

Акционерное общество  
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических  
материалов имени академика А.А. Бочвара»

# ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

*Серия:*  
***МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ  
И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ***

**Тематика журнала:**

Металлургия и металловедение	2.6.2 Metallургия черных, цветных и редких металлов (технические науки)
Химическая технология	11.4.4. Физическая химия (технические науки, физико- математические науки, химические науки)
Энергетика	2.4.9 Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность (технические науки)

Москва – 2024

**АО «ВНИИНМ». Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2024. Выпуск 5 (126) – 103 стр.**

*Данный выпуск журнала содержит статьи, посвященные проблемам научно-технологических работ в области материаловедения и новых материалов для ядерной техники. Представлены результаты исследований по физическому материаловедению, радиационной повреждаемости, активации и трансмутации материалов, физике радиационных явлений, механизмам формирования исходной и радиационной микроструктуры, теории, моделированию и экспериментальным исследованиям дефектов, структуры и свойств материалов.*

Ответственный за выпуск: Л.А. Карпюк

*Рукописи, поступающие в редакцию журнала, рецензируются.*

Редакционная коллегия

Л.А. Карпюк (главный редактор), М.В. Поздеев (зам. главного редактора), В.М. Чернов (зам. главного редактора), А.В. Ананьев (зам. главного редактора по направлению «Химическая технология»), А.В. Ватулин (зам. главного редактора по направлению «Энергетика»), А.П. Варлаков, Г.В. Кулаков, А.В. Лаушкин, И.Г. Лесина, В.В. Новиков, А.А. Парфенов, А.О. Титов, В.Н. Голованов, С.Н. Калмыков, С.Н. Ливенцов, В.Д. Рисованный, М.Г. Исаенкова, Ф.Ф. Соколов (научный редактор), М.Р. Махмутова (компьютерный набор, верстка), Л.М. Родионова (ответственный секретарь)

Editorial board

L.A. Karpyuk (editor-in-chief), M.V. Pozdeev (deputy editor-in-chief), V.M. Chernov (deputy editor-in-chief), A.V. Ananyev (deputy editor-in-chief in the direction of «Chemical Technology»), A.V. Vatulin (deputy editor-in-chief in the direction of «Power»), A.P. Varlakov, G.V. Kulakov, A.V. Laushkin, L.G. Lesina, V.V. Novikov, A.A. Parfenov, A.O. Titov, V.N. Golovanov, S.N. Kalmykov, S.N. Liventsov, V.D. Risovanyu, M.G. Isaenkova, F.F. Sokolov (scientific editor), M.R. Makhmutova, L.M. Rodionova (executive secretary)

**Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук.**

**Журнал включён в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).**

Электронные копии журнала находятся в базе данных Научной электронной библиотеки [www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)

Библиографическая и реферативная информация размещена на сайте АО «ВНИИНМ» [www.bochvar.ru](http://www.bochvar.ru)

*При перепечатке и цитировании ссылка на журнал обязательна.  
Перепечатка материалов допускается только с письменного разрешения редакции.*

Журнал издается с 1972 года.

© Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), 2024.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>МЕТАЛЛУРГИЯ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>Разработка режимов изготовления и выпуск опытных партий ниобиевых слитков и листов для сверхпроводящих резонаторов</b> <i>И.М. Абдюханов, М.В. Алексеев, М.В. Крылова, А.С. Цаплева, М.М. Потапенко, М.В. Кравцова, М.В. Поликарпова, Д.С. Новосилова, П.А. Лукьянов, С.Ю. Сырцов, Е.Н. Ряховская, А.В. Волошин, С.М. Зернов, М.Ю. Шляхов, Д.С. Быченко</i> .....	<b>6</b>
<b>Исследование оболочки из монели для производства многоволоконных сверхпроводников на основе MGB2 методом PGT</b> <i>К.К. Дихтиевская, А.С. Цаплева, К.С. Войтов, А.И. Карцев, И.М. Абдюханов</i> ...	<b>18</b>
<b>Оптимизация состава керамической мишени для напыления сверхпроводящего слоя ВТСП-2 лент</b> <i>М.В. Мальцева, Ю.Н. Белотелова, П.В. Коновалов, В.В. Гурьев, М.В. Поликарпова, Д.С. Новосилова, П.А. Лукьянов, И.М. Абдюханов, М.В. Алексеев</i> .....	<b>27</b>
<b>Разработка радиационно-стойкого волокнистого металлокомпозита</b> <i>Р.Е. Хвостов, В.В. Чеверикин</i> .....	<b>38</b>
<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b>	<b>49</b>
<b>Противоточная рекстрация тория из дезактивирующих растворов ТБФ в сверхкритическом CO<sub>2</sub></b> <i>А.М. Коцеев, В.Л. Виданов, З.М. Алекберов, А.Ю. Шадрин, А.А. Жеребцов</i> .....	<b>50</b>
<b>Обзор межлабораторных сличительных испытаний по контролю качества измерений радиометрических показателей водных сред</b> <i>И.М. Максимова, Е.Е. Лебенкова, В.С. Филатова</i> .....	<b>59</b>
<b>Новая функциональная математическая зависимость типа <math>\ln(1+\exp(x))</math> для эмпирического описания процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны</b> <i>А.А. Семенов, И.Г. Лесина, А.С. Аникин, А.В. Лизунов, Е.В. Козлова, О.А. Кучеров</i> .....	<b>67</b>
<b>Экстракция азотной кислоты метилизобутилкетонном в присутствии высаливателя</b> <i>А.М. Сафиулина, И.Г. Лесина, А.А. Семенов, А.В. Лизунов</i> .....	<b>82</b>

**Исследования реакционных свойств смешанного нитридного уран-плутониевого топлива в воздушной среде**

*В.Л. Софронов, Е.Ю. Карташов, В.Ю. Селявский, Д.Г. Ходус, А.Г. Цовьянов,*

*А.Е. Карев .....*

# **МЕТАЛЛУРГИЯ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ**

УДК В 669.293-62.41

**РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ВЫПУСК ОПЫТНЫХ ПАРТИЙ  
НИОБИЕВЫХ СЛИТКОВ И ЛИСТОВ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ  
РЕЗОНАТОРОВ**

*<sup>1</sup>И.М. Абдюханов, <sup>1</sup>М.В. Алексеев, <sup>1,5</sup>М.В. Крылова, <sup>1</sup>А.С. Цаплева, <sup>1</sup>М.М. Потапенко,  
<sup>1</sup>М.В. Кравцова, <sup>1</sup>М.В. Поликарпова, <sup>1</sup>Д.С. Новосилова, <sup>1</sup>П.А. Лукьянов,  
<sup>2</sup>С.Ю. Сырцов, <sup>2</sup>Е.Н. Ряховская, <sup>2</sup>А.В. Волошин, <sup>3</sup>С.М. Зернов, <sup>3</sup>М.Ю. Шляхов,  
<sup>4</sup>Д.С. Быченко*

*<sup>1</sup>АО «ВНИИНМ», Москва*

*<sup>2</sup>АО ЧМЗ, Глазов*

*<sup>3</sup>АО «ТВЭЛ», Москва*

*<sup>4</sup>БГУ, Минск*

*<sup>5</sup>РТУ МИРЭА, Москва*

*Основным материалом для изготовления высокочастотных сверхпроводящих резонаторов в большинстве действующих и вновь сооружаемых по всему миру линейных ускорителях заряженных частиц является ниобий особой чистоты с высоким параметром RRR.*

*В статье представлены результаты проведения НИОКР в АО «ВНИИНМ» совместно с АО ЧМЗ по разработке технологии получения и выпуску опытных партий слитков и листов из ниобия особой чистоты с высоким параметром RRR и комплексом других характеристик, требуемых для создания сверхпроводящих резонаторов.*

Ключевые слова: ниобий, сверхпроводящий резонатор, электронно-лучевая плавка, рекристаллизационный отжиг, RRR, размер зерна.

**MANUFACTURE REGIMES DEVELOPMENT AND THE PILOT BATCHES  
PRODUCTION OF THE NIOBIUM INGOTS AND SHEETS FOR THE  
SUPERCONDUCTING CAVITIES**

<sup>1</sup>*I.M. Abdyukhanov, <sup>1</sup>M.V. Alekseev, <sup>1,5</sup>M.V. Krylova, <sup>1</sup>A.S. Tsapleva, <sup>1</sup>M.M. Potapenko,  
<sup>1</sup>M.V. Kravtsova, <sup>1</sup>M.V. Polikarpova, <sup>1</sup>D.S. Novosilova, <sup>1</sup>P.A. Lukyanov, <sup>2</sup>S.Y. Syrsov,  
<sup>2</sup>E.N. Riahovskaya, <sup>2</sup>A.V. Voloshin, <sup>3</sup>S.M. Zernov, <sup>3</sup>M.Y. Shlyakhov, <sup>4</sup>D.S. Bychanok*

<sup>1</sup>*JSC VNIINM, Moscow*

<sup>2</sup>*SC ChMP, Glazov*

<sup>3</sup>*JSC TVEL, Moscow*

<sup>4</sup>*BSU, Minsk*

<sup>5</sup>*RTU MIREA, Moscow*

*High-purity niobium with high RRR value is the general material for the superconducting RF cavities production for the Linear Colliders all over the world.*

*Results of the manufacture regimes development and the pilot batches production of the high-purity niobium ingots and sheets with high RRR value for the superconducting cavities carried out jointly by JSC VNIINM and SC ChMP are presented in the paper.*

Keywords: niobium, superconducting cavity, electron beam melting, recrystallization annealing, RRR, grain size.

### **Введение**

На сегодняшний день в мире находится в стадии проектирования, строительства или уже запущены в эксплуатацию ряд крупных ускорительных систем (EXFEL, MYRRHA, ESS, ILC, NICA, FCC и др.), имеющих в своем составе линейные ускорители со сверхпроводящими резонаторами [1, 2, 3, 4].

Основным материалом для изготовления сверхпроводящих резонаторов является особоочищенный ниобий с высоким параметром RRR (как правило, более 300) [5]. Параметр относительного остаточного сопротивления RRR определяется как отношение сопротивлений металла при температурах 300 К и 4,2 К. Чем выше у металла данный параметр, тем более высокой химической чистотой он обладает и тем меньше имеет дефектов кристаллической решетки. Помимо низкого содержания примесей, ниобий в виде листов должен обладать достаточной прочностью и высокой пластичностью, иметь однородную мелкозеренную структуру, высокое качество поверхности и др.

Потребность в высокоочищенном ниобии для крупных проектов может исчисляться тоннами, например: с целью изготовления комплектующих для 1,3 ГГц 9-ячеистых

резонаторов в проекте EXFEL (г. Гамбург, Германия) понадобилось около 20 тонн ниобия высокой чистоты [1].

В 2017-2018 гг. из Европейского Центра Ядерных Исследований (ЦЕРН, г. Женева, Швейцария) и Белорусского Государственного Университета (БГУ, г. Минск, Республика Беларусь) в АО «ТВЭЛ» и АО «ВНИИНМ» поступили запросы о возможности изготовления и поставки ниобиевых листов резонаторного класса толщиной от 2 до 4 мм с RRR более 300 и комплексом других характеристик. С целью расширения номенклатуры действующего в АО ЧМЗ производства металлического ниобия для сверхпроводников и сплавов ядерной энергетики руководством АО «ТВЭЛ» был открыт проект НИОКР по разработке технологии получения листов по спецификации ЦЕРН. Результаты этой работы, которая проводилась в АО «ВНИИНМ» и АО ЧМЗ в 2019-2022 гг., представлены в данной статье.

Основными целями данной НИОКР являлись:

- разработка требований к исходному сырью и режимов электронно-лучевых переплавов (ЭЛП) слитков ниобия для сверхпроводящих резонаторов в промышленных условиях с высоким параметром RRR;
- разработка режимов изготовления ниобиевых листов для сверхпроводящих резонаторов с требуемым параметром RRR;
- проведение сопоставительных измерений параметра RRR образцов ниобиевых слитков и листов в АО «ВНИИНМ» и сторонней референсной лаборатории.
- подтверждение воспроизводимости технологии получения листов и слитков.

Весь комплекс работ выполнялся на существующем оборудовании АО «ВНИИНМ» и АО ЧМЗ.

### **1. Требования к ниобиевым листам для сверхпроводящих резонаторов**

В качестве требований к листам резонаторного ниобия для задач данной НИОКР была выбрана стандартная спецификация ЦЕРН [6] (табл. 1).

Ранее разработанные в АО «ВНИИНМ» режимы получения ниобиевых листов, используемых при изготовлении композиционных  $Nb_3Sn$  сверхпроводников, не позволяли достичь требуемых характеристик. В связи с этим потребовалось разработать требования к исходному сырью для выплавки ниобиевых слитков и режимы плавки слитков с RRR около 400, а также разработать режимы деформации и термической обработки ниобиевых листов, обеспечивающие достижение всего требуемого комплекса характеристик, включая и величину параметра RRR более 300.

Таблица 1

Требования к ниобиевым листам для резонаторов

№	Характеристика	Требуемое значение
1	Толщина × Ширина × Длина, мм	2×200×300
2	RRR	≥300
3	Средний размер зерна, мкм	≤45
4	Доля рекристаллизованного объема, %	100
5	Твердость по Виккерсу HV	≤60
6	Предел прочности при растяжении, МПа	≥140
7	Предел текучести, МПа	65-100
8	Относительное удлинение, %	≥30
9	Шероховатость поверхности стороны №1, Rt, мкм	≤15
10	Шероховатость поверхности стороны №2, Rt, мкм	≤60
11	Браковочный уровень сигнала при ультразвуковом контроле	29 дБ
12	Химический состав слитков и листов, масс. %	C≤0,001, N≤0,001, O≤0,001, H≤0,0002, Zr≤0,01, Ta≤0,05, Fe≤0,005, Si≤0,005, W≤0,007, Ni≤0,003, Mo≤0,005, Hf≤0,005, Ti≤0,005, Cr+Co≤0,005

Как видно из табл. 1, к ниобиевым листам для сверхпроводящих резонаторов предъявляется целый комплекс требований, одновременное достижение которых является сложной научно-технологической задачей и имеет компромиссный характер. Это связано с тем, что, например, при формировании требуемой мелкозеренной структуры листов в материале становится больше дефектов, что, в свою очередь, снижает параметр RRR. От температуры заключительного отжига листов сильно зависят такие характеристики как параметр RRR, средний размер зерна, механические свойства. Основной задачей работы являлся подбор оптимальных режимов деформации и рекристаллизации для одновременного достижения всех требуемых свойств ниобиевых листов. Разработанная технология должна обеспечивать возможность мелкосерийного выпуска партий листов резонаторного класса.

Параметр RRR ниобиевых листов для сверхпроводящих резонаторов должен быть более 300, что подразумевает низкое содержание примесей и малое количество дефектов структуры [7].

## 2. Методы исследований и используемое оборудование

Измерения параметра RRR проводили на образцах ниобия размером 2×2×60 мм от слитка и листа по методике 400-4296/1-2021МВИс и в соответствии со стандартами, предписанными спецификацией ЦЕРН.

Измерения механических свойств при растяжении проводили в соответствии с ASTM B393-09, ASTM E8-13 на образцах, отбираемых вдоль и поперек направления прокатки ниобиевых листов. Измерения твердости по Виккерсу проводили в соответствии со стандартом ISO 6507 – 1-2007.

Фотографии микроструктуры поперечного и продольного сечения образцов ниобиевых листов получали на инвертированном оптическом микроскопе Leica DMi8 с увеличением до 500 крат. Измерение среднего размера зерна проводили методом секущих в соответствии со стандартом ASTM E112-13.

Химический анализ ниобия на содержание примесей в слитке и листе проводили по следующим методикам: водород – ОИ 001.489-2006; цирконий, гафний – ОИ 001.620-2006; железо, кремний, никель, титан, хром – МВИ 08-171-2007; молибден, вольфрам, кобальт – МВИ 08-194-2010; тантал – МВИ 08-239-2016; углерод – ОИ 001.472-2006, инфракрасно-абсорбционный метод; кислород, азот – МВИ 08-257-2022 (разработана для целей данной работы с целью увеличения точности измерений), метод восстановительного плавления. Были доработаны методы пробоотбора и пробоподготовки.

### **3. Разработка режимов изготовления и выпуск опытной партии слитков ниобия резонаторного класса**

Исходным полуфабрикатом для получения листов резонаторного ниобия являются слитки, полученные методом многократных ЭЛП [8, 9]. При этом для гарантированного обеспечения  $RRR > 300$  на листах слитки должны иметь большее значение данного параметра (около 400).

За основу была взята штатная технология выплавки слитков ниобия высокой чистоты в АО ЧМЗ марки НБМ по ТУ 001.395-2006 (для сверхпроводящих материалов), состоящая из алюмокальциетермического восстановления пентаоксида ниобия и последующих ЭЛП. Как правило, штатные слитки марки НБМ производства АО ЧМЗ имеют значения параметра RRR порядка 80-100, наибольшие значения RRR не превышают 170. Ключевым фактором, влияющим на RRR слитков, является чистота исходного пентаоксида ниобия. На основании литературных данных [9, 10] и опыта работы с ниобием для сверхпроводников АО «ВНИИНМ» были разработаны требования к химическому составу пентаоксида ниобия  $Nb_2O_5$ , отличительной особенностью которого является низкое содержание примесей тугоплавких металлов.

На первом этапе работы в АО ЧМЗ из партии высокочистого пентаоксида ниобия были изготовлены экспериментальные слитки ниобия диаметром 135-152 мм и длиной 150-577 мм по различным технологическим схемам, разработанным АО «ВНИИНМ». В этих технологических схемах варьировались такие основные параметры, как количество электронно-лучевых переплавов (ЭЛП), скорость плавки и мощность электронного луча на кристаллизатор. По итогам экспериментальных плавки были

установлены оптимальные технологические параметры плавки, которые позволили получить 4 слитка (№№ 2063-20, 2093-20, 2094-20, 2226-21) со значением RRR=406-733 и твердостью 39,2 ÷ 44,1 НВ. Важную роль в достижении требуемых характеристик слитков сыграла подготовка плавильного оборудования к плавкам и его тщательная зачистка.

Далее, для подтверждения возможности получения листов с требуемыми характеристиками из полученных слитков были изготовлены экспериментальные партии листов (раздел 4).

С использованием режимов плавки, разработанных в 2020-2021 гг., в 2022 году была изготовлена опытная партия, состоящая из трех слитков ниобия диаметром 135-145 мм и общей массой 344 кг с RRR >450. Основной задачей на данном этапе являлся набор статистических данных, фиксация допустимых значений основных технологических параметров выплавки слитков и подтверждение воспроизводимости. С целью исследования химического состава, твердости, RRR каждый слиток был разделен на две части, а из середины слитка были вырезаны темплеты. В итоге было получено 6 половин слитков длиной 428-645 мм. Химический состав полученных слитков приведен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа ниобиевых слитков опытной партии (масс. %)

Элемент	Номер слитка			Требования ЦЕРН
	2383-22	2394-22	2403-22	
N	0,0004-0,0011	0,0005-0,001	0,0004-0,0014	0,001
O	0,0011-0,0043	0,0008-0,0012	0,0006-0,0022	0,001
H	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0002
C	0,00001-0,00146	0,00057-0,00011	0,00002-0,00079	0,001
Zr	<0,004	<0,004	<0,004	0,01
Ta	≤0,008	<0,005	≤0,011	0,05
Fe	<0,003	<0,003	<0,003	0,005
Si	<0,003	<0,003	<0,003	0,005
W	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,007
Ni	<0,001	<0,001	<0,001	0,003
Mo	<0,003	<0,003	<0,003	0,005
Hf	<0,004	<0,004	<0,004	0,005
Ti	<0,003	<0,003	<0,003	0,005
Cr+Co	0,003	0,003	0,003	0,005

Химический состав полученных слитков второй партии соответствовал требованиям по всем примесям за исключением кислорода, по которому на ряде проб есть превышение (до 0,004 вместо требуемых 0,001 масс. %). В дальнейшем было

установлено, что при таком содержании кислорода в слитке разработанные АО «ВНИИНМ» режимы позволяют получить на готовых листах требуемые механические, структурные характеристики и параметр RRR.

На рис. 1 представлена фотография внешнего вида выплавленного ниобиевого слитка диаметром 140 мм и его макроструктура. Характерной особенностью макроструктуры полученных слитков являются крупные зерна размером до 7 см, что косвенно свидетельствует о высокой химической чистоте металла.

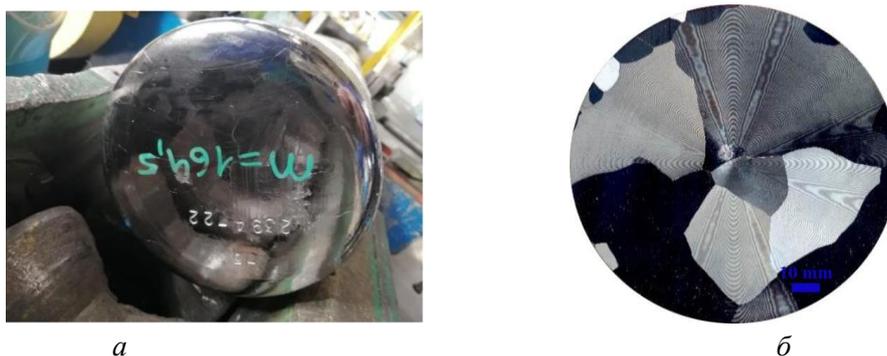


Рис. 1. Общий вид (а) и макроструктура (б) слитка резонаторного ниобия (верхняя часть) диаметром 140 мм после электронно-лучевых переплавов

Таким образом, по результатам выплавки опытной партии слитков ниобия была показана воспроизводимость технологии, разработанной АО «ВНИИНМ». Опытная партия слитков резонаторного ниобия успешно прошла приемочные испытания, были разработаны технологические инструкции и регламенты, аттестованы методики химического анализа и измерения RRR, оформлены ТУ на слитки ниобия резонаторного класса, было принято решение о присвоении технологической документации литеры О<sub>1</sub>, оформлен патент [11].

#### 4. Разработка режимов изготовления и выпуск опытной партии ниобиевых листов для сверхпроводящих резонаторов

Поскольку помимо высокого значения параметра RRR (более 300) к ниобиевым листам для резонаторов предъявляются требования по среднему размеру зерна, механическим свойствам, шероховатости поверхности (табл. 1), было необходимо разработать технологические схемы, обеспечивающие достижение требуемых параметров в совокупности. На начальном этапе НИОКР в АО «ВНИИНМ» были разработаны и опробованы маршруты деформации и термообработки, отличающиеся суммарной степенью деформации, методами обработки давлением (осадка, экструзия, прокатка в различных направлениях) и проведением отжигов рекристаллизации на различных стадиях (промежуточные и заключительные). Большое количество экспериментов было посвящено подбору оптимального режима и условий заключительного рекристаллизационного отжига листов. В результате проведенных

экспериментов были построены зависимости механических свойств и размера зерна ниобиевых листов от степени деформации и режимов термообработки [12].

Была выбрана оптимальная технологическая схема, позволяющая получить комплекс требуемых характеристик, в том числе средний размер зерна  $\leq 45$  мкм и требуемое значение параметра RRR.

В табл. 3 представлены значения параметра RRR и среднего размера зерна листов после рекристаллизационного отжига и параметр RRR слитков, из которых они были изготовлены. Для оценки влияния исходного значения параметра RRR слитков на RRR изготавливаемых из них листов были взяты ниобиевые слитки с различным RRR: слитки марки НББ и НБМ (штатные слитки для производства сверхпроводящих материалов), а также слитки 2073-20, 2063-20, 2093-20, выплавленные в рамках данной работы.

Таблица 3

Значения RRR, среднего размера зерна ниобиевых листов различных партий и RRR исходных слитков

№ партии № листов	№1 (НББ)	№2 (НБМ)	№3 (2073- 20)	№4 (2063- 20)	№5 (2093-20)	Требуемое значение
RRR исходного слитка	94	167	309; 330	406; 453	453; 431	
RRR листа после рекристаллизационного отжига	97	165	265-267	303-364	>370	>300
Средний размер зерна, мкм	41	35	32-37	37-42	34-36	$\leq 45$

Из представленных данных (табл. 3) видно, что с увеличением параметра RRR исходного ниобиевого слитка также возрастает параметр RRR изготовленных из него листов. Отмечено, что разница между значением параметра RRR на нижней и верхней частях слитков может быть значительной и достигать 47 единиц. Это связано с особенностями структуры и состава, которые формируются в начале и в конце процесса плавки. Начало плавки характеризуется постепенным поднятием мощности с целью прогрева печи, промежуточной ёмкости и затравки; таким образом обеспечивают устойчивую работу электронных пушек в процессе всей плавки. Соответственно, в начальный период плавки еще не созданы оптимальные условия для рафинирования ниобия от примесей, что объясняет более низкие значения параметра RRR на образцах, отобранных от нижних частей слитков. Высокое значение параметра RRR листов из слитка №5 (RRR >370) также обусловлено применением усовершенствованных режимов заключительного рекристаллизационного отжига (НОУ-ХАУ 428/136кТ от 20.12.2022).

Типичная микроструктура сечения листа вдоль направления прокатки после заключительного рекристаллизационного отжига приведена на рис. 2.

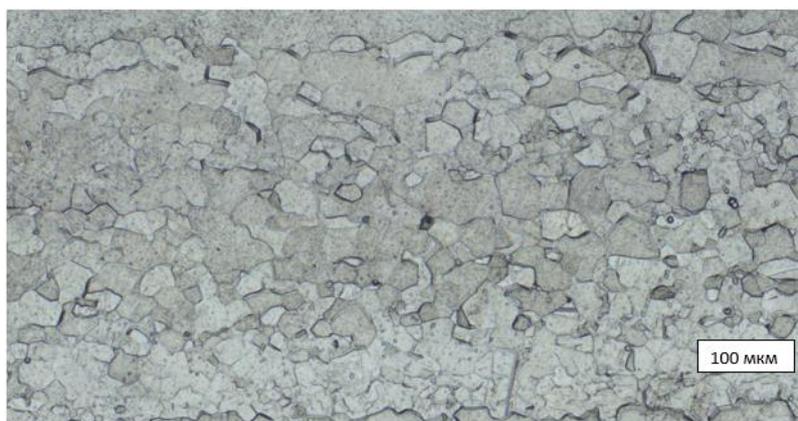


Рис. 2. Микроструктура сечения листа партии №209320 вдоль направления финишной прокатки

В результате, в 2022 году по разработанной оптимальной технологической схеме была изготовлена квалификационная партия ниобиевых листов размером 2×200×300 мм в количестве 50 шт. из исходных слитков с параметром RRR более 400. Характеристики квалификационной партии ниобиевых листов представлены в табл. 4. Все листы успешно прошли ультразвуковой контроль, сигналы от неоднородностей не превышали браковочный уровень 29 дБ. Путем ультразвуковых исследований листов контролировали наличие таких дефектов как трещины, расслоения, пленки, инородные включения, которые могли появиться в процессе их технологического передела.

Таблица 4

Характеристики квалификационной партии ниобиевых листов

#	Характеристика	Фактическое значение	Требуемое значение
1	Толщина x ширина x длина, мм	2×200×300	2×200×300
2	RRR	>350	≥300
3	Средний размер зерна, мкм	34-45	≤45
4	Доля рекристаллизованного объема, %	100	100
5	Твердость по Виккерсу HV	45-60	≤60
6	Предел прочности при растяжении, МПа	148-172	≥140
7	Предел текучести, МПа	65-85	65-100
8	Относительное удлинение, %	31-38	≥30
9	Шероховатость поверхности, Rt, мкм	≤10	≤15

Квалификационная партия успешно прошла приемочные испытания с присвоением литеры О. Был выпущен комплект технической документации (технологический регламент, проект технических условий, аттестованные методики измерения параметра RRR и проведения ультразвукового контроля). Внешний вид листов ниобия квалификационной партии представлен на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид ниобиевых листов размером 2×200×300 мм квалификационной партии

### 5. Сопоставительные измерения параметра RRR полученных ниобиевых слитков и листов в АО «ВНИИНМ» и БГУ

Для проведения сопоставительных измерений в АО «ВНИИНМ» были отобраны образцы от слитков и листов ниобия с параметром RRR в широком интервале значений (от 70 до 450) и отправлены в Институт Ядерных Проблем Белорусского Государственного университета (БГУ, г. Минск, Беларусь).

Полученные результаты измерений параметра RRR в АО «ВНИИНМ» и БГУ представлены на рис. 4.

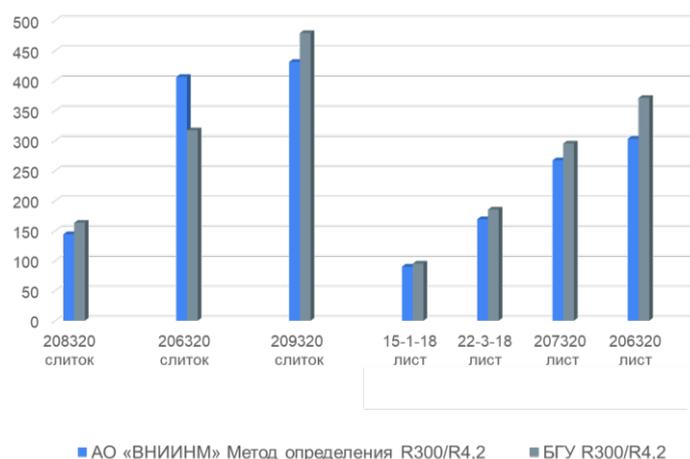


Рис. 4. Результаты сопоставительных измерений параметра RRR образцов ниобиевых слитков и листов в АО «ВНИИНМ» и БГУ

Анализ полученных результатов свидетельствует об их хорошей сходимости. Отмечено, что значения параметра RRR, полученные в БГУ на одних и тех же образцах, имеют на 5-10% большую величину (за исключением одного образца 2063-20), чем в АО «ВНИИНМ». Такое расхождение может быть связано с особенностями конструкции измерительных зондов, различиями в параметрах термостатирования при определении сопротивления при комнатной температуре и др.

### **Выводы**

Специалистами АО «ВНИИНМ» разработаны требования к исходному сырью и режимы ЭЛП слитков ниобия для сверхпроводящих резонаторов с параметром RRR более 400 в промышленных условиях АО ЧМЗ. В 2022 г. выплавлена опытная партия слитков диаметром 135-145 мм, длиной более 400 мм, общей массой 344 кг с параметром  $RRR > 450$ . Успешно проведены их приемочные испытания. Технологической документации присвоена литера О1, разработаны ТУ, аттестованы методики, получен патент [11].

Изучено влияние характеристик исходных слитков, видов и степени деформации, режимов рекристаллизационного отжига на структурные, механические характеристики, параметр RRR и качество поверхности Nb листов.

Установлены взаимосвязи механических свойств, микроструктуры, параметра RRR ниобиевых листов с режимами деформации и температурой рекристаллизационного отжига. В АО «ВНИИНМ» разработаны режимы изготовления ниобиевых листов для сверхпроводящих резонаторов с  $RRR > 300$ . В 2022 г. изготовлена партия листов  $2 \times 200 \times 300$  мм в количестве 50 шт. с  $RRR > 350$ , со средним размером зерна 34-45 мкм,  $\sigma_B = 148-172$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 65-85$  МПа,  $\delta = 31-38\%$ , твердостью HV10/30=45-60, с шероховатостью поверхности  $R_t \leq 10$  мкм.

Проведены сопоставительные измерения RRR образцов ниобиевых слитков и листов в АО «ВНИИНМ» и БГУ. Образцы подтвердили сходимость результатов в пределах 10%. Наибольшие расхождения имеют место для диапазона RRR более 300.

В результате НИОКР, проведенной АО «ВНИИНМ» совместно с АО ЧМЗ, в рамках договора с АО «ТВЭЛ» в период 2019-2022 гг., в России создана отечественная опытная технология получения листов из ниобия особой чистоты, соответствующих требованиям ЦЕРН для сверхпроводящих резонаторов.

### **Благодарности**

Авторы выражают благодарность сотрудникам цеха П-425 АО «ВНИИНМ» и лично Я.С. Краевскому, А.А. Чугину, К.М. Миначеву, сотрудникам цехов 07, 08, 09, 60, СКТО АО ЧМЗ и лично А.Г. Зиганшину, П.Н. Вертячих, Р.С. Коншину, Н.Я. Варкентину, Е.А. Шихову, С.А. Горбушину, Е.Н. Владыкину, С.В. Котову, Р.Р. Касимову, К.А. Токареву.

Авторы статьи выражают особую благодарность Валерию Андреевичу Дробышеву за большой вклад в разработку технологии получения высокочистого ниобия резонаторного класса.

### **Обеспечение работы**

Данная НИОКР выполнена в 2019-2022 гг. при финансовом обеспечении АО «ТВЭЛ».

**Список литературы**

1. *The commissioning of the European-XFEL linac and its performance / D. Reschke, W. Decking, N. Walker et al // Proc. of 18th Int. Conf. on RF Superconductivity – 2017.*
2. *Cryogenic systems studies for the MINERVA 100 MeV proton SC linac project / O. Kochebina, F. Dieudegard, T. Junquera et al // Proc. of 19th Int. Conf. on RF Superconductivity – P. 918-920.*
3. *The ESS superconducting linear accelerator / C. Darve, P. Bosland, S. Bousson et al // Proc. of SRF2013 – P.77-79.*
4. *The International Linear Collider, Technical Design Report, Vol.3.II: Accelerator Baseline Design, 2013.*
5. *Superconducting cavity material for the European XFEL / W. Singer, X. Singer, A. Brinkmann et al // 2015 Supercond. Sci. Technol. 28 085014.*
6. *Material Specification №3300 - Ed. 4 EDMS N°: 1095252 Pure niobium sheets for superconducting applications RRR 300 grade.*
7. *Development of high purity niobium used in SRF accelerating cavity/ CHEN Lin, XIE Wei-Ping et al/2008/ Chinese Physics C (HEP & NP).*
8. *Superconducting radio-frequency cavities made from medium and low purity niobium ingots //2019*
9. *SRF Cavity Fabrication and Materials/ W. Singer/2015/ DOI: 10.5170/CERN-2014-005.171.*
10. *Development of high purity niobium used in SRF accelerating cavity/ CHEN Lin; XIE Wei-Ping; LI Ming-Yang; HE Ji-Lin; FAN Hui-Ru; ZHANG Bao-Cheng; HE Fei-Si; ZHAO Kui; CHEN Jia-Er; LIU Ke-Xin/ Chinese Physics C (HEP & NP) Vol. 32, №12, Dec., 2008.*
11. *Способ получения слитков ниобия высокой чистоты. Пат. RU2783993C1 Российская Федерация / И.М. Абдюханов, М.В. Алексеев, А.С. Цаплева, М.М. Потапенко, М.В. Кравцова, М.В. Крылова и др.; Заявитель и патентообладатель АО «ТВЭЛ». – №2022113460; заявл. 19.05.2022; опубл. 23.11.2022.*
12. *Mechanical Properties and Structure of High-Purity Niobium Sheets for the Superconducting RF Cavities / Abdyukhanov I.M., Alekseev M.V., Krylova M.V. et al // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2022*

УДК [669.24.055:669.3]:538.945

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОЛОЧКИ ИЗ МОНЕЛИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА  
МНОГОВОЛОКОННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ  $MgB_2$   
МЕТОДОМ PIT**

*К.К. Дихтневская<sup>1,2,3</sup>, А.С. Цаплева<sup>1</sup>, К.С. Войтов<sup>3</sup>, А.И. Карцев<sup>2,3</sup>, И.М. Абдюханов<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт  
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*

*<sup>2</sup>НИТУ «МИСИС», Москва*

*<sup>3</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана», Москва*

*В настоящее время существует несколько производителей, выпускающих  $MgB_2$  сверхпроводники, которые применяются в аппаратах МРТ открытого типа (MRO) и работают при температуре 20 К. Так как все производители являются зарубежными, вопрос о создании отечественных сверхпроводников достаточно актуален.*

*В данной работе приведены результаты исследования оболочки из медно-никелевого сплава, который является наиболее подходящим по механическим и электрофизическим свойствам для производства рассматриваемого типа сверхпроводников. Изучены особенности изменения механических характеристик и микроструктуры данного материала в процессе деформирования.*

Ключевые слова: сверхпроводник, диборид магния, оболочка сверхпроводника, микроструктура, монель.

**MICROSTRUCTURES AND MICROHARDNESS OF MONEL SHEATH  $MgB_2$   
SUPERCONDUCTORS MANUFACTURED BY PIT METHOD**

*K.K. Dikhtievskaya<sup>1,2,3</sup>, A.S. Tsapleva<sup>1</sup>, A.I. Karcev<sup>2,3</sup>, K.S. Voytov<sup>3</sup>, I.M. Abdyukhanov<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow*

*<sup>2</sup>NITU MISIS, Moscow*

*<sup>3</sup>BMSTU, Moscow*

*Currently, there are several manufacturers producing  $MgB_2$  superconductors, which are used in open-type MRI (MRO) devices and operate at a temperature of 20 K. Since all manufacturers are foreign, the issue of creating domestic superconductors is quite relevant.*

*This paper presents the results of the study of the copper-nickel alloy shell, which is the most suitable in terms of mechanical and electrophysical properties for the production of the considered type of superconductors. The peculiarities of changes in mechanical characteristics and microstructure of this material in the process of deformation are studied.*

Keywords: superconductor,  $MgB_2$ , sheath of superconductor, microstructure, monel.

### **Введение**

О сверхпроводимости соединения  $MgB_2$  сообщил японский учёный Акимицу и его группа в начале 2001 года [1].  $MgB_2$  является перспективным материалом для применения в линиях электропередач с хладагентом в виде жидкого водорода [2], в аппаратах магнитно-резонансной терапии [3] и других областях. Преимущества сверхпроводников на основе  $MgB_2$  включают относительную простоту изготовления, доступность компонентов и более высокую критическую температуру перехода ( $\sim 39$  К) в сверхпроводящее состояние по сравнению с  $NbTi$  сверхпроводниками [4]. В связи с этим работы по разработке  $MgB_2$  сверхпроводников и повышению их электрофизических характеристик являются актуальным направлением в области электроэнергетики, медицины и других отраслях.

