

осколка на поверхности кристалла возникали холмистые образования диаметром 0,1—1 мк.

Особый интерес представляет зависимость исследованной аномалии от степени вакуума при эксперименте. Увеличение D в опытах при атмосферном давлении, по-видимому, можно объяснить взаимодействием активного слоя с молекулами газа, окружающими источник или проникшими внутрь тонкого слоя. Это должно привести к образованию выпуклостей на поверхности источника в местах прохождения осколков и к появлению зависимости размеров повреждений от степени вакуума. Можно предположить, что длительное или интенсивное облучение осколками деления твердого

тела, подобного активному слою, может быть причиной его распухания.

Поступила в Редакцию 16/VI 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Price, R. Walker. Phys. Rev. Lett., 8, 217 (1962).
2. L. Chadderton et al. J. Appl. Phys., 34, 3090 (1963).
3. T. Knorr. J. Appl. Phys., 34, 2767 (1963).
4. Ф. С. Лаптева, Б. В. Эршлер. «Атомная энергия», вып. 4, 63 (1956).
5. M. Rogers, J. Adom, J. Nucl. Materials, 6, 182 (1962).
6. В. К. Горшков, Л. Н. Львов. «Атомная энергия», 20, 327 (1966).
7. R. Fleischer, P. Price. J. Appl. Phys., 34, 2903 (1963).

О радиационной стойкости низкоплавких органических теплоносителей в жидкой и твердой фазах

В. А. ХРАМЧЕНКОВ, И. И. ЧХЕИДЗЕ, Ю. Н. АЛЕКСЕНКО, Н. Я. БУБЕН

УДК 541.15:621.039.534.7

Измерены выходы радикалов G_p в газойле, гидротерфениле и моноизопропилдифениле при облучении их электронами при -170°C , а также выходы высококипящих продуктов $G_{в.к}$ при облучении этих же веществ в реакторе при температуре 50°C . Из сопоставления этих величин следует, что большим значениям G_p соответствуют большие величины $G_{в.к}$. Показано, что вычисленные радиационные выходы радикалов в жидкой фазе отличаются от значений, измеренных в твердой фазе, не более чем в четыре раза. На основании этого делается вывод, что радиационная стойкость органических теплоносителей в жидкой фазе может быть предсказана по радиационному выходу радикалов в твердой фазе.

Настоящая работа была проведена с целью выяснить, могут ли величины радиационных выходов радикалов, полученных при облучении электронами низкоплавких органических теплоносителей при низких температурах, дать представление о радиационной стойкости этих же веществ в жидкой фазе. Кроме того, необходима предварительная оценка радиационно-химической стойкости соединения в твердой фазе (например, с помощью метода электронного парамагнитного резонанса ЭПР) до проведения испытания в ядерном реакторе, так как последнее связано с экспериментальными трудностями и требует больших затрат времени.

Изменения, происходящие в веществе под действием радиации, определяются в основном двумя факторами: во-первых, радиационной стойкостью молекул исходного вещества (числом

разрывов химических связей на 100 эв поглощенной энергии) и, во-вторых, способностью образовавшихся активных частиц (ионов и радикалов) вступать в реакции друг с другом, а также с молекулами исходного вещества. Если при низких температурах в твердой фазе радиационно-химические превращения определяются в основном первым фактором, то при жидкофазном радиолитическом разложении существенную роль играет и второй фактор. Известно [1], что образование и накопление высококипящих продуктов при облучении в реакторе органических теплоносителей полностью определяют изменения их теплофизических характеристик.

Экспериментальная часть

Радиационная стойкость в твердой и жидкой фазах была определена для трех теплоносителей, имеющих в настоящее время практическое значение: 1) моноизопропилдифенил, $T_{пл} = -40^\circ\text{C}$; 2) гидростабилизированный газойль, представляющий собой смесь парафиновых (35%), нафтеновых (44%) и ароматических (21%) углеводородов, $T_{пл} = -60^\circ\text{C}$; 3) гидротерфенил, являющийся смесью неполностью гидрированных терфенилов, $T_{пл} = -11^\circ\text{C}$.

Стойкость при низких температурах (-170°C) определяли по радиационному выходу радикалов G_p методом ЭПР на установке ЭПР-2 ИХФ, смонтированной под пучком электронов с энергией 1,6 Мэв [2]. Мощность дозы

составляла 250–400 *Мрад/ч*, общая доза не превышала 300 *Мрад*. Радиационный выход радикалов определяли по начальному наклону кривой накопления радикалов. Точность определения G_p составляет около 20%.

