

б) горячепрессованные материалы из порошка размерами  $< 60$  мкм, а также  $< 600$  мкм не претерпевают существенного распухания в интервале температур  $< 600^\circ \text{C}$ ;

в) распухание горячепрессованных материалов заметно возрастает начиная с температуры  $600^\circ \text{C}$  и увеличивается с повышением температуры облучения;

г) материал, горячепрессованный из порошка размером  $< 600$  мкм, более склонен к распуханию, чем материал, полученный из порошка размером  $< 60$  мкм.

3. Прочностные свойства ( $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta$ ) бериллия экстремально зависят от температуры облучения; так, наибольшее упрочнение (предел прочности при сжатии равен  $200 \text{ кг/мм}^2$ ) приходится на температуры  $600\text{--}800^\circ \text{C}$ . На эти же температуры приходится и минимум пластичности (2—3%).

4. Электронномикроскопическое исследование показывает, что особенности изменения

свойств материалов хорошо коррелируют с особенностями поведения накопленного в них гелия. Поведение же гелия в материалах, изготовленных по разным технологиям, в значительной мере предопределяется их структурным состоянием.

Поступила в Редакцию 3/III 1970 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967, стр. 278.
2. R. Barns. Metallurgy of Beryllium. London, Chapman and Hall, 1963, p. 372.
3. R. Barns et al. Nucl. Sci., Abstrs, 16, № 2262 (1962).
4. И. И. Папилов, Г. Ф. Тихинский. Физическое металловедение бериллия. М., Атомиздат, 1968, стр. 411.
5. Материалы замедлителя, отражателя и регулирующих устройств. (Обзоры ин-та им. Бэттла). Перев. с англ. Под ред. Д. М. Скорова. М., Атомиздат, 1962.
6. Rich J. V. et al. J. Nucl. Mater. 4, 287 (1961).

## Радиолит гексафторида урана

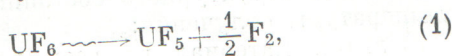
В. А. ДМИТРИЕВСКИЙ, А. И. МИГАЧЕВ

УДК 541.15

Гексафторид урана — единственное соединение урана с относительно большой упругостью пара, что ставит его в разряд перспективных соединений для использования в различных атомных установках.

Впервые о  $\text{UF}_6$  как о возможном ядерном горючем упоминается в работе [1]. С тех пор было опубликовано много различных проектов атомных установок на  $\text{UF}_6$ . Краткий обзор отечественной и зарубежной литературы по использованию  $\text{UF}_6$  в качестве ядерного горючего приведен в работе [2].

Одной из трудностей использования  $\text{UF}_6$  является радиационное разрушение его молекул, главным образом под действием кинетической энергии осколков деления. Первые данные о таком радиолитизе  $\text{UF}_6$  опубликованы в работе [3], посвященной исследованию стендового реактора на газообразном  $\text{UF}_6$ . При работе реактора на повышенном уровне мощности в нем наблюдалось уменьшение давления газа и реактивности. В предположении, что диссоциация молекул  $\text{UF}_6$  идет по уравнению



определили скорость разрушения  $\text{UF}_6$  на единицу мощности. Она оказалась равной

$0,32 \text{ моль/квт} \cdot \text{ч}$ , что соответствует радиационно-химическому выходу  $G = 0,8 \text{ молекул/100 эв}$ . Показано также, что, используя в качестве стабилизирующей примеси сильный окислитель (трифторид хлора), можно обеспечить радиационную устойчивость молекул  $\text{UF}_6$ .

Радиационное разрушение гексафторида урана под действием  $\alpha$ -частиц изучалось в работе [4]. Получено значение  $G \approx 1 \text{ молекул/100 эв}$ .

