. et al. *Nucleonics*, 21, No. 1, 37 (1963).
5. Shbach J. and Goldsmith C. *Ibid.*, p. 42.
6. Storchok B. *Ibid.*, p. 52.
7. Patton F. et al. *Enriched Uranium Processing*. International Series of Monographs on Nuclear Energy. Vol. 2. Pergamon Press, Oxford—London—N. Y.—Paris, 1963.
8. Николс К. М., Джиллисон А. Х. «Атомная техника за рубежом», № 7, 44 (1958).
9. *Nucleonics*, 13, No. 3, 63 (1955).
10. Уилкинсон У. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Атомиздат, 1962, стр. 7.
11. Sterner J. H. *Industrial Health in the Atomic Energy Industry*. Amer. Med. Assoc. Publication, 17(6), June 1958, 659—664. Maximum Permissible Body Burdes and Maximum Permissible Concentrations of Radionuclides in Air and in Water for Occupational Exposure. National Bureau of Standards Handbook, 69, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1959.
12. Maunard E. A. and Dorn W. L. *Toxicology and Pharmacology. Ainal Data*. US AEC, HASL-58, 30—33 (1959).
13. Pauling L. A *Resonating-Valence-Bond Theory of Metals and Intermetallic Compounds*. Proc. Roy. Soc. (London), A196, 343 (1949).
14. 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. 142.
15. Займовский А. С. и др. *Тепловыделяющие элементы атомных реакторов*. М., Госатомиздат, 1962.
16. 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.
17. Бочвар А. А. и др. «Атомная энергия», 5, 5 (1958).
18. Kaufmann A. *Nuclear Reactor Fuel Elements. Metallurgy and Fabrication*. N. Y.—London, 1962.
19. *Materials for Nuclear Engineers*. Ed. by McIntosh A. V. and Heal T. J. London, 1960. См. на русск. яз. *Материалы для ядерных реакторов*. Перев. с англ. под ред. Ю. Н. Сокурского. М., Госатомиздат, 1963.
20. Коффи и Берри 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.
21. Бенедикт М., Пигфорд Т. *Химическая технология ядерных материалов*. М., Госатомиздат, 1960.
22. 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.
23. Уобер Дж. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 102.
24. Даркен Л. С., Гурри Р. В. *Физическая химия металлов*. М., Металлургиздат, 1960.
25. Elliott R. O., Larson A. C. *Conference on the Metal Plutonium* Ed. C o ffinberry A. S., Miner W. N. The Univ. of Chicago Press, 1961.

