

УДК 536.21, 536.208

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНЕЦИЯ И СПЛАВОВ Tc-Ru РЕАКТОРНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ****Рисованный В.Д., Пичужкина Е.М., Покровский А.С., Бутылин А.С.***ГНЦ НИИАР, Димитровград-10, e-mail: elenap173@mail.ru*

В рамках работ по изучению трансмутации радиоактивного отхода Tc-99 исследованы температуропроводность и теплопроводность реакторной мишени из металлического технеция, а также сплавов Tc-Ru с различным содержанием рутения, которые были получены в результате облучения металлического Tc в высокопоточном реакторе СМ-3 (Димитровград, Россия). Измерена плотность полученных образцов. Установлено влияние текстуры образцов на их теплофизические свойства. Установлено, что для сплавов Tc-Ru реакторного происхождения происходит рост значения теплопроводности с увеличением температуры. В то же время увеличения теплопроводности с ростом содержания рутения (ростом накопленной дозы) в сплавах реакторного происхождения не наблюдается (в отличие от сплавов Tc-Ru, полученных простым сплавлением компонентов), что, по-видимому, связано с увеличением концентрации радиационных дефектов в образцах сплавов.

**Ключевые слова:** технеций, рутений, сплав, температуропроводность, теплопроводность**THERMO-PHYSICAL PROPERTIES OF METALLIC TECHNETIUM AND Tc-Ru REACTOR ALLOYS****Risovanny V.D., Pichuzhkina E.M., Pokrovskyy A.S., Butylin A.S.***SSC RIAR, Dimitrovgrad-10, e-mail: elenap173@mail.ru*

Within the framework of studies on transmutation of Tc-99 radioactive waste the temperature conductivity and thermal conductivity of the reactor target made of metallic technetium as well as Tc-Ru alloys with different content of ruthenium which were obtained as a result of irradiation of metallic Tc in the high flux reactor SM-3 (Dimitrovgrad, Russia) were investigated. The density of the obtained samples was measured. The impact of samples structure on their thermo-physical properties has been established. It has been established that for the Tc-Ru reactor alloys the thermal conductivity values increase with the growth of temperature. At the same time, the increase of thermal conductivity with the growth of ruthenium content (increase of the accumulated dose) in the reactor alloys is not observed (as against the Tc-Ru alloys obtained by simple alloying of the components), that is apparently associated with the increase of concentration of radiation defects in the alloy samples.

**Keywords:** technetium, ruthenium, alloy, temperature conductivity, thermal conductivity

С целью обезвреживания долгоживущего радиоактивного отхода  $^{99}\text{Tc}$  мишень из металлического технеция подвергается трансмутации в ядерном реакторе под действием интенсивного потока нейтронов. При облучении в потоке нейтронов из  $^{99}\text{Tc}$  в результате  $\beta$ -распада образуется рутений, который растворяется в матрице металлического технеция, образуя сплавы (твердые растворы) Tc-Ru с различной концентрацией рутения в зависимости от накопленной дозы.

Важные характеристики мишени, необходимые как для нейтронно-физических расчетов мишени, так и для обеспечения ресурса ее работоспособности в процессе облучения – ее теплофизические свойства: температуропроводность и теплопроводность. В работе [3] приведены первичные результаты исследования данных свойств для мишеней из металлического технеция, а также для сплавов Tc-Ru с различным содержанием рутения, полученных в результате облучения этих мишеней в реакторе СМ. В настоящей работе данные исследования продолжены.

**Материалы и методы исследований**

Металлический технеций для исследований был получен из отходов от переработки облученного топлива. Порошок металлического технеция был проплавлен и прокатан в фольгу, затем из фольги вырезались образцы в виде дисков, которые в дальнейшем использовались в настоящей работе в качестве мишеней для облучения в реакторе. Химическая чистота технеция составила 99,99%.

Облучение проводилось в нейтронной ловушке и в ближайшем к активной зоне канале отражателя реактора СМ-3 [1]. Загруженные в реактор СМ-3 образцы, помещенные в специально изготовленные облучательные устройства, представляли собой диски диаметром 6 мм и толщиной 0,3 мм. Мишени выгружались из реактора партиями при достижении расчетного выгорания. В результате облучения были получены образцы с содержанием рутения 19 (2), 45 (3) и 70 (5)% (содержание рутения определено спектрофотометрическим и эмиссионно-спектральными методами [4]).