Подробное изучение радиолита системы гексафторид урана — фтор под действием кинетической энергии осколков деления опубликовано авторами в 1959 г. [5]. В этой работе экспериментально показано, что диссоциация  $\text{UF}_6$  происходит по уравнению (1). Скорость разрушения гексафторида урана (без примеси фтора) составляет в начальный момент времени  $0,21 \text{ моль/квт} \cdot \text{ч}$  энергии, выделяющейся в газе, и уменьшается по мере накопления в ампулах свободного фтора. С течением времени устанавливается стационарное состояние. Значения концентраций  $\text{UF}_6$  и продуктов его радиолита в стационарном состоянии определяются мощностью дозы, начальным давлением и температурой. Если облучается смесь  $\text{UF}_6$  с фтором, концентрация которого в начальный момент выше стационарного значения, то состав смеси не изменяется со временем, т. е. такая смесь

газе в радиационнохимическом отношении устойчива к облучению нейтронами и может служить газообразным ядерным горючим.

В работе [6] изучался радиолиз  $UF_6$  и продуктов его разрушения под действием быстрых электронов. Скорость радиационнохимического разложения  $UF_6$  под действием быстрых электронов оказалась незначительной ( $4,5 \times 10^{-3}$  моль/квт·ч, или  $1,1 \cdot 10^{-2}$  молекул/100 эв). В этой же работе показано, что низшие фториды урана ( $UF_5$  и  $UF_4$ ) в присутствии свободного фтора под действием быстрых электронов фторируются до  $UF_6$ . Скорость радиационного фторирования подчиняется уравнению

$$v = B_1 P_{F_2} \sqrt{J}, \quad (2)$$

где  $P_{F_2}$  — давление фтора;  $J$  — ток электронного пучка. Так как мощность дозы  $W$  пропорциональна давлению,

$$v = B_1 \sqrt{WP_{F_2}}. \quad (3)$$

Из вида зависимости (3) следует, что при образовании активных частиц существенную роль играют рекомбинационные процессы (корень квадратный из мощности дозы) и столкновения с молекулами газа (зависимость от давления).

Изучение радиолиза  $UF_6$  под действием кинетической энергии осколков деления было продолжено главным образом с целью определения зависимости стационарных концентраций от начального давления и мощности дозы, а также уточнения величины  $G$ . Использовалась методика, описанная в работе [5]. Три алюминиевых сосуда (рис. 1) объемом по  $\sim 2$  л имели размеры, значительно превышающие длину пробега осколков деления  $U^{235}$  при давлении  $UF_6$ , которое в них было. Сосуды заполняли  $UF_6$  90%-ного обогащения по изотопу  $U^{235}$ . Начальные давления  $UF_6$  были равны 150, 204, 272 мм рт. ст. при температуре  $70^\circ C$ .

Давление измеряли дифференциальными мембранными манометрами с полной шкалой 15 мм рт. ст. по схеме с противодавлением. Давление в «нулевых» объемах манометров определяли абсолютным ртутным манометром. Температуру стенок каждого сосуда измеряли термометрами медь — константан. Сосуды, манометры и коммуникации имели электрические нагреватели с терморегулятором. Перед опытом внутренние поверхности аппаратуры обрабатывали сначала фтором, затем  $UF_6$  естественного изотопного состава при температуре  $250^\circ C$  до тех пор, пока коррозионные потери не перестали быть заметными в пределах ошибки измерения.