Известно также применение сверхпроводников на основе диборида магния для ускорителей элементарных частиц. Такие крупные проекты, как ЛHC (Large Hadron Collider) или Большой адронный коллайдер [5], для модернизации которого в межгосударственной научной организации Европейского союза – ЦЕРН (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, CERN) разработали линию электропередачи с гелиевым охлаждением. Эта линия включала 2 кабеля длиной 20 м, температура эксплуатации которой составила 24 К [6]. В работе [7] рассматривалась возможность применения  $MgB_2$  сверхпроводников для устройств СКИФ (Сибирский Кольцевой Источник Фотонов), где в качестве источников синхротронного излучения используются сверхпроводящие вигглеры и ондуляторы. В настоящее время такие устройства создаются на основе  $NbTi$  сверхпроводников, а применение  $MgB_2$  сверхпроводников позволит уйти от охлаждения жидким гелием в пользу более экономичных систем на основе жидкого водорода.

На сегодняшний день  $MgB_2$  сверхпроводники уже получают в промышленных масштабах [8]. Наиболее распространёнными способами их производства являются такие как: метод «порошок в трубе» (PIT), внутреннего источника магния [9] и гибридный метод, сочетающий в себе оба вышеуказанных. Метод PIT подразумевает процесс заполнения трубной заготовки порошком с последующим её деформированием и в связи с этим считается наиболее технологичным. Основные производители, такие как ASG Superconductors (Италия), Hitachi (Япония), WST (Китай) и HyperTech (США), отдают предпочтение ему. Возможны два варианта получения провода методом PIT: ex-situ, где оболочка заполняется уже синтезированным порошком, и in-situ, где оболочка заполняется смесью исходных порошков ( $Mg+B$ ), а синтез сверхпроводящего соединения происходит в результате заключительной термической обработки провода, который сопровождается уменьшением объема. Поэтому плотность их сверхпроводящей порошковой сердцевины ниже, чем у полученных методом ex-situ, на 25%.

В качестве оболочки для изготовления одноволоконных сверхпроводников используются различные металлические материалы. Важно, чтобы этот материал слабо

взаимодействовал с элементами порошковой сердцевины или был инертным по отношению к ней. Авторы [10] в качестве оболочки использовали титановый сплав, который по сравнению с оболочкой из железа или меди не образует интерметаллических соединений в зоне контакта порошка с трубой при термообработке. Вследствие активности магния оболочки из железных, медных сплавов и алюминия могут снижать токонесущую способность из-за образования прослойки в виде несверхпроводящих фаз [11]. Отмечается [12], что использование танталовой оболочки позволяет достигать максимальной критической температуры, а ниобиевой – максимальных значений критического тока

Многоволоконные сверхпроводники получают путём сборки нескольких одноволоконных субэлементов в металлический чехол и дальнейшей деформации заготовки до готового размера проводника. При выборе материала оболочки учитываются такие его электрофизические свойства, как КТР и удельное электрическое сопротивление, которые влияют на стабильность работы сверхпроводника. Чем ниже сопротивление, тем больше теплопроводность и стабильность в работе магнитной системы. Наиболее применяемым материалом оболочки считается чистая медь, которая обладает высокой тепло- и электропроводностью наряду с алюминием, а также медные или медно-никелевые сплавы. Кроме того, материал оболочки должен обладать высокими прочностными свойствами, которые позволят деформировать многоволоконную заготовку волочением. Обычно в качестве материала оболочки используют медь, упрочнённую наночастицами  $Al_2O_3$  (Glidcop) [13]. Такое армирование позволяет повысить механические свойства, необходимые для деформирования ее в составе композита. Также для повышения механических свойств оболочки сверхпроводника могут применять медно-никелевые сплавы, например Монель 400 [14, 15].

Количество субэлементов может варьироваться от 7 до 61 шт. Наиболее распространённый коммерческий сверхпроводник на основе  $MgB_2$  состоит из 18 субэлементов диаметром 0,8 мм и медного стабилизирующего сердечника, его производит компания ASG Superconductors (рис. 1).

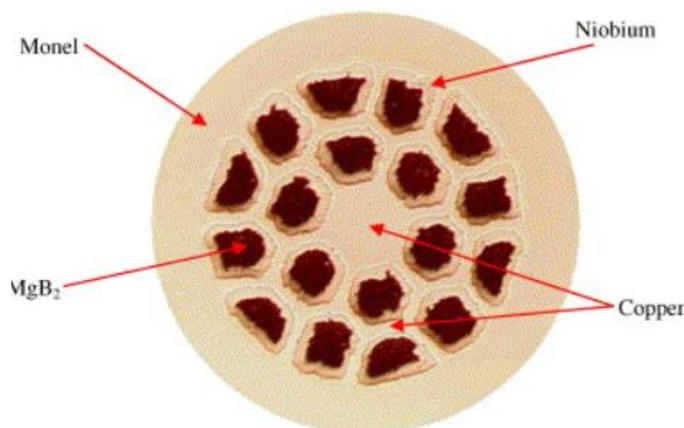


Рис. 1. Поперечное сечение сверхпроводника на основе  $MgB_2$  производства Columbus [13]

ASG Superconductors является ведущим производителем ex-situ проводов на основе  $MgB_2$ , критическая плотность тока ( $J_c$ ) достигает  $10^3$  А/мм<sup>2</sup> в поле 3 Тл при 4,2 К.

Ниже приведены различные конструкции сверхпроводников на основе диборида магния, разработки которых принадлежат ведущим производителям данного типа сверхпроводников (рис. 2). Корейский производитель SamDong использует в качестве оболочки медно-никелевый сплав, а для барьера – ниобий, японский производитель Hitachi в качестве барьера использует железо, а для оболочки – медно-никелевый сплав, HyperTech использует несколько медных субэлементов, ниобий в качестве барьера и медно-никелевый сплав в качестве оболочки. Все рассмотренные производители используют вариант in-situ, а оценочный коэффициент заполнения по сверхпроводнику составляет 10-15% [16]. Как уже было отмечено, Columbus, ныне ASG Superconductors использует медно-никелевый сплав для материала оболочки, и в одном из вариантов конструкций никель в качестве стабилизатора вместо меди.

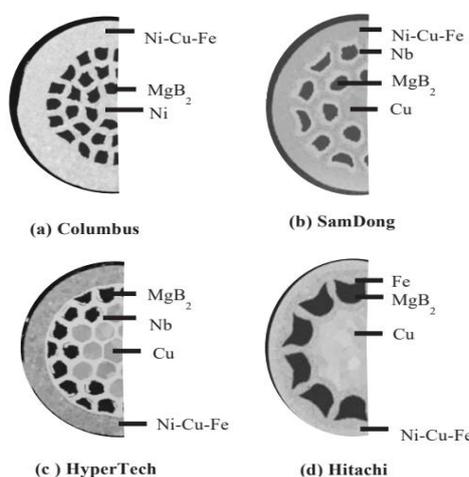


Рис. 2. Поперечные сечения сверхпроводника на основе  $MgB_2$  основных производителей [16]

Анализ результатов, приведенных в литературных источниках, показал, что наиболее подходящим материалом оболочки многоволоконного сверхпроводника на основе  $MgB_2$  является медно-никелевый сплав (CuNiFe) или монель марок НМЖМц 28-2,5-1,5 и Монель 400. Химический состав марки НМЖМц 28-2,5-1,5 нормирован ГОСТ 492-2006 [17], а марки Монель 400 стандартом компании Special Metals Corporation, которая является владельцем торговой марки MONEL.

Целью данной работы явилась разработка рекомендаций по оптимизации режимов промежуточных термообработок в процессе деформации композиционной заготовки с использованием оболочки из монели для получения сверхпроводника на основе  $MgB_2$ .

### Материалы и методы

В настоящей работе исследована структура исходной трубы из монели марки НМЖМц диаметром 25×21 мм, которая использовалась в качестве материала внешней оболочки для получения многоволоконного сверхпроводника, а также структура оболочки из монели в составе сверхпроводника.

Многоволоконный проводник на основе диборида магния был получен методом РИТ (вариант ex-situ) и состоял из следующих элементов: оболочки из монели, 12 одноволоконных субэлементов с Cu/Nb барьером и медного сердечника (рис. 3).

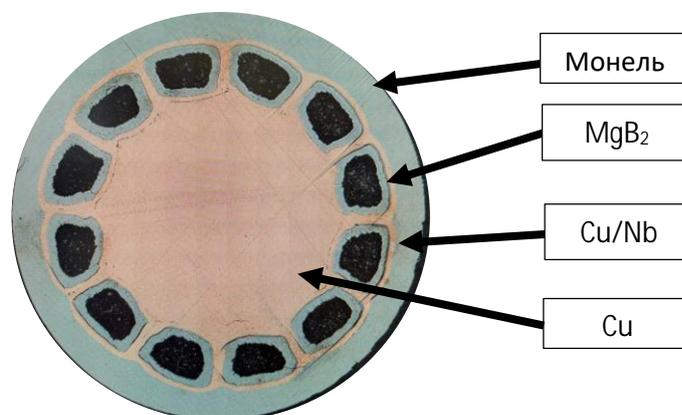


Рис. 3. Поперечное сечение многоволоконного сверхпроводника на основе  $MgB_2$

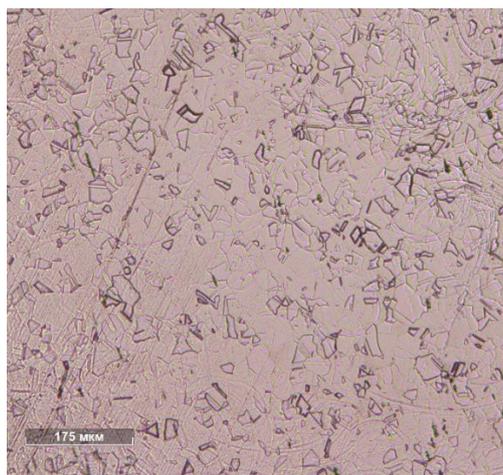
Промежуточные термообработки композиционной заготовки в процессе деформирования для получения проводника  $\varnothing 1$  мм проводили в вакуумной электропечи сопротивления в условиях вакуума не хуже  $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при 450, 500 и 550 °С, 1 ч.

Микротвёрдость образцов исходной и деформированной трубы из монели в составе композиционной заготовки диаметром от 1 до 25 мм измеряли на твердомере Affri DM8 по шкале Виккерса с нагрузкой HV 0,2. Среднее значение микротвердости определяли с помощью построения матрицы отпечатков  $3 \times 3$ .

Для изучения микроструктуры были подготовлены металлографические шлифы продольных сечений образцов проводника. Исследования проводились с помощью микроскопа Leica DM18A в светлом поле в интервале увеличений от 100 до 1000 крат.

### Экспериментальная часть

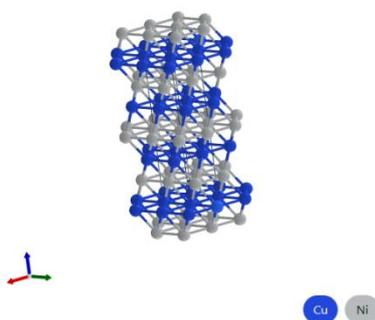
Микроструктура продольного сечения бесшовной трубы размером  $25 \times 21$  мм из монели после рекристаллизационного отжига в условиях вакуума не хуже  $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при 700 °С в течение 1 ч. представлена на рис. 4.



*Рис. 4. Микроструктура образца от продольного сечения трубы (25×21 мм) из монели марки НМЖМц*

Металлографический анализ показал, что структура рекристаллизована полностью и состоит в основном из равноосных зерен размером 35 мкм. При этом микротвёрдость по Виккерсу для трубы после рекристаллизационного отжига понизилась с 260 до  $105 \pm 5$  HV.

Было отмечено, что в процессе волочения композитной заготовки с начального диаметра 25 мм до 1 мм с суммарной степенью деформации 99,84% твёрдость повышается, что, по-видимому, связано с межкристаллитной деформацией, которая происходит за счёт перемещения одних зёрен относительно других. Так как медно-никелевый сплав имеет сложную тригональную кристаллическую решётку (рис. 5) [18], в процессе деформирования происходит зеркальная переориентация структуры материнского кристалла в определённой плоскости, вследствие чего образуются двойники деформации.



*Рис. 5. Кристаллическая решётка медно-никелевого сплава НМЖМц [18]*

Так как известно, что предел суммарной относительной деформации монели марки НМЖМц по литературным данным составляет ~94% [17], то промежуточную термообработку для снятия остаточных напряжений проводили при достижении степени деформации 84% для того, чтобы избежать возникновения локальных

зародышей трещин. Температура термообработки варьировалась в диапазоне от 450-550 °С, что связано с низкой температурой плавления магния (~650 °С), а также температурой воспламенения магния (473 °С), который может присутствовать в небольшом количестве в виде порошка. Результаты измерения микротвёрдости представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения микротвёрдости оболочки из монели марки НМЖМц в составе композиционной заготовки

№, п/п	Температура термообработки, °С	Микротвёрдость по Виккерсу, НV
1	450	211±5
2	500	206±5
3	550	200±5

Анализ результатов измерения микротвёрдости образцов показал, что повышение температуры термообработки от 450 до 550 °С незначительно снижает микротвёрдость. Отмечено, что разница значений при температуре 450 и 500 °С составляет всего 5 НV.

Изменение микротвердости монели в процессе деформации с промежуточными отжигами представлено на рис. 6.

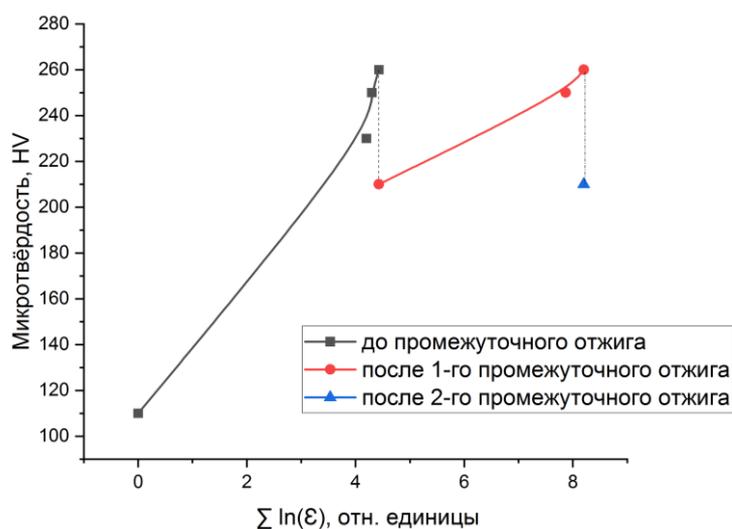


Рис. 6. Зависимость микротвердости оболочки из монели НМЖМц от натурального логарифма вытяжки

Как видно на рис. 6, после проведения термообработки твёрдость снижалась на 20%, что позволяло проводить дальнейшую деформацию без критических повреждений оболочки из монели.

На рис. 7 изображена микроструктура поперечного сечения оболочки из монели в составе полученного композиционного сверхпроводника.

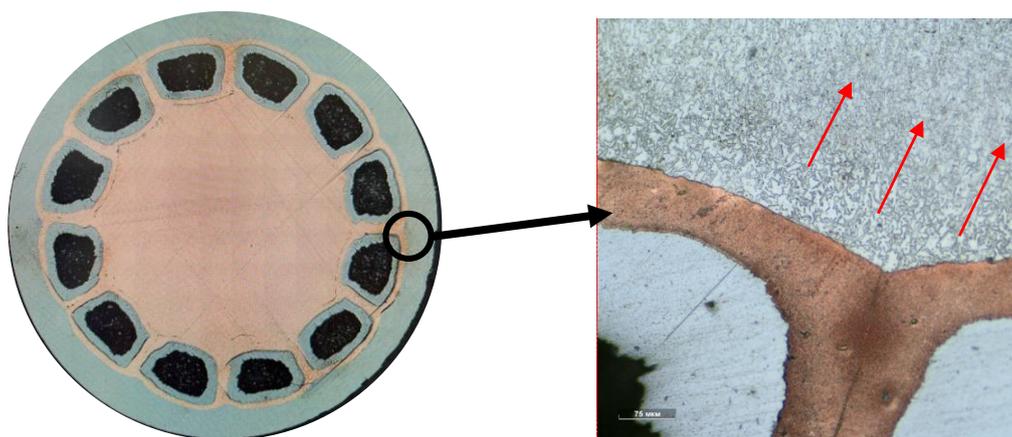


Рис. 7. Микроструктура поперечного сечения оболочки монели НМЖМц в составе композиционного сверхпроводника

Было отмечено, что наблюдается градиент размера зерна от центра к месту контакта с медью (красные стрелки), которая является оболочкой одноволоконных субэлементов. Такой градиент указывает на неравномерность деформирования монели по объёму.

### Выводы

В работе проведено исследование микроструктуры и механических свойств исходной трубы, а также оболочки из монели в конструкции многоволоконного сверхпроводника на основе  $MgB_2$ .

Учитывая ограничение температуры промежуточного отжига в процессе деформирования композиционной заготовки с чехлом из монели в связи с низкой температурой плавления магния, подобрана оптимальная температура промежуточной термообработки. Данный режим соответствует значению  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа в условиях вакуума и позволяет снижать микротвёрдость на 20%.

Полученные результаты исследования позволили разработать и обосновать режимы термомеханической обработки композиционных многоволоконных заготовок сверхпроводников на основе  $MgB_2$ , получаемых методом РИТ, с использованием оболочки из монели.

### Список литературы

1. Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // *Nature*. 2001. Vol. 410(6824) P. 63.
2. Волков Э.П., Костюк В.В., Карпышев А.В., Фирсов В.П. // *Изв. РАН. Энергетика* – 2011 – №1 – С. 3-6.
3. Dipak Patel, Akiyoshi Matsumoto, Hiroaki Kumakura, Minoru Maeda, Su-Hun, Kim Hao, Liang Yusuke  $MgB_2$  Superconducting Joint Architecture with the Functionality to Screen External Magnetic Fields for MRI Magnet Applications // *INTERFACES, AND APPLICATIONS* – 2022.

4. Абдюханов И.М., Раков Д.Н., Цаплева А.С., Белотелова Ю.Н., Коновалов П.В., Котова Е.В. *Сверхпроводящие материалы на основе диборида магния // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: материаловедение и новые материалы – 2017 – №2 (89) – С. 15-24.*
5. Y. Yang, I. Falorio, J. Pelegrin, E. A. Young, and A. Ballarino *Transient Thermo-electrical Behaviour of MgB<sub>2</sub> Cables in the Superconducting Links for the High Luminosity Upgrade of the LHC// IEEE Transactions on Applied Superconductivity – 2016.*
6. **WORLD-RECORD CURRENT IN THE MGB<sub>2</sub> SUPERCONDUCTOR** Issue No. 16-17/2014 – April 2014 <https://cds.cern.ch/journal/CERNBulletin/2014/16/News%20Articles/1693853?ln=en>.
7. Шкаруба В.А., Брагин А.В., Волкова А.А., Ерохина А.И., Зорин А.В., Казанцев Ф.П. *Сверхпроводящие вигглеры и ондуляторы для генерации синхротронного излучения на накопителе «СКИФ» // Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра – 2023.*
8. A. Ballarino and R. Flükiger 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* 871 012098  
*Status of MgB<sub>2</sub> wire and cable applications in Europe*
9. Ye S, Song M, Matsumoto A, Togano K, Takeguchi M, Ohmura T and Kumakura H 2013 *Supercond. Sci. Technol.* 26.
10. G Liang, H Fang, M Hanna, F Yen, B Lv, M Alessandrini, S Keith, C Hoyt, Z Tang and K Salama *Development of Ti-sheathed MgB<sub>2</sub> wires with high critical current density – Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006).
11. T. Nakane, K. Takahashi, H. Kitaguchi, H. Kumakura *Fabrication of Cu-sheathed MgB<sub>2</sub> wire with high J<sub>c</sub>-B performance using a mixture of in situ and ex situ PIT techniques Physica C: Superconductivity Volume 469, Issues 15–20, 15 October 2009, P. 1531-1535.*
12. P Kovač, I Husek, T Melisek, M Kulich and V Strbik *Supercond MgB<sub>2</sub> composite wires with Fe, Nb and Ta Sheaths. Sci. Technol.* 19 (2006).
13. P Kováč, I Hušek, M Kulich, J Kováč, T Melišek, L Kopera and W Pachla *Multi-core MgB<sub>2</sub> wire with a Ti barrier and a reinforced Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sheath Supercond. Sci. Technol.* 31 (2018).
14. Tomsic M., Rindfleisch M., Jinji Yue, McFadden K., Doll D., Phillips J., Mike D. Sumption, Bhatia M., Scot Bohnenstiehl, Collings E.W. *Development of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wires and magnets using in situ strand fabrication method.*
15. M Tomsic, M Rindfleisch, J Yue, K McFadden *Development of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wires and magnets using in situ strand fabrication method - Physica C , 2007 - Elsevier*
16. Kozo OSAMURA, Hidetoshi OGURO, Shutaro MACHIYA, Yoshimitsu HISHINUMA and Hiroyasu TANIGUCHI. *Microstructure Dependence of Mechanical Property of Commercial MgB<sub>2</sub> Composite Wires MgB<sub>2</sub> Superconductor: Current Status and Prospects of Material Developments and Applications b. 2021.*
17. *Межгосударственный стандарт. ГОСТ 492-2006. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ. Никель. Цинк Технические условия. Марки. СТАНДАРТИНФОРМ, 2011.*
18. Niraj Nayan, Gaurav Singh P.M., Souza c, S.V.S Narayana Murty, M. Venkatesh, B.R.N.V. Shivram, P. Ramesh Narayanan, M. Mohan, S.K. Jha – *Hot workability and microstructure control in Monel 400 (Ni–30Cu) alloy: An approach using processing map, constitutive equation and deformation modeling Materials Science and Engineering: A Volume 825, 21 September 2021, 141855*
19. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1225687?chemsys=Cu-Ni>.

УДК 621.384.664:666.3

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ ВТСП-2 ЛЕНТ

*М.В. Мальцева, Ю.Н. Белотелова, П.В. Коновалов, В.В. Гурьев, М.В. Поликарпова,  
Д.С. Новосилова, П.А. Лукьянов, И.М. Абдюханов, М.В. Алексеев*  
*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт*  
*неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*  
*MarVIMaltseva@bochvar.ru*

*В статье описано изготовление керамических мишеней дискового типа следующих номинальных составов:  $YBa_{1,8}Si_3O_{7-x}$ ,  $YBa_{1,8}Si_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  и  $YBa_{1,8}Si_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2BaCuO_5$ , используемых для импульсного лазерного осаждения при изготовлении высокотемпературных сверхпроводящих лент второго поколения (ВТСП-2). Исследован гранулометрический состав прекурсоров для изготовления мишеней и показана воспроизводимость среднего размера частиц. Методом рентгенофазового анализа установлено, что все керамические мишени содержат три фазы:  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$  и небольшое количество  $SiO_2$ . Определены оптимальные условия роста сверхпроводящего слоя в процессе распыления мишеней на текстурированную ленту-подложку. Методом холловского сканирования захваченного магнитного потока в среде жидкого азота получено распределение критического тока по длине образцов ВТСП-2 лент. Показано, что сверхпроводящий слой на основе химического состава  $YBa_{1,8}Si_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  обеспечивает наибольшую величину критического тока по сравнению с другими использованными мишенями.*

Ключевые слова: ВТСП-2 лента, порошковый прекурсор, керамическая мишень, фазовый состав, гранулометрический состав, PLD метод, критический ток.

## OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF A CERAMIC TARGET FOR DEPOSITING A SUPERCONDUCTING LAYER OF HTSC-2 TAPES

*M.V. Maltseva, Y.N. Belotelova, P.V. Konovalov, V.V. Guryev, M.V. Polikarpova, D.S. Novosilova, P.A. Lukyanov, I.M. Abdyukhanov, M.V. Alekseev*  
**JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow**

*The article describes the fabrication of disk-type ceramic targets of the following nominal compositions:  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10 \text{ mol. \% } Y_2O_3$  and  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10 \text{ mol. \% } Y_2BaCuO_5$ , used for pulsed laser deposition in the manufacture of second-generation high-temperature superconducting tapes (HTSC-2). The granulometric composition of precursors for the manufacture of targets was studied and it was shown that the average particle size is reproducible for powders of all compositions. Using the X-ray phase analysis method, it was found that all ceramic targets contain three phases:  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$  and a small amount of  $CuO$ . Optimum conditions for the growth of the superconducting layer during target sputtering onto a textured substrate tape were determined. The critical current distribution along the length of the samples of HTSC-2 tapes was obtained by the Hall scanning method in a liquid nitrogen. It was shown that the superconducting layer based on the chemical composition of  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10 \text{ mol. \% } Y_2O_3$  provides the highest critical current value compared to other targets.*

Keywords: HTSC-2 tape, powder precursor, ceramic target, phase composition, granulometric composition, PLD method, critical current.

### Введение

В настоящее время высокотемпературные сверхпроводники 2-го поколения (ВТСП-2) представляют большой интерес из-за относительно высокой критической температуры сверхпроводящего перехода ( $T_c \sim 90 \text{ K}$ ) и возможности создания на их основе высокопольных сверхпроводящих магнитных систем с индукцией магнитного поля более 16 Тл, что выше, чем при использовании таких традиционных технических сверхпроводников, как  $Nb_3Sn$  и  $NbTi$ .

ВТСП-2 представляют собой сложные многослойные структуры, состоящие из ленты-подложки, на которую нанесены несколько буферных слоёв толщиной в несколько десятков нанометров каждый, затем слой ВТСП (1-3 мкм), покрытый защитным слоем серебра (1-2 мкм) и шунтирующим слоем меди (50-100 мкм) [1]. Существенный прогресс в развитии технологии изготовления ВТСП-2 лент сделал возможным проектирование электромагнитных систем на их основе для токамака с реакторными технологиями (ТРТ) [2]. Строительство ТРТ - это один из крупнейших отечественных проектов класса мега-сайенс. Отметим, что на сегодняшний день

в мировой практике нет прецедентов использования ВТСП-2 в магнитных системах такого класса. В проекте ТРТ ВТСП-2 должны функционировать при температурах 5-20 К и обеспечивать магнитное поле 8 Тл на оси токамака. Эти требования служат драйвером для дальнейшего развития ВТСП-2 технологии и повышения эксплуатационных характеристик.

Наибольшее распространение для производства ВТСП-лент получил метод импульсного лазерного осаждения (PLD). Исходным материалом для PLD служат керамические мишени из бариевых купратов редкоземельного элемента (РЗЭ) ( $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , где R – РЗЭ). Химический состав мишени определяется техническими требованиями к сверхпроводнику, а именно: рабочими диапазонами магнитных полей и температур.

Известно, что введение мелкодисперсных частиц несверхпроводящей фазы приводит к образованию дополнительных центров пиннинга и повышению токнесущей способности [3-8]. В работе [3] показано, что в диапазоне температур 5-20 К наибольшими значениями  $I_c$  и устойчивостью в магнитных полях обладают ВТСП-ленты на основе барий-иттриевого купрата. Дальнейшее улучшение токнесущей способности сверхпроводящего слоя  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  может быть обеспечено с помощью внедрения искусственных центров пиннинга, которое можно осуществить как введением добавки в порошок  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , так и формированием нестехиометрии в исходном соединении [4, 5]. Формированием нестехиометрии можно добиться более равномерного распределения несверхпроводящих включений по объёму материала.

В работах [6, 7] отмечалось, что избыток оксида иттрия способствует повышению токнесущих характеристик проводника. Ситуация несколько неоднозначна, поскольку не только сами нановключения  $\text{Y}_2\text{O}_3$  могут создавать дополнительные центры пиннинга, но и образующаяся наноразмерная фаза  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  в результате взаимодействия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Вместе с тем избыток оксидов Ba и Cu оказывает негативное влияние на рост сверхпроводящих пленок [8].

В настоящее время в АО «ВНИИНМ» проводится ряд исследовательских работ, конечной целью которых является разработка технологии изготовления мишеней для последующего формирования из них сверхпроводящего слоя ВТСП-2 проводников для проекта ТРТ. В данной работе мы представляем промежуточные результаты исследования мишеней трех составов с недостатком по Ba и добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ :  $\text{Y}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Y}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10$  мол. %  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

### **Материалы и методика эксперимента**

Для изготовления керамических мишеней соответствующих составов необходимы гомогенные и мелкодисперсные порошковые прекурсоры. Такие свойства порошка обеспечивают равномерное распределение элементов по объёму изделия, а также

позволяют создавать керамику с плотностью 87-92% от максимальной, поскольку это способствует более однородному переносу материала мишени на подложку. При плотности менее 87% от теоретической возможно под воздействием лазерного луча выбивание из керамики крупных частиц или капель материала, что отрицательно сказывается на качестве ВТСП покрытия и, соответственно, на свойствах ВТСП проводников. При слишком большой плотности, более 92% от теоретической (в случае  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  это более  $6,0 \text{ г/см}^3$ ), на напылительных установках фирмы Bruker наблюдалось резкое уменьшение количества испаряемого материала, что негативно влияет на производительность процесса. По ранее разработанной опытной технологии [10] в АО «ВНИИНМ», которая состоит из стадий подготовки индивидуальных азотнокислых растворов Y, Ba, Cu, совместного оксалатного осаждения, термической обработки полученного порошка с последующим его прессованием, были синтезированы следующие порошковые прекурсоры:  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$ .

Для получения мишеней с добавками в порошковые прекурсоры  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$  вводили  $Y_2O_3$  и  $Y_2BaCuO_5$  в количество 10 мол. %. Затем проводили смешивание в лабораторной шаровой мельнице «Pulverisette 5», размольные стаканы и шары которой выполнены из  $ZrO_2$ . Далее полученные продукты просеивали через сито с ячейками 200 мкм.

Для изготовления трех мишеней (с добавками и без) в полученные порошки вводили связующее вещество – 5% раствор поливинилового спирта в глицерине.

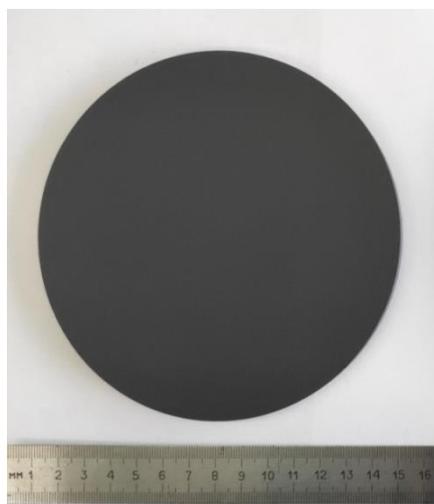


Рис. 1. Внешний вид керамической мишени состава  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$

Из подготовленных пресс-порошков формировали три заготовки мишеней  $\varnothing 145 \text{ мм}$  и высотой 8 мм составов  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ ,  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10 \text{ мол. \% } Y_2BaCuO_5$  и  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$ , которые затем проходили стадии сушки для выжигания связующего вещества и высокотемпературного отжига при  $900-930 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Исследование фазовых характеристик получаемых материалов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker Nano GmbH Berlin, Германия. Для

гранулометрического анализа использовали фотоседиментационный анализ на установке «Analizette-20» фирмы Fritch (Германия). Значение плотности определяли расчетным методом из данных, полученных в результате измерений объема ( $V$ ) и массы ( $m$ ) мишени по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} \pm 0,01 \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

Изготовленные мишени передали в НИЦ «Курчатовский институт» для их последующего распыления методом PLD на заранее подготовленную ленту-подложку шириной 4 мм. Получение сверхпроводящего слоя с различным химическим составом осуществляли с поиском оптимальных условий роста для каждой мишени. Ростовые параметры для всех мишеней Y-Ba-Cu-O вне зависимости от наличия второй фазы были одинаковыми: температура нагревателя – 975 °С; давление  $O_2$  – 100 мТорр; энергия лазерного излучения – 650 мДж; частота следования импульсов – 200 Гц; скорость движения ленты – 36 м/ч.

Исследование однородности сверхпроводящих свойств полученных ВТСП слоев проводили с помощью метода холловского сканирования захваченного магнитного потока в среде жидкого азота (77,4 К). Для этого использовали датчик Холла с чувствительностью 70 мкВ/мТ и размером активной области  $0,1 \times 0,2 \text{ мм}^2$ , который позиционировался по осям X-Y: ось Y в направлении ширины ленты, ось X в направлении длины ленты. Система позволяла сканировать область над предварительно намагниченным ВТСП-образцом с шагом сканирования 0,5 мм. Для намагничивания образцов использовали постоянные магниты NdFeB, установленные парой и встречными полюсами. Экспериментальная погрешность измерения магнитного поля ВТСП образца не более 2% от величины измеряемого поля.

Значение критического тока в точке  $I_c(x)$  рассчитывалось по наилучшей аппроксимации экспериментально измеренного профиля  $B_z(x,y)$  к формуле:

$$B_z(x,y) = \frac{I_c(x) \mu_0}{2\Delta} \frac{1}{2\pi} \ln \frac{h^2 + (y - 2\Delta)^2}{h^2 + (y - \Delta)^2} - \frac{1}{2} \ln \frac{h^2 + (y - \Delta)^2}{h^2 + y^2} \quad (2)$$

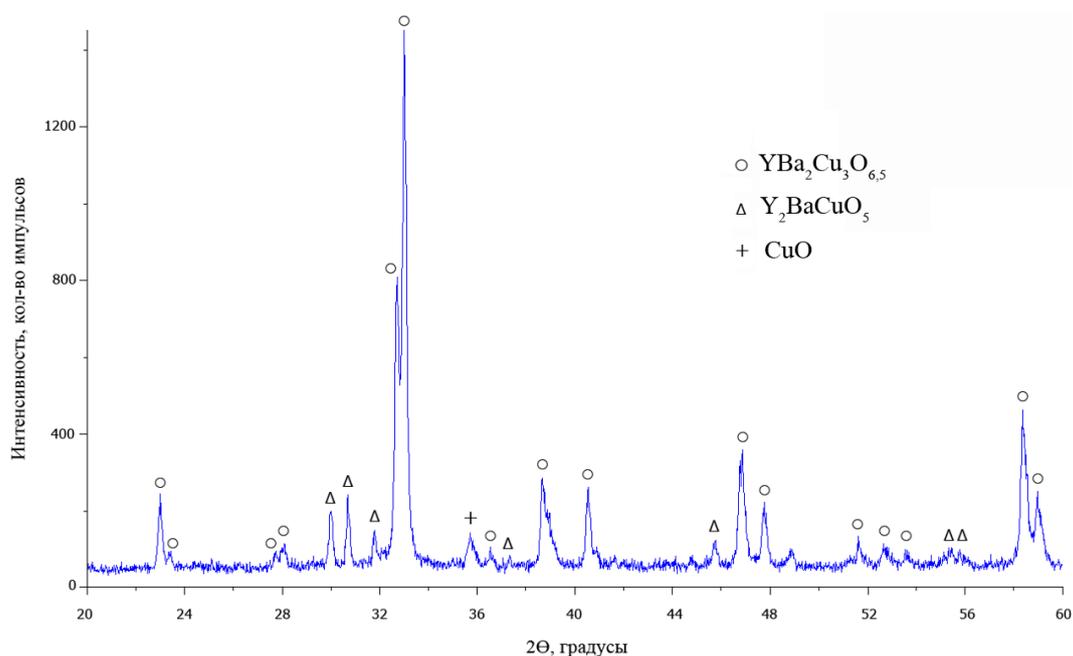
где  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $\Delta=2$  мм полуширина ленты;  $h$  – высота над ВТСП слоем, на которой проводится измерение профиля  $B_z(x,y)$ , является подгоночным параметром;  $I_c(x)$  - искомая величина критического тока.

Измерение толщины полученных пленок проводили на сканирующем электронно-ионном микроскопе (СЭИМ) Helios NanoLab 600i (FEI, США). Для измерения толщин слоёв с помощью сфокусированного пучка ионов  $Ga^+$  были получены поперечные сечения образцов.

## Результаты и обсуждение

### *Исследование свойств прекурсоров и керамических мишеней*

На дифрактограмме мишени  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  отсутствовали рефлексы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , что указывает на то, что соединение  $\text{Y}_2\text{O}_3$  реагирует с  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с образованием фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . На рисунке хорошо видны характерные пики фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  в диапазоне углов  $2\Theta=29,8^\circ-31,7^\circ$ . Также заметен небольшой рефлекс оксида меди при  $2\Theta=35,5^\circ$ , содержание которой не превышает 2 вес. %. (рис. 2).



*Рис. 2. Дифрактограмма фазового состава керамической мишени  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$*

Фазовый состав мишени  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10$  мол. %  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  состоит из следующих фаз:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  и небольшого количества примеси  $\text{CuO}$  (менее 2 вес. %). На дифрактограмме мишени хорошо заметен тройной пик  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  в диапазоне углов  $2\Theta=29,8^\circ-31,7^\circ$  (рис. 3).