Температуропроводность образцов в области температур 20–500°C измеряли на исследовательской установке с использованием импульсного метода Паркера. Короткий (длительность 1,3 мс) высокоинтенсивный световой импульс от лампы направлялся на фронтальную поверхность плоского образца, а температурный отклик обратной поверхности

образца регистрировался термоэлектрическим преобразователем. Температурный отклик усиливался и передавался на экран цифрового запоминающего осциллографа. С изображения сигнала, с учетом времени развертки, получали показания времени нагрева образца до половины максимальной температуры, а затем проводили расчет температуропроводности образца по следующей формуле:

$$a = (1,38 \cdot h^2) / (\pi^2 \cdot \tau_{1/2}), \quad (1)$$

где  $a$  – температуропроводность,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $h$  – толщина образца,  $\text{см}$ ;  $\tau_{1/2}$  – время, необходимое для нагрева обратной стороны образца до половины максимальной температуры,  $\text{с}$ ; 1,38 – безразмерный коэффициент.

При этом относительная погрешность измерения температуропроводности в диапазоне  $(0,2-70) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при числе результатов наблюдений  $n = 5$ , доверительной вероятности  $P = 0,95$  и температуре образца  $20-900^\circ\text{C}$  не превышала  $\pm 5\%$ .

Значение теплопроводности исследованных образцов определялось расчетным путем с учетом величин их температуропроводности, теплоемкости и плотности согласно формуле

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p, \quad (2)$$

где  $a$  – температуропроводность образца;  $\rho$  – его плотность;  $C_p$  – удельная теплоемкость.

Удельная теплоемкость определялась по правилу Неймана – Коппа:

$$C_p(A_m B_n) = m C_p(A) + n C_p(B), \quad (3)$$

где  $C_p(A_m B_n)$  – теплоемкость сплава  $A_m B_n$ ;  $C_p(A)$  – теплоемкость компонента  $A$ ;  $C_p(B)$  – теплоемкость компонента  $B$ ;  $m, n$  – весовые концентрации компонентов в сплаве.

Величины удельных теплоемкостей технеция и рутения в зависимости от температуры взяты из работы [2].

Плотность образцов определяли экспериментально методом гидростатического взвешивания. Ошибка определения плотности данным методом составила не более 1%.

Плотность была также определена из полученных ранее [4] рентгенографических данных (рентгеновская или теоретическая плотность) по формуле

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{m_{(\text{эл.яч})}}{V_{(\text{эл.яч})}}, \quad (4)$$

где  $m_{(\text{эл.яч})}$  – масса элементарной ячейки для Тс и сплавов Тс-Ру;  $V_{(\text{эл.яч})}$  – объем элементарной ячейки для Тс и сплавов Тс-Ру.

При этом ошибка определения составила не более 0,2%.

### Результаты исследования и их обсуждение

Полученные зависимости температуропроводности от температуры для образцов Тс и сплавов Тс-Ру, образующихся в результате облучения мишеней из технеция в реакторе, приведены на рис. 1. Установлено, что температуропроводность изученных сплавов практически одинакова и лежит в интервале  $(0,93-1,16) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ . Температуропроводность исследованных образцов технеция –  $(0,83-1,09) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  [1]. Зависимости теплопроводности от температуры для образцов Тс и сплавов Тс-Ру приведены на рис. 2. Теплопроводность изученных сплавов лежит в интервале  $23-36 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , образцов технеция –  $21-28 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  [3].