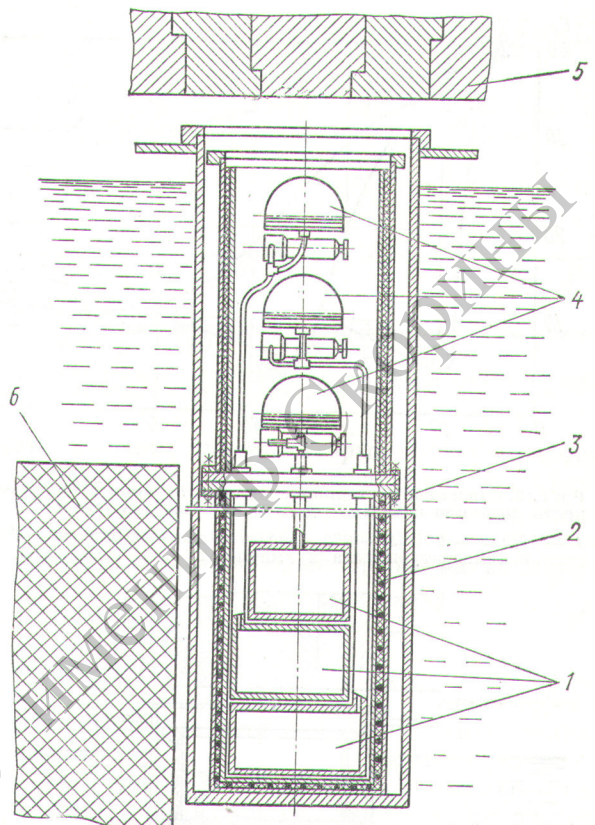
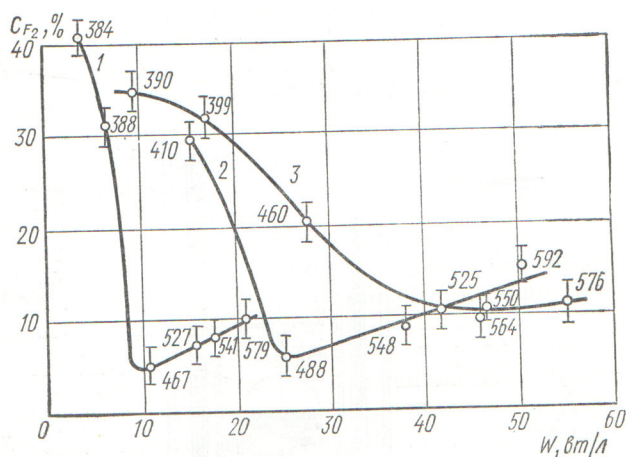


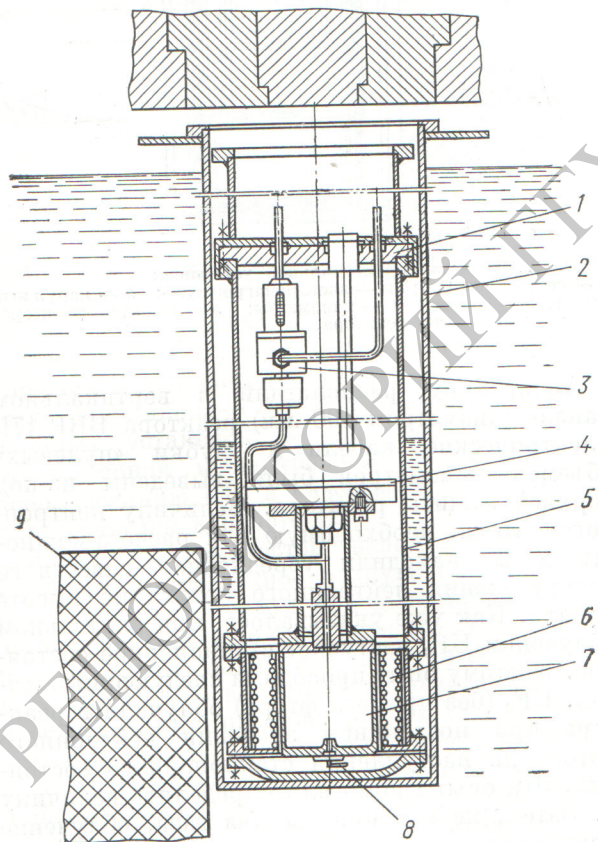
Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — сосуды с  $UF_6$ ; 2 — электронагреватель; 3 — наружный защитный кожух; 4 — манометры; 5 — защита реактора; 6 — активная зона реактора.

Аппаратуру располагали в вертикальном канале (диаметром 190 мм) реактора ВВР [7]. Электрические кабели и трубки «нулевых» объемов манометров были выведены из-под верхней защиты реактора. Величину нейтронного потока, необходимую для расчета мощности дозы, находили усреднением известного распределения нейтронного потока по высоте канала. Как уже указывалось, при длительном облучении  $UF_6$  наступает стационарное состояние. Поэтому опыт проводили следующим образом.  $UF_6$  (без примеси фтора) облучали в реакторе при постоянном значении нейтронного потока до наступления стационарного состояния. Эти опыты помогали определить величину  $G$ . Затем, не изменяя состава газа, облучение проводили при другом значении потока нейтронов вновь до наступления стационарного состояния и т. д. Для определения величины  $G$  экспериментальные зависимости изменения давления в сосудах от времени облучения (или



Р и с. 2. Зависимость стационарной концентрации фтора от мощности дозы при начальном давлении (в мм рт. ст.):

1 — 150; 2 — 204; 3 — 272. Цифры указывают значение эффективной температуры газа в ампуле (в °К).



