

# РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ УРАНА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

© 2021 г. Е. А. Колобов, М. Ю. Кишин, Ю. А. Похитонов\*

Радиевский институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

\*e-mail: yapokhitonov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2020, после доработки 29.12.2020, принята к публикации 12.01.2021

Изучено растворение сплавов урана с Mo, Zr, Si и другими легирующими добавками в азотной кислоте. Приведены зависимости скорости растворения от концентрации азотной кислоты и температуры. Рассчитаны температурные коэффициенты реакции и значения эффективной энергии активации процесса взаимодействия сплавов с кислотой. Для большинства образцов полученные величины соизмеримы со скоростью растворения нелегированного урана. В случае введения в металлический уран легирующих добавок Zr и Nb наблюдается снижение скорости процесса, а скорость растворения силицида урана в 5–10 раз выше, чем нелегированного урана. При растворении наблюдается образование нерастворимых осадков, выход которых достигает 8–10%. Установлена связь между составом включений, присутствующих в сплаве, и составом осадка после растворения.

**Ключевые слова:** растворение сплавов урана, силицид урана, состав осадков, сплавы урана с молибденем, цирконием, кремнием.

DOI: 10.31857/S003383112105004X

## ВВЕДЕНИЕ

Металлический уран использовался в качестве ядерного топлива на самом раннем этапе развития атомной промышленности в реакторах для производства плутония, в исследовательских реакторах и АЭС. Но очень скоро стало очевидным, что использование урана, имеющего три аллотропические модификации, ограничено из-за склонности к формоизменению (распуханию) под воздействием облучения и при колебаниях температуры. Высокая скорость газового распухания приводит к росту давления на оболочку, что существенно ограничивает допустимый уровень выгорания топлива. Улучшение свойств металлического урана может быть достигнуто путем введения элементов, которые способствуют образованию твердых растворов или интерметаллических соединений и упрочняют металл в результате дисперсионного твердения. Элементы, входящие в состав урановых сплавов, должны обладать минимальной величиной сечения захвата нейтронов, что позволяет уменьшать загрузку в реактор обогащенного урана [1–3].

В настоящее время основным материалом топлива АЭС является таблеточное топливо из  $UO_2$  и, казалось бы, нет оснований ожидать изменений сложившейся ситуации в ближайшие десятилетия. Тем не менее, во многих странах прорабатываются варианты использования топливных композиций с металлическим топливом в виде сплавов U–Mo, U–Zr, U–Zr–Nb и U–Pu–Zr для реакторов на быстрых нейтронах, для реакторов типа ВВЭР и для исследовательских реакторов различного типа [4–7]. Большой перспективной областью использования топливных композиций с металлическим топливом являются атомные станции малой мощности (АСММ) [8], которые являются одним из стратегических направлений развития ГК «Росатом».

На данный момент потенциальная потребность рынка малой энергетики в России оценивается приблизительно в 9–12 ГВт, и к 2030 г. и эта цифра может увеличиться еще на 21 ГВт. Большой интерес к АСММ существует и на международном рынке. Повышенный интерес к использованию сплавов урана в таких установках связан с возможностью значительно повысить содержание урана в топливной

композиции и в стремлении ограничить использование высокообогащенного урана.

Ввиду небольшого (по сравнению с оксидом) объема металлического топлива его переработка не является первостепенной задачей. Вместе с тем, по мере расширения областей использования и возрастания объемов выгружаемого облученного топлива рано или поздно встанет вопрос о его переработке. И наиболее радикальным решением проблемы будет его переработка на радиохимическом заводе с использованием существующих или модернизированных технологий. И при этом будет необходимо учитывать особенности металлических композиций. Изначальное присутствие металлов в топливе приведет к образованию повышенного количества осадков при растворении и последующих операциях, например, при упаривании растворов ВАО.

С учетом вышесказанного целью настоящей работы было определение условий растворения образцов сплавов урана и определение массы и состава образующихся осадков.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твэлов в оболочке и сердечники из металлического урана и его сплавов были изготовлены в Харьковском физико-техническом институте. Плавку сплавов проводили в тиглях из оксида бериллия, нагреваемых печью сопротивления и размещенных в вакуумной камере со степенью разрежения  $10^{-5}$  мм рт. ст. Температура расплава составляла 1450–1550°C, время выдержки – от 0.5 до 2 ч в зависимости от состава сплава. Разливку проводили в медные водоохлаждаемые изложницы. Отливки (цилиндры диаметром 10 мм и высотой 115–120 мм) подвергали токарной обработке, и из них выдавливали стержни диаметром 6.5 мм при 900–1000°C. Операцию проводили под разрежением 0.1 мм рт. ст. Легированные сплавы с алюминием, а также с алюминием, хромом, ниобием и оловом подвергали закалке и отжигу. Термообработка среднелегированных сплавов с титаном, цирконием, ниобием, алюминием заключалась в гомогенизирующем отжиге при температуре 500–900°C в течение 100 ч с последующей закалкой в воде. Сплавы урана с кремнием отжигали в  $\gamma$ -фазе в течение 50 ч при 800–820°C.

