

6. Ryazanov A.I., Metelkin E.V., Semenov E.V. Modeling of cascade and sub-cascade formation at high PKA energies in irradiated fusion structural materials. — J. Nucl. Mater., 2009, v. 386—388, p. 132—134.
7. Peregudov V.N., Ryazanov A.I., Vladimirov P.V., Starostin V.A. The Influence of  $\delta$ -Electrons on the Radiation Damage Process in Materials under Heavy Ion Irradiation: Preprint IAE-5630/11, 1993.
8. Степанов В.А. Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах. — Журн. техн. физики, 1988, т. 68, № 8, с. 67—72.
9. Рязанов А.И., Могилюк Т.И., Семенов Е.В. Использование кинетического уравнения Больцмана для исследования размножения быстрых электронов в облучаемых материалах. — Журн. exper. и теор. физики, 2012, т. 141, вып. 4, с. 675—682.
10. Исаков А.И., Казарновский М.В., Медведев Ю.А., Метелкин Е.В. Нестационарное замедление нейтронов. Основные закономерности и некоторые приложения. М.: Наука, 1984. 264 с.
11. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1973. 208 с.

Поступила в Редакцию 16.01.15

УДК 539.12.043

## ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАСКАДОВ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ НА КИНЕТИКУ РОСТА ВЫДЕЛЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ РЕАКТОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

*Рязанов А.И., Петухов М.А. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)*

Радиационное охрупчивание может привести к разрушению материалов корпусов ядерных реакторов. Прочностные свойства стали корпуса реактора при облучении могут изменять разные процессы: изменение скорости диффузии и процессов сегрегации, формирование точечных дефектов кристаллической решетки и их кластеризация, изменение размера и формы зерен, фазового состава, рост выделений примеси [1]. Рост выделений меди, никеля, марганца может привести к радиационному упрочнению материала [2]. За фазовые превращения в сплавах под облучением в основном ответственны два механизма: баллистический перенос атомов и радиационно-стимулированная диффузия. Баланс между ними определяет характер превращений. Выделения новой фазы в многофазовых материалах растворяются за счет баллистического переноса. Радиационно-стимулированная диффузия может либо препятствовать растворению, либо приводить к формированию новых выделений [3].

При облучении материала быстрыми частицами атомы кристаллической решетки, которые получили от налетающей частицы энергию, превышающую пороговую, покидают равновесные положения в узлах решетки. В дальнейшем обмен энергией первично-выбитого атома с другими атомами, находящимися в узлах решетки,

может приводить к образованию каскадов упругих атомных столкновений.

Теоретические модели образования каскадов и субкаскадов атомных столкновений в облучаемых твердых телах, основанные на кинетическом уравнении Больцмана, приведены в работах [4, 5]. Расчеты образования каскадов атомных столкновений на основе этих моделей для различных материалов при интенсивности облучения и энергии первично-выбитых атомов, соответствующих условиям реакторов ITER и DEMO, согласуются с экспериментальными данными и численным моделированием процессов образования субкаскадов [6, 7].

Процессы каскадообразования в материалах, подвергающихся высокой дозе ионного и нейтронного облучения, изменяют кинетику зарождения и роста кластеров радиационно-индуцированных дефектов, в том числе образующихся выделений из примесных атомов [8]. Значительный интерес представляет, например, кинетика наноразмерных обогащенных медью выделений при облучении стали быстрыми частицами, так как экспериментально установлено наличие таких выделений в корпусной стали [9, 10]. При этом концентрация и размер медных выделений влияют на предел текучести стали [11]. Наблюдается зависимость склонности стали к охрупчиванию от концентрации примесей меди [12]. Зарождение и рост медных выделе-

ний при облучении стали могут быть одной из основных причин радиационного охрупчивания корпусов реакторов.