Р и с. 3. Схема экспериментальной установки для больших мощностей дозы:

1 — переходный фланец; 2 — канал реактора; 3 — вентиль; 4 — манометр; 5 — защитный кожух; 6 — стальное ребро; 7 — ампула с UF<sub>6</sub>; 8 — термopара; 9 — активная зона реактора.

дозы) до установления стационарного состояния интерполировались выражением

$$P = P_{\infty} + (P_0 - P_{\infty}) e^{-\alpha t}, \quad (4)$$

где  $P_0$  — начальное давление;  $P_{\infty}$  — давление, соответствующее стационарному состоянию;  $t$  — время облучения.

Найденные из эксперимента величины  $P_{\infty}$  и  $\alpha$  использовались для определения начальной скорости изменения давления UF<sub>6</sub>, когда парциальное давление фтора равно нулю, и определения величины  $G$ :

$$-\frac{dP_{UF_6}}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{1-\xi} \alpha (P_0 - P_{\infty}), \quad (5)$$

где  $\xi = 0,5$  — стехиометрический коэффициент реакции (1).

Мощность дозы рассчитывалась по величине потока нейтронов и давлению U<sup>235</sup>F<sub>6</sub>. Все известные значения  $G$  для UF<sub>6</sub> под действием кинетической энергии осколков деления приведены в таблице. В пределах ошибки измерения

Значения радиационнохимического выхода для UF<sub>6</sub>

Давление газа, мм рт. ст.	Температура, °С	Мощность дозы, вт/л	G, молекул/100 эв	Литература
150	100	7,85	0,85	Данная работа
204	100	18,8	0,64	То же
272	100	20,7	0,76	» »
4112	69	23,2	0,76	» »
Конденсированное состояние	8	2,9	0,64 *	[5]
	93	7,0	0,97 *	[3]

\* В цитируемых работах при расчете  $G$  учитывалась полная энергия деления. Так как поглощение в газе энергии  $\beta$ -,  $\gamma$ -распада и нейтронов пренебрежимо мало, величины  $G$ , приведенные в таблице, получены при учете только кинетической энергии осколков деления.

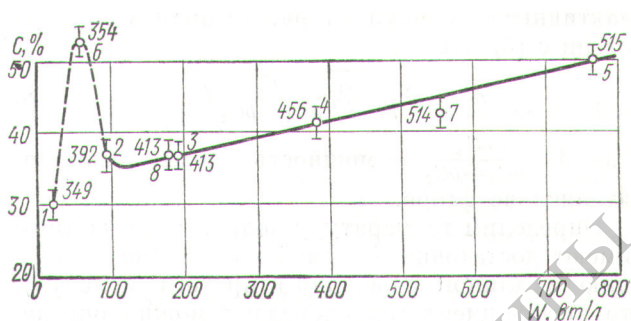
скорость радиолитиза молекул UF<sub>6</sub> не зависит от давления и мощности дозы и составляет величину 0,28 молекул/квт·ч поглощенной энергии, или (0,8 ± 0,1) молекул/100 эв. Зависимости стационарных концентраций фтора при разных начальных давлениях от мощности дозы приведены на рис. 2. Кривые имеют ярко выраженный минимум, который с увеличением давления смещается в сторону больших мощностей дозы. Так как при мощности дозы

равной нулю, стационарная концентрация фтора должна быть также равна нулю, кривые  $C = f(W)$  должны иметь второй экстремум (максимум) в области низких значений мощности дозы.

