

перегревами оболочки в результате отмеченного выше нарушения ее сцепления с горючим. Скорость коррозии невелика и составляет ~ 0,01 мм в год.

3. Контрольными опытами установлено, что реакторное излучение при дозах  $(1,2 \div 2,5) \times 10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup>, температуре до 313° К и надлежащей чистоте воды (отсутствие хлоридов) тормозит коррозию алюминия. Отмечено, что анодированный слой оболочки во время работы в реакторе разрушается.

4. Проведенные опыты показывают возможность применения неанодированных оболочек.

5. Нарушение сцепления оболочки со стержнем горючего, ухудшая интенсивность охлаждения последнего и приводя к местным перегревам, является возможной причиной изменений поверхности твэлов.

6. Определена глубина диффузии продуктов деления урана Cs<sup>137</sup> и Ce<sup>144</sup> в оболочку, составляющая ~ 5 мк за 5 лет.

Поступила в Редакцию 19/VI 1968 г.  
В окончательной редакции 9/I 1969 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозия реакторных материалов. Сборник. М., Атомиздат, 1960, стр. 242.
2. А. С. Займовский, В. В. Калашников, И. С. Головин. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. М., Атомиздат, 1966, стр. 24.
3. В. И. Поликарпов и др. Контроль герметичности тепловыделяющих элементов. М., Госатомиздат, 1962, стр. 6.
4. J. Font s. *Nucleonics*, 19, 64 (1961).
5. Л. К. Лепинь, Э. Ф. Ошис, А. Х. Бауманис. «Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.», № 4, 441 (1963).
6. K. Lorking, J. Maune. *J. Appl. Chem.*, 2, 170 (1961).
7. J. Nensome et al. *Alumina properties*. Pittsburgh, Pennsylvania, 1960, p. 10.
8. В. В. Герасимов. Коррозия алюминия и его сплавов. М., «Металлургия», 1967, стр. 22.
9. Кренц, Биффер, Грэхем. В кн. «Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 283.
10. K. Videm. *J. Nucl. Mater.*, 1, 2, 145 (1959).
11. E. Pitzer. *J. Electrochem. Soc.*, 104, 70 (1957).

## Электрохимическое поведение урана

Э. Т. ШАПОВАЛОВ, В. В. ГЕРАСИМОВ

УДК 541.138:546.791

Как известно, в процессе переработки ядерного горючего желательнo достичь высокой скорости растворения урана. Для подбора оптимальных условий растворения необходимо знать закономерности электрохимического поведения урана. Последнее требуется также для разработки мероприятий, ведущих к повышению коррозионной стойкости ядерного горючего при эксплуатации в ядерных реакторах.

Описанные ниже эксперименты проведены на природном уране (чистоты 99,7%) с использованием потенциостатической установки [1]. Потенциалы указаны по нормальной водородной шкале.

**Результаты.** В аэрированной нейтральной среде (1 н. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) стационарный потенциал урана находится вблизи области перепассивации (рис. 1). Ход кривой в этой области характеризуется хорошим приближением к тафелевской зависимости  $\eta = a + b \lg i$ . Коэффициент при логарифме плотности тока в этом случае  $b = 0,12$ . С качественной стороны процесс в области перепассивации характеризуется растворением окисной пленки при потенциале около 0,55 в и образованием шестивалент-

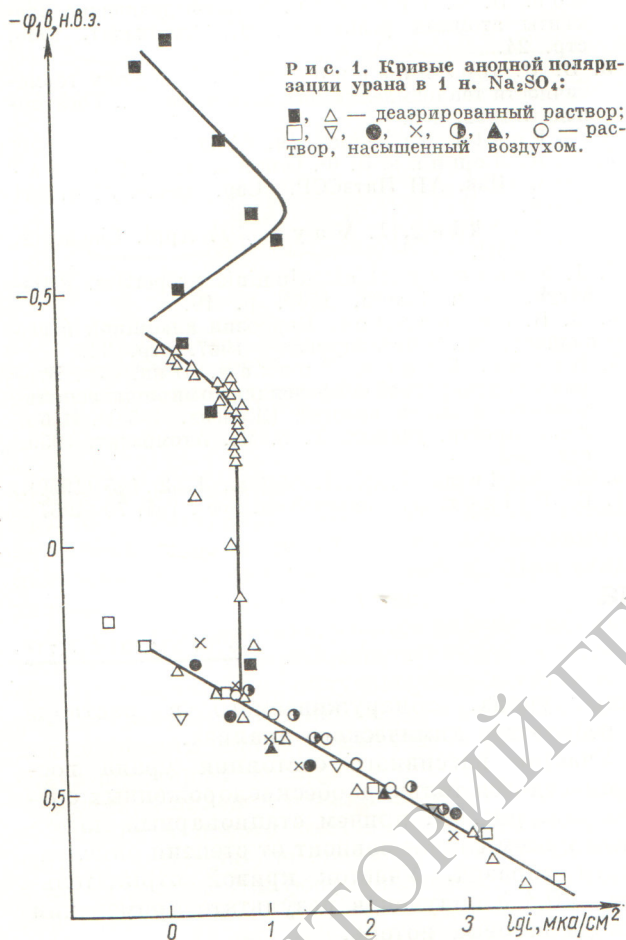
ного урана, обнаруживаемого в растворе в результате химического анализа.