Для определения стойкости теплоносителей в жидкой фазе их облучали смешанным (n, γ) излучением при температуре 50° С в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Интенсивность облучения составляла 35 *Мрад/ч*, общая доза достигала 7000 *Мрад*. Радиационно-химический выход высококипящих продуктов (ВК-продукты) определяли по их содержанию в жидкой фазе с точностью 5%. ВК-продукты выделялись путем простой вакуумной перегонки. Их молекулярный вес определяли криоскопическим методом в фреоне-112 с точностью 1%. Радиационно-химический выход ВК-продуктов определялся как число молекул исходного вещества, превратившихся в ВК-продукты, на 100 эв поглощенной энергии.

Результаты измерений

Результаты измерений суммированы в таблице.

Если M — максимальный молекулярный вес ВК-продукта, определяемый на опыте, m — молекулярный вес исходной молекулы, то $n = \frac{M}{m}$ — число мономерных единиц в молекуле ВК-продукта. Тогда выход радикалов в жидкой фазе можно определить как $[G_p]_{ж} = \frac{G_{в.к}}{n} \cdot 2$. В таблице для соединений 1–3 приведены молекулярные веса ВК-продуктов, экстраполированные к нулевому значению

Сопоставление выходов ВК-продуктов различных соединений с выходами радикалов и молекулярными весами ВК-продуктов

№№ п.п.	Соединение	$[G_p]_{ТВ}, T_{обл} = -130 \div -170^\circ \text{C}$	$T_{обл}, ^\circ \text{C}$	m	M	n	$G_{в.к}$	$\frac{[G_p]_{ТВ} = [G_{в.к}] \cdot 2}{n}$	$\frac{[G_p]_{ж}}{[G_p]_{ТВ}}$
1	Гидротерфенилы	0,3	50	221	480	2	0,46	0,46	1,5
2	Газойль	1,3	50	199	420	2	2,9	2,9	2,2
3	Моноизопропилдифенил	0,1	50	198	420	2	0,4	0,4	4
4	Бензол	0,15 [12]	30	78	530	7	0,75 [11]	0,22	1,5
5	Толуол	0,22 [4]	30	92	395	4	1,28 [13]	0,64	3
6	Изопропилбензол	0,35 [4]	37	120	350	3	1,7 [14]	1,13	3
7	Параксиллол	0,35	-80	110	230	2	0,43 [15]	0,43	1
8	Параксиллол	0,35	20	110	300	3	1,10 [15]	0,73	2
9	Параксиллол	0,35 [4]	110	110	300	3	1,17 [15]	0,77	2
10	Терфенилы (среднее по трем изомерам)	0,015 [12]	30	230	—	2	0,05 [16]	0,05	3
11	Терфенилы	0,015 [12]	330	230	—	2	0,06 [17]	0,06	1

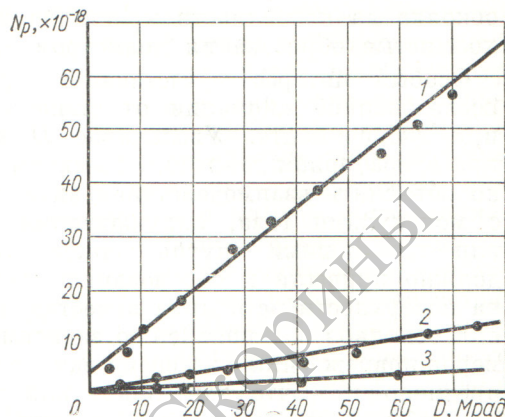


Рис. 1. Накопление радикалов при облучении электронами при -170° С:
1 — газойль; 2 — гидротерфенил; 3 — моноизопротилдифенил.

поглощенной энергии. Поскольку экстраполяция $G_{в.к}$ и M к нулевой дозе поглощенной энергии для литературных данных была невозможна, то в таблице для соединений 4–11 дается максимальный молекулярный вес ВК-продуктов. Следует отметить, что в приведенных оценках не учитывается возможный вклад ионно-молекулярных процессов и реакций с возбужденными молекулами, приводящих к образованию ВК-продуктов.

Как видно из рис. 1, при облучении газойля, гидротерфенила и моноизопропилдифенила электронами концентрация радикалов растет линейно с дозой. При облучении моноизопропилдифенила и гидротерфенилов в ядерном реакторе накопление ВК-продуктов также линейно зависит от дозы вплоть до 7000 и 4500 *Мрад* соответственно. В случае же газойля

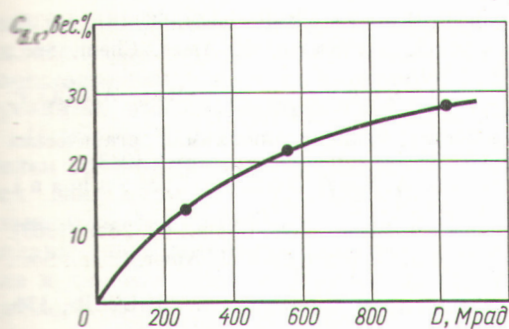


Рис. 2. Зависимость содержания ВК-продуктов в газойле от дозы облучения в реакторе при 50° С.