Для исследования зависимости стационарных концентраций фтора при больших энерговыделениях был проведен специальный опыт. Использовалась цилиндрическая алюминиевая ампула, по образующим которой приклепаны шесть стальных ребер для того, чтобы поддерживать необходимый градиент температуры между стенками ампулы и стенками наружного потока, погруженного в воду, заполняющую канал (диаметром 190 мм) реактора ВВР. Для нагрева ампулы в пространство между ребрами монтированы электронагреватели. Электронагревателями снабжены также манометр, вентиль и коммуникации. Температура измерялась в 13 различных точках установки термометрами медь — константан. Схема аппаратуры приведена на рис. 3. Манометр изготовлен на базе стандартного дифференциального манометра мембранного типа, в котором усилено крепление колпака «нулевого» объема и применено уплотнение мембраны с помощью медной прокладки. Диапазон измерения манометра 200 мм рт. ст. Давление в «нулевом» объеме манометра измерялось либо ртутным манометром (для давлений ниже атмосферного), либо стандартным образцовым манометром (для давлений выше атмосферного).

Обработку внутренних поверхностей аппаратуры и анализ состава газовой смеси выполняли по методике, описанной выше. Мощность дозы изменяли либо изменением мощности реактора, либо расположением ампулы относительно центра активной зоны реактора. Ампулу заполнили  $UF_6$  90%-ного обогащения по изотопу  $U^{235}$  до давления 1112 мм рт. ст. при температуре 70° С. На каждом уровне мощности реактора газ облучали в течение 10—14 ч, так что в конце периода облучения в системе устанавливались стационарные концентрации  $UF_6$  и  $F_2$ . Температура стенок ампулы поддерживалась сравнительно низкой (не превышала 130° С). Значение  $G_0$  определенное из этого опыта, приведено в таблице. Зависимость стационарной концентрации фтора от мощности дозы имеет качественно такой же вид, что и полученная ранее (рис. 4). В соответствии с кривыми рис. 2 минимум на кривой  $C = f(W)$  еще более сдвинут в область больших мощностей дозы.

Полученные экспериментальные зависимости выходят себе простое объяснение. Низшие неле-



Р и с. 4. Зависимость стационарной концентрации фтора от мощности дозы. ■

Цифры указывают последовательность эксперимента и среднюю температуру газа в ампуле (в °К).

тушие фториды урана, которые образуются при разрушении молекул  $UF_6$ , коагулируют в крупные частицы (золи). Так как эти частицы содержат делящееся вещество, температура их выше температуры окружающей среды на величину

$$\Delta T = \frac{q\rho}{3k} \quad (6)$$

(для сферических частиц), где  $\rho$  — радиус частицы;  $q$  — количество тепла, выделяющееся в единице объема золя;  $k$  — коэффициент теплопередачи.

Если размеры реакционного объема достаточно велики, так что можно пренебречь скоростью восстановления  $UF_6$  на стенках и учитывать только радиационный синтез его на поверхности золь, то уравнение для убыли молекул  $UF_6$  в единице объема можно записать в виде

$$-\frac{dn_1}{dt} = GW \frac{aC_1}{aC_1 + bC_2} - Ze^{-\frac{Q}{R(T+\Delta T)}}, \quad (7)$$

где  $W$  — мощность дозы в единице объема газовой смеси;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации соответственно  $UF_6$  и  $F_2$ ;  $Z$  — плотность столкновений «активного» фтора с поверхностью золь;  $Q$  — энергия активации;  $T$  — температура газа\*.

Множитель  $\frac{aC_1}{aC_1 + bC_2}$  учитывает долю от полной энергии, поглощаемую  $UF_6$ . Коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются тормозной способностью  $UF_6$  и фтора и приблизительно пропорциональны полному числу электронов в молекуле. Величина  $Z$  пропорциональна суммарной поверхности золь в единице объема и плотности

\* В дальнейшем не учитывается, что температура в треках осколков может быть значительно выше температуры газа.

«активных» молекул фтора, которая в соответствии с (3) равна

$$n^* = B \sqrt{W \frac{bC_2}{aC_1 + bC_2} P}, \quad (8)$$

где  $W \frac{bC_2}{aC_1 + bC_2}$  — мощность дозы, выделяющаяся во фторе.