26. Elliott R. O. Effects of Small Amounts of Alloying Elements and Impurities on Delta-Prime Plutonium. Ph. D. dissertation, Univ. of Calif. (1958).
27. Муллинс Л. и др. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 94.
28. Schonfeld F. et al. Plutonium Constitutional Diagrams, In: Progress in Nuclear Eng., Ser. 5, Vol. 2, Pergamon Press, N. Y. См. также: К у т а й ц е в В. И. Сплавы тория, урана и плутония. М., Госатомиздат, 1962.
29. Конобеевский 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.
30. Лейпунский А. И. и др. В кн. «Груды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых». Т. 9, М., Атомиздат, 1958, стр. 348.
31. Dawson J. and Sowden R. Chemical Aspects of Nuclear Reactors. Vol. I. London, 1963, pp. 162.
32. Roberts L. et al. The actinide oxides. Proc. Second Geneva Conf., 28, 215 (1958).
33. Russell L. E. Sintering of plutonium dioxide. Paper 25-X-61 presented at the Toronto meeting of Amer. Ceramic Soc. (Apr. 1960); Nucl. Materials, 5, 2, 216 (1962).
34. Holley G., Mulford R. et al. Thermodynamics and phase relationships for plutonium oxide. Proc. Second Geneva Conf., 6, 215 (1958).
35. Brett N. H. and Russell L. E. The thermal expansion and some other actinide oxides between room temperature and 1000° C. Proc. Conf. Intern. sur la Metallurgie du Plutonium. Paper No. 5. Grenoble, 1960.
36. Fox A. and Brett N. Oxidation products PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> solid solutions in air at 750° C. UK AEA Report AERE-R. 3937 (1962).
37. Pijanowski S. W. et al. Melting points in the system PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>. US AEC Report, KAPL-1957 (1960).
38. Harrison J. D. et al. The sintering behaviour of mixed UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub> powders. UK AEA Report AERE-3765 (1961).
39. Davidson J. K. et al. The fast oxide breeder the fuel cycle. US AEC Report KAPL-1757 (1957); Nucleonics, 88 (Jan. 1959).
40. Sowden R. et al. The preparation of UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> powder for nuclear fuels. Progress in Nuclear Energy, IV, 5, 347, Pergamon (1962).
41. Sowden R. and Stockdale G. The characterisation of precipitates by filtration and settling parameters: a comparison of ammonium diuranate and uranium IV oxalate. UK AEA Report AERE-R.3767 (1961).
42. Nuclear Fuels and Materials Development, TID-11295 (1961).
43. Mulford R. N. et al. The plutonium-carbon system. Proc. Conf. Intern. sur la Metallurgie du Plutonium. Paper No. 32, Grenoble (1960).
44. Pascar d. Etudes preliminaires sur le systeme plutonium-carbone et les solutions solides carbure d'uranium-carbure de plutonium. Proc. Fourth Plansee Seminar (Reutte, Austria), Paper 35 (1961).
45. Drummond J. et al. The preparation and properties of some plutonium compounds, Part VII. Plutonium carbides. J. Chem. Soc., 4785 (1957).
46. Ogard A. E. et al. The powder metallurgy of plutonium fuel materials. Proc. Fourth Plansee Seminar (Reutte, Austria), p. 34 (1961).
47. Hausner H. and Roboff S. Materials for Nuclear Power Reactors. Reinhold Publishing Corp. N. Y. (1955), p. 93.
48. Мартин, Майлс Н. Химическая переработка ядерного топлива. М., Госатомиздат, 1961.
49. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Госатомиздат, 1961.
50. Хан О. Прикладная радиохимия. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
51. Старик И. Е. и др. «Ж. неорганической химии», 3 (1958).
52. Ратнер А. П. «Докл. АН СССР», 3, 47 (1946).
53. Thompson S. G., Seaborg G. T. Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. Vol. I. Pergamon Press, London — N. Y., 1956, p. 163.
54. Гольдшмидт и др. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9, М.—Л., Госхимиздат, 1958.
55. Flanagan Y. R. Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. Vol. 1. Pergamon Press, London — N. Y., 1956.
56. Кристенсен и др. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 73.
57. Хармон К., Reas W. Conversion Chemistry of Plutonium Nitrate. Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels. Brussels, TID-7534 (1957). Book 1, p. 332.
58. Мотта Е. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9, М.—Л., Госхимиздат, 1958.

59. Федер Г. Там же.
  60. Лавровский С. Там же.
  61. Войт А. Там же.
  62. Двейер и др. Там же.
  63. Нуман Н., Vogel R., Katz J. Ibid., p. 613.
  64. 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.
  65. Chem. and Engng News, 34, 2690 (1956).
  66. Дженкинс И. и др. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 28.
  67. Бекер Р., Мараман У. Там же, стр. 56.
  68. McCreary W. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2113 (1955).
  69. 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.
  70. Анселин Ф. В сб. «Металлургия и металловедение плутония и его сплавов». М., Госатомиздат, 1962, стр. 60.
  71. Федорченко В., Перлин И. «Атомная техника за рубежом», № 12, 114 (1961).
  72. Wick O. In: Proc. Second Geneva Conf. (1959).
  73. Grenoble Plutonium Metallurgy Conference Reactor Core Materials, 3, No. 3, 1960.  
См. русск. перевод: Плутоний. Сб. докладов. перев. с англ. и франц. М., Атомиздат, 1964.
  74. Prevot Y., Regnaut P. Progress in Nuclear Energy, Ser. III. Process Chemistry, II, Pergamon Press, N. Y. (1958), p. 377.
-



