

УДК 546.161;546.791;546.795;621.039.522

РАСТВОРИМОСТЬ UF_4 , ThF_4 В РАСПЛАВЕ $LiF-NaF-KF$

*Лизин А.А., Томилин С.В., Гневашов О.Е., Газизов Р.К., Осипенко А.Г., Кормилицын М.В.,
Незговорев Н.Ю. (ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград), Наумов В.С. (ГНЦ РФ — ФЭИ, г. Обнинск),
Пономарев Л.И. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)*

Данные о растворимости фторидов тяжелых элементов в $LiF-NaF-KF$ ограничены, систематические измерения отсутствуют. Известны немногие теоретические оценки, полученные на основе термодинамического подхода [1, 2]. Измеренная растворимость в соли состава $45LiF-12NaF-43KF$ при 600, 650, 700 °C UF_4 составила 4,7, 9,7, 11,7, ThF_4 — 4,5, 6,8, 7,6 соответственно [3].

Настоящая работа посвящена измерению растворимости UF_4 и ThF_4 в солевой системе эвтектического состава $46,5LiF-11,5NaF-42KF$ ($T_{пл} = 454$ °C) в интервале 550—700 °C по методике изотермического насыщения расплава, немного отличной от использованной в работе [3].

Эксперимент. Принципиальная схема установки для измерения растворимости представлена в работе [4]. В качестве исходных реагентов использовали заводские продукты обедненного тетрафторида урана и нитрат тория. Нитрат тория растворяли в дистиллированной воде с последующим осаждением гидратированного ThF_4 концентрированной плавиковой кислотой. Полученный осадок отделяли от раствора, промывали разбавленным 0,001 М раствором плавиковой кислоты и длительно сушили до порошкообразного состояния. Гидратированный тетрафторид тория $ThF_4 \cdot H_2O$ обезвоживали в специальной герметичной ячейке в токе аргона высокой чистоты марки 5.5 в никелевой лодочке, добавляя в ячейку и лодочку бифторид аммония $NH_4F \cdot HF$. Обработку $ThF_4 \cdot H_2O$ проводили многократно при 350 °C до получения фазово-чистого безводного тетрафторида тория. Из порошков тетрафторида урана и тория изготавливали таблетки с помощью пресс-формы диаметром 5 мм под давлением 200 МПа. Качество препаратов контролировали рентгенографически в камере Дебая—Шеррера типа РКУ-114М с медным антикатодом и никелевым фильтром, а также с использованием рентгеновского ди-

фрактометра ДРОН-3М. Расшифровку рентгенограмм и расчет функций углов рассеяния проводили на лабораторном измерительном комплексе ПИКАР с учетом основных систематических ошибок (поглощение и неопределенность радиуса пленки) [5, 6]. Интенсивность рефлексов оценивали визуально по маркам почернения по 100-балльной шкале с шагом $2^{1/4}$. Для идентификации фазового состава продуктов использовали картотеку дифракционных данных JCPDS [7].

Для приготовления эвтектики использовали исходные реактивы фторидов лития, натрия и калия фирмы Sigma-Aldrich (США). Навески безводных фторидов Li, Na, K отбирали в боксе с сухой инертной атмосферой, шихтовали и загружали в никелевый тигель. Смеси фторидов плавляли в герметичной никелевой ячейке в атмосфере аргона при 800 °C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. После плавления тигель с эвтектическим расплавом соли охлаждали до комнатной температуры.

Для изучения растворимости тетрафторидов урана и тория в расплаве была изготовлена специальная ячейка [4]. Исходное массовое отношение $UF_4/46,5LiF-11,5NaF-42KF$ и $ThF_4/46,5LiF-11,5NaF-42KF$ задавали в соответствии с расчетной оценкой растворимости, мол. доля: UF_4 45, ThF_4 40.

Растворимость измеряли при 550, 600, 650 и 700 °C. Экспериментальную ячейку после загрузки в нее соли устанавливали в печь, герметизировали и продували аргоном высокой чистоты. Ячейку нагревали до 550 °C, выдерживали 3 ч, подвеску с загруженными таблетками опускали в расплав соли до дна тигля и выдерживали при этой температуре 24 ч. Затем через специальную проходку отбирали пробы расплава никелевым капилляром со специально наваренной на конце капилляра никелевой сеткой с размером отверстий 40 мкм. Дополнительно со дна ячейки отбирали пробу расплава никелевым ка-

пилляром без сетки для контроля наличия нерастворимых фаз UF_4 , ThF_4 на дне расплава.