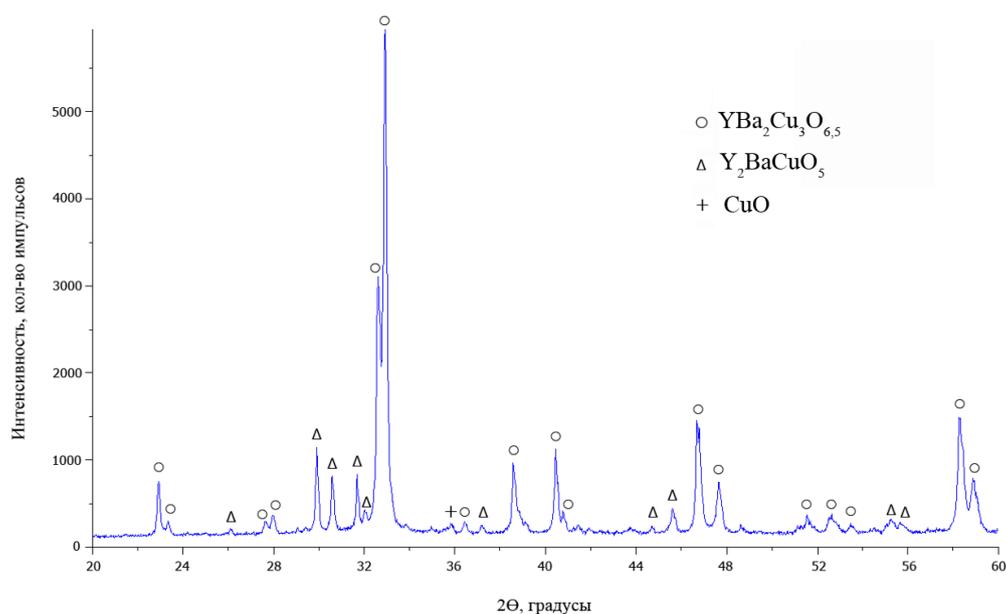


Рис. 3. Дифрактограмма фазового состава керамической мишени  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10 \text{ мол. \% } Y_2BaCuO_5$

На дифрактограмме керамической мишени  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$  также видны рефлекссы трёх соединений (рис. 4). Такой фазовый состав говорит о том, что недостаток Ва приводит к образованию несверхпроводящей фазы  $Y_2BaCuO_5$ , которая может являться дополнительными центрами пиннинга.

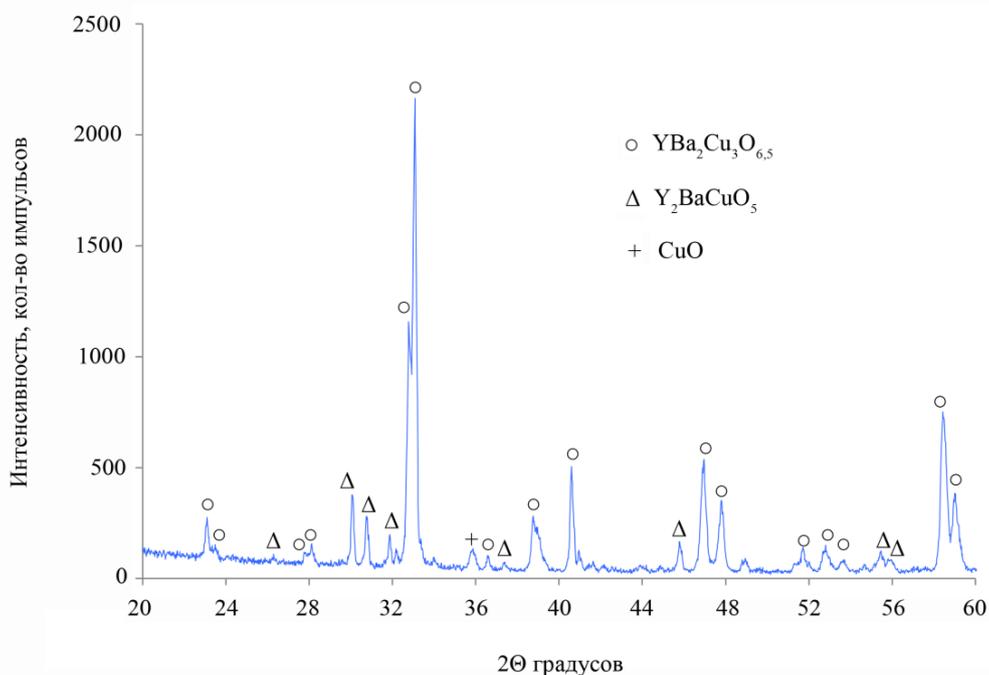


Рис.4. Дифрактограмма фазового состава керамической мишени  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$

На всех трех дифрактограммах присутствуют рефлексы небольшого количества  $\text{CuO}$ , который, вероятно, выпал в осадок в процессе соосаждения из-за избытка в исходном азотнокислом растворе меди. Избыток меди в растворе необходим для предотвращения её больших потерь [10].

Плотности полученных мишеней составили  $5,7 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ , что соответствует 89% от их максимальных значений. Гранулометрический анализ показал, что медианный диаметр всех трех прекурсоров практически одинаков и находится в диапазоне 4,5-5 мкм, что свидетельствует о том, что используемая технология изготовления позволяет воспроизводить керамические изделия для метода PLD.

*Исследование образцов ВТСП-2 лент, полученных из мишеней разного состава*

На рис. 5 представлены распределения величины критического тока по длине образцов ВТСП-2 лент, изготовленных из мишеней  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Для удобства сравнения выбраны представительные участки длиной 130 мм. Открытые символы соответствуют толщине ВТСП слоя 1,2 мкм, закрытые символы толщине 2,4 мкм.

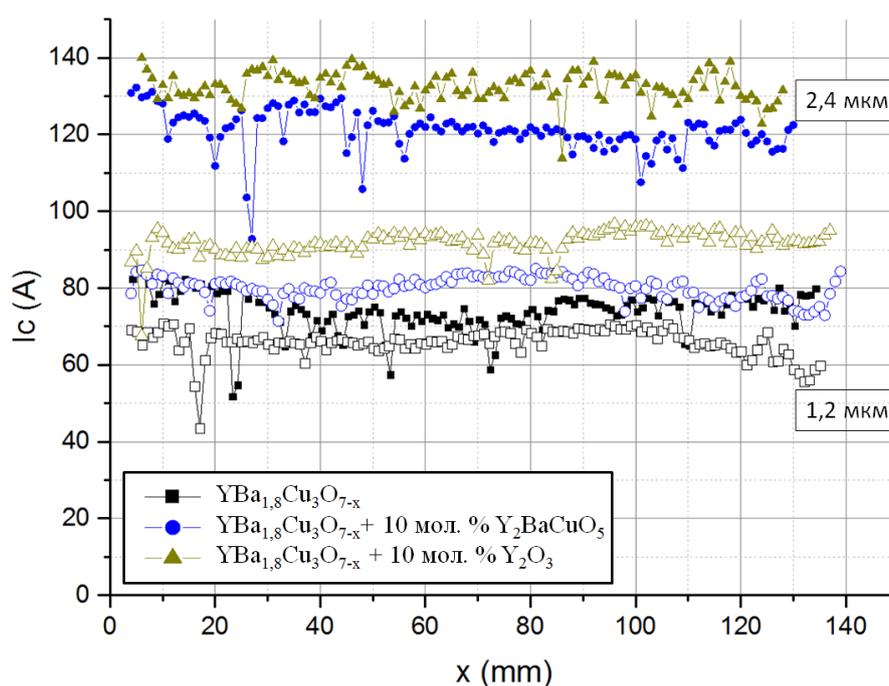


Рис. 5. Распределение критического тока по длине участка ВТСП-2 ленты шириной 4 мм при толщине 1,2 мкм (открытые символы) и 2,4 мкм (закрытые символы)

Для образцов, полученных из мишени  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , не происходит значительного увеличения тока при двукратном увеличении толщины. Это, по-видимому, говорит о формировании «а»-ориентированных кристаллитов при росте ВТСП покрытия из этих мишеней (т.е. ориентированных в плоскости ленты перпендикулярно оси прокатки). Напротив, при использовании мишеней  $\text{YBa}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$

и  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2BaCuO_5$  такого эффекта не происходит. При толщине в 2,4 мкм надежно достигаются токи, превышающие порог в 100 А. Средняя по длине величина критического тока исследованных образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Толщина ВТСП слоя и среднее значение критического тока ВТСП лент, изготовленных из мишеней разного химического состава

Мишень	Толщина, мкм	Среднее значение $I_c$ , А	Стандартное отклонение, А
$YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$	1,2	66	4
	2,4	74	5
$YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$ мол. % $Y_2O_3$	1,2	92	3
	2,4	133	4
$YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$ мол. % $Y_2BaCuO_5$	1,2	80	3
	2,4	121	5

Из проведенных исследований видно, что ВТСП-2 ленты с толщиной сверхпроводящего слоя 2,4 мкм и шириной 4 мм, полученные из мишени с составом  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$ , позволяют достигать стабильного значения критического тока на уровне 133 А. Эта величина хорошо коррелирует с уровнем критического тока, полученного на ВТСП-2 лентах шириной 12 мм аналогичного состава фирмой SuperOx [11], измеренного по аналогичной методике в европейских лабораториях на длинномерных лентах (до 500 м). Дальнейшее повышение токовых характеристик ленты требует продолжения оптимизации фазового состава мишеней.

### Выводы

В работе описана технология изготовления керамических мишеней и приведены промежуточные результаты поиска оптимального состава для изготовления ВТСП-2 лент. Показано, что в описанной технологии средний размер частиц прекурсоров воспроизводится для всех порошков и находится в диапазоне 4,5-5 мкм. Проведена апробация трех номинальных химических составов мишеней:  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  и  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2BaCuO_5$ . Полученные мишени имели достаточно высокую плотность 5,7 г/см<sup>3</sup>, что предпочтительно при использовании методов физического распыления, такого как импульсное лазерное осаждение. Несмотря на различный номинальный состав, мишени имели аналогичный фазовый состав с наиболее интенсивными пиками от  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Y_2BaCuO_5$  и следами CuO.

По дифрактограммам керамических мишеней видно, что недостаток по барии приводит к образованию несверхпроводящего соединения  $Y_2BaCuO_5$ , которое служит дополнительными центрами пиннинга. Показано, что введение добавок влияет на содержание  $Y_2BaCuO_5$ , при этом интенсивность пиков уменьшается от состава с добавкой 10 мол.%  $Y_2O_3$  к составу, в который её не вводили.

Показано, что достигнутый уровень критического тока соответствует мировым аналогам на коммерческих длинномерных ВТСП-2 лентах. Наилучшими характеристиками при 77 К в собственном магнитном поле обладают ленты со сверхпроводящим слоем на основе мишени  $YBa_{1,8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$ .

Работа проведена в рамках государственного контракта №Н. 4к.241.09.23.1069 от 26.04.2023 и выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

### Список литературы

1. Дергунова Е.А., Раков Д.Н., Борисов А.В., Цаплева А.С. *Материаловедение сверхпроводников на основе ВТСП, диборида магния и пниктидов*. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. 100 с.
2. Красильников А. В., Коновалов С.В., Бондарчук Э.Н., Мазуль И.В., Родин И.Ю., Минеев А.Б., Кузьмин Е.Г., Кавин А.А., Карпов Д.А., Леонов В.М., Хайрутдинов Р.Р., Кукушкин А.С., Портнов Д.В., Иванов А.А., Бельченко Ю.И., Денисов Г.Г. Токамак с реакторными технологиями (TRT): концепция, миссии, основные особенности и ожидаемые характеристики // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47. №11. С. 970-985. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0367292121110196>.
3. Гурьев В.В., Куликов И.В., Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Белотелова Ю.Н., Волков П.В., Коновалов П.В., Круглов В.С., Крылов В.Е., Лазарев Д.В., Никонов А.А., Овчаров А.В., Раков Д.Н., Шавкин С.В. Влияние редкоземельного элемента на скорость роста и критический ток ленточного высокотемпературного сверхпроводника // *Физика твердого тела*. 2023 г., Т. 65, №12. С. 2071-2073. DOI: <https://doi.org/10.61011/FTT.2023.12.56725.5015k>.
4. Salluzzo M., de Luca G.M., Marrè D., Putti M., Tropeano M., Scotti di Uccio U, and Vaglio R. Thickness effect on the structure and superconductivity of  $Nd_{1,2}Ba_{1,8}Cu_3O_z$  epitaxial films. *Physical Review*. 2005. Vol. 72. №13. P. 1-12.
5. Куликов И.В., Черных М.Я. Технология создания ВТСП лент второго поколения в НИЦ «Курчатовский институт». // *Вестник ВИТ «ЭРА»*. 2021. Т. 2. №2. С. 107-109.
6. Samoilenkov S.V., Gorbenko O.Y., Graboy I.E., Kaul A.R., Zandbergen H.W., Connolly E. Secondary phases in  $(001)R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  epitaxial thin films // *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. №9. P. 2417-2428. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm991016v>.
7. Mele P., Matsumoto K., Horide T., Ichinose A., Mukaida M., Yoshida Y. and Horii S. Insertion of nanoparticulate artificial pinning centres in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films by laser ablation of a  $Y_2O_3$ -surface modified target // *Materials Science, Physics Superconductor Science and Technology*. 2007. Vol. 20. №7. P. 616-620. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/7/006>.
8. Щукин А.Е., Кауль А.Р., Васильев А.Л., Руднев И.А. Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_2O_3$  как компонентов ВТСП-лент второго поколения // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23. №.1. С. 122-139. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>.
9. Effects of Yb on the electrical and microstructural properties of  $(Y_{1-x}Yb_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) superconductor. A. N. Jannah, S. G. Thang, C. Kong, A. B. P. Ilhamsyah, S.K. Chen, R. Abd-Shukur. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16 (2021) 150903, doi: 10.20964/2021.01.38.

10. Ю.Н. Беломелова, Д.Н. Раков, П.В. Коновалов. Получение порошковых прекурсоров и керамических мишеней для производства высокотемпературных сверхпроводников / [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2022. – №5(116). – С. 20-26.

11. A. Molodyk\*, S. Samoilenkov, A. Markelov, P. Degtyarenko, S. Lee, V. Petrykin, M. Gaifullin, A. Mankevich, A. Vavilov, B. Sorbom, J. Cheng, S. Garberg, L. Kesler, Z. Hartwig, S. Gavrilkin, A. Tsvetkov, T. Okada, S. Awaji, D. Abraimov, A. Francis, G. Bradford, D. Larbalestier, C. Senatore, M. Bonura, A. E. Pantoja, S. C. Wimbush, N. M. Strickland, A. Vasiliev *Development and large volume production of extremely high current density  $YBa_2Cu_3O_7$  superconducting wires for fusion* // [www.nature.com/scientificreports](http://www.nature.com/scientificreports) *Scientific Reports*; (2021)  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-81559-z> [www.nature.com/scientificreports](http://www.nature.com/scientificreports)

УДК В 621.763

## РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННО-СТОЙКОГО ВОЛОКНИСТОГО МЕТАЛЛОКОМПОЗИТА

*Р.Е. Хвостов, В.В. Чеверикин*  
*НИТУ МИСИС, Москва*  
*Khvosrovromka2@mail.ru*

*В настоящей работе описаны перспективы разработки радиационно-стойкого волокнистого композиционного материала, предназначенного для защиты чувствительных электронных компонентов в условиях радиационного излучения. Рассматриваются возможные сферы применения материала, а также предложен наиболее технологичный способ его получения. Получены образцы волокнистого композиционного материала и проведено исследование границ раздела входящих в него компонентов.*

Ключевые слова: алюминий, волокна бора, волокнистый металлокомпозит, ионизирующее излучение, композиционный материал, радиационная стойкость.

## DEVELOPMENT OF A RADIATION-RESISTANT FIBROUS METALCOMPOSITE

*R.E. Khvostov, V.V. Cheverikin*  
*NUST MISIS, Moscow*

*This work describes the prospects for developing a radiation-resistant fibrous metal composite material designed to protect sensitive electronic components under radiation conditions. Possible areas of application of the material are considered, and the most technologically advanced method for its production has been proposed. Samples of fibrous composite material have been obtained and the interfaces of its components have been studied.*

Keywords: aluminum, boron fibers, fibrous metal composite, ionizing radiation, metal composite, radiation resistance.

### Введение

Способность своевременно отвечать на вызовы, такие как природные и техногенные катастрофы, является показателем устойчивости развития государства, а также его научного и технического прогресса.

26 апреля 1986 года реактор 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС был полностью разрушен в результате взрыва. Последствия этого события привели к самому масштабному радиоактивному загрязнению окружающей среды на территориях СССР [1].

При ликвидации последствий катастрофы, для снижения вредного воздействия радиации на человека, была предпринята попытка применения в зараженной зоне робототехнических средств. Данное решение имело неоднозначные результаты. С одной стороны, большая часть роботов, применявшихся в зоне аварии, со своей задачей успешно справилась. В основном это были тяжелые роботы типа «Белоярец», ССТР-1, «Мобот Ч-ХФ», применявшиеся для разведки, подбора образцов и разгребания завалов. Однако робототехнические средства, предназначенные для более тонких задач или для работы в более специфичных условиях, оказались непригодны к использованию в зоне с настолько высокой радиацией. Например, радиоуправляемый гусеничный робот MF-2 «Джокер» производства ФРГ предполагался к применению в самой опасной зоне на крыше, вблизи 4 реактора, где уровень ионизирующего излучения составлял более 10 тысяч рентген в час. Из-за столь мощного радиационного фона манипулятор робота MF-2 быстро вышел из строя, электронные компоненты постоянно отказывали. MF-3, другая модель из Германии, изначально предназначалась для проведения работ в ядерной промышленности и других опасных средах и также оказалась непригодна, поскольку подвергала жизнь оператора опасности [2].

Опыт применения робототехнических средств в экстремальных условиях показал необходимость разработки и создания радиационно-стойкого материала для защиты электронных компонентов от высокого ионизирующего излучения, достаточно легкого для применения в конструкции высококомобильных и малогабаритных роботов без снижения их основных характеристик.

Применение существующих металлов и сплавов не может в полной мере решить подобную задачу, в связи с чем необходима разработка нового композиционного материала, сочетающего в себе весь комплекс необходимых свойств.

Композиционные материалы – это класс материалов, состоящих из двух и более разнородных компонентов, работающих совместно, без химического и физического взаимодействия друг с другом [3]. Строгой классификации композиционных материалов до сих пор не создано, однако, как правило, их разделяют по типу матрицы (металлическая, полимерная или керамическая) и по способу армирования (дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые). Металлические матрицы характеризуются высокой прочностью по сравнению с полимерными и керамическими [4, 5]. Волокнистые композиты характеризуются высокими физико-механическими свойствами и возможностью придания им квазиизотропности путем изменения угла укладки армирующих волокон [3, 6].

Наиболее широко распространенным материалом для применения в технике является алюминиевый сплав АМгб. Его стоимость, технологичность, удовлетворительная коррозионная стойкость и малая плотность сделали его основным материалом при производстве различной техники, в автомобилестроении и судостроении [7]. Поэтому его использование в качестве материала матрицы можно считать наиболее перспективным.

Бор является материалом с самым большим сечением захвата нейтронов, порядка 4000 барн ( $4 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>), что делает его одним из перспективных материалов для применения в качестве радиационно-стойкого наполнителя металлокомпозита. Борные волокна, помимо защитных радиационно-стойких свойств, отличаются высокой прочностью и высоким модулем упругости. Поэтому их применение в металлокомпозите не только повысит радиационно-стойкие характеристики, но и придаст композиту высокие прочностные свойства [8]. Волокна получают методом химического осаждения бора из газовой фазы в реакторе на тонкую нить-подложку, чаще всего из вольфрама, называемую керном [9].

Вольфрам – металл с одной из самых высоких плотностей (19,25 г/см<sup>3</sup>), высоким атомным номером и, следовательно, пригодный для защиты от ионизирующего излучения. Однако при этом взаимодействии следует учитывать возможное образование вторичных электронов [10].

Таким образом, композиционный материал с матрицей из алюминиевого сплава АМгб, армированной борными волокнами с вольфрамовым керном, является наиболее подходящим для защиты жизненноважных элементов научно-исследовательского оборудования в различных сферах: робототехнике, медицине, атомной промышленности, авиации, при проектировании и производстве контейнеров для радиоактивных отходов и пр.

Данная работа посвящена исследованию структуры и состава радиационно-стойкого металлического композита АМгб-В, полученного с использованием сложной схемы армирования.

### Материалы и методы

Волокнистый композиционный материал АМгб-В изготавливался согласно типовой схеме осаждения-напыления газотермическим методом, при котором на непрерывное борное волокно с вольфрамовым керном, намотанное с заданным шагом на специальную цилиндрическую оснастку (барaban) при помощи плазменного напыления, наносится сплав АМгб.

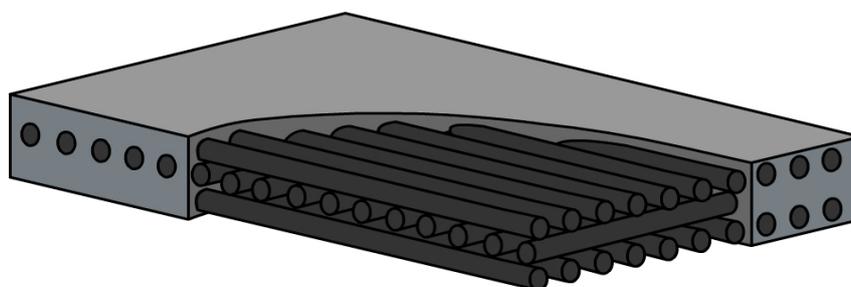
Данный метод обладает важными преимуществами:

- незначительным разупрочнением армирующей фазы (поскольку волокно бора не подвергается высокому термическому воздействию и механическим нагрузкам);
- максимально равномерным распределением волокон в объеме матрицы.

Суть процесса плазменного напыления заключается в следующем: матричный материал в виде проволоки при помощи специального устройства подается к плазменной струе. Под воздействием высокой температуры плазменной струи (порядка 15000 К) проволока расплавляется и, захваченная потоком плазмообразующего газа (аргона), направляется на поверхность закрепленного на

оснастке армирующего волокна. При контакте частицы матричного материала надежно скрепляются с волокнами.

В результате плазменного напыления получается лента-полуфабрикат волокнистого композиционного материала. Она достаточно технологична и поддается обработке резанием. Нарезав ленту-полуфабрикат на необходимое количество отрезков и уложив в пакет (сборка, при которой ленты укладываются друг на друга), можно регулировать толщину итогового композиционного материала. Также в процессе сборки пакета ленту-полуфабрикат можно нарезать с заданным углом армирующего компонента, что позволяет получать композит со сложной схемой армирования. Конечным этапом получения волокнистого металлокомпозита является горячее прессование. [11] Схематичное изображение внешнего вида композита, изготовленного в соответствии с предложенной схемой армирования, представлено на рис. 1 на примере образца с укладкой  $0/90^\circ$ .



*Рис. 1. Пример схемы армирования волокнистого металлокомпозита с укладкой  $0/90^\circ$*

В качестве матричного материала выбран алюминиевый сплав марки АМг6 в виде проволоки, изготовленной в соответствии с ГОСТ 7871-75. Обычно проволока из сплава этой марки применяется как расходный материал при сварке в производстве различных элементов в вагоностроении, кораблестроении, при изготовлении элементов лифтов. Химический состав и основные характеристики проволоки приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав сплава АМг6

Fe	Si	Mn	Ti	Al	Cu	Be	Mg	Zn	Примеси
до 0.4	до 0.4	0.5 – 0.8	0.02 – 0.1	91.1 – 93.68	до 0.1	0.0002 – 0.005	5.8 – 6.8	до 0.2	прочие, каждая 0.05; всего 0.1

Таблица 2

Основные характеристики проволоки из сплава АМг6

Предел прочности при растяжении, МПа	не менее 300
Средний диаметр, мм	1,5

Борное волокно с вольфрамовым керном часто применяется в качестве упрочняющего элемента в составе композитов. Крупные объемы волокон используются при получении различных лент-полуфабрикатов, например, с эпоксидной смолой в качестве матрицы для авиационной отрасли. Подобные ленты нашли применение в авиационной промышленности при производстве стабилизаторов, различных каркасов и крепежных элементов. Иное применение борных волокон – изготовление спортивного инвентаря [12]. Характеристики волокон приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные характеристики борного волокна

Предел прочности при растяжении, МПа	не менее 3300
Коэффициент вариации прочности, %	не более 20
Средний диаметр, мкм	135-145

Исследование границ раздела компонентов металлокомпозита проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), который позволяет получать большое увеличение с сохранением высокого разрешения при прямом наблюдении. Анализ границ взаимодействия для всех 4-х образцов проводили методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA LMN с использованием режимов отраженных и вторичных электронов и системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Шлифы для исследования готовили с использованием системы Struers Labopol 5.

### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

В работе исследовано влияние различных схем армирования металлокомпозита, состоящего из алюминиевой матрицы и волокон бора с вольфрамовым керном. Были исследованы образцы с односторонним армированием; с армированием под углом 30 градусов; под углом 45 градусов; углом 90 градусов. Путем поворота и чередования ленты-полуфабриката при закладывании в заготовку достигалось наведение определенного угла при армировании композиционного материала. Таким образом, можно определить влияние сложноуглового армирования на радиационно-стойкие свойства композиционного материала [14].

Для получения образцов металлокомпозита с разными углами армирования: «0 градусов», «0/30 градусов», «0/45 градусов», «0/90 градусов» использовали следующие способы:

– «0 градусов» лента-полуфабрикат укладывалась в заготовку последовательно, без поворота;

– образцы металлокомпозитов «0/30 градусов», «0/45 градусов» и «0/90 градусов» ленты-полуфабрикаты укладывались в заготовку последовательно по следующей схеме – 2 ленты без поворота, затем 2 ленты с поворотом на заданный угол.

Таким образом, были изготовлены 4 образца толщиной ~2,3 мм. Все образцы композиционного материала получали с использованием одинаковых режимов горячего прессования. Объемная доля армирующих волокон по отношению к материалу матрицы составила 50/50%.

Для оценки возможного взаимодействия компонентов композиционного материала были проведены исследования границы раздела и определение глубины диффузии компонентов при нагреве (рис. 2).

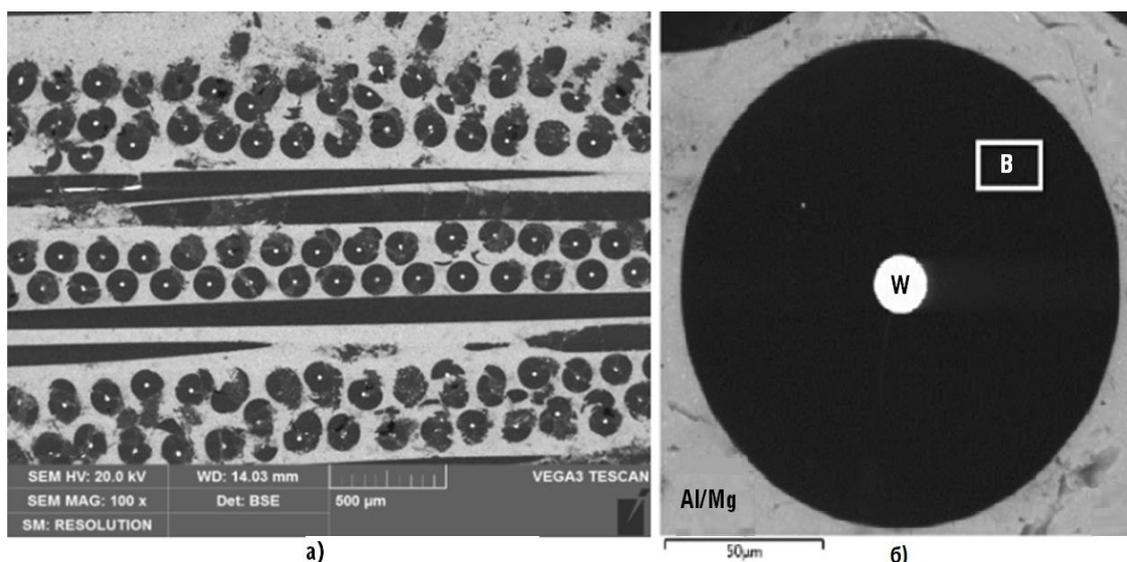
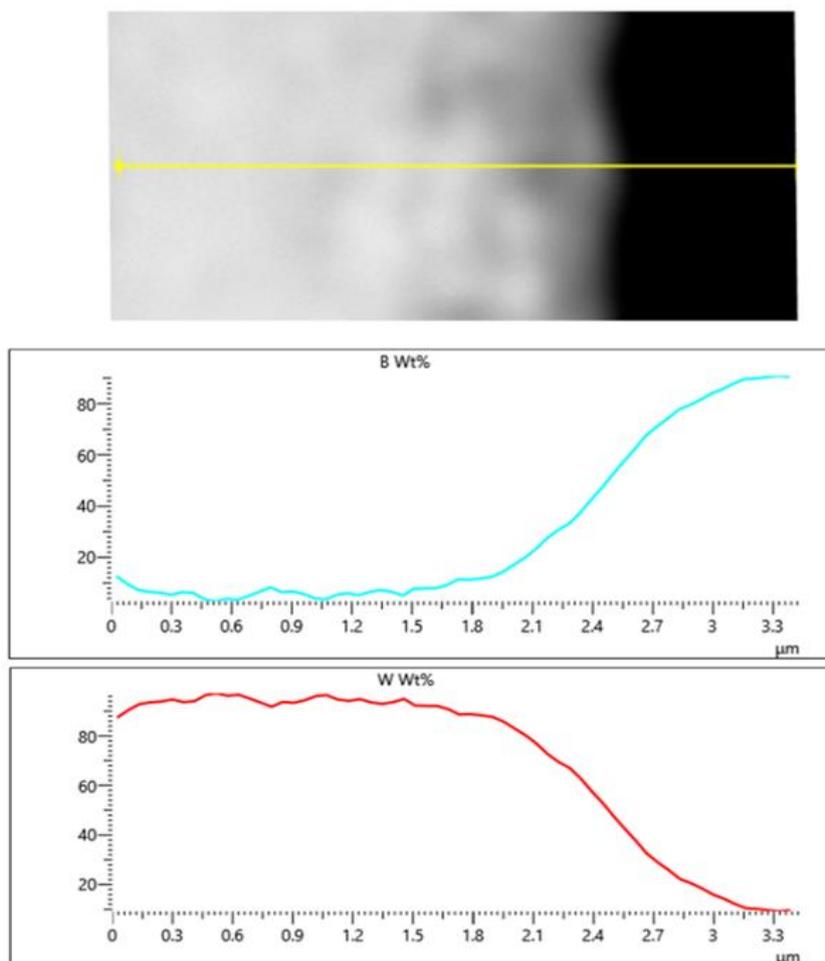


Рис. 2. Микроструктура полученных образцов: а) поперечное сечение образца; б) единичное волокно с вольфрамовым керном в алюмомагниевои матрице

Совместное использование СЭМ и спектрального анализа рентгеновского излучения, возбужденного электромагнитным потоком, позволило точно изучить химический состав образца. [13]. При этом отмечено, что схема армирования не оказывает влияния на диффузионное взаимодействие компонентов материала при выбранном режиме прессования. Поэтому детальное исследование проводили для образца с однонаправленной укладкой волокон (0°).

На первом этапе проводили СЭМ-анализ состава границы раздела бор-вольфрам. В результате было выявлено диффузионное взаимодействие между компонентами (рис. 3-4 и табл. 4).



*Рис. 3. Распределение химических элементов по профилю вольфрам-бор, СЭМ*

Учитывая, что температура прессования была выше 500 °С, и сопоставив это с диаграммой состояния вольфрам-бор [15] (рис. 5), было сделано предположение, что взаимодействие происходит при более высокой температуре, а не при температуре горячего прессования. Скорее всего, это возможно при получении самого бор-вольфрамового волокна в процессе газозаимного осаждения при температуре примерно 1400 °С.

Таблица 4

Данные МСРА по спектрам рис. 3

Spectrum Label	B	W	Total
S1	71,06	28,94	100
S2	63,99	36,01	100
S3	65,51	34,49	100
S4	–	100	100
S5	72,38	27,62	100
S6	71,03	28,97	100
S7	100	–	100

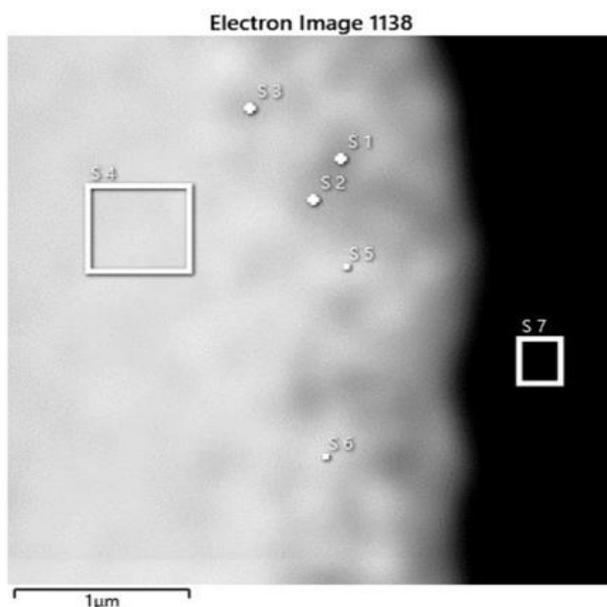


Рис. 4. Точки проведения анализа состава в области W-B

Анализ результатов, представленных на рис. 3-4 и в табл. 4, показал, что глубина зоны диффузионного взаимодействия составляет примерно 1 мкм. По-видимому, это не является критичным и не сможет оказывать существенного влияния как на механические свойства, так и на радиационную стойкость композиционного материала.

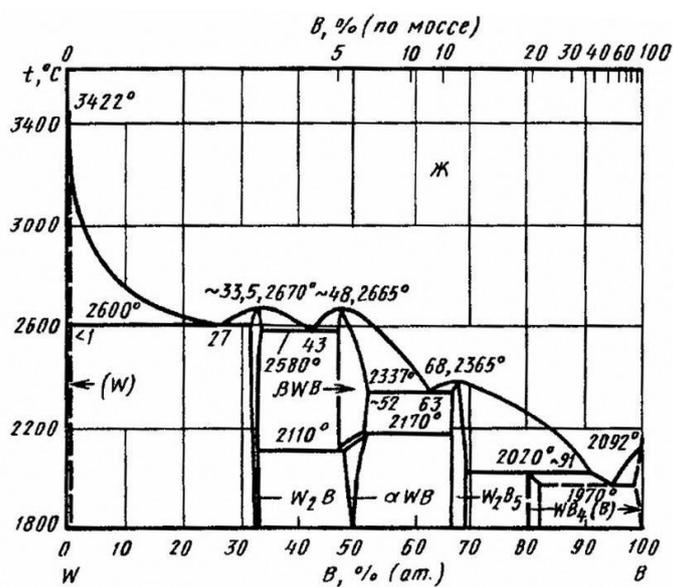


Рис. 5. Диаграмма состояния вольфрам – бор [15]

На втором этапе проводили исследование границы раздела между армирующим волокном бора и алюминиевым сплавом АМгб. Результаты представлены на рис. 6.

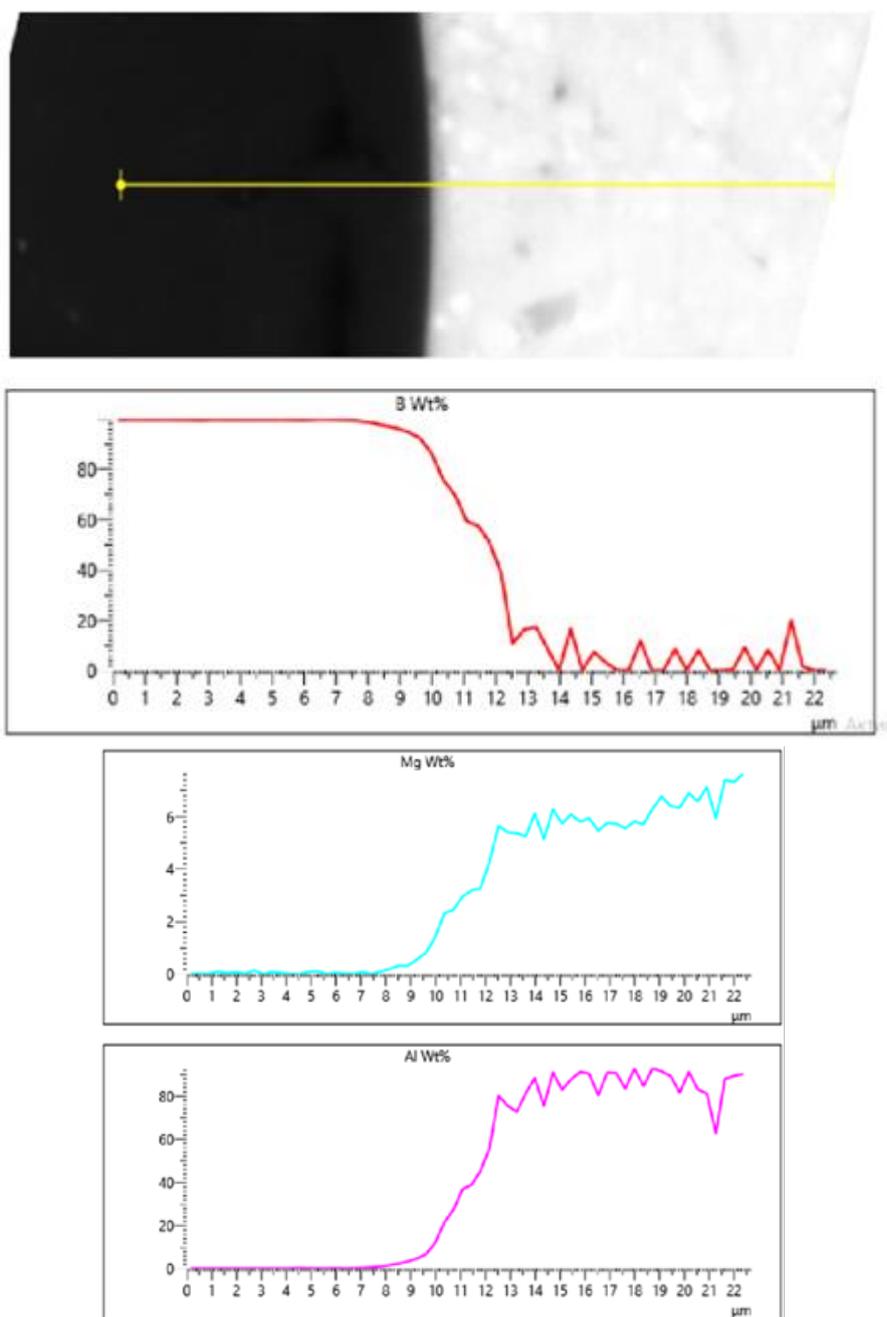


Рис. 6. Распределение химических элементов по профилю бор-АМгб, СЭМ

Анализ зависимости, представленной на рисунке 6, показал, что наблюдается диффузия бора как в магний, так и в алюминий, что, по-видимому, происходит при температуре прессования. При этом отмечено, что диффузия бора в магний идет гораздо интенсивнее, чем в алюминий, но, учитывая, что содержание магния составляет примерно 5-6 масс %, данное взаимодействие не должно оказывать значительного влияния на прочность и радиационную стойкость композиционного материала. Взаимодействие с алюминием менее интенсивное и глубина его диффузии составляет примерно 6 мкм, что согласуется с диаграммой состояния алюминий-бор [14], приведенной на рис. 7.