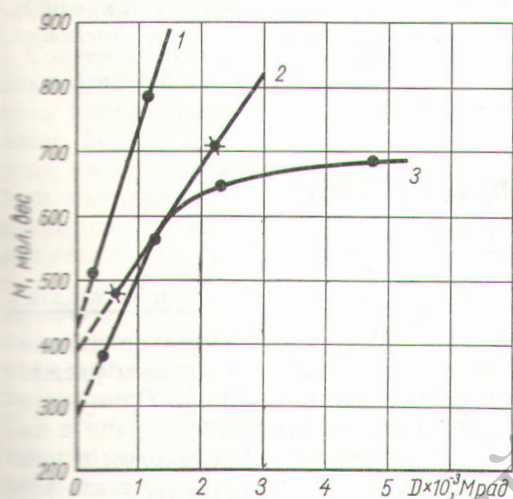


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса ВК-продуктов от дозы облучения при 50° С:

1 — газойль; 2 — моноизопротилдифенил; 3 — гидротерфенил.

с ростом дозы скорость накопления ВК-продуктов замедляется (рис. 2) [1]. На рис. 3 приведена зависимость молекулярного веса ВК-продуктов, выделенных из облученных теплоносителей, от дозы облучения.

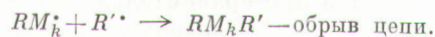
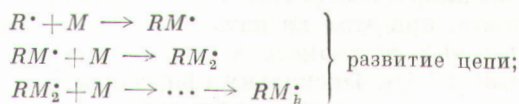
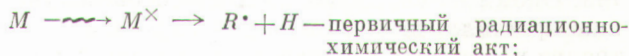
Обсуждение результатов

Как следует из сравнения величин G_p , характеризующих радиационную стойкость при низкой температуре, в ряду моноизопротилдифенил — гидротерфенил — газойль стойкость падает, что связано с химической природой этих веществ. Выход радикалов в газойле ($G_p = 1,3$) близок к выходу радикалов в алифатических соединениях, а для моноизопротилдифенила и гидротерфенила (G_p равен 0,1 и 0,3 соответственно) — к выходам радикалов

в алкилированной ароматике [3, 4]. Радиационная стойкость этих веществ в жидкой фазе, определяемая по $G_{в.к}$ (см. таблицу), также возрастает при переходе от моноизопротилдифенила и гидротерфенила ($G_{в.к}$ равен 0,35 и 0,46 соответственно) к газойлю ($G_{в.к} = 2,9$).

Сравнение величин G_p и $G_{в.к}$ показывает, что выходы ВК-продуктов в жидкой фазе близки к выходам радикалов в твердой фазе и что большим G_p соответствуют большие $G_{в.к}$. Эта симбатность изменения величин G_p и $G_{в.к}$ для соединений различных классов позволяет полагать, что начальный выход радикалов в жидкой и твердой фазах почти одинаков. Таким образом, на основании радиационной стойкости вещества при низкой температуре могут быть оценены выходы ВК-продуктов в жидкой фазе.

Представляло интерес сопоставить известные из литературы радиационные выходы радикалов в твердой фазе и выходы ВК-продуктов в жидкой фазе (см. таблицу, соединения 4—11). В таблице приведены эти данные, а также результаты их сопоставления для исследованных трех теплоносителей и нескольких индивидуальных ароматических соединений. При оценке выхода радикалов в жидкой фазе по выходу ВК-продуктов необходимо учитывать некоторые особенности ароматических соединений. Известно, что при обычных химических реакциях [5—7] и радиационно-химических превращениях [8] ароматические кольца являются сильными акцепторами атомов и радикалов, возникающих в ходе реакций. На основании этого в работах [9, 10] полагают, что образование ВК-продуктов происходит путем последовательного присоединения молекул исходного вещества к радикалу по схеме



Таким образом, на образование молекулы ВК-продукта, состоящей из $n = k + 2$ звеньев, расходуется два радикала: один — на начало цепи, другой — на ее обрыв.