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Часть первая. УРАН</b>	
<b>Глава I. Вводная . . . . .</b>	<b>5</b>
§ 1. История открытия урана и его положение в периодической системе . . . . .	5
§ 2. Применение урана . . . . .	6
§ 3. Уран как ядерное горючее . . . . .	9
§ 4. Радиоактивность и изотопный состав урана . . . . .	13
<b>Глава II. Физические свойства урана . . . . .</b>	<b>17</b>
§ 1. Кристаллическая структура урана . . . . .	17
§ 2. Плотность урана . . . . .	19
§ 3. Термодинамические свойства урана . . . . .	20
§ 4. Коэффициенты термического расширения урана . . . . .	25
§ 5. Упругие свойства урана . . . . .	27
§ 6. Электрические и магнитные свойства урана . . . . .	28
<b>Глава III. Механические свойства урана . . . . .</b>	<b>30</b>
§ 1. Общая характеристика . . . . .	30
§ 2. Прочностные свойства урана при растяжении . . . . .	31
§ 3. Прочность урана при длительных испытаниях . . . . .	34
§ 4. Твердость урана . . . . .	37
§ 5. Ударная вязкость урана . . . . .	38
<b>Глава IV. Влияние на физико-механические свойства урана механической и термической обработки . . . . .</b>	<b>41</b>
§ 1. Свойства урана при сжатии . . . . .	41
§ 2. Пластическая деформация и структура зерна урана . . . . .	42
§ 3. Термообработка урана . . . . .	49
§ 4. Рекристаллизация $\alpha$ -урана . . . . .	52
<b>Глава V. Влияние на физико-механические свойства урана циклических нагревов и облучения . . . . .</b>	<b>55</b>
§ 1. Влияние циклических нагревов и охлаждений . . . . .	55
§ 2. Влияние облучения . . . . .	59
§ 3. Причины радиационного роста урана . . . . .	62
§ 4. Газовое распухание урана . . . . .	66
§ 5. Механические свойства урана при облучении и после облучения . . . . .	68
<b>Глава VI. Химические свойства металлического урана . . . . .</b>	<b>71</b>
§ 1. Взаимодействие урана с газами ( $O_2$ , $N_2$ и $H_2$ ) . . . . .	71
§ 2. Взаимодействие урана с водой и паром . . . . .	74
§ 3. Взаимодействие урана с другими газами . . . . .	76