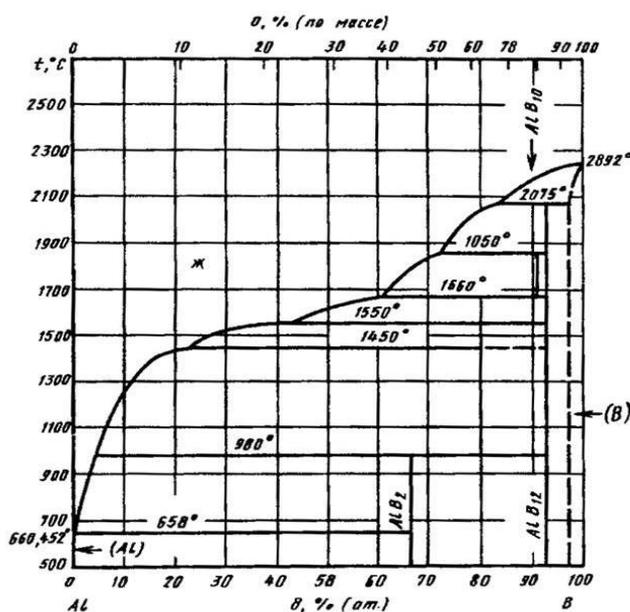


Рис. 7. Диаграмма состояния алюминий – бор [15]

Как видно из диаграммы, взаимодействие начинается уже при температуре примерно  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и увеличивается с ее ростом.

Проведенные СЭМ-исследования показали, что при горячем прессовании композиционного материала при температуре до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  не происходит взаимодействия на границе раздела бор-вольфрам, но при этом происходит образование боридов магния и алюминия на границе раздела бор/алюминий - магний. Однако следует отметить, что диффузионное взаимодействие незначительное и предположительно не должно оказывать влияния на прочностные и радиационные характеристики, зависящие преимущественно от свойств борного волокна.

### Выводы

В рамках настоящего исследования получены и исследованы методами СЭМ образцы металлического волокнистого композиционного материала, армированного волокном В/В по специально разработанной схеме армирования с алюминиевой матрицей (АМг6):

- С односторонним армированием;
- С армированием под углом  $30$  градусов;
- С армированием под углом  $45$  градусов;
- С армированием под углом  $90$  градусов.

Установлено, что при выбранном режиме прессования происходит взаимодействие армирующего волокна с матричным материалом.

Данное исследование является предварительной стадией перед изучением характеристик радиационной стойкости композиционного материала, а именно

зависимости возможного изменения его структуры при облучении электронами от схемы армирования. А это, в свою очередь, влияет как на глубину проникновения радиационного излучения, так и на градиентную деградацию композиционного материала по толщине или на ее отсутствие.

В дальнейшем планируется проведение исследований прочностных свойств полученного материала, его теплопроводности и радиационной стойкости. Также будут проведены эксперименты для оценки коэффициента ослабления и определения других физико-механических свойств, включая исследования структуры.

### **Список литературы**

1. Абагян А.А. Информация об аварии на Чернобыльской АЭС и ее последствиях, подготовленная для МАГАТЭ // *Атомная энергия*. – 1986. – Т. 61, Вып. 5. – С. 301-320
2. Овчинников В.В., Батанов А.Ф., Мингалеев С.Г. Роботы в Чернобыле // *Технологии гражданской безопасности*. 2019. №4 (62). С. 71-78.
3. Васильев В.В, Протасов В.Д., Болотин В.Д. и др. *Композиционные материалы: справочник*. – М. Машиностроение. – 1990. – 512 с.
4. Singh J., Chauhan A. Characterization of hybrid aluminum matrix composites for advanced applications – A review // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2016. – Vol. 5, Issue 2. – P. 159-169.
5. Irick V., Gordon B. *MetPregTM: Metallic prepregs for the composites industry* // *SAMPE Journal*. – 2004. – 40 (2). – P. 8-15.
6. Комаров В.А., Черняев А.В. Сравнительный анализ различных подходов к проектированию структур тонкостенных элементов из композиционных материалов // *Вестник СГАУ*. – 2009. – №1. – С. 171-179.
7. Сплав АМг6: характеристики // *Metalinox* URL: <https://metalinox.ru/marochnik-stali/alyuminiy-splav-alyuminiya/splav-amg6/> (дата обращения: 13.06.2024).
8. Олешко А. Ю. Управление качеством волокнистых металлокомполитов на основе процессноориентированных моделей регулирования технологических операций производства продукции: дис. канд. техн. наук: 05.02.23. - Королев, 2020. – 147 с.
9. *Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов* // Волокна, борные URL: <https://thesaurus.rusnano.com/wiki/article647> (дата обращения: 14.06.2024).
10. Shultis J.K., Faw R.E. *Radiation Shielding and Radiological Protection* // *Handbook of Nuclear Engineering*. Boston, MA: Springer US, 2010. P. 1313–1448.
11. Кулик В.И., Нилов А.С. *Композиционные материалы с металлической матрицей: учебное пособие*. - СПб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2020. – 69 с.
12. Нуми Борные // ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» URL: <https://eos.su/ru/products-tech/38-products/191-razlichnaya-produktsiya.html> (дата обращения: 20.12.2023).
13. А.С.Илюшин, А.П.Орешко. *Введение в дифракционный структурный анализ*. – М.: физический факультет МГУ – 2008. – 335 с.
14. Alves de Sousa F.K., Ujike I., Kadota A. Effect of different fiber angles for composite material with fiberglass reinforced on mechanical properties // *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering*. – 2016. – Vol. 4, Issue 1.
15. Лякишев Н.П. (ред.). *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.* – Т. 1 – М.: Машиностроение. – 1996. – 992 с.

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

УДК 544.58

**ПРОТИВОТОЧНАЯ РЕЭКСТРАКЦИЯ ТОРИЯ ИЗ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ  
РАСТВОРОВ ТБФ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO<sub>2</sub>**

*А.М. Кошчев, В.Л. Виданов, З.М. Алекберов*  
*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт*  
*неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*

*А.Ю. Шадрин*

*Частное учреждение «Наука и инновации», Москва*

*А.А. Жеребцов*

*АО «Прорыв», Москва*

*anmkoscheev@bochvar.ru*

*В работе исследована регенерация дезактивирующего состава на основе раствора ТБФ в СК-CO<sub>2</sub> и возврата экстрагента обратно в технологический цикл с целью снижения образования вторичных радиоактивных отходов. В качестве имитатора 4-х валентного плутония был использован торий. Установлены оптимальные условия проведения процесса реэкстракции тория в противоточной колонне при давлении 15 МПа и температуре 40-50 °С из 10 масс. % раствора ТБФ в СК-CO<sub>2</sub>. Экспериментально подтверждена возможность рецикла СК-CO<sub>2</sub> без декомпрессии, что существенно снизит энергозатраты на проведение процесса.*

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, реэкстракция, торий, трибутилфосфат, противоточная колонна.

**COUNTERCURRENT STRIPPING OF THORIUM FROM DECONTAMINATING  
TBP SOLUTIONS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>**

*A.M. Koshcheev, V.L. Vidanov, Z.M. Alekberov*  
*JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow*

*A.Y. Shadrin*

*Science And Innovations Private Enterprise, Moscow*

*A.A. Zherebtsov*

*JSC «PRORYV», Moscow*

*The work investigated the regeneration of a decontamination composition based on a solution of TBP in SC-CO<sub>2</sub> and the return of the extractant back to the technological cycle in order to reduce the formation of secondary radioactive waste. Thorium was used as a simulator for 4-valent plutonium. Optimal*

*conditions for the thorium re-extraction process in a countercurrent column at a pressure of 15-20 MPa and a temperature of 40-50 °C from 10 wt. % TBP solution in SC-CO<sub>2</sub>. The possibility of recycling SC-CO<sub>2</sub> without decompression has been experimentally confirmed, which will significantly reduce energy costs for the process.*

Keywords: supercritical carbon dioxide, stripping, thorium, tributyl phosphate, counterflow column.

### **Введение**

Интерес к нетрадиционным безводным или маловодным технологиям дезактивации обусловлен стремлением исключить или минимизировать образование вторичных радиоактивных отходов (РАО). Одной из таких технологий является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – экстракционное извлечение в сверхкритические флюиды актинидов и других радионуклидов из различных матриц. В России, США, Японии, Великобритании, Франции и Корее проводятся исследования дезактивации загрязненных радионуклидами поверхностей с использованием сверхкритических флюидов и сжиженных газов, чаще всего сверхкритического CO<sub>2</sub> (СК-CO<sub>2</sub>) [1].

Одно из первых сообщений о возможности экстракции ионов железа в СК-CO<sub>2</sub> в виде соединений с ацетилацетонатом появилось в 1989 г [2], с тех пор началось систематическое изучение по извлечению различных металлов в сверхкритические флюиды.

Основные преимущества СФЭ:

- замена дезактивирующей среды, водной или органической, на нетоксичный и негорючий сверхкритический CO<sub>2</sub>, который может быть легко отделен от извлеченных радионуклидов декомпрессией;
- высокие коэффициенты диффузии в СК-CO<sub>2</sub> и его низкая вязкость, что обеспечивает высокую скорость массообменных процессов и высокую проникающую способность дезактивирующей среды;
- высокая радиационно-химическая устойчивость CO<sub>2</sub>;

Множество работ [1, 3, 4, 5] посвящено изучению закономерностей растворения соединений радионуклидов и экстракции комплексов радионуклидов с различными лигандами в сверхкритических флюидах из различных материалов и сред, включая процессы дезактивации. Однако на текущем этапе технологических разработок такой аспект, как обращение с отработанными СФЭ средами, глубоко не исследован. За исключением работы [6], в которой предложена сорбция радионуклидов из СК-CO<sub>2</sub>, регенерация СК-CO<sub>2</sub> в основном ограничена декомпрессией.

В настоящей работе исследована возможность регенерации без декомпрессии дезактивирующего состава на основе раствора трибутилфосфата (ТБФ) в СК-CO<sub>2</sub> и возврата дезактивирующего состава обратно в технологический цикл с целью снижения

образования вторичных радиоактивных отходов. Для решения этой задачи предложено проводить реэкстракции актиноидов в противоточной колонне непосредственно из потока сверхкритического флюида с возможностью концентрирования удаленных радионуклидов.

### **Реактивы и методики измерений**

Используемые в работе реактивы были квалификации не хуже ч.д.а.

Концентрацию азотной кислоты определяли потенциометрическим титрованием на автотитраторе Metler Toledo T90. Значения pH растворов устанавливали при помощи pH-метра Metler Toledo SevenMulti-A.

Высокую концентрацию тория (1-20 г/л) определяли комплексоно-метрическим титрованием с Трилоном Б [7]. Низкие концентрации тория (20-0,5 мг/л) определяли спектрофотометрическим методом с Арсеназо III [8].

Концентрацию тория в ТБФ определяли после реэкстракции водным раствором 20 г/л карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и 20 г/л диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА). Отбирали аликвоту 5 мл органической фазы в центрифужную пробирку и реэкстрагировали в 3 этапа: сначала 1 мл водной фазы, далее 2 раза по 2 мл. После добавления водной фазы пробирку встряхивали, затем центрифугировали, отделяли водную фазу и собирали в отдельной пробирке. Из объединенного раствора брали аликвоту 0,5-4 мл для спектрофотометрического анализа. Установлено, что данным способом из исходного раствора ТБФ реэкстрагируется примерно 10% тория из-за наличия большого количества азотной кислоты в органической фазе, поскольку для проведения анализа использовали образцы ТБФ без разбавителя. Эффективная реэкстракция тория из данной экстракционной системы возможна в нейтральную или щелочную водную фазу [9]. Для достижения эффективной реэкстракции тория в пробирку с органической фазой и первой порцией водной фазы для нейтрализации азотной кислоты вносили  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до прекращения выделения пузырьков газа. В этом случае определяемая концентрация в исходной органической фазе соответствовала расчетной концентрации тория.

### **Методика проведения эксперимента**

В качестве имитатора 4-х валентного плутония был использован торий. Эксперименты проводили в условиях, максимально приближенных к реальным. Было учтено, что загрязнения альфа-нуклидами для среднеактивных отходов составляют –  $10^2$ - $10^5$  кБк/кг, в соответствии с ОСПОРБ 99/2010, поэтому и в отработанном дезактивирующем составе концентрация актиноидов будет относительно небольшая, менее 50 мг/л. В настоящей работе концентрация тория в чистом ТБФ была принята

20 мг/л. В качестве дезактивирующего состава, в соответствии с данными [10], был принят раствор 10 масс. % трибутилфосфата (ТБФ) в СК-СО<sub>2</sub>,

Имитатор отработанного дезактивирующего раствора готовили следующим образом: 2 г тория в виде нитрата растворяли в 100 мл 4-моль/л азотной кислоты и экстрагировали торий 100%-ым ТБФ при объемном соотношении водной и органической фаз, равном 1:1, в соответствии с [11]. В результате был получен раствор нитрата тория в ТБФ (19,4 г/л по торью). Из полученного раствора нитрата тория в ТБФ отбирали расчётную аликвоту и разбавляли в 1000 раз ТБФ. Приготовленный таким образом раствор тория в ТБФ растворяли в СК-СО<sub>2</sub> на лабораторной установке для СФЭ экстракции, схема которой представлена на рис. 1. В качестве реэкстрагирующего состава использовали раствор, содержащий Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и ДТПА (по аналогии с методами регенерации растворов ТБФ в углеводородах).

На рис. 1 представлена схема установки СФ для исследования реэкстракции в противоточной колонне. Из баллона (1) диоксид углерода поступает по трубопроводу в теплообменник (3), охлаждаемый термостатом (2) до 2 °С (для сжижения газа и увеличения плотности жидкости перед подачей на насос высокого давления (5)), головки насоса также охлаждаются термостатом (2). Массовый расход диоксида углерода регулируется насосом автоматически за счет расходомера Кориолиса (4). Насос может работать в режиме поддержания либо заданного расхода, либо давления. Из насоса СО<sub>2</sub> поступает на преднагреватель потока (6). После нагрева флюид смешивается с потоком ТБФ, содержащего нитрат тория, подающегося жидкостным насосом высокого давления (8) из емкости (7). Далее полученный поток имитатора отработавшего дезактивирующего агента поступает в нижнюю часть противоточной колонны (9). Колонна представляет собой толстостенную трубу из нержавеющей стали внутренним диаметром 18,7 мм, внешним – 32 мм и высотой 1800 мм, внутренний объем составляет 500 мл. Колонна заполнена спирально-призматической насадкой (свободный объем составляет 475 мл). На торцевые части навинчиваются крышки из нержавеющей стали, которые имеют по два штуцера для присоединения трубопроводов через обжимные фитинги. Колонна имеет четыре независимые зоны нагрева равной длины, между зонами также имеется по одному штуцеру для присоединения трубопроводов. К штуцеру между двумя нижними зонами нагрева подключен вентиль (16) с разрывной мембраной (29 МПа). Подача реэкстрагирующего раствора осуществляется между двумя верхними зонами жидкостным насосом высокого давления (12) из емкости (11). Флюидная фаза выходит из колонны через штуцер в верхней крышке и проходит через автоматический регулятор обратного давления (АВР) (10). Насосом (5) поддерживается заданный расход флюида, а АВР поддерживает заданное давление. Данный регулятор давления представляет собой игольчатый вентиль с электроприводом, который за счет ПИД регулирования автоматически выставляет иглу в нужное положение, контролируя тем самым расход

через вентиль так, чтобы давление в системе поддерживалось на заданном уровне. АВРР снабжен нагревателем, поскольку в этом узле осуществляется дросселирование и за счет эффекта Джоуля-Томпсона происходит сильное охлаждение среды. После дросселирования смесь поступает в обогреваемый сепаратор (13), где диоксид углерода может быть испарен и отделен от жидкого ТБФ. Затем углекислый газ, проходя второй регулятор обратного давления (14) и аэрозольный фильтр (15), удаляется в вентиляцию. Водная фаза стекает вниз и за счет давления в системе выходит через штуцер в нижней крышке колонны. Поток исходящей водной фазы контролируется вручную при помощи микрометрического игольчатого вентиля (17) по скорости заполнения мерного цилиндра (18). Управление и контроль за установкой осуществляются через персональный компьютер. На анализ периодически отбирали ТБФ из сепаратора (13) и водный реэкстракт из цилиндра (18).

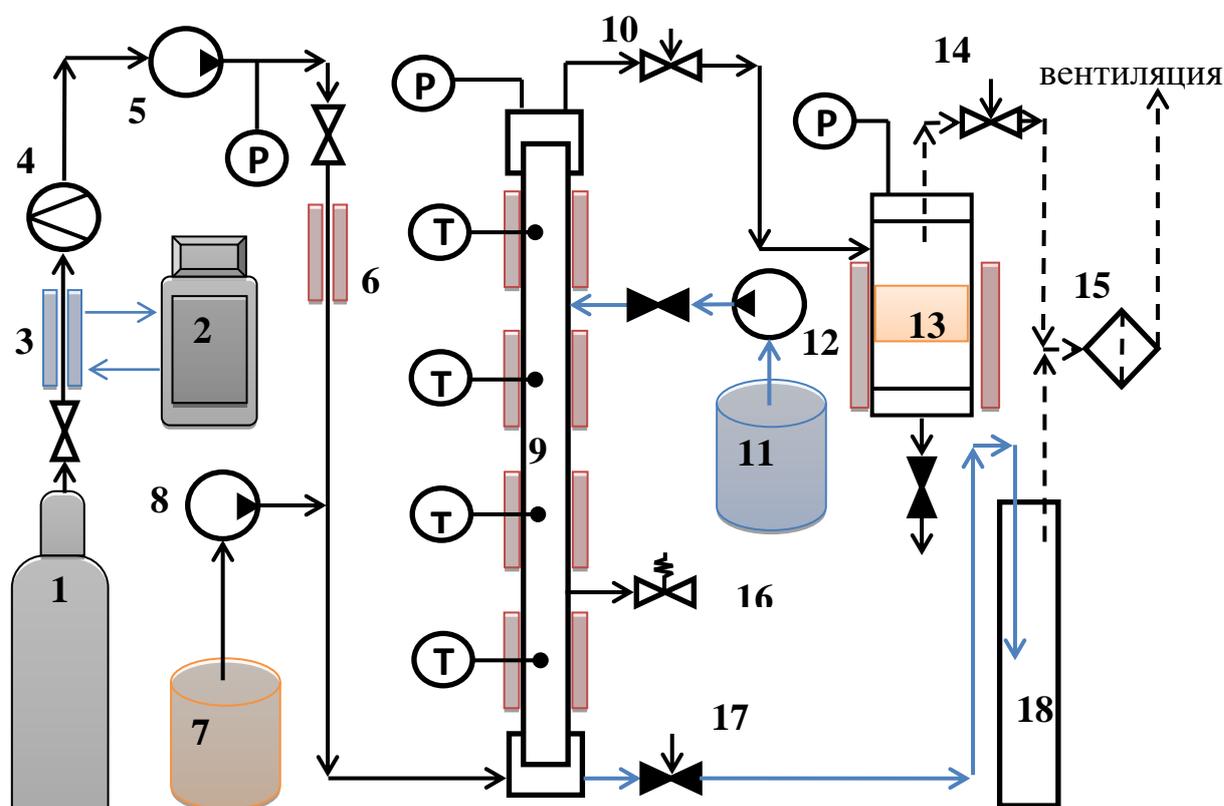


Рис. 1. Схема СФЭ реэкстракции в противоточной колонне: 1 – баллон с  $\text{CO}_2$ , 2 – хладостат Julabo FL601, 3 – теплообменник, 4 – расходомер Кориолиса, 5 – насос Waters P-200, 6 – нагреватель потока, 7 – емкость с ТБФ, 8 – хроматографический насос Waters P-10 для сорастворителя, 9 – колонна противоточная, 10 – АВРР, 11 – емкость для реэкстрагирующего раствора, 12 – хроматографический насос для водной фазы, 13 – сепаратор, 14 – ВРР (макс давление 1,7 МПа), 15 – аэрозольный фильтр, 16 – вентиль с разрывной мембраной (29 МПа), 17 – микрометрический игольчатый вентиль, 18 – мерный цилиндр

### Результаты и обсуждение

Первый эксперимент проводили при следующих параметрах: давление 10 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз в колонне В : О (флюид) = 1:5 (расходы потоков, подаваемых на колонну: водная фаза – 5 мл/мин, ТБФ 2,5 мл/мин, CO<sub>2</sub> – 22,5 г/мин или 56,3 мл/мин). Длительность эксперимента – 2,5 ч. Пробы начали отбирать через 35 мин от начала подачи ТБФ. Исходная концентрация тория в ТБФ составила 19,4 мг/л. Результаты приведены на рис. 2.

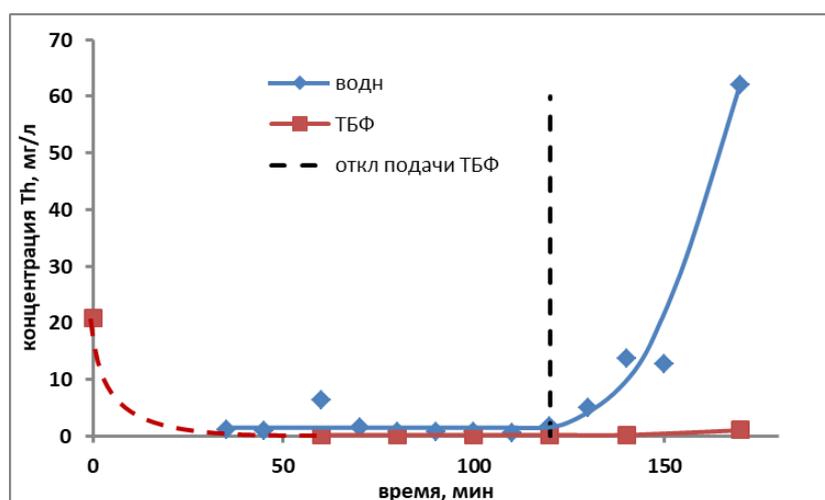


Рис. 2. Реэкстракция Th в противоточной колонне, 10 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз В:О (флюид) = 1:5 (водная фаза – 5 мл/мин, ТБФ 2,5 мл/мин, CO<sub>2</sub> – 22,5 г/мин или 56,3 мл/мин). Реэкстрагирующий раствор 20 г/л ДТПА и 20 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Из рис. 2 видно, что в ТБФ, отобранном из сепаратора, содержание тория ниже уровня чувствительности аналитической методики (<0,1 мг/л), т.е. торий полностью реэкстрагируется. Однако в реэкстракте его концентрация в среднем составляет ~0,8 мг/л, вместо ожидаемых 8-10 мг/л. Таким образом, из колонны выходит менее 10% от массы поступающего тория, а остальная часть задерживается. Анализ показал, что водные растворы после выхода из колонны содержат 1-0,8 моль/л азотной кислоты. В этих условиях торий в основном остается в органической фазе т.е. создается достаточно кислая среда, которая соответствует распределению тория в пользу органической фазы. После прекращения подачи ТБФ в колонну кислотность в реэкстрактах падает ниже 0,1 моль/л азотной кислоты, после этого начинает вымываться весь Th, накопившийся в колонне, и его концентрация сильно возрастает, что видно на рис. 2. При данном соотношении потоков реэкстракты закисляются, поскольку на выходе из колонны контактируют со свежей порцией органической фазы. В то же время в точке подачи водной фазы создаются условия для полной реэкстракции тория из органической фазы, что, в общей сложности, способствует его накоплению внутри установки.

Последующие эксперименты проводили, снизив концентрацию азотной кислоты в ТБФ в 2 раза и повысив концентрацию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в реэкстракционном растворе с 20 до 50 г/л. Накопления тория в колонне не наблюдалось.

На рис. 3 показан типичный концентрационный профиль процесса реэкстракции тория из потока сверхкритического флюида. Концентрация тория в собранной на выходе из колонны органической фазе была ниже 0,1 мг/л в течение всего хода эксперимента. Через 20-30 минут установка вышла на равновесный режим работы, и концентрация тория в реэкстракте стала постоянной.

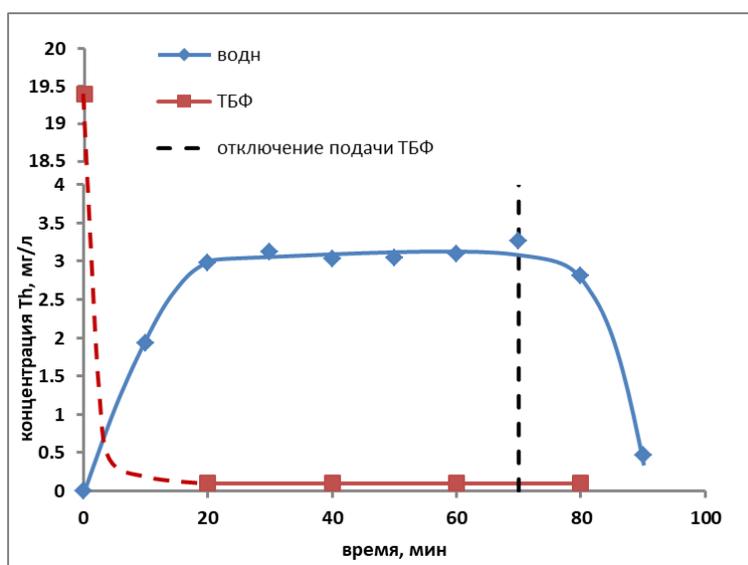


Рис. 3. Реэкстракция Th в противоточной колонне, 15 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз В:О (флюид) = 1:2 (водная фаза – 10 мл/мин, ТБФ – 2 мл/мин,  $\text{CO}_2$  – 18 г/мин или 25,7 мл/мин). Реэкстрагирующий раствор 20 г/л ДТПА и 50 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

При проверке возможности реэкстракции тория в противоточной колонне из раствора ТБФ в СК- $\text{CO}_2$  при различном давлении (10; 12,5; 15 МПа) и различной температуре (40, 50, 60 °С) было показано, что ни температура, ни давление не влияют на эффективность реэкстракции и что концентрационный профиль аналогичен рис. 3. Во всех перечисленных вариантах и при соотношении водной и флюидной фаз 1:2 и 1:5 после выхода установки на равновесный режим работы концентрация тория на выходе из колонны в образцах ТБФ, отделенного от флюида, составляла не более 0,1 мг/л.

Таким образом, режимы проведения процесса в первую очередь обусловлены гидродинамическими характеристиками системы. Известно, что растворимость ТБФ в СК- $\text{CO}_2$  сильно зависит от величины плотности флюида [9], которая в свою очередь снижается и с ростом температуры, и при понижении давления [12]. Так, например, при давлении 10 МПа и температуре 50-60 °С растворимость ТБФ составляет менее 10 % масс., что приводит к конденсации органической фазы в колонне. Эксперименты показали, для проведения реэкстракции из СК- $\text{CO}_2$  в противоточной колонне следует

поддерживать давление 15-20 МПа и температуру 40-50 °С для обеспечения приемлемой растворимости ТБФ и выше критической точки. Дальнейшее повышение давления будет приводить к сближению плотностей флюида [12] и реэкстракционного раствора, что отрицательно скажется на разделении фаз.

На рис. 4 показан концентрационный профиль тория при соотношении водной и флюидной фаз 1:5. В этих условиях также удалось полностью реэкстрагировать торий из ТБФ. Колебания концентрации тория в реэкстракте связаны с нестабильностью работы установки в данной конфигурации при больших расходах CO<sub>2</sub>, так как при дросселировании происходит периодическое перемораживание патрубка на входе в сепаратор, что приводит к периодическим скачкам давления в системе и изменению расхода реэкстракта на выходе из колонны. При соотношении фаз В:О (флюид) = 1:10 пульсация в системе увеличивается, тем не менее это не влияет на полноту реэкстракции из органической фазы.

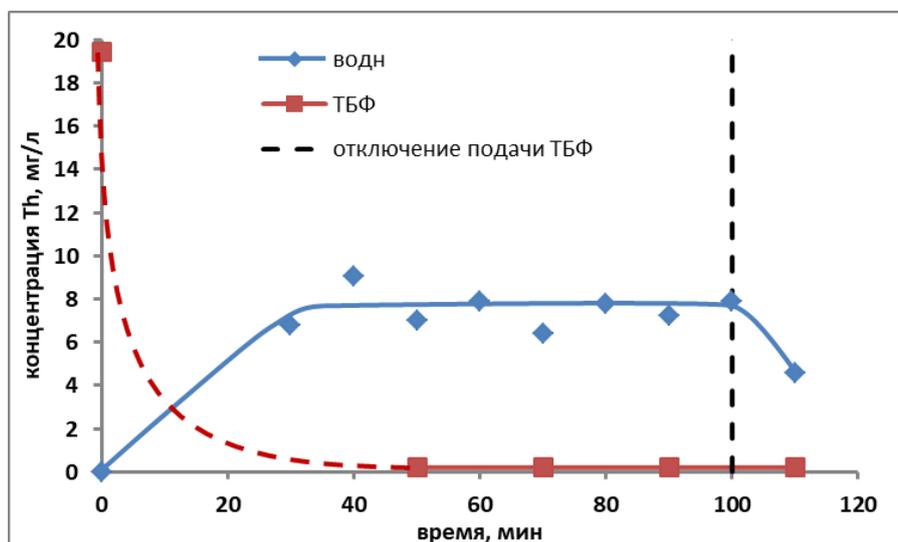


Рис. 4. Реэкстракция Th в противоточной колонне, 10 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз В:О (флюид) = 1:5 (водная фаза – 5 мл/мин, ТБФ – 2,5 мл/мин, CO<sub>2</sub> – 22,5 г/мин или 56,3 мл/мин). Реэкстрагирующий раствор 20 г/л ДТПА и 50 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### Выводы

В результате экспериментов по реэкстракции в противоточной колонне тория из раствора 10 масс. % ТБФ в СК–CO<sub>2</sub> установлено, что реэкстракция тория проходит полностью в случае полной нейтрализации реэкстрагирующим раствором карбонат натрия азотной кислоты, содержащейся во флюидной фазе. Дезактивирующий состав может быть отделен от тория и повторно направлен в технологический процесс без декомпрессии.

Оптимальные условия проведения процесса 15 МПа и температура 40-50 °С.

При соотношении фаз В:О = 1:10 и для 10 % раствора ТБФ в СК-СО<sub>2</sub> в результате регенерации дезактивирующего состава степень концентрирования составляет 10.

Экспериментально подтверждена возможность рецикла СК-СО<sub>2</sub> без декомпрессии, что существенно снизит энергозатраты на проведение процесса и в несколько десятков раз сократит объем вторичных РАО, в первую очередь органических.

### **Список литературы**

1. М.Д. Самсонов, Д.Н. Шафиков, А.Ю. Шадрин. «Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии» // *Радиохимия*, 2011, Т. 53, №2, С. 97-106.
2. J.M. Tingey, C.R. Yonker, R.D. Smith, *Spectroscopic studies of metal-chelates in supercritical fluids*, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2140-2143.
3. Enokida, Y. *Ultrasound-Enhanced Dissolution of UO<sub>2</sub> in Supercritical CO<sub>2</sub> Containing a CO<sub>2</sub>-Philic Complexant of Tri-n-butylphosphate and Nitric Acid* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. – №9. – P.2282-2286.
4. M.D. Samsonov, C.M. Wai, S.C. Lee et al. *Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide* // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1868-1872.
5. А.Ю. Шадрин, А.А. Мурзин, В.А. Камачев, *Дезактивация металлов, тканей и почв в среде жидкого СО<sub>2</sub>* // *Химическая технология*, №3, 2007, С. 134-143.
6. D. Shafikov, V. Kamachev, A. Shadrin. *Sorption of radionuclides from complexone solutions in liquid CO<sub>2</sub>* // *Radiochimica Acta*, Vol.94, №1, 2006, С. 87-90.
7. Г.Е.Каплан, Т.А.Успенская, Ю.И. Зарембо, И.В. Чирков, *Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология*, М.: Атомиздат, 1960.
8. С.Б.Саввин, *Арсенazo III методы фотометрического определения редких и актинидных элементов*, М.: Атомиздат, 1966.
9. *Справочник по экстракции. В 3-х т. Под ред. Д-ра хим.наук А.М. Розена. Т.1. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями.* М., Атомиздат, 1976. 600 с.
10. Gupta, R.B., & Shim, J.-J. (2006). *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide (1st ed.)*. CRC Press.
11. Y Lin, NG Smart, CM Wai. *Supercritical fluid extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions with organophosphorus reagents* // *Environ Sci Technol* 29:2706-2708, 1995.
12. ГСССД 96-86 *Таблицы стандартных справочных данных. Диоксид углерода жидкий и газообразный. Плотность, фактор сжимаемости, энтальпия, энтропия, изобарная теплоемкость, скорость звука и коэффициент объемного расширения при температурах 220...1300 К и давлениях 0,1...100 МПа.*

УДК 502.175: 539.16

**ОБЗОР МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО  
КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ  
ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДНЫХ СРЕД**

*И.М. Максимова, Е.Е. Лебенкова, В.С. Филатова*  
**АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт  
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва**

*В 2023-2024 гг. были проведены межлабораторные сличительные испытания (МСИ), задача которых состояла в исследовании качества измерений удельной активности радионуклидов в пробах воды лабораториями, осуществляющими радиоэкологический мониторинг. Полученные в рамках МСИ результаты могут быть использованы участниками МСИ для повышения качества радиометрических измерений водных сред.*

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания, образец для контроля, удельная активность радионуклидов в водных средах, радиоэкологический мониторинг.

**REVIEW OF INTERLABORATORY COMPARISON TESTS FOR QUALITY  
CONTROL OF MEASUREMENTS OF RADIOMETRIC PARAMETERS  
OF AQUATIC ENVIRONMENTS**

*I.M. Maksimova, E.E. Lebenkova, V.S. Filatova*  
**JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow**

*In 2023-2024, interlaboratory comparison tests (MSI) were conducted, the task of which was to study the quality of measurements of the specific activity of radionuclides in water samples by laboratories carrying out radioecological monitoring. The results obtained within the framework of the ISI can be used by the ISI participants to improve the quality of radiometric measurements of aquatic environments.*

Keywords: interlaboratory comparison tests, control sample, specific activity of radionuclides in aqueous media, radioecological monitoring.

Межлабораторные сличительные испытания – одно из основных направлений подтверждения компетентности лабораторий. Они позволяют подтвердить качество и достоверность проводимых отдельной лабораторией измерений. Высокая квалификация, хорошая техническая и методическая оснащённость лаборатории особенно важны при проведении тех измерений, от результатов которых зависит жизнь и здоровье персонала организаций атомной отрасли и населения в целом [1, 2].

Наблюдение за радиационной обстановкой отдельных территорий проводится в рамках радиоэкологического мониторинга. Информация, собранная отдельными предприятиями, аккумулируется в единой государственной автоматизированной системе мониторинга радиационной обстановки, а также в ее функциональных подсистемах, например, в отраслевой системе мониторинга радиационной обстановки Госкорпорации «Росатом». На основании полученных данных можно проводить комплексный анализ состояния и тенденций изменения радиационной обстановки в стране. Однако основным критерием удовлетворительной работы системы в целом является достоверность информации, получаемой от отдельных испытательных лабораторий информации.

Для подтверждения компетентности лабораторий в 2023-2024 гг. были организованы МСИ водных сред по показателям: удельная активность альфа-излучающих радионуклидов, удельная активность бета-излучающих радионуклидов, удельная активность гамма-излучающих радионуклидов. Работы выполнялись аккредитованным провайдером МСИ АО «ВНИИНМ» [3].

Для реализации МСИ Провайдером была разработана программа МСИ, изготовлены и аттестованы образцы для контроля (ОК), подготовлены задания на измерения, осуществлена рассылка ОК, проведены измерения радиометрических показателей ОК, осуществлены анализ и статистическая обработка полученных результатов измерений, сделаны выводы и даны рекомендации по полученным результатам, участникам МСИ выданы свидетельства и заключения, содержащие информацию о качестве проводимых измерений.

В качестве ОК выступили специально изготовленные растворы: раствор урана (для измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов), раствор плутония (для измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов), раствор стронция (иттрия) (для измерений удельной активности бета-излучающих радионуклидов), а также раствор цезия (для измерений удельной активности гамма-излучающих радионуклидов).

Для проведения МСИ была выбрана параллельная схема проведения испытаний, при которой ОК направляются участникам МСИ одновременно.

Всего в МСИ приняли участие 67 измерительных (испытательных) лабораторий, из которых 9 не входят в ГК «Росатом». Данная программа МСИ является не только очень масштабной, но и позволяет нам сопоставить результаты измерений предприятий атомной отрасли с организациями вне контура Госкорпорации «Росатом» [3].

В МСИ по контролю качества измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов ( $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ ) приняли участие 23 лаборатории (19 лабораторий Госкорпорации «Росатом»), из которых удовлетворительное качество проводимых измерений подтвердили 10 лабораторий (10 лабораторий ГК «Росатом») (рис. 1).