Изучение кинетики зарождения и роста выделений при облучении также важно для прогнозирования свойств стали с оксидно-дисперсным упрочнением, содержащей наноразмерные выделения  $\text{MgO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , поскольку рассматривается возможность использования этих материалов в быстрых реакторах [13]. Экспериментальные данные показывают, что сталь с оксидно-дисперсным упрочнением устойчива к радиационному охрупчиванию при облучении до 15 смещ./ат., хотя и наблюдается некоторое упрочнение [14].

Термическое старение ферритной стали может приводить к формированию когерентных выделений  $\alpha'$ -фазы, что при температуре в интервале 400—550 °C приводит к увеличению предела текучести и прочности на разрыв и уменьшению вязкости [15]. Наличием обогащенной хромом  $\alpha'$ -фазы объясняется упрочнение некоторых марок стали с оксидно-дисперсным упрочнением [16].

Свойства стали с оксидно-дисперсным упрочнением представляют значительный интерес, поскольку сталь аустенитного класса при высокой температуре и флюенсе ( $>80$  смещ./ат.) характеризуется значительным радиационным набуханием при облучении. Сталь с оксидно-дисперсным упрочнением устойчива к ползучести при высокой температуре. Частицы оксидов термически стабильны при высокой температуре и обеспечивают большую устойчивость к набуханию, особенно при высоком флюенсе. При некоторых условиях выделения оксидов под облучением растворяются [13]. Растворение выделений наблюдается не только в стали с оксидно-дисперсным упрочнением. Для когерентных обогащенных хромом выделений в меди при образовании каскадов и аналитические вклады, и результаты компьютерной симуляции методом Монте-Карло находятся в согласии с данными просвечивающей электронной микроскопии [17, 18].

Радиационно обусловленное растворение выделений зависит от баланса между баллистическим переносом атомов из выделения в матрицу и вторичным осаждением. При низкой темпера-

туре и больших размерах каскадов атомных столкновений мелкие выделения растут за счет растворения крупных. Аналитическая модель радиационно обусловленного растворения выделений предложена в работе [19].

Теория зарождения и роста выделений новой фазы в растворе, в том числе и на стадии коалесценции представлена в работах [20, 21]. Первая модель образования обогащенных медью выделений в стали при облучении была разработана с учетом радиационно-стимулированной диффузии меди в перенасыщенном растворе в работе [22].

Кинетика зарождения и роста обогащенных медью выделений зависит от разных параметров, таких, как интенсивность и продолжительность облучения, температура, начальная концентрация меди. Исследования образцов-свидетелей стали корпуса ВВЭР-440, подвергавшихся облучению быстрыми нейтронами до флюенса  $\sim 8,66 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ , показывают, что концентрация обогащенных медью сферических выделений со временем может уменьшаться при увеличении их среднего размера [23].

Существуют разные подходы к прогнозированию развития выделений. Основанные на молекулярной динамике методы Монте-Карло применяются при времени, сопоставимом со временем образования каскада атомных столкновений [24]. Для более продолжительных временных промежутков — от нескольких секунд до нескольких лет — применяется теория скоростей реакций.

На кинетику роста выделений, обогащенных примесными атомами, в значительной степени влияет когерентность. Результаты численного моделирования зависимости концентрации и других параметров выделений примеси с учетом когерентности приведены, например, в работах [25, 26].

В настоящей работе аналитически получены временные зависимости концентрации и среднего размера выделений при облучении на стадии коалесценции при условии, что размеры выделений значительно больше размеров каскадов атомных столкновений.

**Частичное разрушение выделений примесных атомов каскадами атомных столкновений при облучении быстрыми нейтронами.**

Механизм влияния каскадов атомных столкновений на растворение выделений примеси рассматривается, например, в работе [27]. Однако, как и в большинстве исследований, в этой работе считается, что при взаимодействии выделения с каскадом атомных столкновений разрушается поверхностный слой, толщина которого приравнивается к диаметру каскада или вовсе не указывается.