Опыты по изучению кинетики растворения образцов проводили в стеклянном аппарате с рубашкой (для термостатирования раствора), снабженном обратным холодильником. Перед опытом поверхность образца зачищали и протравливали 6–8 М  $\text{HNO}_3$ . В экспериментах по определению начальных скоростей растворения количество материала, перешедшего в раствор, не превышало 80–100 мг (при навеске, взятой в опыте, 4–10 г). В этих условиях величина площади поверхности образца в течение опыта считалась постоянной. Контроль за ходом процесса осуществляли путем периодического взвешивания образцов и анализа раствора на содержание урана. При анализе образовавшихся осадков их отфильтровывали, промывали кислотой и спиртом, высушивали и взвешивали. Для определения потерь урана с осадками последние растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот, и в растворе определяли содержание урана.

Для определения количества и состава осадков, образующихся при растворении, использовали те же образцы сплавов, что и в экспериментах по кинетике растворения. Предварительно взвешенный образец помещали в стеклянную колбу с обратным холодильником, в которую затем заливали рассчитанное количество кислоты. Масса образцов в отдельных опытах составляла от 5 до 10–30 г. Растворение, как правило, проводили при температуре кипения раствора. Полученный раствор отделяли от осадка фильтрованием через бумажный фильтр. В растворе определяли содержание урана и азотной кислоты. Осадок на фильтре промывали азотной кислотой с концентрацией, близкой к концентрации кислоты в растворе после растворения, и водой. Высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $90 \pm 5^\circ\text{C}$  и взвешивали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Растворение сплавов урана с молибденом.** К настоящему времени наиболее полно изучено растворение сплавов урана с молибденом. Сплав урана с 9 мас% молибдена (ОМ-9) хорошо исследован и долгое время успешно использовался в твэлах Обнинской и Билибинской АЭС и в реакторе АМБ на Белоярской АЭС.

В работе использовали образцы сплава, отрезанные на токарном станке от твэла-свидетеля. С об-

разцов перед растворением удаляли оболочку твэла и слой кальция.

Данные по скорости растворения сплава урана с молибденом в зависимости от концентрации кислоты представлены на рис. 1.

Если построить зависимость скорости растворения от кислотности раствора в логарифмических координатах, то угол наклона прямой равен  $2.0 \pm 0.1$ . Начальная скорость растворения сплава сначала достаточно резко возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты, а при концентрации 10–12 моль/л рост замедляется, и повышение кислотности оказывает меньшее влияние.

Как уже было отмечено, процесс растворения часто усложняется вследствие образования нерастворимых соединений. В нашем случае растворение исследуемых образцов в концентрированной азотной кислоте сопровождалось образованием осадка белого цвета. При обработке сплава растворами азотной кислоты на поверхности образца образуется объемная пленка оксида молибдена, которая затрудняет доступ реагентов к растворяемому материалу.

Скорость взаимодействия сплава урана с азотной кислотой, как и следовало ожидать, возрастает с температурой опыта. Экспериментальные точки, полученные при определении начальной скорости растворения образцов в температурном интервале 60–90°C, хорошо ложатся на прямую линию, построенную в координатах  $\lg W - 1/T$ . Угол наклона прямой характеризует кажущуюся энергию активации ( $E$ ) процесса. Расчетное значение оказалось равным  $5900 \pm 500$  кал/моль, температурный коэффициент – 1.3.

Отметим, что в процессе растворения сплава происходит накопление солей урана и молибдена в растворе, которые также влияют на протекание процесса. Вначале с увеличением содержания в растворе уранилнитрата скорость реакции возрастает, по-видимому, за счет каталитического воздействия уранил-иона на процесс. Максимальное значение скорости растворения приходится на область концентраций урана 0.6–0.8 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации урана в растворе приводит к снижению растворимости молибдена и, вероятно, к образованию на поверхности образца пленки пло-

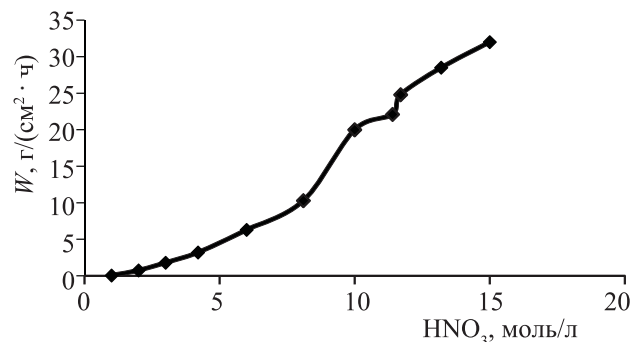


Рис. 1. Зависимость скорости растворения  $W$  уран-молибденового сплава при 90°C от концентрации азотной кислоты.