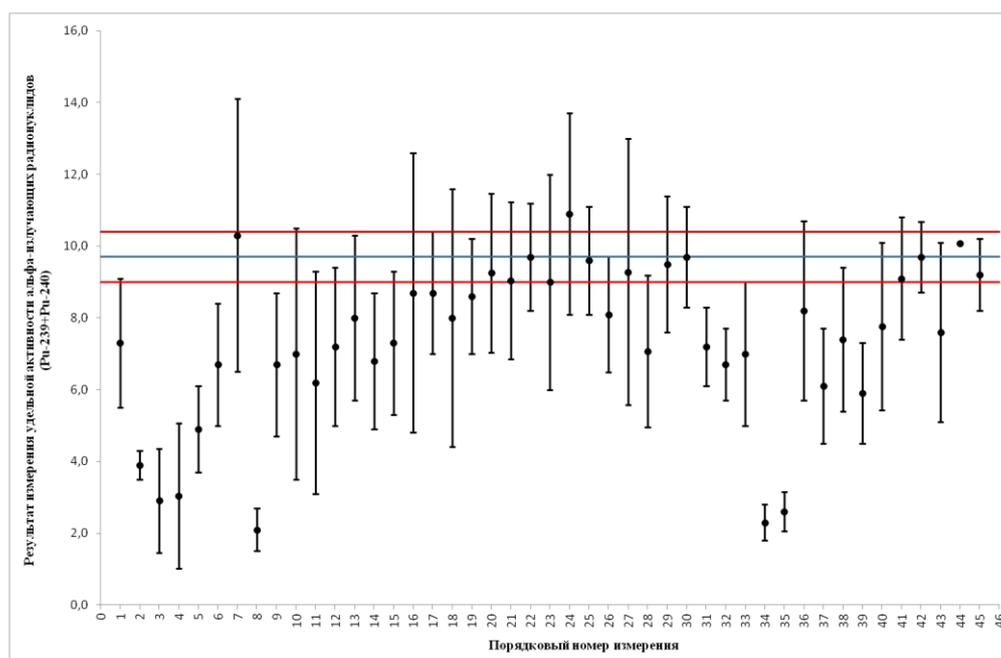


Рис. 1. Результаты измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов ( $Pu^{239} + Pu^{240}$ ) в 2023-2024 гг.

Данная диаграмма является графическим отображением статистического критерия, по которому осуществляется оценка удовлетворительности отдельного результата измерений. Каждый результат представлен в виде точки с указанием границ погрешности (неопределенности) измерения, указанной лабораторией. Центральной линией на диаграмме обозначено приписанное значение ОК, интервал, ограниченный красными линиями, – границы расширенной неопределенности приписанного значения ОК.

В МСИ по контролю качества измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов (изотопов урана) приняли участие 22 лаборатории (20 лабораторий Госкорпорации «Росатом»), из которых удовлетворительное качество проводимых измерений подтвердили 16 лабораторий (15 лабораторий ГК «Росатом»), 1 лаборатория представила как удовлетворительные, так и неудовлетворительные результаты измерений (рис. 2).

В МСИ по контролю качества измерений удельной активности бета-излучающих радионуклидов приняли участие 38 лабораторий (34 лаборатории ГК «Росатом»), из которых удовлетворительное качество проводимых измерений подтвердили 19 лабораторий (17 лабораторий Госкорпорации «Росатом»), 3 лаборатории представили как удовлетворительные, так и неудовлетворительные результаты измерений (3 лаборатории ГК «Росатом») (рис. 3).

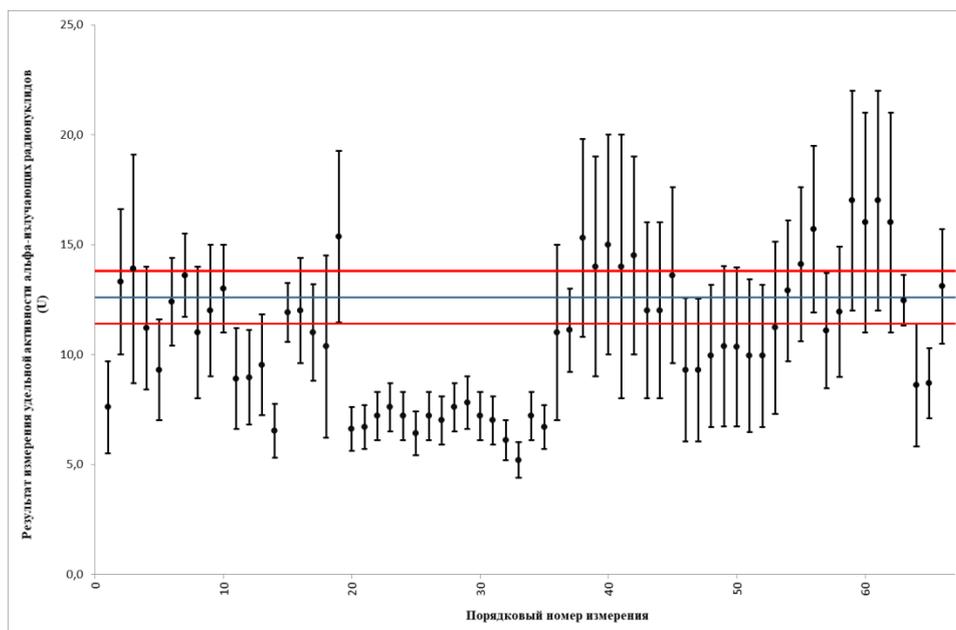


Рис. 2. Результаты измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов (уран) в 2023-2024 гг.

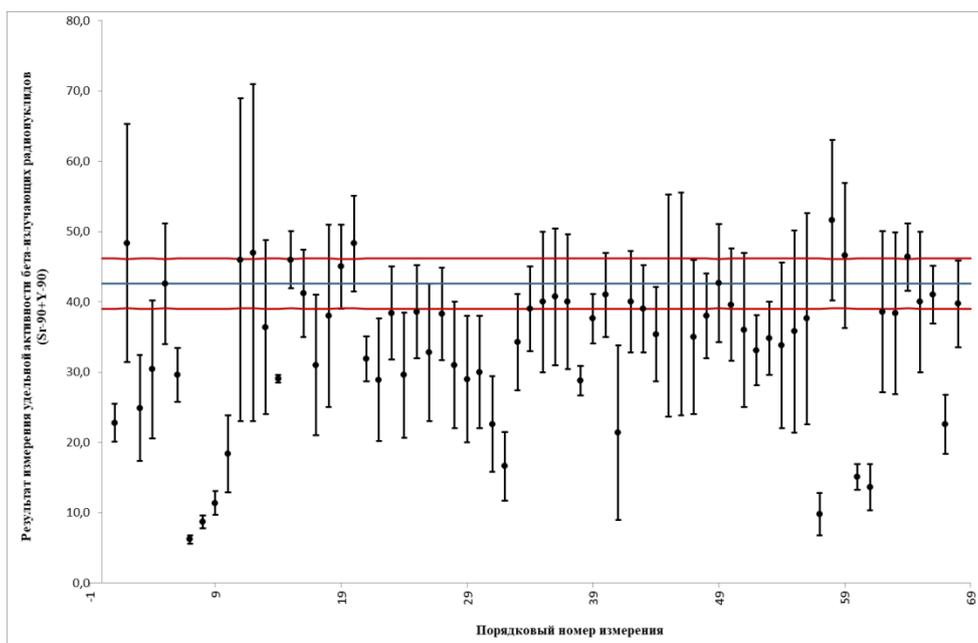


Рис. 3. Результаты измерений удельной активности бета-излучающих радионуклидов ( $Sr^{90}+Y^{90}$ ) в 2023-2024 гг.

В МСИ по контролю качества измерений удельной активности гамма-излучающих радионуклидов приняли участие 55 лабораторий (50 лабораторий Госкорпорации «Росатом»), из которых удовлетворительное качество проводимых измерений подтвердили 49 лабораторий (45 лабораторий Госкорпорации «Росатом», 3 лаборатории представили как удовлетворительные, так и неудовлетворительные результаты измерений (3 лаборатории Госкорпорации «Росатом») (рис. 4).

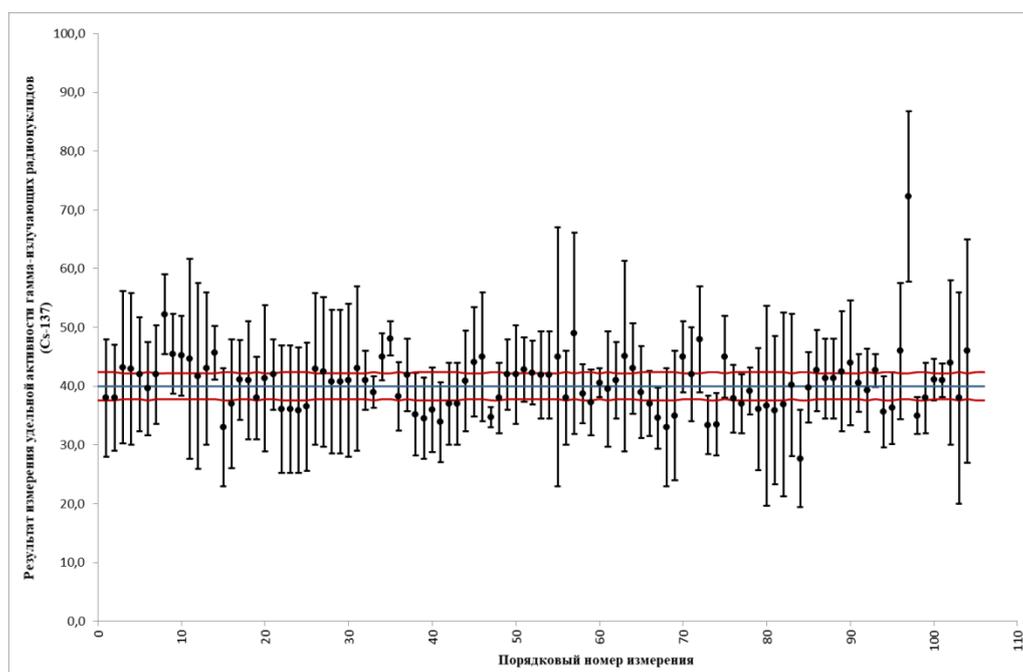


Рис. 4. Результаты измерений удельной активности гамма-излучающих радионуклидов ( $Cs^{137}$ ) в 2023-2024 гг.

Похожая программа МСИ водных сред [4, 5, 6] была проведена между организациями Госкорпорации «Росатом» в 2021-2022 гг. (рис. 5-7).

Тогда по показателю удельной активности альфа-излучающих радионуклидов ( $Am^{241}$ ) предоставили результаты 25 лабораторий, 76% результатов оказалось удовлетворительными [4].

По показателю удельной активности бета-излучающих радионуклидов ( $Sr^{90}+Y^{90}$ ) были получены результаты от 27 участников, 68% результатов было положительными (в МСИ 2023-2024 гг. предоставили 59% удовлетворительных результатов) [5].

В МСИ по измерениям удельной активности гамма-излучающих радионуклидов приняли участие 30 участников, которые предоставили 89% удовлетворительных результатов. В 2023-2024 гг. процент удовлетворительных результатов был 91% [6].

Анализ результатов обеих программ МСИ не позволил выявить связь между результатами измерений отдельной лаборатории в двух программах, а также систематической зависимости от используемого оборудования или методик измерений. К сожалению, большинство причин неудовлетворительных результатов, которые удалось установить, связаны с «человеческим фактором».

Измерительные лаборатории ежедневно используют для настройки приборов и контроля качества одни и те же процедуры и контрольные образцы, измеряют пробы с известным составом в близких диапазонах измерений. Результаты измерений штатных проб в заранее заданных условиях обычно оказываются удовлетворительными. Однако часто при получении нестандартных проб с непривычной матрицей или в случае использования методик, припадающих в другие диапазоны (как в случае с ОК в рамках

МСИ), лабораториям требуется проявить более высокую компетентность, чтобы пройти подтверждение квалификации.

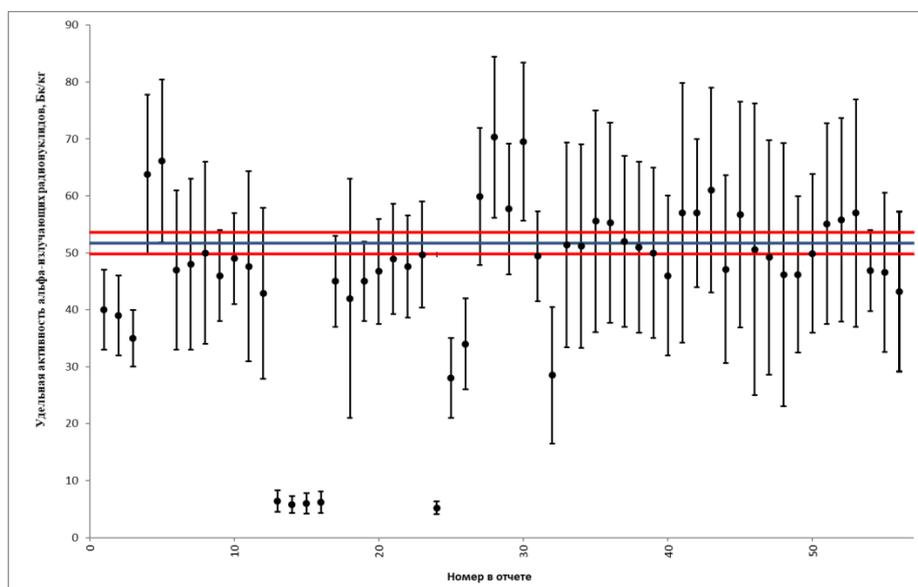


Рис. 5. Результаты измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов ( $Am^{241}$ ) в 2021-2022 гг.

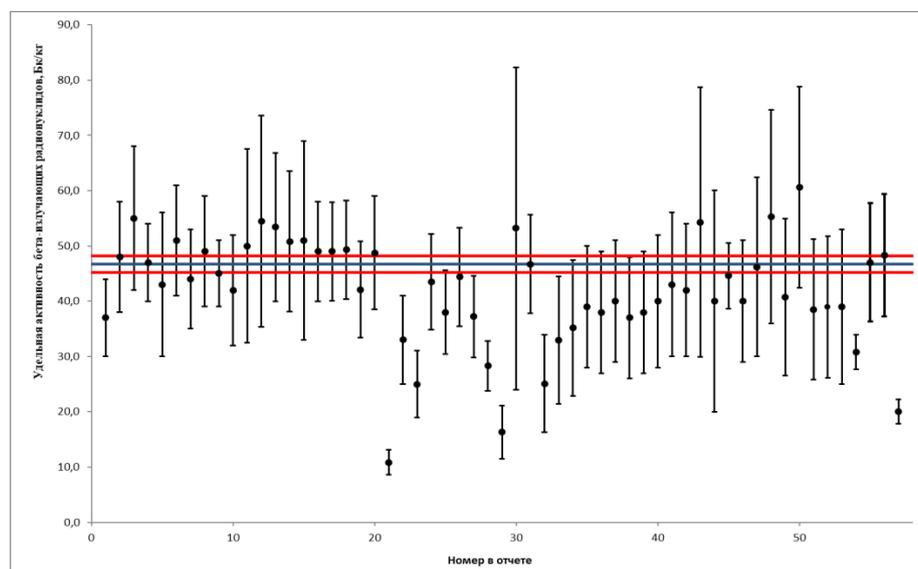


Рис. 6. Результаты измерений удельной активности бета-излучающих радионуклидов ( $Sr^{90} + Y^{90}$ ) в 2021-2022 гг.

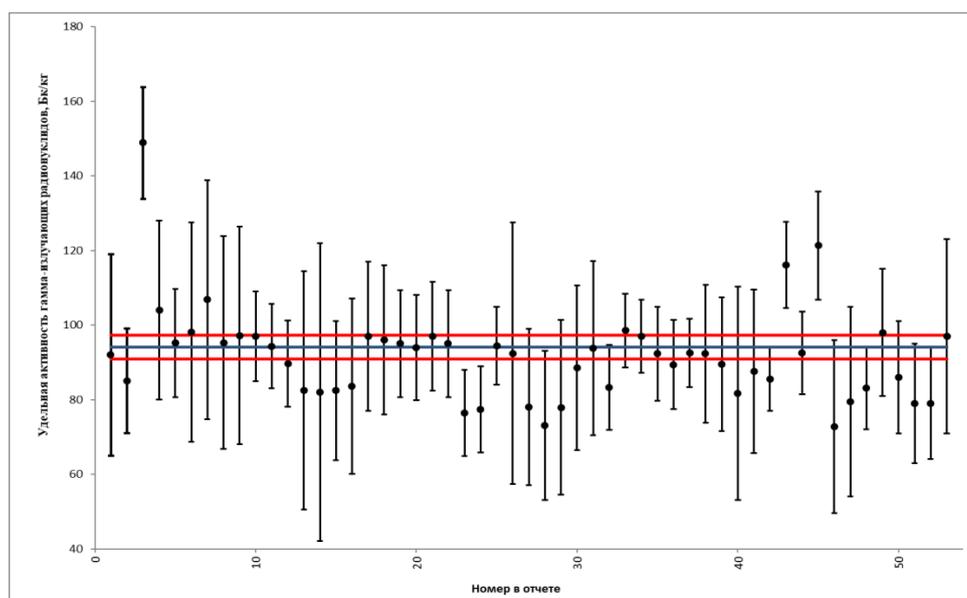


Рис. 7. Результаты измерений удельной активности гамма-излучающих радионуклидов ( $Cs^{137}$ ) в 2021-2022 гг.

По результатам проведенных МСИ лабораториям были даны следующие рекомендации:

1. Лабораториям, получившим неудовлетворительные результаты по результатам измерений удельной активности радионуклидов, провести внеочередной внутренний оперативный контроль точности с использованием ОК, не использованных ранее для настройки приборов или контроля качества.

2. Лабораториям, получившим как удовлетворительные, так и неудовлетворительные результаты, провести внутрिलाбораторные сличительные испытания на реальных пробах с использованием имеющихся приборов и методик с целью выявления систематических отклонений.

3. Лабораториям, получившим неудовлетворительные результаты, провести внеплановую поверку средств измерений.

4. Если в методике измерений отсутствуют требования к округлению результатов измерений и их погрешностей, то для округления погрешности использовать правила, установленные п. 6.4.5 ГОСТ Р 8.932-2022 [7], а для округления результата измерения использовать СТ СЭВ 543-77 [8].

### Список литературы

1. ГОСТ Р ISO/IEC 17043-2013. Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. – М.: Стандартинформ, 2020.
2. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. Переиздание март 2021. – М.: Стандартинформ, 2021.

3. Отчет №532/1028-2024 о проведенных межлабораторных сличительных испытаниях водных сред П.МСИ.РЭМВС-532/049-2022 – URL: <https://vniinm.tvel.ru/Scientific-activity/comparison/> – Электронный текст (дата обращения 17.10.2024).
4. Отчет №532/858-2021 О проведении межлабораторных сличительных испытаний по контролю качества измерений удельной активности альфа-излучающих радионуклидов в водных растворах в организациях Госкорпорации «Росатом» по программе П.МСИ.УАА-532/028-2021 – URL: <https://vniinm.tvel.ru/Scientific-activity/comparison/> – Электронный текст (дата обращения 17.10.2024).
5. Отчет №532/859-2021 О проведении межлабораторных сличительных испытаний по контролю качества измерений удельной активности бета-излучающих радионуклидов в водных растворах в организациях Госкорпорации «Росатом» по программе П.МСИ.УАБ-532/029-2021 – URL: <https://vniinm.tvel.ru/Scientific-activity/comparison/> – Электронный текст (дата обращения 17.10.2024).
6. Отчет №532/882-2022 О проведении межлабораторных сличительных испытаний по контролю качества измерений удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в диапазоне энергий 0,2 - 2,8 МэВ водных сред в организациях Госкорпорации «Росатом» по программе П.МСИ.УАГ-532/030-2021– URL: <https://vniinm.tvel.ru/Scientific-activity/comparison/> – Электронный текст (дата обращения 17.10.2024).
7. ГОСТ Р 8.932-2022 ГСОЕИ. Требования к методикам (методам) измерений в области использования атомной энергии. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2022.
8. СТ СЭВ 543-77 Стандарт совета экономической взаимопомощи. Числа. Правила записи и округления. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200025687?ysclid=m3mp6co9zn881582778/> – Электронный текст (дата обращения 25.06.2024).

УДК 539.217.5:51-73

**НОВАЯ ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТИПА  $\ln(1+\exp(x))$  ДЛЯ ЭМПИРИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА НАТЕКАНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЕГО ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ**

*А.А. Семенов, И.Г. Лесина, А.С. Аникин, А.В. Лизунов, Е.В. Козлова, О.А. Кучеров*  
*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*  
*AASemenov@bochvar.ru*

*Разработана и математически обоснована новая эмпирическая модель для аппроксимации процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны. Она отличается простотой представления как в интегральном, так и в дифференциальном виде и позволяет с приемлемой точностью производить математическую обработку результатов диффузионного эксперимента при сильной зашумленности измеряемых величин давления, в частности, рассчитывать коэффициенты диффузии водорода и водородопроницаемость материалов.*

Ключевые слова: диффузия водорода, натекание водорода, мембраны, металлы, сплавы, аппроксимация, математическое моделирование, функциональная математическая зависимость, эмпирическая модель.

**A NEW FUNCTIONAL MATHEMATICAL DEPENDENCY TYPE  $\ln(1+\exp(x))$  FOR THE EMPIRICAL DESCRIPTION OF HYDROGEN INFLOW PROCESS DURING ITS DIFFUSION THROUGH METAL MEMBRANES**

*A.A. Semenov, I.G. Lesina, A.S. Anikin, A.V. Lizunov, E.V. Kozlova, O.A. Kucherov,*  
*JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow*

*A new empirical model for approximating the hydrogen inflow process during its diffusion through metal membranes has been developed and mathematically substantiated. The model is characterized by its simplicity of representation in both integral and differential form and allows to perform mathematical processing of the diffusion experiment results with acceptable accuracy when the measured pressure values are very noisy, in particular, calculating the diffusion coefficients of hydrogen and water permeability of materials.*

Keywords: diffusion of hydrogen, hydrogen inflow, membranes, metals, alloys, approximation, mathematic simulation, mathematical functional dependency, approximation, empirical model.

Прогнозирование диффузионных свойств водорода в конструкционных материалах является важной задачей реакторного материаловедения. Для исследования диффузионных процессов, в частности, для определения водородопроницаемости

конструкционных материалов ядерных реакторов, наиболее широко используется мембранный метод [1].

Ранее нами была предложена функциональная математическая зависимость для аппроксимации диффузионного натекания водорода и его изотопов через металлические мембраны [2]. Она позволила проводить обработку результатов диффузионных экспериментов даже в случае сильно зашумленных и разрозненных экспериментальных данных [3, 4]. Однако модель, использованная в [2-4], отличается сложностью, особенно в её дифференциальном выражении. В связи с этим нами была рассмотрена новая, намного более простая функциональная математическая зависимость для аппроксимации этого процесса.

Настоящая работа посвящена эмпирической аппроксимации процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны. В ней новая функциональная математическая зависимость сопоставлена с той, что была использована в работах [2-4].

Мембранный метод определения водородопроницаемости конструкционных материалов основан на вычислении коэффициентов диффузии и растворимости водорода в них по экспериментальной зависимости давления водорода, натекающего в пространство за мембраной, от продолжительности контакта мембраны с водородом. Давление водорода измеряют в изначально вакуумированном принимающем контуре мембранной ячейки, в которую через тонкослойную мембрану поступает диффундирующий газ. С противоположной стороны мембраны, в отдающий контур мембранной ячейки, скачкообразно напускают водород, давление которого поддерживают там постоянным в течение всего эксперимента. Отсчёт времени начинают с момента напуска водорода в отдающий контур мембранной ячейки. Согласно стандарту, разработанному специалистами атомной отрасли для исследования водородопроницаемости реакторных материалов [1], подвергаться испытанию могут образцы конструкционных материалов, исполненные в виде цилиндрических или плоских мембран (рис. 1). Толщина мембраны выбирается минимальной, для сокращения времени эксперимента, но при этом мембрана должна быть устойчивой к перепаду давления между внешним и внутренним контурами установки. Для исключения натекания водорода в измерительный контур в обход мембраны, образец для испытания должен быть герметично сварен в диффузионную ячейку [2].

Эффективные коэффициенты диффузии водорода  $D_{эф}$  в исследуемых материалах по данным мембранного эксперимента согласно [1] определяют объёмнометрическим или динамическим вычислительными методами. В объёмнометрическом методе вычислений используют зависимость давления водорода в принимающем контуре  $P_H$  от времени. Динамический метод вычисления коэффициентов диффузии по данным мембранного эксперимента заключается в математической обработке зависимости

потока водорода через мембрану  $\Phi_H$  при подаче его на одну из её сторон от продолжительности мембранного эксперимента (рис. 2).

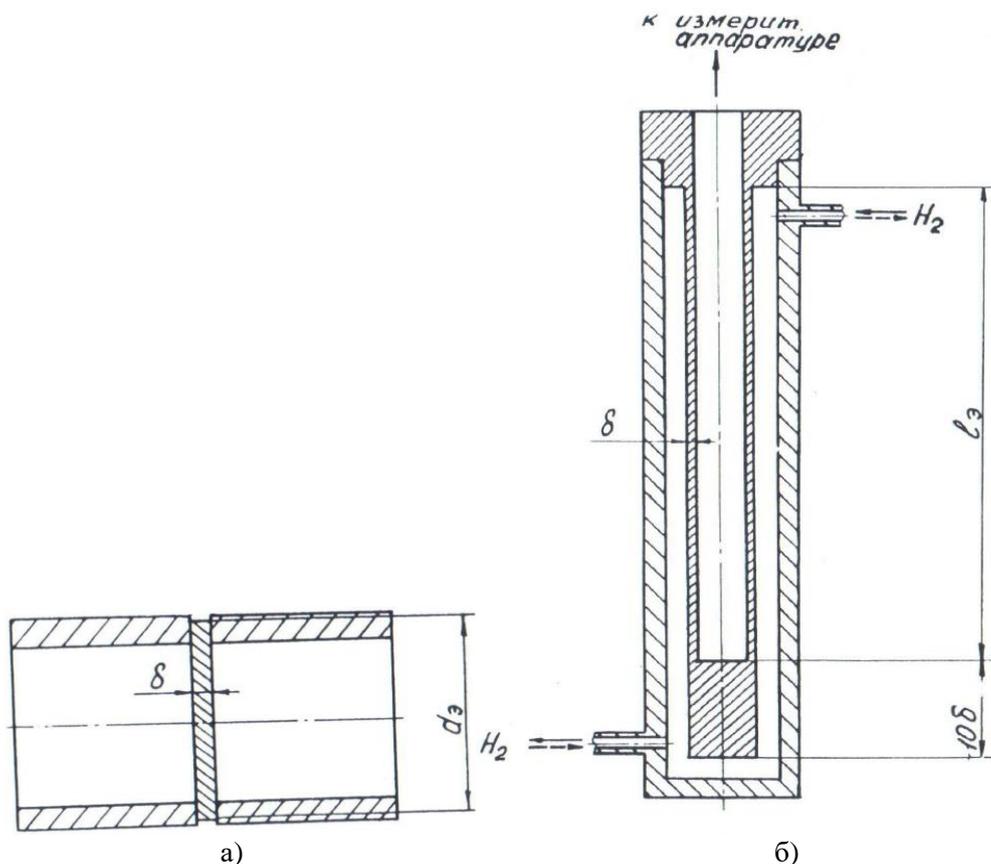


Рис. 1. Плоский (а) и цилиндрический образцы материалов для их диффузионных испытаний мембранным методом согласно [1]

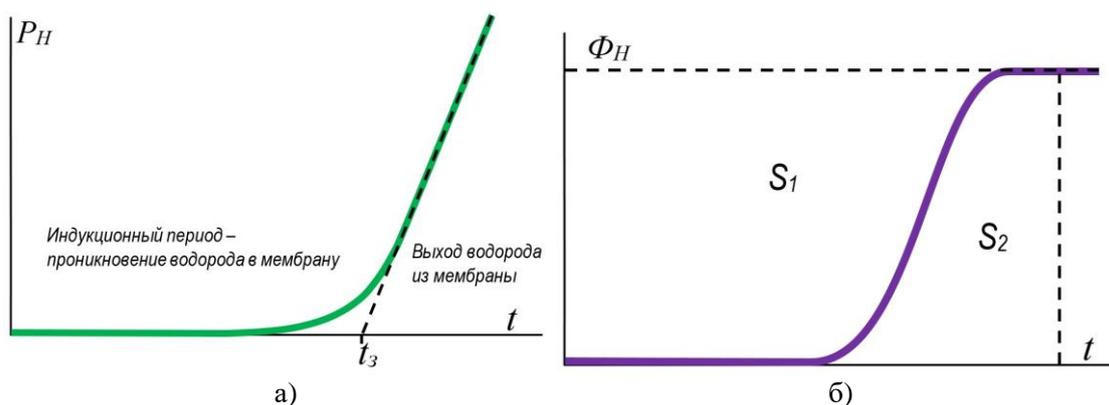


Рис. 2. Зависимость давления водорода в приёмной ёмкости (а) и потока водорода через мембрану (б) от продолжительности мембранного эксперимента

Для получения зависимости  $P_H$  от времени при заданной температуре эксперимента водород подают на входную (принимающую) сторону мембраны из исследуемого материала, а с другой стороны мембраны в принимающем контуре через определенные интервалы времени измеряют текущие величины давления водорода.

Точка пересечения касательной к прямой стационарных значений установившегося потока водорода с временной осью определяет время запаздывания  $t_3$ , по которому и рассчитывают коэффициенты диффузии водорода (рис. 2).

После выхода потока водорода через мембрану на стационарный режим выбирают одно из значений на временной оси, от которого строят прямоугольник так, как показано на рис. 2 (б). По построенной зависимости потока водорода через мембрану  $\Phi_n$  от времени контакта  $t$  определяют величины  $S_1$  (дополнительная к прямоугольнику площадь) и  $S_2$  (подынтегральная площадь), которые входят в формулу расчета эффективного коэффициента диффузии водорода.

Значение эффективных коэффициентов диффузии для объемнометрического метода,  $D_{\text{эф}}^o$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ), определяют по формуле (1) для плоских мембран и по формуле (2) для цилиндрических мембран:

$$D_{\text{эф}}^o = \frac{\delta^2}{6 \cdot t_3}, \quad (1)$$

где  $\delta$  – толщина образца, см;  
 $t_3$  – время запаздывания, с.

$$D_{\text{эф}}^o = \frac{R_1^2 - R_2^2 + (R_1^2 + R_2^2) \cdot \ln(R_2/R_1)}{4 \cdot t_3 \cdot \ln(R_2/R_1)}, \quad (2)$$

где  $R_1$  – внутренний радиус цилиндрического образца, см;  
 $R_2$  – внешний радиус цилиндрического образца, см.

Значение эффективных коэффициентов диффузии для динамического метода,  $D_{\text{эф}}^d$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ), определяют по формуле (3) для плоских мембран и по формуле (4) для цилиндрических мембран:

$$D_{\text{эф}}^o = \frac{\delta^2}{6 \cdot t_3} \cdot \frac{S_1 + S_2}{S_1}, \quad (3)$$

где  $S_1$  – дополнительная к прямоугольнику площадь, у.е.;  
 $S_2$  – подынтегральная площадь, у.е.;  
 $t_k$  – произвольное время, превышающее время стабилизации потока, с.

$$D_{\text{эф}}^d = \frac{R_1^2 - R_2^2 + (R_1^2 + R_2^2) \cdot \ln(R_2/R_1)}{4 \cdot t_3 \cdot \ln(R_2/R_1)} \cdot \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (4)$$

Для плоских образцов эффективный коэффициент водородопроницаемости,  $P_{\text{эф}}$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{Па}^{0.5})$ ), определяют по формуле (5):

$$P_{\text{эф}} = \frac{\Phi_{\text{H}} \cdot \delta}{S_{\text{э}} \cdot P^{\alpha}} \quad (5)$$

Для цилиндрических образцов эффективный коэффициент водородопроницаемости вычисляли по формуле (6):

$$P_{\text{эф}} = \frac{\Phi_{\text{H}} \cdot (R_2 - R_1)}{\pi \cdot (R_2 + R_1) \cdot l_{\text{э}} \cdot P^{\alpha}} \quad (6)$$

В формулах (5) и (6) использованы следующие обозначения:

$\Phi_{\text{H}}$  – поток водорода через образец,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;

$S_{\text{э}}$  – эффективная площадь образца,  $\text{см}^2$ ;

$l_{\text{э}}$  – эффективная длина образца,  $\text{см}$ ;

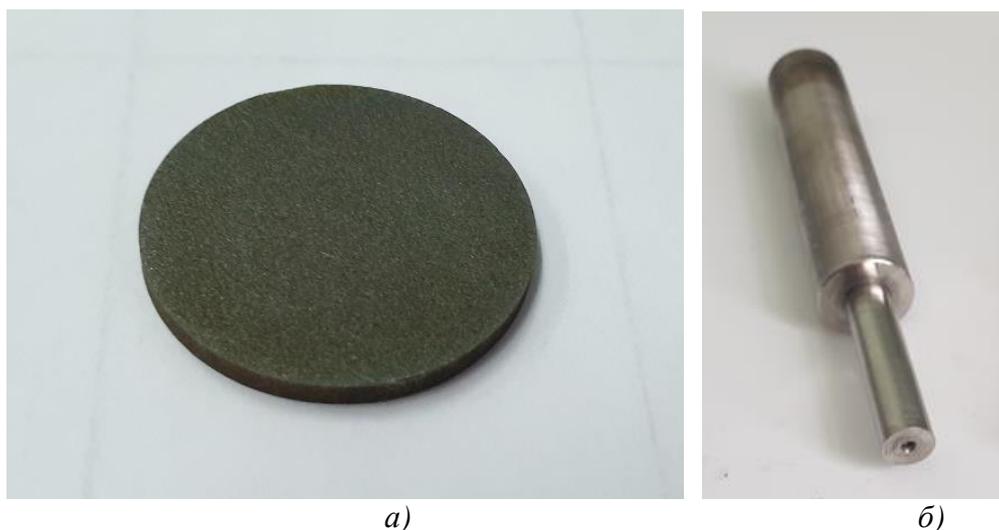
$P$  – давление газообразного водорода на входной стороне,  $\text{Па}$ ;

$\alpha$  – показатель степени ( $\alpha = 0,5$ ).

Эффективная растворимость водорода в материале,  $S_{\text{эф}}$  ( $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{Па}^{0,5})$ ), может быть определена по формуле:

$$S_{\text{эф}} = \frac{P_{\text{эф}}}{D_{\text{эф}}} \quad (7)$$

При проведении мембранных экспериментов в АО «ВНИИНМ» имени академика А.А. Бочвара для определения водородопроницаемости перспективных реакторных материалов были использованы мембранные ячейки как с плоской, так и с цилиндрической мембранами (рис. 3).



а) плоская мембрана из ХН80МТЮ (до полировки)  
б) цилиндрическая мембрана из никеля НП2

Рис. 3. Внешний вид образцов для определения диффузионных характеристик изотопов водорода мембранным методом

На цилиндрических мембранах диффузия водорода в ходе эксперимента протекала снаружи внутрь мембраны. Рабочее давление газа на входной стороне образца поддерживали постоянным, так, что колебания давления на входе не превышало в течение всего эксперимента 5%. Уровень фонового газовыделения определяли при проведении холостого эксперимента, без использования водорода и он не превышал 10% от величины потока водорода на выходной стороне. Для проведения испытаний были разработаны чертежи, по которым были изготовлены образцы для диффузионных испытаний из никеля НП2 и сплава на основе никеля ХН80МТЮ – основного кандидатного материала для изготовления трубопроводов и других конструкций жидко-солевых реакторов. Для достижения глубокого вакуума на установке по определению диффузии водорода мембранным способом все газопроводные магистрали установки предварительно прогревали, одновременно откачивая их с помощью высоковакуумного поста. В качестве запорной арматуры применяли водородные приварные сильфонные вентили, рассчитанные для работы при давлении до 16 МПа и температурах до 200 °С. Прогрев мембранных аппаратов производили лабораторными печами шахтного типа. Режим их нагрева программировали контроллером температуры ТРМ-148. Давление молекулярного водорода в отдающем и в принимающем контурах мембранных аппаратов измеряли с помощью емкостных датчиков типа «Баратрон» с блоком питания и индикации PR4000, подсоединенных к управляющему компьютеру.

После достижения процессом диффузии водорода стационарного режима экспериментально определяемые величины давления водорода хорошо аппроксимируются линейной зависимостью от времени контакта мембраны с водородом (рис. 2а) по методу наименьших квадратов. Так в процессе объемнометрического метода обработки результатов эксперимента определяли время запаздывания  $t_3$ , которое использовали в формулах (1-4) при расчетах диффузионных характеристик.

Динамический метод требует использования функции зависимости потока водорода  $\Phi_H$  от времени (рисунок 2б), которая линейно связана с первой производной по времени зависимости давления водорода в приемном контуре мембранной ячейки. При определении потока водорода  $\Phi_H$  возникла необходимость в нахождении удобной для аппроксимации и дифференцирования эмпирической модельной функции зависимости давления водорода в приемном контуре от времени, которая бы позволила сгладить флуктуации, при этом полностью отражая характерные особенности и сохраняя физический смысл диффузионного процесса.

В качестве такой функции в работах [2-4] использовали выражение (8).

$$P_H(t) = \frac{A \cdot t - B}{1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^N} \quad (8)$$

После дифференцирования выражения (8) по  $t$  и умножения результата на

коэффициент  $K_H$  получили функцию потока водорода через мембрану  $\Phi_H(t)$ , зависимость его величины от продолжительности эксперимента (9):

$$\Phi_H(t) = K_H \cdot \frac{A \cdot \left[1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^N\right] - (A \cdot t - B) \cdot \left(\frac{B}{A}\right)^N \cdot \frac{N}{t^{N+1}}}{\left[1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^N\right]^2} \quad (9)$$

Функциональная зависимость (8) была использована также при разработке математической модели для аппроксимации S-образных зависимостей, характерных для различных физико-химических процессов, в частности, для описания процесса термического разложения гидрида бериллия [5].