Рассматривая модель для сферических выделений и каскадов атомных столкновений, можно найти объем вещества выделения, растворяющегося в результате каскадообразования, как объем пересечения сферических выделений и каскадов. Усредненный объем разрушенной в результате взаимодействия с каскадом атомных столкновений части выделения определяется выражением

$$\langle V_{вз} \rangle = \int_{R_p-L}^{R_p+L} \rho(D) V_{вз} dD = \frac{2\pi}{3} L^3 \left( 1 - \frac{3LR_p}{L^2 + 3R_p^2} \right), \quad (1)$$

где  $R_p$  — радиус выделения;  $L$  — средний радиус каскада атомных столкновений;  $\rho(D)$  — плотность вероятности для распределения положений центра каскада на расстоянии  $D$  от центра выделения;  $V_{вз}$  — объем пересечения двух шаров. При  $R_p \gg L$  выражение (1) принимает вид  $\langle V_{вз} \rangle = 2\pi L^3/3$ .

На стадии коалесценции выделения, имеющие размеры меньше критического, растворяются, более крупные выделения за счет этого растут. Уравнение, описывающее рост выделения при облучении, имеет вид

$$\frac{dR_p}{dt} = D \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{\langle V_{вз} \rangle G}{4\pi R_p^2}, \quad (2)$$

где первое слагаемое соответствует диффузионному потоку  $j$ , второе — радиационному разрушению выделений за счет каскадов атомных столкновений;  $D$  — коэффициент диффузии атомов примеси в материале;  $c(r)$  — распределение концентрации раствора примесных атомов вокруг выделения;  $G$  — количество смещений на атом в секунду.

**Изменение критического размера выделений примесных атомов при облучении стали быстрыми частицами.** Дальнейшие вы-

кладки и рассуждения проводятся аналогично приведенным в работе [21] с учетом влияния частичного разрушения выделений каскадами атомных столкновений. В каждый момент времени распределение  $c(r)$  можно считать постоянным при заданном  $R_p$ :

$$c(r) = c - (c - c_{0R_p}) \frac{R_p}{r},$$

где  $c$  — средняя концентрация раствора;  $c_{0R_p}$  — равновесная концентрация раствора у поверхности выделения. Таким образом,

$$j(r) = (c - c_{0R_p}) \frac{R_p}{r^2}, \quad (3)$$

и, следовательно,

$$j(R_p) = \frac{(c - c_{0R_p})}{R_p}.$$

Воспользуемся термодинамическим соотношением для  $c_{0R_p}$ :  $c_{0R_p} = c_{0\infty} (1 + 2\alpha\Omega/TR_p)$ , где  $c_{0\infty}$  — равновесная концентрация над плоской поверхностью растворяемого вещества;  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе;  $\Omega$  — молекулярный объем растворяемого вещества.

Введем  $\sigma = 2\alpha\Omega c_{0\infty}/k_B T$  и  $\Delta = c - c_{0\infty}$ , т.е. параметры пересыщения раствора. Таким образом,

$$j(R_p) = \frac{D}{R_p} \left( \Delta - \frac{\sigma}{R_p} \right). \quad (4)$$

Подставив выражения (2), (3) в формулу (4), получим

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{D}{R_p} \left( \Delta - \frac{\sigma}{R_p} \right) - \frac{L^3 G}{6R_p^2}. \quad (5)$$

Уравнение (5) аналогично полученному в работе [21], за исключением последнего слагаемого, соответствующего радиационному разрушению выделений примесных атомов каскадами атомных столкновений.

Определяемый по выражению  $dR_p/dt = 0$  критический радиус выделения

$$R_0 = \frac{\sigma}{\Delta} + \frac{L^3 G}{6D\Delta}. \quad (6)$$

Согласно результатам, полученным в работе [1], в необлученном материале  $R_0 = \sigma/\Delta$ . Следовательно, при облучении критический радиус выделения возрастает на  $L^3G/6D\Delta$ .