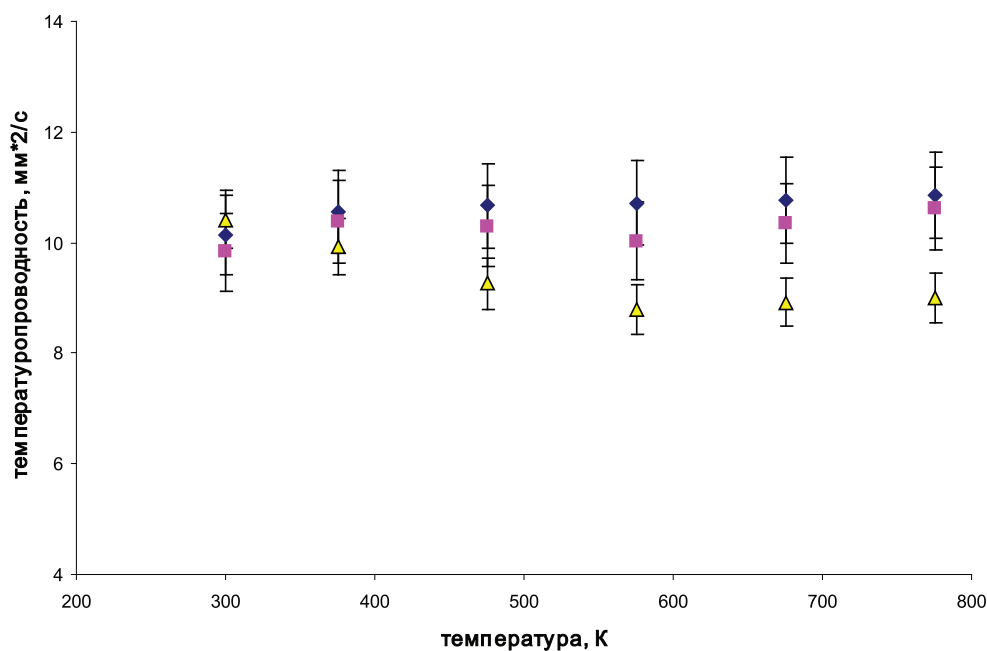


Рис. 1. Зависимости температуропроводности от температуры для образцов Тс и сплавов Тс-Ру:

▲ – металлический технеций; ◆ – Тс-19%Ру; ■ – Тс-70%Ру

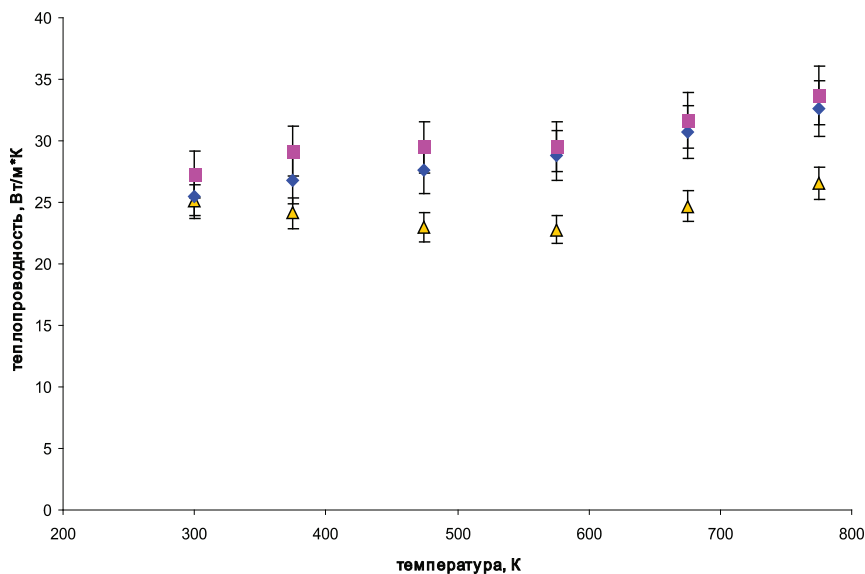


Рис. 2. Зависимости теплопроводности от температуры для образцов Tc и сплавов Tc-Ru:

▲ – металлический технеций; ◆ – Tc-19%Ru; ■ – Tc-70%Ru

Плотность образцов, определенная методом гидростатического взвешивания оказалась близкой к теоретической, определенной из рентгеновских данных (рис. 3). Это указы-

вает на отсутствие значимой пористости (что подтверждено структурными исследованиями (см. предыдущую статью)) и значимого количества примесей в образцах сплавов.