хо растворимой молибденовой кислоты, которая затрудняет доступ реагента к образцу.

Было изучено влияние концентрации нитрат-ионов на процесс растворения. Скорость растворения уран-молибденового сплава в азотной кислоте составила 2.1–2.2 г/(см<sup>2</sup>·ч) ( $[HNO_3] = 4.2$  моль/л) и не зависела от концентрации  $NaNO_3$  в интервале от 0.25 до 1 моль/л.

Снижение концентрации свободной азотной кислоты и накопление продуктов реакции в процессе растворения приводят к образованию твердой фазы в уран-молибденовом растворе. Данные химического анализа выпавших осадков показали, что содержание в них урана и молибдена составляет 41.0 и 31.7% соответственно, что соответствует формуле  $(UO_2)_2Mo_6O_{21}$ .

Данные о влиянии концентрации  $HNO_3$  и температуры на растворимость  $MoO_3 \cdot H_2O$  представлены в работах [9–11]. Максимальная растворимость  $MoO_3 \cdot H_2O$  наблюдается при концентрации  $HNO_3$  4–6 моль/л, а с увеличением температуры от 20 до 100°C растворимость падает. Также было показано, что в ~1.5 моль/л  $HNO_3$  при 25°C растворимость  $MoO_3 \cdot H_2O$  в диапазоне от 0 до 0.95 моль/л U практически не зависит от его концентрации. С ростом концентрации  $HNO_3$  до 3 моль/л растворимость  $MoO_3 \cdot H_2O$  увеличивается, и при концентрации  $HNO_3$  3–5 моль/л растворимость выходит на плато или проходит через максимум в зависимости от концентрации урана.

Необходимо отметить, что в случае растворения облученного топлива именно присутствие молибдена и циркония является важнейшим фактором образования осадков на всех стадиях переработки

отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Процесс образования осадков молибдата циркония зависит от множества факторов (например, от состава раствора, концентрации кислоты и т.д.) [12–14].

Поведение Mo и Zr в высококонцентрированных растворах уранилнитрата в зависимости от состава раствора, температуры и времени его выдержки приведено в работе [15]. Анализ имеющихся данных указывает на то, что процесс осадкообразования является многоступенчатым полимеризационным процессом, и изменение форм Mo в растворе протекает при любой температуре, но с разными скоростями. Отсутствие образования осадка может быть вызвано именно задержкой его образования, но процесс может возобновиться, что и приводит к вторичному осадкообразованию [14, 15]. При стоянии растворов происходят процессы дальнейшего осадкообразования. Данные по образованию вторичных осадков и их состав при растворении облученного оксидного топлива приведены в работе [16].

**Растворение образцов сплавов урана с цирконием и некоторыми другими легирующими добавками.** Как уже было отмечено, среди перспективных топливных материалов прорабатываются варианты использования металлического топлива в виде сплавов U–Zr, U–Zr–Nb и U–Pu–Zr для реакторов типа LWR, реакторов на быстрых нейтронах и ядерно-энергетических установок малой мощности. Поэтому помимо сплавов урана с молибденом мы изучили растворение сплавов с Zr и некоторыми другими легирующими добавками в азотной кислоте. Для сравнительного анализа влияния легирующих добавок на скорость растворения сплавов были получены температурные зависимости скорости растворения в 6 моль/л HNO<sub>3</sub>. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, введение в уран легирующих добавок приводит к значительному снижению начальной скорости растворения. При этом четкой корреляции между содержанием легирующих добавок и скоростью растворения сплавов не выявлено.

По температурной зависимости скорости растворения были рассчитаны значения температурного коэффициента и энергии активации. Полученные величины составили  $K = 1.9–4.5$  и

$E = 60–140$  кДж/моль. Здесь также не выявлено однозначной связи  $K$  и  $E$  с составом сплава.

Помимо рассмотренных выше сплавов урана с Mo (Zr) были проведены серии эксперименты по изучению зависимостей скорости растворения и осадкообразования для композиций с Si. Для образцов силицида урана с различным содержанием Si были определены начальные скорости растворения в азотной кислоте (4–12 моль/л) и в интервале температур 40–90°C. Результаты представлены в табл. 2. Отличительной особенностью сплавов с Si является увеличение скорости растворения по сравнению с металлическим ураном. В разных сериях экспериментов разница составила 4–8 раз. Между собой образцы различались не столь сильно: в 6 M HNO<sub>3</sub> скорости отличались примерно в 2 раза. Но, как и в случае растворения сплавов с Zr, не выявлено четкой корреляции между содержанием Si и изменением скорости растворения.