**Функция распределения и временные зависимости среднего размера и концентрации выделений примесных атомов при облучении.** С помощью выражения (6) можно исследовать асимптотику кинетики роста выделений (5) таким же образом, каким изучается рост выделений на стадии коалесценции без облучения [21]. Для этого необходимо учесть уравнение непрерывности, рассматривая рост выделения как движение в пространстве размеров:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R_p} \left( f \frac{dR_p}{dt} \right) = 0$$

и уравнение сохранения количества растворенного вещества

$$c(t) - c_{0\infty} + q(t) = Q,$$

где постоянная  $Q$  — полное начальное пересыщение раствора;  $q(t) = 4\pi/3 \int R_p^3 f(t, R_p) dR_p$  — объем выделений в единице объема раствора;  $f(t, R_p)$  — зависящая от времени функция распределения выделений по размерам. Повторив выкладки [21] с учетом увеличения критического размера выделений при облучении (6) и заменив переменные  $\tau = \left[ (12D\sigma + 2L^3G)t \right]^{1/3} / R_0$ , получим функцию распределения выделений по размеру в зависимости от времени в виде

$$f(R, \tau) = \frac{0,6}{\pi} \frac{Q\tau R_0^2 \exp \left[ \frac{R_0\tau}{(2R - R_0\tau)} \right]}{(R + R_0\tau)^{7/3} (R_0\tau - 2R)^{11/3}}, \quad (7)$$

где  $R_0$  — критический радиус, соответствующий началу коалесценции.

В соответствии с выкладками работы [21] получим следующие выражения для временной зависимости среднего размера выделений и их концентрации:

$$N(t) = \frac{0,5Q}{(D\sigma + L^3G/6)t}; \quad (8)$$

$$\overline{R_p}(t) = \left( \frac{4(D\sigma + L^3G/6)t}{9} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

В работе [21] получены следующие выражения для среднего размера и концентрации выделений в необлученном материале:

$$N(t) = \frac{0,5Q}{D\sigma t};$$

$$\overline{R_p}(t) = \left( \frac{4D\sigma t}{9} \right)^{1/3}.$$

Таким образом, при облучении на стадии коалесценции средний размер выделений примесных атомов возрастает, концентрация снижается по сравнению с необлученным материалом.

**Сравнение теоретической и экспериментальной кинетики роста выделений в корпусной стали ВВЭР-440 при облучении.** Каскады атомных столкновений, образующиеся при облучении материала быстрыми частицами, приводят к частичному или полному разрушению выделений примеси, например, меди в стали корпуса реактора. В результате атомы примеси из разрушенных выделений попадают в матрицу, изменяя концентрацию примеси. Это влияет на кинетику роста выделений. Если размер выделений больше размера каскадов, возможно аналитическое нахождение критического радиуса выделений и временных зависимостей их концентрации и среднего размера на стадии коалесценции. При облучении материала быстрыми частицами критический размер выделений возрастает. Согласно выражению (6) выделения, которые могли бы быть стабильными в отсутствие облучения, имеют вероятность быть частично разрушенными за счет каскадообразования.

Исследование асимптотики уравнения движения выделений в пространстве размеров с учетом уравнения непрерывности и сохранения вещества позволяет получить функцию распределения (7) и временные зависимости для средней концентрации (8) и среднего диаметра выделений (9).

