

Диаграммы плавкости тройных систем, содержащих хлориды натрия, калия, тетрахлорид тория и трихлорид плутония

ДЕСЯТНИК В. Н., ВОРОБЕЙ М. П., КУРБАТОВ Н. Н., КАЛАШНИКОВ И. С., СКИБА О. В.

УДК 541.123.3

В последнее время расплавленные соли, содержащие галогениды урана, тория и плутония, находят широкое применение в атомной технике [1—3], однако сведения об их физико-химических свойствах немногочисленны. Это послужило основанием для изучения диаграмм плавкости тройных систем хлоридов натрия, калия с трихлоридом плутония и тетрахлоридом тория.

Для проведения опытов были приготовлены исходные вещества. Хлориды натрия и калия марки «о. с. ч.» предварительно сушили в вакууме при медленном нагреве до плавления; затем через расплав в течение часа продували газообразный хлористый водород. После этого расплав вакуумировали под остаточным давлением 10^{-2} мм рт. ст. и охлаждали. Температура плавления полученных солей составляла 800°C для NaCl и 770°C для KCl.

Тетрахлорид тория готовили по известной методике [4] хлорированием ThO_2 четыреххлористым углеродом при температуре $530\text{—}540^\circ\text{C}$ в течение 5—6 ч, а затем при температуре $730\text{—}735^\circ\text{C}$ в течение 2—3 ч с последующей вакуумной дистилляцией при 780°C . Химическим анализом установлено, что в полученном продукте атомное отношение $[\text{Cl}]:[\text{Th}] = 3,97$; температура плавления 770°C .

Трихлорид плутония получали хлорированием PuO_2 четыреххлористым углеродом при температуре $600\text{—}650^\circ\text{C}$ по методике [5]. Температура плавления полученного трихлорида 762°C , содержание хлора и плутония в нем составляло 30,94 и 69,06% соответственно.

Диаграммы плавкости тройных систем исследовали дифференциально-термическим методом на deriva-

тографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Расчетные навески исходных образцов готовили в сухой камере, переносили в кварцевую пробирку и сплавляли в атмосфере очищенного аргона. Расплав выдерживали в течение часа для полной гомогенизации и охлаждали. Охлажденные образцы подвергали термографическому анализу. Скорость нагрева $8\text{—}10^\circ\text{C}$ в 1 мин. Печи для нагрева образцов были сняты с прибора и установлены в защитном перчаточном боксе.

Система $\text{ThCl}_4 - \text{NaCl} - \text{PuCl}_3$. Для построения поверхности первичной кристаллизации этой тройной системы использовались ранее изученные бинарные системы $\text{NaCl} - \text{ThCl}_4$, $\text{NaCl} - \text{PuCl}_3$ и $\text{ThCl}_4 - \text{PuCl}_3$ [6—8]. В рассматриваемой системе исследовано восемь политермических сечений, проходящих через вершину концентрационного треугольника (NaCl) и противоположную ей сторону. Диаграмма плавкости системы в виде проекции поверхности первичной кристаллизации на треугольник составов показана на рис. 1. Как видно из рисунка, поверхность ликвидуса представлена полями кристаллизации ThCl_4 , $2\text{NaCl}\cdot\text{ThCl}_4$, NaCl и PuCl_3 . Поля кристаллизации $2\text{NaCl}\cdot\text{ThCl}_4$, ThCl_4 , PuCl_3 сходятся, образуя эвтектику E_1 состава: 35,0; 46,5; 18,5 мол.% ThCl_4 ; NaCl; PuCl_3 соответственно. Поля кристаллизации $2\text{NaCl}\cdot\text{ThCl}_4$, NaCl, PuCl_3 сходятся, образуя эвтектику E_2 состава: 23,0; 58,5 и 18,5 мол.% ThCl_4 ; NaCl; PuCl_3 соответственно с температурой плавления 330°C .

В системе $\text{ThCl}_4 - \text{NaCl} - \text{PuCl}_3$ определен квазибинарный разрез $2\text{NaCl}\cdot\text{ThCl}_4 - \text{PuCl}_3$, который делит тройную систему на две вторичные подсистемы.