Рассчитанные величины энергии активации ( $E$ ) находятся в пределах 30–80 кДж/моль, температурный коэффициент  $K = 2.0–1.4$ .

Для всех образцов реакция растворения в азотной кислоте, по крайней мере в начальный период, протекает в кинетической области. По мере растворения происходит образование пленки на поверхности, и при этом увеличивается роль диффузионных процессов.

В отличие от нелегированного урана растворение сопровождалось образованием рыхлых отслаиваемых осадков на поверхности. В ряде случаев образец сохранял свою первоначальную форму вплоть до окончания растворения.

В заключении данного раздела отметим, что температурная зависимость скорости растворения сплавов урана наиболее сильно выражена для образцов с оксидом бериллия и в случае небольших добавок Mo, Sn, Zr, Nb, для которых значения температурного коэффициента составляют 3.1 и 5.0 соответственно.

Большое разнообразие исследованных композиций и отсутствие образцов, содержащих только одну добавку, но в разных количествах, не позволяет сделать определенных выводов о влиянии того или иного элемента на скорость процесса.

Другая трудность при объяснении полученных результатов заключается в двояком влиянии при-

**Таблица 1.** Влияние температуры на начальную скорость растворения  $W$  урана и его сплавов с цирконием в 6 М  $\text{HNO}_3$ 

Содержание легирующей добавки в уране, мас%	Температура, °С	$W$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэффициент, $K$
Нелегированный уран	20	8.3 ± 0.7	63 ± 12	2.0
	70	610 ± 60		
	80	1220 ± 80		
	90	1790 ± 60		
Zr 1.0	20	9.6 ± 0.9	56 ± 10	1.9
	70	430 ± 70		
	80	840 ± 120		
	90	1130 ± 90		
Zr 2.6	70	120 ± 40	76 ± 20	2.0
	80	250 ± 80		
	90	520 ± 80		
Zr 2.5, Nb 1.55	70	72 ± 23	142 ± 19	4.4
	80	320 ± 160		
	90	1120 ± 310		
Zr 1.9, Nb 2.03, Al 1.0	70	42 ± 4	124 ± 60	2.7
	60	110 ± 12		
	70	460 ± 50		
Zr 2.0, Nb 2.0, Al 0.5	50	250 ± 20	120 ± 30	4.5
	70	1140 ± 210		
	80	1390 ± 30		
Zr 5.0, Al 0.5	20	1.7 ± 0.7	80 ± 20	2.8
	70	310 ± 20		
	80	770 ± 70		
Zr 5.0, Nb 1.5, Sn 0.5	20	28.4 ± 5.5	63 ± 20	2.3
	70	390 ± 20		
	80	1120 ± 40		
	90	2000 ± 240		

сутствия даже одного элемента. С одной стороны, примесные атомы влияют на энергию кристаллической решетки самого урана, что, вероятно, приводит к увеличению скорости растворения. В то же время легирующие элементы могут влиять на состав поверхностного оксидного слоя и тем самым приводить к пассивации поверхности образца.

Необходимо отметить, что в ряде случаев легирующие добавки способны образовывать с ураном и химические соединения, скорость растворения которых может сильно отличаться. Гомогенный сплав обладает одинаковыми свойствами по всем направлениям, но все это относится к макросвойствам. Химическая или электрохимическая реакция представляет собой результат взаимодействия атомов, ионов или молекул на микроуровне.

Практически всегда парциальные электрохимические свойства компонентов сплава различаются, поэтому постоянно существует термодинамическая вероятность селективного растворения составляющих сплава. И переход к реальным системам принципиально не меняет смысл этого вывода. Картина растворения во многом усложняется вследствие образования нерастворимых соединений уже в начальный момент реакции с кислотой. Вопросы неравномерного распределения примесей в самом сплаве (легирующих добавок в уране) будут рассмотрены нами ниже при обсуждении состава образующихся осадков.

В заключении данного раздела приведем результаты экспериментов по растворению сплавов в азотной кислоте с добавлением плавиковой. В ли-

**Таблица 2.** Влияние концентрации кислоты и температуры на начальную скорость растворения  $W$  сплавов урана с кремнием