Недостатками предложенной в [2-4] модели является сложность её представления в дифференциальном виде по уравнению [9] и наличие разрыва с неопределённостью типа  $\frac{0}{0}$  при времени эксперимента равном  $\frac{B}{A}$ .

Вместе с тем, представленная на рис. 2а зависимость давления водорода в приёмной ёмкости мембранной ячейки от продолжительности эксперимента имеет сходство с другой, более простой, чем выражение (8), математической функцией типа (10), чей график представлен на рис. 4.

$$f(x) = \ln(e^x + 1) \quad (10)$$

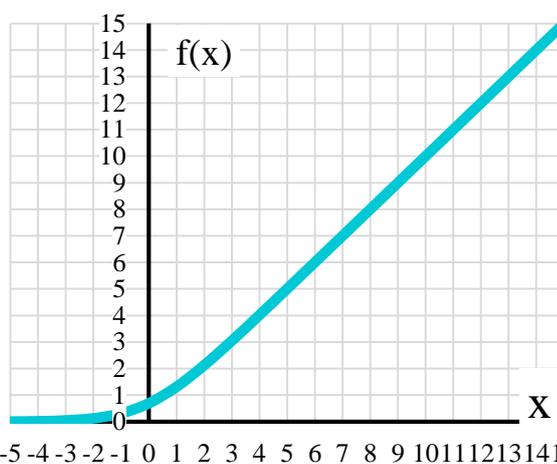


Рис. 4. График функциональной зависимости (10)

В отличие от использованной ранее функциональной зависимости (8), выражение (10) не имеет точек разрыва и определена в диапазоне значений аргумента от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Так же, как и в случае с зависимостью (8), в левой части график выражения (10) стремится к нулю, а в правой части асимптотически стремится к наклонной линейной зависимости. Производная функции (10), в отличие от выражения (9), имеет очень простой вид (11), удобный для вычислений.

$$f'(x) = \frac{e^x}{e^x + 1} \quad (11)$$

При нулевом значении аргумента выражение (10) принимает значение  $\ln 2$ , а уравнение асимптоты имеет вид  $f(x)=x$ . Для практического использования функций (10) и (11) в качестве математических моделей необходимо было внести в них дополнительные параметры, позволяющие перемещать их вдоль оси  $OX$ , изменять угол наклона асимптоты и минимальный радиус кривизны для графика уравнения (10). Легко видеть, что, умножая аргумент  $x$  в выражении (10) на различные коэффициенты, мы получим семейство функций, пересекающих ось  $OY$  в одной и той же точке  $(0; \ln 2)$ , но имеющие различные углы наклона асимптот (рис. 5).

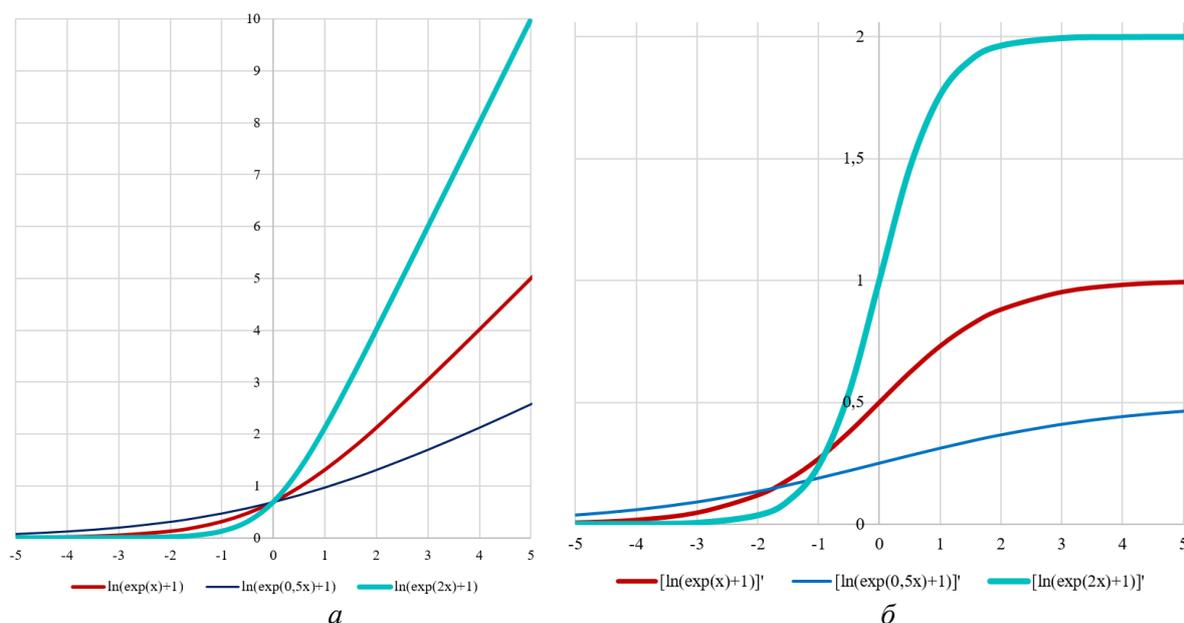


Рис. 5. Семейство функций с общим пересечением оси  $OY$ , но с различным углом наклона асимптоты (а), и их производные (б)

Если к аргументу экспоненты в выражении (10) добавлять различные слагаемые, то результатом будет семейство функций с графиками одного и того же вида, но смещёнными влево или вправо вдоль оси  $OX$  (рис. 6)

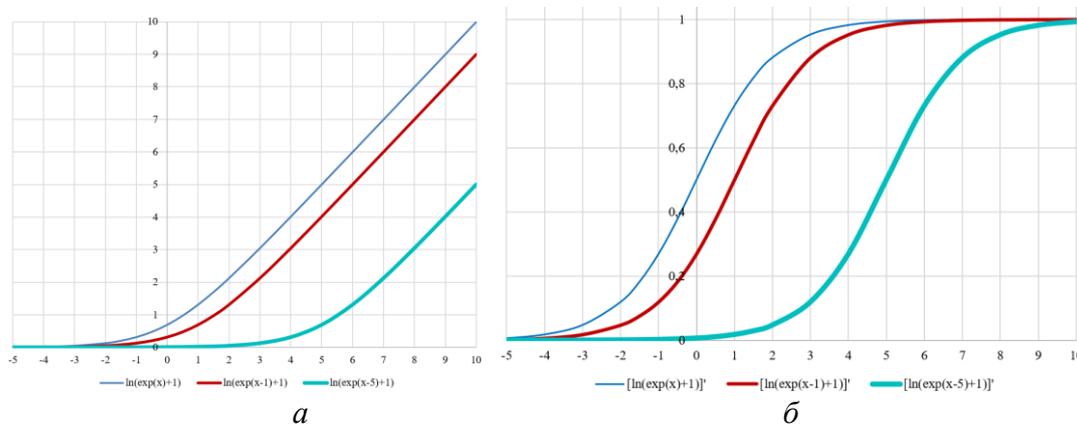


Рис. 6. Семейство функций со смещением по оси  $OX$  (а) и их производные (б)

При умножении на постоянный коэффициент всего выражения (10) мы одновременно изменим и угол наклона асимптоты, и сместим точку пересечения графика функции с осью  $OY$ . Однако, если при этом делить на тот же самый коэффициент аргумент выражения (10), то полученное семейство функций будет иметь одну и ту же асимптоту, но пересекать ось  $OY$  в различных точках, то есть иметь различные радиусы кривизны (рис. 7).

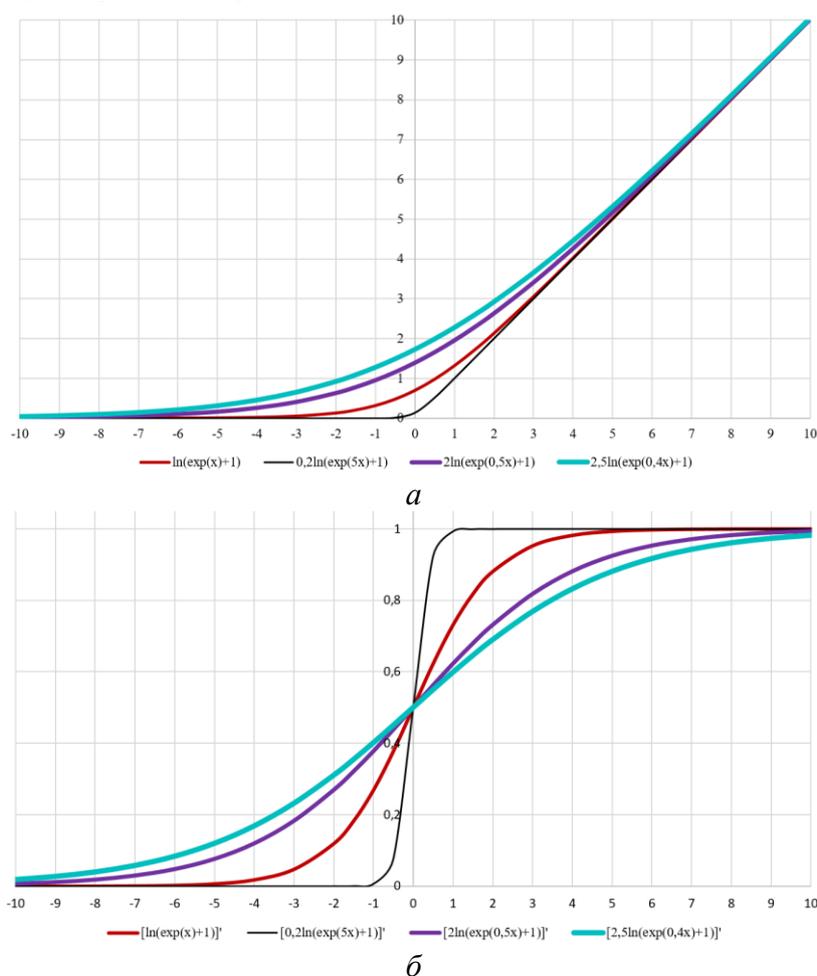


Рис. 7. Семейство функций различной крутизны, имеющих общую наклонную асимптоту (а) и их производные (б)

Умножение экспоненты в выражении (10) на постоянный коэффициент приведёт к тому же результату, что и добавление постоянного слагаемого к аргументу – сместит график функции вдоль оси  $Ox$ , как на рис. 6. Все прочие преобразования функции (10) приведут к таким её искажениям, что она уже не сможет быть использована в качестве модели для отражения характера изменения давления в приёмной ёмкости мембранной ячейки при натекании в неё водорода.

Таким образом, после несложной калибровки выражение (10) может быть использовано для представления зависимости давления водорода от продолжительности мембранного эксперимента и приведено к такому виду, чтобы асимптота его совпадала с уравнением установившейся диффузии в мембранном

эксперименте  $P_H(t)=At-B$  и оставался ещё дополнительный фактор  $K$ , с помощью которого можно было бы управлять крутизной перехода горизонтального участка зависимости в её наклонный участок. Так было получено выражение (12), отражающее изменение давления водорода в приёмной ёмкости  $P_H$  мембранной ячейки от времени  $t$ .

$$P_H(t) = \frac{1}{K} \ln \left[ e^{AK \left[ t - \left( \frac{B}{A} \right) \right]} + 1 \right] \quad (12)$$

Аналитическое дифференцирование выражения (12) позволяет получить выражение зависимости потока водорода через мембрану от продолжительности эксперимента (13).

$$\Phi_H(t) = K_H \cdot \frac{Ae^{AK \left[ t - \left( \frac{B}{A} \right) \right]}}{1 + e^{AK \left[ t - \left( \frac{B}{A} \right) \right]}} \quad (13)$$

где  $K_H$  – коэффициент перевода давления водорода в его количество,

$A$  и  $B$  – соответственно коэффициент и свободный член линейной регрессии установившегося процесса диффузии водорода  $P_H(t)=At-B$ ;

$K$  – коэффициент, характеризующий крутизну перехода процесса диффузии водорода в стационарный режим.

Новые математические модели (12) и (13) были нами применены для аппроксимации двух серий диффузионных экспериментов с плоскими и цилиндрическими мембранами. По наклонному участку зависимости давления водорода от времени для установившегося процесса диффузии методом наименьших квадратов находили величины  $A$  и  $B$  модели (12), а потом находили величину параметра  $K$ , при котором сумма квадратов отклонений модельных величин давления от экспериментальных была минимальна.

Для сравнения те же самые данные были аппроксимированы модельными функциями, предложенными нами ранее в [3], в соответствии с представленным в [3] алгоритмом по формулам (8) и (9).

Сопоставление двух математических моделей процесса натекания водорода в приёмную ёмкость и потока водорода представлено на рис. 8-11 и в табл. 1, 2 применительно к экспериментальным данным, полученным в АО «ВНИИНМ».

При расчёте коэффициентов корреляции модельных величин с экспериментальными (табл. 1 и 2) использовали только данные, находящиеся на начальном участке временной зависимости, вплоть до момента, когда величина потока водорода через мембрану достигала 0,95% его максимальной величины.

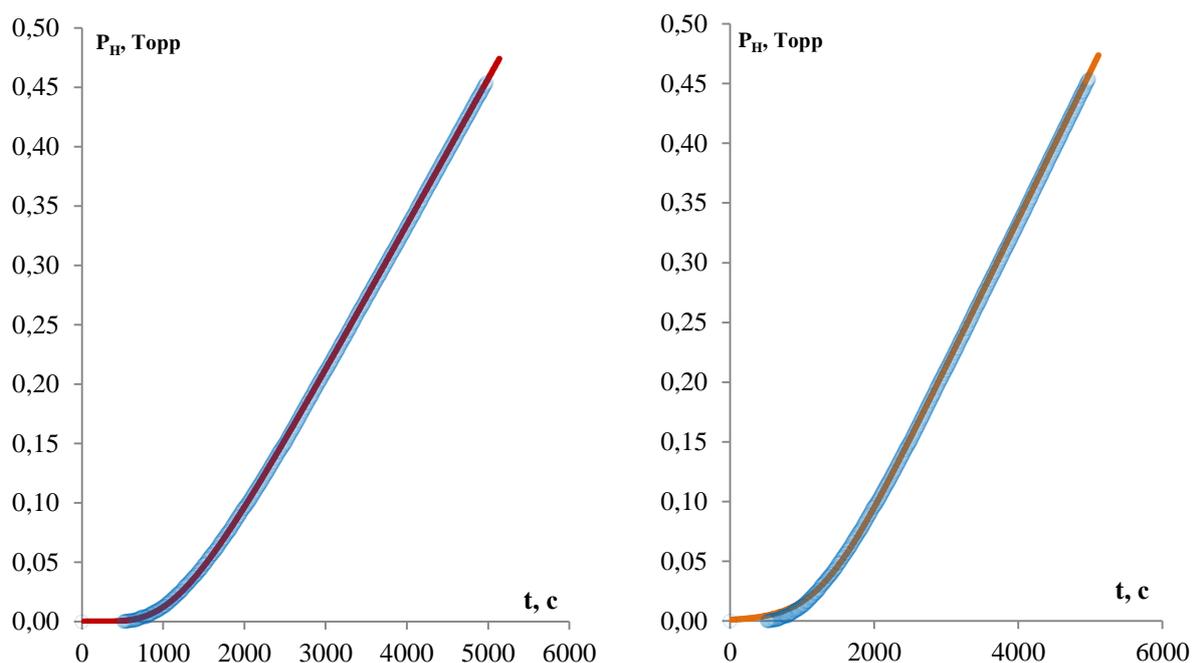


Рис. 8. Аппроксимация данных по давлению водорода в принимающем контуре после его диффузии через плоскую мембрану при 450 °С (синие маркеры).

Слева, красная линия – по модели (8), справа, оранжевая линия – по модели (12).

Площадь мембраны из сплава ХН80МТЮ – 2,84 см<sup>2</sup>, толщина 0,154 мм. Объем принимающего контура мембранной ячейки 62,7 см<sup>3</sup>, давление водорода в отдающем контуре 100,4 кПа

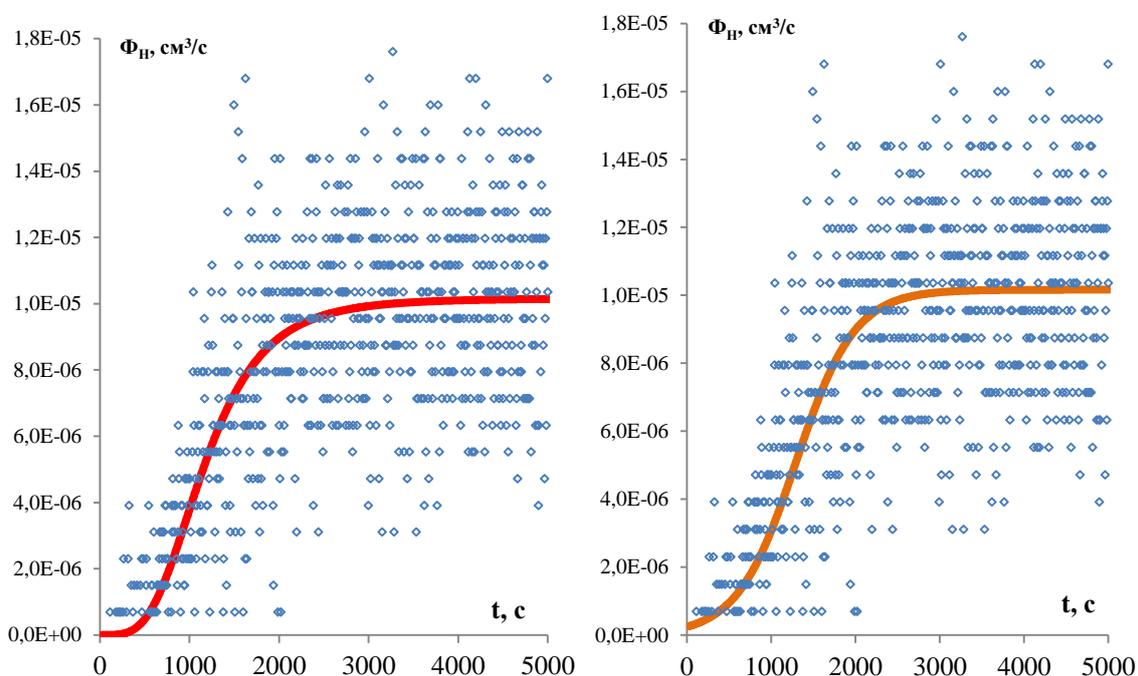


Рис. 9. Аппроксимация экспериментальных данных по потоку водорода через плоскую мембрану при 450 °С (синие маркеры).

Слева, красная линия – по модели (9), справа, оранжевая линия – по модели (13).

Площадь мембраны из сплава ХН80МТЮ – 2,84 см<sup>2</sup>, толщина 0,154 мм. Объем принимающего контура мембранной ячейки 62,7 см<sup>3</sup>, давление водорода в отдающем контуре 100,4 кПа.

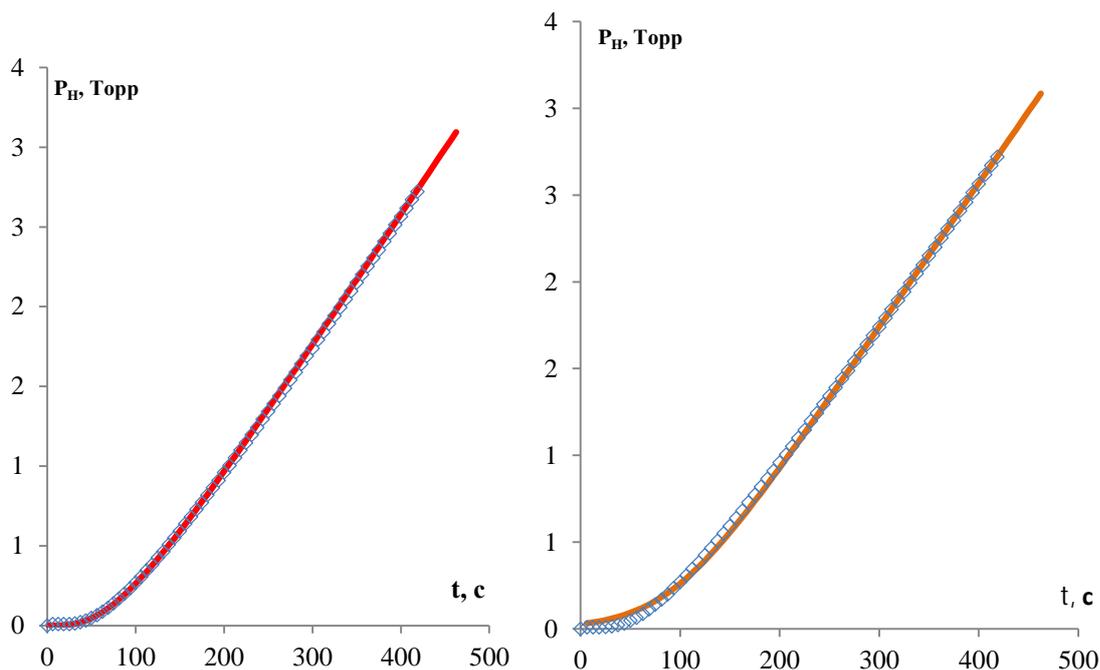


Рис. 10. Аппроксимация данных по давлению водорода в принимающем контуре после его диффузии через цилиндрическую мембрану при 476 °С (синие маркеры). Слева, красная линия – по модели (8), справа, оранжевая линия – по модели (12). Внешний радиус мембраны из никеля НП2 4,4 мм, высота 3 см, толщина 0,35 мм. Объем принимающего контура мембранной ячейки 60,5 см<sup>3</sup>, давление водорода в отдающем контуре 100,9 кПа.

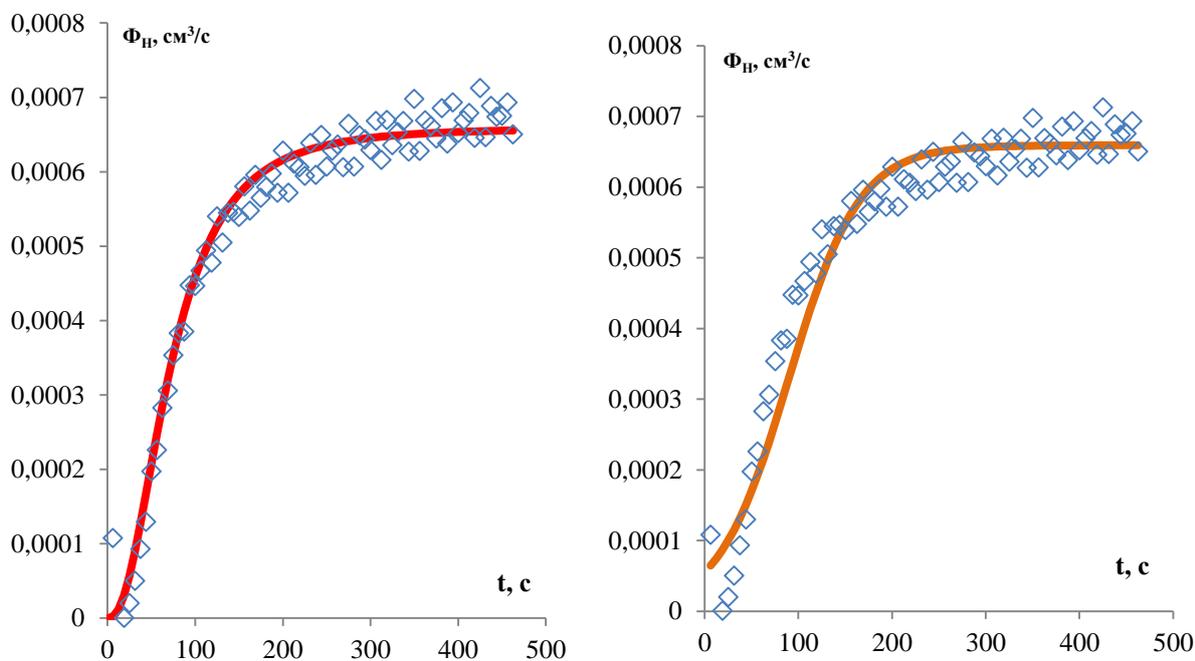


Рис. 11. Аппроксимация экспериментальных данных по потоку водорода через цилиндрическую мембрану при 476 °С (синие маркеры). Слева, красная линия – по модели (9), справа, оранжевая линия – по модели (13). Внешний радиус мембраны из никеля НП2 4,4 мм, высота 3 см, толщина 0,35 мм. Объем принимающего контура мембранной ячейки 60,5 см<sup>3</sup>, давление водорода в отдающем контуре 100,9 кПа

Таблица 1

Коэффициенты корреляции рассчитанных величин с экспериментальными данными по диффузии водорода для плоских мембран из сплава ХНМ80МТЮ

№	Температура, °С	Корреляция давления водорода $P_H$ (Торр) с расчётом по уравнению (8)	Корреляция потока водорода $\Phi_H$ (см <sup>3</sup> /с) с расчётом по уравнению (9)	Корреляция давления водорода $P_H$ (Торр) с расчётом по уравнению (12)	Корреляция потока водорода $\Phi_H$ (см <sup>3</sup> /с) с расчётом по уравнению (13)
1	450	0,99959	0,57317	0,99519	0,53936
2	520	0,92719	0,78425	0,99661	0,80485
3	600	0,99979	0,97248	0,99631	0,94836
4	670	0,99990	0,99137	0,99480	0,96591
5	750	0,99939	0,99440	0,99582	0,96965

Таблица 2

Коэффициенты корреляции  $R^2$  рассчитанных величин с экспериментальными данными по диффузии водорода для цилиндрических мембран из никеля НП2

№	Температура, °С	Корреляция давления водорода $P_H$ (Торр) с расчётом по уравнению (8)	Корреляция потока водорода $\Phi_H$ (см <sup>3</sup> /с) с расчётом по уравнению (9)	Корреляция давления водорода $P_H$ (Торр) с расчётом по уравнению (12)	Корреляция потока водорода $\Phi_H$ (см <sup>3</sup> /с) с расчётом по уравнению (13)
1	425,6	0,99860	0,98115	0,98531	0,87231
2	476	0,99978	0,98195	0,99144	0,93057
3	532	0,99985	0,98775	0,94346	0,85581
4	548	0,99806	0,99223	0,99091	0,93270
5	550	0,99947	0,97687	0,98800	0,90089
6	554	0,99734	0,99301	0,99526	0,95471
7	598	0,99997	0,95263	0,98800	0,91126
8	598,3	0,99767	0,99379	0,98321	0,91440
9	598,7	0,99824	0,98513	0,99068	0,92297

### Обсуждение результатов

По величине рассчитанных коэффициентов корреляции легко видеть, что новая математическая модель намного лучше аппроксимирует данные диффузионных экспериментов с плоскими мембранами, чем с цилиндрическими. С её помощью успешно можно обрабатывать сильно зашумлённые результаты, такие как на рис. 9,

получая сглаженные зависимости величин потока водорода и его давления в приёмной ёмкости от продолжительности эксперимента. Закономерно, что величины потока водорода, являясь дифференциальными величинами, при сопоставлении модели с экспериментом показывают меньшие величины коэффициентов корреляции, чем величины давлений водорода в приёмной ёмкости (табл. 1, 2), из-за шума, возникающего при численном дифференцировании экспериментальных результатов.

Сопоставление двух рассмотренных выше моделей между собой говорит о том, что почти во всех случаях первая модель даёт более точную аппроксимацию экспериментальных данных, чем функция типа  $\ln(\exp(x)+1)$ . Недостатком новой модели является то, что на начальном её участке рассчитанная по уравнению (9) величина потока водорода всегда отличается от нуля. Иногда это отклонение от нуля достаточно велико и приводит к существенной потере точности аппроксимации, как в случае, представленном на рис. 11 для эксперимента с цилиндрическими мембранами. В связи с этим, несмотря на такие достоинства функции типа  $\ln(\exp(x)+1)$  как её простота и отсутствие точки разрыва с неопределённостью типа  $0/0$ , следует признать, что разработанная ранее функция для аппроксимации данных диффузионного мембранного эксперимента по уравнениям (8) и (9) даёт более качественную аппроксимацию, чем аппроксимация по формулам (12) и (13). Тем не менее, коэффициенты диффузии водорода и водородопроницаемость исследованных конструкционных материалов, рассчитанные с использованием новой аппроксимирующей функции, полностью совпали с величинами, полученными нами ранее, и с литературными данными [6, 7], что свидетельствует о возможности её практического использования.

### **Выводы**

Таким образом, разработана и математически обоснована новая функциональная математическая зависимость типа  $\ln(\exp(x)+1)$ , позволяющая аппроксимировать процесс натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны. На примере экспериментальных данных, полученных для мембран из никеля НП2 и сплава ХН80МТЮ, показана возможность её использования для расчёта потока водорода через конструкционные материалы по зависимости давления водорода в приёмной части мембранной ячейки от продолжительности эксперимента, даже в случае сильной зашумлённости экспериментальных данных. Показано, что данные диффузионных экспериментов с плоскими мембранами новая математическая модель аппроксимирует лучше, чем в случае с цилиндрическими мембранами.

### **Список литературы**

1. ОСТ 95 10447-91 *Материалы ядерных реакторов конструкционные. Метод исследовательских реакторных испытаний на водородопроницаемость.* Москва, 1992, -25 с.
2. Семенов А.А., Аникин А.С., Лизунов А.В., Букин А.Н., Беляков М.И., Забиров Н.Е., Крюкова А.С., Лесина И.Г., Козлова Е.В. *Аппроксимация процесса натекания водорода при его диффузии*

*через металлические мембраны // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2021. Выпуск 4 (110). С. 23-35.*

*3. А.С. Аникин. Определение диффузионных характеристик трития в конструкционных и функциональных материалах реакторных установок различных типов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. М.: АО «ВНИИИМ», 2024.*

*4. А.С. Аникин, А.А. Семенов, О.А. Кучеров. Сопоставление функциональных математических зависимостей для описания процесса натекания водорода в мембранном эксперименте // Сборник тезисов докладов 8-й Международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» и 17-й Международной Школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2024). – Саров, 2024.*

*5. Семенов А.А., Козлова Е.В., Горлевский В.В., Шевердяев М.С. Выбор функциональной математической зависимости для эмпирического описания процесса термического разложения гидрида бериллия // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2023. Выпуск 3 (119). С. 42-64.*

*6. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967.*

*7. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. Москва, Энергоатомиздат, 1991 г., -1232 с.*

УДК 542.61

## ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ

*А.М. Сафиулина<sup>1,2</sup>, И.Г. Лесина<sup>1</sup>, А.А. Семенов<sup>1</sup>, А.В. Лизунов<sup>1</sup>*  
*<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*  
*<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*Исследовано распределение азотной кислоты в системе «2,32 моль/л водный раствор нитрата кальция – метилизобутилкетон» при моделировании противоточного экстракционного каскада в четыре ступени.*

Ключевые слова: жидкостная экстракция, азотная кислота, метилизобутилкетон, высаливатель.

## EXTRACTION OF NITRIC ACID WITH METHYL ISOBUTYL KETONE IN THE PRESENCE OF SALTING-OUT AGENT

*A.M. Safiulina<sup>1,2</sup>, I.G. Lesina<sup>1</sup>, A.A. Semenov<sup>1</sup>, A.V. Lizunov<sup>1</sup>*  
*<sup>1</sup>JSC «VNIINM», Moscow*  
*<sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow*

*The distribution of nitric acid in the «2,32 mol/L aqueous solution of calcium nitrate – methyl isobutyl ketone» system has been studied when modeling a four-stage countercurrent extraction cascade.*

Keywords: liquid extraction, nitric acid, methyl isobutyl ketone, salting-out agent.

Метиизобутилкетон (МИБК) является традиционным, известным ещё с позапрошлого века реагентом для жидкостной экстракции, широко применявшимся как в аналитической химии, так и в химической технологии, в первую очередь, при гидрометаллургическом извлечении, концентрировании и разделении цветных, редких, рассеянных и радиоактивных элементов [1]. Экстракционные свойства МИБК обеспечиваются донорной функцией ацетогруппировки, входящего в его молекулу (рис. 1).

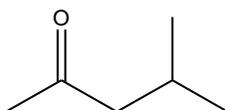


Рис. 1. Структурная формула метилизобутилкетона

Несмотря на большое количество публикаций, в которых МИБК используют в качестве экстрагента, некоторые из вопросов до сих пор не были рассмотрены в полной

мере. Так, в открытых литературных источниках нам не удалось найти данных по экстракции азотной кислоты метилизобутилкетонем в присутствии высаливателей. Вместе с тем, азотная кислота является основой азотнокислотных растворов, широко используемых в гидрометаллургической практике в технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, в частности, при разделении редкоземельных элементов и в Пурекс-процессе при переработке отработавшего ядерного топлива с последующим выделением из него урана, плутония и продуктов деления.

Высаливателями называют солевые компоненты, специально добавляемые в водную фазу при жидкостной экстракции, для того чтобы повысить коэффициенты распределения целевого компонента, то есть для того, чтобы способствовать его переходу в органическую фазу [2].

Для восполнения недостающих экспериментальных данных нами был проведен ряд экспериментов по экстракции азотной кислоты метилизобутилкетонем в присутствии нитрата кальция, имеющего важное значение для химической технологии.

#### Экспериментальная часть

**Исходные вещества:** в работе использовали метилизобутилкетон квалификации ч, нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации ч, азотную кислоту квалификации чда.

**Растворы** готовили объемно-весовым методом. Раствор (2,32 моль/л) нитрата кальция готовили растворением точной навески в растворе 1 моль/л азотной кислоты. Концентрацию азотной кислоты в растворе уточняли титриметрически с бромтимоловым синим (приготовленным по методике [3] – 0.1% в 10% растворе спирта, рН переход 6-7 желтая – синяя).

**Анализ** содержания азотной кислоты в обеих фазах осуществляли титриметрически с бромтимоловым синим с использованием бюретки на 25 мл с ценой деления 0,1 мл с точностью 0,05 мл, что обеспечивает менее 5% ошибки при анализе.

**Методика эксперимента:** В настоящем эксперименте противоточный экстракционный каскад был смоделирован по методу Альдерса [3, 4]. Операционная схема проведения четырехступенчатой противоточной экстракции одним растворителем при использовании четырех делительных воронок приведена на рис. 2. Для выполнения поставленной задачи провели предварительное насыщение метилизобутилкетона азотной кислотой при контакте с раствором 2,32 моль/л  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  в девять ступеней, после насыщения концентрация азотной кислоты в органической фазе составила 0,82 моль/л. Количество контактов для насыщения органической фазы свежим водным 2,32 моль/л раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  ограничивалось изменением содержания азотной кислоты в водной фазе после контакта.

В соответствии со схемой, приведённой на рис. 2, исходную водную фазу подавали на первую ступень каждого цикла, после экстракции рафинат передавали на следующую ступень этого же цикла. Таким образом, рафинат двигался по цепочке 1-2-3-4 в каждом цикле, т.е. 0-И1-И2-И3-И4; следующая порция исходного водного

раствора проходила снова ряд этих же ступеней 0-III-III2-III3-III4 и т.д., а после четвертой ступени (в каждом цикле) рафинат выводили из каскада.

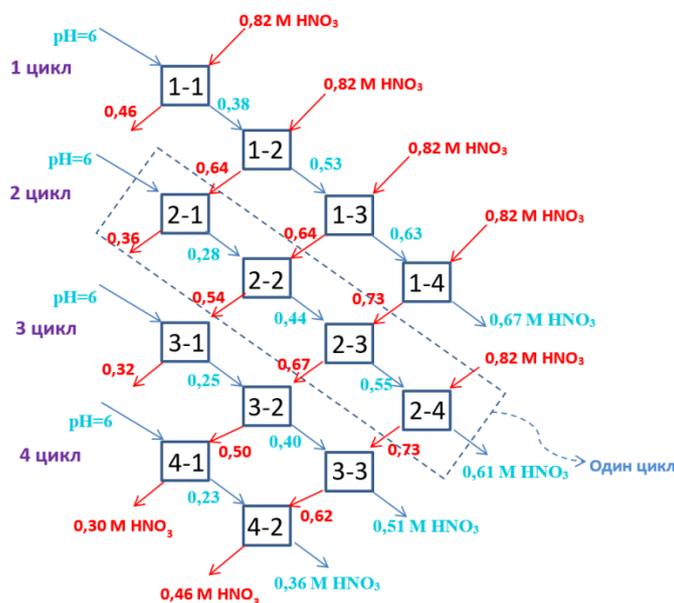


Рис. 2. Операционная схема проведения четырехступенчатой противоточной экстракции одним растворителем при использовании четырех делительных воронок

Исходный раствор экстрагента передавали на четвертую ступень каждого цикла (а перед запуском экстракционного каскада также на все ступени первого цикла), после чего органическую фазу переводили на предыдущую ступень следующего цикла. Таким образом, органическая фаза двигалась по цепочке I2-III1; I3-II2-III1; I4-II3-III2-IV1, а после первой ступени в каждом цикле её выводили из каскада. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

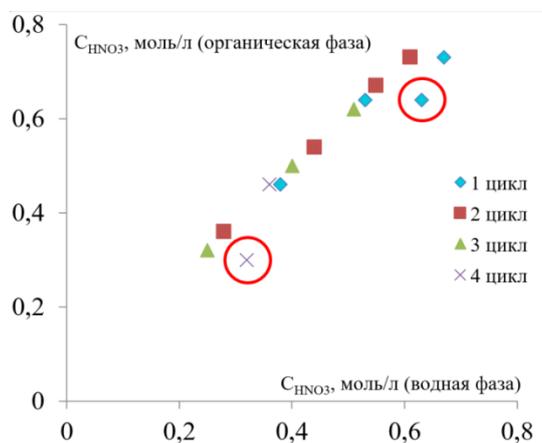


Рис. 3. Распределение азотной кислоты в четырехступенчатом противоточном каскаде. В красных кружках приведены данные, которые были отбракованы как не согласующиеся с прочими экспериментальными результатами

### **Выводы**

Сопоставление полученных данных по экстракции азотной кислоты с ранее известными литературными [1] показывает, что, как и следовало ожидать, присутствие высаливателя существенно способствует переходу азотной кислоты из водной фазы в органическую. Методом экспериментального моделирования экстракционного четырехступенчатого каскада «в системе 2,32 моль/л водный раствор нитрата кальция – метилизобутилкетон» была получена изотерма экстракции, которую предполагается использовать в технологии цветных, редких и радиоактивных элементов.