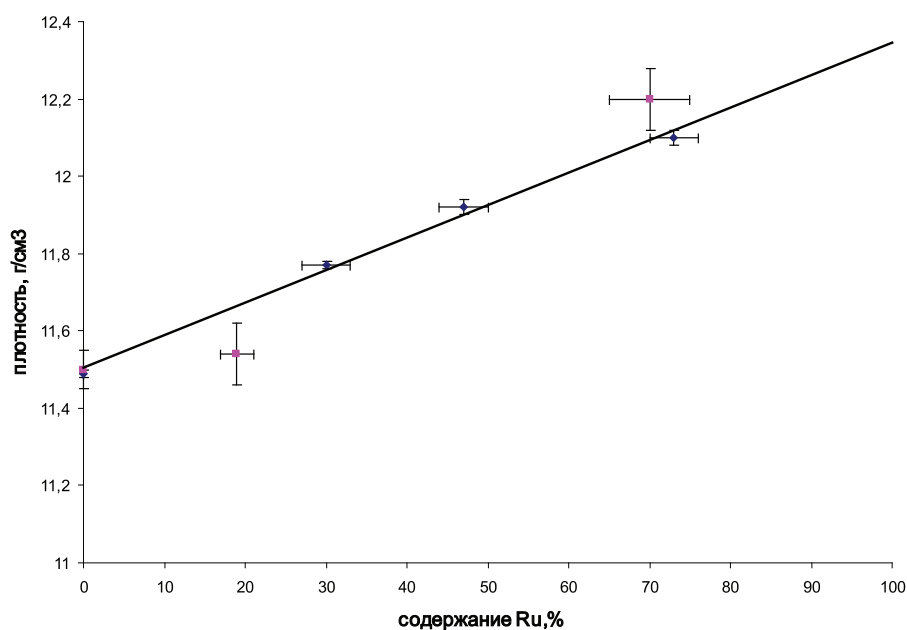


Рис. 3. Зависимость плотности образцов сплавов Tc-Ru от содержания рутения:

● – теоретическая (рентгеновская) плотность; ■ – гидростатическая плотность

На рис. 4 приведены зависимости теплопроводности от температуры для образцов металлического технеция и сплавов Tc-Ru, полученных металлургическими методами, из работы [5] и результаты настоящей работы. Авторы работы [5] проводили вне-

реакторные исследования образцов металлического технеция и сплавов Tc-25%Ru, Tc-50%Ru, Tc-75%Ru, полученных простым сплавлением компонентов в атмосфере чистого аргона с последующим гомогенизирующим отжигом.

В исследованной температурной области зависимости идентичны (рис. 4). Для исходной мишени из металлического технеция теплопроводность несколько уменьшается

с ростом температуры. Минимум значений находится при температуре примерно 400 К в [5] и при 570 К в нашем исследовании, затем возрастает до прежних значений.