Содержание легирующей добавки в уране, мас%	Условия растворения		$W$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Энергия активации, кДж/моль
	концентрация кислоты, моль/л	температура, °С		
Нелегированный уран	6.0	20	8.3 ± 0.7	63 ± 12
	6.0	70	610 ± 60	
	6.0	80	1220 ± 80	
	6.0	90	1790 ± 60	
	7.9	70	1330 ± 70	
	12.2	70	4450 ± 70	
Si 2.7	4.0	50	1340 ± 100	54 ± 8
	4.0	70	3200 ± 300	
	6.0	50	1700 ± 900	
	6.0	70	6500 ± 200	
	8.0	50	6300 ± 1400	
	10.0	70	22800 ± 8400	
Si 3.2	4.0	70	3000 ± 600	43 ± 5
	6.0	40	960 ± 240	
	6.0	50	2100 ± 400	
	6.0	80	8500 ± 800	
	6.0	90	11300 ± 200	
	8.0	50	9600 ± 2500	
	8.0	70	10100 ± 3000	
	10.0	70	12600 ± 1200	
	12.1	70	19200 ± 3000	
	Si 3.8	6.0	50	
6.0		70	5100 ± 700	
6.0		80	8200 ± 700	
8.0		70	7100 ± 700	
12.2		70	13200 ± 2400	
Si 3.7, Al 1.2	4.0	70	460 ± 70	40 ± 12
	6.0	60	2800 ± 1800	
	6.0	70	4500 ± 2100	
	6.0	80	5600 ± 3200	
	8.0	70	7800 ± 340	
	10.0	70	11040 ± 660	
Si 3.8, Al 1.2, Al 0.1, Nb 0.18	6.0	50	320 ± 70	84 ± 50
	6.0	70	3000 ± 1800	
	6.0	80	5400 ± 3000	
	8.0	70	6000 ± 2400	
	10.0	70	10800 ± 2400	

**Таблица 3.** Скорость растворения образцов сплавов урана в азотной кислоте с добавкой плавиковой (температура 70 °С)

Содержание легирующей добавки в уране, мас%	Начальная скорость растворения образцов, мг/(см <sup>2</sup> · мин), при концентрации кислоты, моль/л		
	6.0 HNO <sub>3</sub>	6.0 HNO <sub>3</sub> + 0.05 HF	6.0 HNO <sub>3</sub> + 0.1 HF
Al 0.1, Cr 0.15	0.3	5.5	11.5
Al 0.1, Cr 0.015, Sn 0.5, Ge 0.35	4.8	6.0	7.5
Al 0.07, Mo 0.1, Nb 0.08, Sn 0.07, Zr 0.05	0.2	3.6	10.4
Si 3.8	9.2	8.0	6.5
Si 3.7, Al 1.1	9.8	6.7	5.1
Zr 2.6	0.7	2.8	5.1
Zr 1.9, Nb 2.3, Al 1.0	0.4	1.4	2.7
Ti 5.0	0.2	4.9	7.0

температуре известны примеры использования добавок плавиковой кислоты (или солей) для растворения цирконийсодержащих материалов. Так, например, в случае селективного удаления циркониевых оболочек перспективным считается метод растворения в смеси фторида и нитрата аммония (Zirflex-процесс). Для растворения образцов сплавов с Zr, Nb и Si нами были использованы растворы азотной кислоты с добавкой плавиковой в количествах 0.05–0.1 моль/л.

Данные по скорости растворения сплавов при 70°С приведены в табл. 3. Добавление плавиковой кислоты привело к увеличению скорости растворения цирконий-ниобиевых сплавов в 10–50 раз. Некоторые образцы растворялись без образования осадков, но добиться полного растворения всех исследованных образцов не удалось.

Действие фтористоводородной кислоты связано с разрушением поверхностного кислотостойкого оксидного слоя, растворение которого сопровождается образованием фторидных комплексов Zr, Nb и отчасти U.

Почти во всех случаях растворения сплавов урана мы сталкиваемся с образованием нерастворимых остатков. Данные по их составу этих остатков и их количеству приведены в следующем разделе.

**Количество и состав нерастворимых осадков при растворении сплавов.** Наряду со скоростью растворения важной характеристикой процесса вскрытия облученного топлива и его подготовки к последующей переработке является количество осадков и их состав (в том числе содержание в них делящихся материалов). Целью следующих экспериментов явилось определение количества и состава

осадков, полученных после растворения сплавов урана в азотнокислых растворах.

Как и следовало ожидать, выход осадков при растворении сплавов определяется количеством и составом легирующих добавок. Если при растворении оксидных топливных композиций (или металлического урана) образование осадков определяется выгоранием (ростом концентрации продуктов деления), то в нашем случае осадкообразующие элементы присутствуют изначально в топливе и появляется возможность для их образования в необлученных образцах. Результаты анализа осадков после растворения сплавов представлены в табл. 4.

Помимо массы нерастворимых осадков, в ряде экспериментов был проанализирован и их состав. Как и следовало ожидать, основу составляют многовалентные металлы, способные вступать в реакцию с кислородом и образовывать труднорастворимые соединения.

Выход осадков в зависимости от состава сердечника и условий растворения, меняется в пределах 0.02–8.2% от массы растворенных образцов. Во всех осадках содержится большое количество циркония. В случае добавок в состав сплава ниобия и олова эти элементы были также найдены в составе осадков. Суммарные потери урана не превышали 0.2%.