### **Список литературы**

1. Николотова З.И. Справочник по экстракции / под общ. ред. д-ра хим. наук А.М. Розена. Экстракция нейтральными органическими соединениями: справочник по экстракции / З.И. Николотова, Н. А. Карташова. – Москва: Атомиздат, 1976-1978 – Москва : Атомиздат, 1976. – 598 с.
2. Розен А.М. Физическая химия экстракционных равновесий. В кн. Экстракция, теория, применение, аппаратура. Под ред. д-ра техн. наук А.П. Зефирова и канд. хим. наук М.М. Сенявина Вып.1. М.: Атомиздат, 1962, С. 6.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, М : Химия, 1989, 453 с.
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия. 1966. 724 с.
5. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 258 с.

# **ЭНЕРГЕТИКА**

УДК 614.876

## ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

*В.Л. Софронов, Е.Ю. Карташов*

*Северский технологический институт – филиал Национального  
исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск  
vlsofronov@mephi.ru; kart.62@yandex.ru*

*В.Ю. Селявский, Д.Г. Ходус*

*АО «Сибирский химический комбинат», ГК «Росатом», Северск  
shk@atomsib.ru; shk@atomsib.ru*

*А.Г. Цовьянов, А.Е. Карев*

*ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва  
atsovyan@mail.ru; karev17@gmail.com*

*В работе рассмотрена кинетика процесса взаимодействия порошков и аэрозолей нитридов урана и плутония с кислородом и влагой воздуха помещений по изготовлению смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, установлены типы образующихся при окислении химических соединений, а также приведена оценка типа химического соединения при ингаляции. Порошки для исследований отбирали на экспериментальном участке по изготовлению СНУП-топлива в процессе его работы. В результате проведенных исследований установлено, что реакционные свойства твердых частиц нитридов урана, плутония и их смесей зависят от многих факторов: размеров частиц; среды, в которой находятся частицы; влажности атмосферы; химического состава продуктов и многих других факторов. С помощью масс-спектрометрического и рентгеноструктурного анализов показано, что на поверхности частиц СНУП размерами 100-500 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами тетраоксида углерода, образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее окисление СНУП порошков. Частицы же СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также  $U_3O_8$ . Результаты исследований типа соединения при ингаляции радиоактивных аэрозолей методом диализа в растворе Рингера показали, что относительное содержание в смеси химических соединений радионуклидов, принадлежащих к типу соединения при ингаляции  $M$  (медленно-растворимые соединения), составляет 76-86%.*

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, тетраоксид углерода, твердые микрочастицы, аэрозоли, тип соединения при ингаляции.

## STUDIES OF THE REACTION PROPERTIES OF MIXED NITRIDE URANIUM- PLUTONIUM FUEL IN THE AIR ENVIRONMENT

*V.L. Sofronov, E.Yu. Kartashov*

*STI MEPHI*

*V.Yu. Selyavskiy, D.G. Hodus*

*Joint Stock Company «Siberian Chemical Combine»*

*A.G. Tsovyanov, A.E. Karev*

*SRC FMBC of FMBA, Moscow, Russia*

*The paper examines the kinetics of the interaction process between powders and aerosols of uranium and plutonium nitrides with oxygen and moisture in the air of production facilities for manufacturing dense mixed nitride fuel. It identifies the types of chemical compounds formed during oxidation and provides an assessment of the chemical compound type during inhalation. The powders for the research were collected from the experimental section of the SNUP (Mixed Nitride Fuel) production process during its operation. The conducted studies reveal that the reactive properties of solid particles of uranium, plutonium, and their mixtures depend on various factors, including particle size, the surrounding environment, atmospheric humidity, chemical composition of products, and other factors. Mass spectrometric and X-ray structural analyses demonstrate that stable and strong films of uranium and plutonium dioxides form on the surface of SNUP particles with sizes ranging from 100 to 500  $\mu\text{m}$ , as well as on particles smaller than 10  $\mu\text{m}$ , but isolated from the air atmosphere by carbon tetrachloride vapors. These films impede further oxidation of SNUP powders. On the other hand, SNUP particles with sizes smaller than 10  $\mu\text{m}$ , not protected from the air atmosphere, undergo instantaneous oxidation to uranium and plutonium dioxides, as well as  $\text{U}_3\text{O}_8$ . According to the results of the inhalation study on the type of compounds of radioactive aerosols using the dialysis method in Ringer's solution, it is shown that the relative content of the chemical compounds of radionuclides belonging to the type of slowly-soluble compounds (M type) is 76 - 86% in the compound mixture.*

Keywords: mixed nitride uranium-plutonium fuel, MNUP, carbon tetrachloride, aerosol, lung absorption type.

### Введение

Смешанный нитрид урана и плутония (СНУП) рассматривается в качестве перспективного топлива для реакторов на быстрых нейтронах [1]. Работа на экспериментальном участке по изготовлению СНУП-порошков связана с опасностью загрязнения радиоактивными веществами воздушной среды рабочей зоны, оборудования, полов, спецодежды и кожных покровов. К основным причинам, приводящим к загрязнению, относятся:

- дефекты камерных перчаток;
- россыпь радиоактивных веществ;
- проведение ремонтных и профилактических работ, связанных со вскрытием загрязненного оборудования;
- негерметичность боксов и др.

Свойства и поведение СНУП соединений при попадании в воздух рабочей зоны, при ингаляционном поступлении в организм, при контакте с кожей персонала на данный момент недостаточно изучены.

К основным физико-химическим характеристикам радиоактивных микрочастиц и аэрозолей, определяющих ожидаемую эффективную дозу внутреннего облучения при ингаляционном поступлении относятся: нуклидный состав, дисперсность, тип соединения при ингаляции.

Определение радионуклидного состава в зависимости от типа радионуклида и решаемых задач может проводиться с помощью гамма-спектрометрии, альфа-спектрометрии (с предварительной радиохимической пробоподготовкой), жидко-сцинтилляционной спектрометрии, а также масс-спектрометрии.

Исследование дисперсного состава радиоактивных аэрозолей, как правило, проводят с помощью импакторов. Работа данных устройств основана на принципе инерционного осаждения. Измеряя активность аэрозольных частиц, осажденных на подложках импактора, строят гистограммы распределения активности радионуклидов по аэродинамическим диаметрам (АД) и определяют параметры этого распределения – медианный по активности аэродинамический диаметр (АМАД) и стандартное геометрическое отклонение.

Определение типа соединения при ингаляции проводят методом диализа через мембранные фильтры в имитаторе легочной жидкости (например раствор Рингера) [2, 3], а при известном химическом составе аэрозольных частиц - в соответствии с приложением 3 к НРБ-99/2009 [4].

Целью работы являлось определение времени и кинетики процесса взаимодействия порошков нитридов урана и плутония с кислородом и влагой воздуха помещений по изготовлению плотного смешанного нитридного топлива и установление типа образующихся при окислении химических соединений, а также оценка типа химического соединения при ингаляции.

Уран образует три нитрида: мононитрид UN, полуторный нитрид  $U_2N_3$  и динитрид  $UN_2$ . Отмечено, что нитриды легко окисляются: на воздухе при 150-200 °С воспламеняются и сгорают с образованием  $UO_3$  или  $U_3O_8$ . Нитриды медленно окисляются концентрированной  $HNO_3$ , не взаимодействуют с горячими или холодными  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , разлагаются расплавами щелочей [5, 6]. В тонкоизмельченном виде (размер частиц менее 10 мкм) UN пирофорен при комнатной температуре [7]. В работе [8] также отмечено, что порошок UN с частицами крупностью 2-12 мкм способен самопроизвольно возгораться на воздухе.

С азотом плутоний образует одно соединение – моонитрид PuN, который представляет собой черное хрупкое вещество. Порошкообразный PuN реагирует с кислородом при 200 °С и воспламеняется при 280-300 °С с образованием PuO<sub>2</sub>. Во влажном O<sub>2</sub> скорость окисления увеличивается: в присутствии водяного пара 500 частей на миллион при 279 °С процесс протекает в 3 раза быстрее [9].

Смешанные нитриды состава (U<sub>0,7</sub>Pu<sub>0,3</sub>)N, полученные горячим прессованием при температурах около 1500 °С, значительно более устойчивы, чем чистый PuN, при воздействии атмосферной влаги. Отмечено, что смешанный нитрид (U,Pu)N менее коррозионностоек, чем UN. Сопротивление коррозии уменьшается с увеличением содержания Pu [10].

Для нитрида плутония отмечено, что порошкообразный PuN с размером частиц 80 меш (около 180-190 мкм) при комнатной температуре легко окисляется на воздухе, полностью превращаясь в оксид через 1-3 суток. Свежеприготовленный тонкий порошок PuN с частицами крупностью 1 мкм самопроизвольно возгорается на воздухе.

### **Материалы и методы исследований**

Для исследований использовали три образца СНУП топлива после операции карботермического синтеза: СНУП-1: измельченный в ступке порошок с размерами частиц менее 500 мкм; СНУП-2 и СНУП-3: измельченный в аппарате вихревого слоя (АВС) порошок с размерами частиц менее 10 мкм. Причем пробу СНУП-2 хранили в среде жидкого тетраоксида углерода (CCl<sub>4</sub>). Выбор тетраоксида углерода для пробы СНУП-2 обусловлен тем, что плотность его паров при испарении в 5,5 раза выше плотности воздуха, что обеспечивает изоляцию проб от контакта с воздухом.

Для исследований из каждой пробы СНУП отбирали в бюксы и взвешивали по 2 пробы порошков в количестве по 5,0 г. Первая проба – для проведения рентгеноструктурного анализа; вторая проба – для исследований морфологии частиц порошков.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD-7000». Исследования морфологии частиц порошков и элементного состава азота и кислорода в зависимости от времени проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta Inspect S с энергодисперсионным детектором EDAX. Анализ по определению массовой доли азота и кислорода проводили на анализаторе LECO; измерение содержания урана и плутония – на масс-спектрометре «TRITON+»; через 2, 6, 24, 48 и 96 часов проводили повторный анализ. Оценку типа соединения при ингаляции проводили методом диализа через мембранные фильтры в имитаторе легочной жидкости.

### Результаты и обсуждение

**Рентгенофазовый и структурный анализ.** Целью исследования являлось определение изменения фазового и структурного состава различных образцов СНУП топлива в процессе их хранения. Дифрактометр рентгеновский «Shimadzu XRD-7000» предназначен для измерения угловой зависимости интенсивности отражённого от вещества излучения для последующего вычисления значений параметров кристаллической решетки и оценки качественного фазового состава с использованием баз кристаллографических данных [11, 12].

Подготовку проб для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили в следующем порядке: пробы №1 (СНУП-1), №2 (СНУП-2), находящиеся в герметичной таре, загружали в защитный бокс с воздушной атмосферой разряжением 20 мм вод. ст. и производили вскрытие тары. Для исключения окисления СНУП-порошка пробы заливали  $CCl_4$  и производили загрузку порошка в кювету для РСА, после чего кювету с пробой устанавливали в держатель дифрактометра. После испарения  $CCl_4$  производили съемку рентгенограмм. Через определенные промежутки времени производили повторные съемки без извлечения анализируемой пробы из защитного бокса дифрактометра.

Методика проведения работы: съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $K\alpha$  излучения меди, которое представляет собой дублет  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  с длинами волн 1,54051 Å и 1,54433 Å. Скорость съемки устанавливали  $1^\circ 2\Theta/\text{мин}$  и проводили в углах от  $10^\circ$  до  $80^\circ 2\Theta$  для определения фазового состава. Для обработки рентгенограмм использовали программы Crystallographica с картотекой PDF-2 – для анализа фазового состава и пакет прикладных программ PDWin – для определения положения и интенсивностей дифракционных  $K\alpha_1$  пиков. При проведении съемки рентгенограмм фактическая погрешность составляла  $0,02...0,01^\circ 2\Theta$ , которую определяли с помощью эталона, в качестве которого использовали порошок кремния.

РСА пробы №1 проводили от исходного состояния и после хранения в течение 2, 6, 24 и 96 часов. На рентгенограммах от исходного состояния (рис. 1, а) и хранения в течение 24 ч (рис. 1, б) наблюдались интенсивные дифракционные пики от гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки  $(U, Pu)N$ , также отмечено наличие дифракционного пика слабой интенсивности, положение которого соответствует линии (111)  $UO_2$ . После хранения в течение 96 ч на рентгенограмме отмечен значительный рост дифракционных пиков, принадлежащих  $UO_2$  (рис. 1, в).

На рентгенограммах пробы №2, снятых от исходного состояния и после хранения в течение 2 часов, присутствовали интенсивные дифракционные пики от ГЦК решетки  $(U, Pu)N$ . Дополнительно наблюдаются дифракционные пики слабой интенсивности, которые можно отнести к линиям (111)  $UO_2$  и (200)  $U_2N_3$  (рис. 2, а, б).

Анализ рентгенограммы пробы №2 после хранения в течение 96 ч показывает, что помимо интенсивных дифракционных отражений, принадлежащих (U, Pu)N, присутствуют пики  $UO_2$ , интенсивность которых значительно возросла (рис. 2, в).

На рис. 2, г показана зависимость интенсивности дифракционных отражений  $UO_2$  от времени выдержки порошка пробы №2. Из рисунка видно, что интенсивность дифракционных отражений  $UO_2$  в пробе ШУП-2 за 96 часов возросла в 10 раз.

При подготовке порошка пробы №3 (ШУП-3) (без использования  $CCl_4$ ) произошло интенсивное окисление. РСА показал, что продуктами этого процесса явилась смесь диоксидов урана и плутония (U, Pu) $O_2$ , а также  $U_3O_8$  (рис. 1, г).

**Микрорентгеноспектральный анализ.** Целью исследования являлось определение микроструктуры и химического состава различных образцов ШУП в процессе их хранения. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на РЭМ Quanta Inspect S с энергодисперсионным детектором EDAX [13]. Получение и обработку данных МРСА проводили с помощью специализированного прикладного и лицензированного программного обеспечения. Пробы для анализа на электронном микроскопе подготавливали от соответствующих порошков, которые использовали для РСА. Для подготовки проб порошок наносили на чистую полированную поверхность, после чего порошок переносили на поверхность проводящего углеродного скотча, заранее приклеенного к переносному столику. Далее столик устанавливали в камеру электронного микроскопа. Условия проведения анализа:

- разгонное напряжение пучка электронов – 20 кВ;
- остаточное давление в камере электронного микроскопа –  $2...3 \cdot 10^{-3}$  Па.

После проведения анализа столик с пробой извлекали из камеры электронного микроскопа и оставляли в защитном боксе для последующего изучения через заданные промежутки времени.

Морфология частиц порошка от проб №№1, 2 и 3 при различных увеличениях представлена на рис. 3, из чего следует, что основная масса порошка пробы №1 представлена частицами размером от 100 до 500 мкм, и в небольшом количестве наблюдаются частицы размером от 5 до 100 мкм (рис 3, а.). При большем увеличении видно, что на поверхности крупных частиц находятся фрагменты размером менее 5 мкм (рис. 3, б).

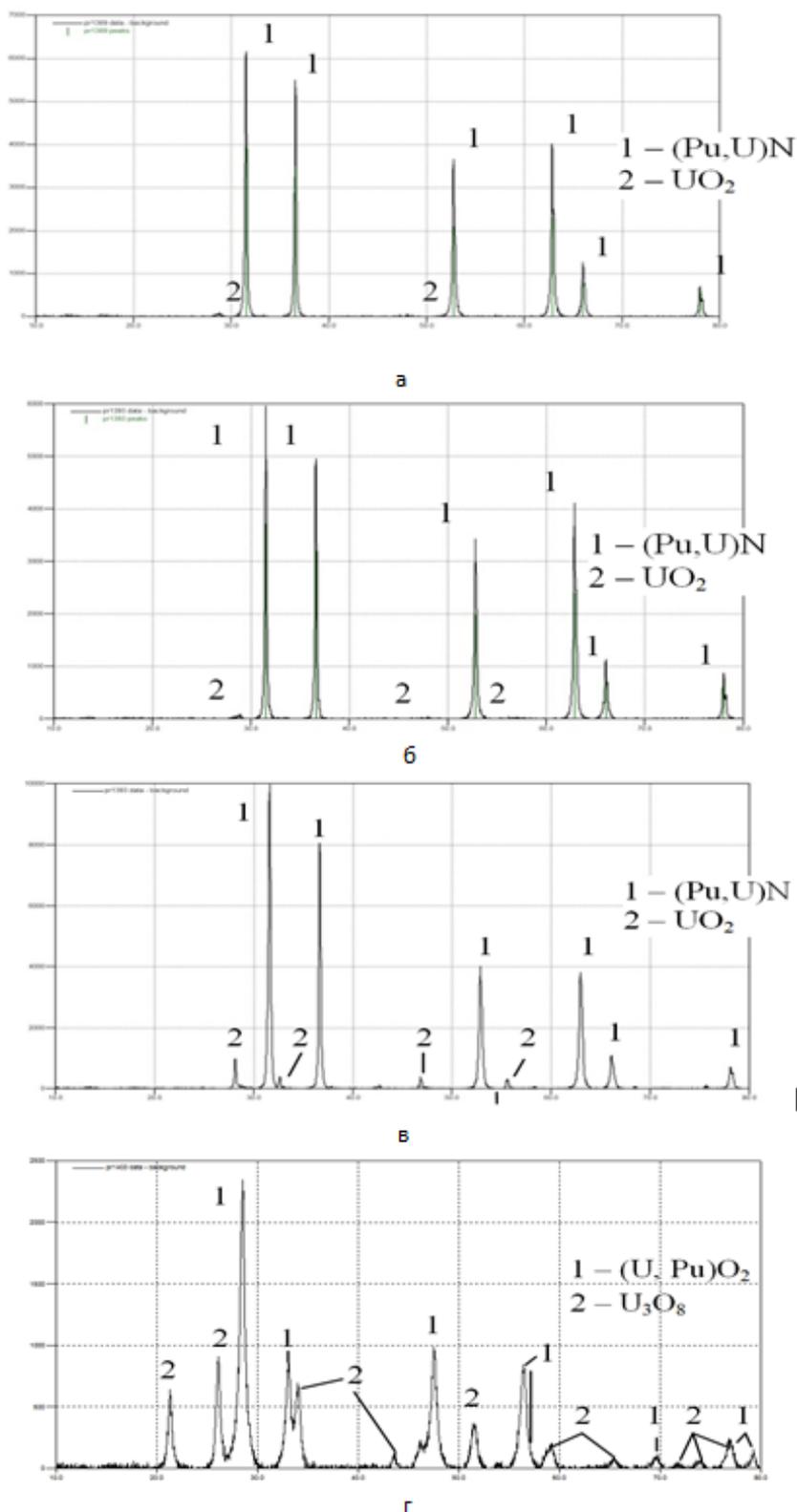


Рис. 1. Рентгенограмма частиц порошка пробы №1 (а-в) и пробы №3 (г):  
а, г – исходное состояние; б – после выдержки в течение 24 ч.; в – 96 ч

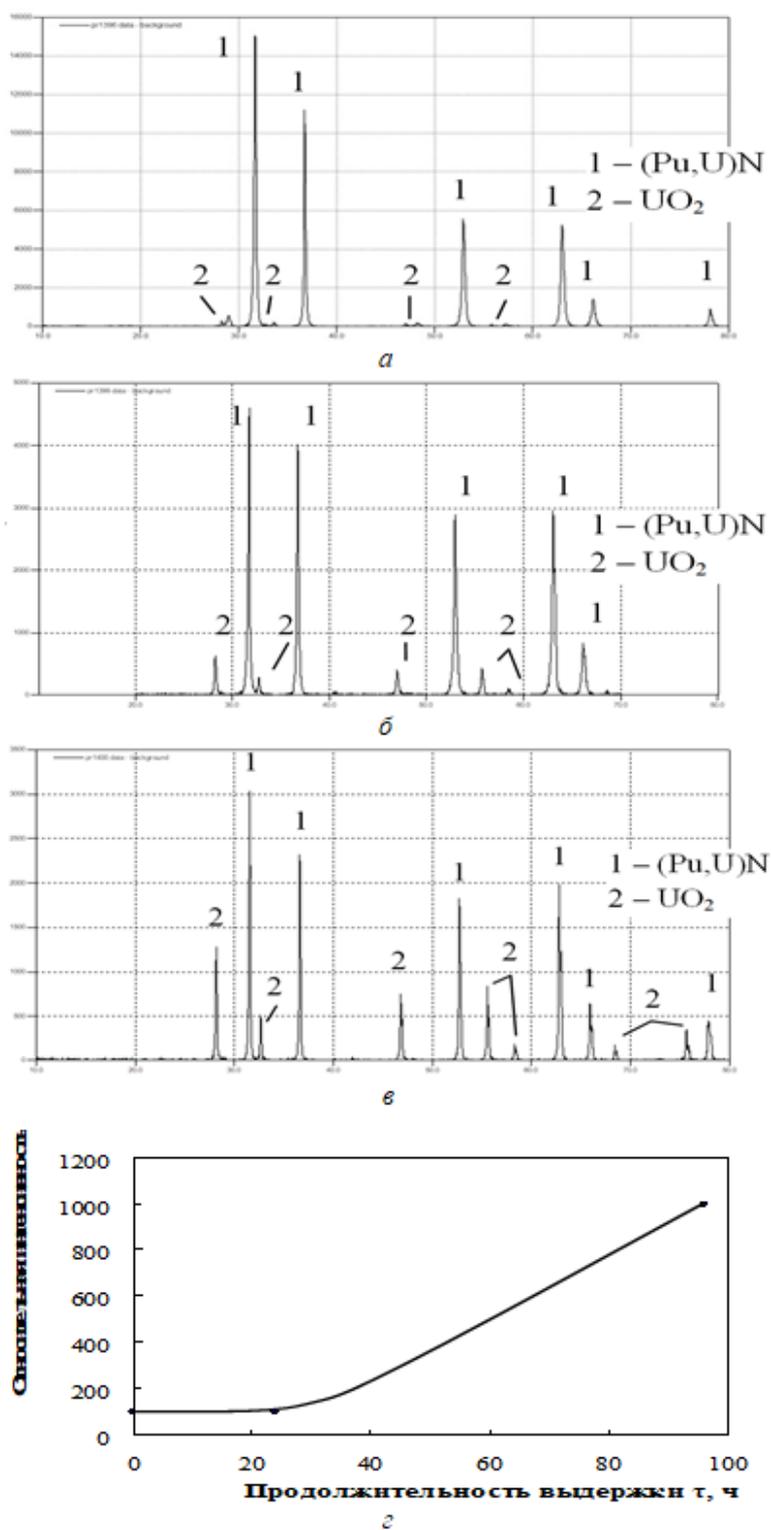


Рис. 2. Рентгенограмма частиц порошка пробы №2 (а-в) и зависимость интенсивности дифракционных отражений  $UO_2$  от времени (г):  
а – исходное состояние; б – после выдержки в течение 2 ч.; в – 96 ч.

Частицы порошка проб №№2, 3 имеют размер от 3 до 7 мкм, также присутствуют частицы размерами менее 3 мкм (рис. 3, в-г).

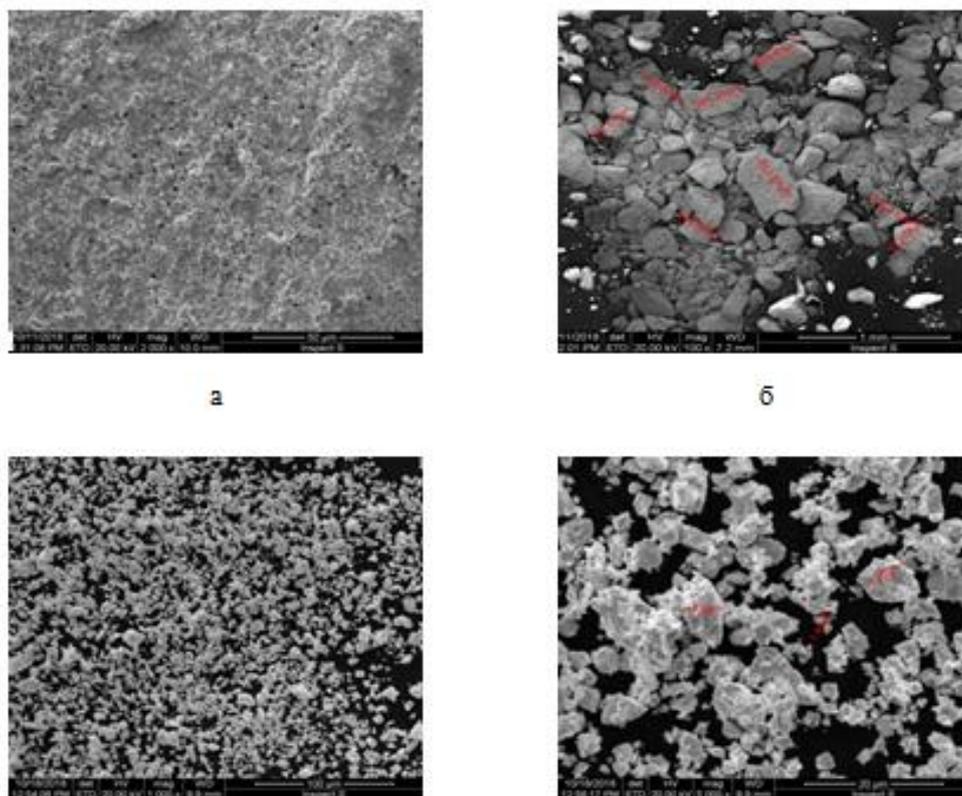


Рис. 3. Морфология частиц порошка проб: а – пробы № 1, увеличение 100 х; б – увеличение 2000 х; в – пробы №2, №3: увеличение 1000 х; г – увеличение 5000 х

МРСА от порошка пробы №1 проводили от исходного состояния после хранения в течение 2, 6, 24, 96 и 192 часов. Динамика окисления порошка пробы №1 наблюдалась на частицах размером менее 5 мкм, расположенных на поверхности значительно более крупной частицы (не менее 100 мкм). Результаты картирования поверхности исходного материала представлены на рис. 4,(а-д). После его хранения в течение 24 ч обнаружены незначительные изменения по наличию кислорода (рис. 4, е), а после хранения материала СНУП в течение 96 и 192 ч картирование в характеристическом излучении кислорода показало наличие крупных окисленных частиц (рис. 4, ж-з).

МРСА от порошка пробы №2 не удалось провести, так как в состав клеящей основы углеродного проводящего скотча входит кислород, интенсивность характеристического излучения которого перекрывает интенсивность излучения кислорода, находящегося на микроразмерных частицах порошка.

В ходе подготовки порошка пробы №3 для МРСА произошло полное окисление нитридов урана и плутония до их диоксидов и октаоксида триурана.

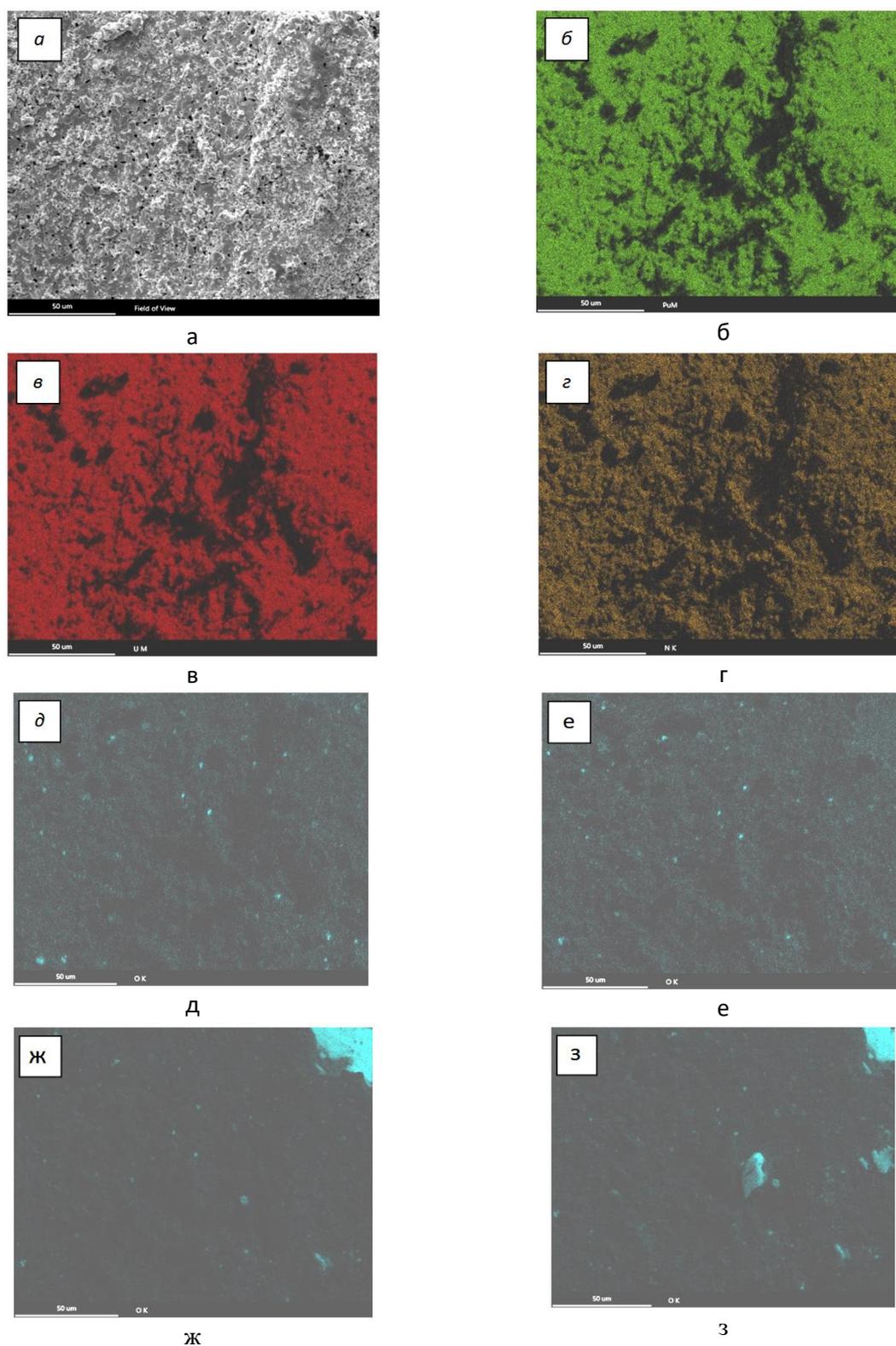


Рис. 4. Картирование поверхности частиц пробы №1: а – исследуемая поверхность; б – характеристическое излучение Рi; в – характеристическое излучение U; г – характеристическое излучение N; д – характеристическое излучение O: е - после хранения в течение 24 ч; ж – 96 ч.; з – 192 ч

**Масс-спектрометрический анализ.** Анализы по определению массовой доли азота и кислорода в пробах проводили на анализаторе LECO [14], по определению содержания урана и плутония – на масс-спектрометре «TRITON+». Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты исследований массовой доли азота и кислорода в пробах

Продолжительность выдержки пробы, час	Проба №1 (СНУП-1), % мас.		Проба №2 (СНУП-2), % мас.		Проба №3 (СНУП-3), % мас.	
	Азот	Кислород	Азот	Кислород	Азот	Кислород
0	5,6±0,6	0,03	5,6±0,6	0,03	0	13,9
2	5,5±0,6	0,04	5,6±0,6	0,11	0	13,8
6	5,5±0,6	0,05	5,5±0,6	0,17	-	-
24	5,4±0,6	0,06	5,4±0,6	0,30	-	-
48	5,4±0,6	0,07	5,3±0,6	0,37	-	-
96	5,3±0,6	0,09	4,8±0,5	0,37	0	14,0

Таблица 2

Результаты исследований массовой доли урана и плутония в пробах

Продолжительность выдержки пробы, час	Проба №1 (СНУП-1), % мас.		Проба №2 (СНУП-2), % мас.		Проба №3 (СНУП-3), % мас.	
	Уран	Плутоний	Уран	Плутоний	Уран	Плутоний
0	82,5	13,68	82,7	13,69	74,7	12,44
2	82,2	13,64	82,4	13,64		
6	80,1	13,30	82,4	13,60		
24	81,9	13,47	81,9	13,46		
48	81,9	13,56	82,0	13,54		
96	81,9	13,49	81,7	13,51		

Примечание. Абсолютная погрешность при определении урана составляет ( $\pm 0,7\%$ ), а плутония ( $\pm 0,16\%$ ).

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что первая проба (СНУП-1) с размерами частиц 100-500 мкм практически не окисляется, и за 96 часов содержание кислорода достигает только значения 0,09%, т.е. содержание кислорода находится в пределах погрешности измерений.

Проба №2, состоящая из частиц менее 10 мкм, но изолированная от атмосферы воздуха парами тетраоксида углерода, вначале окисляется с большей скоростью и за 48 часов выходит на плато. Видимо, в первом и втором случаях на поверхности частиц образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее их окисление.

Проба №3 моментально и полностью окислилась в ходе подготовки порошка к анализу. Частицы СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также  $U_3O_8$ .

Результаты анализов доказывают, что на поверхности частиц СНУП размерами более 100 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами тетраоксида углерода, образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее их окисление. Результаты анализов полностью согласуются с данными рентгеноструктурных исследований.

### Результаты исследования типа соединения при ингаляции

Тип соединения при ингаляции (оксидов или СНУП) – характеристика дисперсной фазы радиоактивного аэрозоля в классификации по скорости перехода радионуклида из легких в кровь, установленной в дозиметрической модели органов дыхания МКРЗ [15]:

- тип «М» (медленно растворимые соединения): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, наблюдается компонента активности радионуклида, поступающая в кровь со скоростью  $0,0001 \text{ сут}^{-1}$ ;
- тип «П» (соединения, растворимые с промежуточной скоростью): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, основная активность радионуклида поступает в кровь со скоростью  $0,005 \text{ сут}^{-1}$ ;
- тип «Б» (быстрорастворимые соединения): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, основная активность радионуклида поступает в кровь со скоростью  $100 \text{ сут}^{-1}$ .

В работе [16] процессы абсорбции и механического перемещения аэрозольных частиц рассматриваются отдельно. С учетом этого возможно применить способ соотнесения исследуемого вещества к одному из трех типов химического соединения при ингаляции. Для этой цели допустимо использование упрощенной методики *in vitro* [17]. В этом случае оценивается скорость диализа радиоактивных аэрозолей в модельной среде. Данный метод заключается в периодическом измерении доли исследуемого вещества, перешедшего в имитатор легочной жидкости (ИЛЖ) через мембрану.

В ходе анализа пробу с исследуемым аэрозолем (вырезанная из фильтра АФА-РСП-20 окружность диаметром ~20 мм) помещали в ячейку, образованную двумя тефлоновыми кольцами и двумя мембранами, пропускающими только объекты молекулярных размеров. В данной работе применяли мембранные фильтры Владипор марки МФАС-МА-2 с диаметром пор 0,25 мкм. Данная ячейка помещается в ИЛЖ (раствор Рингера) объемом 100 мл.

Для имитации температуры человеческого тела ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ) стаканы с диализными ячейками устанавливали в климатическую камеру Binder KBF 115. Динамику перехода

радионуклидов из аэрозольных фильтров в раствор изучали в течение 180 суток, с заданной периодичностью заменяя ИЛЖ (например, 0,125, 1, 2, 7, 15, 30, 60, 90, 140, 180 суток). Растворы упаривали до 20 мл.

Суммарную активность альфа-излучающих р/н, содержащихся в диализате, в настоящей работе измеряли на жидко-сцинтилляционном спектрометре Quantulus 1220. По результатам измерений рассчитывали суммарную долю активности, перешедшую в ИЛЖ, в зависимости от времени, прошедшего с начала эксперимента [18].

Критерии отнесения исследуемого вещества к одному из типов при ингаляции в схематическом виде представлены на рис. 5.

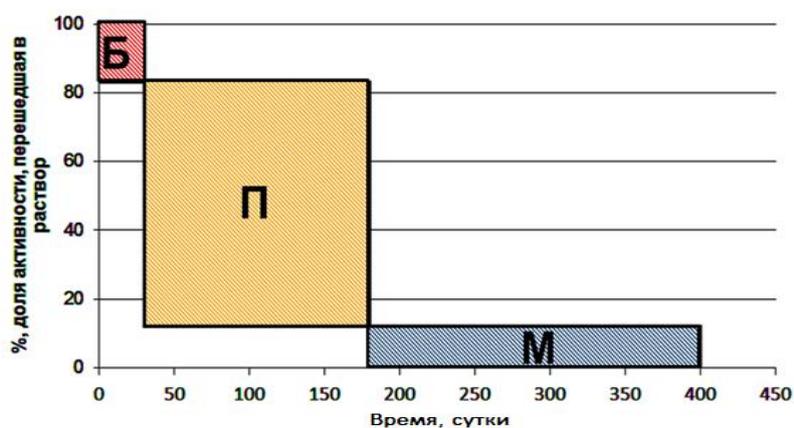


Рис. 5. Критерии отнесения вещества к одному из типов соединения при ингаляции

Для обработки результатов измерений использовали следующее аппроксимирующее уравнение:

$$Q = 1 - A_t/A_0 = 1 - (a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t}),$$

где  $Q$  – доля активности фильтра, перешедшая в раствор в момент времени  $t$ ;

$A_0$  – исходная активность фильтра;

$A_t$  – активность фильтра в момент времени  $t$ ;

$a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты, определяющие долевой состав фракций с разной скоростью перехода в раствор (Б, П, М);

$k_1, k_2, k_3$  – коэффициенты, определяющие скорости диализа вещества, сут<sup>-1</sup>.