Участок пассивного состояния урана воспроизводится только в обескислороженных средах (см. рис. 1), причем стационарный потенциал в этом случае зависит от степени окисленности образца. Участок кривой отрицательнее — 0,4 в получен в результате применения метода весовых потерь.

Подкисление сульфатного раствора (до pH = 3) не изменяет существенно характера анодного процесса на уране. Можно указать на некоторое уменьшение тока в пассивной области (рис. 2). При значительном подкислении (1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) помимо дальнейшего уменьшения тока в пассивном состоянии наблюдается облагораживание стационарного потенциала (по-видимому, в результате увеличения скорости реакции разряда ионов водорода). В 0,01 н. HNO<sub>3</sub> облагораживание становится столь значительным, что кривая анодной поляризации начинается уже в области перепассивации. В достаточно концентрированной кислоте (25%) уран еще более облагораживается (до +0,89 в) и растворяется с большой скоростью. Отмечается также значительное уменьшение

поляризуемости. Коэффициент  $b$  становится равным 0,06.

В противоположность азотной кислоте, переводящей уран в перепассивацию, соляная кис-

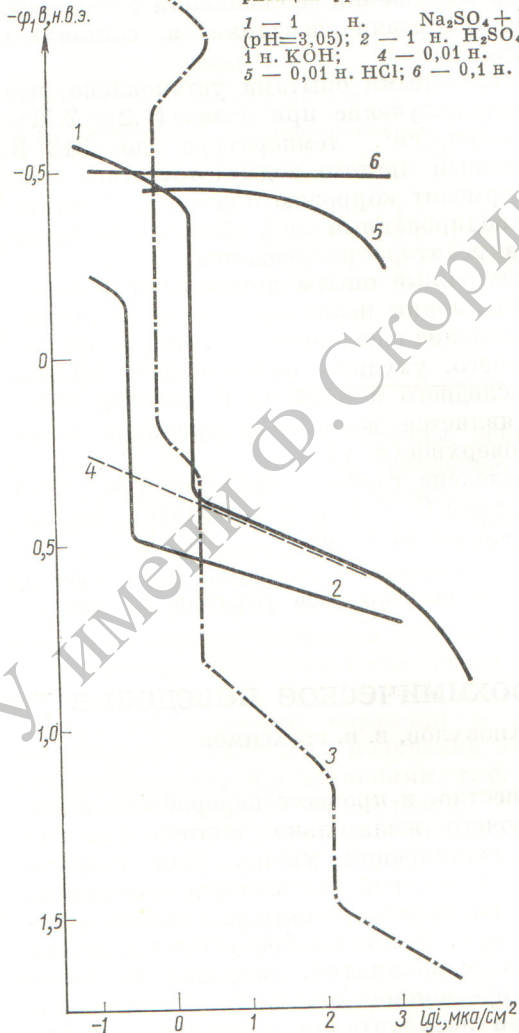


лота той же концентрации сильно активизирует его (см. рис. 2), что отражается на факте разоблагораживания стационарного потенциала.

В сильнощелочной среде (1 н. КОН) уран имеет весьма большой диапазон потенциалов пассивного состояния. В деаэрированной среде он находится в активном состоянии (см. рис. 2). Под влиянием анодного нагружения уран переходит в фляде-потенциал и пассивируется, причем дает участки с различной плотностью тока, что, по-видимому, указывает на устойчивость различных окислов, как это, например, показано на диаграмме потенциал — рН для системы уран — вода [2]. Этими окислами могут быть  $\text{UO}_2$  (находящийся в равновесии с катионом  $\text{UOH}^{3+}$ ) на участке  $-0,85 \div 0,20$  в;  $\text{U}_3\text{O}_8$

Р и с. 2. Кривые анодной поляризации урана:

1 — 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (рН=3,05); 2 — 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 — 1 н. КОН; 4 — 0,01 н.  $\text{HNO}_3$ ; 5 — 0,01 н.  $\text{HCl}$ ; 6 — 0,1 н.  $\text{HCl}$ .