Результаты анализа растворов после растворения композиций уран–кремний свидетельствуют о том, что в раствор переходит лишь незначительная доля кремния и основная часть (более 99.9%) остается в осадке, представляющем собой оксид. Результаты анализа осадков после растворения сплавов с кремнием представлены в табл. 5.

**Таблица 4.** Данные по выходу и составу осадков после растворения сплавов с цирконием и другими легирующими присадками в 9 моль/л HNO<sub>3</sub>

Характеристика образца	Условия растворения		Осадок после растворения		
	навеска, г	время полного растворения, ч	% от массы образца	потеря урана с осадком, %	состав осадка, мас%
Al 0.1, Cr 0.15	10.7	~30	0.24	0.015	
Al 0.1, Cr 0.015, Sn 0.5, Ge 0.35	9.57 65.8	2–3	0.16	0.005	Al 0.25, Si 16.6, SnO <sub>2</sub> 2.8, Cr 2.6, Mo 4.7
Al 0.07, Mo 0.1, Nb 0.08, Sn 0.07, Zr 0.05	16.1 57.6	13	0.24 0.4	0.02 0.003	Nb 18, Al 1.4, Cr 8.4, Nb 36, Zr 1.0, Sn 2.2, Mo 0.05
Zr 2.6	4.2	~15	0.21		Zr 30
Zr 2.5, Nb 1.55	9.34	6–8	4.3		
Zr 1.9, Nb 2.3, Al 1.0	3.2	~26	8.2		
Ti 5.0	4.05 <sup>a</sup>	9–10	5.9	0.17	
Zr 2.0, Nb 2.0, Al 0.5	3.48*	59.7% за 24 ч	3.9	0.02	
Zr 1.0	32.4	88% за 4 ч	3.7		
Zr 5.0, Al 0.5	6.16	8–9	0.7		Zr 30.0, Cr 4.5, Si 3.2
	19.8	25–30	2.2		
Zr 5.0, Nb 1.5, Al 0.5, Sn 0.5	7.8		5.0		

\* Растворение проводили в 6.0 моль/л HNO<sub>3</sub>.

**Таблица 5.** Данные по выходу и составу осадков после растворения сплавов с кремнием в 9 М HNO<sub>3</sub>

Характеристика образца	Масса образца, г	Осадок после растворения		
		% от массы образца	потери урана с осадком, %	состав осадка, мас%
Si 3.7	13.9	9.7	0.07	Si 29.0
	28.2	9.7	0.08	
Si 3.7, Al 1.2	22.0	9.4	0.02	Si 39.0
	41.0	11.8	0.76	
Si 3.8, Al 1.2, Nb 0.8	25.0	9.9	0.02	Si 2.5, Nb 1.3
	39.8	6.6	0.13	
Si 3.2	20.7	6.7		Si 34, Zr 1.4
Si 4.0	20.05	8.6		Si 25.0
Si 3.8	23.0	9.7	0.08	

В общем виде процесс перехода Si в раствор определяется протеканием двух сопряженных реакций. Сначала происходит окисление Si, присутствующего в сплаве, с образованием соединений вида SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, затем следует химическая реакция растворения, включающая стадию расщепления связей Si–O–Si с образованием кремниевой кислоты. По результатам анализов растворов уранилнитрата (80–250 г/л), полученных после растворения сплавов с Si в азотной кислоте, содержание Si в них было от 10 до 120 мг/л.

Один из вопросов, появившихся в ходе данной работы, заключался следующем: не может ли образова-

ние осадков при растворении быть как-то связано с особенностями структуры исходного материала?

Неоднородность распределения включений легирующих добавок в сплавы урана было отмечено в работе [17]. Авторы изучали распределения легирующих элементов (Zr и Nb) и углерода в материале топливного уранового сердечника. В качестве исследуемых материалов для литья использовали уран корректированного состава и два его сплава: U + 2.5 мас% Zr + 1.6 мас% Nb и U + 2.7 мас% Nb, по составу довольно схожему с одним из образцом, использованным в нашей работе.



В процессе получения слитков не происходит равномерного распределения углерода и легирующих примесей. Характерной особенностью этих материалов являлось то, что углерод в них находился в различных соединениях. Авторы полагают, что в нелегированном уране углерод присутствовал в виде карбида урана, а в сплаве с легирующими добавками – в виде карбидов ниобия циркония соответственно, что обусловлено различным средством элементов к углероду [17].