Определим температуру зольей. Если частицы имеют достаточно большой радиус (по сравнению с длиной свободного пробега молекул), то коэффициент теплопередачи можно определить (см., например, работу [8]) из критерия Нуссельта:

$$Nu = \frac{k \cdot 2\rho}{\lambda} = c (Gr \cdot Pr)^n, \quad (9)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности окружающей среды; Gr и Pr — критерии Грасгофа и Прандтля. Для частиц размером  $1 \div 100 \text{ мк}$  показатель степени  $n = \frac{1}{8}$ , а коэффициент  $c = 1,48$ . Подставляя выражение для  $k$  в формулу (6) и заменяя числа Gr и Pr на их значения, можно получить уравнение для определения  $\Delta T$ . Опуская выкладки, приведем окончательный результат:

$$\Delta T = \gamma \frac{(\Phi \cdot C_5)^{8/9}}{P^{2/9}}, \quad (10)$$

где  $\Phi$  — величина потока нейтронов;  $C_5$  — концентрация  $U^{235}$ ;  $\gamma$  — постоянный коэффициент. Удобнее определить величину  $\Delta T$  через мощность дозы, поглощаемой газовой смесью. Так как мощность дозы  $W$  пропорциональна  $P_0 \Phi C_5$ ,

$$\Delta T = \gamma \frac{(W)^{8/9}}{P^{2/9} P_0^{8/9}} \approx \gamma \frac{W}{P_0}. \quad (11)$$

(Значение стационарных концентраций фтора достигало в отдельных опытах  $\sim 50\%$ , что соответствует падению начального давления на  $\sim 30\%$ . Так как интерес представляет качественное описание процесса, в формуле (11) величина  $P$  заменена на  $P_0$ .) Теперь уравнение (7) для убыли  $UF_6$  можно записать в виде

$$-\frac{dn_1}{dt} = G \cdot W \frac{aC_1}{aC_1 + bC_2} - \frac{Q}{R \left(T + \gamma \frac{W}{P_0}\right)} - BS_0 \sqrt{W \frac{bC_2}{aC_1 + bC_2} P e}, \quad (12)$$

где  $S_0$  — удельная поверхность взвешенных частиц низших фторидов урана, которую можно считать для простоты постоянной величиной;  $B$  — постоянный коэффициент.

В стационарном состоянии  $\frac{dn_1}{dt} = 0$ , и мы получаем уравнение, из которого определяется значение относительной концентрации фтора  $\frac{C_2}{C_1}$ :

$$\frac{C_2}{C_1} \left(1 + 0,12 \frac{C_2}{C_1}\right) = \text{const} \frac{W}{P} e^{\frac{2Q}{R \left(T + \gamma \frac{W}{P_0}\right)}}. \quad (13)$$

Функция, определяемая уравнением (13), имеет два экстремума для мощностей дозы:

$$W^* = \frac{P_0}{\gamma} \cdot \frac{Q}{R} \left[ \left(1 - \frac{RT}{Q}\right) \pm \left(1 - 2 \frac{RT}{Q}\right)^{1/2} \right]. \quad (14)$$

Знак минус соответствует максимуму функции, знак плюс — минимуму. В соответствии с экспериментальными кривыми (см. рис. 2 и 4) при увеличении начального давления минимальная концентрация сдвигается в область больших мощностей дозы. Отметим еще одну особенность экспериментальных кривых рис. 2 и 4. Температура стенок сосуда (следовательно, температу-

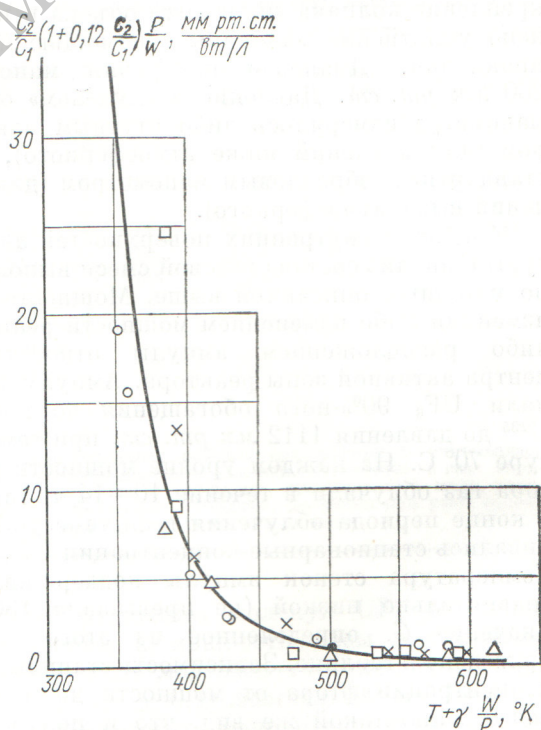


Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных с расчетной кривой по уравнению (13).