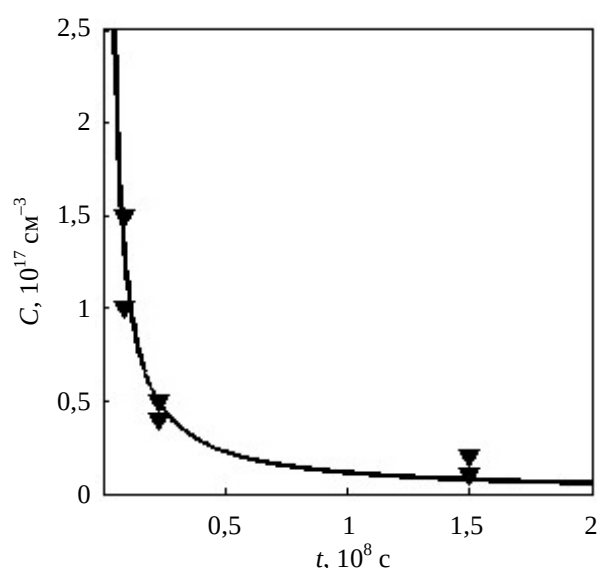
Экспериментальные концентрация и средний размер обогащенных медью выделений в стали, подвергающейся нейтронному облучению (см. таблицу), находятся в согласии с рассчитанными по формулам (8), (9) при следующих значениях:  $Q = 9 \cdot 10^{-4}$  1/ат.,  $T = 270$  °С,

$G = 3 \cdot 10^{-9}$  смещ./ат. $\cdot$ с $^{-1}$  [23],  $L = 7 \cdot 10^{-7}$  см,  $\Omega = 10^{-23}$  см $^3$ ,  $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-5}$  Дж $\cdot$ см $^{-2}$ ,  $c_{0\infty} = 1,8 \cdot 10^{-6}$  1/ат.,  $D = 4,3 \cdot 10^{-19}$  см $^2$ ·с $^{-1}$  [12]. В этом случае диффузионно обусловленное слагаемое в выражениях (8), (9)  $D\sigma = 1,2 \cdot 10^{-31}$  с $^{-1}$ ·см $^3$  в 1000 раз меньше вклада радиационно обусловленной величины  $L^3 G/6 = 2 \cdot 10^{-28}$  с $^{-1}$ ·см $^3$ . Таким образом, кинетика роста выделений в стали в условиях нейтронного облучения определяется, в первую очередь, частичным разрушением обогащенных медью выделений в ходе каскадообразования. Характер временной зависимости сохраняется такой же, как и в случае необлученного вещества, однако за счет облучения средний размер выделений возрастает, концентрация уменьшается (рис. 1, 2).

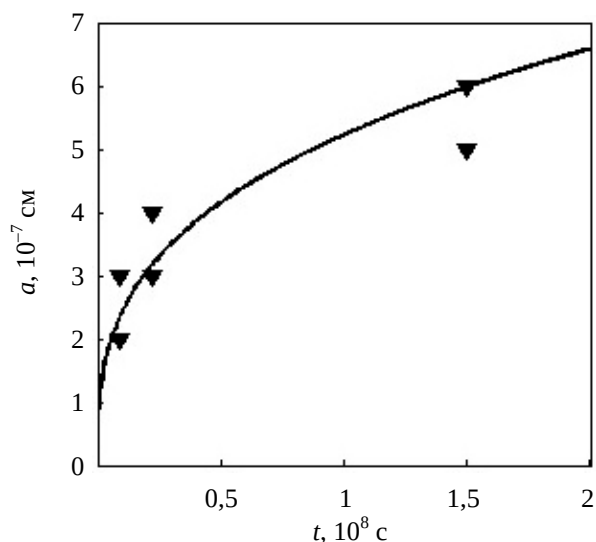
**Экспериментальные концентрация и средний размер обогащенных медью выделений в корпусной стали, подвергающейся облучению быстрыми нейтронами [23]**

| Флюенс,<br>10 <sup>25</sup> м <sup>-2</sup> | Доза,<br>смещ./ат. | Время,<br>10 <sup>8</sup> с | Концентрация,<br>10 <sup>15</sup> см <sup>-3</sup> | Диаметр,<br>нм |
|---------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|----------------|
| 0,053                                       | 0,06               | 0,18                        | 100—150                                            | 2—3            |
| 0,13                                        | 0,15               | 0,45                        | 40—50                                              | 3—4            |
| 0,866                                       | 1                  | 3                           | 10—20                                              | 5—6            |