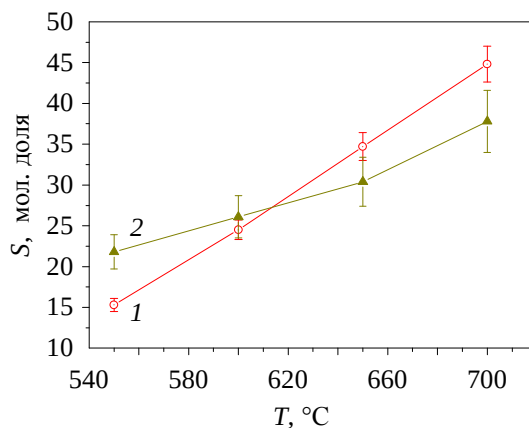
Содержание урана и тория в пробах, отобранных капилляром с сеткой, определяли спектрофотометрическим методом с использованием прибора СФ-46. Для этого отобранные пробы растворяли в азотной кислоте при нагревании с добавкой водного раствора борной кислоты для эффективного удаления фторид-ионов F^- из растворов в виде газообразного BF_3 . При растворении проб расплавов с UF_4 и ThF_4 использовали азотную кислоту концентрацией 4 и 8 моль/л соответственно. Стандартный раствор с известной концентрацией урана готовили путем растворения U_3O_8 в азотной кислоте концентрацией 4 моль/л, полученный раствор упаривали и разбавляли до концентрации 75 мкг/мл. Стандартный раствор с известной концентрацией тория готовили путем сплавления ThO_2 с 20-кратным избытком гидросульфата калия при 700 °С с последующим растворением полученного плава в азотной кислоте концентрацией 1 моль/л.

Концентрацию урана и тория в анализируемых растворах определяли спектрофотометрическим методом по светопоглощению комплекса UO_2^{2+} , Th^{4+} с арсеназо III на длине волны 650 и 665 нм соответственно в среде азотной кислоты концентрацией 0,05 моль/л. Измерения проводили относительно раствора сравнения, содержащего все исходные компоненты, кроме урана и тория. Измеренную концентрацию урана и тория использовали для расчета молярной концентрации UF_4 и ThF_4 в расплаве соли $LiF-NaF-KF$ по формуле

$$S_{UF_4} = 100 \left[1 + \frac{1}{M_{FL}} \left(100 \frac{M_U}{m_U} - M_{UF_4} \right) \right]^{-1},$$

Растворимость UF_4 и ThF_4 в расплаве $LiF-NaF-KF$

Температура, °С	Содержание урана в расплаве, % по массе	Растворимость UF_4 , мол. доля	Содержание тория в расплаве, % по массе	Растворимость ThF_4 , мол. доля
550	43,9±2,2	15,3±0,8	52,2	23,2±2,1
600	54,0±2,7	24,6±1,2	56,0	27,9±2,6
650	60,8±3,0	34,8±1,7	59,1	32,8±3,0
700	65,2±3,3	44,7±2,2	63,3	41,4±3,8



Температурная зависимость растворимости UF_4 (1), ThF_4 (2) в расплаве 46,5LiF—11,5NaF—42KF

где M_{FL} , M_U , M_{UF_4} — молекулярная масса 46,5LiF—11,5NaF—42KF, U и UF_4 соответственно; m_U — содержание урана в расплаве (аналогично для Th), % по массе.

Для дополнительного контроля пробы расплава со дна ячейки, отобранные капилляром без сетки, исследовали на наличие в них нерастворенной фазы UF_4 , ThF_4 .

Обсуждение результатов. Измеренная концентрация урана и тория в пробах расплава свидетельствует о высокой растворимости UF_4 и ThF_4 в солевой системе 46,5LiF—11,5NaF—42KF (см. таблицу, рисунок). Растворимость UF_4 увеличивается с 15 при 550 °С до 45 мол. доли при 700 °С, ThF_4 — с 23 до 41 мол. доли. Температурную зависимость растворимости можно представить аналитически как функцию $\lg S$ от абсолютной температуры T в виде

$$\lg S = 4,23 - 2496,9/T, r = 0,993 \text{ для } UF_4;$$

$$\lg S = 2,96 - 1315,4/T, r = 0,993 \text{ для } ThF_4.$$

Растворимость UF_4 , ThF_4 в $LiF-NaF-KF$ в 4—5 раз превышает приведенную в работе [3].