Металлографические исследования структуры урана скорректированного состава в исходном состоянии показали, что большинство включений, присутствующих в матрице, представляли собой карбиды урана. На образцах, прошедших центробежное литье, наблюдалось повышенное содержание карбидов урана в области центрального отверстия. Их частицы были близки по форме и размерам к аналогичным частицам в исходном материале. Концентрация Zr в области центрального отверстия после выдержки при центробежном литье составила 0.4, 5.3, 8.8 и 10.8 мас%. Таким образом, авторы делают заключение, что в процессе центробежного литья металлического урана наряду с процессом легирования урана цирконием происходит распад карбидов урана и образование карбидов циркония. Практически весь углерод в результате центробежного литья сплавов скапливается в области центрального отверстия в сплаве U + 2.5 мас% Zr + 1.6 мас% Nb в виде карбида циркония, а в сплаве U + 2.7 мас% Nb – в виде карбида ниобия [17].

Результаты проведенного нами металлографического исследования структуры сплава урана U + 4.9 мас% Zr + 1.5 мас% Nb + 0.2 мас% C + 0.03 мас% Fe + 0.01 мас% Ni + 0.01 мас% Al + 0.06 мас% Si + 0.5 мас% Sn представлены на рис. 2.

При проведении исследования структуры сплава было выявлено наличие участков с включениями и проведен анализ их состава. Фотографии дефектов (включений) на поверхности шлифа сплава представлены на рис. 3 и 4.

Таким образом, было показано существование макронеоднородностей в образцах сплавов урана.

В составе включений был обнаружен избыток элементов, привнесенных при изготовлении сердечника, а также кислород и небольшие количества



Рис. 2. Микроструктура сплава урана с 4.9 мас% Zr и 1.5 мас% Nb (увеличение 1000, вторичные электроны).

кремния. Картина распределения химических элементов в дефектном участке представлена в табл. 6.

Проанализированный образец был подвергнут растворению, и полученный осадок, выход которого составил около 5 мас%, был проанализирован (табл. 6). Потери урана с осадком были на уровне 0.8–1% от его содержания в исходном образце. Основными элементами, входящими в состав осадка, оказались Zr, U, O и Al. Полученный результат позволяет предположить, что нерастворимый осадок является не смесью гидратированных оксидов, а сложным химическим соединением, и его состав определяется составом включений, которые изначально присутствуют в сплаве, что и было обнаружено при исследовании исходного образца.

Таким образом, полученные данные (табл. 6) указывают на корреляцию химического состава включений с составом осадков, образующихся при растворении сердечника сплава в азотной кислоте.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием зависимостей начальных скоростей растворения от температуры, были рассчитаны температурные коэффициенты реакции и значения эффективной энергии активации взаимодействия сплавов урана с азотной кислотой. Полученные результаты не позволили установить четкую корреляцию между содержанием легирующих элементов в сплавах и изменением скорости их растворения.

Для большинства образцов полученные величины соизмеримы со скоростью растворения нелегированного урана. При введении в металлический уран легирующих добавок циркония и ниобия скорость процесса снижается. Скорость растворения

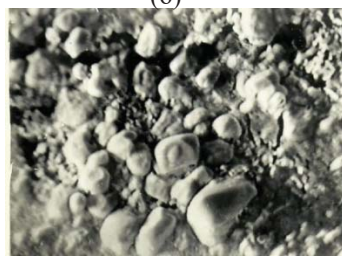
**Таблица 6.** Результаты анализа макросостава исходного образца, состава дефектных включений в сплаве и состава осадков, полученных после растворения

Номер образца	Содержание урана и легирующих добавок в сплаве			Примечания
	уран	цирконий	ниобий	
1	95.46	2.91	1.63	Состав сплава по паспорту: Zr 4.9, Nb 1.5, C 0.20, Fe 0.03, Ni 0.01, Al 0.05; Si, 0.06, Sn 0.5 (уран – остальное). Содержание других элементов было на пределе определения (кислород, олово, кремний, железо, медь).
2	95.42	3.06	1.52	
3	96.07	2.67	1.27	
4	95.49	2.94	1.58	
5	95.60	2.81	1.49	
Среднее	95.60	2.88	1.50	
Результаты анализа обнаруженных включений				
1	2.66	49.51		Sn 36.17, O 11.66
2		83.40	0.60	O 16.0
3		88.02	0.62	O 11.36
4	5.15	40.80	3.69	Sn 27.95, O 19, Cu 1.05
5	5.27	73.28	3.02	Sn 0.42, O 11.47, Si 0.29, Fe 0.36, Cu 0.34
6	14.58	40.75	0.55	Sn 28.55, O 14.2, Si 1.05
7	2.62	48.58		Sn 36.06, O 12.74
Состав осадка после растворения сплава				
1	10.96	70.95		O 15.68, Si 0.35
2	2.47	68.85		O 15.3, Si 1.38
3	36.26	49.80		O 13.8
4	10.44	71.24		O 13.8
5	31.36	58.20		O 6.9

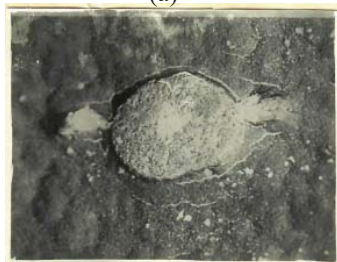
(а)



(б)

**Рис. 3.** Микроструктура сплава урана с цирконием с дефектным участком – (а) увеличение 200, вторичные электроны и микроструктура дефекта, (б) увеличение 1000, поглощенные электроны. Темные участки – фаза основного состава, светлые – фаза, обогащенная цирконием, оловом и другими элементами.