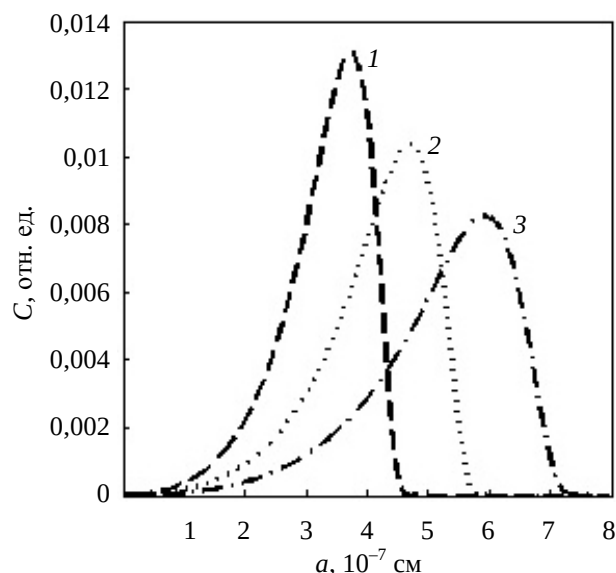
Вид нормированной на единицу функции распределения по размеру (7) в момент времени 10<sup>8</sup> с показан на рис. 3, эволюция функции рас-



Р и с. 1. Расчетное по формуле (8) изменение концентрации обогащенных медью выделений в стали корпуса ВВЭР-440 при облучении (—) и эксперимент [23] (▼)



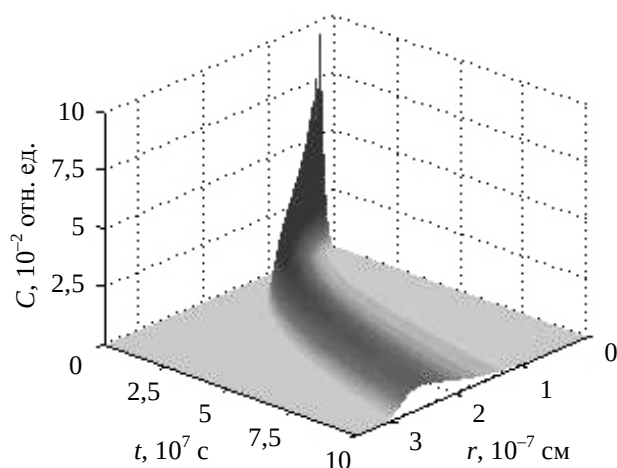
Р и с. 2. Расчетное по формуле (9) изменение среднего диаметра обогащенных медью выделений в стали корпуса ВВЭР-440 при облучении (—) и эксперимент [23] (▼)



Р и с. 3. Нормированная на единицу функция распределения медных выделений по размеру (7) в стали корпуса ВВЭР-440 при времени облучения 5·10<sup>7</sup> (1), 1·10<sup>8</sup> (2), 2·10<sup>8</sup> с (3)

пределения (7) в зависимости от времени — на рис. 4.

**Закключение.** В рамках разработанной теоретической модели найдены функция распределения (7), временные зависимости для концентрации (8) и среднего размера (9) крупных обогащенных медью выделений на стадии коалесценции в стали, подвергающейся каскадообразующему облучению быстрыми нейтронами. Также аналитически получен вид функции распределения выделений по размеру (7) в усло-



Р и с. 4. Эволюция функции распределения (7) в зависимости от времени облучения

виях нейтронного облучения. Показано, что критический и средний размер выделений в облученном материале выше, чем в необлученном, концентрация ниже.