(находящийся в равновесии с  $\text{UO}_2$ , из которого он возникает, и катионом  $\text{UO}_3^{3+}$ ) на участке  $+0,20 \div 0,9$  в. Далее идет, по всей вероятности, реакция анодного выделения кислорода (со значительным перенапряжением).

Участок 1,15—1,5 в можно связать с устойчивостью окисла  $\text{UO}_3$ , растворение которого вызывает окончательный выход в перепассивацию. В области перепассивации (положительнее  $+1,5$  в) происходит видимое растворение окисной пленки. Возможной реакцией здесь может быть образование растворимой формы шестивалентного урана из твердой фазы. Шурба [2] предположительно указывает на возможность образования перуранатов  $\text{HUO}_5^-$  или  $\text{UO}_5^{2-}$  с восьмивалентным ураном.

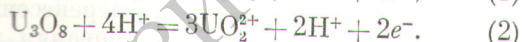
**Обсуждение результатов.** Наличие в растворе шестивалентного урана (в виде  $UO_2^{2+}$ )\* в результате растворения окисной пленки при анодной поляризации в области перепассивации позволяет осуществить поиск возможных анодных процессов в области перепассивации. Наиболее подходящей оказывается реакция  $UO_2 = UO_2^{2+} + e^-$ , в которой твердая фаза  $UO_2$  (окисная пленка) переходит в растворимый ион.

Равновесный потенциал этой реакции 0,040 в, что отрицательнее величины +0,35 в (потенциал начала области перепассивации), так что, допустив наличие некоторого пере-напряжения, можно полагать возможным ее протекание. Из теории замедленного разряда следует, что  $b = \frac{RT}{\beta F n}$ . Отсюда (после перехода к десятичным логарифмам в уравнении Тафеля)

$$n = \frac{RT \cdot 2,303}{\beta F b} = \frac{8,313 \cdot 298 \cdot 2,303}{0,5 \cdot 96 \cdot 500 \cdot 0,12} = 0,985 \approx 1.$$

Протекание этой реакции сопровождается переходом двух электронов ( $n = 2$ ). Столь существенное расхождение позволяет считать, что контролирующей стадией является какая-то иная реакция, связанная с переходом одного электрона. Возможность того, что коэффициент  $\beta = 0,25$  (в этом случае  $n = 2$ ), из рассмотрения исключаем, так как для такого допущения нет оснований.

Поэтому естественно полагать, что растворение окисла и образование  $UO_2^{2+}$  происходит в несколько стадий. Стадия, идущая с меньшей скоростью, сопровождается переходом одного электрона. Можно (используя реакции, приводимые в работе [4]) представить указанную реакцию как суммарную двух процессов:

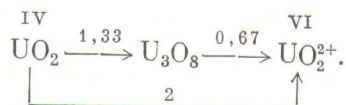


Первая протекает с переходом 1,33 электрона, вторая — 0,67. Таким образом, обе реакции имеют возможность оказаться контролирующими. Предпочтение следует отдать, по-видимому, реакции, идущей с меньшим отклонением от равновесия. Равновесные потенциалы реакций при pH = 7 равны +0,1193 в и +0,4244 в для реакций (1) и (2) соответственно. Поэтому в качестве контролирующей следует, вероятно, принять стадию (2), в которой происходит

образование растворимой формы. Полученный в эксперименте коэффициент  $n = 0,985$  указывает на небольшую предпочтительность контроля именно этой стадией. Можно заметить, что при обратном ходе анодной кривой, когда, по-видимому, протекание процесса в меньшей степени отягощено стадией (1) (обратный ход снимался после растворения окисной пленки), расчетный коэффициент равен в большинстве случаев 0,61, что близко к теоретическому — 0,67.

Каждое конкретное значение величины тока электродной реакции является результатом статистических соотношений различных последовательных и параллельных ступеней (термодинамически возможных в условиях протекания процесса). Поэтому находимый из эксперимента коэффициент, близкий к единице, получается в результате почти равновероятного протекания указанных анодных реакций [сопровождающихся переходом 1,33 электрона (+4 → +5,33) и 0,67 электронов (+5,33 → +6) в реакциях (1) и (2) соответственно]. Действительно, среднее количество электронов в двух стадиях  $(1,33 + 0,67) : 2 = 1$ .