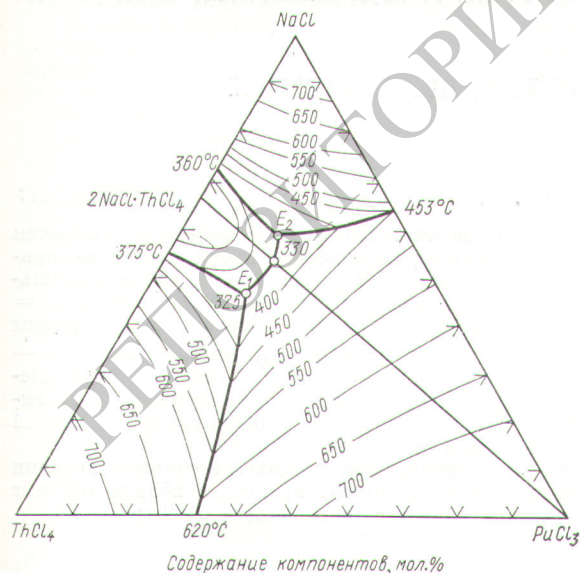


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{ThCl}_4 - \text{NaCl} - \text{PuCl}_3$.

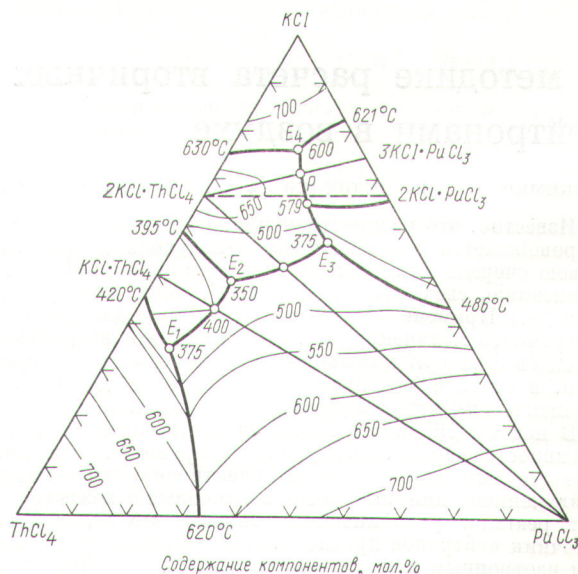


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $\text{ThCl}_4 - \text{KCl} - \text{PuCl}_3$.

Нонвариантные точки системы ThCl₄ — KCl — PuCl₃

| Характерная точка | Содержание, мол. % | | | Температура плавления, °C | Твердая фаза |
|-------------------|--------------------|------|-------------------|---------------------------|--|
| | ThCl ₄ | KCl | PuCl ₃ | | |
| E ₁ | 55,0 | 35,0 | 10,0 | 375 | ThCl ₄ , KCl·ThCl ₄ , PuCl ₃ |
| E ₂ | 37,0 | 49,0 | 14,0 | 350 | KCl·ThCl ₄ , 2KCl·ThCl ₄ , PuCl ₃ |
| E ₃ | 18,0 | 56,0 | 26,0 | 375 | 2KCl·ThCl ₄ , 2KCl·PuCl ₃ , PuCl ₃ |
| E ₄ | 11,5 | 76,5 | 12,0 | 600 | 2KCl·ThCl ₄ , KCl, 3KCl·PuCl ₃ |
| P | 15,5 | 64,5 | 20 | 579 | 2KCl·ThCl ₄ , 3KCl·PuCl ₃ , 2KCl·PuCl ₃ |

Перевальная точка на квазибинарном разрезе отвечает составу: 26,0; 52,0; 22,0 мол. % ThCl₄, NaCl, PuCl₃ с температурой плавления 370 °C.

Система ThCl₄ — KCl — PuCl₃. Соответствующие бинарные системы KCl — PuCl₃ [9], KCl — ThCl₄ [6] также изучены ранее и использованы для построения поверхности первичной кристаллизации тройной системы.

Для построения поверхности ликвидуса системы ThCl₄ — KCl — PuCl₃ исследовано 11 внутренних разрезов, проходящих через вершину концентрационного треугольника (KCl) и противоположную ей сторону.