Причины такого расхождения еще предстоит выяснить.

В пробах расплава, отобранных со дна тигля, фаза UF_4 не обнаружена, но обнаружены фазы K_2UF_6 , $\text{K}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$, которые образовались, по-видимому, в результате кристаллизации расплава при охлаждении. Оксидных и оксифторидных соединений урана в расплаве не обнаружено. Рентгенофазовый анализ остатков нерастворенных таблеток показал их сложный фазовый состав, образованный UF_4 , KU_2F_9 , KU_6F_{25} , K_2UF_6 .

Рентгенофазовый анализ пробы, отобранной со дна тигля в конце эксперимента, свидетельствует о наличии в ней $\text{K}_7\text{Th}_6\text{F}_{31}$ (основная фаза) и K_2ThF_6 (дополнительная) и об отсутствии фазы исходного ThF_4 . Оксидных и оксифторидных соединений тория нет. На рентгенограмме заметны еще сильные рефлексы, идентифицировать которые не удалось.

Заключение. Полученные результаты показывают высокую растворимость UF_4 и ThF_4 в эвтектике LiF—NaF—KF . Эти результаты вместе с предварительными данными [3, 4, 8] могут служить основанием для начала разработки многоцелевого жидкосолевого реактора с быстрым спектром нейтронов и замкнутым уран-плутониевым циклом [9]. В связи с этим необходимо продолжить изучение растворимости фторидов трансурановых элементов, включая измерение их совместной растворимости, а также растворимости фторидов лантаноидов, которые в жидкосолеом реакторе присутствуют как продукты деления актиноидов. Частично такие эксперименты в настоящее время выполнены [4].

Авторы признательны участникам семинара МЮКАТЭКС за стимулирующие обсуждения и О.Е. Коляскину за помощь в подготовке статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК «Росатом», контракт № Н.4ф.44.90.12.1036, 2012 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beneš O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. — J. Fluor. Chem., 2009, v. 130, p. 22—29.
2. Beneš O., Konings R. Actinide burner fuel: potential compositions based on the thermodynamics evaluation of MF—PuF_3 ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) and $\text{LaF}_3\text{—PuF}_3$ systems. — J. Nucl. Mater., 2008, v. 377, № 3, p. 449—457.
3. Серегин М.Б., Паршин А.П., Кузнецов А.Ю. и др. Растворимость UF_4 , ThF_4 , CeF_3 в расплаве LiF—NaF—KF . — Радиохимия, 2011, т. 53, вып. 5, с. 416—418.
4. Лизин А.А., Томилин С.В., Гневашов О.Е. и др. Растворимость PuF_3 , AmF_3 , CeF_3 , NbF_3 в расплаве LiF—NaF—KF . — См. настоящ. вып., с. 11—16.
5. Бутвин В.Н., Баранов А.Ю., Голушко В.В., Капшук И.И. Автоматизированный комплекс для измерения порошковых рентгенограмм. — Приборы и техника эксперимента, 1982, вып. 6, с. 208.
6. Яковенко А.Г., Баранов А.Ю., Филиппов А.Н. Модернизация измерительного комплекса порошковых рентгенограмм. — В сб: Новые технологии для энергетики, промышленности и строительства, вып. 5. Дмитровград, 2002, с. 77—85.
7. Powder Diffraction File. Intern. Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1999.
8. Пономарев Л.И., Серегин М.Б., Паршин А.П. и др. Выбор топливной соли для жидкосолевого реактора. — См. настоящ. вып., с. 6—11.
9. Дегтярев А.М., Пономарев Л.И. Жидкосолеом реактор с быстрым спектром нейтронов на основе LiF—NaF—KF . — Атомная энергия, 2012, т. 112, вып. 6, с. 367—368.

Поступила в Редакцию 29.03.13

УДК 621.039 + 519.28

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ В ЦЕЛЯХ ПОВЫШЕНИЯ КРАТКОВРЕМЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Рачков В.И., Образцов С.М., Соловьев В.А. (ГНЦ РФ — ФЭИ, г. Обнинск),
Беломытцев М.Ю., Михайлов М.А., Чижиков К.Е. (НИТУ МИСиС, г. Москва)

Интерес к разработке стали ферритно-мартенситного класса с 12%-ным содержанием хрома вызван, в частности, проектированием

быстрых реакторов с глубоким выгоранием ядерного топлива. Состав высокожаропрочных сплавов на базе стали ЭП-450 с дополнительным