Математическая обработка уравнений Тафеля для проверки указанных соотношений затруднительна на настоящем этапе исследования электрохимии урана. Согласно изложенной гипотезе анодного процесса, цепь реакций можно представить так:



Суммарная скорость анодного процесса, например для последовательных стадий, описывается равенством, где фигурируют неизвестные константы скоростей реакций, характеризующих протекание этих стадий. Имея в виду возможность параллельного протекания одноступенчатой стадии  $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+}$ , можно представить сложность учета их взаимоотношений, который необходим для теоретической проверки наблюдаемого в эксперименте коэффициента  $n$ .

Для полноты картины можно указать еще на одну возможность ступенчатой реализации анодной реакции в области перепассивации:



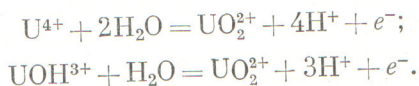
и



Эти реакции идут с участием одного электрона.

\* Присутствие шестивалентного урана в виде  $UO_2^{2+}$  отмечается также в работе [3].

Пурбэ не указывает на возможность протекания реакции (3). Переход  $+4 \rightarrow +5$  и образование  $UO_2^{2+}$ , согласно его данным, осуществляется с расходом растворенной формы:



Можно оценить термодинамическую возможность протекания реакции (3). В итоге арифметических операций с равенствами

$$\begin{aligned} -UO_2 &= UO_2^{2+} + 2e^-, & \varphi^0 &= -0,224; \\ -UO_2^+ &= UO_2^{2+} + e^-, & \varphi^0 &= +0,052 \\ UO_2 &= UO_2^+ + e^-, & & \end{aligned}$$

получим  $\varphi = \frac{\Delta F}{nF} = -0,493$  в.

Таким образом, при потенциалах области перепассивации термодинамически возможно образование растворимой формы  $UO_2^+$  из твердой  $UO_2$ . Независимо от того, какая ступень окажется медленной, количество электронов, участвующих в процессе, равно единице. Из общих соображений можно считать контролирующей реакцию (4), как идущую с меньшим отклонением от равновесия (ее равновесный потенциал  $+0,052$  в).

Кинетический характер протекающих анодных реакций подтверждается экспериментом с перемешиванием раствора, в котором не зафиксировано влияния этого фактора.

Дополнительным подтверждением наличия кинетической стадии анодного процесса в области перепассивации служит хорошее ее подчинение температурной зависимости (через коэффициент  $b = \frac{RT}{\beta F n} 2,303$ ). Так, при температуре  $80^\circ C$ , согласно этой формуле,  $b$  должен равняться  $0,07$ . В экспериментах наблюдается коэффициент  $0,06-0,08$ , что коррелирует с расчетной величиной. Стало быть, можно полагать также, что по крайней мере до  $80^\circ C$  процесс в области перепассивации имеет аналогичный вышеописанному характер.

Попутно следует сказать, что закономерно сти анодного поведения при этой температуре по всей анодной кривой носят такой же характер, какой зафиксирован при комнатной температуре. Так, при стационарном потенциале в нейтральной среде, насыщенном воздухом, металл находится в пассивной области благодаря пленке окислов на его поверхности. Однако активирование по сравнению с комнатной температурой идет легче. Происходит

также рост токов в пассивной области и области перепассивации.

Итак, при комнатной температуре при стационарном потенциале уран находится в пассивной области. Пассивация урана наступает в результате образования на его поверхности пленки окислов. Удаление пленки приводит к активированию. Этот вывод хорошо иллюстрируется уже отмеченным экспериментом, в котором осуществлялось растворение окислов в области перепассивации. Сразу после выключения анодного тока наблюдается скачок потенциала в отрицательную сторону до значений  $-0,75$  в. Этот потенциал уже соответствует активной области и хорошо согласуется с данными работы [5].

Рост новой пленки вызывает самопассивирование, что сопровождается смещением потенциала в положительную сторону. Уран, находящийся в активном состоянии, чрезвычайно чувствителен к наличию следов кислорода и окислителей [5]. Этим и вызвано наблюдавшееся в наших экспериментах самопассивирование урана. Действительно, в указанных экспериментах среда, обескислороженная вначале довольно полно, содержит по окончании анодной поляризации некоторое количество кислорода, появляющегося в результате анодной реакции выделения кислорода, так как полное (и быстрое) растворение окислов урана происходит при потенциалах, когда уже термодинамически возможно выделение кислорода.

Уран, освобожденный от окисной пленки в атмосфере аргона, очищенного от кислорода, и перенесенный в тщательно обескислороженную среду, не содержащую окислителей, не пассивируется самопроизвольно и имеет стационарный потенциал  $-0,857$  в [5]. От качества пленки на образце (которая успевает в наших экспериментах образоваться за время после зачистки образца до перенесения его в раствор и во время деаэрирования последнего), а также от количества оставшегося в растворе кислорода зависит значение потенциала, который принимает электрод.