Как видно из приведенных в таблице данных, отношение $[G_p]_{ж}/[G_p]_{тв}$ составляет 1—4, т. е., учитывая весьма приближенный характер расчета, практически

$$[G_p]_{ж} \approx [G_p]_{тв}.$$

Однако тот факт, что для всех приведенных случаев $[G_p]_{ж} > [G_p]_{тв}$, указывает, по-видимому, на вклад нерадикальных процессов в образование ВК-продуктов. Возможно, что димерные продукты образуются как при рекомбинации радикалов, так и при реакциях возбужденных молекул.

Поступила в Редакцию 18/VII 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Алексенко и др. В сб. «Исследования по применению органических теплоносителей-замедлителей в энергетических реакторах». М., Атомиздат, 1964, стр. 78.
2. Ю. Н. Молин и др. «Приборы и техника эксперимента», № 6, 73 (1960).
3. Ю. Н. Молин и др. «Кинетика и катализ», 2, 192 (1961).
4. Ю. Н. Молин и др. «Кинетика и катализ», 3, 674 (1962).
5. K. Geib, P. Hartesk. Berichte, 66, 1815 (1933).
6. M. Levy, M. Szwarc. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1949 (1955).
7. Л. И. Авраменко и др. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 11, 2079 (1962).
8. А. Сваллоу. Радиационная химия органических соединений. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
9. S. Gordon, A. Van Dyken, T. Doumani. J. Phys. Chem., 62, 20 (1958).
10. M. Eberhardt. J. Phys. Chem., 67, 2856 (1963).
11. W. Patrick, M. Burton. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2626 (1954).
12. И. И. Чхеидзе и др. «Докл. АН СССР», 130, 1291 (1960).
13. R. Heutz, M. Burton. J. Amer. Chem. Soc., 73, 532 (1951).
14. R. Heutz. J. Phys. Chem., 66, 1622 (1962).
15. D. Verdin. J. Phys. Chem., 67, 1263 (1963).
16. E. Colichmann, R. Gercke. Nucleonics, 14, No. 7, 50 (1956).
17. E. Colichmann, R. Fisch. Nucleonics, 15, No. 2, 72 (1957).

Разложение уранилхлорида и его взаимодействие с двуокисью урана в расплаве NaCl — KCl

М. В. СМЕРНОВ, В. Е. КОМАРОВ, А. П. КОРЮШИН

УДК 621.039.543.4

Исследовано термическое разложение уранилхлорида и его взаимодействие с двуокисью урана в хлоридном расплаве NaCl — KCl. Показано, что продуктами разложения уранилхлорида и его взаимодействия с двуокисью урана являются закись-окись и тетрагидрид урана. Дано объяснение нестехиометричности катодных осадков двуокиси урана, получающихся при электролизе хлоридных расплавов, содержащих ионы уранила.

Известно, что двуокись урана может быть использована в качестве ядерного материала для изготовления тепловыделяющих элементов. Одним из перспективных способов получения кристаллической двуокиси является электролиз хлоридных расплавов, содержащих ионы уранила, при этом на катоде получают осадок, плотность и стехиометрический состав которого близки к UO_2 . Поскольку процесс электролиза осуществляется при сравнительно высокой температуре (450—850° С), необходимо решить вопрос о термической устойчивости уранилхлорида в этих условиях, а также о характере взаимодействия двуокиси урана с электролитом.

Уилкс считает [1], что уранилхлорид, расплавленный в расплавленной смеси хлоридов натрия и калия, частично разлагается на закись-окись урана и газообразный хлор, а в работе [2] показано, что разложение идет с образованием двуокиси урана и хлора. Столь же

противоречивы сведения относительно взаимодействия двуокиси урана с хлоридным расплавом, содержащим ионы уранила. Одни авторы [1] утверждают, что двуокись урана в таких расплавах обогащается кислородом и приближается по составу к $UO_{2,02-2,23}$, тогда как Адамс [3] на основании спектральных измерений, а Строматт [4] из анализа катодных и анодных хронопотенциограмм сделали вывод, что UO_2 взаимодействует в расплавленных хлоридах с UO_2Cl_2 , в результате чего образуется соединение пентавалентного урана UO_2Cl .

Как было показано ранее [5], электродный потенциал двуокиси урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов, содержащих ионы уранила, электроотрицательнее хлорного электрода сравнения на величину $\sim 0,6$ в. Это свидетельствует о том, что равновесное давление хлора над расплавом будет иметь уже значительную величину ($\sim 10^{-6}$ атм). Следовательно, если парциальное давление хлора в газовой фазе каким-либо образом уменьшить (вакуумировать ячейку, выдувать хлор инертным газом или поглощать его активными металлами), то в расплаве можно ожидать восстановление шестивалентного урана до низших валентных форм. При этом окислительно-восстановительный потенциал системы будет понижаться, что можно контролировать при помо-