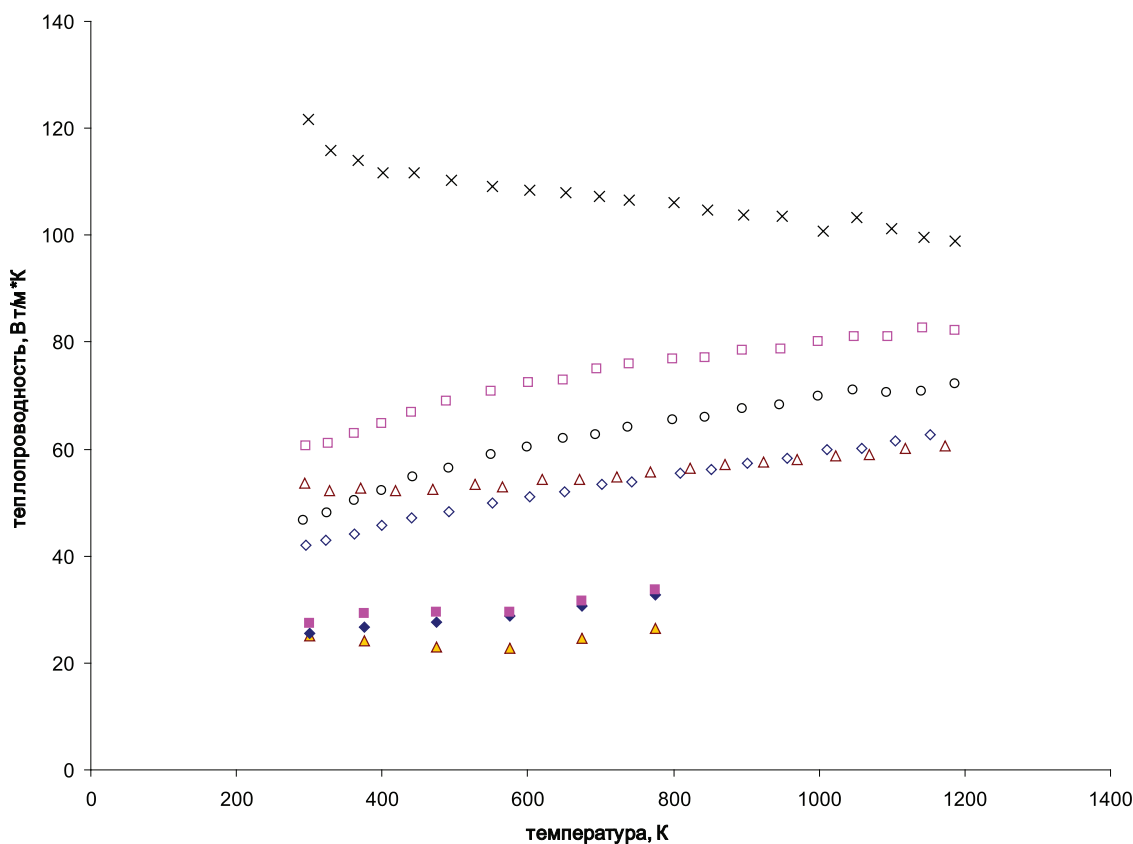


Рис. 4. Зависимость теплопроводности от температуры для образцов Tc и сплавов Tc-Ru:

△ – металлический технеций, данные работы [5]; ◇ – Tc-25%Ru, данные работы [5];  
 ○ – Tc-50%Ru, данные работы [5]; □ – Tc-75%Ru, данные работы [5]; × – металлический рутений, данные работы [5];  
 ▲ – металлический технеций, данные настоящей работы; ◆ – Tc-19%Ru, данные настоящей работы; ■ – Tc-70%Ru, данные настоящей работы

Для сплавов Tc-Ru теплопроводность растет с увеличением температуры (рис. 4). Однако для сплавов из [5] имеет место увеличение теплопроводности с ростом содержания в них рутения, в нашем же случае в образцах, подвергшихся облучению, данного эффекта не наблюдается (рис. 4).

Значения теплопроводности для Tc и сплавов Tc-Ru близкого состава из [5] превышают полученные нами значения: в 2,1–2,3 раза для Tc; в 1,7 раза, если сравнить, например, сплав Tc-25%Ru в [5] и Tc-19%Ru в данном исследовании; в 2,2–2,3 раза, если сравнить данные Tc-75%Ru, полученные в работе [5], и полученные результаты в проведенных нами исследованиях сплава Tc-70%Ru реакторного происхождения.

Эти различия могут быть объяснены несколькими причинами.

Во-первых, по-видимому, это связано с анизотропией свойств наших образцов из-за их текстурированности, которая является следствием способа изготовления исходных мишеней из технеция – прокатки (см. предыдущую статью), в то время как в работе [5] проводились исследования изотропных нетекстурированных образцов.

Наличие текстуры приводит к тому, что зерна в сплавах в нашем случае ориентированы не хаотично, а располагаются так, что вдоль плоскости прокатки (плоскости образца) лежат кристаллографические плоскости [0001] некоторого количества кристаллов, составляющих поликристалл. Поликристаллические материалы становятся анизотропными, так как нарушается хаотическая ориентировка кристаллов, которая определяла одинаковое среднестати-

стическое значение свойств в любом направлении.

Таким образом, поскольку температуропроводность в нашем случае измерялась в направлении нормали к поверхности образцов-дисков, плоскости более плотной упаковки атомов в ГПУ-решетке технеция и сплавов Tc-Ru (базисные плоскости [0001]) из-за текстурированности оказались преимущественно расположенными поперек направления измерения, а плоскости с меньшей плотностью упаковки (призматические) – вдоль направления измерений. Поэтому скорость передачи светового импульса в нашем случае ниже, отсюда и заниженное, по сравнению с [5], значение температуропроводности, а следовательно и теплопроводности.

Во-вторых, для облученных образцов, очевидно, имеет место влияние на теплопроводность дефектов, образовавшихся под действием облучения.