Полученные теоретические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными результатами о временных зависимостях концентрации и среднего размера обогащенных медью выделений в стали корпуса ВВЭР-440, подвергающейся высокой дозе нейтронного облучения [23].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуб А.В., Скоробогатых В.Н., Аносов Н.П. Влияние химической и структурной неоднородности корпусной стали ВВЭР на критическую температуру хрупкости при облучении. — Атомная энергия, 2012, т. 112, вып. 1, с. 31—38.
2. Бондаренко А.И., Савин М.М., Субботин А.В. Модель совместного упрочнения кристаллических материалов когерентными и некогерентными выделениями применительно к облученным сплавам с о.ц.к.-структурой на основе железа. — Там же, 2005, т. 98, вып. 5, с. 332—341.
3. Wollenberger H. Phase transformations under irradiation. — J. Nucl. Mater., 1994, № 216, p. 63—77.
4. Метелкин Е.В., Рязанов А.И., Семенов Е.В. Разработка новых теоретических моделей для исследования образования каскадов и субкаскадов атомных столкновений в облучаемых твердых телах. — Журн. exper. и теор. физики, 2008, т. 134, вып. 3(9), с. 469—480.
5. Рязанов А.И., Могилюк Т.И., Семенов Е.В. Использование кинетического уравнения Больцмана для исследования размножения быстрых электронов в облучаемых материалах. — Там же, 2012, т. 141, вып. 4, с. 675—682.
6. Ryazanov A.I., Metelkin E.V., Semenov E.V. Modeling of cascade and sub-cascade formation at high PKA energies in irradiated fusion structural materials. — J. Nucl. Mater., 2009, v. 386—388, p. 132—134.
7. Ryazanov A.I., Semenov E.V. Radiation damage formation in fusion structural materials due to elastic and inelastic processes. — Ibid., 2011, v. 417, p. 1074—1077.
8. Phythian W., English C. Microstructural evolution in reactor pressure vessel steels. — Ibid., 1993, v. 205, p. 162—177.
9. Miller M., Burke M. An atom probe field ion microscopy study of neutron-irradiated pressure vessel steels. — Ibid., 1992, v. 195, p. 68—82.
10. Buswell J., Bischler P., Fenton S., Ward A. Microstructural developments in neutron-irradiated mild steel submerged-arc weld metal. — Ibid., 1993, v. 205, p. 198—205.
11. Russell K., Brown L. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system. — Acta Met., 1972, № 20, p. 969—974.
12. Gokhman A., Boehmert J., Ulbricht A. Kinetic study of copper precipitates under VVER-type reactor conditions. — Rad. Eff., 2003, № 158, p. 783—792.
13. Monnet I., Dubuisson P., Serruys Y. e.a. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels. — J. Nucl. Mater., 2004, v. 335, p. 311—321.
14. Yoshitake T., Ohmori T., Miyakawa S. Burst properties of irradiated oxide dispersion strengthened ferritic steel claddings. — Ibid., 2002, v. 307, p. 788—792.
15. Klueh R., Harries D. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. West Conshohocken, PA: ASTM, 2001, p. 39.
16. Lee J., Jang C., Kim I., Kimura A. Embrittlement and hardening during thermal aging of high Cr oxide dispersion strengthened alloys. — J. Nucl. Mater., 2007, v. 367, p. 229—233.
17. Turkin A.A., Turkin Yu.A., Bakai A.S. Modelling of cascade-induced dissolution of coherent chromium precipitates in copper. — Ibid., 1995, v. 223, p. 143—150.
18. Wanderka N., Ramachandra C., Wahi R., Wollenberger H. Radiation-altered phase stability of a precipitate-hardened copper alloy. — Ibid., 1992, v. 189, p. 9—13.
19. Russell K. Phase instability under cascade damage irradiation. — Ibid., 1993, v. 206, p. 129—138.
20. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. — Журн. exper. и теор. физики, 1942, № 12, с. 525—538.
21. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. — Там же, 1958, № 35, с. 479—492.