На рис. 2 представлена диаграмма плавкости тройной системы в виде проекции поверхности первичной кристаллизации на плоскость концентрационного треугольника.

Поверхность кристаллизации системы представлена семью полями: ThCl₄, KCl·ThCl₄, 2KCl·ThCl₄, KCl, 3KCl·PuCl₃, 2KCl·PuCl₃ и PuCl₃. Наибольшая часть концентрационного треугольника приходится на долю PuCl₃ и ThCl₄; значительную часть занимает поле 2KCl·ThCl₄, что свидетельствует об устойчивости этого соединения (комплекса [ThCl₆]²⁻ в расплавах тройной системы).

Триангулирующими сечениями тройной системы являются сечения PuCl₃ — KCl·ThCl₄, PuCl₃ — 2KCl·ThCl₄ и 2KCl·ThCl₄ — 3KCl·PuCl₃. Этими сечениями тройная система ThCl₄ — KCl — PuCl₃ делится на четыре вторичные системы, три из которых — простые эвтектические, а система PuCl₃ — 2KCl·ThCl₄ — 3KCl·PuCl₃ — эвтектическая с наличием перитектики. Кристаллизация расплава перитектического состава происходит по реакции 3KCl·PuCl₃ + Ж → 2KCl·ThCl₄ + 2KCl·PuCl₃. Характеристики нонвариантных точек системы и их твердые фазы приведены в таблице.

Поступило в Редакцию 15/VII 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brodski M., Carleson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, v. 24, p. 1675.
2. Brodski M., Carleson G. Report USA, ANL-FGF-318, 1960.
3. Nissen D. J. Inorg. Nucl. Chem, 1966, v. 28, p. 1740.
4. Котов А. Н., Мальцев Н. А. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1970, № 1.
5. Будаев И. В., Вольский А. Н. В сб.: Тр. II Женевской конф. Докл. советских ученых. Т. 3, М., Атомиздат, 1959, с. 285.
6. Десятник В. Н. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 35, вып. 6, с. 424.
7. Bjorkund C. e.a. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1774.
8. Воробей М. П. и др. «Ж. неорганич. хим.», 1971, № 12, с. 3388.
9. Benz R. e.a. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1983.

К методике расчета вторичных эффектов, вызываемых нейтронами в воздухе

ЖЕМЕРЕВ А. В., МЕДВЕДЕВ Ю. А., МЕТЕЛИЦИН Е. В., СТЕПАНОВ Б. М.

УДК 539.124.17

Известно, что распространение нейтронов в воздухе сопровождается образованием γ-излучения, которое в свою очередь вызывает различные вторичные эффекты (ионизацию, свечение воздуха [1, 2], токи электронов [3] и др.). Применение метода Монте-Карло для расчета нейтронного излучения и связанных с ним вторичных эффектов приводит к большим затратам машинного времени, в связи с чем представляет интерес разработка аналитических методов решения указанных задач.

В настоящей работе аналитически вычисляются интенсивность энергии, поглощенная энергия γ-излучения, а также ток комптоновских электронов, вызванный γ-излучением, инициируемым нейтронами в воздухе за счет реакции радиационного захвата ¹⁴N (n, γ) ¹⁵N. Источник нейтронов предполагался точечным импульсным изотропным и монохроматическим (E⁺ ≤ 100 кэВ), т.е. по существу вычислялась функция Грина для соот-

ветствующей задачи. Поскольку нейтроны являются нерелятивистскими, характерное время изменения функции распределения нейтронов t_n = l_n/v гораздо больше времени запаздывания γ-квантов в системе t_γ = l_γ/c, так как t_n/t_γ ~ cv ≫ 1. Здесь l_n и l_γ — длины пробегов нейтронов и γ-квантов соответственно; v — скорость нейтронов; c — скорость света. Отсюда следует, что при расчете захватного γ-излучения от объемного источника временное запаздывание γ-квантов в системе можно не учитывать.

Число γ-квантов, образующихся в единицу времени в единице объема в момент времени t вблизи точки r в результате радиационного захвата нейтронов,

$$q(r, t) = n_{\gamma} \int_0^{\infty} dv \Sigma_{n\gamma}(v) v N(r, v, t), \quad (1)$$