Теплопроводность твердых тел в подавляющем большинстве случаев обусловлена двумя механизмами: движением электронов проводимости (электронная теплопроводность) и тепловыми колебаниями атомов решетки (фононная теплопроводность). В металлах доминирует первый механизм. Поэтому в облученных в реакторе образцах – сплавах Tc-Ru заниженное по сравнению с [5] значение теплопроводности связано, по-видимому, еще и с рассеянием электронов на радиационных дефектах, образовавшихся под воздействием облучения. Этим обусловлено, по-видимому, и отсутствие изменения теплопроводности с ростом содержания рутения в облученных образцах (теплопроводность примерно одинакова для сплавов Tc-19%Ru и Tc-70%Ru (рис. 4)), поскольку с увеличением дозы облучения растет и число дефектов в сплавах.

### Заключение

Проведено исследование теплофизических свойств – температуропроводности и теплопроводности – образцов металлического технеция, а также сплавов Tc-Ru с различным содержанием рутения, полученных в результате облучения мишеней из металлического технеция в реакторе, определена их плотность.

Установлено отсутствие значимой пористости и значимого количества примесей в образцах сплавов. Установлено влияние текстуры образцов на их теплофизические свойства. Показано, что для сплавов Tc-Ru реакторного происхождения происходит рост значения теплопроводности с увеличением температуры. В то же время увеличения теплопроводности с ростом содержания рутения (ростом накопленной дозы)

в сплавах реакторного происхождения не наблюдается (в отличие от сплавов Tc-Ru, полученных простым сплавлением компонентов), что, по-видимому, связано с увеличением концентрации радиационных дефектов в образцах сплавов.

Полученные данные по теплофизическим свойствам образцов сплавов Tc-Ru позволяют проводить нейтронно-физические расчеты для обеспечения безопасности и времени облучения в ядерном реакторе до получения требуемых накоплений рутения.

### Список литературы

1. Тарасов В.А., Романов Е.Г., Топоров Ю.Г. и др. Трансмутация <sup>99</sup>Tc и получение искусственного стабильного рутения. I. Трансмутация металлического <sup>99</sup>Tc в высокопоточном реакторе СМ // Радиохимия. – 2007. – т.49, № 3. – С. 255–257.
2. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочное издание. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
3. Пичужкина Е.М., Рисованый В.Д., Покровский А.С., Бутылин А.С. Температуропроводность и теплопроводность металлического технеция и сплавов Tc-Ru реакторного происхождения // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – т. 15, № 4(5). – С. 1091–1094.
4. Томилин С.В., Радченко В.М., Ротманов К.В. и др. Трансмутация Tc-99 и получение искусственного стабильного рутения. II. Исследование сплавов Tc-Ru, полученных при облучении металлического технеция // Радиохимия. – 2007. – т. 49, № 6. – С. 546–550.
5. Minato K., Shirasu Y. // Proc. 5th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium, 25-27 November 1998, p. 223–230.

### References

1. Tarasov V.A., Romanov E.G., Toporov Ju.G. i dr. Transmutacija <sup>99</sup>Ts i poluchenie iskusstvennogo stabil'nogo rutenija. I. Transmutacija metallicheskogo <sup>99</sup>Tc v vysokopotocnom reaktore SM // Radiohimija, 2007, t.49, no. 3, pp. 255–257.
2. Zinov'ev V.E. Teplofizicheskie svojstva metallov pri vysokih temperaturah (spravochnoe izdanie). M.: Metallurgija, 1989. 384 p.
3. Pichuzhkina E.M., Risovanyj V.D., Pokrovskij A.S., Butylin A.S. Temperaturoprovodnost' i teploprovodnost' metallicheskogo tehnecija i splavov Tc-Ru reaktornogo proishozhdenija // Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk, t. 15, no. 4(5), 2013, pp. 1091–1094.
4. Tomilin S.V., Radchenko V.M., Rotmanov K.V. i dr. Transmutacija Tc-99 i poluchenie iskusstvennogo stabil'nogo rutenija. II. Issledovanie splavov Tc-Ru, poluchennyh pri obluchenii metallicheskogo tehnecija // Radiohimija, 2007, t. 49, no. 6, pp. 546–550.
5. Minato K., Shirasu Y. // Proc. 5th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium, 25–27 November 1998, pp. 223–230.

### Рецензенты:

Клочков Е.П., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, ГНЦ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград-10;

Косенков В.М., д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник ГНЦ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград-10.

Работа поступила в редакцию 26.08.2014.