22. **Odette G.** On the dominant mechanism of irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels. — Scripta Met., 1983, № 17, p. 1183—1188.
23. **Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Shtrombakh Ya.I. e.a.** Microstructural behavior of VVER-440 reactor pressure vessel steels under irradiation to neutron fluences beyond the design operation period. — J. Nucl. Mater., 2005, v. 342, p. 77—89.
24. **Monasterio P., Wirth B., Odette G.** Kinetic Monte Carlo modeling of cascade aging and damage accumulation in Fe—Cu alloys. — Ibid., 2007, v. 361, p. 127—140.
25. **Turkin A.A., Bakai A.S.** Formation of steady state size distribution of precipitates in alloys under cascade-producing irradiation. — Ibid., 2006, v. 358, p. 10—25.
26. **Turkin A.A., Bakai A.S.** Recombination mechanism of point defect loss to coherent precipitates in alloys under irradiation. — Ibid., 1999, v. 270, p. 349—356.
27. **Kiryukhin N.M., Sagalovich V.V., Slezov V.V.** Kinetics of the coalescence of two-component precipitates dissolved in cascades. — Phys. Met. Metallography, 1989, № 68, p. 190—193.

Поступила в Редакцию 17.09.15

УДК 546.791+547.261,661.487.1

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $UF_6$ И $UF_4$ С МЕТАНОЛОМ

*Атаханова Е.Л., Орехов В.Т., Савельев Д.С., Хорозова О.Д., Худин А.С., Ширяева В.В.  
(АО «ВНИИХТ», г. Москва)*

За годы деятельности предприятий атомной промышленности по разделению  $^{235,238}U$  было получено большое количество обедненного  $^{235}U$   $UF_6$ , являющегося ценным ядерным материалом, но не нашедшего до настоящего времени широкого применения. В последние десятилетия ведется поиск путей его конверсии в стабильные формы ( $UF_4$ ,  $UO_2$ ,  $U_{мет}$ ), пригодные для длительного хранения и последующего использования, а также полезной утилизации фтора из этого ядерно-чистого продукта в ценные фторсодержащие вещества.

В настоящей статье представлены исследования взаимодействия  $UF_6$  и  $UF_4$  с метанолом в газовой фазе при атмосферном давлении и температуре 350—450 и 550—650 °C соответственно с получением в качестве конечных продуктов тетрафторида и оксидов урана для длительного хранения и разного применения и безводного HF [1]. Данных о взаимодействии  $UF_6$  и  $UF_4$  с метанолом мало, поэтому изучение этих процессов имеет как практический, так и научный интерес [2].

Основными задачами исследований являлись:

возможность получения уранового продукта ( $UF_4$ ,  $UO_2$ ) надлежащего качества с помощью дешевого и производимого в большом количестве реагента метанола;

выбор оптимальных технологических параметров, обеспечивающих высокий выход уранового продукта;

изучение механизма протекания реакции в выбранных условиях.

В экспериментах использовали обедненные гексафторид урана по ТУ 95-317—81 и тетрафторид урана насыпной плотностью с утряской 1,8 г/см<sup>3</sup>, полученный восстановлением  $UF_6$  непредельными углеводородами, по ТУ 95.1041—88, метанол марки х.ч. по ГОСТу 6995—77.

Взаимодействие  $UF_6$  с метанолом изучали на лабораторной установке производительностью до 0,5 кг/ч по гексафториду урана, аппаратурно-технологическая схема которой показана на рис. 1. Температуру в зоне реакции 9 поддерживали в интервале 200—450 °C при атмосферном давлении. При достижении заданного температурного режима систему заполняли газообразным метанолом 7. Затем подавали нагретый в термошкафу 3 до 100 °C  $UF_6$  2, предварительно разбавленный инертным газом 1 в смесителе 5 до 25—30% по объему. Расход органического реагента устанавливали с  $\geq 20\%$ -ным избытком от стехиометрии. Скорость подачи исходных реагентов регулировали расходомерами 4, 6, 10. Время опыта варьировали от 15 до 60 мин. Твердые продукты собирались в нижней части реактора — сборнике 8. Газооб-