(а)



(б)

**Рис. 4.** Микроструктура сплава урана с цирконием с дефектным участком – (а) увеличение 200, вторичные электроны и микроструктура дефекта, (б) увеличение 1000, поглощенные электроны. Темные участки – фаза основного состава, светлые – фаза, обогащенная цирконием, оловом и другими элементами.

силицида урана в 6 моль/л азотной кислоте примерно в 5–10 раз выше, чем нелегированного урана.

При растворении почти всех изученных образцов происходит образование нерастворимых осадков, выход которых достигает 8–10%, что приводит к трудностям, связанным с осветлением технологических растворов перед экстракцией и увеличением потерь урана. Потери урана могут определяться не только адсорбцией на шламе, но и возможным образованием сложных химических соединений, возникающих в топливе и выпадающих в осадок при растворении.

Было установлено, что причиной, способствующей образованию нерастворимых осадков, является недостаточная гомогенность исходного сплава и наличие включений, обогащенных элементами из состава легирующих добавок.

Отмеченные трудности не могут явиться принципиальным препятствием для осуществления технологических процессов переработки топлива на основе сплавов металлического урана. Для детального изучения влияния неоднородности распределения легирующих добавок на состав осадков необходимо проведение комплекса исследований, охватывающих вопросы взаимосвязи фазового состава топлива, скорости его растворения и осадкообразования.

Такие работы необходимо провести и на облученных образцах сплавов. Эти исследования позволят выбрать регламент переработки облученного топлива и брака производства.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К статье в качестве дополнительных материалов прилагаются: таблицы значений начальных скоростей растворения ( $W$ , г/(см<sup>2</sup>·ч)) уран-молибденового сплава в азотной кислоте, данные по влиянию нитрата натрия на скорость растворения уран-молибденового сплава; а также представлен рисунок, иллюстрирующий влияние температуры на начальную скорость растворения урана и его сплавов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. М.: Атомиздат, 1976.
2. Решетников Ф.Г. Разработка технологии получения металлического урана и сплавов на его основе // ВНИИИМ – 50 лет. М., 1995. Т. 1. С. 113–123.
3. Солонин М.И., Ватулин А.В., Стецкий Ю.А. Разработка твэлов и ТВС нового поколения для исследовательских реакторов // Сб. докл. XII ежегодной конф. Ядерного общества России «Исследовательские реакторы: наука и высокие технологии». 25–29 июня 2001 г. Т. 2, Ч. 2. С. 176–186.
4. Жирнов А.Д., Сироткин А.П., Брюнин С.В., Пушкарёв С.В., Рунин В.И. // Атом. энергия. 1973. Т. 34, № 6. С. 479–481.
5. Сироткин А.П. // Атом. техника за рубежом. 1984. № 3. С. 3–13.
6. Kim Sang-Ji, Kim Young-Jin, Kim Young-H, Park Chang-Kue. // J. Nucl. Sci. Technol. 1999. Vol. 36, N 5. P. 459–469.
7. Красноуцкий В.С., Татаринов В.Р. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1999. Вып. 1–2 (73–74). С. 87–94.
8. Возвращение реакторов малой мощности // Атом. техника за рубежом. 2003. № 3. С. 25–28.
9. Ferris L.M. // J. Chem. Eng. Data. 1961. Vol. 6. P. 600–603.
10. Меерсон Г.А., Михайлова В.Г. // ЖНХ. 1967. Т. 12. С. 1615–1618.
11. Doucet F.J., Goddard D.T., Taylor C.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 3491–3499.
12. Ахматов А.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 6. С. 523–531.
13. Magnaldo A., Masson M., Champion R. // Chem. Eng. Sci. 2007. Vol. 62. P. 766–774.
14. Масленников А.Г. Автореф. дис. ... д.х.н. М., 2008.
15. Хонина И.В., Лумпов А.А., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Кравченко Н.Г. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 2. С. 151–154.
16. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкина В. Ф., Рэнс П.Д. // Радиохимия. 2010. Т. 53, № 3. С. 342–345.
17. Белаш Н.Н., Татаринов В.Р., Рагулина Н.И., Семенов Н.А., Данилова О.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2002. № 3 (81). С. 88–93.