Динамика растворимости альфа-излучающих радионуклидов в ИЛЖ для проб аэрозолей, отобранных на экспериментальном участке изготовления СНУП-топлива, представлена на рис. 6. Характеристики растворения проб, полученные в результате аппроксимации экспериментальных точек методом покоординатного спуска, приведены в табл. 3.

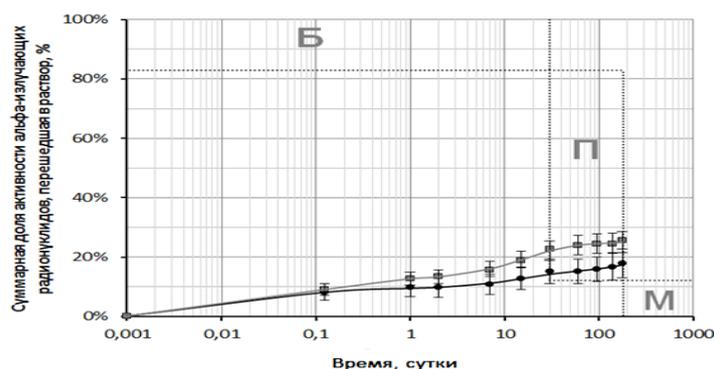


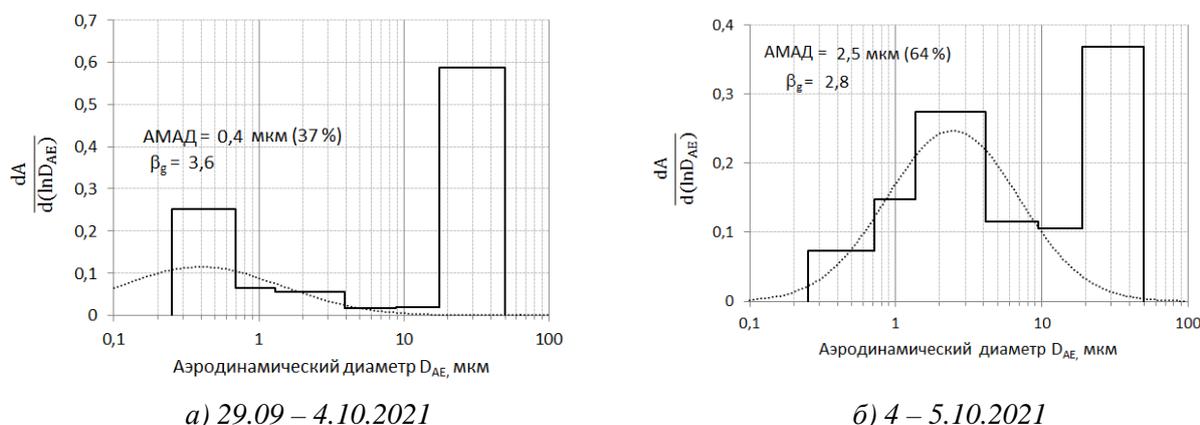
Рис. 6. Кинетика диализа проб аэрозолей в ИЛЖ на участке производства СНУП-топлива

Таблица 3

Характеристики растворения проб радиоактивных аэрозолей на экспериментальном участке производства СНУП топлива

Зона	Доля фракций по растворимости			Скорости растворения		
	Б	П	М	$k_1$	$k_2$	$k_3$
Опер.зона	9%	5%	86%	17,82	0,067	$1,99 \cdot 10^{-4}$
Ремзона	12%	12%	76%	11,12	0,058	$7,43 \cdot 10^{-5}$

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что в операторской и ремонтной зонах опытного участка преобладают медленнорастворимые соединения оксидов урана и плутония с вкладом 76-86%. Наличие быстрорастворимых соединений (9-12%) может быть обусловлено присутствием ультрадисперсной фракции радиоактивных аэрозолей. Гистограммы распределения активности радионуклидов по аэродинамическим диаметрам (АД) и параметры этого распределения – медианный по активности аэродинамический диаметр (АМАД) и стандартное геометрическое отклонение – в разные дни у электропечи синтеза и спекания (участок производства СНУП-топлива) представлены на рис. 7.



а) 29.09 – 4.10.2021

б) 4 – 5.10.2021

Рис. 7. Примеры распределений активности  $^{239}\text{Pu}$  по АД аэрозольных частиц в разные дни (АИП-2) у электропечи синтеза (а), спекания (б, участок производства СНУП-топлива)

### **Выводы**

1. Для исследований реакционных свойств СНУП топлива в воздушной среде были подготовлены:

– измельченный в ступке после операции карботермического синтеза смешанный нитридный порошок (СНУП-1) с размерами частиц 100-500 мкм;

– измельченный в аппарате вихревого слоя (АВС-150) после операции карботермического синтеза смешанный нитридный порошок (СНУП-2), помещенный в жидкий  $\text{CCl}_4$ , и порошок СНУП-3 (без  $\text{CCl}_4$ ) с размерами частиц менее 10 мкм. Выбор жидкого  $\text{CCl}_4$  обусловлен тем, что плотность его паров при испарении в 5,5 раза выше плотности воздуха, что предотвращает контакт проб порошков с воздухом в процессе подготовки пробы.

2. В результате рентгеноструктурного анализа порошков проб №1 и №2 на рентгенограммах от исходного состояния и хранения в течение 2-24 ч наблюдались интенсивные дифракционные пики от ГЦК решетки (U, Pu)N, отмечено наличие дифракционных пиков слабой интенсивности, соответствующих линиям  $\text{UO}_2$ . На рентгенограммах после хранения в течение 96 ч интенсивности пиков  $\text{UO}_2$  возросли в 10 раз. В ходе подготовки порошка пробы №3 для РСА произошло интенсивное окисление образца; продуктами этого процесса явились смесь диоксидов урана и плутония (U, Pu) $\text{O}_2$ , а также  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

3. Микрорентгеноспектральный анализ: результаты картирования поверхности частиц порошка пробы №1 от исходного состояния и хранения в течение 2-24 ч показали незначительные изменения по наличию кислорода, а после хранения материала в течение 96 и 192 ч показали наличие крупных окисленных частиц. МРСА от порошка пробы №2 не удалось провести, так как в состав клеящей основы углеродного проводящего скотча входит кислород, интенсивность характеристического излучения которого перекрывает интенсивность излучения кислорода, находящегося на микроразмерных частицах порошка. В ходе подготовки порошка пробы №3 для МРСА произошло его полное окисление.

4. Анализы по определению массовой доли азота и кислорода в пробах проводили на анализаторе LECO, определение содержания урана и плутония – на масс-спектрометре «TRITON+». Результаты анализов показывают, что на поверхности частиц СНУП размерами 100-500 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами  $\text{CCl}_4$ , образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее окисление СНУП порошков. Частицы СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Результаты анализов по определению азота, кислорода, урана и плутония в пробах СНУП-1, 2 и 3 полностью согласуются с данными рентгеноструктурных исследований этих веществ.

5. По результатам исследований типа соединения при ингаляции радиоактивных аэрозолей методом диализа в растворе Рингера относительное содержание в смеси химических соединений радионуклидов, принадлежащих к типу соединения при ингаляции М (медленнорастворимые соединения – оксиды металлов), составило 76-86%.

6. Результаты проведенных исследований показывают, что реакционные свойства твердых частиц нитридов урана, плутония и их смесей зависят от многих факторов: размеров частиц; среды, в которой находятся частицы; влажности атмосферы; химического состава продуктов и многих других факторов.

### **Список литературы**

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. *Нитридное топливо для ядерной энергетики: Москва: Техносфера, 2013. – 240 с.*
2. Хохряков В.В., Лагунова Н.Ю., Сылко С.А., Румянцева Е.Ю. *Исследование влияния дисперсного состава промышленных аэрозолей плутония на кинетику его диализа, Бюллетень сибирской медицины, №2, 2005. С. 99-104.*
3. Одинцов А.А., Огородников Б.И. *Растворимость радиоактивных аэрозолей объекта «Укрытие» в имитаторе легочной жидкости (Препринт 08-2). – Чернобыль, 2008. – 16 с.*
4. *Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). СП 2.6.1.2523-09. М.:Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. – 100 с.*
5. *Жерин И.И. Химия тория, урана, плутония: учебное пособие / Жерин И.И., Амелина Г.Н. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147 с.*
6. *Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия. Т. 5. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. – 783 с.*
7. *Важошук А.И., Гриб К.П., Ковтуж А.М. Нитрид урана (состояние технологических разработок). Аналитический обзор. – ХФТИ АН УССР, ХФТИ, Харьков, 1980. – 30 с.*
8. *Высокотемпературное ядерное топливо // под ред. Р.Б. Котельникова. – М.: Атомиздат, 1978. – 432 с.*
9. *Morss L.R., Eldstein N.M., Fuger J. (eds.) The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements. Vol. 1-6, 4th ed. – Springer, 2010. – 4521 p.*
10. *Rama Rao G.A. et al. Oxidation and hydrolysis kinetic studies on UN. – Journal of Nuclear Materials, 185, 1991. – P. 231-241.*
11. *Свидетельство об утверждении типа средства измерений «Дифрактометр рентгеновский «Shimadzu XRD-7000», 7 с.*
12. *Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия: Учебное пособие / В.А. Лиопо, В.В. Война.– Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.*
13. *Руководство по эксплуатации «Сканирующий электронный микроскоп «Quanta Inspect S», 56 с.*
14. <http://imet-ckp.ru/oborudovanie/leco-tc-600/> *Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, LECO TC-600.*

15. МУ 2.6.1.065-2014 *Дозиметрический контроль профессионального внутреннего облучения. Общие требования.*
16. ICRP. *Occupational Intakes of Radionuclides: Part 5, Inhalation Dose Coefficients. ICRP Publication 151. Annals of the ICRP, Vol. 51, №1-2, 2022. Elsevier Science Ltd., Oxford.*
17. ICRP *Human alimentary tract model for radiological protection. ICRP Publication 100. Annals of the ICRP, Vol.36, № 1-2, 2006, Pergamon, Oxford, 300 p.*
18. Пат. RU 2239815 «Каскадный импактор» от 10.11.2004/ Цовьянов А.Г., Бадьин В.И., Молоканов А.А., Припачкин Д.А., Ризин А.И., Фертман Д.Е.



**РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ВЫПУСК ОПЫТНЫХ ПАРТИЙ НИОБИЕВЫХ СЛИТКОВ И ЛИСТОВ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ РЕЗОНАТОРОВ.** <sup>1</sup>И.М. Абдюханов, <sup>1</sup>М.В. Алексеев, <sup>1,5</sup>М.В. Крылова, <sup>1</sup>А.С. Цаплева, <sup>1</sup>М.М. Потапенко, <sup>1</sup>М.В. Кравцова, <sup>1</sup>М.В. Поликарпова, <sup>1</sup>Д.С. Новосилова, <sup>1</sup>П.А. Лукьянов, <sup>2</sup>С.Ю. Сырцов, <sup>2</sup>Е.Н. Ряховская, <sup>2</sup>А.В. Волошин, <sup>3</sup>С.М. Зернов, <sup>3</sup>М.Ю. Шляхов, <sup>4</sup>Д.С. Быченко, <sup>1</sup>АО «ВНИИНМ», Москва, <sup>2</sup>АО ЧМЗ, Глазов, <sup>3</sup>АО «ТВЭЛ», Москва, <sup>4</sup>БГУ, Минск, <sup>5</sup>РТУ МИРЭА, Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 6-17.

*Основным материалом для изготовления высокочастотных сверхпроводящих резонаторов в большинстве действующих и вновь сооружаемых по всему миру линейных ускорителей заряженных частиц является ниобий особой чистоты с высоким параметром RRR.*

*В статье представлены результаты проведения НИОКР в АО «ВНИИНМ» совместно с АО ЧМЗ по разработке технологии получения и выпуску опытных партий слитков и листов из ниобия особой чистоты с высоким параметром RRR и комплексом других характеристик, требуемых для создания сверхпроводящих резонаторов (рис. – 4, табл. – 4, список литературы – 12 назв.).*

Ключевые слова: ниобий, сверхпроводящий резонатор, электронно-лучевая плавка, рекристаллизационный отжиг, RRR, размер зерна.

**MANUFACTURE REGIMES DEVELOPMENT AND THE PILOT BATCHES PRODUCTION OF THE NIOBIUM INGOTS AND SHEETS FOR THE SUPERCONDUCTING CAVITIES.** <sup>1</sup>I.M. Abdyukhanov, <sup>1</sup>M.V. Alekseev, <sup>1,5</sup> M.V. Krylova, <sup>1</sup>A.S. Tsapleva, <sup>1</sup>M.M. Potapenko, <sup>1</sup>M.V. Kravtsova, <sup>1</sup>M.V. Polikarpova, <sup>1</sup>D.S. Novosilova, <sup>1</sup>P.A. Lukyanov, <sup>2</sup>S.Y. Syrtsov, <sup>2</sup>E.N. Riahovskaya, <sup>2</sup>A.V. Voloshin, <sup>3</sup>S.M. Zernov, <sup>3</sup>M.Y. Shlyakhov, <sup>4</sup>D.S. Bychanok, <sup>1</sup>JSC VNIINM, Moscow, <sup>2</sup>SC ChMP, Glazov, <sup>3</sup>JSC TVEL, Moscow, <sup>4</sup>BSU, Minsk, <sup>5</sup>RTU MIREA, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 6-17.

*High-purity niobium with high RRR value is the general material for the superconducting RF cavities production for the Linear Colliders all over the world.*

*Results of the manufacture regimes development and the pilot batches production of the high-purity niobium ingots and sheets with high RRR value for the superconducting cavities carried out jointly by JSC VNIINM and SC ChMP are presented in the paper (fig. – 4, tables – 4, references – 12).*

Keywords: niobium, superconducting cavity, electron beam melting, recrystallization annealing, RRR, grain size.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОЛОЧКИ ИЗ МОНЕЛИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МНОГОВОЛОКОННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ  $MgB_2$  МЕТОДОМ PIT. К.К. Дихтиевская<sup>1,2,3</sup>, А.С. Цаплева<sup>1</sup>, К.С. Войтов<sup>3</sup>, А.И. Карцев<sup>2,3</sup>, И.М.Абдюханов<sup>1</sup> (1АО «ВНИИНМ», Москва; 2НИТУ «МИСИС», Москва; 3«МГТУ им. Н.Э. Баумана», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 18-26.**

*В настоящее время существует несколько производителей, выпускающих  $MgB_2$  сверхпроводники, которые применяются в аппаратах МРТ открытого типа (MRO) и работают при температуре 20 К. Так как все производители являются зарубежными, вопрос о создании отечественных сверхпроводников достаточно актуален.*

*В данной работе приведены результаты исследования оболочки из медно-никелевого сплава, который является наиболее подходящим по механическим и электрофизическим свойствам для производства рассматриваемого типа сверхпроводников. Изучены особенности изменения механических характеристик и микроструктуры данного материала в процессе деформирования (рис. – 7, табл. – 1, список литературы – 19 назв.).*

Ключевые слова: сверхпроводник, диборид магния, оболочка сверхпроводника, микроструктура, монель.

**MICROSTRUCTURES AND MICROHARDNESS OF MONEL SHEATH  $MgB_2$  SUPERCONDUCTORS MANUFACTURED BY PIT METHOD. К.К. Dikhtievskaya<sup>1,2,3</sup>, A.S. Tsapleva<sup>1</sup>, A.I. Karcev<sup>2,3</sup>, K.S. Voytov<sup>3</sup>, I.M. Abdyukhanov<sup>1</sup> (1JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow; 2NITU MISIS, Moscow; 3BMSTU, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 18-26.**

*Currently, there are several manufacturers producing  $MgB_2$  superconductors, which are used in open-type MRI (MRO) devices and operate at a temperature of 20 K. Since all manufacturers are foreign, the issue of creating domestic superconductors is quite relevant.*

*This paper presents the results of the study of the copper-nickel alloy shell, which is the most suitable in terms of mechanical and electrophysical properties for the production of the considered type of superconductors. The peculiarities of changes in mechanical characteristics and microstructure of this material in the process of deformation are studied (fig. – 7, tables – 1, references – 19).*

Keywords: superconductor,  $MgB_2$ , sheath of superconductor, microstructure, monel.



**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ ВТСП-2 ЛЕНТ. М.В. Мальцева, Ю.Н. Белотелова, П.В. Коновалов, В.В. Гурьев, М.В. Поликарпова, Д.С. Новосилова, П.А. Лукьянов, И.М. Абдюханов, М.В. Алексеев (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 27-37.**

*В статье описано изготовление керамических мишеней дискового типа следующих номинальных составов:  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  и  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2BaCuO_5$ , используемых для импульсного лазерного осаждения при изготовлении высокотемпературных сверхпроводящих лент второго поколения (ВТСП-2). Исследован гранулометрический состав прекурсоров для изготовления мишеней и показана воспроизводимость среднего размера частиц. Методом рентгенофазового анализа установлено, что все керамические мишени содержат три фазы:  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$  и небольшое количество  $CuO$ . Определены оптимальные условия роста сверхпроводящего слоя в процессе распыления мишеней на текстурированную ленту -подложку. Методом холловского сканирования захваченного магнитного потока в среде жидкого азота получено распределение критического тока по длине образцов ВТСП-2 лент. Показано, что сверхпроводящий слой на основе химического состава  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  обеспечивает наибольшую величину критического тока по сравнению с другими использованными мишенями (рис. – 5, табл. – 1, список литературы – 11 назв.).*

Ключевые слова: ВТСП-2 лента, порошковый прекурсор, керамическая мишень, фазовый состав, гранулометрический состав, PLD метод, критический ток.

**OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF A CERAMIC TARGET FOR DEPOSITING A SUPERCONDUCTING LAYER OF HTSC-2 TAPES. M.V. Maltseva, Y.N. Belotelova, P.V. Konovalov, V.V. Guryev, M.V. Polikarpova, D.S. Novosilova, P.A. Lukyanov, I.M. Abdyukhanov, M.V. Alekseev (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 27-37.**

*The article describes the fabrication of disk-type ceramic targets of the following nominal compositions:  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10$  mol. %  $Y_2O_3$  and  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10$  mol. %  $Y_2BaCuO_5$ , used for pulsed laser deposition in the manufacture of second-generation high-temperature superconducting tapes (HTSC-2). The granulometric composition of precursors for the manufacture of targets was studied and it was shown that the average particle size is reproducible for powders of all compositions. Using the X-ray phase analysis method, it was found that all ceramic targets contain three phases:  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$  and a small amount of  $CuO$ . Optimum conditions for the growth of the superconducting layer during target sputtering onto a textured substrate tape were determined. The critical current distribution along the length of the samples of HTSC-2 tapes was obtained by the Hall scanning method in a liquid nitrogen. It was shown that the superconducting layer based on the chemical composition of  $YBa_{1.8}Cu_3O_{7-x} + 10$  mol. %  $Y_2O_3$  provides the highest critical current value compared to other targets (fig. – 5, tables – 1, references – 11).*

Keywords: HTSC-2 tape, powder precursor, ceramic target, phase composition, granulometric composition, PLD method, critical current.



**РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННО-СТОЙКОГО ВОЛОКНИСТОГО МЕТАЛЛОКОМПОЗИТА. Р.Е. Хвостов, В.В. Чеверикин (НИТУ МИСИС, Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 38-48.**

*В настоящей работе описаны перспективы разработки радиационно-стойкого волокнистого композиционного материала, предназначенного для защиты чувствительных электронных компонентов в условиях радиационного излучения. Рассматриваются возможные сферы применения материала, а также предложен наиболее технологичный способ его получения. Получены образцы волокнистого композиционного материала и проведено исследование границ раздела входящих в него компонентов (рис. – 7, табл. – 4, список литературы – 15 назв.).*

Ключевые слова: алюминий, волокна бора, волокнистый металлокомпозит, ионизирующее излучение, композиционный материал, радиационная стойкость.

**DEVELOPMENT OF A RADIATION-RESISTANT FIBROUS METALCOMPOSITE. R.E. Khvostov, V.V. Cheverikin (NUST MISIS, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 38-48.**

*This work describes the prospects for developing a radiation-resistant fibrous metal composite material designed to protect sensitive electronic components under radiation conditions. Possible areas of application of the material are considered, and the most technologically advanced method for its production has been proposed. Samples of fibrous composite material have been obtained and the interfaces of its components have been studied (fig. – 7, tables – 4, references – 15).*

Keywords: aluminum, boron fibers, fibrous metal composite, ionizing radiation, metal composite, radiation resistance.



**ПРОТИВОТОЧНАЯ РЕЭКСТРАКЦИЯ ТОРИЯ ИЗ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ ТБФ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO<sub>2</sub>. А.М. Кошеев, В.Л. Виданов, З.М. Алекберов (АО «ВНИИНМ, Москва); А.Ю. Шадрин (Частное учреждение «Наука и инновации», Москва); А.А. Жеребцов (АО «Прорыв», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 50-58.**

*В работе исследована регенерация дезактивирующего состава на основе раствора ТБФ в СК-CO<sub>2</sub> и возврата экстрагента обратно в технологический цикл с целью снижения образования вторичных радиоактивных отходов. В качестве имитатора 4-х валентного плутония был использован торий. Установлены оптимальные условия проведения процесса реэкстракции тория в противоточной колонне при давлении 15 МПа и температуре 40-50 °С из 10 масс. % раствора ТБФ в СК-CO<sub>2</sub>. Экспериментально подтверждена возможность рецикла СК-CO<sub>2</sub> без декомпрессии, что существенно снизит энергозатраты на проведение процесса (рис. – 4, табл. – 0, список литературы – 12 назв.).*

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, реэкстракция, торий, трибутилфосфат, противоточная колонна.

**COUNTERCURRENT STRIPPING OF THORIUM FROM DECONTAMINATING TBP SOLUTIONS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>. A.M. Koshcheev, V.L. Vidanov, Z.M. Alekberov (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow; A.Y. Shadrin Science And Innovations Private Enterprise, Moscow; A.A. Zherebtcov, JSC Proryv) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 50-58.**

*The work investigated the regeneration of a decontamination composition based on a solution of TBP in SC-CO<sub>2</sub> and the return of the extractant back to the technological cycle in order to reduce the formation of secondary radioactive waste. Thorium was used as a simulator for 4-valent plutonium. Optimal conditions for the thorium re-extraction process in a countercurrent column at a pressure of 15-20 MPa and a temperature of 40-50 °C from 10 wt. % TBP solution in SC-CO<sub>2</sub>. The possibility of recycling SC-CO<sub>2</sub> without decompression has been experimentally confirmed, which will significantly reduce energy costs for the process (fig. – 4, tables – 0, references – 12).*

Keywords: supercritical carbon dioxide, stripping, thorium, tributyl phosphate, counterflow column.



**ОБЗОР МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДНЫХ СРЕД. И.М. Максимова, Е.Е. Лебенкова, В.С. Филатова (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 59-66.**

*В 2023-2024 гг. были проведены межлабораторные сличительные испытания (МСИ), задача которых состояла в исследовании качества измерений удельной активности радионуклидов в пробах воды лабораториями, осуществляющими радиоэкологический мониторинг. Полученные в рамках МСИ результаты могут быть использованы участниками МСИ для повышения качества радиометрических измерений водных сред (рис. – 7, табл. – 0, список литературы – 8 назв.).*

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания, образец для контроля, удельная активность радионуклидов в водных средах, радиоэкологический мониторинг.

**REVIEW OF INTERLABORATORY COMPARISON TESTS FOR QUALITY CONTROL OF MEASUREMENTS OF RADIOMETRIC PARAMETERS OF AQUATIC ENVIRONMENTS. I.M. Maksimova, E.E. Lebenkova, V.S. Filatova (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 59-66.**

*In 2023-2024, interlaboratory comparison tests (MSI) were conducted, the task of which was to study the quality of measurements of the specific activity of radionuclides in water samples by laboratories carrying out radioecological monitoring. The results obtained within the framework of the ISI can be used by the ISI participants to improve the quality of radiometric measurements of aquatic environments (fig. – 7, tables – 0, references – 8).*

Keywords: interlaboratory comparison tests, control sample, specific activity of radionuclides in aqueous media, radioecological monitoring.



**НОВАЯ ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТИПА  $\ln(1+\exp(x))$  ДЛЯ ЭМПИРИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА НАТЕКАНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЕГО ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ.**

**А.А. Семенов, И.Г. Лесина, А.С. Аникин, А.В. Лизунов, Е.В. Козлова, О.А. Кучеров (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 67-81.**

*Разработана и математически обоснована новая эмпирическая модель для аппроксимации процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны. Она отличается простотой представления как в интегральном, так и в дифференциальном виде и позволяет с приемлемой точностью производить математическую обработку результатов диффузионного эксперимента при сильной зашумленности измеряемых величин давления, в частности, рассчитывать коэффициенты диффузии водорода и водородопроницаемость материалов (рис. – 9, табл. – 0, список литературы – 10 назв.).*

Ключевые слова: диффузия водорода, натекание водорода, мембраны, металлы, сплавы, аппроксимация, эмпирическая модель.

**A NEW FUNCTIONAL MATHEMATICAL DEPENDENCY TYPE  $\ln(1+\exp(x))$  FOR THE EMPIRICAL DESCRIPTION OF HYDROGEN INFLOW PROCESS DURING ITS DIFFUSION THROUGH METAL MEMBRANES. A.A. Semenov, I.G. Lesina, A.S. Anikin, A.V. Lizunov, E.V. Kozlova, O.A. Kucherov, (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 67-81.**

*A new empirical model for approximating the hydrogen inflow process during its diffusion through metal membranes has been developed and mathematically substantiated. The model is characterized by its simplicity of representation in both integral and differential form and allows to perform mathematical processing of the diffusion experiment results with acceptable accuracy when the measured pressure values are very noisy, in particular, calculating the diffusion coefficients of hydrogen and water permeability of materials (fig. – 9, tables – 0, references – 10).*

Keyword: diffusion of hydrogen, hydrogen inflow, membranes, metals, alloys, approximation, empirical model.



**ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ. А.М. Сафиулина<sup>1,2</sup>, И.Г. Лесина<sup>1</sup>, А.А. Семенов<sup>1</sup>, А.В. Лизунов<sup>1</sup>** <sup>1</sup>АО «ВНИИНМ», Москва; <sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 82-85.

*Исследовано распределение азотной кислоты в системе «2,32 моль/л водный раствор нитрата кальция – метилизобутилкетон» при моделировании противоточного экстракционного каскада в четыре ступени (рис. – 3, табл. – 0, список литературы – 5 назв.).*

Ключевые слова: жидкостная экстракция, азотная кислота, метилизобутилкетон, высаливатель.

**EXTRACTION OF NITRIC ACID WITH METHYL ISOBUTYL KETONE IN THE PRESENCE OF SALTING-OUT AGENT. A.M. Safiulina<sup>1,2</sup>, I.G. Lesina<sup>1</sup>, A.A. Semenov<sup>1</sup>, A.V. Lizunov<sup>1</sup>** (<sup>1</sup>JSC «VNIINM», Moscow; <sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 82-85.

*The distribution of nitric acid in the «2,32 mol/L aqueous solution of calcium nitrate – methyl isobutyl ketone» system has been studied when modeling a four-stage countercurrent extraction cascade (fig. – 3, tables – 0, references – 5).*

Keywords: liquid extraction, nitric acid, methyl isobutyl ketone, salting-out agent.



## **ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ.**

**В.Л. Софронов, Е.Ю. Карташов (Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск; В.Ю. Селявский, Д.Г. Ходус (АО «Сибирский химический комбинат», ГК «Росатом», Северск; А.Г. Цовьянов, А.Е. Карев; ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 5(126). С. 87-103.**

*В работе рассмотрена кинетика процесса взаимодействия порошков и аэрозолей нитридов урана и плутония с кислородом и влагой воздуха помещений по изготовлению смешанного нитридного уран плутониевого (СНУП) топлива, установлены типы образующихся при окислении химических соединений, а также приведена оценка типа химического соединения при ингаляции. Порошки для исследований отбирали на экспериментальном участке по изготовлению СНУП-топлива в процессе его работы. В результате проведенных исследований установлено, что реакционные свойства твердых частиц нитридов урана, плутония и их смесей зависят от многих факторов: размеров частиц; среды, в которой находятся частицы; влажности атмосферы; химического состава продуктов и многих других факторов. С помощью масс-спектрометрического и рентгеноструктурного анализов показано, что на поверхности частиц СНУП размерами 100-500 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами тетрахлорида углерода, образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее окисление СНУП порошков. Частицы же СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также  $U_3O_8$ . Результаты исследований типа соединения при ингаляции радиоактивных аэрозолей методом диализа в растворе Рингера показали, что относительное содержание в смеси химических соединений радионуклидов, принадлежащих к типу соединения при ингаляции М (медленно-растворимые соединения), составляет 76-86% (рис. – 7, табл. – 3, список литературы – 18 назв.).*

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, тетрахлорид углерода, твердые микрочастицы, аэрозоли, тип соединения при ингаляции.



**STUDIES OF THE REACTION PROPERTIES OF MIXED NITRIDE URANIUM-PLUTONIUM FUEL IN THE AIR ENVIRONMENT. V.L. Sofronov , E.Yu. Kartashov STI MEPHI; V.Yu. Selyavskiy, D.G. Hodus; Joint Stock Company «Siberian Chemical Combine»; A.G. Tsovyanov, A.E. Karev SRC FMBC of FMBA, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 5(126). P. 87-103.**

*The paper examines the kinetics of the interaction process between powders and aerosols of uranium and plutonium nitrides with oxygen and moisture in the air of production facilities for manufacturing dense mixed nitride fuel. It identifies the types of chemical compounds formed during oxidation and provides an assessment of the chemical compound type during inhalation. The powders for the research were collected from the experimental section of the SNUP (Mixed Nitride Fuel) production process during its operation. The conducted studies reveal that the reactive properties of solid particles of uranium, plutonium, and their mixtures depend on various factors, including particle size, the surrounding environment, atmospheric humidity, chemical composition of products, and other factors. Mass spectrometric and X-ray structural analyses demonstrate that stable and strong films of uranium and plutonium dioxides form on the surface of SNUP particles with sizes ranging from 100 to 500  $\mu\text{m}$ , as well as on particles smaller than 10  $\mu\text{m}$ , but isolated from the air atmosphere by carbon tetrachloride vapors. These films impede further oxidation of SNUP powders. On the other hand, SNUP particles with sizes smaller than 10  $\mu\text{m}$ , not protected from the air atmosphere, undergo instantaneous oxidation to uranium and plutonium dioxides, as well as U3O8. According to the results of the inhalation study on the type of compounds of radioactive aerosols using the dialysis method in Ringer's solution, it is shown that the relative content of the chemical compounds of radionuclides belonging to the type of slowly-soluble compounds (M type) is 76-86% in the compound mixture (fig. – 7, tables – 3, references – 18).*

**Keywords:** mixed nitride uranium-plutonium fuel, MNUP, carbon tetrachloride, aerosol, lung absorption type.



## **ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ**

В Издательство представляется рукопись на электронном носителе (дискета, CD, flash) или по электронной почте. Рукописные вставки не допускаются.

При использовании текстового редактора Word следует придерживаться следующих правил.

1. **Текст** должен быть расположен на листе формата А4 по ширине страницы с учетом полей (левое, правое, нижнее – 2,5 см, верхнее – 2,5 см), набран шрифтом Times New Roman (Сур), кегель – 12, межстрочный интервал 1,2. Абзацные отступы должны быть одинаковыми по всему тексту – 1 см (не допускается создание абзацной строки с помощью пробелов или клавиши «Табуляция»). Кавычки (« »), скобки ([ ], ( )), маркеры и другие знаки должны быть сохранены аналогичными на протяжении всего предоставляемого материала.

2. **Заголовки и подзаголовки** оформляются в едином стиле по всей работе и отделяются от основного текста 1 интервалом и располагаются по центру строки. Заголовки (наименования разделов) записывают прописными буквами, подзаголовки (наименования подразделов) – строчными. Переносы слов в заголовках не допускаются. Точку в конце заголовка не ставят. Название статьи приводится на русском и английском языках.

3. **Фамилии авторов и место работы** указываются на русском и английском языках после названия статьи. Также необходимо указать e-mail для связи с авторами.

4. **Аннотации** набирают на 1 кегель меньше, курсивом с отступом 3 см, после заголовка. Аннотация приводится на русском и английских языках.

5. **Ключевые слова** указываются после аннотации на русском и английском языках набранные шрифтом Times New Roman (Сур), кегель – 11.

6. **Формулы**, даже состоящие из единственного символа, набираются только с использованием редактора формул Equation Editor или MathType. Категорически не допускается замена латинских и греческих букв сходными по начертанию русскими, а также знака суммы заглавной буквой сигма. Если необходимо использовать в формулах русские буквы, то их следует набирать в текстовом стиле.

7. **Нумерация страниц** обязательна. Посередине страницы, кегель 11 пт.

8. **Список литературы** любого источника осуществляется на языке его издания, помещается в конце рукописи в порядке упоминания в тексте. В списке приводятся только источники, на которые автор ссылается в тексте. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Внутри текста ссылки на список приводятся в квадратных скобках. Список литературы оформляются в соответствии с ГОСТ, кегель 11, курсив.

9. **Переносы** и принудительные (ручные) не ставить.

10. **Рисунки, графики, схемы** должны выполняться в графических редакторах, поддерживающих векторную графику. Желательно предоставлять все рисунки в виде отдельных файлов в исходном графическом формате. Графические иллюстрации должны так же быть выполнены и в виде отдельных файлов в исходном графическом формате. Оригиналы отсканированных изображений должны предоставляться высокого качества (не менее 300 dpi). Все рисунки должны быть пронумерованы и иметь подрисовочные подписи (11 кегель, курсив, посередине листа, точка в конце не ставится).

11. **Таблицы** следует делать в режиме таблиц (добавить таблицу), а не рисовать от руки, не разрывать, если таблица большая, ее необходимо поместить на отдельной странице. Кегель 11. Слово «Таблица» расположить в правом верхнем углу, а название таблиц по центру (не жирный и не курсив, 12 кегель). Каждая таблица располагается после ссылки на нее (Напр.: табл. 1) и должна иметь нумерационный и тематический заголовок. Ширина таблицы не должна быть больше полосы набора текста. Ссылка на рисунки и таблицы в тексте обязательны. Если в статье один рисунок или одна таблица, они не нумеруются. **Иллюстрации и таблицы** не должны разрывать предложение, их нужно располагать после абзаца.



## **Порядок представления и опубликования рукописей в научно-техническом журнале «Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы» (ВАНТ)**

1. Публикация научно-технических статей в журнале ВАНТ бесплатна. Информационный обмен и общение между авторами и редакцией происходит посредством электронной почты – MikVaPozdeev@bochvar.ru.
2. Тексты статей оформляются в соответствии с «ТРЕБОВАНИЯМИ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ». Рукописи, разрешения на открытое опубликование и сопроводительные письма направляются на адрес электронной почты MikVaPozdeev@bochvar.ru.
3. Статьи, не соответствующие требованиям к оформлению, направляются авторам на доработку. Тексты, соответствующие требованиям, отправляются на рецензирование в соответствии с «Порядком рецензирования рукописей, представляемых для публикации в журнале вант серия «материаловедение и новые материалы».
4. В случае отрицательного заключения рецензента, авторам по электронной почте направляется мотивированный отказ. В случае положительного заключения рецензента, автору по электронной почте направляется подтверждение о приеме рукописи к публикации.
5. После принятия рукописи к публикации, авторы должны оформить, подписать и прислать в редакцию в бумажном варианте «ЛИЦЕНЗИОННЫЙ ДОГОВОР С АВТОРАМИ СТАТЕЙ, РАЗМЕЩАЕМЫХ В ЖУРНАЛЕ ВАНТ».
6. После получения редакцией договора статья направляется в верстку.
7. После опубликования статьи каждому автору бесплатно направляется экземпляр журнала.

### **Об Издательстве**

Выпуски научно-технического журнала «Вопросы атомной науки и техники» (ВАНТ). Серия «Материаловедение и новые материалы», посвященные проблемам атомного материаловедения, издаются в АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара».

Журнал ВАНТ издается с 1972 года. Серия «Материаловедение и новые материалы» издается с 1989 г. по настоящее время тиражом не менее 250 экземпляров.

В журнале ВАНТ Серия «Материаловедение и новые материалы» представлены результаты исследований по физическому материаловедению, радиационной повреждаемости, активации и трансмутации материалов, физике радиационных явлений, механизмам формирования исходной и радиационной микроструктуры, теории, моделированию и экспериментальным исследованиям дефектов, структуры и свойств материалов. Выпуски журнала, помимо статей сотрудников института и ведущих специалистов отрасли, включают материалы на основе докладов, которые были представлены на конференциях «Материалы ядерной техники» (МАЯТ) в разные годы.

Кроме того, в журнале ВАНТ раскрываются актуальные проблемы, связанные с изменением приоритетов в оборонных задачах, разработкой новых технологий, включающих структурирование материалов наночастицами, вопросы разработки новых сплавов, особых видов термообработки и т.п.

На журнал ВАНТ. Серия «Материаловедение и новые материалы» можно подписаться в информгентстве «Пресса России», подписной индекс 41288 и в агентстве «Урал-Пресс», подписной индекс ВН005557. Пресса России: [www.pressa-rf.ru](http://www.pressa-rf.ru). Пресса по подписке: [www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Адрес издательства: 123098, г. Москва, а/я 369, ул. Рогова, д. 5а.

Контактное лицо: Ученый секретарь АО «ВНИИНМ» – Поздеев Михаил Васильевич, тел. +7 (499) 190-89-99 доб. 82-59, адрес электронной почты MikVaPozdeev@bochvar.ru.

Сдано в набор 26.11.2024 г. Подписано в печать 15.12.2024 г.  
Печ. л. 14,4. Уч.-изд. л. 14,8. Формат 60×90/8

Отдел полиграфии ВНИИНМ. Тел. 8(495) 190-89-99 доб. 84-79.  
Тираж 200 экз. Заказ №621.  
Цена договорная.

Отпечатано в АО «ВНИИНМ». 123098, Москва, а/я 369.