§ 4. Взаимодействие урана с углеродом . . . . .	76
§ 5. Взаимодействие урана с жидкими металлами . . . . .	77
§ 6. Взаимодействие урана с оболочками . . . . .	78
<b>Г л а в а VII. Сплавы урана . . . . .</b>	<b>80</b>
§ 1. Общая характеристика и требования к сплавам урана . . . . .	80
§ 2. Уран как сплавобразующий элемент . . . . .	82
§ 3. Сплавы урана с молибденом . . . . .	90
§ 4. Сплавы урана с алюминием . . . . .	93
§ 5. Сплавы урана с цирконием . . . . .	96
§ 6. Сплавы урана — фиссиум . . . . .	100
<b>Г л а в а VIII. Соединения урана с кислородом . . . . .</b>	<b>104</b>
§ 1. Химия соединений урана . . . . .	104
§ 2. Окислы урана . . . . .	108
§ 3. Гидраты окислов урана . . . . .	111
§ 4. Двоокись урана как горючее . . . . .	112
§ 5. Приготовление порошков $UO_2$ . . . . .	113
§ 6. Приготовление керамики из порошков $UO_2$ . . . . .	116
§ 7. Свойства спеченной $UO_2$ . . . . .	120
<b>Г л а в а IX. Тугоплавкие соединения урана с углеродом, азотом, кремнием, бериллием, бором и серой . . . . .</b>	<b>124</b>
§ 1. Соединения урана с углеродом . . . . .	124
§ 2. Соединения урана с азотом . . . . .	133
§ 3. Соединения урана с кремнием . . . . .	136
§ 4. Соединения урана с бериллием . . . . .	139
§ 5. Соединения урана с бором . . . . .	141
§ 6. Соединения урана с серой . . . . .	143
<b>Г л а в а X. Соединения урана с фтором . . . . .</b>	<b>145</b>
§ 1. Тетрафторид урана . . . . .	145
§ 2. Комплексные соединения $UF_4$ . . . . .	149
§ 3. Гексафторид урана . . . . .	152
<b>Г л а в а XI. Месторождения и руды урана . . . . .</b>	<b>159</b>
§ 1. Уран в земной коре . . . . .	159
§ 2. Минералы урана . . . . .	160
§ 3. Месторождения урана . . . . .	163
§ 4. Технологические сорта урановых руд . . . . .	167
<b>Г л а в а XII. Методы обогащения урановых руд . . . . .</b>	<b>169</b>
§ 1. Выбор метода обогащения . . . . .	169
§ 2. Дробление и измельчение руды . . . . .	170
§ 3. Выщелачивание урановых руд . . . . .	173
§ 4. Извлечение урана из растворов . . . . .	179
§ 5. Состав концентратов урановых руд . . . . .	193
<b>Г л а в а XIII. Методы очистки концентратов урановых руд . . . . .</b>	<b>194</b>
§ 1. Требования к чистоте урана и выбор метода очистки . . . . .	194
§ 2. Осадительные методы . . . . .	197
§ 3. Экстракционные методы очистки урана . . . . .	204
<b>Г л а в а XIV. Производственные методы получения <math>UO_2</math>, <math>UF_4</math> и <math>UF_6</math> . . . . .</b>	<b>217</b>
§ 1. Производство $UO_2$ . . . . .	217
§ 2. Производство $UF_4$ . . . . .	221
§ 3. Производство $UF_6$ . . . . .	225

<b>Глава XV. Методы производства металлического урана</b>	229
§ 1. Краткие исторические сведения	229
§ 2. Основные сведения из металлургии урана	230
§ 3. Восстановление $UF_4$ кальцием	235
§ 4. Восстановление $UF_4$ магнием	241
§ 5. Восстановление $UO_2$ кальцием и магнием	250
§ 6. Электролитический метод получения урана	254

<b>Глава XVI. Рафинирование и обработка урана</b>	260
§ 1. Вакуумное рафинирование и литье урана	260
§ 2. Обработка урана давлением и резанием	267
§ 3. Порошковая металлургия урана	271
§ 4. Получение сплавов урана	276

## Часть вторая. ТОРИЙ

<b>Глава I. Металлический торий</b>	280
§ 1. История открытия тория и положение его в периодической системе	280
§ 2. Торий как ядерное горючее	281
§ 3. Другие области применения тория и масштабы его производства	283
§ 4. Радиоактивность и изотопный состав тория	284
§ 5. Физические свойства тория	286
§ 6. Механические свойства тория	287
§ 7. Химические свойства тория	290

<b>Глава II. Важнейшие сплавы и соединения тория</b>	294
§ 1. Сплавы тория	294
§ 2. Двоокись тория	298
§ 3. Карбиды, гидриды, нитриды и сульфиды тория	302
§ 4. Галоидные соединения тория	305

<b>Глава III. Сырьевые ресурсы и переработка руд тория</b>	307
§ 1. Распространение тория в природе и его минералы	307
§ 2. Месторождения, запасы и добыча тория	310
§ 3. Обогащение монацита	312

<b>Глава IV. Переработка монацитовых концентратов</b>	314
§ 1. Сульфатный метод переработки монацитового концентрата	315
§ 2. Щелочной метод переработки монацита	320
§ 3. Разделение гидроокисей тория и редкоземельных элементов	322

<b>Глава V. Получение чистых соединений тория</b>	324
§ 1. Метод фракционной нейтрализации	325
§ 2. Метод осаждения гидратированного сульфата тория	325
§ 3. Метод осаждения двойных сульфатов тория	326
§ 4. Методы оксалатной очистки тория	327
§ 5. Методы экстракционной очистки тория	328