В пассивной области потенциал электрода хорошо согласуется со значением, рассчитанным по уравнению Нернста, которое учитывает равновесие между кислородом и перекисью водорода, образующейся в результате коррозии урана [5]. Поэтому уран ведет себя как инертный электрод, обратимый относительно кислорода. Изменение концентрации кислорода в пределах  $0,23-25$  мг/л вызывает изменение потенциала в пределах  $0,251-0,396$  в. Дан-

ные наших экспериментов хорошо согласуются с этими результатами. Так, согласно этой зависимости, потенциалы в средах, содержащих 0,25 мг/л (барботирование аргоном) и 5 мг/л кислорода (насыщенная воздухом), должны иметь значения 0,245 и 0,366 в, что и наблюдается в большинстве случаев. Несколько более положительные значения наблюдались на электродах с хорошо сформировавшейся на воздухе пленкой окислов.

Аналогичная поляризационная кривая, снятая в деаэрированной среде на предварительно зачищенном образце, идет от некоторого компрессионного значения потенциала и показывает наличие пассивного состояния с плотностью тока 5—6 мка/см<sup>2</sup> (см. рис. 1). Как ясно из предыдущего, область активного растворения не вошла на кривую. Участок кривой с активным растворением и фляде-потенциалом был получен расчетом весовых потерь электрода при катодной поляризации.

В кислой среде (см. рис. 2) происходит уменьшение тока пассивности (на уменьшение скорости растворения урана с ростом концентрации кислоты указывается также в работе [3]). Сохранение пассивного состояния урана наблюдается в условиях, когда (согласно диаграмме Пурбэ) этим значениям рН соответствуют растворимые формы урана в виде катионов  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$ . Наступление перепассивации хорошо коррелирует с термодинамической возможностью существования иона уранила  $UO_2^{2+}$ . Следует полагать, что в кислой среде анодный процесс в области перепассивации идет с образованием уранила  $UO_2^{2+}$ , причем наклон тафелевской кривой указывает на возможность растворения  $UO_2$  (наиболее вероятный в этом случае окисел, отвечающий за наблюдаемую пассивность) и протекания процесса,

связанного с высвобождением двух электронов  $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e^-$  (коэффициент  $b = 0,04—0,06$ ).

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Электрохимическое поведение урана характеризуется наличием областей активного растворения, пассивности и перепассивации. При стационарном потенциале в нейтральных аэрированных средах уран корродирует в пассивном состоянии со скоростью, соответствующей плотности тока 4—10 мка/см<sup>2</sup>. В деаэрированной среде стационарный потенциал соответствует области активного растворения. Наличие в среде окислителей (нитриты, хроматы, кислород) переводит уран в пассивное состояние. Показано, что пассивное состояние урана сохраняется в широком диапазоне рН. Сильное окислительное воздействие способно перевести уран в область перепассивации.

2. В области перепассивации происходит растворение окислов урана, обеспечивающих пассивность. Проведен анализ возможных анодных реакций растворения окислов в результате рассмотрения тафелевской зависимости потенциала и тока в области перепассивации.

Поступила в Редакцию 10/IX 1968 г.  
В окончательной редакции 24/II 1969 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Санталов, Э. Т. Шаповалов. «Защита металлов», 8, 3, 375 (1967).
2. M. Pourbaix. Atlas d'équilibre spectrochimique à 25° C, Paris, 1963.
3. L. Kindlimann, N. Greene. Corrosion, 20, 2, 29 (1967).
4. В. Латимер. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
5. J. Ward, J. Waber. J. Electrochem. Soc., 109, 2, 21 (1962).

## Энергетические распределения заторможенных осколков

С. М. Соловьев, В. П. Эйсмонт

УДК 539.173.164

В последние годы детально изучается природа дефекта ионизации в полупроводниковых детекторах и изменение дефекта в зависимости от энергии и массы осколка [1—3]. Хотя выводы различных работ не всегда совпадают, определение энергии заторможенных осколков с помощью полупроводниковых детекторов становится более надежным. Недавно проведены измерения для различных твердых и газообразных замедлителей [4, 5]. Однако эти

исследования ограничиваются либо рассмотрением только средних потерь (без разделения на легкий и тяжелый осколки), либо областью энергии не ниже 20 Мэв. Существенно интересная область малых энергий, где значительную роль играют ядерные столкновения, остается незатронутой. Кроме того, практически важный случай торможения осколков в воздухе рассматривался лишь в работе [6], выполненной с помощью сцинтилляционного детектора,