Экспериментальные точки соответствуют начальным давлениям (в мм рт. ст.):

○ — 1112; □ — 150; △ — 204; × — 272. Экспериментальная точка ● взята из работы [5] в предположении, что она соответствует стационарному состоянию.

ра газа) при увеличении мощности дозы монотонно возрастала. Кроме того, было замечено, что при быстром выключении мощности реактора (оброс стержней) в первый момент наблюдалось быстрое падение давления в сосудах, вызванное выключением внутренних источников тепла. Истинная температура газа при большой мощности дозы значительно отличалась от температуры стенок сосуда. Поэтому при сравнении экспериментальных кривых  $C = f(W)$  с расчетными следует учитывать, что в формуле (13) величина  $T$  есть также функция мощности дозы. Средняя температура газа в ампулах определялась по величине «скачка» давления при выключении реактора и указана на рис. 2 и 4. При больших мощностях дозы средняя температура газа достигала  $\sim 300^\circ \text{C}$ . При такой температуре с заметной скоростью должна идти термическая реакция фтора с низшими фторидами урана, и в правой части уравнения (12) необходимо добавить член,

пропорциональный  $S_0 PC_{F_2} e^{-\frac{Q_1}{R(T+\Delta T)}}$ , где  $Q_1$  — энергия активации для этой реакции. Учитывая, однако, что при написании этого уравнения были сделаны упрощающие предположения, а цель состоит в получении лишь качественного согласия с экспериментом, термической реакцией можно пренебречь.

На рис. 5 изображен график функции (сплошная линия), представленной уравнением (13) в координатах  $\frac{C_2}{C_1} \left(1 + 0,12 \frac{C_2}{C_1}\right) \frac{P}{W}$  и  $T + \gamma \frac{W}{P}$ . В этих координатах все экспериментальные точки, полученные при различных давлениях, температурах и мощностях дозы, должны укладываться в соответствии с формулой (13) на

одну кривую. Были выбраны следующие значения констант:  $\gamma = 100 \frac{\text{мм рт. ст. } ^\circ\text{K}}{\text{вт/л}}$ ;

$\frac{2Q}{R} = 4200 \frac{1}{^\circ\text{K}}$ ;  $A = 2 \cdot 10^{-4}$ . На этом же графике нанесены все опытные точки. Из рис. 5 следует, что уравнение (13), определяющее значение стационарных концентраций, находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

В заключение авторы выражают благодарность И. К. Кикоину за проявленный интерес и внимание к работе, С. В. Кершовскому, проектировавшему аппаратуру, и Ю. В. Бойкову, принимавшему участие в некоторых экспериментах.

Поступила в Редакцию 9/II 1970 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Научные и технические основы ядерной энергетики. Под ред. К. Гудмена. М., Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 273.
2. В. А. Дмитриевский, Е. М. Воинов, С. Э. Тетельбаум. «Атомная энергия», 29, 251 (1970).
3. И. К. Кикоин и др. Доклад № 2502 (СССР). Вторая женеvская конференция, 1958.
4. H. Bernhard, W. Davis, C. Shiflett. Доклад № 522 (США). Вторая женеvская конференция, 1958.
5. В. А. Дмитриевский, А. И. Мигаичев. «Атомная энергия», 6, 533 (1959).
6. А. И. Мигаичев, А. П. Сенченков. «Атомная энергия», 16, 510 (1964).
7. Ю. Г. Николаев. Реакторостроение и теория реакторов. (Первая Женеvская конференция по атомной энергии). М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 91.
8. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1956.