<b>Глава VI. Методы получения металлического тория</b>	332
§ 1. Металлотермические методы	332
§ 2. Электролитические методы	339
§ 3. Иодидный метод рафинирования тория	346

<b>Глава VII. Методы обработки тория и изготовления изделий</b>	348
§ 1. Порошковая металлургия тория	348
§ 2. Плавка и литье тория	350
§ 3. Обработка тория давлением	351

## Часть третья. ПЛУТОНИЙ

Глава I. Металлический плутоний . . . . .	353
§ 1. Краткая история открытия плутония и трансураниевых элементов . . .	353
§ 2. Ядерные свойства плутония как горючего . . . . .	355
§ 3. Сравнение плутония с урановым горючим . . . . .	359
§ 4. Физические свойства плутония . . . . .	364
§ 5. Химические свойства металлического плутония . . . . .	372
§ 6. Химические свойства ионов плутония в растворах . . . . .	374
Глава II. Сплавы плутония и его соединения . . . . .	377
§ 1. Поведение плутония при легировании . . . . .	377
§ 2. Металлическое горючее . . . . .	383
§ 3. Окисное горючее . . . . .	386
§ 4. Карбидное горючее . . . . .	392
Глава III. Методы извлечения и очистки плутония . . . . .	396
§ 1. Основные процессы переработки облученного горючего . . . . .	396
§ 2. Осадительные схемы разделения и очистки урана и плутония . . . . .	403
§ 3. Экстракционные схемы разделения и очистки урана и плутония органическими растворителями . . . . .	405
§ 4. Схемы сухих методов разделения и очистки урана и плутония . . . . .	413
Глава IV. Методы получения металлического плутония из солей и регенерация получающихся при этом шлаков . . . . .	422
§ 1. Восстановление соединений плутония до металла . . . . .	422
§ 2. Аппаратура и технология . . . . .	428
§ 3. Чистота металла . . . . .	430
§ 4. Методы обработки плутония . . . . .	431
§ 5. Регенерация плутония из отходов . . . . .	434
Литература . . . . .	437

*Василий Семенович Емельянов*  
*Александр Иванович Евстюхин*

**МЕТАЛЛУРГИЯ ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО**  
**Свойства и основы технологии**  
**урана, тория и плутония**  
Тематический план 1964 г., № 35

Редакторы: А. Ф. Алябьев, Г. М. Пчелинцева  
Переплет художника Р. А. Володина  
Техн. редактор Е. И. Мазель  
Корректоры Л. И. Череватенко и Е. А. Беранже

---

Сдано в набор 25/VI 1964 г. Подписано  
в печать 9/XI 1964 г. Бумага 70×108/16.  
Физ. печ. л. 28,25. Привед. п. л. 39,55.  
Уч.-изд. л. 37,64. Заказ изд. 877.  
Тираж 1950 экз. Т-17008. Цена 1 р. 52 к.

---

Атомиздат, Москва, Центр, ул. Кирова, 18.  
Московская типография № 16  
«Главполиграфпрома» Государственного  
комитета Совета Министров СССР по печати.  
Москва, Трехпрудный пер., 9

Зак. 270

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
22	Табл. 8, 5-я графа	$\frac{M\tau t}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$	$\frac{M\tau t}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$
42	4-я снизу	{130}—{310}	{130}—{310}
73	Табл. 35, 1-я графа	DT <sub>3</sub>	UT <sub>3</sub>
290	4-я сверху	1,45 кг/м	1,45 кгм
291	Рис. 9, ось ординат	Ударная вязкость, кг/м	Ударная вязкость, кгм
385	Табл. 22, 1-я графа	У—20 вес.%, термически обработан *	У—20 вес.% Рн—5 вес.% Мо, термически обработан *
394	Рис. 23		Величины, указанные на оси ординат, должны быть уменьшены в 10 <sup>3</sup> раз
416	15-я снизу	$+\frac{1}{x} \text{MCl}_x \text{ (соль)}$	$+\frac{1}{x} \text{MCl}_2 \text{ (соль)}$

В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин